

GİRİŞ

Müasir analitik kimyada insan həyatının keyfiyyətinə və sağlamlığa əhəmiyyətli təsir göstərə bilən bir neçə istiqamət müəyyən etmək olar. Bunlara ekoanalitik nəzarət, kimyəvi təhlükəsizlik problemi, qida məhsullarının kimyəvi analizi, ən yeni analitik metodlardan istifadəyə əsaslanan tibbi diaqnostika, atmosfer havasına distansion nəzarət, partlayıcı maddələrin ekspress vəsfi təyini, neftin və neft məhsullarının analizi, geni dəyişdirilmiş məhsullar, analitik kimya və kriminalistika, nanomaterialların analizi, radioaktiv materialların analizi, kosmik analitikanı, laboratoriyadan kənar analizi, maddənin ultra az miqdarının təyini aiddir. Xammalın keyfiyyəti və istehsal üçün yararlılığının müəyyən edilməsi; xammal qarışığının resepturasının müəyyən edilməsi; yarımməhlulların tərkibinin tənzimlənməsinə nəzarət; hazır məhsulların keyfiyyətinin təyini, tullantının kimyəvi analizi; ətraf mühitin (hava, su, torpaq) mühafizəsi analitik kimyanın ən mühüm vəzifələridir.

Miqdari analizin məqsədi komponentlərin miqdarını və onların bir-birinə nisbətini müəyyən etməkdir. Müasir analiz metodları müxtəlif obyektlərdə elementlərin mikromiqdarını tez və dəqiq təyin etməyə imkan verir. Müxtəlif texnoloji proseslərin gedişinə, sənaye məhsullarının keyfiyyətinə nəzarət və yüksək təmizliyə malik olan maddələrin sintezi mövcud fiziki-kimyəvi analiz metodları əsasında həyata keçirilir. Fiziki-kimyəvi analiz metodları məhsulun keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması və istehsalatın effektivliyinin yüksəldilməsi kimi çox mühüm məsələlərin həllinə xidmət edir. Fiziki-kimyəvi analiz metodları maddənin fiziki-kimyəvi xassələrinin maddənin təbiətindən və analiz edilən nümunədə miqdarından asılılığının öyrənilməsinə əsaslanır.

Miqdari analiz fənni

Analitik kimya üç hissəyə ayrılır: Vəsfi, miqdari və struktur analiz.

Maddənin keyfiyyət tərkibini, yəni maddənin hansı elementar obyektlərdən (atom, molekul, ion, funksional qrup, kimyəvi birləş-

mə, təşkil olunduğunu öyrənməklə (identifikasiya etməklə) məşğul olan elmə **vəsfi kimyəvi analiz** deyilir.

Maddəni əmələ gətirən elementar obyektlərin nisbi miqdarlarını öyrənən elmə **miqdari analiz** deyilir.

Miqdari analizin vəzifələri miqdari analizin əsas kimyəvi üsullarının nəzəri əsaslarını və praktiki əməliyyatlarını öyrətməkdən ibarətdir. Beləliklə, miqdari analiz tədqiq edilən maddənin ayrı-ayrı tərkib hissələrinin və həmçinin mikroqarışıqlarının tələb olunan dəqiqliklə miqdarən təyin edilməsinə imkan verən üsullar məcmuəsinə deyilir.

Struktur analizi maddələrin quruluşunun tədqiqi ilə məşğul olur.

Kimya elminin inkişafında analitik kimyanın rolu misilsizdir. Elementlərin atom kütlələrinin və kimyəvi ekvivalentlərinin təyini, müxtəlif birləşmələrin kimyəvi düsturlarının müəyyən edilməsi və s. yalnız analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Mineralların, dağ süxurlarının, filizlərin, torpağın, suyun və s. analizi analitik kimya və həmçinin miqdari kimyəvi analiz üsulları ilə aparılır. Tibb orqan və toxumaların, qanın, mədə şirəsinin tərkibində olan maddələrin keyfiyyət və miqdari tərkibi analitik kimya üsulları ilə öyrənilir.

Sistematik və ya ardıcıl analitik nəzarət olmadan istehsal prosesinin normal olmasını və buraxılan məhsulun yüksək keyfiyyətini təmin etmək mümkün deyildir.

Kimyəvi analizin ətraf mühitin (hava, su, torpaq və s.) qorunmasında, kriminalistikada, arxeologiyada, dünya okeanının və atmosferin öyrənilməsində də böyük əhəmiyyəti vardır. Kosmik aparatların köməyi ilə günəş sistemi planetlərinin qrunt və atmosfer tərkibi haqqında da məlumatlar əldə edilmişdir.

Müasir miqdari analizin əsasını M.V.Lomonosov qoymuşdur. O, miqdari analizin əsası olan maddə kütləsinin saxlanması qanununu təcrübi yolla sübut etmişdir. **1748-ci ildə Lomonosov** Rusiyada ilk kimyəvi analiz laboratoriyasını təşkil etmişdir.

Maddənin tərkibi onun xassələri əsasında müəyyən edilir. Məlum olduğu kimi, xassələr kimyəvi, fiziki və fiziki-kimyəvi olurlar. Bu nöqteyi-nəzərdən miqdari analizin üsulları üç qrupa bölünürlər:

- Miqdari kimyəvi analiz üsulları;
 - Fiziki-kimyəvi analiz üsulları;
 - Fiziki analiz üsulları.
- Bioloji analiz metodları da vardır.

I.Miqdari kimyəvi analiz üsulları

1.Təyin ediləcək maddənin təmiz halda çıxarılıb çəkilməsi. Məsələn: CuSO_4 -ü müəyyən şəraitdə elektroliz etməklə katodun üzərinə təmiz (metalik) misı toplayaraq çəkməklə onun miqdarını təyin etmək olar.

2.Təyin ediləcək maddənin tərkibi məlum və asanlıqla təmizlənə bilən birləşməyə çevrilməsi. Məsələn, analiz edilən maddənin tərkibində olan bariumu sulfat duzu şəklinə keçirməklə çox az həll olan və sabit tərkibli birləşmə almaq olar. Bu birləşmə asanlıqla süzülür, yuyulur və çəkilir. Beləliklə, təmiz barium-sulfatın kütləsini tapıb onun kimyəvi formuluna əsasən bariumun miqdarını hesablayırlar.

3.Təyin ediləcək maddənin miqdarını müəyyən qatılıqlı məhlul vasitəsilə tapırlar. Bu üsulla işlədikdə analiz edilən maddəyə münaşib reaktivin məlum qatılıqlı məhlulu ilə təsir edirlər. Həmin reaktiv təyin ediləcək maddə ilə müəyyən bir reaksiyanın tənliyi üzrə, təyin ediləcək maddənin miqdarını hesablamaq olar.

4.Müəyyən şəraitdə çıxan qazın həcmının ölçülməsi üsuludur. Bu halda çıxan qaz, təyin ediləcək maddənin özü və ya onun törəməsi ola bilər.

İkinci üsulda alınan maddənin miqdarı tərəzidə çəkilməklə təyin edildiyinə görə bu üsula miqdarı analizinin “çəki analizi” üsulu deyilir.

Üçüncü üsulda işlənən reaktivin həcmi ölçülür və bu həcmə əsasən təyin ediləcək maddənin miqdarı hesablanır. Burada reaktivin həcmi ölçüldüyü üçün həmin üsula miqdarı analizinin “həcmi analiz” üsulu deyilir.

Dördüncü üsul qaz analizi adlanır.

II.Miqdari analizinin fiziki-kimyəvi üsulları

Miqdari analizin fiziki-kimyəvi üsulları təyin ediləcək maddənin fiziki-kimyəvi xassələrindən istifadəyə əsaslanır və 2 əsas qrupa bölünür:

1. *Miqdari analizin optik üsulları;*
2. *Miqdari analizin elektrokimyəvi üsulları.*

Optik üsullar təyin ediləcək maddələrin optik xassələrinə əsaslanaraq aşağıdakı qruplara ayrılırlar:

1. Miqdari analizin fotometrik üsulları. Buraya rəngli məhlulların udduğu işığın miqdarının, yəni optik sıxlığının ölçülməsinə əsaslanan kolorimetriya, ağ suspenziyanın udduğu işıq miqdarının ölçülməsinə əsaslanan turbidimetriya və suspenziya hissəciklərinin yaydığı işıq miqdarının ölçülməsinə əsaslanan nefelometriya daxildir.

2. Refraktometrik üsullar işığın sınma əmsalının ölçülməsinə əsaslanır.

3. Polyarimetrik üsullar polyarizasiya müstəvisinin fırlanma bucağının ölçülməsinə əsaslanır.

4. Spektroskopik üsullar maddənin spektrinin tədqiqinə əsaslanır.

Elektrokimyəvi üsullar təyin ediləcək maddələrin elektrokimyəvi xassələrinə əsaslanaraq aşağıdakı qruplara ayrılır:

1. Elektroliz üsulları təyin ediləcək maddənin elektrik cərəyanı vasitəsilə müəyyən elektrodun üzərinə toplaşdırılaraq çəkilməsinə əsaslanır.

2. Potensiometrik üsullar məhlulə daxil edilmiş elektrodla məhlul arasında əmələ gələn potensialın ölçülməsinə əsaslanır.

3. Konduktometrik üsullar məhlulların elektrikkeçirmə qabiliyyətinin ölçülməsinə əsaslanır.

4. Polyaroqrafiya üsulları damcılayan civə elektrodu üzərində polyarizasiya hadisəsini öyrənmək əsasında qurulmuşdur.

III.Miqdari analizin fiziki üsulları

1. Miqdari analizin mexaniki üsulları sıxlığın, səs sürətinin, özülüyün ölçülməsinə əsaslanır.

2. Miqdari analizin termiki üsulları qarışıqın komponentlərini adsorbsiya, kondensasiya və buxarlandırma vasitəsilə ayrılmasına; istilik keçirmə qabiliyyətinin ölçülməsinə əsaslanırlar.

Analizin bioloji üsulları - analiz edilən maddənin miqdarından asılı olaraq mikroorqanizmlərin inkişafının intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır.

Biofiziki analiz metodlarında mühitin bulanma intensivliyinə əsasən mikroorqanizm koloniyalarının böyümə intensivliyi haqqında mühakimə yürüdürlür.

Biokimyəvi analiz metodlarında əmələ gələn süd turşusunun miqdarına görə mikroorqanizm koloniyalarının böyümə intensivliyi haqqında mühakimə yürüdürlür.

Miqdari analizdə səhvlər

Bu və ya digər təyinat hansı səylə aparılsa belə, alınan nəticə həmişə elementin həqiqi qiymətindən bir qədər fərqlənir, yəni müəyyən səhvi olur.

Analiz səhvləri öz xarakterinə görə **sistematik** və **təsadüfi** olurlar.

Sistematik səhvlər o səhvlərə deyilir ki, onları əvvəlcədən görmək və qarşısını almaq mümkündür. *Sistematik səhvlərin* növləri aşağıdakılardır:

1. *Metodiki səhvlər*, yəni tətbiq edilən analiz üsulunun xüsusiyyətlərindən asılı olan səhvlərdir. Məsələn, reaksiyanın miqdarən getməməsindən, çöküntünün qismən həll olmasından, kənar maddələrlə çirklənməsindən, qızardılma zamanı qismən uçucu olmasından, hiqroskopik olmasından və s. asılıdır. Bu cür səhvləri kənar etmək çox çətindir.

2. Tətbiq edilən *cihaz və reaktivlərlə* bağlı olan səhvlər. Məsələn, tərəzilərin dəqiq olmaması, işlədilən reaktivlərin çirкли olmasın, çəki daşlarının yoxlamadan işlədilməsi və s. ilə bağlı olan səhvlər.

3. *Operativ səhvlər*, yəni analizin ayrı-ayrı əməliyyatlarının düzgün və dəqiq icra edilməməsindən irəli gələn səhvlərdir. Məsələn, mayeni və ya quru reaktivləri işlədərkən itkiyə yol verilməsi, çöküntünü yuyarkən sıçramalara, çöküntülərin natamam və ya əksinə, artıq dərəcədə yuyulması, çöküntünün kifayət qədər qızardılmaması, dəqiq çəkilməməsi və s. irəli gələn səhvlər.

4. *Fərdi səhvlər*. Məsələn, titrləmə zamanı məhlulun rənginin dəyişmə anını dəqiq tuta bilməmək və s.

Buraya həm də psixoloji səhvlər də aiddir. Məsələn, çox vaxt tələbələr təkrar çəkmək və ya titrləmə zamanı tərəzi və ya büretin şkalasının iki qonşu bölgüsündən həqiqətə uyğun gələn çəkini və ya həcmi götürmür, əvvəl apardığı təyinatə uyğun olanı götürür.

Təsadüfi səhvlər elə səhvlərdir ki, onları əvvəlcədən görmək və nəzərə almaq çox çətindir və ya mümkün deyil. Bu səhvlər müxtəlif səbəblərdən alınır; məsələn, təsadüfən düşən natəmizlik, mufel peçinin temperaturunun kəskin dəyişməsi, laboratoriyada temperaturun dəyişməsi ilə əlaqədar çöküntünün həll olması və s. Təyinatın nəticəsinə təsadüfi səhvlərin təsirini azaltmaq məqsədilə təkrar təyinatlar aparılır və alınan yaxın nəticələrdən orta qiyməti götürülür. Lakin bunu o zaman edirlər ki, səhvlər həqiqətən təsadüfi olsun, yəni təyin olunan ədədin həqiqi qiymətindən hər iki istiqamətdə olsun. Lakin elə hallara da rast gəlinir ki uyğun səhvlər həqiqi qiymətdən yalnız bir istiqamətdə olur. Məsələn, hər hansı bir hiqroskopik maddənin tərəzidə çəkərkən çəkmənin nəticələri həmişə həqiqi qiymətdən çox olacaq. Deməli, bu cür səhvlər təsadüfi yox, sistematik olurlar.

Miqdari təyinin səhvləri ifadə tərzinə görə *mütləq və nisbi səhvlərə* ayrılırlar.

1. Təyinat zamanı alınan nəticə (r) ilə təyin olunan komponentin həqiqi qiyməti (q) arasındakı fərqə təyinatın mütləq səhvi (D) deyilir:

$$D = r - q$$

Çox vaxt *nisbi səhvdən* istifadə edirlər ki, o mütləq səhvin komponentin həqiqi qiymətinə olan nisbətinə deyilir və %-lə ifadə olunur:

$$D_n = \frac{D \cdot 100}{q}$$

Ayrı-ayrı ölçmələrin səhvləri bir-birini tam və ya qismən kompensə edə bilirlər. Bu çox sərfəlidir və çalışmaq lazımdır ki kompensasiya olsun. Məsələn, əgər butəni çəkən zaman tərəzi və ya tərəzi daşları ilə əlaqədar səhv olmuşdursa, onda çöküntünü çəkəndə həmin səhv təkrar olunacaq və hesablamalar zamanı onlar bir-birini kompensə edəcək.

I FƏSİL

QRAVIMETRIK (ÇƏKİ) ANALIZIN NƏZƏRİ ƏSASLARI

Qravimetrik (çəki) analizin mahiyyəti

Qravimetrik analiz miqdarı kimyəvi analiz metodu olub, nümunədə komponentin miqdarının dəqiq təyin edilməsinə əsaslanır.

Qravimetrik analiz metodları 2 əsas qrupa bölünür:

1. Distillə (qovma) metodu
2. Çökdürmə metodu

Qovma metodunda təyin edilən obyekt qovulmaqla əsas komponentdən ayrılaraq təyin edilir.

Qovma metodları iki yerə bölünür: birbaşa və dolaylı metodlar. Birbaşa qovma metoduna karbonatlı birləşmələrdə CO_2 -in təyini misal göstərmək olar. Məsələn, əhəngdaşına CaCO_3 xlorid turşusu HCl ilə təsir etdikdə karbon dioksid ayrılır və əvvəlcədən çəkilmiş CaO və NaOH olan qəbuledicidə toplanır. Sonra isə qəbuledicinin artmış kütləsinə əsasən CO_2 miqdarı tapılır. Dolaylı yolla aparılan qovma metodunda isə təyin edilən maddənin uçucu komponenti tədqiq edilən nümunədən qovulur və onun kütləsinin azalmasına əsasən üçüncü maddənin kütləsi müəyyən edilir. Bu metodla müəyyən temperaturlarda qurutmaqla kristalhidratlarda kristallaşma suyunun miqdarını da təyin etmək olar.

Distillə metodları universal metodlar deyildir, beləki, bu metodları lakin tədqiq edilən nümunədə uçucu komponent olanda və ya təyin edilən komponent bu və ya digər reaksiya vasitəsi ilə uçucu maddəyə çevriləndə tətbiq etmək olar. Ona görə də çökdürmə metodları daha əhəmiyyətlidir.

Çökdürmə metodunda analiz edilən maddə məhlul halına salınır, sonra isə təyin edilən element az həll olan birləşmə şəklində çökdürülür.

Çöküntü süzülür, sonra su ilə yaxşı yuyulur, közərdilir (və qurudulur) və dəqiq çəkilir, təyin edilən elementin miqdarı çöküntünün kütləsinə və onun formuluna əsasən tapılır və faizlə ifadə olunur.

Sadalanan bütün əməliyyatlar içərisində çökdürmə prosesi daha böyü əhəmiyyət kəsb edir. Analizin nəticəsinin dəqiqliyi çökdürücünün düzgün seçilməsindən, onun miqdarının düzgün hesablanmasından çökdürmənin hansı şəraitdə aparılmasından asılıdır.

Çökmə zamanı bəzi çətinliklər də olur, məsələn, kolloid məhlulun əmələ gəlməsi, analizin dəqiqliyinə maneçilik törədir.

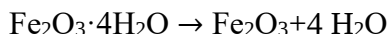
Çökdürücülərin seçilməsi

Hər hansı elementin az həll olan birləşməsinin qravimetrik metodla təyin edilməsi həmin birləşmənin bir sıra tələblərə cavab verməsi zamanı mümkündür. Qravimetrik analizdə alınan çöküntü közərdilməlidir. Közərdilmə zamanı çöküntülərin əksəriyyəti müxtəlif kimyəvi dəyişikliyə uğrayırlar. Belə olduqda alınan çöküntü ilə bərabər kənar maddələri də çəkməli oluruq. Ona görə də qravimetrik analizdə **çökdürülən forma və çəki forması** ayırd edilir.

Çökdürmə forması odur ki, uyğun reagentin təsiri ilə birləşmə məhluldan çökdürülür.

Çəki formasında isə analizin son nəticəsinə müəyyən etmək üçün birləşmə çəkilir. Məsələn, Fe^{+3} və Al^{+3} ionlarının təyini zamanı analiz olunan məhlulda NH_4OH təsiri ilə əmələ gələn $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ və $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sulu oksidləri (və ya $\text{Fe}(\text{OH})_3$ və $\text{Al}(\text{OH})_3$ formullarını göstərmək olar) çökdürülən forma olur.

Çəki forması isə sulu oksidlərin közərdilməsindən sonra alınan quru (susuz) Fe_2O_3 və Al_2O_3 oksidlərindən ibarət olur.



Ca^{+2} təyini zamanı çökdürülən forma: kalsium-oksalat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, çəki forması isə onun parçalanmasından əmələ gələn CaO olur:



Bəzi hallarda eyni maddə hər iki formaya çökdürülən və çəki formasına uyğun gələ bilər. Məsələn, Ba^{2+} və SO_4^{2-} ionlarını məhluldan BaSO_4 şəkilində çökdürür və çəkirlər. Belə ki, közərtmə zamanı BaSO_4 kimyəvi dəyişikliyə uğramır. Eyni zamanda Ag^+ (və ya Cl^-) ionunun təyində çökdürülən və çəki forması AgCl uyğun gəlir. Çökdürmə və çəki formaları üçün verilən tələblər müxtəlifdir.

Çökdürülən formaya verilən tələblər

1. *Çökdürülən forma az həll olan olmalıdır*, əks halda təyin edilən ionu (elementi) tam çökdürmək olmaz. Məlumdur ki, az həll olan elektrolitlərin həll olması onların həllolma hasilinin (hh) qiymətindən asılıdır. Binar elektrolitlərdə məsələn bir molekuldan iki ion əmələ gələrkən ($BaSO_4$, $AgCl$ və s.) tam çökmə həllolma hasilini (hh) $1 \cdot 10^{-8}$ -dən böyük olmadıqda baş verir. Ona görə də $hh > 1 \cdot 10^{-8}$ olan birləşmələr qravimetrik analizdə çökdürülən forma kimi istifadə olunmur.

2. *Eyni zamanda çöküntünün strukturu süzməyə və kənar qarışıqlardan yuyulmağa imkan verməlidir*. Analiz üçün iri kristallar əmələ gətirən çöküntü götürmək daha əlverişlidir, çünki belə kristallar süzgəcin məsamələrini doldurmur, özünün az aktiv səthi ilə məhluldan kənar maddələri az adsorbsiya edir və tez yuyulur. Bu mənada çox xırda kristallar əmələ gətirən $BaSO_4$ və ya CaC_2O_4 yararlı deyil, çünki çökdürülmə prosesinə düzgün əməl edildikdə alınan $BaSO_4$ və CaC_2O_4 çöküntüləri süzgəcin məsamələrindən keçə bilər ki, bu da çəki analizi zamanı yolverilməzdir.

Amorf çöküntülər, əsasən həlməşikşəkilli olur, məsələn, $Al(OH)_3$. Belə çöküntülər böyük səthə malik olurlar ki, bu da onların məhluldan kənar maddələrin adsorbsiya etməsinə və çətin yuyulmasına səbəb olur. Bundan başqa, süzmə çox gec başa çatır. Buna baxmayaraq analiz üçün belə çöküntülərin xassələri əlverişli olmasa da belə çöküntülərlə də işləmək lazım gəlir.

3. *Çökdürülən forma kifayət qədər asan və tez çəki formasına keçməlidir*.

Çəki formasına verilən tələblər

1. *Çəki formasına verilən əsas tələblərdən biri tərkibin kimyəvi formula uyğun olmasıdır*. Aydındır ki, belə olmasa analizin nəticələri düzgün olmazdı. Lakin analiz zamanı çöküntülərin çoxu bu tələblərə cavab vermir. Məsələn, $Fe(OH)_3$ çöküntüsü bu formula uyğun gəlmir, çünki şəraitdən asılı olaraq özünə qeyri-müəyyən sayda su molekullarını birləşdirir. Ona görə də onun formulunu $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ şəklində yazmaq lazımdır. Həqiqətən də $Fe(OH)_3$ közərdən zaman su tamamilə buxarlanır və Fe_2O_3 formuluna uyğun gələn birləşmə əmələ

gəlir. Məhz buna görə də alınmış ilkin çöküntülər tələbləri ödəmədiyindən onları közərtmək lazım gəlir. Qızdırılma zamanı çöküntüdə olan su və yuyularaq təmizlənməyən uçucu birləşmələr tamamilə çöküntüdən ayrılır. Həmçinin süzgəcin yanaraq külə çevrilməsi baş verir.

2. *Çəki formasının ikinci tələbi çöküntünün kimyəvi cəhətdən davamlı olmasıdır.* çöküntünün havadan su buxarını və CO₂-ni udaraq tərkibini dəyişərsə bu da işi çətinləşdirər. O cümlədən oksidləşmə-reduksiya, parçalanma və s. proseslərdə çəki formasının tərkibinin dəyişməsinə səbəb ola bilər. Bunun qarşısını almaq üçün alınan çöküntünü müvafiq reagentlərlə işləyirlər. Məsələn, CaO çöküntüsü H₂O və CO₂ havadan asanlıqla udur, bu da çəkmə işini çətinləşdirir. Ona görə də kalsium oksidi CaO butədə sulfat turşusu ilə işləyərək CaSO₄ çevirirlər, artıq hissə isə buxarlandırılır. Çöküntü közərdilən zaman kömürlə, süzgəcin qeyri-tam yanma məhsulları ilə reduksiya olunduqda da onu müəyyən reagentlərlə işləyirlər.

3. *Çəki formasında təyin olunan elementin miqdarı mümkün qədər az olmalıdır.* Belə olduqda analizin nəticəsində kənara çıxmalar az olur. Məsələn, eyni mütləq xəta zamanı BaCrO₄ və Cr₂O₃ çöküntülərin kütləsi xromun tapılan miqdarına, ikinciyə nisbətən birinci halda 3,5 dəfə az təsir göstərir. Həqiqətən də analiz zamanı çöküntünün 1 mq itkisi aşağıdakı səhvlərə gətirib çıxarır:

Cr₂O₃-ün çəki forması:

$$\begin{array}{rcl} 152 \text{ mq Cr}_2\text{O}_3 & \text{-----} & 104 \text{ mq Cr} \\ 1 \text{ mq} & \text{-----} & x \\ x = (104 \times 1) / 152 = 0,7 \text{ mq Cr.} \end{array}$$

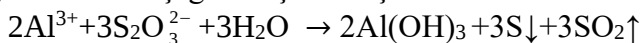
BaCrO₄-ün çəki forması:

$$\begin{array}{rcl} 253 \text{ mq BaCrO}_4 & \text{-----} & 52 \text{ mq Cr} \\ 1 \text{ mq} & \text{-----} & x \text{ mq Cr} \\ x = (52 \times 1) / 253 = 0,2 \text{ mq Cr.} \end{array}$$

Çökdürücünün seçilməsi

Çöküntülərə verilən tələblər sırasında çökdürücülərin seçilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bundan başqa aşağıdakı bəzi məsələlərə də fikir vermək lazımdır. Məlumdur ki, məhluldan ayrılan zaman çöküntü özü ilə kənar maddələri və ya ionları da çökdürür.

Bunlara həmçinin çökdürücünün ionları da aiddir ki, onları yumaq lazımdır. Yuma işi bəzən tam olmaya bilər, ona görə də çökdürücünün uçucu maddə olması daha əlverişlidir. Belə ki, çöküntü ilə birlikdə çökən hissə közərtmə zamanı asanlıqla ayrılıb uçar. Məhz buna görə də Fe^{3+} ionunu KOH və ya NaOH ilə deyil, NH_4OH -la, Ba^{2+} ionunu Na_2SO_4 və ya K_2SO_4 -la deyil, H_2SO_4 sulfat turşusu ilə, Ag^+ ionunu isə NaCl ilə deyil, HCl - xlorid turşusu ilə çökdürürlər. Əlbəttə, bu qayda həmişə gözlənilmir, məsələn, Cu^{2+} ionunu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ şəklində çökdürmək üçün NaOH və KOH istifadə edilir. Çünki alınan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çöküntüsü NH_4OH -in artıq miqdarında həll olur. Aydın ki, belə hallarda çöküntünü daha yaxşı yumaq lazımdır. Adətən analizlərin əksəriyyətində müəyyən ionun çökdürülməsi bir sıra kənar ionun iştirakı ilə həyata keçirilir. Ona görə də bunu əvvəlcədən nəzərə almaq lazımdır. Lazım olmayan çöküntülərin alınmaması üçün elə reagent seçmək lazımdır ki, o, lakin lazım olan ionu çökdürsün, başqa sözlə, onun üçün xarakterik və ya vəsfi olsun. Məsələn, çox vaxt Al^{3+} ionunun ammoniyakla çökdürülməsi zamanı Al -un hidroksidi alınır ki, közərmə zamanı Al_2O_3 qalır. Bu zaman məhlulda Fe^{3+} ionu olsa, o da bu qayda ilə çökmür. Bu halda çökdürücü kimi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - natrium-tiosulfat tətbiq edilir ki, lakin Al^{3+} ionu ilə reaksiyaya girərək onu aşağıdakı şəkildə çökdürür:



Alınan $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{S}$ çöküntüsünü süzgəcdən keçirərək yuduqdan sonra onu közərdirlər, bu zaman kükürd yanır, $\text{Al}(\text{OH})_3$ isə Al_2O_3 -ə çevrilir, Fe^{3+} ionları isə $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ün təsirindən çökmür, lakin Fe^{2+} -ə reduksiya olunur.

Əlbəttə, spesifik və ya xarakterik çökdürücünü tapmaq həmişə mümkün olmur. Ona görə də maneçilik törədən ionları pərdələmək lazım gəlir. Yəni kənar ionları elə davamlı kompleksə keçirirlər ki, onlar verilmiş reaktivlə çökməsinlər.

Əgər kənar ionları pərdələmək mümkün olmasa, onda bu və ya digər üsulla onları məhluldan çıxarırlar.

Çökdürücünün miqdarı

Verilmiş temperaturda az həll olan elektrolitin həllolma hasili ionların qatılıqları hasilinə bərabər olduqda onun məhlulu doymuş olur.

PbSO₄ üçün bunu belə yazmaq olar:

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = K_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Əgər $[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] < 1,6 \cdot 10^{-8}$ olarsa, onda məhlul doymamışdır və müəyyən temperaturda onda hələ müəyyən qədər PbSO₄ həll etmək olar.

Əgər həllolma hasili böyük olarsa, məsələn belə:

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Onda məhlul lifrat doymuşdur. Bu halda müəyyən qədər PbSO₄ çöküntü şəklində ayrılacaqdır. Deməli həllolma hasili qaydasına uyğun olaraq, çöküntü o zaman əmələ gələcəkdir ki, verilmiş temperaturda müvafiq ionların qatılıqları hasili çökdürülən birləşmənin həllolma hasilindən böyük olsun..

Ona görə də əgər eyni həcmli 0,0001 M Pb(NO₃)₂ və Na₂SO₄ məhlullarını qarışdırdıqda PbSO₄ çöküntüsü əmələ gəlməlidir. Həqiqətən də eyni həcmli məhlulları qarışdırdıqda hər iki maddənin qatılığı iki dəfə azalaraq 0,00005 M (və ya $5 \cdot 10^{-5} M$) bərabər olacaqdır.

Göstərilən duzlar qüvvətli elektrolit olduqları üçün sulu məhlulda tamamilə dissosiasiya edərək hər biri bir ədəd olmaqla Pb²⁺ və SO₄²⁻ ionları əmələ gətirir:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Bu halda ionların vurma hasili aşağıdakı kimi olur:

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 25 \cdot 10^{-10} = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

$2,5 \cdot 10^{-9} < 1,6 \cdot 10^{-8}$ Alınan nəticə PbSO₄-ün həllolma hasilindən kiçik olduğu üçün məhlul PbSO₄-ə görə doymamış olur və bu duzun çöküntüsü alınmır.

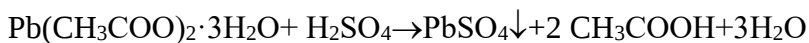
Əksinə olduqda, yəni $2,5 \cdot 10^{-9} > 1,6 \cdot 10^{-8}$ məhlul ifrat doymuş olur və PbSO₄ çökməyə başlayır.

Çöküntü alındıqca müvafiq ionların məhlulda qatılığı azalır və qatılıq hasili həllolma hasilinə bərabər olduqda, çöküntü ilə məhlul arasında dinamik tarazlıq yaranır və çökmə dayanır. Maye faza hə-

min temperaturda PbSO_4 doymuş məhluluna çevrilir. Suda mütləq həll olmayan maddə olmadığı üçün həmişə sıfırdan böyük olur. Buradan görünür ki, nəzəri cəhətdən heç bir çökdürmə tam olmur. Çökdürülən ionların bir hissəsi həmişə məhlulda qalır. Lakin bizi, vəsfi analizdə olduğu kimi nəzəri deyil, praktiki çökdürmə maraqlandırır. Vəsfi analizdə çökdürülmə o vaxt tam sayılır ki, çöküntünün məhlulda qalan hissəsi o qədər az olsun ki, onun həmin miqdarı növbəti analiz əməliyyatına təsir edə bilməsin. Buna uyğun olaraq, qravimetrik analizdə çökmə o vaxt tam sayılır ki, çökən maddənin məhlulda qalan miqdarı kütlənin ölçülməsinin dəqiqliyinə təsir etməsin, yəni 0.0002 q-dan çox olmasın.

Bu və ya digər ionun tam praktiki çökməsi üçün çökdürücünün miqdarını kifayət qədər götürmək lazımdır. Reaksiya tənliyinin köməyi ilə müvafiq çökdürücünün lazım olan miqdarını təxmini müəyyən etmək olar.

Tutaq ki, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ maddəsinin tərkibində olan Pb^{2+} ionlarının miqdarını sulfat turşusu ilə çökdürmək və təyin etmək lazımdır.



Əgər analiz üçün götürülən $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -nun çəkisi 0,6525 q-a bərabər olarsa, onda bunu belə yazmaq olar:

$$1 \text{ mol } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ — } 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$0,6525 \text{ q } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ — } x$$

Bu hesablama təqribi xarakter daşıyır, yüksək dəqiqlik tələb olunmur, ona görə hesablama apararkən verilən ədədi yuvarlaqlaşdırmaq olar. Onda $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kütləsini yuvarlaqlaşdıraraq 380, analiz üçün götürülən çəkini isə 0,7 q götürmək olar :

$$380 \text{ q } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ — } 98 \text{ q } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$0,7 \text{ q } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ — } x \text{ q } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$x = 0,2 \text{ q } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Çökdürücü maddə müəyyən qatılığa malik məhlul şəklində tətbiq edildiyi üçün alınan kütləyə əsasən onun həcmi müəyyən etmək olar.

Məhlulun qatılığını müxtəlif şəkildə: a) çəki faizi ilə: 100 q məhlulda olan maddə kütləsi ilə; b) mol ilə - 1 litr məhlulda olan

maddə miqdarı ilə və ya normalılıqla - məhlulun 1 l-də olan qram-ekvivalentlərin miqdarı ilə ifadə etmək olar.

Tutaq ki, Pb^{2+} ionlarını çökdürmək üçün 100 ml-də olan 10 q H_2SO_4 istifadə edilir. Onun lazım olan həcmi aşağıdakı kimi tapa bilərik:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ ml məhlulda} & \text{---} & 10 \text{ q } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ x \text{ ml məhlulda} & \text{----} & 0,2 \text{ q } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ & & x=2 \text{ ml.} \end{array}$$

Əgər çökdürücü məhlul qatılığı mol/l ilə göstərilərsə, onda çökdürücünün həcmi aşağıdakı qaydada hesablanır:

Əgər sulfat turşusunun qatılığı 0,5 M olarsa, onda bu məhlulun 2 litrində 1 mol H_2SO_4 olur. Deməli, aşağıdakı mülahizəni yürütmək olar:

380 q $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ --- 2000 ml 0,5 M H_2SO_4 məhlulu ilə çökər

0,7 q $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ---- x ml 0,5 M H_2SO_4 məhlulu ilə çökər. Buradan,

$$x = \frac{0,7 \cdot 2000}{380} \approx 4 \text{ ml } \text{H}_2\text{SO}_4$$

İndi isə çökdürücünün hesablanmış miqdarında PbSO_4 -ün tam çökməsinin necə olmasına baxaq. Beləliklə, məhlulda hər Pb^{2+} ionuna bir SO_4^{2-} ionu uyğun gəlir və çökmənin sonunda göstərilən ionların qatılığı bərabər olur:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = h_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Hər birinin qatılığı isə:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} \approx 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Əgər məhlulda qalan Pb^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının hamısı PbSO_4 şəklində çöksəydi, məhlulun hər litrində $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol, başqa sözlə, $1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303$ q PbSO_4 olardı.

Analiz olunan məhlulun həcmi 1 litr yox, 100 ml olduğuna görə PbSO_4 -in məhlulda itkisi təxminən belə olar:

$$\Delta = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303 \cdot 01 \approx 0,0039 \text{ q}$$

Buradan görünür ki, göstərilən şəraitdə Pb^{2+} ionlarının çökməsini praktiki olaraq tam çökmə adlandırmaq olmaz, ona görə ki, onun itkisi tələb olunan normadan (0,0002 q) 20 dəfə çoxdur.

Eyni adlı ionların çöküntünün həll olmasına təsiri

Çökdürücünü ekvivalent miqdarda götürdükdə belə PbSO_4 kimi duzların çökməsi tam olmur. Lakin çökdürücünün artıq miqdarından istifadə etməklə duzun çökməsini daha tam etmək olar.

Həllolma hasili qaydasına uyğun olaraq, verilmiş temperaturda az həll olan hər hansı elektrolitin doymuş məhlulunda onun ionlarının qatılıqlarının hasili sabit kəmiyyət olub, elektrolitin həllolma hasilinə bərabərdir. Pb^{2+} ionlarının tam çökməsini təmin etmək, yəni PbSO_4 -ın doymuş məhlulunda çökmənin sonunda Pb^{2+} ionlarının miqdarını azaltmaq üçün çökdürücü SO_4^{2-} ionlarının miqdarını artırmaq, yəni H_2SO_4 -ü artıq miqdarda götürmək lazımdır.

Məsələn, hesablanmış 4 ml 0,5 M H_2SO_4 məhlulundan 1,5 dəfə artıq, yəni 6 ml götürülür. Bu halda da çöküntünün onun həll olmasından yaranan itkisini hesablamaq çətin deyil.

Götürülən 6 ml H_2SO_4 4 ml Pb^{2+} ionunun çökməsinə sərf olunur, 2 ml isə artıq qalır. Məhlulun ümumi həcmi 100 ml-ə bərabər olarsa, sulfat turşusunun artıq qalan miqdarı 2 ml-dən 100 ml-ə qədər, yəni 50 dəfə durulaşır və sulfat turşusunun məhlulda qatılığı

$$0,5:50=0,01=10^{-2} \text{ M}$$

olur.

Müxtəlif qatılıqlı bu və ya digər məhlulları qarışdırdıqda alınan məhlulun son qatılığı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$M_{\text{son}} = \frac{M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

burada M_{son} – məhlullar qarışdırıldıqdan sonra alınan məhlulun son qatılığı (molyarlıq, normalıq), M_1 və M_2 götürülən başlanğıc məhlulların qatılığı (molyar, normal) V_1 və V_2 qarışdırılmazdan əvvəl uyğun məhlulların həcmidir (ml-lə).

H_2SO_4 qüvvətli elektrolitdir, onun dissosiasiya edən hər molekulu bir SO_4^{2-} ionu verir, PbSO_4 -ün az miqdarda həll olmasından isə alınan ionun qatılığını $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$ qəbul etmək olar. Digər tərəfdən bu şəraitdə başlanğıc məhlulda PbSO_4 -ün qatılığını X (mol/l) qəbul etsək, onda $[\text{Pb}^{2+}] = x$ olar.

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Buradan,

$$x = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Məhlulda PbSO_4 -ün itkisi bərabərdir:

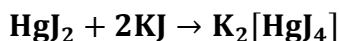
$$\Delta = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 303 \quad 0,1 = 0,00005q$$

Beləliklə, əgər çöküntüdə olan ion məhlulda da olarsa, onda çöküntünün həll olması azalır. Biz görürük ki, 50% reagentin artığında tam çökməyən PbSO_4 praktiki olaraq tam çökdü. Həll olma hasilı $1 \cdot 10^{-8}$ -ə bərabər və ondan aşağı olan hallarda buna bənzər hallar olur.

Deməli, çöküntünün həllolma itkisini azaltmaq üçün qravimetrik analizdə çökdürücünün 50%-li qatılığından istifadə edilir. Yəni reaksiya tənliyində hesablanmış miqdardan 1,5 dəfə çox götürülür.

Alınan çöküntünün həll olması müxtəlif səbəblərdən ola bilər. Buna kompleks birləşmələrin və ya turş duzların əmələ gəlməsi, çökən birləşmələrin amfoterliyi, duz effekti və s. aid edilir.

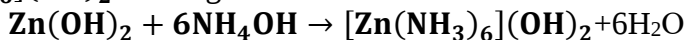
Vəsfi analizdə bəzən ilk çökmədən alınan çöküntü çökdürücü artığında həll edilir. Məsələn, HgCl_2 ilə KI məhlulları arasında reaksiya zamanı KI -nin artıq miqdarının əlavə olunması $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ kompleks duzunun əmələ gəlməsi nəticəsində HgI_2 -nin həll olmasına səbəb olur:



Bu reaksiyanın mahiyyəti ondadır ki, çöküntünün həll olması nəticəsində məhlulda əmələ gələn Hg^{2+} və I^- ionları məhlula daxil edilən I^- ionlarının artığı ilə birləşərək çox zəif ionlaşan $[\text{HgI}_4]^{2-}$ kompleks ionu əmələ gətirir.

Məlumdur ki, çöküntünü əmələ gətirən ionlardan hər hansı biri kompleks birləşməyə keçərsə, onda çöküntünün qismən və ya tamamilə həllolması baş verir. Bunun nəticəsində məhlulda çöküntünün ionlarının qatılıqları hasilı çöküntünün həllolma hasilindən kiçik olar və məhlul doymuş haldan doymamış hala keçər. Belə ki, alınan məhlul çöküntünü həll etməlidir. Zn^{2+} ionlarının NH_4OH məhlulu ilə çökdürülməsi zamanı buna analoji hal baş verir. Zn^{2+} ionlarına NH_4OH -in təsiri ilə alınan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ çöküntüsü ammonium-hidroksi-

din artığında həll olur və sink-ammonyakat kompleksini $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ əmələ gətirir:



Analoji olaraq Ag^+ ionlarının AgCl şəklində çökdürülməsi zamanı HCl və ya NaCl çökdürücülərinin artıq miqdarda götürülməsini misal göstərmək olar:

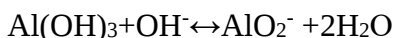


NaCl -in müxtəlif qatılıqlı məhlulunda AgCl çöküntüsünün həll olmasına baxaq:

qatılıq– NaCl , mol/l.....0;	0,0039;	0,0092;	0,088
həllolma- AgCl , mol/l.....0,13;	0,00072;	0,0091;	0,0036
qatılıq– NaCl , mol/l.....0,35;	0,5;	0,9;	2,87
həllolma- AgCl , mol/l.....0,017;	0,028;	0,10;	10.

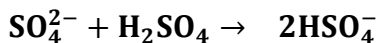
Göründüyü kimi AgCl -in həll olması NaCl -in duru məhlulunda təmiz suya nisbətən daha azdır. Lakin NaCl -in qatılığı 0,004 M-a çatdıqda kompleks əmələ gəlməsi ilə əlaqədar AgCl -in həll olması təmiz suya nisbətən 770 dəfə çox olur. NaCl -in qatılığı 2,87 M olduqda çox olur.

Bəzi ionlar az həll olan hidrokisidlər şəklində çökərkən onların OH^- ionları artığında həllolması həmin hidrokisidin amfoterliyi nəticəsində ola bilər:



Miqdari analizdə alüminatlar əmələ gəlməsi zamanı çökdürmə üçün NH_4OH istifadə edildikdə, bu reagentin artığı şəraitində $\text{Al}(\text{OH})_3$ -in həll olması əhəmiyyətli dərəcədə artır və çökmə tam olur.

Pb^{2+} ionlarının da sulfat şəklində çökdürülməsi zamanı çökdürücünün artıq miqdarı çöküntünün həll olmasını artırır. Belə ki, çöküntü tərəfindən məhlula verilən SO_4^{2-} sulfat turşusu tərəfindən tutularaq hidrosulfata çevrilir:



Deyilənlərdən aydın olur ki, qravimetrik analizdə həmişə çökdürücünün bir qədər artıq miqdarı götürülür, eyni zamanda onun daha çox miqdarı ziyanlıdır, çünki bu və ya digər səbəbdən çöküntünün həll olması artır.

Kənar elektrolitlərin həllolmaya təsiri. Duz effekti

Bir çox hallarda çökdürücünün artıq miqdarda götürülməsi yol-verilməzdir. Belə ki, məhlulda müxtəlif qüvvətli elektrolitlərin olması çöküntünün həll olmasını artırır. Məsələn, KNO_3 , NaNO_3 duz-ları olan məhlulda PbSO_4 -ün həll olması bir qədər artır:

Qatılıq - KNO_3 ...0,0; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $3,3 \cdot 10^{-4}$; $6,6 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$

Həllolma - PbSO_4 ... $1,27 \cdot 10^{-4}$; $1,39 \cdot 10^{-4}$; $1,47 \cdot 10^{-4}$; $1,53 \cdot 10^{-4}$; $1,6 \cdot 10^{-4}$

Elektrolitlərin iştirakı ilə çöküntünün həll olmasının artması duz effekti adlanır. Bu hadisə aşağıdakı şəkildə izah edilir:

İlk yanaşmada doymuş məhlullarda həllolma hasilinə ionların qatılıqları hasili kimi baxmaq olar. Həqiqətdə isə doymuş məhlulda ionların qatılığı deyil, fəallıqları hasili sabit kəmiyyətdir. İonların fəallığı onların kimyəvi reaksiyalarda real kütləyə uyğun gələn effektiv qatılığını bildirir.

Məsələn, qüvvətli elektrolit olan xlorid turşusu müasir təsəvvürlərə əsasən məhlulda tam ionlaşır. 0,1 M qatılıqlı və H^+ və Cl^- ionlarının miqdarı 0,1 q-ion/l-ə bərabər olur. Lakin müxtəlif kimyəvi reaksiyalarda bu ionların qatılığı 0,0814 mol/l-ə bərabər olduqda təsir edir.

Fəallığı (a) ilə, həqiqi qatılığı (c) ilə işarə etsək, fəallığın (a) həqiqi qatılığa (c) olan nisbəti fəallıq əmsalı adlanır (f_a) ionunun formulunu indeksdə göstərməklə

$$f_{\text{H}^+} = f_{\text{Cl}^-} = \frac{0,0814}{0,1} = 0,814$$

Ümumi halda yazmaq olar:

$$f_a = \frac{a}{c} \quad (1,1)$$

və ya

$$a = f_a \cdot c \quad (1.2)$$

Göründüyü kimi ionun fəallığı molyar qatılıqla fəallıq əmsalının hasilinə bərabərdir.

Məlumdurki, məhlulda qüvvətli elektrolitlər üçün qatılıq (c) onların tam dissosiasiyası nəzərə alınmaqla hesablanır. Fəallıq əmsalı isə qüvvətli elektrolitlərin müasir nəzəriyyəsinə əsasən, kimyəvi

qarşılıqlı təsirə malik ionlar arasında elektrostatik itələmə və cazibə qüvvəsinin xarakteristikasıdır. Əgər $f_a < 1$ olarsa, onda ion öz hərəkəti zamanı ionlararası təsirə məruz qalmışdır.

Bu halda $a < C$ olur. Əgər $f_a = 1$ olarsa, onda $a = C$ olur, yəni bu o deməkdir ki, ion məhlulda öz qatılığına uyğun təsir edir. Qüvvətli elektrolitlər üçün bu hadisə lakin, çox duru məhlullarda ($C = 0,0001M$ və ya bundan az) müşahidə olunur. Belə məhlullarda ionlar arasında məsafə o qədər böyük olur ki, onlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi praktiki olaraq rol oynamır.

Eynilə belə bütün molekulların az bir hissəsi ionlara ayrılmış çox qatı olmayan məhlullarda ionlararası təsir qüvvəsi nəzərə alınmaya bilər. Belə məhlullar üçündə $f_a = 1$ və $a = C$ qəbul etmək olar.

Fəallıq əmsalı elmə ilk dəfə kütlələrin təsiri qanununun yayılmasına imkan verən və empirik tapılan kəmiyyət kimi daxil edilmişdir. Lakin o dövrdə onun fiziki mənası aydın deyildi. O, qüvvətli elektrolitlər nəzəriyyəsindən sonra (f_a) əsasında fəallıq əmsalının fiziki mənası aydınlaşdı və onu hesablamaq mümkün oldu. Lakin fəallıq əmsalını hesablamaq üçün lazım olan formulada 3 sabitin olması onun hesablanması çətinləşdirir. Çox duru məhlullarda fəallıq əmsalının aşağıdakı formula ilə hesablayırlar:

$$\lg f_a = -0,5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (1.3)$$

burada, z –ionun yükünü, μ –məhlulun ion qüvvəsini göstərir.

İon qüvvəsi $\mu \leq 0,005$ olduqda (1.3) tənliyi

$$\lg f_a = -0,5z^2 \sqrt{\mu}$$

şəklinə düşür. İon qüvvəsi məhlulda mövcud olan elektrik sahəsinin gərginliyini xarakterizə edir:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 \dots + C_n Z_n^2) \quad (1.4)$$

burada, $C_1, C_2, \dots, C_n$ məhlulda olan ayrı-ayrı ionların molyar qatılığını, $z_1, z_2, \dots, z_n$ isə onların yükünü göstərir. Məsələn, 1 litrdə 0,1 mol HCl, 0,2 mol CaCl_2 olan məhlulun ion qüvvəsi bərabərdir:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,7$$

Burada, 0,1 H^+ ionlarının, 0,2 Ca^{2+} ionlarının, 0,5 isə Cl^- ionlarının qatılığını bildirir. Beləliklə, ionların fəallığı nəinki elektrolitin məhlulda qatılığından, həm də məhlulda olan bütün ionların yükündən asılıdır.

Kifayət qədər durulaşmış məhlullarda eyni ion qüvvəsinə və yükə malik ionların əksəriyyətində fəallıq əmsalı təqribən eyni olur. Müxtəlif ion qüvvəsində müxtəlif yüklü ionların fəallıq əmsalının qiyməti cədvəl 1- də verilmişdir.

$PbSO_4$ misalında duz effektinin çöküntünün həll olmasına təsirini göstərmək üçün aşağıdakı bərabərliyi yazaq:

$$a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = hh_{PbSO_4} = \text{const} \quad (1.5)$$

(1.2) tənliyinə əsasən yaza bilərik:

$$a_{Pb^{2+}} = [Pb^{2+}] f_{Pb^{2+}} \text{ və } a_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}] f_{SO_4^{2-}}$$

Buradan alırıq:

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = hh_{PbSO_4}$$

Buradan $PbSO_4$ -ün doymuş məhlulunda ionların həllolma hasili bərabərdir:

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = \frac{hh_{PbSO_4}}{f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}}$$

Sabit temperaturda $PbSO_4$ -ün hh -nin qiyməti dəyişməzdir, lakin yuxarıda göstəriləni kimi, ion qüvvəsi artdıqca məhlullarda fəallıq əmsalı azalır. Pb^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının fəallıq əmsalının bu azalması məhlula istənilən güclü elektrolitlər, məsələn $NaNO_3$, KNO_3 və s. əlavə edildikdə baş verir. Əgər kəsrin məxrəci kiçilərsə, onda bütün kəsr və beləliklə, ona bərabər olan - yəni Pb^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının doymuş məhlulda qatılıqları hasili də artır. Belə ki, doymuş məhlullarda molyar qatılıq həllolma hasilinin qiymətinin kökünün kvadratına bərabərdir, yəni $PbSO_4$ və digər az həll olan duzların məhlullarına qüvvətli elektrolit əlavə etdikdə onların həllolması artır (duz effekti).

Cədvəl 1. Müxtəlif yükə malik ionların fəallıq əmsalının
təxmini qiymətləri

Ion qüvvəsi, μ	Fəallıq əmsalı, f			
	Biryüklü ion	İkiyüklü ion	Üçyüklü ion	Dördyüklü ion
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,31	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,10	0,78	0,32	0,08	0,01

Misal 1. Otaq temperaturunda, $PbSO_4$ -ün həll olması təmiz su-ya nisbətən 0,1 M KNO_3 məhlulunda neçə dəfə artar?

Həlli: Pb^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının fəallıq əmsalını tapmaq üçün əvvəlcə məhlulun ion qüvvəsini (μ) hesablamaq lazımdır. Məhlulda KNO_3 və $PbSO_4$ - iki duzun ionları vardır. Lakin $PbSO_4$ az həll olduğu üçün onun ionlarının məhlulda qatılığı çox az olur. Ona görə də məhlulun ion qüvvələrini hesablayarkən KNO_3 duzunun qatılığını və ionlarının yükünü nəzərə almaq lazımdır:

$$\mu = \frac{1}{2} ([K^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,1 + 0,1) = 0,1$$

Yuxarıda göstərilən ionların fəallıq əmsalının cədvəlindən göründüyü kimi, iki yüklü ionların fəallıq əmsalı ion qüvvəsi ilə uyğun gəlir:

$$f_{Pb^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,33$$

1 litrdə həll olan $PbSO_4$ -ün mollarının sayını x ilə işarə etsək, onda:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = x$$

$$hh_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] \cdot f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = x^2 (0,33)^2 = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Buradan alırıq:

$$x = \frac{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}}}{0,33} = 3,8 \cdot 10^{-4}$$

Yuxarıda göstərilmişdir ki, PbSO_4 -ün təmiz suda həllolması $1,3 \cdot 10^{-4}$ M-a bərabərdir. Beləliklə, aydındır ki, 1 litr məhlulda 0,1 mol KNO_3 duzunun olması PbSO_4 -ün həllolmasını təqribən 3 dəfə artırmışdır (duz effekti).

Duz effekti haqqında deyilənlər bütün qüvvətli elektrolitlərə, o cümlədən çöküntü eyni ionları olan elektrolitlərə də aiddir.

Həllolmanın artmasına səbəb olan duz effekti ilə yanaşı, nəzərə almaq lazımdır ki, çöküntü ilə eyni ionu olan elektrolit məhlulda daxil edildikdə çöküntünün həllolması azalır.

Misal 2.0,01 M H_2SO_4 məhlulundan ionların fəallıq əmsalının qiymətini nəzərə almaqla PbSO_4 -ün həll olmasını hesablayaq.

Həlli: Duru məhlulda sulfat turşusu praktiki olaraq tamamilə H^+ və SO_4^{2-} ionlarına ayrılır, onda yazmaq olar:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01q - \text{ion}/l \text{ və } [\text{H}^+] = 0,02q - \text{ion}/l$$

PbSO_4 -ün həll olması zamanı alınan ionların az miqdarını nəzərə almayaraq, məhlulun ion qüvvəsini hesablayaq:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,03$$

Yuxarıdakı cədvəldən görünür ki, ion qüvvəsinin 0,01-dən 0,05-ə qədər artması (yəni 0,04 vahid), iki yüklü ionların fəallıq əmsalının 0,63-dən 0,44-ə qədər (yəni 0,19 vahid) azaldır. Onda ion qüvvəsinin 0,01-dən 0,03-ə qədər artması zamanı (yəni 0,02 vahid) fəallıq əmsalını aşağıdakı şəkildə hesablamaq olar:

$$\left. \begin{array}{l} 0,04 \text{ ————— } 0,19 \\ 0,02 \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 0,09$$

Uyğun olaraq:

$$f_{\text{Pb}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,63 - 0,09 = 0,54$$

Çöküntünün (PbSO_4), məhlula əlavə olunan H_2SO_4 -a nisbətən az miqdarda əmələ gətirdiyi SO_4^{2-} ionlarının qatılığını nəzərə almayaraq, Pb^{2+} ionlarının qatılığını x -lə işarə etsək,

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] f_{\text{Pb}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

tənliyindən alırıq:

$$x \cdot 10^{-2} (0,54)^2 = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ və } x = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ q-ion/l}$$

Bu miqdar qurğuşun(II) (**mol/l** ilə) 1 litr 0,01 M H₂SO₄-də həll olur. Bu PbSO₄-ün həllolmasına $5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 303$ -ə uyğundur, yəni $1,7 \cdot 10^{-3}$ q/l-ə bərabərdir.

Deyilənlərdən məlum olur ki, duz effekti çöküntünün həllolmasına çökdürücünün artıq miqdarda götürülməsindən daha yaxşı təsir edir.

Eyni zamanda çökmə zamanı kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi turş duzların həllolma proseslərinin təsiri qorxusu olmadıqda çökdürücünü 50%-dən çox götürmək məqsədə uyğun deyil. Çökdürücünün göstərilən miqdardan çox götürülməsi duz effektinin həddən artıq yüksəlməsinə səbəb olar. Çökdürücünün göstərilən miqdarı təyin ediləni onun çökməsini praktiki olaraq o zaman tam edir ki, məhlulun həllolma hasili 10^{-8} və ya ondan kiçik olsun.

Ona görə də həllolma hasili $hh > 10^{-8}$ çox olan birləşmələr bir qayda olaraq qravimetrik analizdə çökmə forması kimi tətbiq edilmir.

Temperaturun və həlledicinin təbiətinin həllolmaya təsiri

Bu və ya digər miqdarda çökmə ilk növbədə çöküntünün həllolma hasilinin qiyməti ilə müəyyən edilir. Lakin göstərilən kəmiyyət eyni temperaturda sabit olur. Əgər temperatur dəyişərsə, həllolma hasilinin qiyməti də dəyişər. Vəsfə analizdə çox vaxt soyuqda alınan çöküntü (məsələn KHC₄H₄O₆) qızdırıldıqda yenidən həll olur.

Aydındır ki, bu halda temperatur tam çökməyə ciddi təsir edir. Lakin yüksək temperaturda çöküntü tam həll olmur, onun təsiri bəzən nəzərə alınmır. Məsələn, AgCl-in 100°C-də həll olması 10°C-də olduğundan 25 dəfə artıq olur. Başqa çöküntülərin də həll olması temperatur artdıqca artır, lakin bu dərəcədə yox. Belə ki, BaSO₄-ün həll olması temperaturu 10°C-dən 100°C-yə qədər artırıldıqda cəmi 2 dəfə artır. Nəhayət, bəzən temperatur artdıqca bəzi çöküntülərin həllolması azalır.

Temperaturdan asılı olaraq həll olmanın dəyişməsi həll olmanın temperatur effekti ilə əlaqədardır. Bir çox duzların həll olması

məhlulların soyuması,yəni istiliyin udulması ilə baş verir. Le-Şatelye prinsipinə görə belə duzların həll olması temperatur artdıqca artmalıdır. Əksinə, əgər həllolma zamanı istilik ayrılırsa, onda temperatur artdıqca həll olma azalır.

Əgər temperatur artdıqca bir kristalhidrat başqasına çevrilirsə, yəni uzun kristal qəfəsi dəyişirsə, onda müxtəlif kristalhidratların həllolması temperaturun təsirinə uyğun olaraq dəyişəcək. Məsələn, CaSO_4 -ün həll olmasına baxaq: otaq temperaturunda sulu məhlulda tarazlıqda olan $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalhidratının temperatur artdıqca həll olması artır və 60° temperaturda bu kristalhidrat özünün kristallaşma suyunun birhissəsini itirir və $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ tərkibli birləşməyə çevrilir.

Bu birləşmənin həll olması isə temperatur artdıqca azalır. Ona görə də kalsium sulfatın həllolma əyrisi 60°C -də maksimum olur. Çökdürməni bir çox hallarda isti məhluldan aparmaq daha əlverişlidir. Belə ki, isti məhlul kristalların böyüməsini və ya kolloid hissəciklərin koagulyasiyasını təmin edir.

Həll olması temperatur artdıqca artan çöküntülərlə işləyən zaman həmişə məhlul soyuduqdan sonra çöküntünü məhluldan ayırmaq üçün onu süzgəc kağızından süzmək lazımdır. Məsələn, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PbSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çöküntülərini ayırdıqda belə etmək lazımdır. Əksinə, əgər çöküntü az həll olursa və ya temperaturun təsirindən az dəyişirsə, məsələn $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kimi, onda onu isti halda süzmək lazımdır. Belə ki, isti mayelərin süzülməsi soyuq hala nisbətən daha tez gedir.

Bəzi hallarda çökdürücü artığında həll olma kifayət qədər azala bilər. Eyni zamanda unutmaq olmaz ki, çöküntünü yuyan zaman çökdürücünün artığı da gedir, əməliyyatın sonunda həllolma yenə artır. Əgər yuma isti su ilə aparılırsa onda itki daha çox olur.

Həlledicinin xassələrinin dəyişməsi, yəni üzvi həlledicilərin sulu məhlulu və ya su əvəzinə özü götürüldükdə çox birləşmələrin həllolmasını kifayət qədər dəyişir, bunu görmək olar. Məsələn, bir sıra duzların həllolması məhlula spirt, aseton əlavə edildikdə azalır, beləki, CaSO_4 -ü suda həll etsək və məhlula 50% - li spirt məhlulu əlavə etsək, bu birləşmənin tamçökdüyünü müşahidə edərik.

Qələvi metalların bəzi birləşmələri - kalium perxlorat, natrium sinkuranil asetat suda nisbətən yaxşı həll olur. Məhlulda etanolun əlavə edilməsi natrium və kaliumun praktiki olaraq tam çökməsinə səbəb olur ki, bundan da natrium və kaliumun qravimetrik analizində geniş istifadə olunur.

14°C-də kalium-perxloratın etanolun su ilə qarışığında həllolması:

Etanolun miqdarı, % ... 0; 13; 2,0; 27,3; 58,5; 94,7

KClO₄-ün 100 ml məhlulda

həll olması... 1,24; 0,78; 0,57; 0,26; 0,015

Eyni zamanda üzvi turşuların anionu olan bir çox çöküntülərin (məsələn, alüminium oksixinolinat, nikel dimetilqlioksimat və s.) üzvi həlledicilərdə həll olması suya nisbətən çox yüksəkdir.

Ona görə də miqdarı analizdə çöküntülərin həll olmasına temperatur və həlledicinin təbiətinin təsirini həmişə nəzərə almaq lazımdır.

Həllolmaya hidrogen ionları qatılığının təsiri

Həllolmaya təsir edənən vacib amillərdən biri də H⁺ ionlarının qatılığıdır, yəni tədqiq edilən məhlulun pH-ın qiymətidir. pH anlayışını elmə **1909-cu** ildə Danimarka alimi **Sorenson** daxil etmişdir. Bu amilin müxtəlif hallarda təsirinə baxaq.

Az həll olan əsasların çökməsi. Çöküntünün tərkibinə OH⁻ ionları daxildir. Məhlulda onun qatılığı H⁺ ionlarının qatılığı ilə bağlıdır:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}(25^\circ C) \quad (1.6)$$

Bu tənlikdən görünür ki, H⁺ ionlarının qatılığı artdıqca, yəni məhlulun pH-ı azaldıqda OH⁻ ionlarının qatılığı da azalır. Lakin hidrokisidlərin həll olması OH⁻ ionlarının qatılığından asılıdır. Aydındır ki, hidrokisidlərin həllolma hasilinin qiymətinə qədər böyük olarsa, o qədər çox OH⁻ ionlarının qatılığı tələb olunur ki, tam çökmə olsun, yəni bu çökməni pH-ın yüksək olduğu şəraitdə aparmaq lazımdır.

Hər hansı bir hidrokisidin tam çökməsinə tələb olunan pH-ın qiymətini hesablamaq üçün həmin birləşmənin həllolma hasilinin

tənliyindən istifadə edilir. Belə bir hesablamayı maqnezium hidrokسيد üçün aparaq:

$$[Mg^{2+}][OH^{-}]^2 = hh_{Mg(OH)_2} = 1,8 \cdot 10^{-11} \quad (1.7)$$

Oradan

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{hh_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}}$$

Analitik kimyada bir qayda olaraq analitik tərəzilərin dəqiqliyi 10^{-4} q, 1 mol əmələ gəlmiş çöküntünün orta kütləsinin qiymətini 100 q qəbul etmək olar. Əgər məhlulda əmələ gələn çöküntünün molyar qatılığı $10^{-4}:100=10^{-6}$ M olarsa, onda onu praktiki tam çökən maddə hesab etmək olar. Bunu nəzərə alaraq (1.7) tənliyindən alırıq:

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-8}}} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{Buradan } pOH = -\lg 4 \cdot 10^{-3} = -(0,6 - 3) = 2,4$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,4 = 11,6$$

Beləliklə, Mg^{2+} ionlarının hidrokسيد şəklində tam çökməsi pH 11,6-də olur. Əgər $pH > 11,6$ olarsa, çökmə tam olur, yəni Mg^{2+} ionlarının qatılığı 10^{-6} mol/l -dən az olur. Əksinə, $pH < 11,6$ olarsa, çökmə tam olmur.

Əgər bu hesablamaları daha az həll olan $Fe(OH)_3$ – dəmir(III) hidrokسيد üçün etsək ($hh = 3,2 \cdot 10^{-38}$), görürük ki, $pH > 3,5$ -də praktiki olaraq tam çökmə olur.

Belə hesablamalar tam dəqiq olmasada, ionların fəallıq əmsalı nəzərə alınmadığına görə miqdarı analizdə pH-ın qiymətindən istifadə edərək Mg^{2+} , Fe^{3+} və başqa ionları bir-birindən ayırmaq olar.

Zəif turşuların az həll olan duzlarının çökməsi. Zəif turşuların az həll olan duzlarının, məsələn, karbonatların, oksalatların, fosfatların, sulfidlərin çökməsinə pH-ın qiyməti çox təsir edir.

Əslində çökmə zəif turşuların – anionların (CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-}) təsiri ilə baş verir. Belə ki, zəif turşuların anionları məhlulda H^+ ionları ilə birləşərək HCO_3^- , $HC_2O_4^-$, HPO_4^{2-} , HS^- ionları, onlarda daha az ionlaşmağa meyilli H_2CO_3 , $H_2Cr_2O_4$, H_3PO_4 , H_2S molekullarını əmələ gətirir.

Deməli, buradan görünür ki, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} və s. ionlarının məhlulda qatılığı $[\text{H}^+]$ ionlarının qatılığından daha çox asılı olur. Belə ki, $[\text{H}^+]$ ionlarının qatılığının artması, yəni pH-ın azalması yuxarıda göstərilən anionların miqdarının azalmasına səbəb olur. pH-ın qiymətindən asılı olaraq məhlulda çökmə az və ya çox olur.

Hidroksidlərdə olduğu kimi, zəif turşuların az həll olan duzlarının praktiki olaraq tam çökməsi üçün tələb olunan pH-a nail olunması hər şeydən əvvəl onun həllolma hasilinin qiymətindən asılıdır. Həllolma hasilinin kiçik qiymətində çökdürmə üçün çökdürücünün kiçik qatılığı götürülür. Buna uyğun olaraq, hətta qüvvətli turş mühitdə kiçik həllolma hasilinə malik duzların tam çökməsinə nail olmaq mümkün olmur.

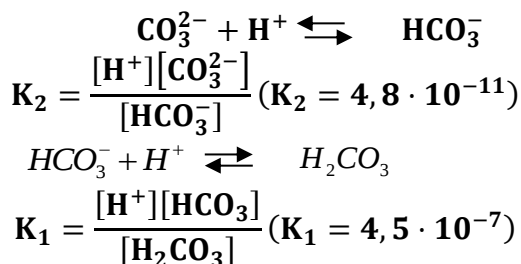
Vəsfı analizdən məlumdur ki, həllolma hasili 10^{-29} -dan kiçik olan IV və V analitik qrup kationlarının sulfidlərinin tam çökməsi, hətta nisbətən qüvvətli turş mühitdə baş verir (yəni $pH \leq 0,5$ olduqda). Əksinə, həllolma hasili 10^{-15} - 10^{-23} arasında olan III qrup kationların sulfidlərinin çökməsi üçün neytral və ya qələvi mühit yaratmaq tələb olunur (yəni $pH \geq 7$).

Zəif turşuların az həll olan duzlarının çökdürülməsində birləşmənin həllolma hasilinin qiymətindən başqa, uyğun zəif turşunun ionlaşma sabitinin qiyməti də böyük əhəmiyyət kəsb edir. İonlaşma sabitinin qiyməti nə qədər kiçik olarsa, çökdürülən ionlar bir o qədər $[\text{H}^+]$ ionları ilə möhkəm birləşir. Tam çökməyə nail olmaq üçün pH-ın qiymətini də bir o qədər yüksəltmək lazım gəlir.

Məsələn, karbonat turşusu ($K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$) turşəng turşusundan **$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$** ($K_1=5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2=5,4 \cdot 10^{-5}$) çox zəifdir, ona görə **Ca^{2+}** -ın CaCO_3 şəklində çökdürülməsi CaC_2O_4 şəklində çökdürməyə nisbətən pH-ın daha böyük qiymətində baş verir (baxmayaraq onların həllolma hasiləri yaxındır **$hh_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$** və **$hh_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$**).

İndi CaCO_3 -in sulu məhlulda həllolmasına pH-ın təsirinə baxaq. Çökdürülən birləşmənin ikiəsaslı turşunun duzu olması hesablananın aparılmasına müəyyən qədərçətinlik yaradır. Beləki, bu turşunun mərhələli ionlaşması və anionun H^+ ionları ilə birləşmənin əks

prosesinin də mərhələli baş verməsi bu çətinliyi yaradan səbəblərdəndir:



HCO_3^- ionunun ionlaşma sabiti H_2CO_3 turşusunun ionlaşma sabitindən kiçik olduğundan reaktivlə daxil edilən artıq miqdar CO_3^{2-} ionlarının çox hissəsi HCO_3^- -a çevrilir. HCO_3^- ionunun az bir qismi də sonra dissosiasiyaya uğramayan H_2CO_3 molekulunu əmələ gətirir.

Onda

$$\frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1.8)$$

olar.

Tənlik (1.8)-dən görünür ki, $K_1 \gg [\text{H}^+]$ olduqda HCO_3^- ionlarının qatılığı ionlaşmamış H_2CO_3 molekullarının qatılığından bir neçə dəfə çox olur:

$$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \approx C \quad (4)$$

Burada C çökmənin sonunda məhlulda olan çökdürücünün qatılığıdır.

Deyilənlərdən istifadə edərək aşağıdakı məsələləri həll edək:

Məsələ 1. 0,01 q.ekv (yəni 0,005 mol) Ca^{2+} ionu olan məhluldan Ca^{2+} -ionların CaCO_3 şəklində həlledicinin 50% artığı ilə hansı pH -da tam çökdürmək olar?

Həlli: Hər şeydən əvvəl çökdürücü məhlulunda C-in qiymətini tapaq.

0,005 q-ion Ca^{2+} ionlarının çökməsi üçün bir o qədər də məsələ, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, lakin 50%-li çökdürücü artığından isə 0,0075 mol çökdürücü tələb olunur. Deməli, 100 ml-də çökdürücünün artığı 0,0025 mol olur. Bir litr üçün bu, $0,025 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ M olur. Çökdürücünün bu qatılığı çökmənin sonundakı qatılıqdır.

CO_3^{2-} ionların bir hissəsi HCO_3^- -a, bir hissəsi isə H_2CO_3 molekullarına çevrilir. Beləliklə, ümumi qatılıq C bərabərdir:

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/}\ell$$

Ca^{2+} ionlarının praktiki olaraq tam çökməsi üçün CO_3^{2-} ionlarının qatılığı aşağıda hesablanan miqdardan az olmamalıdır:

$$\frac{hh_{\text{CaCO}_3}}{[\text{Ca}^{2+}]} = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/}\ell$$

Məhlulda H^+ və CO_3^{2-} ionlarının qatılıqla təsirindən əmələ gələn az miqdar H_2CO_3 molekulunun qatılığını nəzərə almasaq, onda

$$C \approx [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$$

yaza bilərik.

$[\text{CO}_3^{2-}]$ ionlarının qiymətini tənlikdə yerinə yazsaq, alarıq:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} - 4,8 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/}\ell$$

CO_3^{2-} və HCO_3^- ionlarının qatılığını bildikdən sonra H^+ ionlarının axtarılan qatılığı H_2CO_3 -in ionlaş masabitinin II mərhələsinin tənliyindən hesablaya bilərik:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Buradan alarıq:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{4,8 \cdot 10^{-11} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{4,8 \cdot 10^{-3}} \\ &= 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/}\ell \end{aligned}$$

Buradan

$$\text{pH} = \lg[\text{H}^+] = 2,0 \cdot 10^{-10} = -(0,3 - 10) = 9,7$$

Deməli, CaCO_3 -in tam çökməsi üçün çökməni qələvi mühitdə (pH 9,7) aparmaq lazımdır. Dediklərimizin doğruluğunu yoxlayaq:

$$\begin{aligned} \frac{K_1}{[\text{H}^+]} &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{və ya} \\ \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{2,0 \cdot 10^{-10}} &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx 2000 \end{aligned}$$

Beləliklə, pH-in bu qiymətində HCO_3^- ionlarının qatılığı təxminən 2000 dəfə H_2CO_3 molekullarının qatılığından artıq olur.

Məsələ 2. Məsələni 1-ci məsələyə analoji həll edək.

Ca^{2+} ionlarını CaC_2O_4 şəklində çökdürək.

Çökdürmənin sonunda çökdürücünün qatılığı $2,5 \cdot 10^{-2} M$ olur. Deməli, $H_2C_2O_4$ molekullarının əmələgəlməsini nəzərə almayaraq yaza bilərik:

$$[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Praktiki olaraq tam çökmə üçün

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{CaC_2O_4}}{[Ca^{2+}]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Deməli,

$$[HC_2O_4^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} - 2,3 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Ona görə

$$[H^+] = \frac{K_2[HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 2,2 \cdot 10^{-2}}{2,3 \cdot 10^{-3}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = -(0,7 - 4) = 3,3$$

Deməli, CaC_2O_4 -in tam çökməsi üçün zəif turş mühit ($pH \geq 3,3$) lazımdır.

Aldığımız nəticəni yoxlayaq:

$$\frac{K_f}{[H^+]} = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-4}} \approx 100$$

Beləliklə, $pH \ 3$ olduqda $HC_2O_4^-$ ionlarının qatılığı $H_2C_2O_4$ molekullarının qatılığından 100 dəfə çoxdur.

Kompleksəmələgəlmənin həllolmaya təsiri. Pərdələmə

Qravimetrik analizdə çox vaxt B_xA_y tipli az həll olan birləşmələrdən istifadə edilir. Belə birləşmənin biri onu təyin edilən, digəri isə çökdürücü olur. Bu ionların bir-birinə qarşılıqlı təsirindən əlavə məhlulda olan kənar ionlarla da müxtəlif kimyəvi reaksiyaya daxil ola bilər və bu da B_xA_y -in həll olmasının dəyişməsinə səbəb ola bilər.

Yuxarıda göstərdik ki, çöküntünün tərkibinə daxil olan anion H^+ -hidrogen ionların ilə çöküntünün qarşılıqlı həllolmasını artır.

Çöküntünün ionlarından biri ilə, ən çox da kationla kompleks əmələgətirən maddələrin məhlul daxil edilməsi də çöküntünün həll olmasını atırır.

Əgər məhlulda belə maddə daxil edildikdə ionların qatılıqları hasili çökdürülən birləşmənin həllolma hasilindən kiçik olduqda, çökdürülən az həll olan birləşmənin çökməsi ya tam olmayacaq, ya da çöküntü məhluldan ayrılı bilməyəcəkdir. Bu, reaksiyanın pərdələnməsinə misaldır.

Kimyəvi reaksiyanın sürətinə və istiqamətinə təsir edən maddələrin iştirakı ilə reaksiyaların dayandırılmasına yaxud qarşısının alınmasına kimyəvi reaksiyaların pərdələnməsi deyilir. Reaksiyaların ləngidilməsi və ya dayandırılması üçün məhlulda əlavə edilən maddələr «pərdələyici agentlər» və ya «pərdələyicilər» adlanır. Çox vaxt çökmə reaksiyalarında iştirak edən ionlarla kompleks əmələgətirən maddələrdən istifadə edilir. Məsələn, Fe^{3+} duzunun məhluluna F^- ionları əlavə edib üzərinə qələvi və ya ammoniyak tökülsə məhluldan Fe^{3+} ionları $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hidratlaşmayacaq, çünki Fe^{3+} ionu davamlı FeF_6^{3-} kompleks anionunu əmələ gətirir. Burada F^- ionları Fe^{3+} ilə OH^- ionları arasında gedən reaksiyanın pərdələyicisi olur. Bəzən «reaksiyanın pərdələyicisi» sözü əvəzinə «ionların pərdələyicisi» ifadəsi işlədilir.

Mühitdə əsas reaksiyaya mane olan ionlar olduqda «pərdələyicidən» vəsfi analizdə də istifadə edilir. Bu ionları kompleks birləşməyə çevirərək, onların qatılığını o qədər azaldırıq ki, daha həmin ion bizi maraqlandıran ionun təyininə mane olmasın. Məsələn, məhlulda Co^{2+} ionlarının ($[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{-2}$) rodanid kompleksi şəklində təyin etmək üçün SCN^- ionları ilə intensiv qırmızı rəngli birləşmə əmələ gətirən Fe^{3+} ionları olmamalıdır.

Məhlulda Fe^{3+} ionu mövcud olduqda, onu davamlı kompleks birləşməyə çevirmək üçün məhlulda NH_4F (və ya NaF) əlavə edilir. Fe^{3+} ionlarının maneçilik təsirinin qarşısını almaq üçün çaxır və ya limon turşusundan istifadə etmək olar.

Beləliklə, vəsfi və miqdarı analizdə bəzi ionların maneçilik təsirini aradan qaldırmaq üçün təyininə pərdələyicilərdən istifadə edilir.

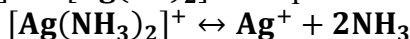
Məhlulda «pərdələyici agent» in daxil edilməsi ilə maneçilik törədən ionun qatılığı o qədər azalır ki, o verilmiş reaktivlə daha çöküntü əmələ gətirmir və nəticədə məhlul süzülür, çöküntü yuyulmur və məqsədə tez nail olunur.

Bəs bu və ya digər ionun pərdələnməsi imkanı nədən asılıdır? Burada iki amil nəzərə alınmalıdır: çökdürülən birləşmənin həll olma hasilı və əmələ gələn kompleksin ionlaşma sabiti.

Ayındır ki, çökdürülən birləşmənin həllolma hasilı nə qədər kiçik olarsa, çökmə prosesi bir o qədər asan gedir. Nəticədə çöküntünün həll olma hasilinə çatmaq üçün bir o qədər də kompleksə keçirilən ionun qatılığını azaltmaq lazımdır.

Digər tərəfdən «pərdələyici» maddənin əlavə edilməsi ilə verilmiş ionun qatılığının azalması əmələgələn kompleksin necə ionlaşması ilə əlaqədardır. Məlumdurki, kompleksin ionlaşması da-vamlılıq sabiti adlanan kəmiyyətin qiyməti ilə xarakterizə oluna bilər. Məsələn, aşağıdakı tənliklə ionlaşan

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ və $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ kompleks ionları üçün



Davamlılıq sabiti bərabərdir:

$$K_{\text{davams}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{davams}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,4 \cdot 10^{-10}$$

Hər iki kompleksin davamsızlıq sabitinin $K_{\text{davamsız}}$ qiymətindən məlum olurki, eyni şəraitdə gümüş duzunun məhluluna kali-sianidin və ammoniyak məhlulu əlavə edilərsə, məhlulda Ag^+ ionlarının qatılığını sianid ionları daha kəskin aşağı salır. Başqa sözlə, KCN-in pərdələyici təsiri ammoniyakda (NH_3) daha güclüdür.

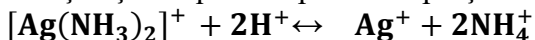
Belə ki, kaliymsianidin KCN əlavə edilməsi ilə AgCl, AgBr, AgI duzları yox, daha az həll olan gümüş sulfid duzu – Ag_2S çökür. Ammoniyak əlavə edildikdə isə AgBr, AgI, Ag_2S çökür, bu duzlardan həll olması daha çox olan AgCl qalır. Baxdığımız amillərdən başqa həllolmaya pərdələyici agentin artıq miqdarının da təsirindən danışmaq lazımdır. Pərdələyici agentin məhlulda qatılığı nə qədər çox

olarsa, kompleksin ionlaşma dərəcəsi və kompleksə keçən ionun qatılığı dahir o qədər aşağı düşər.

Hesablamalar göstərir ki, reaksiya tənliyinə müvafiq miqdarda KCN istifadə etdikdə KI-in təsirindən AgI çöküntüsü əmələ gəlməlidir. Lakin KCN artıq miqdarından istifadə edildikdə Ag^+ ionları pərdələnir.

Nəhayət, pərdələmədə çökdürmə zamanı olduğu kimi məhlulun pH-ın qiyməti böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu, əsasən verilən kompleksin tərkibində H^+ ionları ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilən liqandlar və ya molekullar, ya da ionlar olanda müşahidə edilir. Məsələn, NH_3 molekulları H^+ kationları ilə birləşərək NH_4^+ ionları, eyni zamanda zəif turşuların anionları da, məsələn, sianid, çaxır, limon, dimetilqlit oksit və s. turşularını əmələ gətirir. Bütün bu hallarda H^+ ionlarının qatılığının artması, yəni pH-ın qiyməti aşağı düşdükcə, kompleks dağılır və uyğun olan kationları pərdələmək mümkün olmur. Bu hala vəsfi analizdə tez-tez rast gəlinir.

Məsələn, tərkibində $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ duzu saxlayan, ammonyak məhlulunu turşulaşdırdıqda kompleks ion parçalanır:



Məhlulda Cl^- ionları olduğuna görə AgCl çökür. Məlumdur ki, bu haldan Ag^+ və Cl^- ionlarının təyini üçün istifadə edirlər.

Eyni ilə misin ammonyakla, çaxır turşusu və qliseirnlə tünd mavi rəngli kompleks duzu məhlulunu turşulaşdırsaq, məhlul Cu^{2+} kationlarının açıq mavi rəngi ilə əvəz olunur, bu H^+ ionlarının təsiri ilə kompleksin dağılmasını göstərir.

Deməli, pərdələmə etmək üçün pH-ın qiymətini kifayət qədər böyük olmasını təmin etmək lazımdır. Artıq göstərmişdik ki, çox vaxt və əmək tələb edən çökdürmə metodundansa, prosesi sadələşdirmək üçün analizin gedişinə mane olan ionları pərdələmək daha əhəmiyyətlidir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, kompleksəmələ-gəlmə hadisəsi analizi çətinləşdirə bilər. Bu o vaxt baş verir ki, məsələn, tədqiq edilən məhlulda təyin edilən ion ilə kompleks birləşmə əmələ gətirən maddə və ion olsun. Nəticədə təyin olunan ionun çətinləşsin. Bunlara tərkibində hidrosol və ya karboksil qrupları olan üzvi

maddələr, məsələn, bir çox üzvi turşular (qarışqa, çaxır, limon turşuları və s.), müxtəlif şəkərlər və s. aiddir.

Əgər məhlulda belə maddələr olarsa, onları CO₂ və H₂O-ya qədər oksidləşdirməklə aradan qaldırırlar.

Qravimetrik analizdə kompleks əmələgətirmənin mənfi təsirinə özünü onda göstərir ki, çökdürülən birləşmə çökdürücü ionun artığı ilə kompleks birləşmə əmələ gətirir və bununla da onun həll olması artır. Bəzən bu hal özünü çox kəskin formada göstərir. Məsələn, HgJ₂ çökməsi zamanı çökdürücünün bir qədər artıq miqdarı əlavə olunarsa, bu, çöküntünün həll olmasını artırır.

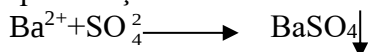
Buna görə də qravimetrik analizdə HgJ₂ tətbiq etmək olmaz.

Əvvəlcə çökdürücünün artıq miqdarının təsirindən əksər çöküntülərin həll olması azalır, sonra minimuma çataraq, kompleks əmələgəlmənin, duz effektinin və digər səbəblərin təsirindən artır.

Çöküntülərin əmələ gəlməsi və onların xassələri

Miqdari analizdə vəsfi analizə nisbətən çökdürmənin optimal şəraitin yaradılması daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Çünki burada maddə itkisinə qətiyyənlə yol vermək olmaz. Ona görə də çöküntünün əmələ gəlməsi və onların xassələrinin üzərində hərtərəfli dayanmaq:

Hər şeydən əvvəl çöküntülərin əmələ gəlməsinə baxaq. Çöküntünün əmələ gəlməsi prosesi çox mürəkkəbdir:



Tənliyə əsasən elə fikirləşmək olarki, barium sulfatın çökməsi üçün məhlulda 2 ion: Ba²⁺ və SO₄²⁻ ionları görüşməlidir. Lakin bu belə deyil. BaSO₄ çöküntü şəklində çökür, lakin iki iondan kristallik qəfəs əmələ gələ bilməz.

Məhlulda bərk fazanın əmələgəlməsi çox mürəkkəbdir.

Çöküntünün əmələ gəlməsində demək olarki, bu həmişə induksiya periodu müşahidə olunmur, məhlulda qarşılıqlı təsirdə olan reagentlərin qarışdırıldığı andan ilk çöküntünün əmələ gəlməsinə qədər keçən vaxt induksiya dövrü adlanır. Müxtəlif maddələr üçün induksiya dövrünün müddəti fərqlənir. Məsələn, BaSO₄-ın çökməsi üçün bu çox böyük AgCl-in çökməsi üçün isə kiçikdir.

İnduksiya dövrü onunla izah olunur ki, çökmə bir neçə mərhələdən keçir. Əvvəlcə ilkin kristallar əmələ gəlir, onların əmələ gəlməsi üçün qarşılıqlı təsirdə olan çoxlu reagent ionları müəyyən nisbətdə görüşməlidirlər. Məhlulda ionların ətrafında su molekulları hidrat təbəqəsi əmələ gətirir. Çöküntü əmələ gələn zaman hidrat təbəqəsi hökmən dağılmalıdır. İlkin kristalların əmələ gəlməsi ayrılma təbəqəsi yarada bilmir. Çöküntünün formalaşmasının bu mərhələsi kolloid sistemlərin mövcudluğuna müvafiqdir. Sonra əmələ gələn ilkin kristallar və onların aqreqatları daha iri hissəciklər əmələ gətirərək çökür.

Kristalın formasını müəyyən edən bu proses iki yolla baş verir: kristal və amorf çöküntünün əmələ gəlməsi.

Birinci halda məhlulda çökdürücü reagentin əlavə edilməsi yeni kristallaşma mərkəzi və yeni aqreqatlar yaratmır. Məhlul bir müddət ifrat doymuş halda qalır. Çökdürücünün hissə-hissə əlavə edilməsi nəticəsində doymuş məhluldan ayrılan maddə əvvəl əmələ gələn ilkin kristalların üzərinə yığılır və yavaş-yavaş artır, sonda kristal şəklində çökür. Bu kristal əvvəlki kristallara nisbətən iri olur. Çöküntünün həll olması çox az olmadıqda, xüsusilə əgər qızdırılaraq və ya reaktiv (məsələn, turşu) əlavə edilərək həll olması artırılmışdırsa, çökmə belə gedir.

Əks halda amorf çöküntülərin alınması baş verir. Belə olduqda çökdürücünün hər dəfə əlavə edilməsi mayədə çox sürətlə çoxlu miqdarda başlanğıc kristallarının alınmasına gətirib çıxarır. Bunlar da öz növbəsində birləşərək iri aqreqatlar şəklində, cazibə qüvvəsinin təsiri ilə qabın dibinə çökürlər. Başqa sözlə, alınmış ilk kolloid məhlulun koagulyasiyası baş verir. Alınmış aqreqatlarda kristallar arasında rabitə zəif olduğundan bu aqreqatlar dağılaraq yenidən kolloid məhlul əmələ gətirə bilirlər. Göründüyü kimi, bu çöküntüləri amorf adlandıрмаq o qədər də düzgün deyil. Onlar kiçik ölçülü kristallardan əmələ gəldiyindən onları «gizli kristallar» adlandırsaq daha düzgün olardı. Həqiqətən amorf çöküntülərdə kristal qəfəsinin olduğunu təcrübədə reagent şüalarının köməyi ilə, bəzən də mikroskopla müəyyən etmək olur.

Alınan çöküntünün forması maddənin fərdi xüsusiyyətindən asılıdır. Məsələn, nisbətən az həll olan maddələr kristal şəklində çö-

kürlər (BaSO_4 , AgCl , PbSO_4 və s.). Lakin çöküntünün forması təkcə maddənin xüsusiyyətlərindən deyil, həm də çökdürülmə şəraitindən asılıdır. Məsələn, duru məhluldan BaSO_4 çökdürülməsi zamanı çöküntü kristal şəklində alınır. Əgər suyun 30-60 % - li spirtə qarışığından BaSO_4 çökdürülsə, onda ya kolloid məhlul ya da amorf çöküntü (spirt BaSO_4 həll olmasını çətinləşdirir) alınır.

Digər tərəfdən sulfidləri pridin (C₅H₅N) iştirakı ilə çökdürəndə onların bəzilərinin kristal halında çöküntüləri alınır. Təcrübə yolu ilə sübut edilmişdir ki, istənilən maddənin həm kristal halda, həm də amorf halda çöküntüsünü almaq olar.

Lakin hansı formada çöküntünün alınması yaradılmış şəra-it-dən asılıdır. Ona görə də fərdi xassələrindən asılı olaraq bəzi maddələr kristallar şəklində çökürlər, bəziləri isə amorf çöküntü əmələ gətirirlər. Analizdə məqsəd çöküntünün mümkün qədər təmiz şəkildə almaqdır ki, sonra onu süzmək və yumaq mümkün olsun.

Deyilənlərdən aydın olur ki, çöküntünün formalaşması zamanı məhlulun doymuşluğu böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Müxtəlif həcmli, eyni qatılıqlı məhlulların qarışdırılması zamanı doymuşluq düzgün olaraq aşağıdakı formulla ifadə olunur:

$$\frac{Q - S}{S}$$

Burada $Q = C/2$ (C – reagentin başlanğıc qatılığı) S – az həll olan maddənin həll olmasını göstərir.

Bu ifadə çox da dəqiq ola bilməz, çünki həllolma sabit kəmiyyət deyil və bildiyimiz kimi, müxtəlif amillərdən, o cümlədən də kristalın səthinin ölçüsündən asılıdır. Lakin bu amorf və kristallik çöküntülərin alındığını başa düşməyə imkan verir. Bu formul əsasında iri kristal, çöküntü alınması üçün şərait yaratmaq olar.

Əgər maddə az həllolandırsa, (S kəmiyyəti kiçikdir) və nisbətən qatı məhluldan çökürsə, (Q yüksəkdir) onda nisbi qatılıq böyük olacaq və bu da ilkin iri kristalların tez ayrılmasına gətirib çıxaracaq və amorf çöküntü alınacaq. Əgər nisbi qatılıq az olarsa, (Q – kiçikdir, S – yüksəkdir) onda çöküntünün formalaşması prosesində ilkin kristallar az yaranacaq ki, bunun nəticəsində məhlulun doymaması üçün şərait yaranır və kristal çöküntü ayrılır.

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, əgər təzə alınmış çöküntünü müəyyən müddət məhlulda saxlasaq, çöküntü bəzi dəyişikliklərə uğrayır ki, buna çöküntünün qocalması deyilir. Amorf və kristallik çöküntülərin çökdürülməsi və qocaldılmasının optimal şəraiti tamamilə fərqlidir.

Kristal çöküntülərin alınma şəraiti və xassələri

Kristal çöküntülərin bir çoxu (məsələn, BaCrO_4 , BaSO_4 , CaC_2O_4 və s.) bəzən o qədər çox kiçik kristallar şəklində ayrılırlar ki, bu hissəciklər də süzgəcin məsamələrindən keçərək alınmış çöküntünün bulanmasına səbəb olur. Ona görə də süzmə əməliyyatı bir neçə dəfə təkrar olunur. Belə halla üzləşməmək üçün elə şərait yaratmaq lazımdır ki, alınan kristallar böyük (iri) ölçülü olsunlar və süzgəcin məsamələrindən keçə bilməsinlər. Belə olduqda həm də kristallar tez çökür, süzmə zamanı süzgəcin məsamələri xırda səthə malik olduğundan kənar maddələri az absorbsiya edir.

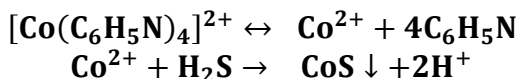
Bəs hansı şəraitdə iri ölçülü kristallar çökür?

Kristal çöküntünün əmələ gəlməsi mexanizminə nəzər salsaq, bu suala cavab tapmaq o qədər də çətin olmaz. Göründüyü kimi, çöküntünün formalaşması zamanı elə şərait lazımdır ki, nisbi doymuşluq mümkün qədər az olsun. $(Q-S)/S$ formulundan görünür ki, əmələ gələn çöküntünün həllolması nə qədər yüksək, çökdürülən maddənin qatılığı nə qədər az olsa, bir o qədər də nisbi doymuşluq az olacaq. Nəticədə ilkin kristalların əmələ gəlməsi bir o qədər azalacaq və iri kristallar alınar. Beləliklə, iri kristallı çöküntü almaq üçün çökdürmə prosesində çöküntünün həllolmasını artırmaq, çökdürülən və çökdürücü ionun qatılığını azaltmaq lazımdır.

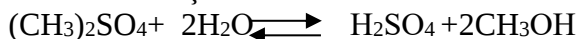
Çöküntünün formalaşması zamanı reaksiyaya girən ionların qatılığını azaltmağın bir sıra üsulları mövcuddur. Ən sadə üsullardan biri çökdürmədən əvvəl məhlulun durulaşdırılması və çökdürücü məhlulun yavaş – damcı-damcı qarışdırmaqla tədqiqlənən məhlul əlavə edilməsidir.

Çökdürülən ionun qatılığının azaldılmasının ən effektiv üsulu onun orta davamlılığa malik kompleks birləşməyə keçirilməsidir.

Bu halda çökdürülən ionun kifayət qədər kiçik qatılığı kompleks birləşmənin məhlulda qismən ionlaşması hesabına baş verir. Çökdürücü ionun əlavə edilməsi zamanı az həllolan maddə əmələ gəldiyinə görə kompleksin ionlaşma tarazlığı yerini dəyişir, lakin çökdürülən ionun qatılığı həmişə az olacaq. Məsələn, əgər Co^{2+} ionunu piridin kompleks birləşməsinə keçirsə, onun nisbi doymuşluğu o qədər az olur ki, həmin məhluldan hidrogen sulfid buraxdıqda kristal şəklində CoS çökür:



Çökdürücünün qatılığının azaldılması üçün reagentlərin əmələ gəlməsi metodundan da istifadə edilir (homogen çökdürmə). Bu halda məhlula çökdürücü yox, elə maddə əlavə edilirki, zəif sürətlə gədən müəyyən reaksiya nəticəsində lazım olan çökdürücü əmələ gəlir. Çökdürücü ionu tədqiq edilən məhlulda tədricən əmələ gəlir və məhlulun nisbi doymuşluğunu aşağı salır. Məsələn, Ba^{2+} ionlarının BaSO_4 şəklində çökdürmək üçün H_2SO_4 -lə yox, dimetilsulfatın köməyi ilə də etmək olar. Dimetilsulfat tədricən hidrolizə uğrayır və məhlula hissə-hissə H_2SO_4 keçir:



Çökmə zamanı çöküntülərin həllolmasını (S) artırmaq üçün adətən ya temperaturu artırır, ya da həll olmanı artıran maddə əlavə edirlər. Çöküntü əmələ gələn kimi həllolmanı azaltmaq lazımdır, yoxsa çökmə tam olmaz.

Beləliklə, kristal çöküntülərin çökməsi üçün aşağıdakı qaydalara əməl etmək lazımdır:

1. Kifayət qədər duru məhlullar və çökdürücünün duru məhlulu ilə çökməni aparmaq lazımdır.

2. Çökdürücünü yavaş-yavaş, damcı-damcı əlavə etmək lazımdır (əsasən çökmənin əvvəlində).

3. Yerli doymuşluq əmələ gəlməsi üçün çökdürücü əlavə etdikdə məhlulu şüşə çubuqla arası kəsilmədən qarışdırmaq lazımdır.

4. Çökməni isti məhlulda aparmaq lazımdır (bəzən çökdürücü də qızdırılır).

5. Məhlul soyuduqdan sonra çöküntünü süzmək lazımdır.

6. Çökmə zamanı çöküntünün həllolmasını artıran maddə əlavə etmək lazımdır.

Məsələn, barium sulfatın çökdürülməsi zamanı məhlula HCl əlavə edilir, nəticədə HSO_4^- ionu əmələ gəlir ki, bu da BaSO_4 həll olmasını artırır. Çökmənin sonunda BaSO_4 artırılmış həllolmanı yenidən çökdürücü artığı əlavə etməklə azaltmaq lazımdır. Bu məqsədlə də Ca^{2+} ionlarında $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ şəklində çökdürülməsi neytral yox, turş məhlulda aparılır. Belə ki, kalsium oksalat nisbətən zəif turşunun az həll olan duzudur. Ona görə onun turş mühitdə həll olması təmiz suya nisbətən daha çoxdur. Bu, çökmə zamanı daha iri kristalların əmələ gəlməsini təmin edir, lakin çökmə tam olmur.

Ca^{2+} ionlarının tam çökməsi üçün çökdürmənin sonunda turşuluğu aşağı salmaq üçün ($\text{pH} \geq 3,3$) məhlula damcı-damcı NH_4OH əlavə edilməlidir. Turşunun neytrallaşması ilə CaC_2O_4 -ün həll olması tədricən azalır və onun yeni miqdarları da çöküntüyə keçir. Qələvi və neytral məhluldan alınan çöküntüyə nisbətən (onlar süzgəc kağızının məsamələrindən asanlıqla keçir) turş mühitdə əmələ gələn $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çöküntüsü yaxşı süzülür.

Kristallıq çöküntü alınan zaman bir çox hallarda çökdürücü əlavə etdikdən sonra çöküntünün ayrılması üçün bir neçə saat (çox vaxt bir gün) keçməlidir.

Kiçik və böyük kristal hissəciklərindən ibarət məhlullarda diffuziya prosesi otaq temperaturunda çox yavaş gedir. Temperaturun artması diffuziya prosesini sürətləndirir, eyni zamanda həllolmanı da sürətləndirir və çöküntünün əmələgəlməsini tezləşdirir. Qarışdırma da məhlullara elə təsir edir. Ona görə də göstərilən prosesləri – çöküntü ilə olan isti yerdə aparmaq (məsələn, qaynar su hamamında) əlverişlidir.

Yuxarıda dediklərimizdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, kristal çöküntülərin alınma şəraiti onların xassələrinə təsir edir: çöküntü hissəcikləri daha iri olur.

Amorf çöküntülərin əmələ gəlməsi və xassələri

Amorf çöküntülər çökmə zamanı ilk əmələ gələn kolloid məhlullarda koagulyasiya nəticəsində yaranır və yenidən məhlula keçə

bilər. Buradan aydın olurki, elə şərait yaratmaq lazımdırki, kolloid məhlulların koaqulyasiyası baş versin.

Məlumdurki, kolloid hissəciklərin bir-birinə birləşməsinə mane olan amillər biri məhlulda bir-birini itələyən eyni yüklü hissəciklərin olmasıdır.

Məhlulda ionların adsorbsiya nəticəsində yaranan bu yüklər əks işarəli ionların köməyi ilə neytrallaşdırıla bilər. Bunun nəticəsində kolloid məhlulda koaqulyasiya prosesi hər hansı bir elektrolitin əlavə edilməsi nəticəsində baş verə bilər.

Hissəciklər üzərində adsorbsiya olunan əks yüklü ionları kolloid hissəciklərin yükünü neytrallaşdırır və beləliklə onların bir-birinə bitişməsinə imkan yaradır.

Koagulyasiya edən elektrolitlərin qatılığı kolloid hissəciklərin yükünə əks yüklü ionların valentliyi aşağı düşdükcə artır. Belə ki, mənfi yüklü As_2S_3 zolunun hissəcikləri kationların adsorbsiyası ilə baş verir. Hansı ki, koagulyasiya edən ionların qatılığı Al^{3+} , Ba^{2+} , K^+ ionları üçün 1:20:1000 nisbətində olur.

Başqa bir amil solvatlaşmış kolloid hissəciklərin davamlı kolloid sistem əmələ gətirməsidir, yəni onların həlledici molekullarını adsorbsiya etməsidir. Bunun nəticəsində solvat örtüklə örtülmüş kolloid hissəciklər birləşmələrin bir-birinə istənilən qədər yaxın gələ bilməsinə mane olurlar. Ona görə də solvatlaşmaya meylli maddələrin koagulyasiyanı təmin etmək üçün hissəcikləri yüksüzləşdir-mək kifayət deyil. Həm də onların solvat örtüyünü dağıtmaq lazımdır, solvat örtüyü, həm də yüksək qatılığa malik elektrolit əlavə etməklə dağıtmaq olar.

Yüksək qatılıqlı elektrolit ionları solvatlaşaraq kolloid hissəciklərdən həlledici molekullarını götürür və həmin hissəciklərin yükünü neytrallaşdırır. Bu prosesin getməsi nəticəsində zolun koagulyasiyası baş verir. Bu hadisə duzlaşdırma adlanır.

Koagulyasiyaya təkcə elektrolit əlavə etməklə deyil, məhlulun temperaturunu artırmaqla da nail olmaq olar. O, adsorbsiyanı azaldır, hissəciklərin solvat örtüyünü dağıdır.

Müxtəlif elektrik yüklərinə malik kolloid hissəciklər məhlulda görüşəndə də koagulyasiya baş verə bilər. Məsələn, mənfi yüklü sili kat turşusu zolu ilə müsbət yüklü jelatin zolu qarışdırdıqda koagulyasiya baş verir.

yasiya baş verir. Bu üsul müxtəlif obyektlərdə SiO_2 -ün təyini üçün böyük müvəffəqiyyətlə tətbiq edilir. Beləliklə, amorf çöküntünün çökdürülməsi üçün:

a) isti məhluldan; b) hər hansı uyğun koagulyasiyaedici elektrolitdən istifadə etmək.

Koagulyasiya edici kimi ya müxtəlif ammonium duzları, ya da turşular götürürlər. Lakin bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, onların artığı çöküntünün həllolmasını artırmasın və çirkləndirməsin. Amorf çöküntülərin xassələri xüsusən də onların sıxlıqları, çökmə sürəti çökdürmə zamanı məhlulun qatılığından asılıdır.

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kimi çöküntüləri duru məhlullardan çökdürən zaman onlar həlməşik olduğundan qabın dibinə yavaş çökür, böyük səthə malik olduğuna görə kənar maddələri güclü adsorbsiya edir.

Əksinə, belə çöküntülər qatı məhlullardan daha sıx və kiçik səthə malik şəkildə alınır və kənar qarışıqlardan yaxşı yuyulur.

Ona görə də belə çöküntüləri qatı məhlullardan qatı çökdürücü məhlulu ilə çökdürürlər.

Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, çöküntünün ümumi səthinin kiçilməsi ilə adsorbsiya azalır və bunun nəticəsində adsorbsiya olunan ionların qatılığı məhlulda artır.

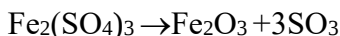
Adsorbsiyanın güclənməsindən qaçmaq üçün çökdürülmə qurtaran kimi məhlula təxminən 100 ml isti su əlavə edilir və qarışdırılır. Bu zaman adsorbsiya tarazlığı pozulur və adsorbsiya olunan ionların bir hissəsi yenidən çöküntünün səthindən məhlula keçir.

Amorf çöküntülər alındıqdan sonra onları ana məhlul altında saxlamır və dərhal süzülür. Amorf çöküntüləri ana məhlul altında uzun müddət saxladıqda, xüsusi ilə də qızdırılmaqla onlarda rentgen üsulu ilə müəyyən edilə bilən gizli kristallik quruluş yaranır. Lakin amorf çöküntülərin gizli kristallik quruluşa keçməsi həddindən artıq yavaş baş verir. Ona görə də həlməşik görkəmini saxlayır və səthinin sahəsinin azalması praktik müşahidə olunmur.

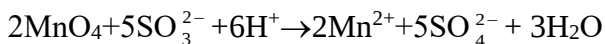
Bir çox hallarda çöküntü digər, daha az həll olan modifikasiya-ya keçir. Ona görə amorf çöküntüləri ana məhlulla birlikdə saxlamaq zərərliyə. Yuxarıda deyildiyi kimi onları tez bir zamanda süzməklə ana məhluldan ayırmaq lazımdır.

Qoşa çökmə

Çökdürülən çöküntü analiz prosesində məhluldan müxtəlif qarışıqları özü ilə çıxarır. Məsələn, tərkibində BaCl_2 və FeCl_3 olan məhlul H_2SO_4 ilə təsir etdikdə lakin BaSO_4 çökəcəyi gözlənilir, çünki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ suda həll olur. Həqiqətdə isə $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ da qismən də olsa çökür. Buna əmin olmaq üçün alınmış çöküntünü süzüb, yuyub, sonra isə közərtmək olar. Bu zaman çöküntü BaSO_4 -a xas olan, təmiz ağ rəngə yox, nisbətən qonur rəngə çalır, bu da $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -in közərtmə zamanı parçalanmasından alınan bərk Fe_2O_3 -in təsirindəndir.



Çökmə zamanı həll olan maddələrin məhlulda qalmaq əvəzinə çöküntü ilə çöküb onu çirkləndirməsinə **qoşa çökmə** deyilir. Bunu aşağıdakı təcrübədə də müşahidə etmək olar. BaCl_2 və KMnO_4 məhullarının qarışığına az-az sulfat turşusu əlavə edib, (qüvvətli turş reaksiyaya qədər) sonra məhlula Na_2SO_3 əlavə etsək, məhlulda qalan kalium-permanqanatı reduksiya edir və reaksiya aşağıdakı tənlikdə ifadə olunur:



Bu zaman məhlul rəngsizləşsə də, çöküntü bənövşəyi rəngdə qalır ki, bu da BaSO_4 -la birlikdə KMnO_4 -in qoşa çökməsi ilə əlaqədardır. Verilmiş şəraitdə həll olan birləşmələrin qoşa çökməsi nəticəsində çöküntülərin çirklənməsi kimyəvi çökdürmə hesabına çirklənmənin və az həll olan birləşmələr ilə çöküntünün çirkləndirməsi baş verən sonrakı çökdürmə adlandırılan çirkləndirmələri fərqləndirmək lazımdır. Məsələn, əgər Al^{3+} və Fe^{3+} ionları olan məhlula ammonyak əlavə edilərsə, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilə yanaşı hökmən $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöküntüsü də çökəcəkdir. Belə ki, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ həllolma hasili artmış olur. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ionları olmadan da dəmir ionları hidroksid şəklində çökə bildiyinə görə bu hadisəyə qoşa çökmə kimi baxmaq olmaz. Bu hadisəni qoşa çökmə o zaman adlandırmaq olardı ki, çökdürülən ion iştirak etmədikdə, çökdürücünün təsirindən qoşa çökən az həll olan birləşmə çökməsin. Bu kənar ionların çox az qatılığı olan zaman baş verir.

H_2SO_4 mühitində BaSO_4 ilə birlikdə RaSO_4 da çökür. RaSO_4 həllolmasının çox aşağı olmasına baxmayaraq Ba^{2+} ionları məhlulda olmadıqda, Ra^{2+} ionlarının H_2SO_4 mühitində çökür. Bax bu hadisəni qoşaçökmə adlandırmaq olar.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ və $\text{Co}(\text{OH})_2$ hidroksidlərinin NH_4OH -in artıqlığında $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ və $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ kompleks ionları əmələ gətirərək məhlulda həll olmalı olduğu halda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ilə birgə qismən çökürlər. Bu hadisəyə də qoşaçökmə kimi baxmaq olar.

Sonrakı çökdürmə zamanı təmiz halda ayrılırlar, kənar çirkləndiricilər isə çöküntü artıq formalaşdığından sonra yavaş çökür. Ona görə də çöküntü az həll olan maddələrlə çirklənir. Məsələn, Mg^{2+} ionları olduqda Ca^{2+} ionlarını ammonium-oksalatla çökdürdükdə $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çökür, lakin maqnezium oksalat məhlulda qalır. Əgər kalsium oksalat çöküntüsünü birmüddə tana məhlul altında saxlasaq, yavaş-yavaş məhluldan ayrılan maqnezium-oksalat onu çirkləndirir. Bu ona görə baş verir ki, çöküntü səthində adsorbsiya qüvvəsinin təsiri ilə $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionlarının qatılığı və maqnezium oksalatın həllolma hasili artır.

Az həll olan maddələrin qoşaçökməsi və sonrakı çökmə hesabına çöküntülərin çirklənməsini aradan qaldırmaq üçün işə və iş metoduna düzgün əməl etmək lazımdır.

Qoşa çökmə analitik kimyada çox böyük rol oynayır. Hər şeydən əvvəl bu qravimetrik təyində xətlərin əsas mənbəyidir. Ona görə də analitiklər kənar qarışıqların çökdürücülərin qoşa çökməsini azaltmaq üçün ölçü götürürlər.

Eyni zamanda qoşaçökmə analizdə müsbət rol oynaya bilər.

Analitik təcrübədə təyin edilən komponentin qatılığı bəzən o qədər kiçik olur ki, onu çökdürmək mümkün olmur. Ona görə də onu – yəni təyin edilən mikrokomponenti hansısa uyğun daşıyıcı ilə çökdürürlər. Məsələn, suyun analizində orada qurğuşunun olmasını təyin etmək böyük əhəmiyyət kəsb edir. Lakin suda Pb^{2+} ionlarının qatılığı o qədər azdır ki, hətta qurğuşunun az həll olan birləşmələrindən olan PbS şəklində onu çökdürmək olmur.

Ona görə də Pb^{2+} ionlarının çökməsini təmin etmək üçün onun məhlulda qatılığını bir neçə dəfə artırmaq lazımdır. Bunu 10 l suyu

100 ml-ə qədər buxarlandırmaqla əldə etmək olar, lakin proses həm vaxt, həm də enerji itkisinə səbəb olur. Eyni zamanda bu təkcə təyin edilən ionun deyil, suda olan digər ionların qatılığının da artmasına səbəb olur. Nəticədə də, növbəti analizlərin aparılması bir çox hallarda çətinləşir. Ona görə də mikro komponentləri uyğun kollektorla birgə çökdürməklə qatılaşıdırmaq daha münasibdir. Bu halda tədqiq olunan suya əlavə edilən Na_2CO_3 təsirindən əmələ gələn CaCO_3 ən yaxşı kollektor ola bilər. Bu halda CaCO_3 –la suda olan bütün Pb^{2+} ionların praktiki olaraq hamısı çökür. Əgər əmələ gələn çöküntünü ayırıb üzərinə az miqdarda HCl və ya CH_3COOH əlavə etsək, alınan məhlulda Pb^{2+} ionlarının qatılığı ilkin məhluldan bir neçə dəfə çox olur.

Bu məhlulda Pb^{2+} ionlarını təyin etməkdə daha çətin olmur.

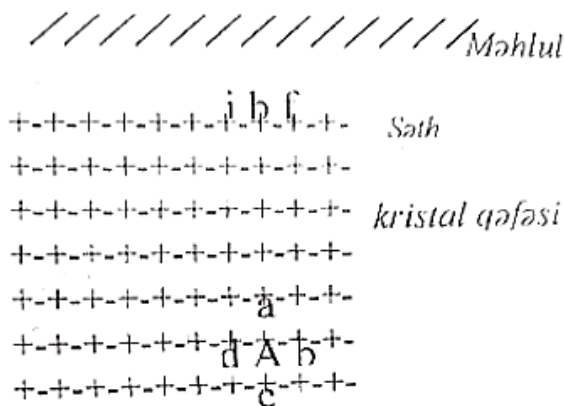
Mikrokomponentlərin kollektor ilə birgə çökməsi üsulu qatılaşıdırma metodunda tez-tez istifadə edilir. Məsələn, kollektor ilə birgə çökdürmə əsasən səpələnmiş və nadir elementlərin kimyasında onun əhəmiyyəti böyükdür.

Qoşaçökmə dən başqa məqsədlər üçün də, məsələn, həssaslığın artırılması, analize mane olan maddələrin ayrılması, çökmə şəraitinin yaxşılaşdırılması, spesifik reaksiyaların aparılması üçün istifadə edilir. Qoşaçökmənin bir neçə tipi vardır. Analitik kimya nöqtəyindən baxaraq bunları 3 qrupa bölmək olar: adsorbsiya, okklyuziya, izomorfizm.

Adsorbsiya

Adsorbsiya zamanı çikrəndirici maddələr adsorbent adlanan bərk fazanın üzərində qalır. Analitik kimya da əsasən həll olmuş maddələrin məhlullardan adsorbsiyası böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məhluldan həll olan maddələrin adsorbsiya olunmasının analitik kimya üçün böyük əhəmiyyətini XVIII əsrin sonlarında **T.E. Lovis** kəşf etmişdir. Adsorbsiya onunla izah olunur ki, bərk fazanın səthində yerləşən ionlar və ya molekullar onun daxilində olan hissəciklərə nisbətən başqa şəraitdə olur. Eyni zamanda bu hissəciklər bütün istiqamətlərdə qonşu hissəciklərlə əlaqədərdir və onlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi tarazlaşır. Lakin bərk fazanın səthində yerləşən hissə-

ciklərdə daxilə yönəlmiş və səthin öz üzərində olan qonşu hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi tarazlaşır. Ona görə səthdə sərbəst qüvvə sahəsi yaranır və bu hissəciklər həll olan maddənin ion və molekullarını özünə cəzb edir. Kristallik çöküntülər misalında bunu izah etmək daha asandır. Belə ki, kristalın kəsiyinə baxsaq görürük ki, müsbət və ya mənfi hissəciklər növbələşibdir (şəkil 1). Kristalın daxilində yerləşən müsbət yüklü aionu altı mənfi yüklü (a, b, c, d) və qonşu səthdə olan iki ion ilə əhatə olunaraq elektrostatik tarazlıqdadır. Əksinə, müsbət yüklü B hissəciyi 5 mənfi yükün cazibəsinə məruz qalıb (e, a, f və 2 qonşu səthdəki ionlar), yəni o, müsbət yük artığına malikdir və bunun hesabına mənfi yüklü ionları məhluldan özünə cəzb edə bilər. Deyilənlər həm də, mənfi yüklü hissəciklərə aiddir, onlar da məhluldan kationları cəzb edə bilər. Beləliklə, əks halda məhlul və çöküntünün səthi müxtəlif yükə malik olardı. Bu isə məhlulun elektroneytrallığı ilə əlaqədar mümkün deyil.



Şəkil 1. Kristalın kəsiyi

Adsorbsiya dönən prosesdir. Onunla eyni vaxtda adsorbsiya-ya ya əks olan desorbsiya prosesi baş verir, yəni adsorbsiya olunan ionlar və molekullar adsorbentin səthindən məhlula keçir. Müəyyən vaxtdan sonra adsorbentin səthində adsorbsiya tarazlığı adlanan dinamik tarazlıq yaranır.

Adsorbsiya tarazlığı müxtəlif amillərdən asılıdır. Bunlardan aşağıdakılar üzərində dayanacaq.

Absorbentin səthinin sahəsinin təsiri. Maddə və ya ionların adsorbent səthində adsorbsiya adsorbentin ümumi səthinin sahəsi ilə düz mütənasibdir. Analiz nəticəsində adsorbsiya ən çox amorf çöküntünün alınması zamanı baş verir. Çünki buzaman çoxlu sayda kiçik ölçülü ilkin hissəciklər birləşərək iriləşir və çox böyük ümumi səth əmələ gəlir. Kristallik və xüsusi ilə də iri kris-tallik çöküntülərin çökdürülməsi zamanı səthin sahəsi kiçik olduğu üçün adsorbsiya elə əhəmiyyət kəsb etmir.

Qatılığın təsiri. Bu və ya digər molekul və ionların məhlulda qatılığı artdıqca adsorbsiyası yüksəlir. Adsorbsiya qatılıqla düz mütənasib deyildir.

Adsorbsiyanın izoterminə görə aşağıdakıları müəyyən etmək olar:

- 1) məhlulda maddənin qatılığı artdıqca adsorbsiya zəifləyir;
- 2) məhlulda maddənin qatılığın artması ilə adsorbsiya olunan maddənin mütləq miqdarı yüksəlir;
- 3) məhlulda maddənin qatılığının artması ilə adsorbsiya olunan maddə miqdarı maksimuma çatmağa çalışır.

Temperaturun təsiri. Adsorbsiya ekzotermik proses olduğundan temperaturun azalması onun getməsinə şərait yaradır. Temperaturun artırılması desorbsiyaya səbəb olur, nəticədə adsorbsiya olunmuş maddənin miqdarı azalır.

Adsorbsiya olunan ionların təbiətinin təsiri. Adsorbsiya prosesi aydın ifadə olunan seçmə ilə xarakterizə olunur. Beləliklə eyni şəraitdə adsorbent hansısa ion və ya maddəni digərinə nisbətən daha yaxşı adsorbsiya edir. Beləliklə, məhluldan ionları n adsorbsiya edilməsinin bir sıra qaydalarını vermək olar. İlk növbədə çöküntü məhluldan o ionları adsorbsiya edir ki, onlar onun kristal qəfəsini təşkil edirlər. Çünki kristal qəfəsi təşkil edən mənfi və müsbət yüklü ionlar arasında cazibə qüvvəsi çox böyükdür.

Belə ki, BaSO_4 çöküntüsü əvvəlcə məhlulda artıq miqdarda olan öz ionlarını, yəni Ba^{+2} və SO_4^{-2} ionların adsorbsiya edir. Məhluldan kristal qəfəsin tərkibinə daxil olan kationlar (ya anionlar) adsorbsiya olunursa, eyni zamanda məhluldan ekvivalent miqdarda anionlar (və ya kationlar) da adsorbsiya olunmalıdırlar.

Əks ionlar məhluldan aşağıdakı qaydayla uyğun adsorbsiya olunurlar:

1) Məhlulda olan eyni qatılıqlı ionlardan əsasən daha böyük yüklü ionlar adsorbsiya olunurlar.

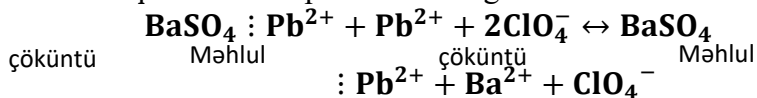
2) Eyni yüklü ionlardan məhlulda qatılığı çox olan adsorbsiya olunur.

3) Eyniyüklü, eyni qatılıqlı ionlardan kristal qəfəsin ionları tərəfindən daha güclü cəzb olunan adsorbsiya olunur (**Panet-Fayans - Han qaydası**).

Qəfəsin ionları ilə az həll olan və ya az ionlaşan birləşmə əmələgətirən, həmçinin qəfəsin ionlarının təsiri ilə güclü deformasiya olunan ionlar kənar ionlar daha güclü cəzb olunurlar. Məsələn, əgər tərkibində CH_3COO^- ionları olan AgNO_3 məhluluna KI əlavə edib, AgI maddəsini çökdürsək AgI çöküntüsü AgNO_3 deyil, CH_3COOAg adsorbsiya edəcək, çünki CH_3COOAg duzu AgNO_3 duzuna nisbətən suda az həll olandır.

Adsorbsiya hadisəsini araşdırarkən bir şeyi də nəzərə almaq lazımdır. Eyni yüklü kənar ionlara malik məhlulda çöküntü təmasda olduqda, çöküntü tərəfindən adsorbsiya olunan eyni yüklü ionlar arasında mübadilə baş verir.

Mübadilə adsorbsiya prosesini aşağıdakı misalda izah etmək olar: əgər BaSO_4 çöküntüsünü çox duru qurğuşun-perxlorat məhlulu ilə qarışdırıb çalxalasaq, çöküntü ilə məhlul arasında yaranan dinamik tarazılıq nəticəsində proses bu cür gedəcək:



Beləliklə, məhlula keçən Ba^{+2} ionlarının bir hissəsi çöküntü səthində Pb^{2+} ionlarını əvəz edir.

Okklyuziya

Okklyuziya zamanı çirkləndirici maddə çöküntü hissəciklərinin içərisində olur. Okklyuziya edilmiş maddələr çöküntünün kristal qəfəsinin qurulmasında iştirak etmirlər. Lakin bəzi ədəbiyyatlarda qarışıq kristal qəfəslərin əmələ gəlməsi (izomorfizm) okklyuziyanın xüsusi halı kim göstərilir.

Beləliklə, okklyuziya adsorbsiyadan onunla fərqlənir ki, qoşa çökmüş qarışıqlar maddənin səthində deyil, çöküntü hissəciklərinin daxilində yerləşir. Okkuluziya adsorbsiyadan aşağıdakılarla fərqlənir:

Okkulyuziya kristallaşma prosesində qarışıqların tutulması ilə, adsorbsiya isə kristallaşma prosesində çöküntü və qoşaçökən qarışıqlar arasında kimyəvi birləşməsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Adətən real şəkildə alınan kristallar “ideal” olmur, yəni düzgün – həqiqi kristal qəfəsi əmələ gətirmirlər. Onlarda ana məhlul ilə dolan xırda çatlar, boşluqlar olur. Bundan başqa xırda kristallar yapı-saraq ana məhlulun bir hissəsini özündə birləşdirirlər.

Kristallaşma nə qədər sürətlə gedərsə, kənar qarışıqlarında mexaniki tutulması bir o qədər sürətlə baş verir. Çünki sürətli kristallaşma zamanı ionlar düzgün kristal qəfəsi əmələ gətirə bilmirlər, daha doğrusu, çətdirmirlər.

Kimyəvi analiz şəraitində çöküntü məhlula hazır şəkildə əlavə edilmir, çökdürücünün əlavə edilməsinə uyğun olaraq əmələ gəlir. Bu zaman əvvəlcə xırda rüşeym kristalları yaranır, yeni qatların əmələ gəlməsi hesabına getdikcə onlar böyüyürlər və səthləri daim təzələnilir. Alınan hər yeni səth məhluldan müxtəlif qarışıqları adsorbsiya edir. Kristal böyüdükcə bu qarışıqlar kristal qəfəsin ionları tərəfindən sıxışdırılaraq çıxarılır. Lakin bu çıxarılma adətən kifayət qədər olmur. Beləliklə, bu halda okklyuziyanın baş vermə səbəbi çöküntünün formalaşması prosesində maddənin adsorbsiya olunmasıdır. Bu halda da adsorbsiya üçün qeyd olunan qaydalar gözlənilməlidir. Məsələn, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çöküntüsü $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ maddəsinə nisbətən $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ maddəsini okkulyuzə edir. Çünki natrium-oksalatın həll olması kalium-oksalata nisbətən daha azdır.

Adsorbsiyada olduğu kimi okklyuziyaya da əmələ gələn birləşmələrin ionlaşma dərəcəsi və həll olması böyük təsir edir.

Okklyuziya zamanı məhlulların əlavə olunma ardıcılığı da böyük əhəmiyyət kəsb edir. Tutaq ki, biz BaCl_2 məhluluna damcılarla H_2SO_4 məhlulu əlavə edərək BaSO_4 çöküntüsü alırıq. Bu zaman çöküntü kristallarının böyüməsi mərkəzdə çöküntü tərəfindən adsorbsiya olunan Ba^{2+} ionlarının artıqlığı şəraitində baş verir. Ba^{2+} ionlarının yükünün hesabına çöküntü müsbət yüklənəcəkdir. Bunun

nəticəsində əks ionlar olaraq Cl^- anionları tutulacaqdır. Yenidən çökdürücü əlavə edildikdə əks ionlar daha çox adsorbsiya olunan çöküntüyə məxsus SO_4^{2-} ionlar tərəfindən sıxışdırılır. Lakin sıxışdırılma tam olmur. Çöküntü ilə birlikdə Cl^- anionları da okklyuziya olunur. Başqa sözlə, biz təmiz BaSO_4 çöküntüsü yox, onun az miqdar qarışığını alırıq.

Əgər Cl^- anionları əvəzinə məhlulda başqa anionlar olsaydı, məsələn, Br^- , I^- və s. onda bunlar okklyuziya olunardı. Bu zaman həll olması az olan barium duzunun okklyuziyası daha miqdarda olacaqdır.

Əksinə, məhlulda olan kənar kationlar baxılan şəraitdə çökdürmə zamanı BaSO_4 ilə az okklyuziya olunacaqdır.

Çökdürmə əksinə aparılsa, yəni BaCl_2 məhlulunu damcılarla bu H_2SO_4 məhluluna əlavə etsək, BaSO_4 kristalları SO_4^{2-} ionlarının artıqlığı şəraitində alınacaqdır. Anionları adsorbsiya edərək kristallar mənfi yüklənirlər və ona görə də əks yüklü ionları bu şəraitdə H^+ ionlarını özlərinə tərəf cəzb edirlər. Deməli, okklyuziya zamanı H_2SO_4 qarışığı olan və ya hər hansı bir sulfat qarışıqlı K_2SO_4 , Na_2SO_4 çöküntüsü alınır.

Buradan aşağıdakı qanunauyğunluq müəyyən olunur: *əgər çökdürmə zamanı məhlulda çöküntünün tərkibinə daxil olan anionlar artıq olarsa, onda əsasən kənar kationların, və əksinə məhlulda eyni adlı kationlar artıq olduqda kənar anionların okklyuziyası baş verir.*

Ona görə də okklyuziya nəticəsində çöküntü kənar kation və anionlarla çirklənmiş olur, lakin onların miqdarı məhlulların bir-birinin üzərinə əlavə olunması ardıcılığından asılı olaraq dəyişir. Məsələn, Ba^{2+} ionlarının artıqlığı şəraitində BaSO_4 çöküntüsünün əmələ gəlməsi zamanı 100 mol BaSO_4 -a 1,58 q-ekv. Cl^- , yalnız SO_4^{2-} ionlarının artıqlığı şəraitində cəmi 0,13 q-ekv. Cl^- ionları okklyuziya olunur.

Deyilənlərdən aydın olur ki, kənar kationların okklyuziyasını zəiflətmək üçün çökməni elə şəraitdə aparmaq lazımdır ki, mühitdə çöküntünün öz kationları artıqlıq təşkil etsin.

Əksinə, kənar anionlardan təmiz çöküntü almaq lazım olsa, onda elə mühitdə çökdürülmə aparılmalıdır ki, həmin şəraitdə çökən maddə anionları artıqlıq təşkil etsin.

Okklyuziya prosesinə həmçinin çökdürücünün məhlula əlavə edilmə sürəti də təsir edir.

Məlumdur ki, çökdürücünü yavaş-yavaş əlavə etdikdə daha təmiz çöküntü alınır. Bu, ondan asılı ola bilər ki, yavaş-yavaş çökdürmə prosesində kiçik səthə malik daha iri kristallar alınır.

Qeyd edilənlərdən aydın olur ki, qoşa çökmə əsasən çöküntünün formalaşması zamanı baş verir.

Qarışıq kristalların alınması. İzomorfizm

Qoşa çökmə prosesində izomorfizmdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Qarışıq kristal qəfəsləri əmələ gətirən maddələrə izomorflar deyilir. İzomorf maddələrə müxtəlif zəylər misal ola bilər. Əgər rəngsiz $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ilə bənövşəyi rəngli $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zəyini qarışdırıb suda həll etsək, nəticədə qarışıq kristallar alınır. Məhlulda $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ qatılığı çox olduqca alınan qarışıq daha bənövşəyi olur. İzomorf birləşmələr adətən eyni formalı kristallar əmələ gətirirlər.

İzomorfizm hadisəsini aşağıdakı kimi izah etmək olar. Eyni koordinasiya ədədə və yaxın radiusa malik ionlar kristal qəfəsdə onun davamlılığına təsir etmədən bir-birini əvəz edə bilərlər. Məsə-

lən, Ra^{2+} ionunun radiusu ($1,52 \text{ Å}$). Ba^{2+} ionunun radiusu ($1,43 \text{ Å}$)-a yaxın olduğundan RaSO_4 və BaSO_4 izomorfduurlar. Ona görə də hətta çox cüzi miqdar Ra^{2+} ionları olan məhlulda BaSO_4 çökdürülsə, Ba^{2+} ionları ilə yanaşı Ra^{2+} ionları da kristalın əmələ gəlməsinə də iştirak edəçəklər. Lakin Ba^{2+} ionlarına nisbətən Ca^{2+} ionlarının radiusu ($1,06$

Å) çox kiçikdir. Ona görə də Ba^{2+} ionlarından fərqli olaraq Ca^{2+} ionları Ra^{2+} ionları ilə eyni kristal qəfəsin tərkibinə daxil ola bilmirlər.

Izomorfizmin baş vermə prosesi və əhəmiyyəti ilk dəfə olaraq **V.Q. Xlopin (1924)**, ardınca **O.Qan (1926)** tərəfindən müəyyən edilmişdir.

Qoşa çökmənin azaldılması

Çöküntünün tərkibində yad qarışıqların olması onların dəqiq formulunu verməyə və analizin dəqiqliyinə mane olur. Qravimetrik analizdə xətlərin mühüm mənbəyi kimi qoşaçökmə göstərilir. Ona görə analizin dəqiqliyinə təsir etməsinə deyərək qoşaçökməni azaltmaq lazımdır. Qoşa çökməni azaltmaq üçün hər şeydən əvvəl səmərəli analiz gedişi seçmək lazımdır.

Əgər hər hansı mikro komponenti təyin etmək lazım gəlsə, onda əvvəlcə əsas komponenti çökdürmək lazım deyil. Əsas komponentin miqdarı çox olduğundan o daha iri həcmli çöküntü əmələ gətirəcək və mikrokomponentin xeyli hissəsinin qoşaçökməsinə səbəb olacaqdır. Ona görə əvvəlcə analizə mane olacaq makrokomponenti çökdürmək lazımdır. Sonra əlverişli çökdürücü seçilməlidir. Təcrübə göstərir ki, üzvi çökdürücü tətbiq edildikdə qoşa çökmə qeyri-üzvi çökdürücülərə nisbətən daha az müşahidə olunur. Həmçinin yad qarışıqların qoşaçökməsinə azaltmaq üçün elə çökdürmə şəraiti yaratmaq lazımdır ki, iri kristallı çöküntülər alınsın.

Qeyd edildiyi kimi, çökdürmə şəraiti qoşaçökməyə güclü təsir edir.

Çöküntü kristallarının bulanıq ana məhlulda saxlanması müsbət rol oynayır, çünki bu zaman çöküntünün səthi kiçilir, adsorbsiya prosesi zəifləyir və kiçik kristallar (okkulyuziya azalır) həll olurlar. Qoşaçökmə ionların təbiətindən də asılı olduğu üçün bəzən ionların biri digərini əvəz edilməsi ilə də qoşa çökməni ki-fayət qədər azaltmaq olar. Əgər Fe^{3+} ionlarının olduğu şəraitdə Ba^{2+} ionlarının çökdürülməsi lazım gələrsə, onda əvvəlcədən onları Fe^{2+} ionlarına qədər reduksiya etmək lazımdır. Çünki onlar BaSO_4 -la birlikdə çox zəif çökürlər.

Adsorbsiya olunmuş qarışıqlardan və ana məhlul qalığının çöküntünü təmizləmək üçün alınmış çöküntünü yaxşıca yumaq lazımdır. Lakin bu zaman çöküntünün içərisinə əlavə olunmuş qarışıqları ayırmaq olmur. Bu izomorfik kristallarda da belə olur.

Yumaqla çöküntünü təmizləmək mümkün olmadıqda yenidən çökdürmə yolu ilə çöküntü təmizlənir.

Məlumdur ki, Ca^{2+} ionlarını qravimetrik analizdə kalsium-oksalat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ şəklində çökdürlər. Əgər məhlulda Mg^{+2} ionları olarsa, onda çöküntü qoşaçökmə nəticəsində MgC_2O_4 qarışığı ilə çirklənmiş olur. Bu qarışıqdan çöküntünü ayırmaq üçün çöküntü süzülür, yuyulur və xlorid turşusunda həll edilir. Bu zaman Mg^{+2} ionlarının qatılığı az olan məhlul alınır. Əgər turşunu neytrallaşdırıb CaC_2O_4 çökdürülməsini təkrar aparsaq, onda əvvəlkinə nisbətən Mg^{+2} ionlarının qatılığı çox az olacaq. Ona görə də CaC_2O_4 çöküntüsü praktiki olaraq təmiz alınacaq, tərkibində MgC_2O_4 olmayacaq. Bu üsulla çox vaxt təmiz çöküntülər alırlar.

Əgər qoşaçökməni kifayət qədər azaltmaq və ya kənar qarışıqları tam ayırmaq mümkün olursa, bu zaman analizin sonunda bu qarışıqlar təyin edilir və analizin nəticəsinə müvafiq düzəlişlər edilir.

Maddənin analiz üçün hazırlanması və orta nümunənin götürülməsi

Analizə başlamazdan əvvəl tədqiq ediləcək maddəni analiz üçün hazırlamaq vacibdir. Belə ki, analiz ediləcək maddəni kimyəvi qarışıqlardan təmizləyirlər. Maddələri təmizləmək üçün laboratoriya şəraitində kristallaşdırma, sublimsiya və distillə yaxud fraksiyalı distillə üsullarından istifadə edilir. Bu zaman təmizlənəcək maddənin aqreqat halını həlledicilərə olan münasibətini, ərimə və qaynama temperaturunu, suya və havaya qarşı həssaslığını nəzərə almaq lazımdır.

Bərk maddələri ən çox kristallaşdırma və sublimasiya üsulları ilə təmizləyirlər. Maddənin kristallaşdırma üsulu ilə təmizlənməsi onun həllediciyə olan münasibətinə əsaslanır. Nəzərə almaq lazımdır ki, həlledicinin qaynama temperaturu maddənin ərimə temperaturundan 10 - 15°C aşağı olmalıdır. Əks halda maddə həlledici ilə yağbənzer qarışıq əmələ gətirir ki, bu da onun daha çox çirklənməsinə səbəb olar. Elə həlledici seçilməlidir ki, qızdırdıqda maddə onda həll olsun, soyudulduqda isə kristallaşsın. Kristallaşdırma prosesi aşağıdakı kimi aparılır.

Maddə həlledicidə qızdırılmaqla həll edilir, isti halda süzülür və süzüntü soyudulur. Bu zaman əsas maddə kristallaşır, azlıq təşkil edən maddələr isə maye təbəqədə qalır. Süzməklə kristallar ayrılır, həlledici ilə bir neçə dəfə yuyulur, sonra süzgəç kağızına yığılaraq qurudulur. Daha təmiz maddə almaq üçün bu prosesi bir neçə dəfə təkrarlamaq lazımdır. Buna yenidən kristallaşdırma deyilir. Bəzən elə maddələrə rast gəlinir ki, dəfələrlə yenidən kris-tallaşdırma tətbiq etməklə belə məqsədə nail olmaq olmur. Daha doğrusu təmizlənəcək maddənin kristal qəfəsinin əmələ gəlməsində qarışıqları təşkil edən hisəciklər iştirak edir. Belə kristallara qarışıq kristallar deyilir.

Sublimasiya yolu ilə istənilən bərk maddəni deyil, yalnız aşağı temeperaturda yüksək buxar təzyiqinə malik bərk maddələri - yodu, naftalini, benzoy turşusunu və s. təmizləmək olar. Sublimasiya prosesi aşağı temperaturda aparıldığından təmizlənəcək maddə parçalanmaya məruz qalır. Bu proses uzun çəkir və uçuculuğu yaxın olan maddələri bir-birindən ayırmaq olmur. Prosesi sürətləndirmək üçün vakuumdan istifadə edilir. Bu zaman sublimasiya sürəti ($V_{\text{sübl}}$) maddənin buxar təzyiqi ilə düz, cihazdakı qalıq təzyiqlə tərs mütənasibdir. Buxar təzyiqi (P) ilə cihazdakı xarici təzyiqin (P_1) fərqi ($P - P_1$) qalıq təzyiqi deyilir. Qalıq təzyiq kiçik olduqca sublimasiya sürəti böyük olur.

$$v_{\text{subl.}} = k \lg \frac{P}{P - P_1}$$

burada k – mütənasiblik əmsalı olub, sabit kəmiyyətdir.

Maddələri yaxşı xırdaladıqda sublimasiya sürətlənir. Deməli, sublimasiya bərk maddələrin qızdırılıqda maye hala keçmədən birbaşa buxara və sonradan bərk hala keçməsi hadisəsinə deyilir. Temperaturun müəy-yən qədər artması sublimasiya prosesini sürətləndirir, onun sonrakı yüksəlməsi maddənin parçalanmasına səbəb ola bilər.

Mayeləri onlarda həll olmuş bərk maddələrdən təmizləmək üçün distillə üsulundan istifadə olunur. Məsələn, suyun distilləsi.

Distillə üç cür olur:

- 1) sadə distillə
- 2) fraksiyalı distillə
- 3) molekulyar distillə.

Sadə distillə yolu ilə qaynama temperaturu bir-birindən fərqlənən mayelər qarışığını ayırmaq olar. Bir neçə maddə qarışığını bir-birindən ayırmaq üçün fraksiyalı distillədən istifadə edilir. Adi şəraitdə qaynama temperaturuna qədər qızdırdıqda üzvi birləşmələrin bir qismi və bəzi qeyri üzvi birləşmələr parçalandığından onları sadə distillə ilə təmizləmək olmur. Molekulyar distillə prosesi vakuumda aparılır. Bu zaman maddələrin temperaturu aşağı düşür. Maddələri xüsusi təmiz almaq üçün molekulyar distillədən istifadə olunur.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, maddəni analiz üçün hazırladıqda onu bircinsli hala gətirməli, yəni onun içində olan təsadüfi qarışıqları çıxarmaq və narinləşdirmək lazımdır. Çox zaman analiz ediləcək maddəni quruducuda müəyyən temperatura qədər qurudurlar. Maddənin tamamilə qurumasını onun sabit çəkiyə gəlməsi ilə müəyyən etmək olar. Texniki analiz etdikdə maddənin müxtəlif hissələrindən müəyyən miqdar götürüb qarışdırır və həvəngdə narinləşdirildikdən sonra narinləşmiş maddədən nümunə çəkisi götürürlər.

Orta nümunənin götürülməsi. Analiz zamanı düzgün nəticələrin alınması əsasən orta nümunənin düzgün götürülməsindən asılıdır. Orta tərkibi və xassəsi baxımından tədqiq ediləcək maddənin orta tərkibinə və xassəsinə maksimum uyğun kiçik bir hissəsinə orta nümunə deyilir. Ümumiyyətlə, orta nümunənin götürülməsi çox mürəkkəb prosesdir və analizin bu mərhələsində baş verən xəta sonrakı mərhələlərdə gözlənilən dəqiqliyi tamamilə əhəmiyyətsiz edir.

Analiz edilən materialın aqreqat halından və xassələrindən asılı olaraq orta nümunənin götürülməsi texnikası müxtəlif ola bilər. Bu üsulların müxtəlifliyinə baxmayaraq hamısı ümumi prinsipə tabe olur. Deməli, orta nümunə tədqiq olunacaq materialın müxtəlif sahələrindən ixtiyari götürülmüş daha çox paylardan ibarət olmalıdır. Lakin bu cür hazırlanmış nümunə həddindən artıq çox və eynicinsli olmadığından hələ analiz üçün yararsızdır. Nümunənin eynicinsliyini artırmaq üçün onu yaxşı yaxşı xırdalamaq lazımdır. Əvvəlcə iri hissələri nisbətən kiçildib onları kağız üzərində 5-10 sm qalınlığından kvadrat şəklində yayırlar. Sonra alınan kvadratin diaqonallarını birləşdirən xətlər çəkib dörd üçbucaq alırıq. Qarşı-qarşıya olan üçbucağın ikisini atıb, o biri ikisini isə təzədən xırdalayırıq. Bu prosesi bir neçə dəfə təkrarlayıb getdikcə azalan eynicinsli yəni yaxşı-yaxşı

xırdalanmış nümunə alırıq. Lakin hər hansı nümunəni həd-dindən artıq xırdalamaq olmaz. Belə ki, bu nümunəni həvəng-dəstin materialı ilə çirkənlənməsinə səbəb ola bilər. Xırdalanma prosesində digər proseslərdə baş verə bilər. Məsələn, Fe(II) və Mn(II) elementləri güclü xırdalama dərəcəsində asanlıqla oksidləşir, yaxud bəzi maddələr kristallaşma suyunun bir hissəsini itirir.

Nümunəni laboratoriyada xırdalamaq üçün çuqun, polad, farfor və aqat həvəngdəstdən istifadə edirlər. Həvəngdəsti istifadə etməmişdən qabaq yaxşı-yaxşı yumaq və qurutmaq vacibdir. Xırdalanacaq maddəni həvəngdəstə nazik qatlarla yığırlar və çox səbrlə onları üyüdüb ayrı-ayrı paylar hazırlayırlar. Analiz üçün götürülən nümunə quru olmalıdır. Kristallarda kristallaşma suyu dəqiq təyin edilməlidir. Əks təqdirdə onun tərkibindəki komponentləri düzgün hesablamaq olmaz. Yumşaq materialı (tabaşir) farfor həvəngdəstdə xırdalayır. Müxtəlif materialdan hazırlanmış mexaniki həvəngdəstdən də geniş istifadə olunur.

Qabların analiz üçün hazırlanması

Miqdari analizlə məşğul olan hər bir kəs diqqətli, səliqəli və dəqiq olmalıdır. Təcrübə aparılacaq laboratoriya masası təmiz olmalı və kənar əşyalardan azad edilməlidir.

Kimyəvi qablar əsasən şüşədən, farfordan, kvarsdan, platindən və gümüşdən hazırlanır.

Bütün növ şüşələr kimyəvi analiz üçün əlverişli deyil. Bu məqsədlə temperatura davamlı şüşə daha çox əhəmiyyətlidir. Ona bəzən pireks də deyilir. Pireks kimyəvi davamlılığına, kiçik genişlənmə əmsalına və böyük yumşalma temperaturuna görə başqa növ şüşələrdən fərqlənir. İsti su demək olar ki, bütün növ şüşələrə təsir edir. Qələvi məhlulları da şüşəni dağıdır. Turşulardan isə HF şüşəyə təsir edir. Şüşə qabları açıq alovdə yox, asbest tor üzərində qızdırmaq lazımdır.

Yüksək temperaturda işləmək üçün çini tigildən, kasadan, stəkandan istifadə olunur. Belə qablar temperatura davamlı olmalarına baxmayaraq qələvi yaxud karbonatlarla əritdikdə dağılır. Qravimetrik analizdə çöküntünü yandırmaq üçün farfor tigildən nadir hallarda isə

platindən istifadə edilir. Kəskin temperatur şəraitində istifadə üçün kvarts şüşədən hazırlanmış qablar işlədilir. Qələvilər, onların karbonatları belə qabları dağıdır, lakin HF və H_3PO_4 turşuları müstəsna olmaqla digərləri onlara təsir etmir.

Kimyəvi analizdə istifadə olunan qabların hazırlanması üçün ən əlverişli material platinidir. O kimyəvi cəhətdən passivdir və yüksək ərimə temperaturuna malikdir. Lakin yüksək temperaturda platin – xlor, brom, çar arağı və qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olur. Ona görə də bu maddələri platin qabda qızdırmaq olmaz. Karbon, silisium və fosfor platinlə qarşılıqlı təsirdə olaraq onu kövrəkləşdirir. Platin qablar çox bahalıdır. Hazırda laboratoriyada polietilen qablar geniş tətbiq olunur.

Laboratoriyada istifadə edilən qabların təmizliyinə xüsusi diqqət yetirmək lazımdır. Şüşə qabı elə yumaq lazımdır ki, su onu daxili səthi ilə bərabər səviyyədə axsın. Əgər su ayrı-ayrı damcılar şəklində ilişib qalarsa deməli qab təmiz yuyulmamışdır. Yuyulmuş qabın bayır tərəfini dəsmalla qurudub öz yerinə qoymaq lazımdır. Qabları yumaq üçün bir sıra yuyucu vasitələrdən istifadə olunur. Şüşə qabları təmizləmək üçün ən yaxşı vasitələrdən biri xrom qarışığıdır ($15 \text{ qram } K_2Cr_2O_7 + 50 \text{ ml qatı } H_2SO_4$). O turş mühitdə güclü oksidləşdirici təsirə malik olur. Onun qabağı olan şüşə qabda saxlayırlar. Xrom qarışığından istifadə etdikdə ehtiyatlı olmaq lazımdır. Şüşə qabları yumaq məqsədilə qatı H_2SO_4 və ya NaOH tətbiq etmək olar. Yağları yumaq üçün ən yaxşı vasitə qatı NaOH və ya KOH məhlullardır. Bu məqsədlə $KMnO_4$ -un qələvidə məhlulu tətbiq edilir.

Analizə başlamazdan əvvəl tələb olunan qablar seçilib təmiz yuyulur. Miqdari analizdə qabların təmiz olmasının əhəmiyyəti böyükdür. Şüşə qabları yumaq üçün onları isti suya salıb xüsusi kist vasitəsilə üstünü və içini yuyurlar. Sonra qabları soda yaxud sabunlu su ilə yuyub kran suyu ilə yaxalayırırlar. Əgər bu yolla şüşə qab yaxşı təmizlənməsə (onun daxili səthi ilə su eyni səviyyədə axmasa) onda xüsusi yuyucu vasitələrdən (xrom qarışığı, qələvi) istifadə edilir. Daha sonra distillə suyu ilə yaxlayırlar. Pipetləri, büretləri və ölçü kolbalarını yumaq üçün onları xrom qarışığı ilə doldurub axşamdan səhərə saxlayırlar.

Qab ümumiyyətlə istifadə olunmamışsa, onu əvvəlcə mexaniki təmizləyirlər. Belə təmizlikdə qumdan, kistdən, tozşəkilli təbaşirdən istifadə edilir. Mexaniki təmizləmədən sonra qabları yuxarıda deyil-diyi kimi təmizləyirlər.

Analiz zamanı qabları tozdan mühafizə edirlər. Qabların üzə-rini xüsusi şüşəyazan karandaşlarla yazırlar. Farfor butaları isə dəmir tərkibi boya ilə yazmaq lazımdır. Şüşə qablar kimyəvi şüşədən hazır-lanır. Odadavamlı şüşədən hazırlanmış qablar kəskin temperatur dəyişməsinə davam gətirir.

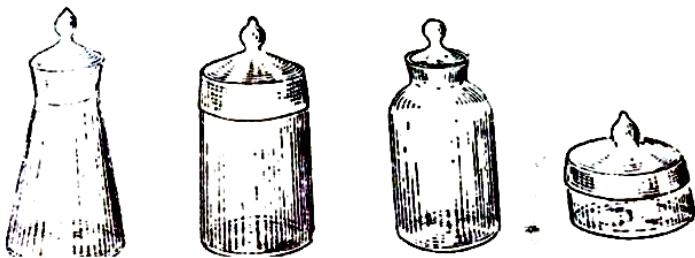
Stəkan və kolbalar. Kimyəvi analiz üçün stəkan və kolbaları nazik divarlı hazırlayırlar. Buda onların tez qızıb və soyumasına im-kan verir. Kimyəvi stəkanlar və kolbalar müxtəlif həcmlərdə-əsasən 100, 200, 400 ml-lik olur. Kolbalar yumrudib yaxud yastıdib şlifli və şlifsiz olur (şəkil 2).

Bükslər. Bükslər-bunlara tərəzidə maddələri çəkmək üçün stə-kanlar da deyilir. Büks ağzı şlifli, şüşə qapağı olan müxtəlif qablar-dır (şəkil 3). Bu qablardan hündürlüyü 50 mm, diametri 35 mm və ya 25 mm diametri 45 mm olanlar laboratoriyada geniş istifadə edilir.

Saat şüşəsi. Laboratoriyada saat şüşəsi iki formada olur: di-ametri 4-6 sm və 9-11 sm. Ondan toz halında olan maddələri çəkmək üçün istifadə edilir. Saat şüşəsi ilə stəkan yaxud kolbaların ağzını ört-mək olar. Bu zaman saat şüşəsinin qabaq tərəfi aşağıya - qabın içəri-sinə doğru olmalıdır.



Şəkil 2. Kolba və stəkanlar



Şəkil 3. Çəkmək üçün kip qapaqlı bükslər

Qıflar. Qıflar çöküntünü süzmək və yumaq üçün istifadə edilir (şəkil 4). Müxtəlif məqsədlər üçün bir sıra kimyəvi qıflar vardır: a) kəsilmiş, b) isti-isti süzmək üçün, c) farfor Büxner qıfı,

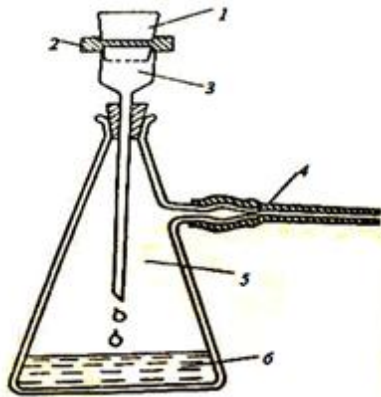
d) uzun borulu qıflar. Bəzən qıfla stəkanın ağzını bağlayırlar. Məsələn, turşularla metalların qarşılıqlı təsirindən qaz aldıqda süzgəc kağızının divarına kip oturması üçün konus 60° olmalıdır.

İsti süzmə xüsusi qıf vasitəsilə mayeni soyutmadan süzmək lazım gəlmiş zaman tətbiq edilir. Bunun üçün ikiqat divarlı mis qıf götürüb arasını su ilə doldururlar. Belə qıfın iki deşiyi vardır. Onlardan yuxarıda yerləşənindən qıfı su doldurulur. Qıfın kənara çıxıntısı vardır, qaz lampasını ora qoyub su qaynayana qədər qıfı qızdırırlar. Maye qaynadıqdan sonra alovu azaldıb, süzülür.

Uzunboğaz qıflardan süzmə prosesini sürətləndirmək üçün istifadə olunur. Belə qıfların boğazının uzunluğu 10-20 sm olur. Qıfın boğazını daha da uzatmaq üçün ona rezin boru vasitəsilə şüşə boru bərkidirlər. Bəzən də bunun əvəzinə süzməni sürətləndirmək üçün borunun boğazını ilgak şəklində əymək kifayətdir. Qıfın boğazının



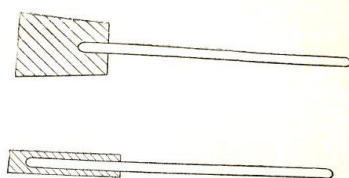
Şəkil 4. Qıflar



Şəkil 5. Havanı sormaqla vakuumda süzmə
1-şüşə süzücü butə; 2-rezin halqa; 3-forştos; 4- rezin boru; 5- sormağ üçün kolba; 6- süzüntü

sonu çəpinə kəsilir. Onun sayəsində maye stəkanın divarı ilə axır. Əgər belə olmasaydı, maye damcı-damcı stəkana düşərdi və sıçrama nəticəsində süzüntünün dağılmasına səbəb olardı.

Buxner qığı gildən hazırlanmış dibində çox xırda deşikləri olan qıfıdır. Aşağı təzyiqdə süzmək üçün Buxner qıfından, yan çıxıntısı olan qalın şüşəli kolbadan (Bunzen kolbası) və qoruyucudan ibarət olan qurğu hazırlanır. Qurğu su və ya yağ nasosuna birləşdirilir (şəkil 5). Qoruyucu şüşə Bunzen kolbası ilə nasos arasında yerləşdirilir.



Şəkil 6. Çöküntünü toplamaq üçün ucunda rezin olan şüşə çubuqlar

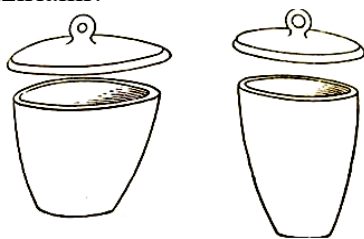
Bu yağın, yaxud da suyun nasosdan süzüntüyə qarışmasının qarşısını alır. Mayeni süzmək üçün Buxner qıfının dibinə iki süzgəc

kağızı qoyulur. Alt süzgəc qıfın dibinə kip oturmaldır, üst süzgəcin ölçüsü isə ondan 0,5 sm artıq olmalıdır. Qıfın həcminə uyğun dairə kəsmək üçün süzgəc kağızını qıfın ağzına qoyub ovucla basırlar. Kağız üzərində alınmış izlə qayçının köməyiylə kəsirlər. Sonra alınmış dairəni qıfın dibinə uyğunlaşdırırlar.

Şüşə süzgəcli qıfları şüşə süzgəcin sıxlığından asılı olaraq müxtəlif nömrələrdə hazırlayırlar. Belə qıfları cəmi 4 nömrədə (№ 1, 2, 3, 4) hazırlayırlar. Daha kiçik məsaməli qıf № 4-10 mkn. Onların köməyiylə çöküntünü eyni bir qıfda həm yumaq, həm də süzmək olar. Lakin bu qıflar 150-180°C-də qurudulan çöküntülər üçün əlverişlidir. Daha yüksək temperatura onlar davam gətirmir. Bu qıflarda süzmək üçün aşağı təzyiqin yaradılması əlverişlidir.

Şüşə çubuqlar. Uzunluğu 15-20 sm, diametri 2 - 3 sm olan şüşə çubuqlar daha çox işlədilir. Çöküntünü stəkanın dibindən yumaq üçün çüçə çubuğun sonuna rezin boru geydirirlər (şəkil 6).

Butələr. Butələri gildən, kvarsdan, platindən, nikeldən, dəmirdən, gümüşdən və qurğuşundan hazırlayırlar. Formalarına görə butələr kiçik və hündür olur (şəkil 7). Qravimetrik analizdə çöküntünün yandırılması üçün daha çox gil butədən istifadə edilir. Gil butələr müxtəlif nömrələrdə hazırlanır.



Şəkil 7. Qapaqlı çini butələr

Hündürlüyü 3,5 sm, diametri 2,5 sm olan gil butələr ən əlverişlidir. Gil butələr 1200°C dərəcəyə dözür. Daha yüksək temperatura (1600-1200°C) qızdırmaq üçün odadavamlı butələr hazırlayırlar. Belə butələr odadavamlı gildən, kvarsdan, korunddan hazırlanır. Silimaniddən (Al_2SiO_3) hazırlanmış butə 1650 °C-yə, korunddan düzəldilən butə isə 1750 °C-yə qədər temperatura dözür. Platin butələri HF-la işləyən zaman, silikat turşusunun təyininə turşuda uçucu olmayan çöküntülərin, turşuların təsirindən dağılmayan slikaatları qələvi

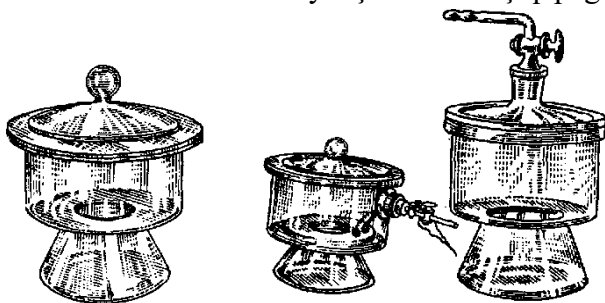
metalların karbonatları ilə əritdikdə tətbiq edirlər. Platin butələri platinin iridiumla ərintisindən hazırlayırlar. Kimyəvi təsirlərə davamlı olan platin nitrat, sulfat və xlorid turşularında həll olmur. Lakin çar arağı platini həll edir. Hətta gil, şüşə və kvars qabları da dağıdan HF turşusu platinə təsir etmir. Bu butələr 1100-1200 °C -yə qədər dözürlər.

Bir sıra maddələri, məsələn: Fe_2O_3 , FeO , SnO_2 , PbO_2 , PbSO_4 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 - ü platin butələrdə közərtmək olmaz. Qələviləri və reduksiyaedici iştirakı ilə Na_2S , fosfor, arsen birləşmələrini də platin butədə qızartmaq olmaz.

Kvars butələrdə qələviləri, sodanı, potaşı əritmək olmaz. Bütün hallarda qızartmadan sonra butəni tərəzi otağının temperaturuna gələnə qədər eksikatora soyutmaq vacibdir.

Mufel sobası. Laboratoriyada eyni zamanda 15-25 butəni yandırmağa imkan verən mufel sobaları işlədilir. Bu sobalarda 800 – 1000°C temperatur almaq mümkündür. Bəzi sobalar termorequlyatorla təchiz olunmuşdur. Yaxşı qızarmış sobada butəni 15–20 dəq. saxlayırlar. Soyutmaq üçün butəni eksikatora qoymaq lazımdır. Əks təqdirdə butə havadan su buxarını udacaqdır.

Eksikatorlar. Eksikator yaxşı cilalanmış qapağı olan qalın



Şəkil 8. Eksikatorlar

şüşədən hazırlanır (şəkil 8). Eksikatorun dibinə quruducu maddələr-sönmüş əhəng, qatı sulfat turşusu, əridilmiş kalsium xlorid, fosfor(V)-oksid qoyurlar. Uducunun üstünə xüsusi farfor örtük qoyurlar. Bəzən eksikatorun yanında və ya qapağında kran olur. Bu kran vasitəsilə təzyiqlər fərqi nizamlamaq və vakuum qurutması aparmaq mümkündür. Qapağın bağlanan sahəsinə havanın keçməməsi üçün vazelin sürürlər. Eksikatoru qapağı yana sürüşdürməklə açırlar. Qı-

zardılmış butəni eksikatora qoyduqdan bir qədər sonra qapağı bağlayırlar. Əgər qapaq butə qoyulan an bağlanarsa qabın içərisində vakuum yaranar. Bu səbəbdən ya qapaq çətin açılar ya da heç açmaq mümkün olmur. Butəni eksikatorla birlikdə tərəzi otağına qoyduqdan 20-25 dəqiqə sonra tərəzidə çəkmək olar. Eksikatoru bir yerdən başqa yerə apardıqda qapağı hər iki əlin baş barmağı ilə tutmaq lazımdır. Kiçik ehtiyatsızlıq üzündən qapaq sürüşüb düşər və sınar. Eksikator-da uducu maddələrin olmasını nəzərə alaraq qapağı cəld açıb-bağlayırlar.

Maşa. Qızardılmış butəni sobadan xüsusi maşa vasitəsilə götürüb eksikatora yerləşdirirlər. Maşa, xüsusi materialdan – dəmirdən, poladdan, latundan və ya alüminiumdan hazırlanır. Heç bir zaman butəyə əllə toxunmaq olmaz.

Yuyucular. Sınaq şüşəsinə distillə suyu tökmək və çöküntünü yumaq üçün yuyucu qablar çox əlverişlidir. Belə qablar kauçukdan və ya şüşədən hazırlanır (Şəkil 10). Yastıdıbli kolbadan yuyucu qab hazırlamaq üçün onun ağzına 2 deşiyi olan probka keçirirlər. Deşiklərin birindən kolbanın dibinə qədər çatan, digərindən kolbanın boğazından olan şüşə borular keçirirlər. Dibə çatan ucuna rezin boru vasitəsilə kapilyar keçirilir. Digər boruya kolbaya hava üfurmək üçün rezin armud taxılır.

Quruducu şkaflar. Quruducu şkaflarda qabları, çöküntünü və



Şəkil 10. Yuyucu qab

analiz ediləcək maddə nümunəsini qurudurlar. Hava və su quruducu şkafları vardır. Qızdırma sistemindən asılı olaraq hava şkafları iki cür

olur: qaz və elektrik quruducu şkafları. Şkaflar avtomatik termodüzləndiricilərlə təchiz olunmuşdur.

Elektrik şkaflarında temperatur $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -yə qədər qalxa bilər. Onlarda ikiqat divar arasında nikel və ya nixrom spiral olur. Su şkaflarında isə spiral əvəzinə ikiqat divar arasına qaynar, temperaturu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -dən yüksək olan qarışıqla, məsələn : qliserinin su, toluolla qarışığı doldurulur. Şkafın (şəkil 11) içərisində dəşiklərinin diametri 1 sm olan metal rəflər vardır ki, oraya qıflar, bükslər, stəkanlar yaxud saat şüşələri qoyulur. Quruducu şkafı divara bərkidir və ya teploizoləedici örtüyü olan masa üzərinə qoyulur.

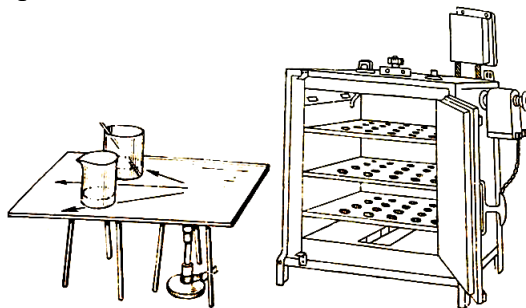
Kapilyar pipetkalar. Aşağı ucu kapilyar şəklində dartılmış, əks qurtaracağına qapalı rezin keçirilmiş 8 – 12 sm uzunluğunda olan şüşə borudur. Rezin qapağı sıxıb sonra boşaltmaqla pipeti məhlulla doldururlar. Kapilyar pipetka ilə tədqiqat işlərində sınaq şüşəsindən tədqiq olunan məhluldan nümunə götürürlər. İstifadə olunduqdan sonra pipetkanı distillə suyu ilə yuyurlar.

Yuyulmuş pipetkanı masanın üstündə saxlamaq olmaz. Onu içərisində distillə suyu olan stəkana salırlar.

Miqdari analizdə xətlər

İstənilən miqdari təyinatın məqsədi nümunənin həqiqi tərkibinə daha yaxın olan eksperimental nəticələr almaqdır.

Miqdari analizdə aparılan bu və ya digər əməliyyat həmişə hər hansı xətlər müşayiət olunur. Səhvlərin xarakterindən asılı olaraq onları üç qrupa bölürlər. Sistemətik səhvlər, təsadüfi səhvlər, xətlər.



Şəkil 11. Qızdırmaq və qurutmaq üçün qurğular.

Sistematik xətlər eyni qiymətli olub, müəyyən səbəblərdən asılıdır. Alınmış nəticələr sistematik xətlərin ucbatından artıb yaxud azala bilər. Qabaqcadan sistematik səhvləri görmək olur, müəyyən düzəlişlər aparmaqla onları azaltmaq, yaxud aradan qaldırmaq mümkündür.

Sistematik xətlərin aşağıdakı növləri var.

1) fərdi, 2)metodiki, 3)əmaliyyat, 4) istifadə edilən qurğu və reaktivlərdən asılı olanxətlər.

1.Fərdi xətlər. Bu səhvlər tədqiqatçının fərdi xüsusiyyətlərindən irəli gəlir. Məsələn, titrləmədə rəngin dəyişməsi momentini dəqiq tuta bilməmək. Bəzi müəlliflər fərdi səhvlərə psixoloji səhvləri də aid edirlər. Bəzən tələbələr təkrar butəni çəkəndə və ya titrləyəndə alınan rəqəmləri deyil, birinci ölçmələrə uyğun nəticələri götürürlər. Bu isə analizin nəticələrinin azalmasına səbəb olur.

2.Üsul xətləri. Seçilmiş üsulu qiymətləndirmək üçün çoxlu sayda standart nümunələrlə analiz aparılır. Alınmış nəticələrlə standartın həqiqi tərkibi arasındakı fərq yoxlanılan üsulun etibarlılıq ölçüsüdür. Buraya tətbiq edilən üsulun xüsusiyyətlərindən irəli gələn səhvlər daxildir. Məsələn, təyinatın əsaslandığı reaksiyanın axıra qədər getməməsi deyil, alınan çöküntünün qismən həll olması müəyyən xəyata səbəb ola bilər. Eyni zamanda kənar ionların qoşa çökməsi, qızardılarda çöküntünün qismən parçalanması və ya uçması əsas reaksiyalarla yanaşı əlavə reaksiyaların getməsi, titrləmədə tətbiq edilən indikatorun xassələri ilə bağlı üsul səhvləri müşahidə edilə bilər. Üsul xətlərini aradan qaldırmaq çətinidir.

3. Əməliyyat xətləri. Analizin ayrı-ayrı mərhələlərini düzgün aparmadıqda əməliyyat səhvləri özünü biruzə verir. Məsələn, çöküntünü kifayət qədər təmiz yumaıqda, yaxud həddindən artıq yuduqda birinci halda nəticələr artıq, ikinci halda sistematik itkilərə səbəb ola bilər. Əməliyyat xətlər reaktivləri lazımı qədər əlavə etmədikdə, çöküntünü stəkandan süzgəc kağızına tamamilə keçirə bilmədikdə, çöküntünü normadan artıq, yaxud az qızartdıqda baş verə bilər.

Tədqiqatçı analizin ayrı-ayrı mərhələlərinə düzgün əməl etdikdə əməliyyat xətlərini minimuma endirmək olar.

4. Qurğu və reaktivlərdən asılı olan xətlər. Buraya tərəzinin düzgün işləməməsindən, yoxlanmamış çəki daşları, ölçü qablarının həcmnin dəqiq olmaması səbəbindən irəli gələn səhvlər aiddir. Tədqiq olunan məhlulun istifadə edilən qurğunun hər hansı bir hissəsi ilə çirklənməsindən irəli gələn səhvləri də bura aid etmək olar.

Təsadüfi xətlərin yaranmasında hər hansı bir qanunauyğunluq müşahidə edilmir və onlar qiymətlərinə görə qeyri-müəyyən olur. Onlar hər hansı səbəbdən - temperaturun, havanın rütubətinin dəyişməsindən, çöküntünün itməsindən baş verə bilər.

İstənilən ölçmələr və istənilən analiz əməliyyatları bu və ya digər səviyyədə təsadüfi səhvlərlə müşayiət olunur. Məsələn, eyni bir nümunədə hər hansı elementin miqdarını təyin etdikdə nəticələr bir - birindən müəyyən qədər fərqlənir.

Təsadüfi səhvləri müəyyən düzəlişlər etməklə aradan qaldırmaq olmur. Bir neçə paralel təcrübələr qoymaqla bu səhvləri xeyli azaltmaq olar.

Analizin nəticəsinə ciddi təsir edən amillər xəta adlanır. Məsələn, çəki daşlarının düzgün hesablanmaması, titirləmə zamanı bürətin bölgüsünün dəqiq sayılmaması, tədqiq ediləcək nümunənin bir hissəsini ehtiyatsızlıqdan dağıdılması xətalara gətirib çıxarır.

Düzgünlük və nəticələrin təkrar olunması bir-birinin sinonimi deyildir. Bunları aşağıda misalda izah edək.

1,307 1,308 1,305 1,307

1,302 1,316 1,305 1,310

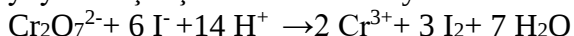
Göründüyü kimi birinci tərəzidə nəticələrin təkrarlanması ikinciyə nisbətən daha yaxşıdır. Nəticələrin təkrarlanması nəticələr dəstindəki kənaraçıxmalarla bağlıdır. İkinci halda kənaraçıxmalar daha çoxdur.

Əgər iki tərəzidə standart kütləyə malik – 10,000 q ağırlığında cismi çəksək və birincidə 10,001 q , digərində isə 10,008 q nəticə alsaq, deməli birinci tərəzi daha düzgündür.

Düzgünlük ölçülən kəmiyyətlə həqiqi kəmiyyət arasındakı fərqlə əlaqədardır. Sistematik səhvlərin tamamilə qarşısı alındıqda analizin düzgünlüyü təmin olunur. Bəzi hallar istisna olmaqla, nəticələri statistik işləməklə analizin düzgünlüyünü təmin etmək olmur.

Belə hallarda düzgünlüyü yoxlamaq üçün təcrübi üsullar tətbiq edilir. Bura aşağıdakı üsullar daxildir.

1. Analizi bir-birindən asılı olmayan iki və daha çox üsulla aparmaq. Əgər bütün üsullar eyni nəticələr verərsə, analizin düzgünlüyünə inanmaq olar. Məsələn, qurğuşunu qravimetrik və yodometrik üsullarla təyin etmək olar. Birinci halda qurğuşunu PbSO_4 şəklində çökdürüb təyin edirlər. İkinci halda isə onu PbCrO_4 şəklində çökdürüb, süzüb, yuyub turşu iştirakı ilə kalium yodiddə həll edirlər.



Ayrılan yodu natrium tiosulfatla titrləyirlər.

Hər iki halda nəticələr bir-birini tamamlayırsa, deməli üsul düzgündür.

2. Standart nümunələr tətbiq etməklə. Standart nümunə - materialların standart kimyəvi tərkibidir. Analiz nəticəsində alınan rəqəmlər (ayrı - ayrı elementlər üçün) standart nümunənin pasportunda göstərilənlərə uyğun gələrsə, üsulun düzgünlüyü etibarlıdır.

3. Əlavəetmə üsulu. Bir neçə paralel təcrübələr qoyulur və təyin ediləcək elementin dəqiq məlum miqdarını nümunənin üzərinə əlavə edirlər. Nümunədə elementin əlavə etməklə və əlavə etmədən tapılan miqdarları uyğun olduqda üsul düzgün sayılır. Məsələn, dəmiri təyin etdikdə nümunədə əlavəsiz 0,2378 q Fe_2O_3 vardır, 0,1000 q Fe_2O_3 əlavə etməklə 0,3375 q Fe_2O_3 tapıldı. Alınan iki nəticənin fərqi $0,3375 - 0,2378 = 0,0997$ q olur – demək olar ki, əlavə edilən miqdara bərabərdir. Analizi düzgün saymaq olar.

Nəticələrin yaxşı təkrar olunması şəraitində analizi qənaətbəxş hesab etmək olar. İstənilən ölçmələrdə olduğu kimi miqdarı analizdə də səhvlər müxtəlif şəkildə təzahür edilir. Təzahür formasına görə səhvlər mütləq və nisbi olur. Bir çox hallarda mütləq səhvlər daha çox əhəmiyyət kəsb edir.

Mütləq xəta. Təyinatın həqiqi qiymətlərilə alınmış nəticələr arasındakı fərq (mütləq vahidlə ifadə edilmiş) mütləq xəta adlanır. Məsələn, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratında formula görə 14,75 % kristallaşma suyu vardır. Lakin kristallik barium-xloriddə 14,70 % kristallaşma suyu tapılmışdır. Mütləq səhvi (D) aşağıdakı kimi hesab-lamaq olar.

$$D = 14,70\% - 14,75\% = - 0,05\%$$

Nisbi xəta. Təcrübi yolla tapılmış orta qiymət (m), həqiqi qiymətdən (μ) müəyyən qədər fərqlənə bilər. Beləliklə, tədqiqat aparılan üsul ölçmələrə sabit müsbət və ya sabit səhvlər gətirə bilər. Bu səhv (D_0) alınan nəticənin düzgünlüyünü xarakterizə edəcəkdir. ($m - \mu$) fərqinin, daha doğrusu mütləq səhvin həqiqi qiymətə (μ) nisbəti nisbi səhv adlanır. Bir çox hallarda alınan nisbəti 100 - ə vurmaqla nisbi səhvi faizlə ifadə edirlər.

$$D_0 = \frac{(m - \mu) \cdot 100}{\mu}$$

Məsələn, yuxarıda baxılan misalda nisbi səhv belə hesablanır :

$$D_0 = \frac{(14,70 - 14,75) \cdot 100}{14,75}$$

Əgər təyin ediləcək kəmiyyətin həqiqi qiyməti məlum deyilsə, onda onun əvəzinə aparılan təyinatların nəticələrinin orta qiyməti ($\bar{x}$) götürülür və onunla hər bir nəticəni (x_i) müqayisə edirlər. Alınan kəmiyyət ($d = \bar{x} - x_i$) ayrılıqda nəticələrin orta qiymətindən kənarçıxma adlanır.

Analiz nəticəsinin statistik işlənməsi

Analiz nəticəsinin statistik işlənməsinin predmeti-analizin təsadüfi xətalardır. Hər hansı bir analizin nəticəsi qabaqcadan nəzərə alınması mümkün olmayan bu və ya digər xətalara müşayiət olunur. Deyilənlərlə əlaqədar olaraq analiz nəticəsinin həqiqi qiymətinin əvəzinə ona yaxın olan başqa qiymətlər alınır. Ona görə də alınan nəticələrin analiz nəticəsinin həqiqi qiymətinə nə dərəcədə yaxınlaşmasını müəyyən etməyi bacarmaq lazımdır.

Az miqdar maddə ilə işlədikdə alınan nəticələrin düzgün və etibarlılığına əmin olmaq üçün nəticələr riyazi statistik işlənməlidir. Riyazi – statistikanın üsul aparılan ölçmələrdə təsadüfi səhvlərin müəyyən edilməsində istifadə olunur.

Təcrübələr aparılarkən xətalər nümunənin götürülməsindən analitik signalın ölçülməsinə qədər olan bütün mərhələlərdə baş verər və toplanı bilər. Hər bir analiz mərhələsində həm sistematik, həm də təsadüfi xətalər baş verə bilər. Riyazi statistikanın qanunlarına əsasən analiz nəticəsinin riyazi işlənməsi aşağıdakıları həyata keçirməyə imkan verir.

-Hər hansı analitik siqnalın qatılıqdan funksional asılılığını müəyyən etmək;

-İşlənmiş yeni üsulun imkanlarını müəyyən etmək;

-İki üsulu müqayisə edib, sistematik xətanı aşkara çıxararaq daha dəqiq üsul işləməyə ;

-Nəticələrin dəqiqliyini müəyyən etməyə.

Ölçmələrin dəqiqliyi aşağıdakı kriterilərlə müəyyən edilir.

Orta kəmiyyət. Ölçülən kəmiyyətin real yaxud həqiqi qiymətini həmişə dəqiq tapmaq olmur. Ona görə də həqiqi qiymət əvəzinə çox vaxt n sayda təkrar olunan X_i təcrübələrindən cəbri orta qiymət ($\bar{X}$) tapılır.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2.3)$$

Həmişə orta qiyməti *həqiqi qiymətə* yaxın qəbul edərək

$$\bar{x} = \mu$$

kimi yazılır.

Təsadüfi xətlər barəsində aşağıdakı formulla hesablanan *standart kənaraçıxma* dəqiq məlumat verir.

$$\tau = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (2.4)$$

Standart kənaraçıxma ayrı-ayrı nəticələrin orta qiymətə nə dərəcədə yaxın olduğunu göstərir. (2.4) formulu çoxlu sayda müşahidələr üçün özünü doğruldur.

Standart kənaraçıxma *kvadratı dispersiya* adlanır.

$$\tau^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n} \quad (2.5)$$

Praktikada bir çox hallarda analiz zamanı kiçik rəqəmlərlə işləmək lazım gəlir. Ona görə də belə hallarda xətlər *orta kvadratik kənaraçıxmalarla* düz mütənasib olur.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.6)$$

Orta kvadrat kənaraçıxma nəticələrin təkrarlanmasının miqdarı xarakteristikasıdır. Əgər $(x_i - \bar{x})^2 = 0$ olarsa, S – də sıfıra bərabər olacaqdır. Yəni hər bir ölçmənin qiyməti orta olmayacaqdır. Lakin nəticələrin belə ideal təkrarlanması mümkün deyildir.

Orta kvadrat kənaraçıxmaların qiymətlərini müqayisə edərək iki analizin nəticələrin dəqiqliyi barədə fikir yürütmək olar. Məsələn, hər hansı bir materialda xrom oksidinin miqdarı iki tədqiqatçı tərəfindən faizlə hesablanmışdır.

1-ci tədqiqatçı: 5,49; 5,48; 5,41; 5,26; 5,21

$$\bar{x} = \frac{5,49+5,48+5,41+5,26+5,21}{5} = 5,37$$

2-ci tədqiqatçı: 5,28; 5,24; 5,33; 5,37; 5,38.

$$\bar{x} = \frac{5,28+5,24+5,33+5,37+5,38}{5} = 5,32$$

Analiz nəticələrinə əsasən sistematik xətanın olmaması barədə fikir söyləmək olar. İndi (2.6) düsturundan istifadə edərək orta kvadrat kənaraçıxmanı hesablayaq:

1 - ci tədqiqatçı üçün: $S = 0,12$

2 - ci tədqiqatçı üçün: $S = 0,06$

Deməli analizin nəticəsinin orta qiymətlərinin yaxın olmasına baxmayaraq (2.6) düsturundan istifadə edərək 2-ci tədqiqatçının birinciyə nisbətən iki dəfə artıq dəqiqliklə işlədiyi müəyyən olunur.

Orta kvadrat kənaraçıxmanın xətaların orta qiymətinə nisbətinin 100-ə hasili *variasiya əmsali* adlanır.

$$\omega = \frac{S}{\bar{x}} 100 \quad (2.7)$$

Nisbi kənaraçıxma $\text{is}(\bar{S}_r)$ isə belə hesablanır.

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (2.8)$$

Orta qiymətdən *standart kənaraçıxmanı* S_x

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.9)$$

düsturundan hesablamaq olar. Əgər S -in qiymətini (2.6) düsturundan yerinə yazsaq alarıq :

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.10)$$

Etibarlılıq intervalı (ε_α) orta qiymətdən standart kənaraçıxmanın qiymətinə əsasən hesablanır :

$$\varepsilon_{\alpha} = x \pm S_x - t_{\alpha} \quad (2.11)$$

S_x -in qiymətini (2.9) düsturunda yerinə yazsaq alarıq :

$$\varepsilon_{\alpha} = x \pm \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}} \quad (2.12)$$

(2.12) düsturu bir təyinat üçün yararlıdır. Əgər bir neçə təyinatın *orta etibarlılıq intervalı* hesablanarsa, onda aşağıdakı düsturdan istifadə olunur.

$$\varepsilon_{\alpha} = x \pm S_x - t_{\alpha} = x \pm \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}} \quad (2.13)$$

Burada t_{α} - cədvəldən götürülmüş Styudentin paylanma sabiti-dir.

Misal 1. Mis ərintisində tapılan qurğunun faizlə miqdarı 7,63; 7,50 ; 7,67 ; 7,75 ; 7,61 olmuşdur.

Orta qiymət isə,

$$\bar{x} = \frac{7,63+7,50+7,67+7,75+7,61}{5} = 7,63 - \text{bərabərdir.}$$

(2.6) düsturundan istifadə edərək kvadrat kənaraçıxma hesablanır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,09$$

Styudent cədvəlindən $\alpha = 95\%$ olduqda ($n=5$) tapırıq ki, $t_{\alpha} = 2,5$ olur. Orta nəticənin dəqiqliyi (9) formulundan hesablanır.

$$\varepsilon_{\alpha} = 7,61 \pm 2,57 \cdot 0,09 = 7,61 \pm 0,23$$

$$\text{və ya} \quad 7,61 < \varepsilon_{\alpha} < 7,84$$

Orta qiymətin etibarlılıq intervalı isə (2.13) düsturundan hesablanır.

$$\varepsilon_{\alpha} = 7,63 \pm 2,57 \cdot 0,09 = 7,63 \pm 0,23$$

Qravimetrik analizdə analiz nəticəsinin statistik təhlilini konkret misalda nəzərdən keçirək.

Misal 2. Standart polad nümunəsinin analizi zamanı (N-146) xromun faizlə miqdarı ($M = 1,14\%$) aşağıdakı kimi olmuşdur : $n=5$ olduqda 1,12 ; 1,15 ; 1,11 ; 1,16 ; 1,12. Analiz nəticəsinin riyazi işlənməsini aparın.

1. (2.3) düsturundan istifadə edilərək cəbri orta qiymət hesablanır :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1}{n} = \frac{1,12+1,15+1,11+1,16+1,11}{5} = 1,13$$

2. Alınan qiymətdən istifadə edərək (2.4) düsturuna əsasən standart kənarəixmə hesablanır.

$$\tau = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}} = \sqrt{\frac{(1,12-1,13)^2 + (1,15-1,13)^2 + (1,11-1,13)^2 + (1,16-1,13)^2 + (1,11-1,13)^2}{5}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} + 9 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4}}{5}} = 0,019$$

3. Orta kvadrat kənarəixmə (2.6) düsturundan tapılır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,022$$

4. Bu qiymətdən istifadə olunaraq variasiya əmsalını tapmaq olar:

$$\omega = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,022 \cdot 100}{1,13} = 1,93$$

5. Nisbi kənarəixmə (2.8) düsturundan tapılır :

$$S_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0,022}{1,13} = 0,019$$

6. S_x orta qiymətdən standart kənarəixməni belə hesablayırlar.

$$S_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,022}{\sqrt{5}} = \frac{0,022}{2,24} = 0,0098$$

7. Nəhayət, etibarlılıq intervalı (2.12) formuluna əsasən hesablanır. Əvvəlcə bir təcrübə üçün etibarlılıq intervalı tapılır ($\alpha = 95\%$ olarsa).

$$\varepsilon_\alpha = x \pm \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}} = 1,12 \pm \frac{2,78 \cdot 0,022}{\sqrt{5}} = 1,12 \pm 0,027$$

və ya $1,12 > \varepsilon > 0,027$

8. İndi isə etibarlılıq intervalı orta qiymətə əsasən tapılır.

$$\varepsilon_\alpha = x \pm \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}} = 1,13 \pm \frac{2,78 \cdot 0,022}{\sqrt{5}} = 1,13 \pm 0,027$$

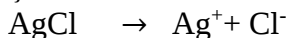
və ya $1,13 > \varepsilon > 0,027$.

QRAVİMETRİK ANALİZİN ƏMƏLİYYATLARI

Ümumi məlumatlar

Qravimetrik analiz üsulunda nümunənin təyin edilən tərkib hissəsi yaxud sabit tərkibli hər hansı birləşməsi digər hissələrdən təmiz faza şəklində ayrılır. Ayrılmış birləşməni çəkir və tapılmış kütləyə əsasən nümunənin təyin edilən komponentinin kütləsini hesablayırlar. Deməli, maddələri çökdürüb, sonra isə çöküntünü ayırır çəkməklə miqdarı təyininə qravimetrik analiz deyilir. Miqdarı analizin bu üsulu analizin yerinə yetirilməsi sürəti baxımından titrimetrik və fotometrik üsullardan geri qalsa da, dəqiqliyinə görə kimyəvi analizdə geniş istifadə olunur. Çökdürmə bir çox hallarda həddindən artıq seçici ola bilər, ona görə də miqdarı analitik ayrılımda əhəmiyyət kəsb edir. Qravimetrik analizin uğurla həyata keçməsi üçün aşağıdakı vacib tələblərə əməl edilməlidir:

1. Analiz ediləcək maddə tamamilə çökməlidir. Çöküntü o qədər az həll olmalıdır ki, onun həll olmasını nəzərə almamaq mümkün olsun. Çökündürücünün artığı ilə əlavə edilən eyniadlı ion çöküntünün həllolmasını azaldır. Məsələn, gümüş xlorid çöküntüsü bir qədər həll olur ($0,002 \text{ q / l}$), məhlula gümüş nitratin artığını əlavə etməklə tarazlıq dəyişir və çöküntünün həllolmasının qarşısını alır:



Çöküntünün həll olması bir sıra səbəbdən asılı ola bilər: a) ion məhlulların əmələ gəlməsi, b) çöküntünün hidrolizi, c) kolloid məhlulların əmələ gəlməsi, d) müxtəlif elektrolitlərin təsiri.

2. Çöküntünün çəki forması sabit və məlum tərkibə malik olmalıdır.

3. Bəzən qarışıqlara malik olmayan çöküntünün alınmasının çətin olmasına baxmayaraq, çöküntü kimyəvi təmiz və asan süzülən olmalıdır.

Dəqiq nümunənin götürülməsi

Nümunə çəkisini hesabladıqda, təxminən $0,2 \text{ q}$ -dan $0,5 \text{ q}$ -a qədər çöküntü alınması nəzərdə tutulur. Süzgəc kağızı ilə işlədikdə, adətən, elə çəki götürürlər ki, amorf çöküntülər üçün (Al_2O_3 , SiO_2) yandırılmış çöküntü $0,07$ - $0,10 \text{ q}$, kristallik çöküntülər üçün

(MgNH_4PO_4) 0,10 – 0,15 q, ağır çöküntülər üçün (BaSO_4) 0,2-0,5 q, çətin qızardılan çöküntülər üçün (CaC_2O_4) 0,07-0,09 olsun.

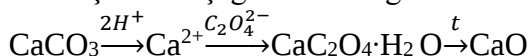
Kiçik nümunə çəkisi ilə işlədikdə kütləcə az itki, faizlə isə çox böyük səhv alınır. Məsələn, 0,01 q nümunə çəkisi ilə işlədikdə hətta 0,0001 q itki olarsa, 1% xəta baş verir. Bu da qəbul edilən xə-tadan (0,2%) beş dəfə artıq olur. 1 q nümunə çəkisi ilə işlədikdə həmin miqdar itki 0,1% xətaya səbəb olur.

Az və çox nümunə çəkisi ilə işləməyin mənfi və müsbət cə-hətlərivardır. Bu barədə cədvəl 2 - də məlumat verilmişdir.

Tədqiq olunan nümunənin tərkibində təyin olunan miqdarı mə-lum olduqda nümunə çəkisini hesablamaq olur. Belə bir neçə nümu-nəyə baxaq.

Misal 1. Kristallik çöküntü üçün nümunə çəkisinin hesab-lan-ması.

Texniki kalsium karbonatda CaCO_3 - ün miqdarını təyin etmək üçün əvvəlcə Ca^{2+} ionunun kalsium oksalat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ şəklində çökdürüb sonra qızadırlar. Bu zaman o CaO çəki formasına keçir. Bu çevrilmələri ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Göstərilən çevrilmələri və əvvəlki məlumatları nəzərə alaraq nümunə çəkisini elə götürmək lazımdır ki, kristallik çöküntünün çəki forması 0,5 q-dan artıq olmasın. Beləliklə,

$$\begin{array}{rcl} 100\text{q } \text{CaCO}_3 & - & 56\text{ q CaO} \\ x\text{ q CaCO}_3 & - & 0,5\text{ q CaO} \\ x = \frac{100 \times 0,5}{56} = 0,89\text{ q CaCO}_3 & m(n.\text{ç}) = & 0,89\text{ q} \end{array}$$

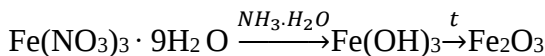
Nümunə çəkisini neçə qram hesablanıbsa o qədər götürmək va-cib deyildir. Bu təxmini hesablama olduğuna görə həmin rəqəm yu-varlaq ola bilər. Lakin çəkmənin özü (CaO) dəqiq aparılmalıdır.

Kiçik və böyük nümunə çəkisinin xarakteristikası

Nümunə çəkisinin miqdarı	Müsbət cəhətlər	Mənfi cəhətlər
I.Kiçik nümunə çəkisi	1. Böyük həcmli qablar tələb edilmir; 2. Çöküntü asan və tez yuyulur; 3. Çöküntü tez süzülür; 4. Çöküntünü qızartdıqda sabit çəkiyə tez gəlir 5) Reaktivlər az miqdarda sərf olunur	Nisbətən çox səhv olur
II.Böyük nümunə çəkisi	Nisbətən az səhv olur	1) Qabların həcmi böyük olur 2) Çöküntünü yumağa çox vaxt sərf olunur 3) Çöküntünü süzməyə çox vaxt sərf olunur 4) Çöküntünü sabit çəkiyə gətirməyə çox vaxt sərf olunur 5) Reaktivlər çox miqdarda işlənilir

Misal 2. Amorf çöküntü üçün nümunə çəkisinin hesablanması.

Dəmir(III)-nitratdan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Fe^{3+} ionunu NH_4OH vasitəsilə $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şəklində çökdürürlər. Çöküntü qızardıldıqda parçalanaraq Fe_2O_3 çəki formasını əmələ gətirir. Bunu aşağıdakı ardıcıl sxem şəklində göstərmək olar:



Çökmə nəticəsində yüngül amorf çöküntü $\text{Fe}(\text{OH})_3$ əmələ gəlir. Reaksiya tənliliklərini nəzərə alaraq nümunə çəkisinin miqdarını elə hesablayırlar ki, çöküntünün kütləsi (FeO) 0,1 q-dan artıq olmasın:

$$\begin{array}{ccc} 2 \cdot 404 \text{ q} & 2 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} - & 160 \text{ q Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{X q} & \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 & 0,1 \text{ q Fe}_2\text{O}_3 \end{array}$$

$$X = \frac{2 \times 404 \times 0,1}{160} = 0,51 \text{ q Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \quad m(n.\text{ç}) = 0,51 \text{ q}$$

Nümunə çəkisinin götürülməsi texnikasının bir neçə üsulları vardır. Bunlardan birinə baxaq. Əvvəlcə boş saat şüşəsini tərəzidə çəkib sonra işə analiz ediləcək maddə ilə birlikdə çəkirlər. İkinci ilə birinci çəki arasındakı fərq analiz ediləcək maddənin nümunə çəkisi olacaqdır. Bundan sonra çəkilən maddəni ehtiyatla saat şüşəsindən həllolma aparılacaq stəkana tökmək lazımdır.

Nümunənin həll edilməsi

Götürülmüş nümunə ehtiyatla müvafiq həcmli stəkana keçirdikdən sonra tədqiq olunan maddənin xarakterindən asılı olaraq onu turşuda, suda yaxud digər həlledicidə həll edirlər. Müvafiq reaktiv həlledicini qabaqcadan seçmək lazımdır. Əgər ilkin təcrübələrlə nümunənin suda həll olması müəyyən edilmişsə, onda analiz edilən maddəni 100-150 ml distillə suyunda həll edirlər. Lazım olduqda stəkanı asbest tor və ya su hamamında qaynayana qədər (qaynamalıdır) qızdırırlar. Stəkanın ağzı saat şüşəsi ilə örtülü olmalıdır. Əgər hidroliz edə biləcək ion varsa, onda məhlulu azacıq turşulaşdırırlar.

Əgər analiz edilən maddə suda həll olmur, onda onu turşu (CH_3COOH , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) yaxud çar arağı ($3\text{HCl} + \text{HNO}_3$) ilə işləyirlər. Bunun üçün bir çox hallarda nümunənin üzərinə əvvəlcə azacıq su tökür, sonra kiçik paylarla həlledici əlavə olunmalıdır.

Müvafiq turşunun seçilməsi bu zaman baş verəcək reaksiyanın xarakterindən asılıdır. Məsələn, qurğuşun ərintisinə nitrat turşusu-suda həll etmək daha münasibdir. Belə ki, PbSO_4 və PbCl_2 suda az həll olduğundan həlledici kimi H_2SO_4 və HCl seçilməsi əlverişli deyildir.

Əhəng daşının həll edilməsi üçün H_2SO_4 deyil, HCl müvafiqdir. Birinci turşunun təsirindən CaSO_4 çöküntüsü əmələ gəlir. Analiz edilən maddədə oksidləşməyə ehtiyac olduğu halda, nitrat turşusundan və ya çar arağından istifadə olunur. Məsələn, təbii kükürd filizlərinin analizində kükürdü sulfat ionuna SO_4^{2-} oksidləşdirən çar arağından istifadə etmək lazımdır.

Həlledicinin seçilməsində tədqiq olunan maddənin analizinin sonrakı gedişini nəzərə almaq lazımdır. Məsələn, alüminium ərintilərini həm turşu, həm də qələvidə həll etmək olar. Lakin belə ərintiləri qələvidə həll etmək daha əlverişlidir. Belə ki, qələvidən həlledici ki-

mi istifadə olunduqda məhlula almünium və sink keçir, bu zaman ərintinin digər komponentləri – Fe, Mg, Ca, Mn və s. həll olmadan qalır. Bu da ərintinin komponentlərinin asanlıqla bir-birindən ayrılmasına səbəb olur.

Təyinatın aparılması üsulundan asılı olaraq həlledici kimi HCl yaxud HNO_3 tətbiq olunur. Məsələn, çuqunda H_2S şəklində kükürdü distillə üsulu ilə təyin etdikdə həlledici kimi HNO_3 istifadə etmək olmaz. Çünki nitrat turşusu kükürdü yüksək oksidləşmə dərəcəsinə oksidləşdirəcəkdir. Bu halda çuqunu HCl və ya H_2SO_4 ilə işləyirlər. Əksinə kükürdü çökdürməklə BaSO_4 şəklində təyin etdikdə xlorid və sulfat turşusundan istifadə etmək olmaz. Nitrat turşusu bu halda çox əlverişlidir, belə ki, o kükürdü SO_4^{2-} ionuna oksidləşdirir.

Nümunəni turşuda həll etdikdə müxtəlif qazlar – H_2S , SO_2 , CO_2 , H_2 ayrılır ki, məhlulun damcılarını özləri ilə aparıb itkiyə səbəb də ola bilər. İtki baş verməsin deyə stəkanın ağzını saat şüşəsi ilə örtmək lazımdır.

Silikatları məhlula keçirmək üçün onları Na_2CO_3 və K_2CO_3 qarışığı ilə əridirlər. Bu zaman silikatlar karbonatlara keçir və sonuncular yüksək temperaturda parçalanaraq müvafiq oksidlər əmələ gətirir. Bəzi sulfatları - BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 həll etmək üçün onları əvvəlcə karbonatlara çevirirlər.

Bəzi qarışıqları Cr_2O_3 yaxud $(\text{TeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ həll etmək üçün oksidləşdiricilərdən istifadə olunur. Bu zaman analiz olunan maddənin tərkibindəki Cr(III) Cr(VI)-ya qədər oksidləşir.

Gənc kimyaçılar bu və ya digər nümunəni həll etməkdə çətinlik çəkirlər. Ona görə də aşağıda çətin həll olan qeyri-üzvi və üzvi maddələrin həll edilməsini qısa icmal şəklində veririk

Çətin həllolan qeyri-üzv maddələrin parçalanması. Bu qəbildən olan maddələrin parçalanması “yaş “ (turşularla təsir etməklə) və quru yolla (Na_2CO_3 və K_2CO_3 , NaOH ilə əritməklə) mümkündür.

Çətin həllolan maddələrin turşularda işlənməsi, adətən, oksidləşmə- reduksiya prosesləri ilə bağlıdır. Məsələn, MnO_2 xlor ayrılmaqla, dəmir filizlərini isə SnCl_2 iştirakı ilə xlorid turşusunda həll olur.

Gərginlik sırasında hidrogenə qədər yerləşən metallar (qüvvətli reduksiyaedici metallar) HCl və H_2SO_4 -dən hidrogen çıxarmaqla və

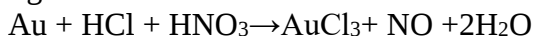
HCl oksidləşdirici əlavə etməklə (məsələn, Br₂ və H₂ O₂) demək olar ki, əksər metalları həll etmək olar.

Paslanmayan polad xlorid turşusunda həll olur.

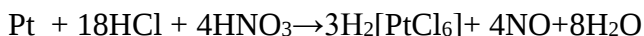
Qatı sulfat turşusu qalayı, stibiumu, qurğuşunu və ferrotitanı həll edir.

Qüvvətli oksidləşdirici kimi nitrat turşusu bir çox metallar o cümlədən Cu, Ag, Hg, As, Bi, B, Cd, Ge, V, Mn və Mo həll edir.

Çar arağı (3HCl + HNO₃) oksidləşdirici və kompleksməhləgətirici xassə göstərərək qızılı və platini həll edir, nəticədə həmin metalların xloridləri əmələ gəlir

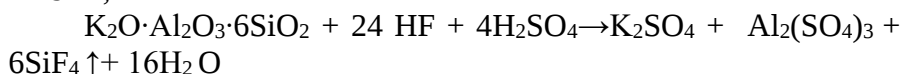


Platin aşağıdakı kimi həll olur



Nitrat və flüorid turşularının qarışığı kompleks - flüoridlər əmələ gətirməklə volfram ərintilərini, molibden və ferromolibdeni, sirkoniumu və tantalı həll edir.

Dağ süxurlarını və müxtəlif silikatları HF və H₂SO₄ qarışığı ilə təsir etməklə parçalayırlar. Bu zaman silisium SiF₄ şəklində ayrılır. Məsələn,



Əgər “yaş” üsulla nümunənin parçalanması müvafiq nəticəni verməzsə, onda “quru” üsuldən istifadə edilir. Bu zaman, bir qayda olaraq “turş” maddənin parçalanması üçün “qələvi”də əritməkdən və əksinə istifadə olunur.

Alınmış ərinti su ilə işlənir, bu zaman anionlar sulu məhlulə keçir. Anion əmələ gətirməyən metallar oksid şəklində qalırlar. Onları turşularla təsir etməklə məhlulə keçirirlər.

Almüniyum, vanadium, sink, xrom, manqan və başqa metalların birləşmələrini platin butələrdə NaOH və KOH ilə əritməklə parçalamaq olar.

Nikel və ya platin butələrdə xromit minerallarını oksidləşdirici (Na₂O₂) tətbiq etməklə parçalayırlar. Bu zaman xrom xromata (Cr^{III} → Cr^{VI}) qədər oksidləşir.

Dəmir, titan və niobium (Nb_2O_5) oksidləri platin yaxud kvars butələrdə kalium priosulfatdan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ istifadə etməklə parçalanır. Alınmış ərinti duru sulfat turşusu ilə işlənir.

Alüminiumun və sirkoniumun təbii oksidlərini $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ və-si-təsilə əritməklə həll olan hala keçirilər.

Çətin həllolan üzvi maddələrin parçalanması. Hər hansı elementi miqdarı təyin etmək üçün üzvi maddələri parçalamaq lazım gəlir. Bu halda olan analizin “quru” və “yaş” üsullarından istifadə olunur.

“Yaş” üsula aşağıdakılar daxildir:

1. Üzvi maddə nümunəsi katalizator iştirakı ilə (lazım olduqda) qatı sulfat turşusu ilə işləməklə qaynadılır.

2. Nümunə HNO_3 və H_2SO_4 qarışığı ilə işlənir.

3. Nümunə qalaylanmış boruda tüstülənən nitrat turşusu ilə qızdırılmaqla işlənir.

4. Nümunə müxtəlif oksidləşdiricilərlə - H_2O_2 , KMnO_4 və s. oksidləşdirilir.

Analizin “quru” variantından aşağıdakılardan geniş istifadə olunur:

1. Üzvi maddə nümunəsi havada $500-550^\circ\text{C}$ - də mufel sobasında yandırılır. Alınmış kül sonradan analizə uğradılır.

2. Nümunəni oksigen axımında yandırmaq

3. Nümunə aşağı təzyiqdə oksigenlə doldurulmuş qapalı kalorimetrik “bomba” da oksidləşdirilir.

4. Üzvi maddə nümunəsi qapalı qabda Na_2O_2 ilə oksidləşdirilir.

Nümunəni həll etmək üçün göstərilən analiz üsulları universal deyildir. Analiz edilən xarakterindən asılı olaraq əlverişli üsullar işin gedişində seçilir.

Tədqiq olunan maddə bu və ya digər üsulla məhlula keçirdikdən sonra, təyinata başlamamışdan qabaq məhlul analiz üçün hazırlanmalıdır. Həmin hazırlıq mərhələsi müxtəlif hallarda bir sıra ardıcıl əməliyyatlar dəstindən ibarət olur. Məsələn, turşuluğu artırmaq üçün və ya təyinata mane olacaq turşunu (HNO_3) kənarlaşdırılmaq üçün buxarlandırma, turşuları neytralladmaq tələb olunan pH yaratmaq, maneçilik törədən ionların kompleks keçirən pərdəleyicilər əlavə etmək.

Həcmi azaltmaq üçün buxarlandırma birbaşa stəkanda qum və ya su hamamında yaxud elektrik sobalarında olar. Bu zaman şüşə çubuğu stəkandan çıxarmaq vacibdir. Elektrik sobası üzərində stəkanda uzun kristallasması başlayana qədər buxarlandırma sakit gədir. Bundan sonra stəkanın dibində yığılan bərk maddənin qızması nəticəsində başlanan “ təkənlər ” məhlulu stəkandan kənara ata bilər. Bu hal baş verməsin deyərək sonrakı buxarlandırmanı su hamamında aparmaq lazımdır. Az qızmış elektrik sobalarında buxarlandırmanı axıra qədər aparmaq olar. Lakin bu zaman stəkana ciddi nəzarət etmək lazımdır.

Əgər məhlulun temperaturu 100°C -dən yuxarı qalxmamalıdırsa, onda su hamamından istifadə olunur. Lakin su hamamının üzərində çoxlu su buxarı olduğundan buxarlanmanın sürəti azalır. Ona görə də kasada məhlulun buxarlanması üçün infraqırmızı lampadan istifadə etmək daha əlverişlidir. Burada mayenin üst səthi qızdığına görə buxarlanma sakit və sürətlə gedir.

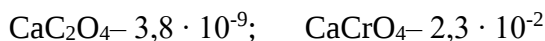
Dəqiq analiz üçün buxarlandırma platin kasalarda aparılmalıdır. Nəzərə almaq lazımdır ki, şüşə stəkan və farfor kasalar qələvi və neytral məhlul tərəfindən aşınır. Ona görə də farfor və şüşə qab-lardan istifadə etdikdə buxarlandırmağa başlanılmamışdan əvvəl məhlul azca turşulaşdırılmalıdır.

Nümunənin çökdürülməsi

Nümunənin çökdürülməsi gravimetrik analizin mühüm əməliyyatlarından sayılır. Çökdürmə əməliyyatı yerinə yetirilən zaman çökdürücü düzgün seçilməli, onun miqdarı hesablanmalı, müəyyən çökdürmə şəraiti yaradılmalı, ionların məhlulan tamamilə çökməsinə nail olmalı.

Çökdürücünün seçilməsi. Əgər təyin edilən komponenti məhluldan bir neçə birləşmə şəklində çökdürmək olarsa, onda ən az həll olanı seçilməlidir. Deməli, alınan çökünü (çökdürülən forma) suda az həll olması ilə fərqlənməlidir. Məsələn, Ca^{2+} ionunun bir neçə az həll olan duz əmələ gətirir: karbonat, oksalat, xromat və sulfat. Bu duzların həllolma hasili aşağıdakı kimidir:





Həllolma qaydasına görə, müvafiq ionların qatılıqlarının ha-sili məhlulda həmin ionlarda həllolma hasilindən böyük olduqda ($i_h > h_h$) çöküntünün əmələ gəlməsi baş verir. Ona görə də çəki analizində Ca^{2+} ionun kiçik həllolma hasilinə malik olan CaCO_3 şəklində çökdürmək lazımdır.

Çökdürücünün artıq miqdarının tələb olunmasına baxmaya-raq, həddindən artıq çökdürücü arzu olunmayan halların yaranmasına səbəb ola bilər. Belə ki, çökdürücünün artıq miqdarı əmələ gələn çöküntü ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olaraq onun həllolmasını artırır bilər. Məsələn, xlorid turşusunun artıq miqdarında AgCl çöküntüsü $\text{H}[\text{AgCl}_2]$ həllolan kompleks birləşmə əmələ gətirir. Çökdürücünün nəzəri tələb olunan miqdarından 20-50% artığı çökdürməyə adətən kifayət eləyir.

Miqdari analizdə məlum olan çöküntüləri hamısında çəki analizində istifadə etmək olmaz. Miqdari təyinat üçün tətbiq olunan çöküntülər aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir:

- Çöküntünün həllolması az olmalıdır;
- Çöküntü təmiz alınmalı, qızartdıqdan və qurutduqdan sonra müəyyən tərkibə malik olmalıdır;
- Çöküntü süzmə və qurutma əməliyyatını yüngülləşdirə bilən qurulusa malik olmalıdır.

Bu tələblərə aşağıda daha geniş baxılacaqdır. Çökdürücünün artığının təhlükəli olmadığı və ya qurudulan yaxud qızardılan zaman tamamilə ayrılırsa onda 100% artıq çökdürücü istifadə etmək olar. Çöküntü yuyulan zaman çökdürücünün artığı ayrıldığı zaman onu 25-30% arıtığından istifadə edirlər. Alınan çöküntü yaxşı süzülməli və qarışıqlardan asanlıqla yuyulmalıdır. Bu xassələr kristallik çöküntülər üçün daha xarakterikdir. Çökdürülən forma digər tələblərdən biri də onun kifayət qədər asanlıqla və tamamilə çəki forma-sına keçməsindən ibarətdir.

Süzmə

Çöküntünün məhluldan ayrılması üçün süzməklə və yumaqla nail olunur. Çöküntünü süzmək üçün adi süzgəc kağızından istifadə etmək olar. Lakin belə kağızlar yandırdıqdan sonra çoxlu kül əmələ

gətirir. Ona görə də çöküntünün kütləsi tapılan zaman onun kütləsini nəzərə almaq lazımdır. Bunun üçün kağızdan eyni ölçülü dairələr kəsilir və onlardan 10 ədədini qabaqcadan sabit çəkiyə gətirilmiş butədə yandırır əmələ gələn külün kütləsi tapılır və buna əsasən 1 kağızın kütləsi müəyyən edilir.

Müasir dövrdə bütün bu artıq əməliyyatlardan yaxa qurtarmaq üçün külsüz, daha doğrusu qabaqcadan xlorid və flüorid turşularının zəif məhlullarını ilə işlənmiş süzgəc kağızlarından istifadə edilir. Belə kağızları yandırdıqdan sonra $3 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-7} q kül əmələ gəlir.

Müxtəlif çöküntülər üçün müxtəlif məsamələrə malik süzgəclər istehsal edilir: kiçik kristallı çöküntülər üçün (CaC_2O_4) nisbətən sıx süzgəclər tətbiq olunur, belə süzgəclərin dəstinin üzərində göy xətt olur. Nisbətən iri məsaməli süzgəc dəsti üzərində ağ xətt, daha iri məsaməlilərinə isə qara xətt olur.

Süzgəc kağızları ilə süzmə əməliyyatına başlamazdan əvvəl hansı növ süzgəclərdən istifadə olunacağı məlum olmalıdır. Süzgəcin ölçüsü süzülən mayenin həcmilə deyil, çöküntünün böyüklüyünə görə müəyyən edilir. Çöküntü süzgəcin üçdə biri qədər olmalıdır. Kristallı çöküntülər üçün süzgəcin diametri 7 sm, iri həcmli çöküntülər, məsələn ($\text{Al}(\text{OH})_3$ üçün 9 sm olmalıdır. Miqdari analizdə həmişə hamar süzgəclərdən istifadə olunur.

Süzgəc kağızının qıfı yerləşdirilməsi

Süzgəc kağızı (şəkil 12) çox səliqəli qatlanmalıdır. Birinci onu düz ortadan qatlayırlar, bu zaman çalışmaq lazımdır ki, onun kənarları 2-4 mm fərqlə üst-üstə düşsün. Sonra onu 90°-li bucaq altında yenidən qatlayırlar. Belə süzgəc kağızını açıqda 60°-li konus əmələ gəlir.

Lakin qıflar çox zaman düzgün hazırlanmadığından onların bucağı bəzən 60°-dən az, bəzən çox olur. Ona görə də qatlanmış kağız qıf divarlarına kip oturmur. Belə halda süzgəc kağızı ilə qıf arasında hava qalır. Hava qabarcıqları oradan çıxarılmalıdır. Süzmə prosesi qıfın divarına kip oturan süzgəc kağızında daha sürətlə gedir. Qıfın divarını distillə suyu ilə isladır süzgəc kağızını ora qoyurlar ki, qıfın divarına sıx yapışsın. Bundan sonra təmiz barmaqla süzgəci qıfın di-

varına sıxırlar, lakin bu zaman diqqətli olmaq lazımdır ki, qıfın islanmış divarı ilə süzgəc arasında hava qovucluğu əmələ gəlməsin. Sonra qıfın aşağı qurtaracağı barmaqla bağlayıb onu su ilə doldururlar. Sonra süzgəci bir kənarından ehtiyatla qaldırıb bütün qıfı su ilə doldururlar ki, havanı oradan sıxışdırıb çıxarsın. Nəhayət süzgəc kağızını yenidən qıfın divarına buraxırlar. Su süzgəcdən hava qovucqları olmadan süzülməlidir. Qıfın borucuğu həтта süzgəc dəşildikdən sonra belə su sütuncuğu ilə dolu qalmalıdır. Həmin maye sütuncuğu qıfın borucuğunda böyük əhəmiyyət kəsb edir, belə ki, özünün ağırlıq qüvvəsilə o süzüntüyə müəyyən qədər sorma təsiri göstərərək süzmə prosesini sürətləndirir.

Süzgəc kağızı qıfın divarlarına sıx oturulmadıqda orada müəyyən kanal qalır ki, onunla süzmə zamanı hava axını baş verir. Nəticədə qıfın borucuğu maye ilə gah dolur, ga da bir anda boşalır. Bu səbəbdən yaranan təkanların təsiri altında çöküntünün bir hissəsi süzgəcin məsamələrində və ya kənarlarından keçə bilər. Süzgəc kağızı qıfın kənarından 0,5-1 sm aşağıda olmalıdır. Çox iri qıflar çəki analizi üçün yararlıdır. Qıfa yerləşdirilmiş süzgəc iki dəfə distillə suyu ilə yuyurlar. Əgər isti məhlul süzməyə hazırlanırsa, onda süzgəci isti su ilə yumaq lazımdır ki, eyni zamanda qıfın qızmasına nail olunsun. Yuyuluqdan sonra süzgəc istifadə üçün hazır olur.

Çöküntünün yuyulması (dekantasiya)

Süzgəc kağızı qıfın divarına möhkəm yapışdıqdan sonra, qıfın borucuğu su ilə dolu oldu onun ştativin halqasına qoyub, altına da süzmək üçün təmiz stəkan qoyurlar. Bu zaman çalışmaq lazımdır ki, qıfın borucuğu stəkanın daxili divarının səthinə toxunsun. Bu da mayenin sıçrayışlarının qarşısını alır. Qıfın qurtaracağı stəkanın dibindən elə hündürlükdə olmalıdır ki, qab süzüntü ilə dolduqda qıf mayenin içərisində qalmasın. İndi süzmək üçün hər şey hazırdır. Süzüləcək maye olan stəkanı sağ əllə götürüb elə qaldırırlar ki, o qıfın sağ tərəfində və bir qədər üstündə olsun. Qarışdırmaq üçün olan şüşə çubuğu stəkanın içərisindən elə çıxarırlar ki, kənara bir damcı da olsun maye düşməsin. Sol əldə tutulan şüşə çubuğun şaquli vəziyyətdə bir ucu süzgəcin üç qatlanan hissəsində çox yaxında dur-

malıdır və kağıza dəyməməlidir. Sonra stəkanı şüşə çubuğa elə yaxınlaşdırırlar ki, öz çıxıntısı ilə ona toxunsun və ehtiyatla əyirlər. Çalışırlar ki, maye şüşə çubuğun üzərilə sıçramadan süzgəc kağızına axsın. Miqdari analizdə bu əməliyyatı şüşə çubuq olmadan yerinə yetirmək qətiyyəən yolverilməzdir.

Süzüləcək mayeni süzgəcin yuxarı qurtaracağından 3-4 mm aşağı tökmək lazımdır. Əks halda çöküntünün bir hissəsi kağızın kapilyarları ilə yuxarı qalxaraq kənarlarından keçə bilər. Bu əməliyyatları şərti olaraq iki müstəqil hissəyə bölmək olar: əvvəlcə çöküntünün üzərində olan şəffaf məhlulu qıfı tökürlər, daha sonra stəkana maye töküb onu isladır, çubuqla qarışdırır və yenidən çömək üçün gözləyib, təzədən əmələ gələn çöküntü üzərindəki mayeni süzürlər. Bu əməliyyat bir neçə dəfə apardıqdan sonra həqiqi dekantasiyaya başlayırlar. Süzüntünün üzərinə 1 ml çökdürücü əlavə edib, tam çökməni yoxlamaq lazımdır. Əgər tam çökmə baş veribsə və süzüntü o birisi işlərə lazım deyilsə atılır və qıfın altına boş stəkan qoyulur. Bəzən süzgəcdən çöküntüdə keçir. Bu halda süzüntünün həmin süzgəcdən bir daha süzmək lazımdır. Məhlulun az hissəsini süzmək əlverişlidir. Çöküntünün dekantasiya ilə yumaq üçün çox vaxt su, qurutduqda və közərtdikdə isə asanlıqla uçduğuna görə elektrolitin döymüş məhlulundan istifadə edilir.

Yuyucudan yuyucu mayeni elə axıdırlar ki, o stəkanın divarına yapışmış çöküntü hissəciklərini yusun və qarışdırıb yenidən çökmək üçün gözləyirlər. Çöküntünün üzərində maye şəffaflaşanda onu, çöküntünün çox hissəsini stəkanda saxlamaqla yenidən süzgəcə tökürlər. Hər dəfə süzgəci yuyucu maye ilə doldurduqdan sonra onun qıfıdan tamamilə süzülməsini gözləmək lazımdır. Çöküntünün yuyulmasını üç, dörd dəfə təkrarlamaq lazımdır.

Çöküntünün dekantasiya ilə yuyulması həmişə faydalı olmur. Əgər çöküntü iridənəli olarsa və asan süzülərsə onu dekantasiya ilə yumaq çox vacib deyil. Belə halda yaxşı olar ki, üzərindəki mayenin çox hissəsi süzüldükdən sonra bütün çöküntü bir dəfəyə süzgəcə keçirilsin. Süzgəcin məsələlərini tutmağa meyilli olan və bununla da süzməni ləngidən həlməşiyə bənzər çöküntünü duzların çox hissəsindən dekantasiya ilə yumaqla təmizlədikdən sonra qıfı keçirmək lazımdır. Əgər çöküntü irihəcmli olarsa və stəkanın dibinə ləng çö-

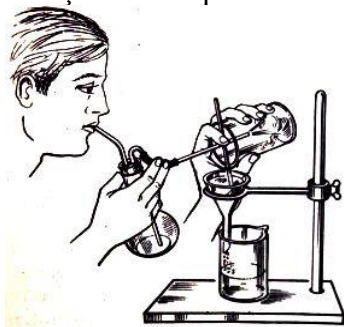
kərsə, belə çöküntüləri dekantasiya ilə yumaq vacib deyil. Süzüntünün miqdarının az olacağı halda, çöküntünün dekantasiya ilə yuyulması yolverilməzdir.

Çöküntünün sonradan həll edib və yenidən çökdürələcəyi halda bu üsulla yuyulması çox əlverişlidir. Bu halda bütün həllolan duzların yuyulmaqla kənarlaşdırılması tələb olunmur. Sadəcə olaraq çalışmaq lazımdır ki, onların qatılığı çox azalsın və qoşaçökmə baş verməsin. Buna isə çöküntünü bir neçə dəfə dekantasiya ilə yumaqla və bütövlükdə qıfa keçirməməklə nail olmaq olar. Dekantasiya ilə yuyulmuş çöküntünü həll etmək üçün onun əsas hissəsi olan stəkanı əvvəlcə süzüntü olan stəkanı yerinə qoyub, süzgəcdəki çöküntünü üzərindən müvafiq həlledicini axıdaraq həll edirlər. Süzgəc kağızı üzərindəki çöküntü həll olduqdan sonra süzgəc bir neçə dəfə əvvəlcə həlledici ilə ardınca su ilə yuyulur. Bütün yuyucu suyu çöküntünün əsas hissəsi olan stəkanan toplayırlar. Daha sonra stəkandakı çöküntünü həll edirlər (lazım olarsa yeni həlledici əlavə etməklə). Bu zaman stəkanı elə fırladırlar ki, həlledici onun bütün divarlarına toxunsun və şüşə çubuğu yusun. Sonra müvafiq reaktiv tökməklə çökməni təkrar edirlər. Əgər çöküntü turşuda həll olmuşsa adətən ammoniyak və əgər CaC_2O_4 yenidən çökdürülərsə, ammonium oksalat, MgNH_4PO_4 yenidən çökdürülsə ammonium fosfat çöküntünün həll olmasını azaltmaq üçün ilk əvvəlki çökdürücü reaktiv əlavə etməklə çökdürməni təkrar edirlər. Çökmüş çöküntü ilə məhlulu bir qədər saxlayıb, sonra çöküntünü süzüb və aşağıda yazılan qayda ilə yuyurlar. Süzüntünü əvvəlki süzüntü ilə birləşdirirlər və lazım olarsa işlər üçün saxlayırlar.

Çöküntünün süzgəc kağızına keçirilməsi

Çöküntünü süzgəc kağızına keçirmək üçün onu yuyucu maye ilə qarışdırıb, alınan mayeni süzgəcin üzərinə tökürlər. Bu əməliyyatı bütün çöküntünün hamısı süzgəcin üzərinə keçənə qədər bir neçə dəfə təkrar etmək lazımdır (şəkil 13). Stəkanın dibində və divarlarında qalmış çöküntü hissələrini aşağıdakı kimi təmizləyirlər: Şüşə çubuğu stəkandan çıxarıb onun üzərinə elə qoyurlar ki, o stəkanın burnunun çıxıntısından 2-3 sm irəli çıxmış olsun. Sonra stəkanı sol

ələ götürüb, sol şəhadət barmaqla şüşə çubuğu stəkana tərəf sıxırlar və onu qıfın üzərinə elə istiqamətləndirirlər ki, maye stəkandan çubuğun üzərilə axaraq, kənara sıçramadan qıfa axsın. Sağ əllə yuyucunu



Şəkil 13. Çöküntünün stəkandan süzgəcə keçirilməsi və yuyulması

götürüb, ondan yuyucu mayeni elə istiqamətləndirmək lazımdır ki, çöküntü hissəcikləri yuyularaq süzgəcə axsın. Hələ yenə də stəkanda divara möhkəm yapışmış hissəciklər qala bilər. Bu hissəcikləri ucuna rezin taxılmış şüşə çubuqla sürtməklə və yumaqla təmizləyirlər. Axırda şüşə çubuğu yuyub stəkandan çıxarırlar. Stəkana və şüşə çubuğa işıqda diqqətlə baxmaq lazımdır ki, çöküntü qalmasın. Əgər stəkanın divarında və şüşə çubuqda çöküntünün qalması müşahidə edilərsə, onda yuxarıda deyilənlər təkrar edilməlidir. Çöküntünü süzgəc kağızının üzərində qısa müddətə də olsa yumamış saxlamaq olmaz. Çünki çöküntü kütləsi əvvəlcə bərkiyir, sonra iri qırıntılara parçalanır və bundan sonra onda həll olan duzlardan yumaq mümkün olmur.

Çöküntünün yuyulması üçün yuyucunu onun xassəsinə uyğun seçmək lazımdır. Bu halda çöküntünün həllolmasını və onun peptidləşməyə meyiliyyəti nəzərə alınmalıdır. Əgər çöküntünü suda həll olması nəzərə cərpacaq dərəcədə olarsa, onu su ilə yumaq olmaz. Bu halda (əgər kation təyin olunarsa) yumanı çöküntü ilə ümumi iona malik ammonium duzu ilə aparmaq lazımdır. Yumadan sonra çöküntüdə qalan ammonium duzu çöküntünün qızardılması zamanı uçaqadır. Əgər çöküntü qızardılmayıb, lakin 110°C də qurudularsa, onda yuyucu məhluldan uçmayan duzları çöküntünü qurutmadan əvvəl və spirt qarışığı ilə yumaqla təmizləyirlər.

Bəzi hallarda çöküntünü onunla ümumi iona malik duz məhlulu ilə yumaq olmaz. Bu zaman çöküntünü lazım olacaq qədər su ilə yuyurlar. Çöküntünün temperaturdan asılı olaraq həllolması ilə bağlı onu soyuq və ya isti su ilə yuyurlar.

Hidroliz edən çöküntünü yumaq üçün hidrolizin qarşısını ala bilən maddə tərkibli maye ilə yumaq lazımdır. Qeyd etmək lazımdır ki, kənar ionlar çöküntüdən asanlıqla yuyulmur. Belə ki, kənar ionlar bir çox halda çöküntü ilə sadəcə mexaniki əlaqəli olmayıb, onun üzərində az və ya çox dərəcədə adsorbsiya olunmuş halda olur.

Çöküntünü süzgəc kağızında yumazdan əvvəl qıfın altında süzünü olan stəkanı təmiz boş stəkanla əvəz etmək lazımdır. Bu ona görə tələb olunur ki, süzgəc kağızı dəşilərsə onda çöküntünü ikinci dəfə yumaq lazım olmasın. Yuyucu maddəni yuyucu qabdan elə axınla istiqamətləndirmək lazımdır ki, süzgəcin kənarları tamamilə yuyulsun. Çalışmaq lazımdır ki, yuyucu maye sürətlə çöküntü kütləsinin üzərinə bir dəfəyə düşməsin, bu damcıların kənara sıçraması ilə əlaqədar müəyyən itkiyə səbəb ola bilər. Yuma əməliyyatını apardıqca çöküntünü süzgəcin aşağıdan uc hissəsinə toplanmasına çalışırlar.

Bir neçə dəfə yumadan sonra çöküntünün təmiz yuyulmasını yoxlayırlar. Bunun üçün qıfıdan axan süzünütdən bir neçə damcı götürüb üzərinə kənar ionla çöküntü yaxud rəngli reaksiya verə bilən müvafiq maddə əlavə edirlər. Məsələn, BaSO_4 çöküntüsünü artıq SO_4^{2-} ionlarından tamamilə yuyulmasını yoxlamaq üçün süzünütdən bir neçə damcısı üzərinə BaCl_2 məhlulu əlavə edirlər. Əgər çöküntü əmələ gələrsə onda yumanı mənfi reaksiya alınan qədər davam etdirmək lazımdır.

Çöküntünün qurudulması, yandırılması və qızardılması

İçərisində çöküntü ilə birlikdə süzgəc kağızı olan qıfın ağzı süzgəclə bağlanaraq arzuya uyğun quruducu şkafta təxminən $100-105^\circ\text{C}$ -yə qədər qurudulur. Sonra nəm süzgəc üzərinə elə qatlanır ki, axırncı tamamilə onun içərisindən qalsın. Sonra süzgəc kağızını ehtiyatla çəkisi əvvəlcədən müəyyən olunmuş farfor butəyə yerləşdirirlər.

Təzə farfor butə yandırıldıqda öz çəkisinin müəyyən hissəsini itirir, köhnələr isə açıq havada qaldıqda hiqroskopik olduğundan nəmi özünə çəkərək kütləsi artıq. Ona görə də butə çöküntü yandırılmazdan əvvəl sabit çəkiyə gətirilməlidir. Bunun üçün butəni 20-30 dəqiqə qızarmış mufel sobasına qoyur, sonra 20-30 dəqiqə tərəzi otağında eksikatora saxlayır, daha sonra isə analitik tərəzidə çəkirlər. Bu əməliyyatı butə sabit çəkiyə gələnə qədər davam etdirirlər.

Çöküntü ilə birlikdə butəni mufel sobasına qoyduqda süzgəc kağızı yanıb qurtarana qədər vaxtaşırı sobaya havanın daxil olması üçün qapını açıb-örtmək lazımdır. Yanma tam qurtardıqdan və süzgəc kağızı külə döndükdən sonra qızartmanı daha yüksək temperaturda sobanın qapısı bağlı olmaqla aparmaq lazımdır. Butəni mufel sobasından çıxarmaq üçün uzun dəstəkli maşadan istifadə olunur. Sobadan çıxarılıb eksikatora qoyulmuş butə tərəzi otağına gətirilir, tamamilə soyuduqdan sonra çöküntü ilə birlikdə çəkilir. Çöküntü ilə birlikdə butəni bir dəfə çəkməklə kifayətlənmək olmaz. Çöküntünün tamamilə parçalanmasına, yaxud suyun kənarlaşmasına nail olunması göstəricisi kimi butənin sabit çəkiyə gəlməsini qəbul etmək olar. Ona görə də çəkildikdən sonra butəni yenidən 15-20 dəqiqə mufel sobasında yandırıb, soyutduqdan sonra çəkmək lazımdır. Əgər 2-ci və 1-ci çəkilmələrin nəticəsi eyni olarsa, yaxud 0,002-0,003 qramdan çox fərqlənməzsə, butəni sabit çəkiyə gəlmiş hesab etmək olar.

Bəzən butəni qızdıran zaman içərisində olan maddənin bir hissəsi qismən reduksiya olunur. Onu yenidən oksidləşdirmək üçün üzərinə bir neçə damcı HNO_3 əlavə edib, sonra turşunu buxarlandırırlar. Bu əməliyyatı çox ehtiyatla etmək lazımdır.

QRAVIMETRIK TƏYİNATA AID LABORATORİYA İŞLƏRİ

Qravimetrik analizdə nəticələrin hesablanması

Çökdürmə üsulu ilə analiz apardıqda adətən miqdarı təyin ediləcək elementi yaxud birləşməni deyil, ona miqdarən ekvivalent olan digər birləşməni (çəki forması) çəkirlər. Məsələn, BaCl_2 -də bariumu təyin etmək üçün bariumu deyil, analiz nəticəsində əmələ gələn BaSO_4 çöküntüsünü ölçürlər.

Qravimetrik təyinatın nəticəsinin hesablanması mərhələləri aşağıdakı kimidir:

1) Analizin gedişinin qısa təsviri;

2) Məlumatlar:

Kömürlə birlikdə qabın kütləsi ...7,2437

Boşaldırıldıqdan sonra qabın kütləsi ...6,2284

Kömürün kütləsi ...1,0153

Boş butənin kütləsi ...1) 5,2347

2) 5,2346; 5,2346

Butənin kütləsi + BaSO₄ ...1) 5,5241

2) 5,5241; 5,5241

Çöküntünün (BaSO₄) kütləsi ...0,2895

3) Hesablama:

$$\begin{array}{rcl} 233,42 \text{ BaSO}_4\text{-də} & - & 32,06 \text{ q S olarsa} \\ 0,2895 & - & x \end{array}$$

Buradan,

$$x = \frac{0,2895 \cdot 32,06}{233,42} = aqS$$

$$\begin{array}{rcl} 1,0153 \text{ q kömürdə} & - & a \text{ q S olarsa,} \\ 100 & - & y \text{ q S olar} \end{array}$$

Buradan:

$$y = \frac{a \cdot 150}{1,0153} = \frac{0,2895 \cdot 32,06 \cdot 100}{233,49 \cdot 1,0153} = 3,92\%$$

Laboratoriya işi № 1.

BaCl₂ · 2H₂O kristalhidratında kristallaşma suyunun təyini

Su analiz edilən maddələrin bir çox halda əsas tərkib hissəsi olduğundan onun bərk maddələrdə təyini analitik kimyanın mühüm məsələlərindən biridir. Bərk maddələrdə su hiqroskopik və kristallik şəkildə ola bilər. Xırdalanma dərəcəsindən və ətraf mühitin rütubətindən asılı olaraq maddə də hiqroskopik suyun miqdarı dəyişir. Hiqroskopik suyun miqdarının təyini rütubətliliyin təyini

Tərkibində kristallaşma suyu saxlayan maddələrə kristalhidratlar, həmin su molekullarına isə kristallaşma suyu deyilir. Şəraitdən asılı olaraq kristalhidratların tərkibi dəyişə bilər. Bəzi kristalhidratlar quru havada saxlanıldıqda kristallaşma suyunun bir hissəsini itirə bilər. Digər kristalhidratlar isə nəmli havadan rütubəti udar bilər. Bununla əlaqədar olaraq kristalhidratların öz tərkibini dəyişməməsi üçün onları ağzı çox kəp bağlanan qablarda saxlamaq lazımdır.

Kristalhidratı sabit çəkiyə qədər qurutmaqla kristallaşma suyunu təyin edirlər. Bunun üçün müəyyən bir kristalhidratın hansı temperaturdan kristallaşma suyunu itirdiyini bilmək lazımdır. Kristalhidratdan kristallaşma suyunun ayrıldığı temperatur, onun əsas maddə ilə birləşdiyi rəbitənin möhkəmliyindən asılıdır. Məsələn, oksalat turşusunun hidratı $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 110-112°C, barium-xlorid kristalhidratı $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 120-125°C, mis kuporosu -140-150°C, alüminium kalium zəyi $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - 230°C, soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - 270°C - yə yaxın temperaturda öz kristallaşma suyunu itirərək qurur.

Kristallaşma suyu təyin ediləcək maddə əvvəlcədən havada qurudulmalıdır. Əks halda kristallaşma suyu ilə birlikdə hiqroskopik daha doğrusu adsorbsiya suyunda təyin ediləcəkdir. Bəzi hallarda kristallaşma və hiqroskopik suyun hər ikisi maddədən eyni temperaturda ayrılır. Onda onları ayrı-ayrılıqda təyin etmək üçün xüsusi üsullarda istifadə olunur.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratında kristallaşma suyunun təyini üsuluna baxaq.

Təyinatın yerinə yetirilməsi.

Nümunənin götürülməsi. 1.

a) Büks yaxşı yuyulur, qurudulur və 120-125°C-də quruducu şkafda saxlanılır. Bu zaman büksü qapaqla bağlamaq olmaz. Əgər büks bağlanarsa, onda onun içərisində rütubət qalacaqdır. Təxminən 45-50 dəqiqə quruducu şkafda qaldıqdan sonra laboratoriya tutqacı ilə götürülərək büks eskatora yerləşirilir. Büks tərəzi otağında 20 dəqiqə eksikatora saxlandıqdan sonra qapaqla birlikdə analitik tərəzidə çəkilir.

b) Birinci çəkilmədən sonra büks yenidən həmin temperaturda 20-30 dəq quruducu şkafda saxlanılaraq 2-3 dəfə çəkilmələr təkrar

edilir. Əgər iki sonuncu çəkilmələrdə büksün kütləsi dəyişməyib sabit qalarsa, yaxud kütlə arasındakı fərq 0,0002q-dan artıq olmazsa qurudulmanı sona yetmiş hesab etmək olar.

c) Yuxarıda göstərilən qayda ilə hazırlanmış büksə 1-3 q təzə kristallaşmış havada qurudulmuş analiz ediləcək barium-xlorid kristalhidratı $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yerləşdirilir. Büksün ağzı cəld qapanır və analitik tərəzidə çəkilir.

Qurutma 2.

a) Kristalhidrat nümunə çəkisi olan büksün ağzı açılır və 1,5 – 2 saat quruducu şkafda saxlanılır. Bu vaxt ərzində çalışmaq lazımdır ki, quruducu şkafda temperatur 120-125 °C olsun. Çünki yüksək temperaturda da BaCl_2 duzu parçalanır, aşağı temperaturda isə kristallaşma suyunun hamısı ayrılır.

b) Büksü ağzı açıq eskatorun üzərinə qoyub, 15 – 20 dəq tərəzi otağında soyumasını gözləmək lazımdır. Sonra büksü bağlayaraq çəkirlər. Büksün BaCl_2 ilə birlikdə çəkisi sabit olana qədər qurudulma təkrar edilir.

Əgər təcrübəni növbəti məşğələyə qədər saxlamaq lazım gələrsə, onda büksü ağzı açıq vəziyyətdə eskatora qoyurlar . Bu zaman diqqət edilməlidir ki, eskatorda suçəkici maddə olsun.

Hesablama 3.

Təcrübənin aparılması və hesablanması qaydasına aid nümunə aşağıda verilmişdir.

Birinci qurudulmadan sonra büksün kütləsi	- 18,3243
İkinci qurudulmadan sonra büksün kütləsi	- 18,3241`
Büksün sabit kütləsi	- 18,3241
Nümunə ilə birlikdə büksün kütləsi	- 20,3356
Barium xloridin kütləsi	- 2,0115

Laboratoriya işi № 2.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratında bariumun təyini

Bariumun çətinhəllolan duzları arasında BaSO_4 ən az həllolmaya malik olduğundan ($h_h = 1,1 \cdot 10^{-10}$) bariumu miqdarı təyin etdikdə onu BaSO_4 şəklində çökdürürlər.

BaSO₄ kristallik çöküntü olduğundan onun kütləsi 0,5 q-dan artıq olmamalıdır. Reaksiya zamanı 1 mol BaCl₂· 2H₂O kristalhidratında 1 mol BaCl₂· 2H₂O kristalhidratından 1 mol BaSO₄ alınır. Molyar kütlələri çox yaxın olduğundan 0,5 q BaSO₄ almaq üçün təxminən o qədər də BaCl₂· 2H₂O götürmək lazımdır

Analitik tərəzidə təxminən 0,5 q barium-xlorid çəkilir və 250-300 ml-lik xüsusi kimyəvi stəkana keçirilir. Şüşə çubuqla qarışdırılmaqla (şüşə çubuğu stəkandan çıxarmaq olmaz) 80-100 ml distillə suyunda həll edilir.

Digər ionların çökməsi üçün alınan məhlula 2-3 ml 2 N HCl əlavə edilir. Çökdürməni 2 N H₂SO₄ məhlulu ilə aparırlar. Ba²⁺ ionlarının tam çökməsi üçün çökdürücü maddənin miqdarı hesablanır. Bunun üçün 1 mol BaCl₂· 2H₂O kristalhidratına 1 mol H₂SO₄ uyğun olduğunu nəzərə alsaq:

$$V(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4) \cdot 100}{M(H_2SO_4) \cdot c(H_2SO_4)} = \frac{0,5 \cdot 98}{244,3} \cdot 1000}{98 \cdot 2} = 1ml$$

Həlledicinin miqdarı hesablanan miqdardan iki dəfə artıq olmalıdır. Ona görə də 2 ml 2N H₂SO₄ menzurka ilə götürülərək kiçik stəkanda durulaşdırılaraq həcmi 30 ml - ə çatdırılır.

Asbest nəzərə almaq lazımdır ki, BaCl₂· 2H₂O olan stəkan qaynama başlanana qədər yəni ilk qabarcıqlar çıxana qədər qızdırılmalıdır. Əks halda qaynama zamanı kənara sıçrayan damlalar özü ilə nümunədən aparar və buda itkiyə səbəb olar.

Sonra qaynar barium-xlorid stəkana daima qarışdırmaqla şüşə çubuq üzərilə sulfat turşusu axıdılır. Bu zaman çalışmaq lazımdır ki, çökdürücü maddələrin axın sürəti saniyədə 2-3 damcını keçməsin. Eyni zamanda qarışdırılmadan istifadə olunan şüşə çubuq analiz edilən məhlulun içərisindən çıxarılmamalıdır. Çalışmaq lazımdır ki, qarışdırılma zaman şüşə çubuq stəkanın divarına toxunmasın. Bu zaman çöküntü qabın divarına möhkəm yapışacaqdır.

Çökdürücü maddə tamamilə analiz edilən məhlula keçirildikdən sonra çöküntünün yetişməsinə gözləmək lazımdır. Tam çökməni yoxlamaq üçün çöküntü üzərində olan şəffaf məhlula 2-3 damcı sulfat turşusu əlavə edilir. Əgər sulfat turşusunun damlası düşən hissədə

bulanıq əmələ gəlməzsə, tam çökmə baş verdiyini qəbul etmək olar. Əks halda sulfat turşusunun yeni miqdarından istifadə edilməklə çök-məni aparmaq lazımdır.

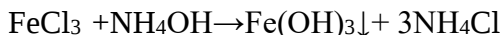
Bundan sonra şüşə çubuğun stəkandan çıxarmadan ağzını qa-payıb növbəti məşğələyə qədər çöküntünün yetişməsinə gözləmək la-zımdır.

Çöküntünün yetişməsinə sürətləndirmək üçün qaynar stəkanı isti su hamamında saxlayıb 20-30 dəqiqə yavaş-yavaş qarışdırmaq lazımdır. Sonra stəkan otaq temperaturuna qədər soyudulmalıdır.

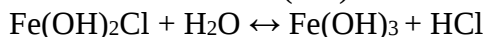
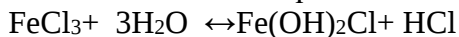
Çöküntünü süzmək üçün göy xətləli süzgəc kağızından istifadə olunur.

Laboratoriya işi № 3. **FeCl₃ məhlulunda dəmirin təyini**

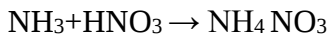
Çox geniş yayılmış elementlərdən biri də dəmirdir. Ona görə də onu müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində təyini vacibdir. Fe³⁺ ionunu Fe(OH)₃ şəklində çökdürmək üçün NH₄OH məhlulunda isti-fadə olunur.



Fe(OH)₃ amorf çöküntüsü asan peptidləşdiyindən onun əmələ gəlmə reaksiyası qızdırmaqla koagulyatorların iştirakı ilə aparılır. Reaksiyanın çox yüksək temperaturda aparmaq olmaz. Belə ki, yük-sək temperatur şəraitində FeCl₃ duzu asanlıqla hidrolizə uğrayır.



Bu şəraitdə alınan çöküntü stəkanın divarına yapışır, pis yu-yulur və süzülür. Hidrolizin qarşısını almaq üçün məhlulu qızdırmaz-dan əvvəl turşulaşdırmaq lazımdır. Turşunun artıq miqdarı çökmə za-manı neytrallaşır. Turşu kimi HNO₃ istifadə olunur.



Əmələ gələn NH₄NO₃ koagulyator rolunu oynayır.

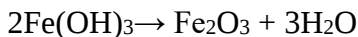
Çökdürmə prosesini Fe³⁺ ionunun kifayət qədər qatı məhlulu-ndan aparmaq lazımdır. Bu zaman Fe(OH)₃ çöküntüsünün həcmi az olur, kənar maddələri az adsorbsiya edir və asanlıqla yuyulur. Amorf çöküntülərin xassəsi nəzərə alınaraq çökdürmə, süzmə və yuma bir dərstdə qurtarılmalıdır.

Analizin gedişi

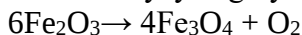
Çökdürmə. Kimyəvi stəkana bir qədər FeCl_3 məhlulu yerləşdirilir, üzərinə 3-5 ml 2N HNO_3 əlavə edilərək ehtiyatla qızdırılır. Məhlulun qaynamasına imkan vermək olmaz. Qaynar məhlula zəif ammoniyak iyi hiss olunana qədər damcı-damcı 10% - li NH_4OH əlavə edilir. Sonra məhlul şüşə çubuqla qarışdırılaraq üzərinə 100-150 ml qaynar distillə olunmuş su tökülür və təkrar qarışdırılır. Bundan sonra stəkana tam sakitlik verilir. Çöküntü üzərində şəffaf məhlul əmələ gəldikdən sonra tam çökməni yoxlamaq məqsədilə üzərinə 1 - 2 damcı NH_4OH məhlulu tökülür.

Çöküntünün süzülməsi və yuyulması. Fe^{3+} ionunun tamamilə çökməsinə əmin olunduqdan sonra çöküntünün süzülməsinə başlamaq lazımdır. Süzmə üçün qara və ya ağ zolaqla süzgəc kağızına keçirilir. Sonra stəkanda bir neçə dəfə qaynar NH_4NO_3 (2% -li) məhlulu ilə çöküntü dekantasiya olunur. Bundan sonra heç bir itkiyə yol verilmədən çöküntü süzgəc kağızına verilir. Çöküntünün yuyulması süzüntüdə Cl^- ionuna (Ag^+ ilə yoxlanılmalıdır) mənfi reaksiya verənə qədər davam etdirilməlidir.

Qurutma və yandırma. Quruducu şkafda çöküntü ilə birlikdə süzgəc kağızı qurudulur və əvvəlcədən sabit çəkiyə gətirilmiş butəyə keçirilir. Sonra çöküntü ilə birlikdə butə sabit çəkiyə gələnə qədər mufel sobasında yandırılır. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -dən ibarət çöküntü yandırılan zaman parçalanır.



Deməli, çökdürülən forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$, çəki forması isə Fe_2O_3 olur. Çöküntünün yandırılması uzun müddət davam etdirilməməlidir. Belə ki, Fe_2O_3 -ün bir hissəsi reduksiya uğrayır.



Çöküntünün kütləsi azaldığından nəticələr düzgün alınmayacaqdır.

Hesablama. Fe_2O_3 oksidin kütləsi məlum olduqdan sonra formula əsasən dəmirin miqdarı hesablanır.

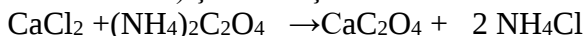
$$\begin{aligned} &160 \text{ q Fe}_2\text{O}_3 - 112 \text{ q Fe} \\ &x \text{ q Fe}_2\text{O}_3 - m - q \text{ Fe} \quad m = \frac{112x}{160} \end{aligned}$$

Laboratoriya işi № 4. **CaCO₃ - da kalsiumun təyini**

Kalsium karbonat suda həll olmadığından götürülmüş nümunə çəkisi xlorid turşusunda həll edilir.



Sonra alınan məhluldan kalsium (NH₄)₂C₂O₄ təsirindən CaC₂O₄ (çökdürülən forma) şəklində çökdürülür.



Soyuq neytral və ya ammoniyak məhlulunda kalsium çökdükdə çox kiçik ölçülü kristallar əmələ gəlir ki, bunları yumaq və süzmək çox çətin olur. Ona görə də çökdürmə heç bir zaman soyuq məhlulda aparılmır. İri kristallar almaq üçün kalsiumun çökdürülməsini qaynar məhluldan (neytral yaxud ammoniyak) (NH₄)₂C₂O₄ əlavə etməklə aparmaq lazımdır. Məhlulun sonrakı neytrallaşdırılması ammoniyak məhlulu ilə təmin edilir.

Oksalat turşusu iki mərhələdə dissosiya edir:

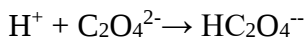


$$k = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,6 \cdot 10^{-2}$$



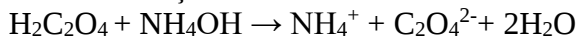
$$k = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,4 \cdot 10^{-5}$$

Oksalat turşusunun ikinci mərhələsində dissosiya çox zəif gedir. Ca²⁺ ionunu çökdürmək üçün tələb olunan C₂O₄²⁻ ionu əsasən ikinci mərhələdə əmələ gəlir. Məhlulu turşulaşdırdıqda C₂O₄²⁻ ionu əvvəlcə hidooksalata, daha sonra isə sərbəst oksalat turşusuna çevrilir.



Deməli, məhlulda H⁺ ionunun qatılığının artması başqa sözlə, pH-ın azalması C₂O₄²⁻ ionunun qatılığının azalmasına səbəb olar və nəticədə CaC₂O₄ həllolma hasilı ($hh_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$) çöküntünün

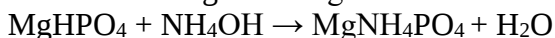
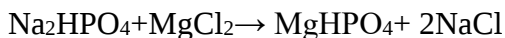
əmələ gəlməsinə kifayət etməz. Əgər həmin məhlulda tədricən NH_4OH əlavə edilərsə, H^+ ionlarının qatılığı tədricən azalar, oksalat ionunun $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ qatılığı isə əksinə artacaqdır. Ammonyak əvvəlcə xlorid turşusunun artıqını, daha sonra oksalat turşusunun neytrallaşdıraraq ammonium oksalata çevrilir:



Laboratoriya işi № 5.

Na_2HPO_4 məhlulunda fosfat ionunun təyini

Natrium hidrofosfat nümunəsi suda həll edilərək xlorid turşusu ilə turşulaşdırılaraq ammonium-hidroksid iştirakında maqnezium-xloridlə təsir edilir



Yandırılan zaman MgNH_4PO_4 parçalanır və maqnezium piro-fosfat əmələ gətirir.



İri kristallik çöküntü almaq üçün tərkibində Na_2HPO_4 və NH_4Cl olan turş maqnezium duzu məhluluna NH_4OH əlavə olunur. Ammonium-hidroksid maqnezium duzu məhlulunu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çöküntüsü əmələ gətirə bilər. Bu çöküntünün əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün NH_4OH dissosiasiyasının qarşısını alan və nəticədə OH^- ionlarının qatılığını azaldan maddə - NH_4Cl məhlulda əlavə olunur. Bunun nəticəsində $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çöküntüsü əmələ gəlmir.

Natrium hidrofosfatın artıqlığı şəraitində ammonium duzunun böyük miqdarı arzuolunmazdır. Belə ki, göstərilən şəraitdə analiz üçün əlverişli olmayan çöküntüsü əmələ gəlir.

Analizin gedişi

Çökdürmə 1,0 q kristallik MgSO_4 analitik tərəzidə çəkilərən 0,5 l-lik stəkanda suda həll edilir. Üzərinə 5 ml 2 N HCl , 15-20 ml 7%-li Na_2HPO_4 və 10 ml 2 N NH_4Cl məhlulu əlavə olunur. Bu şəraitdə çöküntü əmələ gəlməməlidir. Əgər çöküntü əmələ gələrsə, 2 N HCl məhlulunda həll edilir. Məhlul qaynayana qədər qızdırılır, stəkanın divarına toxunmadan şüşə çubuqla fasiləsiz olaraq qızdırılır və 2-

3 damcı metilqırmızı indikatoru əlavə olunur. Sarı rəng alınana qədər yavaş-yavaş 2,5 %-li NH_3 məhlulu əlavə olunur. Bundan sonra məhlul bir dəqiqə möhkəm qarışdırılır.

Tam çökməni yoxlamaq üçün çöküntü üzərində olan şəffaf mayeyə 1-2 damcı Na_2HPO_4 məhlulu tökülür. Bu zaman bulantının əmələ gəlməsi müşahidə olunarsa çöküntünün tamamilə həll olmasına qədər məhlula qatı HCl əlavə olunur və yenidən 2-3 ml 7% - li Na_2HPO_4 ilə çökdürülür.

Çöküntü ilə birlikdə olan məhlul otaq temperaturunda soyudulur və əlavə olaraq məhlula 30 ml 10%-li ammonyak tökülür. Nəzərə almaq lazımdır ki, MgNH_4PO_4 çöküntüsünün ammonyakda həllolması suya nisbətən çox aşağıdır. Bu eyniadlı ionun təsiri ilə əlaqədardır.

Çöküntünün yuyulması və süzülməsi. Çöküntü məhlulda dekantasiya ilə ayrılır. Süzmə üçün ağ zolaqlı (orta məsaməli) süzgəc kağızından istifadə olunur. Çöküntünü həllolmasını azaltmaq üçün 2,5 % - li NH_4OH 3 həcm su ilə qarışdırılır. Çöküntünün yuyulması süzüntünün PO_4^{3-} ionun mənfi reaksiya verənə qədər davam etdirilir.

Yuyulmanın sona çatmasının yoxlanılması aşağıdakı qaydada aparılır. Turşulaşdırılmış süzüntüyə 1-2 damcı metilqırmızı indikatoru sarı rəng alınana qədər 1-2 ml MgCl_2 və NH_4OH məhlulu əlavə olunur. Süzüntünün şəffaf qalması yumanın sona çatdığını göstərir.

Çöküntü süzgəc kağızında 90-100°C-də quruducu şkafda qurudulur.

Çöküntünün yandırılması. Çöküntünü süzgəc ilə birlikdə yandırmaq olar. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, süzgəc kömürü tam yanmadığına görə (MgNH_4PO_4 tez əriyir) çöküntü bəzən qara, yaxud boz rəngdə olur. Çöküntü sonra məlum qayda ilə sabit çəkiyə gətirilir və alınmış çəkiyə əsaslanaraq götürülən nümunə çəkisində PO_4^{3-} ionun miqdarı təyin edilir.

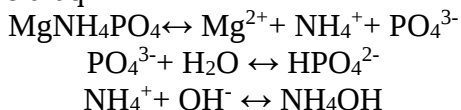
Analizin nəticəsinin hesablanması ümumi qaydada aparılır.

Laboratoriya işi № 6.

MgNH_4PO_4 -də maqneziumun təyini

Maqnezium ionunun təyində çökdürülən forma $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, qravimetrik forma isə $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -yə uyğun gəlir. Bu iş aparılan

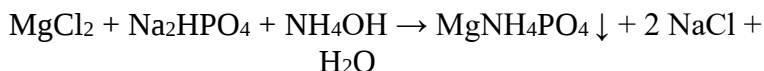
zaman aşağıdakılara mütləq əməl edilməlidir. 1) Çöküntü təmiz su ilə yuyulmalıdır. Nəzərə almaq lazımdır ki, MgNH_4PO_4 hidrolizə uğradığına görə onun həll olması yüksək olur; 2) Çökdürmə və yuma NH_4OH iştirakı ilə aparılmalıdır. Belə ki, NH_4^+ ionu hidroksil ionu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq həllolmanı artırır.



Bu prosesin zərərli təsirini aradan qaldırmaq üçün yuxarıda deyildiyi kimi çökdürmə və yuma NH_4OH iştirakı ilə aparmalıdır.

Analizin gedişi

Çökdürmə. Analitik tərəzidə tədqiq olunan nümunədən 0,3 q çəkilərək 250 ml-lik stəkanda 70-80 ml suda həll edilir və üzərinə 1-2 damcı metil narıncı indikatoru əlavə olunur. Sonra indikatorun rəngi sarıdan narıncıya keçənə qədər HCl turşulaşdırılır. Üzərinə 10 %-li 30 ml Na_2HPO_4 məhlulu əlavə olunur. Əmələ gələn çöküntü xlorid turşusunda həll edilir. 50°C -yə qədər qızdırılmış turş məhlula şüşə çubuqla qarışdırmaqla 1:5 nisbətində durulaşdırılmış NH_4OH tökülür. Çöküntü əmələ gəlməyə başladıda ammonium-hidroksidin əlavə olunması dayandırılır, lakin şiddətli qarışdırma davam etdirilməlidir. Bu zaman iri kristallar əmələ gələcəkdir.



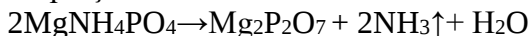
Çöküntünün yuyulması və süzülməsi. Çökdürmə başa çatdıqdan sonra stəkanı ən azı 2-3 saat sakit saxlamaq lazımdır.

Çöküntü üzərindəki şəffaf məhlul əvvəlcə süzgəc kağızına keçirilir. Süzgəc kağızı ağ zolaqlı olmalıdır. Sonra çöküntü stəkanda 2-3 dəfə yuyucu maddə (4% NH_4OH + 2% NH_4NO_3) dekantasiya ilə yuyulur.

Çöküntü miqdarən süzgəc kağızına keçirilir və orada həmin yuyucu maddə ilə 4-5 dəfə yuyulur.

Çöküntünün qurudulması və yandırılması. Çöküntü süzgəc kağızı ilə birlikdə quruducu şkafda 100°C temperaturda qurudulur. Əv-

vəlcədən sabit çəkiyə gətirilmiş butədə çöküntü qoyularaq mufel sobasında yarım saat $900-1100^{\circ}\text{C}$ -də qızdırılır. Bu zaman çöküntü aşağıdakı reaksiya üzrə parçalanır.



Çöküntüdən ammonyak iyi tamamilə yox olana qədər yandırılma davam etdirilməlidir.

Bəzən süzgəc kağızının natamam yanmasından əmələ gələn kömürü çöküntü adsorbsiya edərək qara yaxud boz rəngdə olur. Əgər belə bir hal müşahidə olunarsa onda onu soyudur, üzərinə 3-4 damcı qatı HNO_3 yaxud NH_4NO_3 əlavə edərək sabit çəkiyə gələnə qədər yenidən yandırır.

Hesablama:
$$\frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{2\text{Mg}} = \frac{a}{x}$$

a – qravimetrik formanın kütləsidir.

$$x = \frac{2\text{Mg} \cdot a}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

Laboratoriya işi № 7.

Bir yerdə olduqda Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının təyini

Kalsium və maqnezium ionları birlikdə olduqda ilkin olaraq kalsium oksalat şəklində çökdürülür. Belə ki, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ artığında maqnezium oksalat suda yaxşı həll olur. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, kalsiumu çökdürən zaman maqneziumun bir hissəsində onunla birlikdə çökür və nəticənin artmasına səbəb olur. Bunun qarşısını almaq üçün məhlul kifayət qədər durulaşdırılmalıdır. Mg^{2+} ionunun qatılığı 0,02 N-dan artıq olmamalıdır. Bu şəraitdə alınan çöküntü xlorid turşusunda həll edilir və kalsiumu yenidən CaC_2O_4 şəklində çökdürülür.

Analizin gedişi

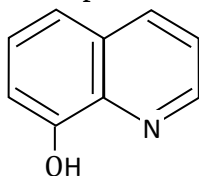
Kalsiumun təyini. Tərkibində 0,1 q Ca^{2+} və 0,07 q Mg^{2+} ionu olan məhlula 50 ml 3,5%-li $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ əlavə olunur. Əmələ gələn çöküntü xlorid turşusunda (artıq olmamalıdır) həll edilir və 200 ml -ə qədər durulaşdırılır. Məhlul qırmızı rəngə keçənə qədər (3-5 damcı) metilnarıncı indikatoru tökülür, qaynayana qədər qızdırılır. 2%-li am-

monyak məhlulunu yavaş-yavaş əlavə edərək kalsium çökdürülür. Bu zaman məhlul qırmızıdan sarımtıla keçməlidir. İri hissəcikli kristal çöküntünün alınması üçün stəkan su hamamında 2 saat, daha sonra soyuq halda 6 saat saxlamaq lazımdır.

Bundan sonra çöküntü süzülür, yuyulur, qurudulur və yandırılır (iş 4.4. bax). Bütün əməliyyatlar kalsiumun təyində olduğu kimi aparılır. Bunun üçün süzüntü tamamilə buxarlandırılır və quru qalıq ammonium duzlarını kənarlaşdırmaq üçün möhkəm qızdırılır. Bu zaman duzun hidrolizi nəticəsində Mg^{2+} ionu $Mg(OH)_2$ çevrilir. Həmin çöküntünü həll etmək üçün soyumuş stəkana 10 ml 10% -li xlorid turşusu tökülür və turşu ilə bütün stəkan çalxalanaraq qarışdırılır. Sonra üzərinə 20 ml distillə olunmuş su əlavə olunaraq qızdırılır və süzülür. Kənar qarışıqlardan süzülüb təmizlənmiş süzüntüdə maqnezium əvvəlki paraqrafda olduğu kimi təyin edilir.

Laboratoriya işi № 8. **Almüniyumun 8-oksixinolinlə təyini**

8-oksixinolin (oksixinolin yaxud oksin C_9H_6NO)Al, Fe, Mg və s. elementlərin duzları ilə çətin həllolan birləşmə əmələ gətirir. Oksixinolində hidroksil qrupunun hidroksil qrupunun hidrogen atomu metal atomu ilə əvəz olunur və eyni zamanda azot atomunda koordinasiya rabitə vasitəsilə kompleks əmələ gəlmədə iştirak edir.



Almüniyum oksixinolinat kristallik çöküntü əmələ gətirir. Bu isə çöküntünün çirklənməsinin qarşısını alır, onun yuyulmasını və süzülməsinə asanlaşdırır. Adətən çöküntü qızdırılmır lakin $130^{\circ}C$ -də sabit çəkiyə qədər qurudulur. Deməli, alüminium oksinolinat şəklində təyin etdikdə çökdürülən və çəki formaları eyni olur. Alınan çöküntü kağız süzgəclə deyil, süzücü tifel yaxud qıf vasitəsilə süzülür.

Analizin gedişi

Çökdürmə. Oksixinolin məhlulunun hazırlanması. 3-4 q oksixinolin analitik tərəzidə çəkilir və 5-6 ml buzlu sirkə turşusunda həll edilir. Sonra məhlul 100 ml su ilə durulaşdırılaraq üzərinə bu-lanıq alınana qədər ammonyak məhlulu tökülür. Daha sonra alınmış bulanıq məhlul 2 N CH_3COOH turşusunda həll edilir.

Tələb olunan almünium zəyinin $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ nümunə çəkisi hesablanır. Nümunə çəkisində almüniumun kütləsi 0,03-0,05 q-dan artıq olmamalıdır. Analitik tərəzidə nümunə çəkisi çəkildikdən sonra, onu 0,3-0,4 l-lik kolbaya keçirir və 100-150 ml suda həll edirlər. Sonra məhlula 1,2 ml 2N H_2SO_4 (və ya HCl) və əvvəlcədən hazırlanmış 40-50 ml 3-4 % oksixinolin məhlulu tökülür. Məhlul qaynayana qədər (qaynatmaq olmaz) qızdırılır və qaynayan su hamamına qoyulur. Məhlul qarışdırılaraq sarı rəng itməyənə qədər 2N CH_3COONa (yaxud $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) əlavə olunur. Həmin sarı rəngli çöküntü almünium oksixinolinatdır.

Məhlul soyudulur və yenidən üzərinə hər bir 0,01 q alüminium üçün 2N CH_3COONa (yaxud $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) tökülür.

Əgər çöküntü üzərində sarı rəngli maye olarsa, bu oksixinolinin əlavə olunmasının kifayət etməsini göstərir. Əks halda məhlulda bir qədər də oksixinolin əlavə olunmalıdır.

Çöküntünün süzülməsi. Şüşə süzgeçli tigel, yaxud qıf əvvəlcədən yuyulur, qurudulur və ümumi qayda ilə sabit çəkiyə gətirilir. Çöküntü əvvəlcə az miqdarda isti su ilə, daha sonra süzüntü tamamilə şəffaf olana qədər soyuq su ilə yuyulur.

Tigel quruducu şkafda 130°C- də sabit çəkiyə gələnə qədər qurudulur. Əgər temperatur yüksək olarsa çöküntü parçalana bilər.

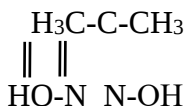
Hesablama.

$$\begin{array}{ccc} \text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 & - & \text{Al} \\ a & - & x \\ x = & \frac{a \cdot \text{Al}}{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} \end{array}$$

Burada, a – alüminium-oksixinolinat çöküntüsünün kütləsidir.

Laboratoriya işi № 9.

Poladda nikelin dimetilqlioksimlə təyini



Dimetilqlioksim zəif amonyak mühitində nikel ionu ilə al-qırmızı rəngli, kristalik çöküntü əmələ gətirir. Çöküntü 120°C- də qurudulur. Qravimetrik forma $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2$ şəklindədir. Tədqiq olunan məhlulda nikelin çökməsi zamanı hidroksidlər əmələ gətirən elementlər olduqda onları əvvəlcədən pərdələmək lazımdır. Məsələn, Fe(III)-ü çaxır və ya limon turşusu ilə pərdələyirlər. Qravimetrik faktor $F_{\text{Ni}}=0,2032$.

Analizin gedişi

Nikelin miqdarından asılı olaraq 0,1-1 qpolad analitik tərəzidə çəkilərək 300 ml-lik stəkana yerləşdirilir. Üzərinə 30 ml su, 25 ml HCl, 5 ml 2 M HNO_3 tökülür. Stəkan saat şüşəsi ilə örtülür və qum hamamına qoyulur. Zəif qaynama şəraitində nümunə həll edilir və azot oksidəri kənarlaşdırılır. Əgər poladı həll etdikdən sonra məhlul bulanıq olarsa (silikat turşusu, karbon və s.) həll olmayan çöküntü “ağ zolaqlı” süzgəc kağızında süzülür. Süzüntü yığılır və həmçinin su ilə yuyulan yuyuntular da (həll olmayan çökünü qaynar su ilə yuyulur) 0,5 l-lik stəkana toplanır. Əgər məhlul şəffaf olarsa, o bir-başa 0,5 l-lik stəkana keçirilir. Şəffaf məhlul su ilə 200 ml-ə qədər durulaşdırılır, üzərinə 6-8 qçaxır turşusu (poladın kütləsindən asılı olaraq) əlavə edilərək 60-70°C-yə qədər qızdırılır. Qızdırıldıqdan sonra məhlul 35 ml dimetilqlioksimin ammonyakda 1%-li məhlulu və qarışdırmaqla zəif iy əmələ gələnə qədər büretdən damcı-damcı ammonyak məhlulu əlavə olunur. Stəkanın içindəkilər qaynayana qədər qızdırılır və 30-60 dəq. Otaq temperaturunda saxlanılır. Sonra çöküntü təxminən sabit çəkiyə gətirilmiş şüşə süzücü butədə süzülür. Stəkada qalan çöküntü qalıqları isti su ilə yuyularaq süzüntülərin üzərinə tökülür. Çöküntünü qaynar su ilə o vaxta qədər yuyuruq ki, süzüntüdə xlorid ionlarına reaksiya mənfi olsun. Yoxlama gümüş-nitratın 2 M nitrat turşusu ilə turşulaşdırılmış məhlulu ilə aparılır. Süzüntüdə çökmənin tamlığını yoxlamaq üçün ora bir neçə damcı dime-

tilqlioksim əlavə edilir. Çöküntünü butə quruduğu şkafda 110-120⁰ C-də sabit çəkiyə gələnə qədər qurudulur.

Laboratoriya işi № 10. **Maqneziumun 8-oksixinolinlə təyini**

8-oksixinolin pH 9,5-12,7-də maqnezium ionu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq sarı rəngli kristallik maqnezium-oksixinolinat $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ şəklində çökür.

Əgər çöküntü 105⁰C-də qurudularsa, onda qravimetrik $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ forma ola bilər. Lakin 130⁰C-də qurutduqda çöküntü suyunu itirir və qravimetrik forma $Mg(C_9H_6NO)_2$ uyğun gəlir. Maqneziumu çökdürərkən məhlulda qələvi metallardan başqa digər elementlər onun təyininə mane olurlar. Qravimetrik faktor $F_{Mg}=0,0778$ (130⁰C).

Analizin gedişi

Maqnezium duzunun anaizi zamanı məhlul su ilə 150 ml-ə durulaşdırılır, üzərinə 5 ml qatı HCl ($\rho=1,17$ q/ml), 5-7 damcı fenolftalein (60%-li etanolada, 0,1 %-li fenftalein indikatoru məhlulu) tökülərək 80⁰C-yə qədər qızdırılır, sonra üzərinə 15 ml 8-oksixinolin məhlulu (2 M sirkə turşusunda 5%-li 8-oksixinolin məhlulu) və bürətdən qarışdırmaqladamacı damcı $NH_3(1:1)$ məhlulu xarakterik iy hiss olunana qədər əlavə edilir. Bu zaman məhlul açıq qırmızı rəngə boyanır. Çöküntülü məhlul su hamamında 30-40 dəqiqə qızdırılır. Sonra çöküntü şüşə süzücü butədə süzülür, süzüntü rəngsizləşənə qədər qaynar su ilə yuyulur. Çöküntü butə ilə birlikdə quruducu şkafda 130⁰C-də sabit çəkiyə gətirilənə qədər qurudulur.

Laboratoriya işi № 11. **Sinkin 8-oksixinolinlə təyini**

Sinkin sirkə turşusu və qələvi məhlullarında (tartrat ionlarının iştirakında, pH (4,5-13,5) 8-oksixinolinləsarı rəngli kristal çöküntü əmələ gətirir. Sink-oksixinolinat $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot H_2O$, 100 -105⁰C-də qurulduqda bu birləşmə tərkibində 1,5 mol su saxlayır, 130-140⁰C-

dəisə tamamilə suyunu itirərək qravimetrik formaya $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ çevrilir. Qravimetrik faktor 0,1850-ə bərabərdir. Sink-oksixinolinat sirkə turşusu mühitində çökdürüldükdə qələvi və qələvi-torpaq elementləri kənarlaşdırılır, tərkibində tartrat ionları olan qələvi məhlullarında sinkin çökdürülməsinə $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{V})$, $\text{As}(\text{V})$, habelə $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ və $\text{Mn}(\text{II})$ (onların miqdarı 100 ml məhlulda 50 mq-dan artıq olmaqla) mane olmur. Sinki sirkə turşusu məhlulundan çökdürmə ilə maqneziumdan ayırmaq olar.

Mis tiokarbamidlə yaxşı pərdələnir. Sinkin 8-oksixinolinatının həll olması çox aşağı olduğu üçün bu reagentdən sinkin mikroqravimetrik təyininə istifadə etmək mümkündür. Sinkin təyininə nəzəri hesablanmış qravimetrik faktor 0.1850 əvəzinə, empirik qravimetrik faktordan 0.1861 istifadə etmək yaxşı nəticələr verir.

Analizin gedişi

Qələvi mühitdə. Tərkibində 15-20 mq sink olan analiz edilən məhlula 45 q çaxır turşusu, 5-7 damcı fenolftalein məhlulu əlavə olunur. Qarışdırmaqla məhlulun rəngi açıq qırmızı olana qədər bürətdən damcı-damcı 2M NaOH tökülür. 10-15 ml NaOH məhlulu töküldükdən sonra su ilə 100 ml-ə qədər durulaşdırılır. Çökdürmə soyuqda 8-oksixinolinin asetonunda və ya etanolda məhlulu ilə aparılır. Sinkin miqdarı 10 mq-a qədər olarsa, çöküntü bir neçə dəqiqədən sonra əmələ gəlir. Çöküntülü məhlul su hamamında 30-40 dəq. qızdırılır, alınan çöküntü süzücü dibi olan şüşə butədə süzülür və qaynar su ilə rəngsiz süzüntü alınana qədər yuyulur. Çöküntü butə ilə birlikdə quruducu şkafda 130-140°C temperaturda sabit çəkiyə gətirilənə qədər qurudulur.

Sirkə turşusu mühitində. 15-20 mq neytral və ya zəif turş sink məhlulu üzərinə 1-5 q natrium-asetat və 5 ml sirkə turşusu tökülür. Məhlul 60°C-yə qədər qızdırılaraq, üzərinə 8-oksixinolinin sirkə turşusu məhlulu tökülür və qaynayan su hamamında çöküntü koagulyasiya olunana qədər saxlanılır. Çöküntü süzücü dibi olan şüşə butədə süzülür, qaynar su ilə rəngsiz süzüntü alınana qədər yuyulur və quruducu şkafda 130-140°C sabit çəkiyə gələnə qədər qurudulur.

II FƏSİL.

HƏCMİ ANALİZ. NEYTRALLAŞMA ÜSULU

Həcmi analizin mahiyyəti

Maddələrin titrimetrik təyini XVIII əsrdə meydana gəlmişdir. Belə ki, XVIII əsrin kimya sənayesinin əsas məhsulları sulfat turşusu, xlorid turşusu, soda və xlorlu su olmuşdur. Bunlardan digər sənaye sahələrində də istifadə olunurdu. Odur ki, bu məhsulların keyfiyyətindən digər məhsulların da keyfiyyəti asılı olurdu. Ona görə də məhsulların keyfiyyətinə, kimyəvi tərkibinə və təmizliyinə nəzarət olunması ehtiyacı yarandı. Bu məsələni həll etmək üçün fabriklərdə analitik laboratoriyalar yaradıldı. **V.Lampadus** analitik kimya kitabında yazırdı (**1801-ci il**): Həftələrlə, aylarla səbrlə gözləyə bilməyən adamlar analiz işlərinə girişməməlidir. Təbii ki, sənaye müəssisələri analiz nəticələrini həftə və aylarla gözləyə bilməzdi, çevik və sadə üsullara ehtiyac var idi. Bu problemin həll yolları həcmi analizin inkişafından keçirdi. Hələ **İ.R. Qlauberin (1658-ci il)** kitabının birində bəzi titrləmə elementlərini özündə birləşdirən üsul təsvir olunmuşdur. Lakin həcmi analizin ilk yaranma tarixi **E.Ranke-Madsenin** kitabına əsasən **1726-cı il** hesab oluna bilər. Həmin ildə **Klod Josef Zoffrua** Fransa akademiyasında sirkənin qatılığı mövzusunda dissertasiya müdafiə edir və o, ilk dəfə analitik məqsədlər üçün neytrallaşdırmadan istifadə etdiyini göstərir. O sirkə turşusunun gücünü sərf olan standart məhlula görə müəyyən etmişdir. **1767-ci ildə Vilyam Lyuis**, daha sonra **1784-cü ildə R.Kirvan** titrləmə yolu ilə təyinlər aparmışdır. Həcmi analiz metodlarının təkmilləşməsi sahəsində ən böyük töhfəni fransız alimləri vermişdir. Məhz o dövrdə **F.A. Anri Dekruasil** oksidləşmə-reduksiya titrləməsinin ilk üsullarını işləyib hazırlamışdır.

Daha sonra **Gey-Lüssak** həcmi analizin bütün əsas istiqamətlərində dəqiq analiz üsullarını hazırlamış, lakin onları sistemləşdirməmişdir. Onun sayəsində həcmi analiz universitet laboratoriyalarında və sənayedə geniş istifadə edilən, sürətli, rahat və kifayət qədər dəqiq bir metoda çevrildi. Bütün uğurlara baxmayaraq bu üsul keçən əsrin ortalarına qədər çox az kimyaçı tərəfindən istifadə edildi,

üsula inamsız yanaşırdılar. Belə ki, kranlı büret **1846-cı ildə E.Anri** tərəfindən istifadə edildi. İlk titrimetriya dərsliyi isə **Karl Henri Svarts (1824-1890)** tərəfindən yazılıb və **1850-ci ildə** nəşr olunub. Dərsliyin titl vərəqində fransız ifadəsi olan (titrlənən mayelərin dozalarına bölünməsi) yəni miqdari analiz sözü var ki, bu söz alman elm dilinə keçmiş və “həcmi analiz” termini ondan yaranmışdır. Neyt-rallaşma, oksidləşmə-reduksiya və çökdürmə reaksiyalarına əsaslanan analizlərdən ibarət üç bölməlik çoxlu üsullar verilmiş bu kitab yalnız bir dəfə nəşr oluna bilir. Artıq **1855-ci ildə F.Morun** məşhur “Kimyəvi analitik titrləmə üsulu haqqında” dərsliyi işıq üzü görür. Kranlı büret hələ **Morun** dövründə istifadə olunub.

Morun ixtiralarını **Libix** yoxlayır, sonra istifadə olunurdu. Uzun bir inkişaf yolu keçən həcmi analiz metodlarının mikroanaliz sahəsində tətbiqi **1891-ci ildə F.Milius və F.Försterin** işləri ilə başlandı. Onların istifadə etdiyi **F.Pilx** tərəfindən yaradılan 3 ml-lik mikrobüret hal-hazırda da istifadə olunur. Sonralar titrləmə nəzəriyyəsi **A.A.Noyes**, ondan sonra **N.Byerrum** ətraflı işlədilər və **1915-ci ildə** özünün “Alkalimetrik və asidimetrik titrləmə nəzəriyyəsi” monoqrafiyasını çap etdirdi.

Titrimetriyanın əsas anlayışları

Titrimetrik analiz metodu təyin olunacaq maddə ilə reaksiyanın tam getməsi üçün sərf olunan reagentin miqdarının müəyyən olunmasına əsaslanan metoda deyilir. Titrləmə isə elə prosesdir ki, maddənin təyini zamanı tədricən az hissələrlə reaktiv əlavə edilir, o vaxta kimi ki, bütün təyin olunacaq maddə reaksiyaya girmiş olsun. Titrimetrik analizdə istifadə olunan reagentlər **titrant** adlanır. Adətən titrimetrik təyinlərdə titrant analiz edilən maddənin hansı ki, yüksək dəqiqliklə qatılığı məlumdur və standart məhlul adlanır (əvvəllər titrli məhlul deyilirdi) üzərinə tökülür. Reaksiyaya sərf olunan titrantın miqdarı bu məhlulun həcminə əsasən tapıldığı üçün əvvəllər “titrimetrik analizi” həcmi analiz adlandırırdılar. Artıq “həcmi analiz” ifadəsi yalnız qazların həcmi, maye və yaxud bərk fazanın həcmiminin müəyyən edilməsində işlədilir.

Titrləmə zamanı əlavə edilən titrantla təyin olunacaq maddə kimyəvi ekvivalent miqdarda olan ana **ekvivalent nöqtə** deyilir. Bu nəzəri anlayışdır. Lakin praktiki olaraq bu anı, yəni bütün təyin olunacaq maddə tam reaksiyaya girdiyi anı müəyyən etmək üçün sistemin bir neçə xassəsinə fikir verilməlidir. Artıq heç bir dəyişikliyin baş vermədiyi an **titrləmənin son nöqtəsi** adlanır. Kimyəvi üsullarda bu son nöqtə məhlulun öz rənginin, yaxud əlavə edilən indikatorun rənginin vizual olaraq dəyişilməsilə müəyyən edilir.

Instrumental üsullarda isə bu hansısa fiziki parametrin kəskin dəyişməsi ilə müəyyən edilir ki, (məsələn, pH, elektrod potensialının, optik sıxlığın, dağılan işığın intensivliyi və s.) bu da cihazın köməyi ilə müəyyən edilir. İdeal hallarda ekvivalent nöqtəsi ilə son ekvivalent nöqtə eyni olmalıdır.

Analiz edilən məhlulun tam reaksiyasına sərf olunan qatılığı məlum məhlulun həcmnin ölçülməsinə əsaslanan analiz üsuluna **həcmi** və ya **titrimetrik analiz (TA) üsulu** deyilir.

TA üsulunun çəki analizi üsuluna nisbətən dəqiqliyi az olsa da, əməliyyatların sadəliyi və tez yerinə yetirilməsinə görə fərqlənir. Bundan əlavə, TA-də istifadə olunan reaksiyaların sayı qravimetrik analizə nisbətən xeyli artıqdır. Bu analiz üsulunda turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, kompleksmələğətirmə və çökdürmə reaksiyalarından istifadə edilir. Adı çəkilən reaksiyalar aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir:

1. Reaksiya tez başa çatmalıdır.
2. Reaksiya axıra qədər getməlidir, yəni dönər olmamalıdır.
3. Reaksiyanın sonu dəqiq təyin oluna bilməlidir.
4. İstifadə edilən maddə məhlullarından birinin dəqiq qatılığı məlum olmalıdır.

Həcmi analiz üsulları müxtəlif əlamətlərə görə təsnif olunurlar. İstifadə olunan kimyəvi reaksiyanın növündən asılı olaraq həcmi analizin aşağıdakı növləri vardır:

1. Neytrallaşma üsulları. Bu üsullar turşu-əsas qarşılıqlı təsirinə, yəni reaksiyalarına əsaslanır.

2. Oksidimetriya üsulları. Bu üsullar oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır.

3. Kompleksonometriya üsulları. Bu üsullar metal kationlarının üzvi reagentlərlə kompleksmələgətmə reaksiyalarına əsaslanır.

4. Çökdürmə üsulları. Bu üsullar çətin həll olan maddənin tam çökdürülməsinə sərf olunan işçi məhlulun həcmının ölçülməsinə əsaslanır.

Titrimetrik analizdə qatılığı ifadə etmək üçün **faizli, molyar, normal və titrli məhlullardan** istifadə olunur.

Faizli qatılıq -100 q məhlulda həll olmuş maddənin qramlarla miqdarı ilə ifadə olunur və aşağıdakı formulla hesablanır:

$$C_{\%} = \frac{m(x)}{m} \cdot 100 (\%).$$

burada $m(x)$ – həll olan maddənin kütləsi, q -la; m – məhlulun kütləsidir, q -la.

Molyar qatılıq – məhlulun 1 litrində həll olmuş maddə mol-larının miqdarı ilə ölçülür və aşağıdakı formulla hesablanır:

$$C_M = \frac{n(x)}{V} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V} (mol/l).$$

burada $n(x)$ – maddə miqdarı, mol ilə; $m(x)$ – həll olan maddənin kütləsi, q ; $M(x)$ – həll olan maddənin nisbi molekulyar kütləsi; V – məhlulun həcmidir.

Normal qatılıq – məhlulun 1 litrində həll olan maddənin q -ekv. -nin miqdarı ilə ölçülür və aşağıdakı kimi hesablanır:

$$C_N = \frac{m(x)}{E(x) \cdot V} (q - ekv/l).$$

burada $E(x)$ – həll olan maddənin q -ekvivalentidir.

Məhlulun qatılığı **sıxlıqla** (ρ) ifadə olunduqda, aşağıdakı formuldan istifadə olunur:

$$m = V \cdot \rho$$

burada m – məhlulun kütləsi, q ; V – həcmi, ml ; ρ – sıxlığıdır.

Məhlulun **sıxlığı** ilə onun **molyar və normal qatılıqları** arasında aşağıdakı asılılıqlar vardır:

$$C_M = \frac{10 \cdot C_{\%} \cdot \rho}{M(x)} \quad \text{və} \quad C_N = \frac{10 \cdot C_{\%} \cdot \rho}{E(x)}.$$

Həcmi analizdə **titrli məhlullardan** daha geniş istifadə olunur. 1 ml məhlulda həll olmuş maddənin qramlarla miqdarına **məhlulun titrli qatılığı** deyilir və aşağıdakı formulla hesablanır:

$$T = \frac{m(x)}{V} (q/ml).$$

Molyar və **normal** qatılıqla **titrli** qatılıq arasında aşağıdakı əlaqə düsturları vardır:

$$T = \frac{C_M \cdot M(x)}{1000} \quad \text{və} \quad T = \frac{C_N \cdot E(x)}{1000}.$$

Həcmi analizdə hesablamaları sadələşdirmək üçün məhlulun **təyin ediləcək maddəyə görə titrini**, yəni işçi məhlulun 1 ml-nin neçə qram təyin olunan maddəyə ekvivalent olduğunu hesablayırlar.

Məsələn, $T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = 0,002432 \text{ q/ml}$ verilirə, bu o deməkdir ki, $KMnO_4$ məhlulunun hər ml-i $0,002432 \text{ q } Fe^{2+}$ ionuna ekvi-valentdir.

Təyin ediləcək maddəyə görə titr aşağıdakı formullarla hesablanı bilər:

Məhlulun titri məlum olduqda:

$$T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = T_{KMnO_4} \cdot \frac{E_{Fe^{2+}}}{E_{KMnO_4}},$$

məhlulun normal qatılığı məlum olduqda isə

$$T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = n_{KMnO_4} \cdot \frac{E_{Fe^{2+}}}{1000}.$$

Ekvivalentlər qanununa əsasən maddələr bir-biri ilə ekvivalent çəki miqdarında reaksiyaya girirlər :

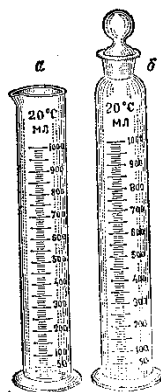
$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2 \quad \text{və ya} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}.$$

Həcmi analizdə tətbiq olunan dəqiq qatılıqlı məhlullara **işçi** və ya **standart məhlullar** deyilir. Bu məhlulların dəqiq qatılığı bir neçə üsulla müəyyən edilir. Maddə kimyəvi təmiz olduqda, tərkibi müəyyən formula uyğun olub uzun müddət sabit qaldıqda və yaxşı həll olduqda, həmin maddədən dəqiq n.ç. götürməklə dəqiq qatılıqlı işçi məhlul hazırlanır. Bu cür maddələrə $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, Na_2CO_3 , $K_2Cr_2O_7$ misal göstərmək olar. Məsələn, analitik tərzidə çəkilmiş $0,5324 \text{ q } Na_2CO_3$ -ı 100 ml -lik ölçü kolbasına keçirərək suda həll edib, cizgiyə qədər su ilə doldurduqda alınmış məhlulun titri

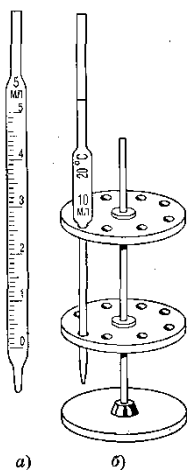
$$T = \frac{m}{V} = \frac{0,5324}{100} = 0,005324 \text{ q/ml olacaqdır.}$$

Lakin bir çox hallarda işçi məhlul kimi elə maddələrdən istifadə olunur ki, onların titrini dəqiq nümunə çəkisinə əsasən hesablamaq olmur. Məsələn, HCl, NaOH, H₂SO₄ və s. bu kimi maddələrin n.ç.-nə əsasən dəqiq qatılıqlı məhlullarını hazırlamaq mümkün deyil. Ona görə də bu kimi maddələrin təqribi qatılıqlı məhlulları hazırlandıqdan sonra başqa bir standart məhlul ilə onların dəqiq titri müəyyən olunur. Məsələn, turşuların dəqiq qatılığa malik məhlullarını hazırlamaq üçün standart məhlul kimi ən çox Na₂B₄O₇ · 10H₂O və Na₂CO₃ istifadə olunur.

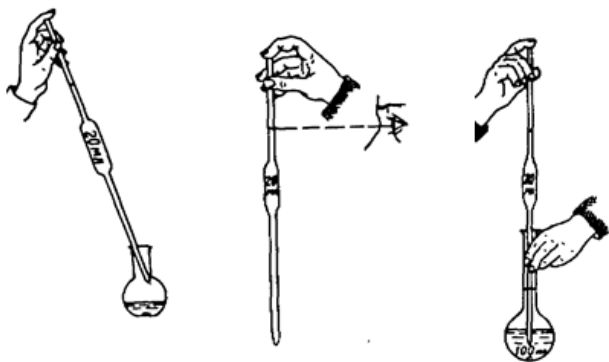
Həcmi analizdə işlədilən bəzi qabların və avadanlıqların şəkilləri aşağıda verilmişdir.



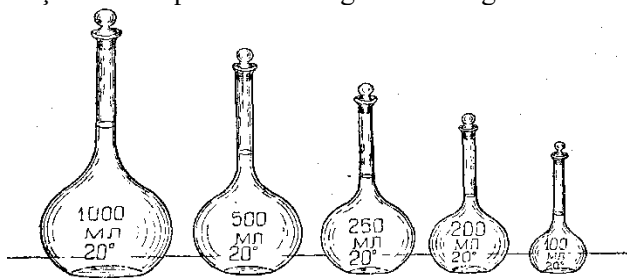
Şəkil 14. Ölçü silindrləri



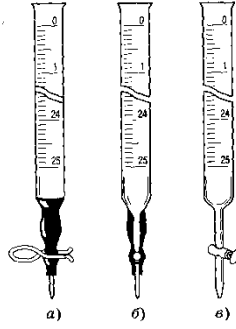
Şəkil 15. Pipetlər



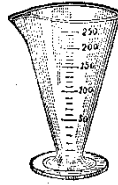
Şəkil 16. Pipetlə nümunə götürdükdə gözün və əllərin vəziyyəti



Şəkil 17. Ölçü kolbaları



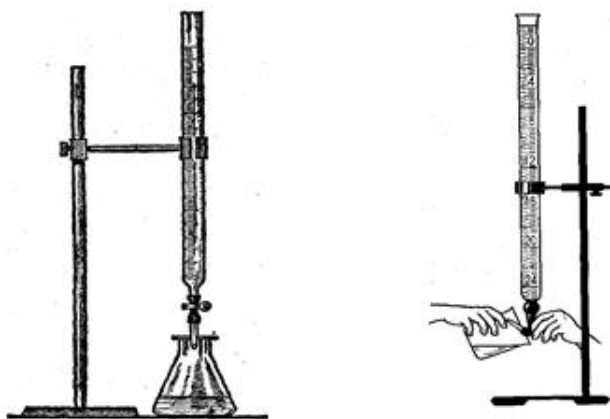
Şəkil 18. Büretlər



Şəkil 19. Menzurka



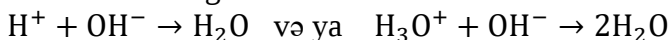
Şəkil 20. Yuyucu



Şəkil 21. Titrəmə qurğusu

Neytrallaşma üsulunun mahiyyəti və tətbiq sahələri

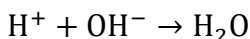
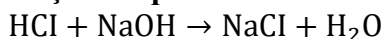
Turşu-əsas üsulunun əsasını H^+ və ya H_3O^+ ionlarının OH^- ionları ilə reaksiyası təşkil edir və nəticədə zəif dissosiasiya edən H_2O molekulları əmələ gəlir:



Bu üsul turşuların, əsasların və sulu məhlullarda hidrolizə uğrayan duzların miqdarı təyini məqsədilə tətbiq edilir. Turşuların təyini **alkalimetriya** üsuluna, əsasların təyini isə **asidimetriya** üsuluna əsaslanır. Turşuların təyini üçün işçi məhlul kimi qüvvətli əsaslardan, əsasların təyini üçün isə qüvvətli turşulardan istifadə olunur.

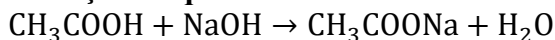
Neytrallaşma üsulunda titrləmə prosesinin mahiyyətini izah etmək üçün ekvivalent nöqtəsinin müxtəlif hallarda hansı pH -a uyğun gəldiyinə nəzər salmaq. Bu üsulda **ekvivalent nöqtə** neytral ($pH = 7$), turş ($pH < 7$) və əsasi mühitdə ($pH > 7$) yerləşə bilər. Bu hallara ayrılıqda nəzər salmaq:

1). Qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi:

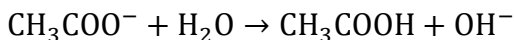


Alınmış NaCl hidrolizə uğramadığı üçün mühit neytraldır, yəni $pH = 7$ – dir.

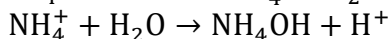
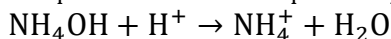
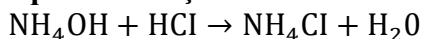
2). **Zəif turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi:**



Ekvivalent nöqtədə əmələ gələn CH_3COONa qüvvətli əsas və zəif turşudan əmələ gəlidiyi üçün hidrolizə uğrayaraq əsasi mühit yaradır, yəni $pH > 7$ olur:



3). **Zəif əsasin qüvvətli turşu ilə titrlənməsi:**



Reaksiya tənliklərindən göründüyü kimi, ekvivalent nöqtəsində əmələ gələn NH_4Cl duzu zəif əsas və qüvvətli turşudan əmələ gəlidiyi üçün hidrolizə uğrayaraq, sərbəst H^+ ionları ayırır və məhlulun pH -ı 7-dən kiçik olur.

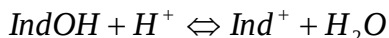
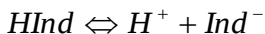
Neytrallaşma reaksiyaları zamanı gözlə görünən analitik əlamət olmadığı üçün, ekvivalent nöqtə **indikatorlar** vasitəsilə müəyyən olunur. Bu indikatorlar məhlulun pH -ından asılı olaraq rənglərini dəyişdikləri üçün **pH-indikatorlar** adlandırılır.

Neytrallaşma üsulunda işlədilən indikatorlar

Turşu-əsas üsulunda tətbiq olunan indikatorların rəngi müəyyən pH qiymətlərində dəyişir və bəzən ekvivalent nöqtəsi ilə üst-üstə düşmür. Bu səhv **titrləmənin indikator səhvi** adlanır.

pH -dan asılı olaraq indikatorların rənglərinin dəyişməsinə və bu zaman baş verən fiziki-kimyəvi proseslərin mexanizmini izah edən iki əsas nəzəriyyə vardır.

1894-cü ildə V.Ostvaldın irəli sürdüyü **ion nəzəriyyəsinə** görə indikatorlar zəif üzvi əsas və ya zəif üzvi turşudan ibarət olub, molekulyar formada bir rəngdə, dissosiasiya etdikdə isə başqa bir rəngdə olurlar:



Göründüyü kimi, turşu indikatorlar H^+ ionu donoru, əsasi indikatorlar isə H^+ ionu akseptorudurlar.

İon nəzəriyyəsi məhlula daxil edilən H^+ və OH^- ionlarının təsiri ilə indikatorların rənginin dəyişməsi mexanizmini yaxşı izah etsə də, üzvi maddənin daxili quruluşunda baş verən dəyişiklikləri izah edə bilmir. Məlum olduğu kimi, üzvi maddələrin rəngi onların tərkibində **xromofor** adlanan xüsusi funksional qrupların olması ilə əlaqədardır. Bu qruplara karbonil $=C=O$, nitroqrup $-N=O$, azoqrup $-N=N-$, tioqrup $=C=S$ və s. aiddirlər.

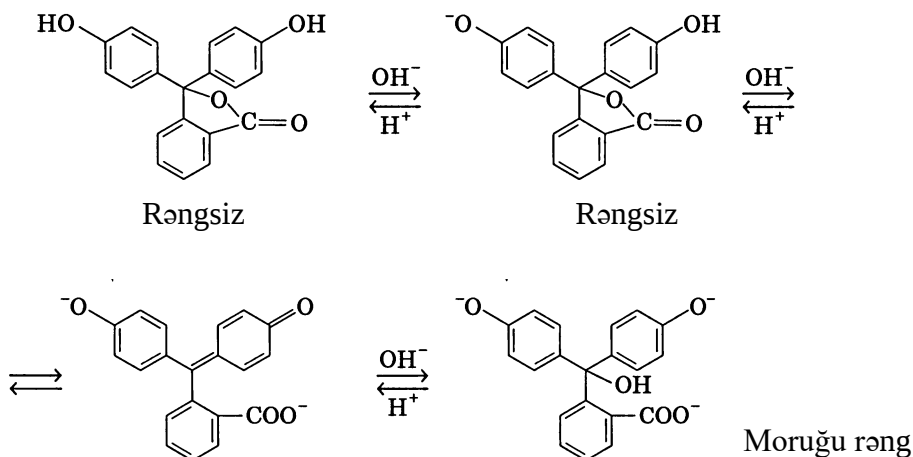
Üzvi maddələrin tərkibində elə funksional qruplar da olur ki, onlar rəng əmələ gətirməsələr də xromofor qrupların əmələ gətirdikləri rəngi daha da intensiv edirlər. Bu qruplara **auksoxrom qruplar** deyilir. Auksoxrom qruplara hidroksil $-OH$, amin $-NH_2$, dimetilamin $-N(CH_3)_2$, dietilamin $-N(C_2H_5)_2$, efir qrupu $-OCH_3$ və s. bu kimi qruplar aiddirlər.

Deyilənlərdən aydın olur ki, indikatorların rənginin dəyişməsi yalnız indikator molekulunun dissosiasiyasından deyil, həm də indikator molekulunun quruluşundan və onun tərkibində xromofor və auksoxrom qrupların olub-olmamasından asılıdır. Indikatorların **xromofor nəzəriyyəsi** də bu mülahizələrin nəticəsində əmələ gəlmişdir. Bu nəzəriyyəyə görə məhlulun pH-ı dəyişdikdə indikator molekulunda **daxili quruluş dəyişikliyi** baş verir ki, buna da **tautomer izomerləşmə** deyilir.

Müasir baxışlara görə indikatorların rəngdəyişmə mexanizmi hər iki nəzəriyyə ilə izah olunur və **ion-xromofor nəzəriyyəsi** adlanır. Bu nəzəriyyəyə görə indikator molekulu ionlara dissosiasiya etdikdə, onun molekulunda daxili quruluş dəyişikliyi baş verir ki, bu da rəngin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

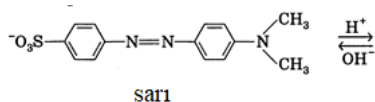
Deyilənləri izah etmək üçün aşağıdakı misallara baxaq:

Fenolftalein – tipik bir rəngli turşu indikatorlarına aiddir. $pH < 8$ olduqda rəngsiz olur, əsaslarla təsir etdikdə isə onun molekulundakı üç benzol nüvəsindən biri xinoid formaya keçərək moruğu-qırmızı rəngli aniona çevrilir. Fenolftaleinin rəngsiz (H_2Ind) və rəngli (Ind^{2-}) formalarının quruluşu aşağıdakı kimidir:

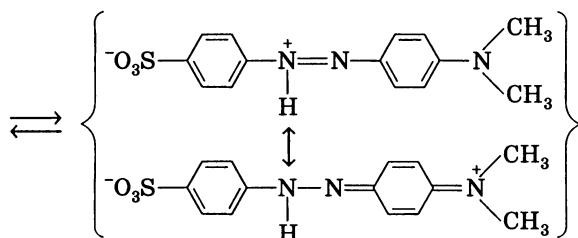


Fenolftaleinin rəngdəyişmə intervalı pH 8,0-10 arasındadır. Təcrübədə onun 50 %-li etanolda həll edilmiş 0,1 və ya 1 %-li məhlulundan istifadə olunur.

Metil narıncı – tipik iki rəngli indikator olub, amfoter xassəyə malikdir. Bu indikatorun rəngdəyişmə intervalı pH 3,1-4,4 arasındadır. pH > 4,4 olduqda metil narıncı sarı rəng alır və anion formada (Ind⁻) olur:



pH < 3,1 olduqda indikator molekulundakı iki benzol nüvəsindən biri xinoid formaya keçir və indikator qırmızımtıl-narıncı rəng alır:



Təcrübədə metil narıncının suda həll olmuş 0,1 %-li məhlulundan istifadə edilir.

Turşu-əsas indikatorlarını xarakterizə etmək üçün **indikatorun rəngdəyişmə intervalı, indikator göstəricisi və titrləmə göstəricisindən** istifadə olunur.

İndikatorun bir rənginin aydın seçilməsi ilə digər rənginin aydın seçilməsi arasındakı pH fərqi **indikatorun rəngdəyişmə intervalı** deyilir. Bu interval aşağıdakı formulla hesablanır:

$$pH = pK \pm 1.$$

Burada $pK = -\lg K$ **indikator göstəricisi** adlanır və zəif əsas və ya zəif turşu indikatorunun dissosiasiya sabitini xarakterizə edir. Indikator göstəricisinin qiymətləri məlumat cədvəllərində verilir.

İndikator nəzəriyyəsinin əsas formulu aşağıdakı kimidir:

$$pH = pK - \lg \frac{C_{t.f.}}{C_{e.f.}}.$$

Formuldan göründüyü kimi indikator məhlulunun pH -ı indikator maddəsinin dissosiasiya sabitindən və indikatorun turşu və əsası formadakı qatılıqları nisbətindən asılıdır.

Titrləmə zamanı işçi məhlul indikator rənginin gözlə aydın görünən dəyişməsinə qədər əlavə edilir. Titrləmənin sonunda indikatorun rəngi onun rəngdəyişmə intervalı daxilindəki hər hansı pH qiymətinə uyğun gəlir. pH -ın bu qiyməti indikatorun **titrləmə göstəricisi** adlanır və **pT** ilə işarə olunur. Bu kəmiyyətdən müvafiq indikatorun seçilməsi üçün istifadə olunur.

Neytrallaşma üsulunda işlədilən indikatorların rəngdəyişmə intervalları, indikator və titrləmə göstəriciləri müvafiq cədvəllərdə verilir. Onlardan bəziləri aşağıda göstərilir:

	Rəngdəyişmə intervalı, pH	İndikator göstəricisi, pK	Titrləmə göstəricisi, pT
Metil narıncı	3,1-4,4	3,7	4,0
Metil qırmızı	4,4-6,2	5,2	5,5
Lakmus	5,0-8,0	7,0	7,0
Fenolftalein	8,0-10	9,0	9,0

Neytrallaşma üsulunda titrləmə ayriləri

Turşu-əsas üsulundakə **titrləmə ayriləri** titrləmə zamanı pH dəyişməsinin qrafiki ifadəsidir. Indikatorun düzgün seçilməsi və ek-

vivalent nöqtənin müəyyən edilməsində titrləmə əyriləri böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi

Neytrallaşma üsulunda titrləmə əyrilərini qurmaq üçün bütün hallarda titrləmədən əvvəl, ekvivalent nöqtəsinə qədər, ekvivalent nöqtəsində və ekvivalent nöqtəsindən sonra titrləmənin gedişində pH dəyişməsinə hesablamaq lazımdır.

Tutaq ki, 100 ml 0,1 n HCl məhlulu 0,1 n NaOH məhlulu ilə titrlənir.

a) **Titrləməyə qədər məhlulun pH-nın hesablanması.** Titrləmədən əvvəl məhlul yalnız 0,1 n HCl məhlulundan ibarətdir. Qüvvətli turşuların pH-ı isə aşağıdakı formula hesablanır:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HCl} = -\lg 10^{-1} = 1.$$

b) **Ekvivalent nöqtəyə qədər məhlulun pH-nın hesablanması.**

90 ml NaOH əlavə edildikdə

$$[H^+] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ mol/l} \quad \text{və} \quad pH = 2,0.$$

99 ml NaOH əlavə etdikdə

$$[H^+] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{və} \quad pH = 3,0$$

99,9 ml NaOH əlavə etdikdə

$$[H^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{və} \quad pH = 4,0$$

c) **Ekvivalent nöqtədə məhlulun pH-nın hesablanması.** Ekvivalent nöqtədə verilmiş 100 ml HCl məhlulun üzərinə 100 ml NaOH məhlulu əlavə edilir. Qatılıqlar eyni olduğu üçün məhlulda nə turşu nə də əsas artığı olur, məhlul yalnız 0,1n NaCl duzundan ibarət olur. Bu duz hidroliz etmədiyi üçün $pH \approx 7,0$ olur. Bu ekvivalent nöqtəsidir.

d) **Ekvivalent nöqtədən sonra məhlulun pH-nın hesablanması.** Ekvivalent nöqtəsindən sonra 100 ml HCl məhlulu üzərinə 100,1 ml NaOH məhlulu əlavə olunsaydı, məhlulda 0,1 ml NaOH artığı qalacaqdı. Bu halda məhlulun pH-ı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{NaOH}.$$

100,1 ml NaOH əlavə etdikdə

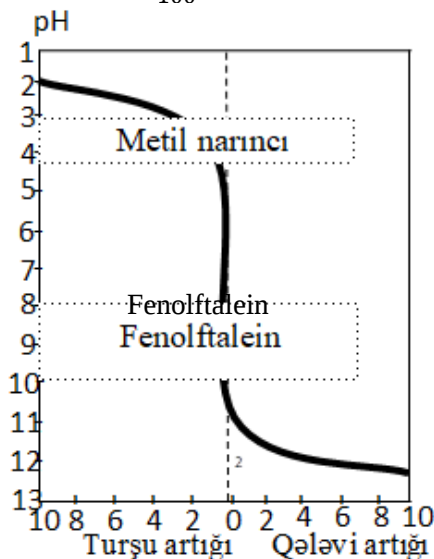
$$[OH^-] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ mol/l, } pOH=4 \text{ və } pH=10$$

101 ml NaOH əlavə etdikdə

$$[OH^-] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol/l, } pOH=3 \text{ və } pH=11$$

110 ml NaOH əlavə etdikdə

$$[OH^-] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ mol/l, } pOH=2 \text{ və } pH=12.$$



Bu hesablamaların nəticələri qrafiki təsvir olunur. Bunun üçün absis oxunda əlavə olunan əsasın və ya turşunun miqdarı, ordinat oxunda isə pH-ın qiymətləri götürülür. Alınmış qrafik **titrlemə əyrisi** adlanır.

0,1 n HCl məhlulunun 0,1 n NaOH məhlulu ilə titrləmə əyrisindən aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar:

1. Titrlemənin başlanğıc nöqtəsi qüvvətli turş mühitdə olur;
2. İndikator kimi həm fenolftaleindən, həm də metil narıncıdan istifadə edilə bilər.

3. Ekvivalent nöqtə neytrallaşma nöqtəsi ilə üst-üstə düşür, yəni ekvivalent nöqtəsində $pH=7$ olur.

4. Titrilmənin sonunda ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında kəskin pH sıçrayışı baş verir ($\Delta pH = 10 - 4 = 6$).

5. Titrələnin məhlullar nə qədər qatı olsa, pH sıçrayışı da bir o qədər böyük olar.

Zəif turşuların qüvvətli əsasla titrlənməsi

Tutaq ki, 100 ml 0,1 n CH_3COOH məhlulu 0,1 n $NaOH$ məhlulu ilə titrlənir. Bu halda da titrləmə əməliyyatı dörd mərhələdə aparılır.

a) *Titrləməyə qədər pH -in hesablanması.* Titrləməyə qədər məhlulda yalnız 0,1 n asetat turşusu vardır. Zəif turşu məhlullarının H^+ və pH -i isə aşağıdakı formullarla hesablanır:

$$[H^+] = \sqrt{K_T \cdot C_T} \quad \text{və} \quad pH = \frac{1}{2} pK_T - \frac{1}{2} \lg C_T$$

Məlumat cədvəlinə əsasən $pK_{CH_3COOH} = 4,76$ olduğu nəzərə alınaraq, titrləməyə qədər məhlulun pH -i hesablanır:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,38 + 0,5 = 2,88$$

b) *Ekvivalent nöqtəyə qədər pH -in hesablanması.* Titrləmə başlanandan ekvivalent nöqtəsinə qədər məhlulda müxtəlif həcm nisbətlərində CH_3COOH və CH_3COONa -dan ibarət bufer qarışığı olur. Belə məhlulların pH -i isə aşağıdakı formulla hesablanır:

$$[H^+] = K_T \cdot \frac{C_T}{C_{Duz}} \quad \text{və} \quad pH = pK_T - \lg C_T + \lg C_{Duz}.$$

100 ml turşu üzərinə 90 ml $NaOH$ əlavə edildikdə, məhlulda titrlənməmiş turşunun miqdarı 10 ml, əmələ gələn CH_3COONa duzunun miqdarı isə 90 ml olacaqdır. Bu halda məhlulun pH -i aşağıdakı kimi hesablanır:

$$pH = 4,76 - \lg 10 + \lg 90 = 5,71$$

99 ml $NaOH$ əlavə edildikdə

$$pH = 4,76 - \lg 1 + \lg 99 = 6,76$$

99,9 ml $NaOH$ əlavə olunduqda

$$pH = 4,76 - \lg 10^{-1} + \lg 99,9 = 7,76 \quad \text{olar.}$$

c) *Ekvivalent nöqtədə pH-ın hesablanması.* Ekvivalent nöqtədə 100 ml turşu məhlulu üzərinə 100 ml qələvi məhlulu əlavə edilir. Qatılıqlar eyni olduğu üçün məhlulda yalnız CH_3COONa duzu olur. Zəif turşu və qüvvətli əsasdan əmələ gələn duzların hidroliz tənliyinə əsasən, bu tip duz məhlullarının pH -ı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{T}}}{C_{\text{Duz}}}} \quad \text{və} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{T}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{Duz}}$$

Buradan,

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 9,38 - 0,5 = 8,88$$

alınır.

d) *Ekvivalent nöqtədən sonra pH-ın hesablanması.* Ekvivalent nöqtəsindən sonra məhlulda qələvi artığı əmələ gəldiyi üçün məhlulun pH -ı aşağıdakı qayda ilə hesablanır:

100,1ml NaOH əlavə olunduqda

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4}; \text{pOH} = 4 \text{ və } \text{pH} = 14 - 4 = 10$$

101 ml NaOH əlavə olunduqda

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3}; \text{pOH} = 3 \text{ və } \text{pH} = 14 - 3 = 11.$$

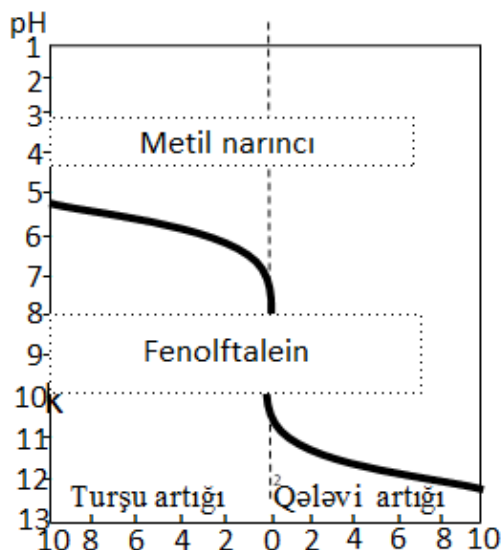
110 ml NaOH əlavə olunduqda

$$[\text{OH}^-] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2}; \text{pOH} = 2 \text{ və } \text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

200 ml NaOH əlavə olunduqda

$$[\text{OH}^-] = \frac{100}{100} \cdot 0,1 = 10^{-1}; \text{pOH} = 1 \text{ və } \text{pH} = 14 - 1 = 13.$$

Alınmış nəticələrə əsasən qurulmuş titrləmə əyrisi aşağıda verilmişdir.



Titrləmə əyrisinə əsasən aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar:

1. Ekvivalent nöqtə neytrallaşma nöqtəsi ilə üst-üstə düşmür və qələvi mühitdə yerləşir ($\text{pH} = 8,88$).
2. Neytrallaşma nöqtəsinə nəzərən titrləmə əyrisi qeri-simmetrikdir.
3. Qüvvətli turşu ilə müqayisədə zəif turşu titrləndikdə pH sıçrayışı az olur ($10 - 7,76 = 2,24$).
4. Başlanğıc nöqtə daha az turşuluğa malikdir ($\text{pH} = 2,88$).
5. Titrlənən turşu nə qədər zəif və duru olsa, ekvivalent nöqtədəki pH sıçrayışı bir o qədər kiçik olur.
6. Ekvivalent nöqtəsindən sonra titrləmə əyrisi qüvvətli əsaslarda olduğu kimidir.
7. İndikator kimi fenolftaleindən istifadə etmək olar.

Zəif əsasların qüvvətli turşu ilə titrlənməsi

Tutaq ki, 100 ml 0,1 n NH_4OH 0,1 n HCl ilə titrlənir.

a) Titrləmədən əvvəl məhlulun pH -ı. Titrləmədən əvvəl məhlul yalnız 0,1 n NH_4OH məhlulundan ibarətdir. Zəif əsaslarda məhlulun $\text{pH}=1$ isə aşağıdakı formulla hesablanır:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}}$$

$$\text{və } pOH = \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} - \frac{1}{2} \lg C_{NH_4OH}$$

Buradan,

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} + \frac{1}{2} \lg C_{NH_4OH}$$

alınır. Qiymətlər yerinə yazıldıqda

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,12 \text{ olar.}$$

b) Ekvivalent nöqtəsinə qədər məhlulun pH -ı. Ekvivalent nöqtəsinə qədər məhlulda zəif əsas və onun xlorid duzu olur. Bu cür məhlullar bufer təsirinə malikdir və onların pH -ı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$pOH = pK_{NH_4OH} - \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}$$

$$\text{və } pH = 14 - pOH = 14 - pK_{NH_4OH} + \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}$$

90 ml HCl əlavə edildikdə

$$pH = 14 - 4,76 + \lg \frac{10}{100} = 9,24 - 1 = 8,24$$

99 ml HCl əlavə etdikdə

$$pH = 14 - 4,76 + \lg \frac{1}{100} = 9,24 - 2 = 7,24$$

99,9 ml HCl əlavə etdikdə

$$pH = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,1}{100} = 9,24 - 3 = 6,24$$

c) Ekvivalent nöqtədə pH -ın hesablanması. Ekvivalent nöqtədə məhlulda yalnız zəif əsas və qüvvətli turşudan əmələ gələn duz, yəni NH_4Cl olduğu üçün onun pH -ı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{NH_4Cl}}{K_{NH_4OH}}}$$

və

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} - \frac{1}{2} \lg C_{NH_4Cl}$$

Buradan,

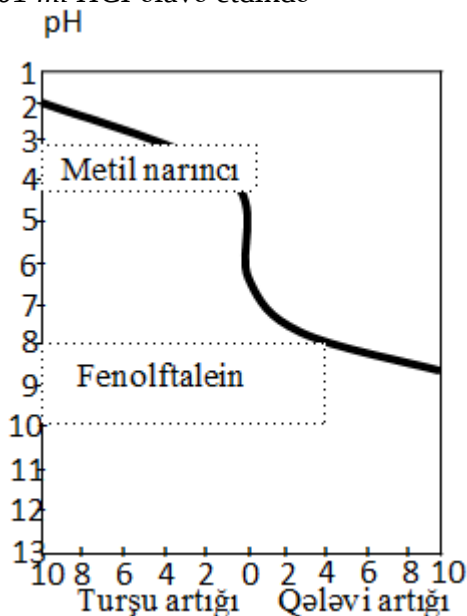
$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 7 - 2,38 + 0,5 = 5,12 \quad \text{alınır.}$$

d) Ekvivalent nöqtəsindən sonra pH -ın hesablanması. Ekvivalent nöqtədə sonra məhlulda yalnız HCl artığı olur:

100,1 ml HCl əlavə etdikdə

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = -\lg 10^{-4} = 4$$

101 ml HCl əlavə etdikdə



2

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg \frac{1}{100} \cdot 0,1 = -\lg 10^{-3} = 3$$

110 ml HCl əlavə etdikdə

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg \frac{10}{100} \cdot 0,1 = -\lg 10^{-2} = 2$$

200 ml HCl əlavə etdikdə

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg \frac{100}{100} \cdot 0,1 = -\lg 10^{-1} = 1 \quad \text{alınır.}$$

Alınmış nəticələrə əsasən qurulmuş titrləmə əyrisi şəkildə göstərilmişdir. Bu əyriyə əsasən aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar:

1. Ekvivalent nöqtəsi neytrallaşma nöqtəsi ilə üst-üstə düşür və turş mühitdə yerləşir ($pH = 5,12$).

2. Başlanğıc nöqtə əsasi mühitdə yerləşir ($pH = 11,12$).

3. Əsas nə qədər zəif və nə qədər duru olsa, ekvivalent nöqtədə pH sıçrayışı bir o qədər az olar ($\Delta pH = 6,24 - 4,0 = 2,24$).

4. Ekvivalent nöqtəsindən sonra titrləmə əyrisinin xarakteri qüvvətli turşularda olduğu kimidir.

5. İndikatorlardan yalnız metil narıncının rəngdəyişmə intervalı ($pH = 3,1 \div 4,4$) titrləmə əyrisindəki pH sıçrayışı ilə üst-üstə düşdüyü üçün, titrləmə zamanı indikator kimi metil narıncıdan istifadə olunur.

Neytrallaşma üsuluna aid laboratoriya işləri

Laboratoriya işi № 1. Titrli HCl məhlulunun hazırlanması.

Neytrallaşma üsulu ilə əsasların və hidroliz zamanı əsasi mühit yaradan duzların titrlənməsi zamanı ən çox xlorid turşusu məhlulundan istifadə olunur. Xlorid turşusunun məhlulu müəyyən müddət ərzində qatılığını dəyişdiyi üçün onun dəqiq qatılıqlı məhlulu bila-vasitə təcrübədən əvvəl digər standart məhlul vasitəsilə əldə edilir. Bu zaman standart məhlul kimi tərkibini və qatılığını uzun zaman sa-bit saxlayan natrium tetraborat (bura) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, susuz natrium-karbonat Na_2CO_3 , kalium yodat KIO_3 və s.-dən istifadə etmək olar. Bu cür maddələrdən standart məhlullar hazırlamaq üçün hesablanmış miqdarda maddə analitik tərəzidə çəkilərək ölçü kolbasında həll edilir və onun titri hesablanır.

Xlorid turşusunun təqribi olaraq 0,1; 0,05; 0,01 n məhlullarını hazırlamaq olar. Xlorid turşusunun qatılığına uyğun miqdarda natrium-karbonatdan nümunə çəkisi götürmək lazımdır. Tutaq ki, xlorid turşusu 0,1 n. Bu halda Na_2CO_3 -dan götürüləcək nümunə çəkisi o qədər olmalıdır ki, onun təqribi 0,1 n məhlulu alınsın.

$M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ və $E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53$ olduğu üçün 0,5 litr 0,1 n qatılıqlı məhlul hazırlanması üçün

$$N.ç. = \frac{0,1 \cdot 53 \cdot 500}{1000} = 2,650 \text{ q } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

lazımdır. Hesablanmış miqdara uyğun olaraq $\sim 2,6-2,7 \text{ q } \text{Na}_2\text{CO}_3$ analitik tərəzidə dəqiq çəkilir, miqdarı olaraq 500 ml-lik ölçü kolbasına keçirilir, kolba yarıya qədər distillə suyu ilə doldurulur və natrium-karbonat tam həll olana qədər qarışdırılır. Sonra kolba cizgiyə qədər distillə suyu ilə doldurulur. Analitik tərəzidə dəqiq çəkilmiş Na_2CO_3 -in kütləsi, məsələn, 2,6328 q olarsa, onda məhlulun titri

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2,6328}{500} = 0,005266 \text{ q/ml} \text{ olar.}$$

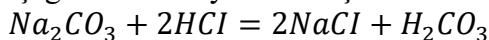
Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar:

1. Na_2CO_3 -in standart məhlulu;
2. Titi təyin olunacaq HCl məhlulu;
3. Metil narıncı indikatoru, 1 %-li məhlulu;
4. Konusvari kolba (Erlenmeyer kolbası), 250 ml-lik;
5. Büret, 25 ml-lik;
6. Pipet, 10 ml-lik.

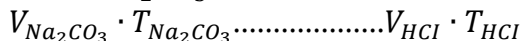
İşin gedişi. Büret titi təyin olunacaq HCl məhlulu ilə sıfır cizgisinə qədər doldurulur. Konusvari kolbaya pipet vasitəsilə alikvot hissə (10; 15; 20 ml) Na_2CO_3 -in standart məhlulu tökülür və üzərinə 5-6 damcı metil-narıncı indikatorunun məhlulu əlavə edilir. Bu zaman məhlul sarı rəngə boyanır. Kolba büretin altına yerləşdirilir və ehtiyatla titrlənir. Ekvivalent nöqtədə sarı rəng narıncı rəngə çevrilir və titrləmə sona çatdırılmış olur. Titrlənməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi qeyd olunur. Bu əməliyyat daha 2 dəfə yerinə yetirilir və hər dəfə titrlənməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi qeyd olunur. Daha sonra hər üç həcm toplanaraq üçə bölünür və bu həcm hesablamalarda istifadə olunur.

Analiz nəticəsinin hesablanması.

Titrləmə aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi 2 *mol HCl*-un titrlənməsinə 1 *mol Na₂CO₃* sərf olunur. Ona görə də aşağıdakı kimi tənəsüb qurulur:



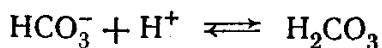
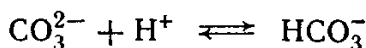
Tənəsübə əsasən xlorid turşusunun titri hesablanır:

$$T_{HCl} = \frac{2 \text{ mol } HCl \cdot V_{Na_2CO_3} \cdot T_{Na_2CO_3}}{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot V_{HCl}} = \frac{73 \cdot V_{Na_2CO_3} \cdot T_{Na_2CO_3}}{106 \cdot V_{HCl}}$$

Laboratoriya işi № 2.

Neytrallaşma üsulu ilə *Na₂CO₃*-ın miqdarının təyini

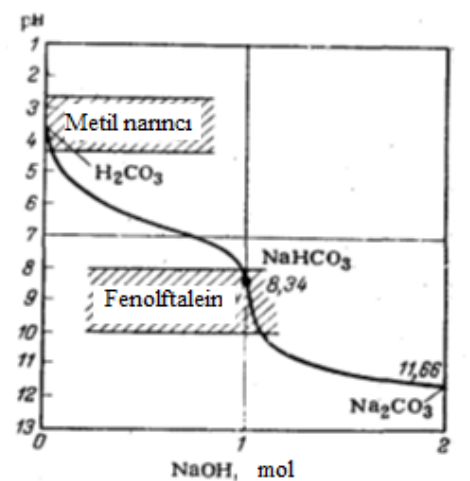
Na₂CO₃-ın *HCl*-la titrlənməsi aşağıdakı reaksiyalar üzrə baş verir:



Tənliklərdən göründüyü kimi, *Na₂CO₃* əvvəlcə *NaHCO₃*-ə çevrilir və bu zaman məhlulun *pH*-ı 11,66-dan 8,34-ə qədər dəyişir.

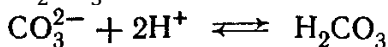
Əgər titrləməyə qədər *Na₂CO₃* məhluluna fenolftalein əlavə olunduqda, məhlul parlaq-qırmızı rəng alır.

NaHCO₃-in əmələ gəlməsinin sonuna uyğun gələn ekvivalent nöqtəsində məhlul rəngsizləşir (*pH* ≈ 8).

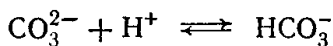


Bu məhlula metil-narıncı indiktoru əlavə olunarsa, məhlul sarı rəngə boyanar. HCl -la titrlənmə davam etdikdə $NaHCO_3$ -in hamısının sərbəst H_2CO_3 -ə çevrilməsinə qədər sarı rəng dəyişməyəcək. H_2CO_3 -in doymuş məhlulunun pH -ı ~ 4 -ə bərabər olur ki, bu da metil narıncının titrləmə göstəricisinə uyğun gəlir.

Na_2CO_3 məhlulunun titrlənməsi əvvəldən metil-narıncı iştirakı ilə aparıldıqda 1 mol Na_2CO_3 -in titrlənməsinə 2 mol HCl sərf olunur:



Na_2CO_3 məhlulunun titrlənməsi fenolftaleinlə aparıldıqda isə HCl 2 dəfə az sərf olunur:



Buradan belə bir nəticə çıxır ki, titrlənmə fenolftaleinlə aparıldıqda Na_2CO_3 -in yarısı, metil-narıncı ilə titrləndikdə isə hamısı titrlənmiş olur.

Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar:

1. HCl -un standart məhlulu;
2. Titi təyin olunacaq Na_2CO_3 məhlulu;
3. Metil narıncı indiktoru, 1 %-li məhlulu;
4. Konusvari kolba (Erlenmeyer kolbası), 250 ml-lik;

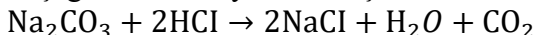
5. Büret, 25 ml-lik;

6. Pipet, 10 ml-lik.

İşin gedişi. Büret HCl -un standart məhlulu ilə sıfır cizgisinə qədər doldurulur. Konusvari kolbaya pipet vasitəsilə alikvot hissə (10; 15; 20 ml) titi təyin olunacaq Na_2CO_3 məhlulu tökülür və üzərinə 5-6 damcı metilnarıncı indikatorunun məhlulu əlavə edilir. Bu zaman məhlul sarı rəngə boyanır. Kolba büretin altına yerləşdirilir və ehtiyatla titrlənir. Ekvivalent nöqtəsində sarı rəng narıncı rəngə çevrilir və titrləmə sona çatdırılmış olur. Titrlənməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi qeyd olunur və analiz nəticəsi hesablanır.

Analiz nəticəsinin hesablanması.

Titrləmə aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Reaksiya tənliyindən görüldüyü kimi 2 mol HCl -un titrlənməsinə 1 mol Na_2CO_3 sərf olunur. Ona görə də aşağıdakı kimi tənasüb qurulur:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } Na_2CO_3 \dots\dots\dots 2 \text{ mol } HCl \\ V_{Na_2CO_3} \cdot T_{Na_2CO_3} \dots\dots\dots V_{HCl} \cdot T_{HCl} \end{array}$$

Bu tənasübdən Na_2CO_3 -ın həcmi hesablanır:

$$V_{Na_2CO_3} = \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot V_{HCl} \cdot T_{HCl}}{2 \text{ mol } HCl \cdot T_{Na_2CO_3}} = \frac{106 \cdot V_{HCl} \cdot T_{HCl}}{73 \cdot T_{Na_2CO_3}};$$

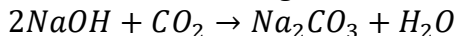
Na_2CO_3 -ın q -larla kütləsini tapmaq üçün ekvivalentlər qanunundan istifadə edilir:

$$V_{Na_2CO_3} \cdot N_{Na_2CO_3} = V_{HCl} \cdot N_{HCl}$$

$$m_{Na_2CO_3} = \frac{N_{Na_2CO_3} \cdot E_{Na_2CO_3} \cdot V_{aliquot}}{1000}.$$

Laboratoriya işi № 3. Neytrallaşma üsulu ilə NaOH və Na_2CO_3 birlikdə olduqda miqdarının təyini

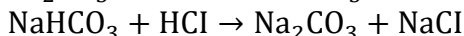
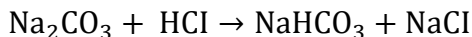
Qələvilər adətən havadan karbon qazını udaraq, onunl reaksiyaya girir və natrium-karbonat əmələ gətirirlər:



Bu səbəbdən qələvilərin tərkibində həmişə müəyyən miqdarda karbonat qarışığı olur. Ona görə də qələvinin təmizlik dərəcəsinin müəyyən edilməsi üçün bu qarışığı analiz edirlər.

Titrləmə əyrilərindən məlumdur ki, qüvvətli qələvilərin qüvvətli turşularla titrlənməsi zamanı pH sıçrayışı 4 ilə 10 arasında olur. Ona görə də analiz zamanı həmin intervala düşən hər hansı bir indikator, məsələn, fenolftalein, lakmus, metil narıncı və s. istifadə etmək olar.

Qarışıqda olan natrium-karbonat Na_2CO_3 ikiəsaslı turşunun duzu olduğuna görə onun xlorid turşusu ilə reaksiyası iki mərhələdə baş verir:



Birinci mərhələdə mühitin pH -ı karbonat turşusunun birinci və ikinci mərhələlərdəki dissosiasiya sabitindən asılı olacaq. Bu mərhələlərdəki dissosiasiya sabitlərinin göstəriciləri müvafiq olaraq $pK_1 = 6,37$ və $pK_2 = 10,25$ -dir. Natrium-karbonatın hidrolizi nəticəsində məhlulda yaranan pH aşağıdakı kimi hesablanır:

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_{tur.} + \lg C_{duz})$$

Göstərilən qayda ilə 0,1 n Na_2CO_3 -ın yaratdığı pH hesablandıqda

$$pH = \frac{1}{2}(14 + 10,25 + \lg 0,1) = 11,62$$

alınır.

Birinci mərhələdəki reaksiyadan sonra NaHCO_3 əmələ gəlir. Bu nöqtədə məhlulun pH -ı

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

formulu ilə hesablanır. Qiymətlər yerinə yazıldıqda

$$pH = \frac{6,37 + 10,25}{2} = 8,31$$

alınır.

Göründüyü kimi, Na_2CO_3 titrlənərək $NaHCO_3$ -a çevrildikdə pH 11,62-dən 8,31-ə qədər azalır. Bu intervalda rəngini dəyişən indikator fenolftaleindir.

İkinci mərhələdə $NaHCO_3$ titrlənir və H_2CO_3 əmələ gəlir. Burada karbonat turşusunun yaratdığı turşuluq onun birinci mərhələdəki dissosiasiyasından asılı olacaq ki, bu da zəif turşuların pH formu-luna uyğun gəlir:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{turşu} + lgC_{turşu})$$

0,1 n Na_2CO_3 tam reaksiyaya girdikdə 0,1 n H_2CO_3 əmələ gəlir. H_2CO_3 üçün $pK_1 = 6,37$ olduğu üçün

$$pH = \frac{1}{2}(6,37 + lg0,1) = 2,63$$

alınır. Deməli, $NaHCO_3$ əmələ gələndən sonra (pH 8,31) onu H_2CO_3 -a qədər titrlədikdə məhlulun pH -ı 2,63-ə qədər azalır. Rəngini pH -ın bu intervalında dəyişən indikatorlar arasında piroksolin-00 daha uyğundur (rəngdəyişmə intervalı pH 3,2 ÷ 1,4), lakin bu mərhələdə cüzi xəta ilə metilnarıncıdan da (rəngdəyişmə intervalı pH 3,1 ÷ 4,4) istifadə etmək olar.

İşin gedişi.

Tədqiq olunan qarışıqdan ~ 0,1 n məhlul hazırlamaq üçün nümunə çəkisi götürülür, ölçü kolbasına keçirilir və həll edilir. Həmin məhluldan pipet vasitəsilə alikvot hissə götürülür və üzərinə 1-2 damcı fenolftalein töküb, qatılığı məlum xlorid turşusu məhlulu ilə titrlənir. Titrlemə fenolftalendən sonra əmələ gəlmiş rəngin itməsinə qədər davam etdirilir. Bu mərhələdə titrləməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi qeyd edilir. Sonra kolbadakı məhlul üzərinə 2-3 damla metilnarıncı əlavə edilir. Bu zaman məhlul sarı rəngə boyanır. Bundan sonra kolba büretin altına yerləşdirilərək, məhlulun rəngi qırmızımtıl-narıncı olana qədər titrlənir. Bu mərhələdə də titrləməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi qeyd edilir.

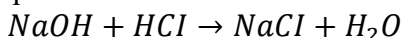
Birinci mərhələdə fenolftalein iştirakı ilə titrləmə zamanı qarışıqdakı qələvinin hamısı, natrium-karbonatın isə yarısı ($NaHCO_3$ -a qədər) titrlənmiş olur. Bu mərhələdə titrləməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi $a \text{ ml}$ kimi qeyd edilir. Metilnarıncı indikatorunun iştirakı ilə titrləmə zamanı isə qarışıqdakı natrium-hidrokarbonatın ikinci yarısı ($NaHCO_3$ -a qədər) titrlənir və bu halda titrləməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi $b \text{ ml}$ kimi qeyd edilir. Deməli, Na_2CO_3 -in bütövlükdə titrlənməsinə $2b \text{ ml HCl}$, qələvinin titrlənməsinə isə $a - b \text{ ml HCl}$ sərf olunur.

Analiz nəticəsinin hesablanması.

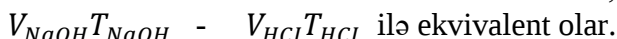
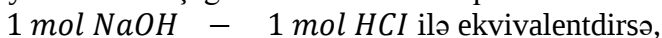
Tutaq ki, birinci mərhələdə fenolftalein iştirakı ilə titrləmə zamanı titrləməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi 9 ml ($a \text{ ml}$), metilnarıncı indikatorunun iştirakı ilə titrləmə zamanı isə titrləməyə sərf olunan xlorid turşusunun həcmi $1,3 \text{ ml}$ ($b \text{ ml}$) olmuşdur. Deməli, titrləməyə bütövlükdə $a + b \text{ ml}$, yəni $9 + 1,3 = 10,3 \text{ ml}$ xlorid turşusu sərf olunmuşdur. Bu həcm xlorid turşusunun $a - 2b \text{ ml}$ -i, yəni $10,3 - 2 \cdot 1,3 = 7,7 \text{ ml}$ -i qələvinin, $2b \text{ ml}$ -i, yəni $2 \cdot 1,3 = 2,6 \text{ ml}$ -i isə Na_2CO_3 -in titrlənməsinə sərf olunmuşdur.

Alınmış qiymətlərə və reaksiya tənliklərinə əsasən $NaOH$ və Na_2CO_3 -in miqdarı hesablanır.

a) $NaOH$ miqdarının hesablanması.



reaksiya tənliyinə əsasən aşağıdakı kimi tənəsüb qurulur:



buradan,

$$V_{NaOH} = \frac{1 \text{ mol } NaOH \cdot V_{HCl} \cdot T_{HCl}}{1 \text{ mol } HCl \cdot T_{NaOH}}$$

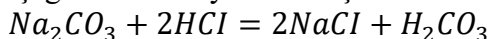
$NaOH$ -ın q -larla kütləsini tapmaq üçün ekvivalentlər qanunundan istifadə edilir:

$$V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} = V_{HCl} \cdot N_{HCl}$$

$$m_{NaOH} = \frac{N_{NaOH} \cdot E_{NaOH} V_{alikkvot}}{1000}$$

b) Na_2CO_3 -in miqdarının hesablanması.

Titrləmə aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi 2 mol HCl -un titrlənməsinə 1 mol Na_2CO_3 sərf olunur. Ona görə də aşağıdakı kimi tənasüb qurulur:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } Na_2CO_3 \dots\dots\dots 2 \text{ mol } HCl \\ V_{Na_2CO_3} \cdot T_{Na_2CO_3} \dots\dots\dots V_{HCl} \cdot T_{HCl} \end{array}$$

Bu tənasübdən Na_2CO_3 -in həcmi hesablanır:

$$V_{Na_2CO_3} = \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot V_{HCl} \cdot T_{HCl}}{2 \text{ mol } HCl \cdot T_{Na_2CO_3}} = \frac{106 \cdot V_{HCl} \cdot T_{HCl}}{73 \cdot T_{Na_2CO_3}};$$

Na_2CO_3 -in q -larla kütləsini tapmaq üçün ekvivalentlər qanunundan istifadə edilir:

$$V_{Na_2CO_3} \cdot N_{Na_2CO_3} = V_{HCl} \cdot N_{HCl}$$

$$m_{Na_2CO_3} = \frac{N_{Na_2CO_3} \cdot E_{Na_2CO_3} \cdot V_{alikkvot}}{1000}.$$

Laboratoriya işi № 4. **Neytrallaşma üsulu ilə suyun** **codluğunun təyini**

Suda həll olmuş halda olan Ca və Mg duzlarından asılı olan xassəyə **suyun codluğu** deyilir. Cod su sabunu köpükləndirmir. Onu qaynatdıqda qabın dibində və divarlarında ərp əmələ gəlir. Suyu codluq verən Ca və Mg duzları əsas etibarilə $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ duzlarından ibarət ola bilər.

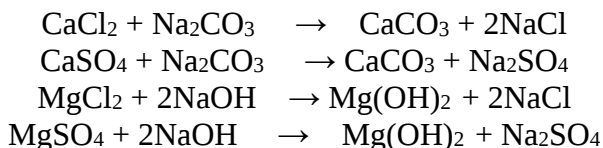
Cod suyu qaynatdıqda $Ca(HCO_3)_2$ və $Mg(HCO_3)_2$ duzları aşağıdakı tənlik üzrə parçalanaraq az həll olan $CaCO_3$ və $MgCO_3$ çöküntüləri əmələ gətirir.



Bu karbonatları çökdürüb süzdükdə suyun codluğu bir qədər azalır. Buna görə də codluğun $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ və $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ duzlarından, yəni bikarbonatlardan asılı olan hissəsinə müvəqqəti codluq deyilir. Ca və Mg -un başqa duzlarından məs. xloridlərdən və sulfatlardan asılı olan codluğa isə daimi codluq deyilir. Yuxarıda göstərilən Ca və Mg-un başqa duzlarının hamısından asılı olan codluğa isə ümumi codluq deyilir. Suyun ümumi codluğu müvəqqəti codluqla daimi codluğun cəminə bərabər olur. Göstərilən duzların suda az və ya çox olmasından asılı olaraq suyun codluğu az və ya çox dərəcədə ola bilər. Suyun codluğunu miqdarca codluq dərəcəsi ilə ölçmək olar. 100 hissə suda bir hissə CaO olduqda, həmin suyun codluğu 1 codluq dərəcəsinə bərabər hesab edilir. Codluq işlədildikdə suyun əlverişli olmasına mane olduğu üçün belə suyu yumşaltmaq, yəni codluq verən maddələrdən təmizləmək lazım gəlir. Bunun üçün bir çox üsullar vardır. Onların çoxu təmizlənəcək suya Na_2CO_3 və əsas əlavə etməkdən ibarətdir ki, bunun nəticəsində suda olan ionların karbonat, Mg ionları isə əsasi karbonat şəklində çö-kürlər. Alınan çöküntünü süzdükdə su yumşalır, yəni codluğu azalır. Bu üsulla suyu yumşaltmaq üçün əlavə ediləcək reaktivlərin miqdarı həmin suyun codluq dərəcəsinə asılıdır. Odur ki, codluq dərəcəsi də hesablanmalıdır. Bunun da özünəməxsus üsulları vardır. Bunlardan biri suyun sabun məhlulu ilə köpük əmələ gələnə qədər titrləyib, sərf olunan sabun məhlulunun həcminə əsasən suyun codluğunu təyin etməkdən ibarətdir. Bu metod çox dəqiq nəticələr ver-mədiyinə görə onun haqqında məlumat verilməyəcək. İkinci metod nisbətən dəqiq nəticə verdiyinə görə bunun üzərində dayanılacaqdır.

İşin prinsipi

Analiz edilən sudan müəyyən həcm götürüb 2-3 damcı metiloranj əlavə etdikdən sonra 0,1 N HCl məhlulu ilə titrləyirlər. HCl bu halda Ca və Mg hidrokarbonatları ilə reaksiyaya girir. Suyun bu müvəqqəti codluğu sərf olan HCl-a görə hesablanır. Sonra həmin titrlənmiş suya müəyyən həcm 0,1N NaOH ilə 0,1 N Na_2CO_3 qarışığı əlavə edib qaynadırlar. NaOH və Na_2CO_3 məhlulları bəra-bər həcmdə götürülür. Bu zaman aşağıdakı reaksiyalar gedir:



Bu reaksiyalarda artıq qalan NaOH və Na₂CO₃ qarışığını HCl-la titrləyərək təyin edirlər. Artıq qalan qarışığı əlavə edilən qarışığın ümumi miqdarından çıxaraq göstərilən reaksiyalara sərf olan qarışığın miqdarını təyin edirlər. Sərf edilən qarışığın miqdarına əsasən suyun ümumi codluğunu hesablayırlar, çünki Ca(HCO₃)₂ və Mg(HCO₃)₂ birinci dəfə titrlədikdə CaCl₂ və MgCl₂ şəklinə keçir. Bu qayda ilə təyin edilmiş ümumi codluğdan müvəqqəti codluğu çıxaraq daimi codluğu tapırlar.

İşin gedişi: Büret 0,1 N HCl –la doldurulur. Pipetlə 10 ml analiz edilən su götürüb Erlenmeyer kolbasına tökülür, üzərinə 10 damla metiloranj əlavə edilir və HCl-la titrlənir. Məhlul narıncı rəngə boyandıqda titrləməni kəsib büretin göstərişini qeyd edirik – a ml. Pipet vasitəsilə həmin məhlula 25 ml normallığı məlum NaOH və Na₂CO₃ qarışığı əlavə edib üç dəqiqə qaynadırlar. Məhlulu 200 ml-lik ölçü kolbasına keçirib soyutduqdan sonra cizgiyə qədər dis-tillə suyu ilə doldururlar. Məhlulu quru qıfndan və quru süzgəcdən quru Erlenmeer kolbasına süzüb, süzüntünün əvvəlki 10 ml-i ilə kolbanı yaxalayıb atır, sonra bütün məhlulu süzür. Alınan süzün-tüdə 100 ml götürüb 5 damla metiloranj əlavə edərək məhlulun rəngi bir az qizarana kimi HCl-la titrləyirlər, büretin göstərişini qeyd edirlər (b) ml. NaOH və Na₂CO₃ qarışığının qatılığını təyin etmək üçün həmin məhluldan 25 ml götürüb Erlenmeer kolbasına tökür, üzərinə 2-3 damla metiloranj əlavə edərək məhlulun rəngi bir az qizaranadək titrləyib büretin göstərişini qeyd edirlər – c ml. Alınan nəticələrə əsasən suyun codluğunu aşağıdakı kimi hesablayırlar.

Suyun codluğunun hesablanması

Yuxarıda göstəriləni kimi 100 hissə suya 1 hissə CaO uyğun gəldikdə suyun codluğu 1° hesab olunur. Aydın ki, analiz üçün götürdüyümüz 100 ml-də 1 mq CaO olduqda həmin suyun codluğu 1° olur. Həmçinin məlumdur ki, hər bir qram ekvivalent HCl və ya Na₂CO₃ ilə NaOH qarışığı 1 qr.ekv. CaO, yəni $\frac{\text{CaO}}{2} = 28$ q CaO-ə uy-

ğün gəlir. Buradan məlumdur ki, 1000 ml HCl (1N) məhlulu 28 q CaO-ə uyğun gəlir. Bu zaman 1 ml 0,1 N məhlul 2,8 mq CaO-ə uyğun gəlir. Deməli analiz zamanı 100 ml suyun titrlənməsinə 1 ml 0,1 N HCl sərf olarsa həmin həcm suda 2,8 m CaO olduğu aydınlaşır. Bu isə həmin suyun codluğunun 2,8° olduğunu göstərir. Deməli:

1 ml 0,1 N HCl ----- 2,8° göstərsə

$a * K_{HCl}$ ----- x göstərsin.

$x = a * K_{HCl} * 2,8^\circ$

İşin prinsipində göstərildiyi kimi a ml HCl Ca və Mg hidrokarbonatları ilə reaksiyaya girir, yəni suyun müvəqqəti codluğuna uyğun gəlir. Ona görə də suyun müvəqqəti codluğu $a * K_{HCl} * 2,8^\circ$ -yə bərabər olur. Ümumi codluğu təyin etdikdə 25 ml Na_2CO_3 ilə NaOH qarışığı əlavə edilmişdir. Bunun lakin bir qədəri reaktiv qalır, daxili olmuşdur ki, bunun artığını təyin etmək üçün 2 b ml HCl sərf olundu (həcmi 200 ml olan məhlul 2 b işlənər, çünki 100 ml b işlənmişdir). Əvvəldə əlavə edilən 25 ml qarışıq c ml duz turşusu məhluluna uyğun gəldiyi təyin edilmişdir. Ona görə Ca və Mg duzlarının hamısına, yəni ümumi codluğa sərf olan qarışıq $(c - 2b)$ ml HCl-a uyğun gəlir. Ona görə suyun ümumi codluğu belə hesablanır:

1 ml 1,1 N HCl ----- 2,8° uyğun gəldikdə

$(c - 2b) * K_{HCl}$ ----- X_1 uyğun gəlir.

$X_1 = (c - 2b) * K_{HCl} * 2,8^\circ$ və ya

Ümumi codluq = $(c - 2b) * K_{HCl} * 2,8^\circ$ olar

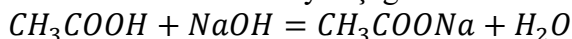
Daimi codluq = $(c - 2b) * K_{HCl} * 2,8^\circ - a * K_{HCl} * 2,8^\circ = (c - 2b - a) * K_{HCl} * 2,8^\circ$ codluq dərəcəsinə bərabər olar.

Hesablamada Mg duzlarını ekvivalent miqdar Ca duzları kimi nəzərə almaq lazımdır.

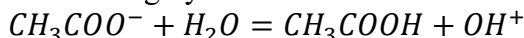
Laboratoriya işi № 5.

Neytrallaşma üsulu ilə asetat turşusunun miqdarının təyini

Bu üsulla asetat turşusu miqdarının təyini zəif turşuların işçi məhlul olaraq natrium hidroksidlə təyininə aiddir. Asetat turşusu ilə natrium hidroksid arasındakı reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə baş verir:



Ekvivalent nöqtəsində alınan natrium asetat duzu aşağıdakı reaksiya üzrə hidrolizə uğrayır:



Bu səbəbdən alınmış məhlul zəif əsasi xassəyə malik olur. Ekvivalent nöqtəsində pH -in qiyməti aşağıdakı formul vasitəsilə hesablanır:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{turşu} + \frac{1}{2}lgC_{duz}$$

Asetat turşusu üçün $pK = 4,8$ -dir. Duzun qatılığı isə titrləmənin sonunda $\sim 0,05 n$ olur. Buradan,

$$pH = 7 + 2,4 - 0,7 = 8,7$$

alınır. Hesablamadan göründüyü kimi, titrləmə üçün rəngdəyişmə intervalı 8,7-yə uyğun gələn indikatorendən istifadə olunmalıdır. Bu məqsədlə fenolftaleinin seçilməsi məqsədəuyğundur.

Titrləmə üçün dəqiq qatılığı müəyyən edilmiş $NaOH$ -dan istifadə olunur.

Analizin gedişi

Məhlulda asetat turşusunun miqdarı adətən 80 %-dən artıq olur. Buzlu asetat turşusu məhlulunda isə CH_3COOH -ın miqdarı 3-5 %-dən artıq olur.

Təyinat üçün içərisinə əvvəlcədən 5-10 ml su tökülmüş büks analitik tərəzidə çəkilir, sonra üzərinə 1-1,5 q asetat turşusu töküüb, yenidən çəkisi müəyyən edilir. Nümunə çəkisi 250 ml-lik ölçü kolbasına keçirilir, suda həll edilir və cizgiyə qədər su ilə doldurulur. Beləliklə, təxmini olaraq 0,1 n qatılıqda turşu məhlulu alınır.

Ölçü kolbasından pipet vasitəsilə 25 ml götürülüb, konusvari kolbaya keçirilir, üzərinə 2-3 damla fenolftalein əlavə edilir və 0,1 n $NaOH$ məhlulu ilə zəif çəhrayı rəngin alınmasına qədər titrlənir. Asetat turşusunun faizlə miqdarı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$\%CH_3COOH = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot E \cdot 100}{p \cdot 1000}$$

burada N_{NaOH} – natrium hidroksidin normal qatılığı;

V_{NaOH} – titrləməyə sərf olunan $NaOH$ -in həcmi, ml;

E – asetat turşusunun qram-ekvivalenti;

p – bir titrləmə üçün götürülən nümunə çəkisi, q.

III FƏSİL. HƏCMİ ANALİZİN OKSİDİMETRİYA ÜSULU

Oksidimetriya -oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanan həcmi analiz üsuludur. Bu üsulla qatılığı məlum oksidləşdirici məhlulu ilə reduksiyaediciyə miqdarını və əksinə, qatılığı məlum reduksiyaedici məhlulu ilə oksidləşdiricilərin miqdarını təyin edirlər.

Oksidimetriyada oksidləşdirici kimi KMnO_4 , I_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, NaNO_2 və s. işçi məhlullarından, reduksiyaedici kimi isə $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, FeSO_4 , VSO_4 , Na_2HASO_3 və s. işçi məhlullarından istifadə olunur.

Oksidimetriya üsulu ilə bir çox oksidləşdiricilər ($\text{Fe}(\text{III})$, H_2O_2 , V_2O_5 , $\text{Cu}(\text{II})$, Cl_2 , Br_2 , J_2 , KJO_3 , KJO_4 , MnO_2 və s.) və reduksiyaedicilər ($\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, As_2O_3 , J^- , $\text{Mn}(\text{II})$, SO_3^{2-} , SCN^- , NO_2^- , N_2O_4 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ və s.), eləcə də oksidləşdirici və reduksiyaedici ilə çöküntü əmələ gətirə bilən maddələr təyin edilə bilirlər.

Oksidimetriyada istifadə edilən reaksiyalar bir sıra tələblərə cavab verməlidirlər. Bu reaksiyaların sürəti yüksək olmalı, bir istiqamətdə getməli (praktiki olaraq dönməyən), reaksiyanın ekvivalent nöqtəsi aydın müəyyən olunmalıdır və s.

Neytrallaşdırma reaksiyaları pH kəmiyyəti ilə xarakterizə olunduqları kimi, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları da oksidləşmə-reduksiya potensialı ilə xarakterizə olunurlar.

Oksidləşmə-reduksiya cütü və oksidləşmə-reduksiya potensialı

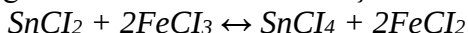
Oksidləşmə-reduksiya prosesini sadə şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



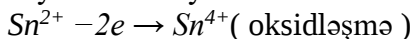
burada *Oks* – elektron qəbul edən və reduksiya olunan atom, ion və ya molekulu göstərir və oksidləşdirici adlanır, *Red* isə elektron verə bilən elementar hissəciyi göstərir və reduksiyaedici adlanır.

Göründüyü kimi, oksidləşdirici və reduksiyaedici bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olub, elementar cüt əmələ gətirirlər. Bu cüt oksidləşmə-reduksiya cütü və ya qısa formada redoksi-cüt adlanır.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını yarımreaksiyalara ayırmaq olar. Bunu aşağıdakı misalda nəzərdən keçirək:



Bu reaksiyaya iki yarımreaksiyanın cəmi kimi baxmaq olar:



Yarımreaksiyalarda iştirak edən atom və ya ionlar oksidləşmə-reduksiya cütünü əmələ gətirirlər və hər bir cüt oksidləşmiş və reduksiya olmuş formalardan ibarət olur.

Məlumdur ki, atom və ya ionların elektron alıb-vermək qabiliyyəti çox müxtəlifdir. Hər hansı bir sistemin oksidləşmə və ya reduksiya olunma qabiliyyətinin miqdarı xarakteristikası həmin sistemin oksidləşmə-reduksiya potensialı ilə müəyyən olunur.

Oksidləşmə-reduksiya prosesinin mahiyyəti elektronun reduksiyaediciyə oksidləşdiriciyə keçməsindən ibarətdir, yəni redoksicütdəki formalardan birinin digərinə çevrilməsi üçün mütləq n sayda elektron keçidi baş tutmalıdır. Məlumdur ki, hər hansı bir formanın bir molunda $6,02 \cdot 10^{23}$ sayda elementar hissəcik vardır. Belə olduqda bir molekul maddə üçün nF kulon elektrik yükü tələb olunur. Burada F - elektronun molyar yükünü, yəni 1 mol elektronun yükləri cəmini göstərir. Buna **Faradey ədədi** deyilir və qiymətə 96485 Kl/mol -a bərabərdir.

Elektrostatika nöqtəyi nəzərindən n mol elektron keçidi zamanı görülmə iş, bu elektronların yükləri cəminin yaranan potensiallar fərqiə vurma hasilinə bərabər olur:

$$A = nF (E_2 - E_1) \quad (3.2)$$

burada E_1 – oksidləşdiricinin potensialı; E_2 - reduksiyaedicinin potensialıdır.

Termodinamika baxımından bu iş molyar sərbəst enerjinin azalmasına bərabərdir:

$$\Delta G^0 + RT \ln \frac{[Oks]}{[Red]}. \quad (3.3)$$

(2) və (3) tənliklərinin sağ tərəfləri bərabərləşdirildikdə aşağıdakı bərabərlik alınır:

$$nF(E_2 - E_1) = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[Oks]}{[Red]};$$

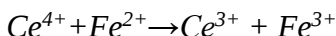
$$E_2 - E_1 = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oks]}{[Red]}. \quad (3.4)$$

Təəssüf ki, E_1 və E_2 -ni praktiki olaraq birbaşa ölçmək mümkün olmur. Ona görə də iki redoksi-cütdən qalvanik element düzəldib, yarımementlərin potensialları fərqlərini, yəni elektrik hərəkət qüvvəsini (EHQ) ölçmək lazım gəlir.

Yuxarıda yarımreaksiyalar haqqında verilən məlumat formal xarakterli olmayıb, elektron keçidinin izahını asanlaşdırmaq və ste-xiometrik əmsalları müəyyənləşdirmək baxımından müəyyən fiziki mənə daşıyır. Hər bir yarımreaksiyanı təşkil edən komponentləri ayrı-ayrı qablarda yerləşdirmək və həmin qabları elektrolit körpüsü vasitəsilə birləşdirmək olar. Elektrolit körpü (açar) olaraq içərisi KCl məhlulu ilə doldurulmuş şüşə borudan istifadə edilir. Hər bir qaba təsirsiz elektrod (məsələn, platin lövhə) daxil edib onu metal keçirici ilə qalvanometr və ya potensiometrə qoşduqda, cihaz elektrik cərəyanı göstərəcəkdir. Həmin göstərici iki elektrod arasındakı potensial fərqlərini, yəni EHQ -ni müəyyən edir:

$$EHQ = E_2 - E_1 = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oks]}{[Red]} \quad (3.5)$$

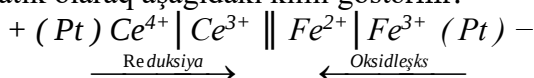
(3.5) tənliyi müxtəlif redoks-cütlərə, məsələn, Fe^{3+}/Fe^{2+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , MnO_4^-/Mn^{2+} , $I_2/2I^-$ və s. tətbiq edilə bilər. Nümunə üçün həmin tənliyi



reaksiyasına tətbiq edək:

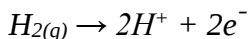
$$EHQ = E_2 - E_1 = \frac{\Delta G^0}{F} + \frac{RT}{F} 2,3 \lg \left[\frac{Ce^{4+}}{Fe^{2+}} \right] \quad (3.6)$$

Göstərilən yarımementlərdən ibarət olan qalvanik element sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilir:

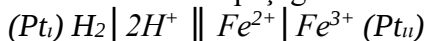


Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, qalvanik element müəyyən EHQ -nə malik olur. EHQ -si isə iki yarım elementin potensialları fərqi qədər ibarət olur. Müxtəlif qalvanik elementlərin elektrik hərəkət qüvvəsini ölçməklə müxtəlif oksidləşdirici və reduksiyaediciyə nisbi qücləri haqqında mühakimə yürütmək olar.

Məhlulda $E_2 - E_1$ fərqi müəyyənləşdirmək üçün bütün hallarda eyni bir müqayisə elektrodundan istifadə etmək lazım gəlir. Belə elektroda normal elektrod deyilir. Normal elektrod olaraq hidrogen elektrodundan istifadə edilir. Normal hidrogen elektrodu platin qarası ilə örtülmüş platin lövhədən ibarətdir. Platin lövhə $1n H_2SO_4$ məhluluna daxil edilir və həmin qaba $1,013 \cdot 10^5 Pa$ ($1 atm.$) təzyiqdə hidrogen qazı buraxılır. Platin lövhə hidrogen qazını udduğu üçün hidrogen elektrodu kimi təsir göstərir. Belə elektrod məhlulda olan H^+ ionları ilə tarazlıqda olur:

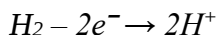


Digər qabda, məsələn, içərisində platin lövhə olan $Fe_2(SO_4)_3$ məhlulu götürülür. Hər iki elektrod bir-biri ilə birləşdirilir. Əmələ gəlmiş qalvanik element sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilir:

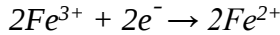


Normal hidrogen elektrodunun potensialı bütün temperaturlarda sıfır qəbul edilir. Hər hansı bir yarım elementi hidrogen elektrodu ilə əlaqələndirərək, potensiometr vasitəsilə sistemin potensial fərqi ölçülür. Hidrogen elektrodunun qiyməti sıfır qəbul edildiyi üçün, potensiometrin göstərdiyi potensiallar fərqi tədqiq olunan yarım elementin oksidləşmə-reduksiya potensialı olacaqdır. $25^\circ C$ -də oksidləşmiş və reduksiya etmiş formaların qatılığı $1 mol/l$ olduqda aparılan ölçü **standart oksidləşmə-reduksiya potensialı** adlanır. Standart potensial E^0 ilə işarə olunur və voltla (V) ölçülür.

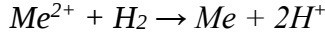
Hidrogen elektroduna hansı yarım elementin qoşulmasından asılı olaraq, o həm katod, həm də anod ola bilər. Yuxarıda göstərilən qalvanik elementdə hidrogen elektrodu mənfi qütb olaraq, katod rolunu oynayır:



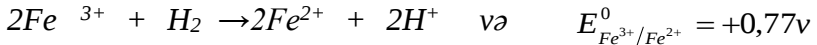
Ayrılan elektronlar müsbət qütbə doğru hərəkət edərək Fe^{3+} ionları tərəfindən qəbul olunurlar:



Beləliklə, ikinci yarımelement anod olur. Ümumi halda elektrod potensialının işarəsi, hidrogen elektroduna nisbətən potensialı ölçülən elektrodun işarəsinə əsasən müəyyən edilir. Bizim halda $Fe^{3+} | Fe^{2+}$ cütünün elektrod potensialının işarəsi (+) olacaqdır. Bu onu göstərir ki, $H_2 | 2H^+ || Me | Me^{2+}$ sistemində Me hidrogen ionuna nisbətən daha qüvvətli oksidləşdiricidir və reaksiya

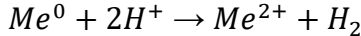


istiqlamətində gedəcəkdir. Yuxarıda göstərilən qalvanik element üçün



olacaqdır.

$H_2 | 2H^+ || Me | Me^{2+}$ sisteminin ümumi elektrod potensialının işarəsi (-) olarsa, deməli metal H_2 -yə nisbətən daha qüvvətli reduksiyaedicidir və reaksiya aşağıdakı istiqamətdə gedəcəkdir:



(5) və (6) tənliklərinə əsasən hidrogen elektrodu üçün aşağıdakı ifadə alınır:

$$(E_2 - E_1)_{2H^+/H_2} = \frac{\Delta G_{2H^+/H_2}^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \quad (3.7)$$

Qalvanik elementin EHQ -si elektrodlar arasındakı potensiallar fərqiə bərabər olur:

$$E = (E_2 - E_1) - (E_2 - E_1)_{2H^+/H_2}^0 \quad (3.8)$$

(5) tənliyindəki ifadə nəzərə alınıb yerinə yazıldıqda aşağıdakı ifadə alınır:

$$E = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oks]}{[Red]} - (E_2 - E_1)_{2H^+/H_2} \quad (3.9)$$

Sabit kəmiyyətləri birləşdirdikdə (9) tənliyi sadələşir:

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} - (E_2 - E_1)_{2H^+/H_2}$$

Təsvir edilən qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsini hesablamaq üçün aşağıdakı formul alınır:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oks]}{[Red]} \quad (3.10)$$

Oksidləşmə-reduksiya proseslərinin real potensiallarını hesablamağa imkan verən (10) tənliyi ilk dəfə Nernst tərəfindən verildiyindən **Nernst tənliyi** adlanır və ümumi halda aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oks}^x}{a_{red}^y} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}^y}{a_{oks}^x} \quad (3.11)$$

burada E - sistemin real oksidləşmə-reduksiya potensialı, E^0 – standart oksidləşmə-reduksiya potensialı; a_{oks} və a_{red} – oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaların kimyəvi fəallığı, mol/l – lə ;

$R = 8,314 C/kmol$ – universal qaz sabiti; T – mütləq temperatur; $F = 96485 Kl$ – Faradey ədədi; n – alınıb-verilən elektronların sayı; x və y – stexiometrik əmsallardır.

Duru məhlullarda fəallığın tarazlıq qatılıqlarına yaxın olduğunu, onluq liqarifmdən istifadənin daha əlverişliliyini və yuxarıdakı qiymətləri nəzərə aldıqda $2,303 \cdot \frac{RT}{F}$ ifadəsinin qiyməti $25^{\circ}C$ üçün $0,059$ olur. Bu qiyməti nəzərə aldıqda Nernst tənliyi daha sadə şəkil alır:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]^x}{[Red]^y} \quad (3.12)$$

Tənlikdən göründüyü kimi, tarazlıq potensialının real qiyməti qarşılıqlı təsirdə olan oksidləşdirici və reduksiyaedicilərin təbiətindən və qatılıqlarından, temperaturdan, H^+ ionlarının qatılığından və bir sıra başqa amillərdən asılı olur. Hər hansı bir yarıməlementin oksidləşdiricilik və ya reduksiyaedicilik qabiliyyəti onların standart elektrod potensiallarının qiyməti ilə müəyyən olunur. Bu qiymətlər məlumat cədvəllərində verilir və bu cədvəllərdən istifadə etməklə lazımi oksidləşdirici və ya reduksiyaedicini seçmək olar. Hər hansı bir cütün standart elektrod potensialı nə qədər böyük və (+) ədəd olarsa, həmin cütün oksidləşmiş forması bir o qədər qüvvətli oksid-

ləşdirici və reduksiya olmuş forması bir o qədər zəif reduksiyaedici olur. Məsələn, $E_{F_2/2F^-}^0 = +2,87\text{v}$ və F_2 ən qüvvətli oksidləşdirici hesab olunur. Qüvvətli oksidləşdiricilərə persulfat ionu ($E_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}}^0 = +2,0\text{v}$;), bismutat ionu ($E_{BiO_3^-/Bi^{3+}}^0 = 1,80\text{v}$), bromat ionu ($E_{2BrO_3^-/Br_2}^0 = 1,52\text{v}$), kobalt(III) ionu ($E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^0 = 1,84\text{v}$), permanqanat ionu ($E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51\text{v}$) və s. aiddirlər. Qüvvətli reduksiyediciyə qələvi və qələvi torpaq elementləri aiddirlər. Yuxarıdakı misallardan görüldüyü kimi, sulu məhlullarda standart elektrod potensiallarının qiyməti $-3,0\text{ V}$ ilə $+3,0\text{ V}$ arasında dəyişir, başqa sözlə, sulu məhlullarda standart elektrod potensiallarının sərhəddi 6V -u əhatə edir. Standart potensialın qiyməti yüksəldikdə oksidləşdiricinin oksidləşdiricilik xassəsi artır və reduksiya olmuş formanın reduksiyaedicilik qabiliyyəti azalır. Digər tərəfdən E^0 kiçik olduqda oksidləşmiş forma nisbətən zəif oksidləşdiricilik xassəsi, reduksiya olmuş forma isə daha çox reduksiyaedicilik xassəsi gös-tərir.

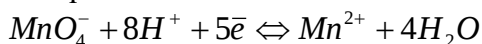
Nernst tənliyinin tətbiqi

Nernst tənliyi termodinamik dönər oksidləşmə-reduksiya prosesləri üçün tətbiq olunur. Bu onu göstərir ki, oksidləşmə-reduksiya potensialı tarazlıq potensialından çox az fərqləndikdə elektron keçidini bu və ya digər istiqamətə yönəltmək olar. Təcrübi olaraq termodinamiki dönərliyi birbaşa yoxlamaq mümkün olmur. Belə ki, potensialın sonsuz dərəcədə az dəyişməsi oksidləşmə-reduksiya cütünün ayrı-ayrı formalarının fəallığının çox cüzi dəyişməsinə səbəb olur və buna görə də elektronun verilməsi və ya qəbul edilməsinə əsasən meydana çıxan cərəyanın ölçülməsi qeyri-mümkün olur.

Təcrübi olaraq oksidləşmə-reduksiya cütünün Nernst tənliyi ilə hesablanmış qiymətini yoxlamaq mümkündür. Bu potensialın ölçülməsi oksidləşmə-reduksiya prosesinin sonunda redoksi cütün ayrı-ayrı formalarının fəallığını ölçməklə həyata keçirilir. Oksidləşmə-reduksiya potensialının ölçülmüş miqdarının onun Nernst tənliyi ilə hesablanmış miqdarına uyğun gəlməsi, həmin oksidləşmə-reduksiya

cütləri arasında termodinamiki dönərliyin olduğunu göstərir. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının termodinamiki dönən olmamasının səbəbi nəticəyə təsir göstərə bilən *qarışıq potensialın* meydana çıxmasıdır. Oksidləşdirici və reduksiyaedici cütlər arasında mübadilə olunan elektronların sayı birdən artıq olduqda qarışıq potensial əmələ gələ bilər. Bu o zaman baş verir ki, elektron keçidi pilləli olur və prosesdə eyni vaxtda bir neçə oksidləşmə-reduksiya cütü iştirak edir. Belə hallarda təcrübi nəticə qarışıq potensialın qiymətini göstərir və qarışıq potensialın əmələ gəlməsində töhvəsi olan oksidləşmə-reduksiya cütlərinin ayrı-ayrılıqda potensialını Nernst tənliyi ilə hesablamaq olmur.

Nümunə kimi MnO_4^- / Mn^{2+} oksidləşmə reduksiya cütü üçün termodinamiki şərtlərdən istifadə edərək, elektron keçidlərinin necə hesablandığına baxaq:



Bu redoksi cüt üçün $E^0 = 1,51V$ -dur. Lakin təcrübi ölçülən potensialın qiyməti Nernst tənliyi ilə hesablanmış qiymətə uyğun gəlmir:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (3.13)$$

$$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1 \frac{q-ion}{l} \text{ olduqda, } \quad \text{sonuncu} \quad \text{tənlik}$$

sadələşir:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg [H^+]^8$$

Bu halda meydana çıxan potensiala *formal* və ya *real potensial* deyilir. Real potensial prosesdə iştirak edən bütün komponentlərin qatılığı $1 \text{ mol} / l$ - ə bərabər olduqda meydana çıxan potensiala deyilir. Əgər $[H^+] = 1 \text{ mol} / l$ olduğu nəzərə alınsa, onda Nernst tənliyi ilə hesablanmış potensial aşağıdakı qiyməti alar:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 1^8 = 1,51V.$$

Bu hal üçün təcrübədə alınan qiymət Nernst tənliyi ilə hesablanmış miqdardan həmişə aşağı olur. Buna səbəb məhlulda qarışıq potensialın yaranmasıdır. Qarışıq potensial isə öz növbəsində məhlulda müxtəlif oksidləşmə-reduksiya cütlərinin, o cümlədən MnO_4^- / MnO_4^{2-} , MnO_4^- / Mn^{3+} , Mn^{3+} / Mn^{2+} və s. cütlərinin əmələ gəlməsidir.

Nernst tənliyi aşağıdakı hallarda da tətbiq edilir:

a) Oksidləşmə-reduksiya prosesində az həll olan qaz iştirak etdikdə sistemin oksidləşmə potensialı aşağıdakı qayda ilə hesablanır:

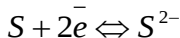
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \lg [O_2] \cdot [H^+]^4$$

b) Bir çox hallarda reduksiya olunmuş forma sərbəst metal, məsələn, Zn, Ag, Hg, Cr və s. halında olur. Belə hallarda reduksiya olunmuş formanın qatılığı sabit qaldığı üçün Nernst tənliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

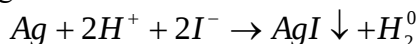
Elə hallar da olur ki, oksidləşmiş forma sərbəst element şəklində olur. Məsələn:



Bu cür hallarda Nernst tənliyi belə ifadə olunur:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [S^{2-}]$$

c) Məlumdur ki, gümüş metalı hidrogenlə oksidləşmir. Belə sistemə yodid ionu daxil etdikdə AgJ şöküntüsü alınır və göstərilən reaksiyanın getməsi mümkün olur:



Əgər $[H^+] = [I^-] = 1 \text{ mol/l}$ olarsa, onda sistemin potensialı Nernst tənliyi ilə hesablanı bilər:

$$E = E^0 + 0,059 \lg [Ag^+]$$

$[I^-] = 1$ mol olduqda, AgJ -in həllolma hasilinə görə $[Ag^+]$ ionlarının qatılığını hesablamaq olar:

$$[Ag^+] = \frac{HH_{AgJ}}{[I^-]} = 10^{-16} M$$

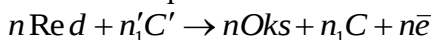
Alınan qatılıq Nernst tənliyində yerinə yazıldıqda aşağıdakı qiymət alınır:

$$E = E^0 + 0,059 \lg 10^{-16} = 0,8 + 0,059 \cdot (-16) = -0,13v$$

Oksidləşmə-reduksiya potensialına təsir edən amillər

a) Məhlulun ion qüvvəsinin təsiri

Məhlulun ion qüvvəsinin dəyişməsi, həmin məhlulda olan ionların fəallığının dəyişməsinə səbəb olur. Oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaların yükü öz işarələrinə görə fərqləndikləri üçün, onların fəallıqları müxtəlif dərəcədə dəyişəcəkdir. Əgər məhlulda həmin ionların fəallıqları nisbəti böyük ədəd olarsa, ion qüvvəsinin artması ilə oksidləşmə potensialının Nernst tənliyi ilə hesablanmış qiyməti də artır və əksinə. Deməli, ion qüvvəsinin qiyməti real potensialın qiymətinə təsir göstərir. Qarışıq potensial əmələ gətirən bütün komponentlər nəzərə alındıqda



reaksiyası üçün real potensialın qiyməti aşağıdakı formulla hesablanır:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}^n \cdot f_C^{n_1}}{f_{Red}^n \cdot f_{C'}^{n'_1}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]^n \cdot [C]^{n_1}}{[Red]^n \cdot [C']^{n'_1}} = \\ &= E^{0,r} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]^n \cdot [C]^{n_1}}{[Red]^n \cdot [C']^{n'_1}}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

(14)-cü tənlikdən göründüyü kimi real standart potensial $E^{0,r}$ fəallıq əmsalları nisbətini nəzərə alır:

$$E^{0,r} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}^n \cdot f_C^{n_1}}{f_{Red}^n \cdot f_C^{n'_1}} \quad (3.15)$$

Məhlulun ion qüvvəsi sabit qaldıqda, fəallıq əmsallarının nisbəti də sabit olur. Ona görə də real standart potensialın hesablandığı ion qüvvəsi şəraitində sonrakı hesablamaları aşağıdakı formulla aparmaq olar:

$$E = E^{0,r} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]^n \cdot [C]^{n_1}}{[Red]^n \cdot [C']^{n_1}} \quad (3.16)$$

Təqribi hesablamalarda (16)-cı tənlikdəki real standart potensial $E^{0,r}$ əvəzinə, standart potensialın E^0 qiymətindən də istifadə etmək olar, çünki hər iki halda alınan nəticə bir-birindən o qədər də fərqlənmir.

Misal 1. Fe^{3+}/Fe^{2+} yarımementi üçün real standart potensial aşağıdakı tənliklərlə hesablanır:

$$E^{0,r} = E^0 + 0,059 \lg \frac{f_{Fe^{3+}}}{f_{Fe^{2+}}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{f_{Fe^{3+}}}{f_{Fe^{2+}}}$$

Məhlulun ion qüvvəsi $\mu = 0,1$ olduqda real standart potensialın qiyməti

$$E^{0,r} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,083}{0,331} = 0,77 - 0,035 = 0,735v \text{ olur.}$$

Məhlulun ion qüvvəsi 10 dəfə az, yəni $\mu = 0,01$ olduqda isə real standart potensialın qiyməti

$$E^{0,r} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,390}{0,658} = 0,77 - 0,013 = 0,757v \text{ olur.}$$

Alınan nəticələrdən göründüyü kimi, hər iki halda real standart potensialın qiyməti standart potensialın qiymətinə yaxın olur.

b) Oksidləşmə-reduksiya cütü komponentlətinin qatılıqlarının təsiri

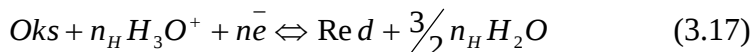
Nernst tənliyindən göründüyü kimi, elektrod potensialının qiyməti yarımementi təşkil edən oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaların qatılıqları nisbətindən asılıdır. Oksidləşmiş formanın qatılığının artması və ya reduksiya olmuş formanın qatılığının azalması sistemin real potensialının artmasına və əksinə, oksidləşmiş forma-

nın qatılığının azalması və ya reduksiya olmuş formanın qatılığının artması sistemin real potensialının azalmasına səbəb olur.

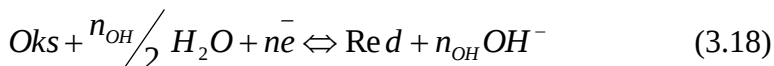
Oksidləşmiş formanın qatılığı reduksiya olmuş formanın qatılığından 100 dəfə artıq olduqda potensial real standart potensialdan $(0,059/n) \cdot \lg 100 = 0,12/n$ qədər artıq olacaqdır, əksinə, reduksiya olmuş formanın qatılığı oksidləşmiş formanın qatılığından 100 dəfə artıq olduqda, potensial real standart potensialdan bir o qədər $(-0,12/n)$ az olacaqdır. Buradan belə bir nəticə çıxarmaq olar ki, qatılıqlar nisbətinin bu cür dəyişməsi potensialın qiymətinə az təsir edir və potensialın qiymətinin təyində real standart potensial, başqa sözlə, oksidləşmə-reduksiya cütü komponentlərinin kimyəvi təbiəti əsas rol oynayır.

c) Məhlulun pH-nın təsiri

Sulu məhlullardabir çox hallarda elektron keçidlərində hiroksonium və ya hidrosil qrupları da iştirak edirlər. Bu halda hidroksonium ionları oksidləşmiş formanın reduksiyası prosesində iştirak edirlər:



Hidrosil ionları isə reduksiya olmuş formanın oksidləşməsində iştirak edirlər:



Hər iki halda məhlulun pH-nın nəzərə alınması üçün real standart potensialından istifadə etmək daha məqsədəuyğundur.

Elektron keçidində hidroksonium ionu iştirak etdikdə (3.17)-ci tənlikdən aşağıdakı bərabərliyi almaq olar:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Oks} \cdot a_{(H_3O^+)}^{n_H}}{a_{Red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks} \cdot f_{H_3O^+}^{n_H}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg [H_3O^+]^{n_H} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]}{[Red]}.$$

Məhlulun pH-ı və ion qüvvəsi sabit qaldıqda real standart potensial $E^{0,r}$ aşağıda göstərilən üç toplananın cəmindən ibarət olur:

$$E^{0,r} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks} \cdot f_{H_3O^+}^{n_H}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg [H_3O^+]^{n_H} =$$

$$= E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks} \cdot f_{H_3O^+}^{n_H}}{f_{Red}} - \frac{0,059 n_H}{n} \cdot pH \quad (3.19)$$

Tənlikdən göründüyü kimi məhlulun pH -ı nə qədər az olarsa, sistemin real standart potensialının qiyməti bir o qədər yüksək olur, başqa sözlə, oksidləşməş formanın oksidləşdiricilik qabiliyyəti bir o qədər yüksək olur. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, real standart potensialdan yalnız onun hesablandığı pH və ion qüvvəsində istifadə etmək olar. Bu şəraitdə hesablanmış potensialın qiyməti yalnız oksidləşmə-reduksiya cütünün hər iki formasının qatılıqları nisbətinə asılı olur, yəni potensial aşağıdakı formulla hesablanır:

$$E = E^{0,r} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]}{[Red]} \quad (3.20)$$

Oksidləşmə-reduksiya prosesi zamanı baş verən elektron keçidində hidrosil ionları iştirak etdikdə (18) tənliyinə əsasən yazmaq olar:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Oks}}{a_{Red} \cdot a_{(OH^-)}^{n_{OH}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}}{f_{Red} \cdot f_{OH^-}^{n_{OH}}} +$$

$$+ \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[OH^-]^{n_{OH}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]}{[Red]}.$$

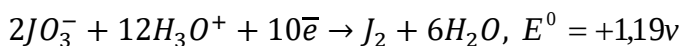
Məhlulun ion qüvvəsi və pH -ı sabit qaldıqda sonuncu bərabərliyin ilk üç toplananının cəmi yenə də real standart potensialını verəcəkdir:

$$E^{0,r} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}}{f_{Red} \cdot f_{OH^-}^{n_{OH}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[OH^-]^{n_{OH}}} =$$

$$= E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}}{f_{Red} \cdot f_{OH^-}^{n_{OH}}} - \frac{0,059 n_{OH}}{n} pH + \frac{0,826 n_{OH}}{n}. \quad (21)$$

Bu halda da sistemin potensialı (20) tənliyi ilə hesablanır.

Misal 2. Göstərilən oksidləşmə-reduksiya prosesindəki elektron keçidlərini nəzərə alaraq, pH 1 və pH 6-da real standart potensialı hesablayın:



Məhlulun ion qüvvəsi $\mu = 0,1$ və biryüklü ionların fəallıq əmsalı $f = 0,758$ -ə bərabərdir.

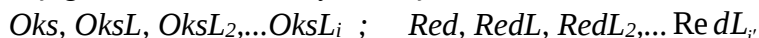
(19) tənliyinə əsasən real standart potensial hesablanır:

$$E^{0,r} = 1,19 + \frac{0,059}{10} \lg 0,758^2 \cdot 0,758^{12} - \frac{0,059 \cdot 12}{10} pH = \\ = 1,19 - 0,01 - 0,071pH = 1,18 - 0,071pH$$

pH 1 olanda $E^{0,r} = 1,11v$ və pH 6 olanda $E^{0,r} = 0,75v$ olur.

d) Kompleksəmələgəlmənin təsiri

Yarımelementin həm oksidləşmiş, həm də reduksiya olmuş formaları məhlulda həll olmuş digər maddələrin L ion və ya molekulları ilə kompleks əmələ gətirə bilər. Bu halda yalnız birnövəli komplekslər əmələ gəlsə, oksidləşmiş və reduksiya olmuş formalar məhlulda aşağıdakı elementar obyektlər şəklində mövcud olur:



Sadəlik üçün burada yüklər göstərilməmişdir, i və i' indeksləri isə müvafiq koordinasiya ədədlərinin malik olduğu ən yüksək ədədləri göstərir.

Sərbəst kompleksəmələgətiricilərin, yəni Oks və Red formaların molyar payı aşağıdakı tənliklərlə hesablanır:

$$\eta_{Oks} = \frac{[Oks]}{C_{Oks}} = \frac{1}{1 + \sum_1^i K_n [L]^n}; \\ \eta_{Red} = \frac{[Red]}{C_{Red}} = \frac{1}{1 + \sum_1^{i'} K_n' [L]^{n'}}.$$

$$[Oks] = C_{Oks} \cdot \eta_{Oks} \quad \text{və} \quad [Red] = C_{Red} \cdot \eta_{Red} \quad \text{qiymətlərini}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]}{[Red]}$$

tənliyində yerinə yazdıqda aşağıdakı bərabərlik alınır:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\eta_{Oks}}{\eta_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Oks}}{C_{Red}}.$$

Məhlulun ion qüvvəsi və məhluldakı sərbəst liqandların L qatılıqları sabit qaldıqda sonuncu tənlikdəki ilk üç toplananın cəmini, real standart potensialın qiyməti kimi qəbul etmək olar:

$$E^{0,r} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Oks}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\eta_{Oks}}{\eta_{Red}}. \quad (3.22)$$

Deməli ion qüvvəsinin və liqandların sərbəst qatılıqlarının bu qiymətində sistemin potensialı C_{Oks} və C_{Red} məcmu qatılıqlarından asılı olacaqdır:

$$E = E^{0,r} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Oks}}{C_{Red}} \quad (3.23)$$

Oksidləşmə-reduksiya cütündəki hər iki forma eyni metal ionlarından, məsələn, Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu^{+} və s. ibarət olduqda, oksidləşmiş forma adətən daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Bu cür hallarda $\eta_{Oks} < \eta_{Red}$ olur və kompleksəmələgəlmə səbəbindən real standart potensial standart potensialdan kiçik olur.

Nadir hallarda reduksiya olmuş forma daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Belə hallarda kompleksəmələgəlmə potensialın artmasına səbəb olur.

e) Temperaturun təsiri

Məhlulun temperaturu dəyişdikdə sistemin potensialı artır. Nernst tənliyindən

$$E = E_{Oks/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oks]^a}{[Red]^b}$$

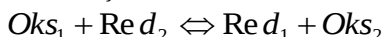
göründüyü kimi, məhlulun temperaturu artdıqda sistemin potensialı da artır.

Tənlikdəki $\frac{RT}{nF}$ ifadəsi 18°C -də ($T=291^{\circ}\text{K}$) 0,058-ə, 25°C -də ($T=298^{\circ}\text{K}$) 0,059-ə, 30°C -də ($T=301^{\circ}\text{K}$) 0,06-ya və s. bərabər olur.

Öz növbəsində redksiya sürəti də temperaturdan asılıdır ki, bu da birbaşa aktiv- ləşmə enerjisi ilə əlaqədardır.

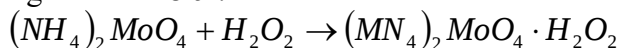
f) Katalizatorun təsiri

Sxematik olaraq ümumi şəkildə

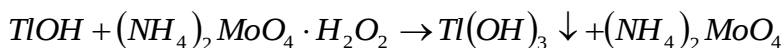


tənliyi ilə ifadə olunan oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürəti katalizator təsiri ilə milyonlarla dəfə arta bilər.

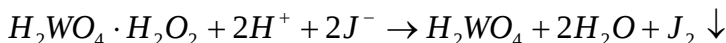
Bir çox oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına turşular katalitik təsir göstərir. Hidrogen ionu MnO_4^- , MnO_4^{2-} , AsO_4^{3-} və digər bu tip- li oksidləşdiricilərə parçalayıcı təsir göstərərək, reaksiyanı H_2O alın- ması istiqamətinə yönəldir. Bunun nəticəsində göstərilən ionların ok- sidləşdiricilik qabiliyyəti daha da artır. Oksidləşmə-reduksiya reaksi- yalarının sürətinə katalizatorun təsiri müxtəlif səbəblərlə izah olu- nur. Məsələn, katalizator Oks_1 və ya Red_2 ilə elə komplekslər əmələ gətirir ki, onlar da Red_2 və ya Oks_1 ilə qarşılıqlı təsirdə olub, Oks_2 və Red_1 -dən ibarət reaksiya məhsulları əmələ gətirirlər, ka- talizatorun özü isə reaksiyanın sonunda sərbəst halda ayrılır. Buna misal olaraq hidrogen-peroksidin molibdat, volframat, vanadat və s. ilə ələ gətir- diyi komplekslərin oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına katalitik təsirini göstərmək olar:



Bu tip birləşmələrin fəal oksidləşdirici təsirinə misal olaraq TlOH –in $\text{Tl}(\text{OH})_3$ -ə qədər oksidləşməsi reaksiyasına baxaq. TlOH H_2O_2 -in təsiri ilə heç bir dəyişikliyə uğramır, reaksiya mü- hitinə ammonium-molibdat əlavə olunduqda isə bu reaksiya sürətlə baş tutur:



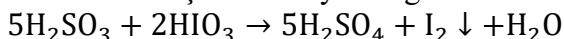
Katalitik oksidləşmə reaksiyalarına başqa bir misal olaraq, yodun hidrogen-peroksidlə qarşılıqlı təsirini göstərmək olar:



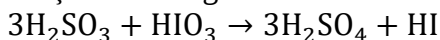
Bəzən katalizator çox yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olan aralıq birləşmələrin əmələ gəlməsində iştirak edir. Bu tip katalizatorun iştirakı ilə oksidləşmə prosesi xeyli sürətlənir.

Katalitik təsirin xüsusi bir növü oksidləşmə-reduksiya prosesi nəticəsində əmələ gəlir. Reaksiya nəticəsində əmələ gələn maddənin bu cür katalitik təsiri *avtokataliz* adlanır. Məsələn, permanqanat ionunun oksalat turşusu və onun duzları ilə oksidləşmə reaksiyası çox yavaş sürətlə gedir. Lakin permanqanat ionunun reduksiya nəticəsində müəyyən miqdar Mn^{2+} əmələ gəldikdən sonra reaksiya nəzərə cəpacaq dərəcədə sürətlənir və ekvivalent nöqtəsinə qədər məhlulə əlavə edilən permanqanat məhlulu ani olaraq rəngsizləşir. Ona görə də oksalat məhlulunu permanqanatla titrləməmişdən əvvəl məhlulə bir qədər $Mn(II)$ duzu məhlulünün əlavə edilməsi məqsəduyğundur.

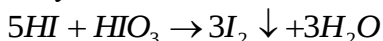
Avtokatalitik reaksiyalara başqa bir misal olaraq, sulfid turşusunun yodat turşusu ilə oksidləşmə reaksiyasını göstərmək olar:



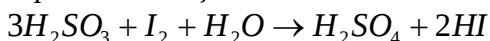
Göstərilən tənlik əslində bir neçə mərhələdə baş verən prosesin ümumi gedişini əks etdirir. Reaksiyanın başlanğıcında sulfid turşusu ilə yodat turşusu arasında çox yavaş sürətlə gedən reaksiya nəticəsində əvvəlcə yodid turşusu əmələ gəlir:



İkinci mərhələdə yodid turşusu yodat turşusu ilə asanlıqla oksidləşərək sərbəst yodun ayrılmasına səbəb olur:



Sonuncu mərhələdə elementar yod ani olaraq sulfid turşusunu sulfat turşusuna qədər oksidləşdirir:



Əmələ gələn HI yenidən HIO_3 ilə reaksiyaya girir.

Beləliklə, oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına birinci mərhələdə əmələ gələn HI katalitik təsir göstərərək reaksiyanı xeyli sürət-

ləndirir, elementar yod isə yalnız sulfit turşusu tamamilə oksidləşib qurtardıqdan sonra ayrılır.

Qoşulmuş oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Təcrübələr göstərir ki, bəzən eyni mühitdə biri o birindən asılı olan iki oksidləşmə-reduksiya reaksiyası baş verir. Məsələn, ayrı-ayrılıqda xromat turşusu arsenit turşusunu oksidləşdirir, çaxır turşusunu isə oksidləşdirə bilmir. Çaxır turşusu ilə arsenit turşusundan ibarət olan qarışığa xromat turşusu ilə təsir etdikdə isə, hər iki turşu oksidləşir.

Beləliklə, arsenit turşusu xromat turşusunun təsiri ilə oksidləşməklə, çaxır turşusunun da oksidləşməsinə şərait yaradır. Göründüyü kimi, hər iki reaksiya eyni vaxtda baş verdiyi üçün çaxır turşusunun oksidləşməsi arsenit turşusunun oksidləşməsindən asılı olur. Bu növ reaksiyalara **qoşulmuş oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları** deyilir.

Qoşulmuş oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına $Mn(II)$ duzlarının iştirakı ilə oksalatın permanınatla oksidləşməsinə, turş mühitdə sulfid turşusunun iştirakı ilə arsenitin bromatla oksidləşməsinə, $Mn(II)$ ionlarının iştirakı ilə turş mühitdə arsenitlərin permanınatla oksidləşməsinə, sink iştirakı ilə turş mühitdə yodidlərin nitratla oksidləşməsinə, yod iştirakı ilə sulfidlərin havanın oksigeni ilə oksidləşməsinə və s. misal göstərmək olar.

Qoşulmuş oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının kimyəvi mexanizmi çox mürəkkəbdir və əksər hallarda onlar axıra qədər öyrənilməmişdir. Eyni vaxtda baş verən reaksiyaların sürətləri müxtəlif olduğu üçün, buradan ümumi bir qayda müəyyən etmək olar: qoşulmuş oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında titrləmə sürəti elə olmalıdır ki, titrləmə müddətində bütün reaksiyalar başa çatmış olsun.

Bir neçə reaksiyanın eyni vaxtda baş verməsi oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının həcmi analizdə tətbiqini xeyli mürəkkəbləşdirir. Məsələn, sulfidləri permanınatla oksidləşdirdikdə şəraitdən asılı olaraq sulfidlərin həm sulfatlara, həm də ditionatlara qədər oksidləşməsi baş verir. Ditionatların əmələ gəlməsi, aralıq məhsul olan və sulfidləri yalnız ditionatlara qədər oksidləşdirə bilən MnO_2 -nin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının gedişinəkatalizatorların təsirinin öyrənilməsi analitiklər üçün həm nəzəri, həm də praktiki

əhəmiyyət kəsb edir. Bu tip reaksiyaların mürəkkəbliyi onların gedişinin dərinədən öyrənilməsini və reaksiyanın gedişinə bütün kənar ionların təsirinin nəzərə alınmasını tələb edir.

Oksidləşmə - reduksiya tarazlıqlarının qrafiki ifadəsi

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını qrafiki ifadə etmək üçün redoksi-cüt komponentlərinin molyar paylarının potensialdan asılılıq diaqramından, paylanma diaqramlarından və üstün sahə diaqramlarından istifadə olunur. Komponentlərin molyar paylarının hesablanması üçün lazım olan formulu (16), (20) və (23) tənliklərindən çıxarmaq olar. Lakin bu halda (23) tənliyində yer alan ayrı-ayrı formaların qatılıqları nisbəti əvəzinə həmin formaların məcmu qatılıqlarının nisbətindən istifadə edilir. Ona görə də sonrakı hesablamalarda $C_{Oks} = [Oks]$ və $C_{Red} = [Red]$ kimi qəbul edilir.

Oksidləşmə-reduksiya cütünün hər iki formasının ümumi qatılığı C ilə işarə edildikdə $C = C_{Oks} + C_{Red}$ alınır.

(23) tənliyi aşağıdakı şəkildə ifadə oluna bilər:

$$\lg \frac{C_{Oks}}{C_{Red}} = \frac{(E - E^{0,r}) \cdot n}{0,059}$$

və buradan
$$\frac{C_{Oks}}{C_{Red}} = 10^{\frac{(E - E^{0,r}) \cdot n}{0,059}} = \chi$$

Bu tənlikdə $C_{Red} = C - C_{Oks}$ qiyməti yerinə yazıldıqda, oksidləşmiş formanın C_{Oks}/C molyar payını hesablamaq olar:

$$\frac{C_{Oks}}{C - C_{Oks}} = \chi \quad \text{və} \quad C_{Oks} = C \cdot \chi - C_{Oks} \cdot \chi$$

$$C_{Oks}(1 + \chi) = C\chi; \quad \frac{C_{Oks}}{C} = \frac{\chi}{1 + \chi} = \frac{1}{\frac{1}{\chi} + 1}.$$

$$\chi = 10^{\frac{(E - E^{0,r}) \cdot n}{0,059}}$$
 qiyməti sonuncu tənlikdə yerinə yazıldıqda oksidləşmiş formanın molyar payının hesablanması üçün aşağıdakı formul alınır:

$$\eta_{Oks} = \frac{C_{Oks}}{C} = \frac{1}{1 + 10^{\frac{(E - E^{0,r}) \cdot n}{0,059}}} \quad (3.24)$$

Analoji olaraq

$$\frac{C - C_{Red}}{C_{Red}} = 10^{\frac{(E - E^{0,r}) \cdot n}{0,059}} = \chi$$

bərabərliyindən istifadə edərək, reduksiya olmuş formanın mol payının hesablanması üçün aşağıdakı formulu almaq olar:

$$\eta_{Red} = \frac{C_{Red}}{C} = \frac{1}{1 + 10^{\frac{(E - E^{0,r}) \cdot n}{0,059}}} \quad (3.25)$$

Əlbəttə, hər iki formanın mol paylarının cəmi vahidə bərabərdir:

$$\eta_{Oks} + \eta_{Red} = 1$$

(3.24) və (3.25)-ci tənliklərdən göründüyü kimi, $E = E^{0,r}$ olduqda oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaların mol payları bir-birinə bərabər olur: $\eta_{Oks} = \eta_{Red} = 0,5$.

$E > E^{0,r}$ olduqda oksidləşmiş formanın molyar payı reduksiya olmuş formanın mol payından böyük, $E < E^{0,r}$ olduqda isə $\eta_{Red} > \eta_{Oks}$ olacaqdır.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tarazlıq sabiti

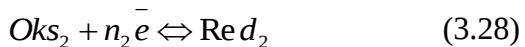
Məhlulda oksidləşmə-reduksiya cütünün hər iki komponenti iştirak etdikdə



tənliyi üzrə baş verən reaksiyanın potensialı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$E_1 = E_1^{0,r} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{C_{Oks_1}}{C_{Red_1}}. \quad (3.27)$$

Başqa bir məhlulda

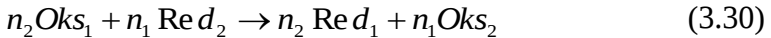
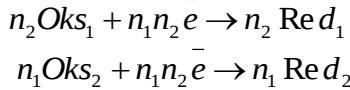


sxemi üzrə baş verən reaksiya tənliyi üçün isə potensial

$$E_2 = E_1^{0,r} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{C_{Oks_2}}{C_{Red_2}} \quad (3.29)$$

tənliyi ilə hesablanır.

Tutaq ki, $E_1 > E_2$. Əgər birinci məhlulun üzərinə ikinci məhlul əlavə olunsay, potensialların bərabərləşməsi prosesi, yəni E_1 – in azalması və E_2 – nin artması prosesi baş verəcəkdir. Potensial E_1 o zaman azalır ki, $Oks_1 Red_2$ –dən elektron qəbul edir və Red_1 –ə çevrilir. Öz növbəsində Red_2 elektronlarını verərək Oks_2 –yə çevrilir ki, bu da E_2 potensialının artmasına səbəb olur. Beləliklə, oksidləşmə-reduksiya reaksiyası elektronların Red_2 -dən Oks_1 -ə keçməsi nəticəsində baş verir. Ümumi peşrsi əks etdirən reaksiya tənliyi (26) və (28)-ci yarımreaksiya tənliklərinə əsasən tərtib edilir. Oksidləşmə-reduksiya prosesində verilən və alınan elektronların sayı eyni olduğu üçün (26) tənliyi n_2 -yə, (28) tənliyi isə n_1 -ə vurulur:



Göstərilən oksidləşmə-reduksiya prosesini yalnız ikinci məhlulu birinci məhlul üzərinə tökməklə deyil, həm də müvafiq cütlərdən düzəlmiş qalvanik elementdə də həyata keçirmək olar. Bu halda qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi $E_1 - E_2$ -yə bərabər olur və proses

$$E_1 = E_2 \quad (3.31)$$

olana qədər davam edir.

Tarazlıq sabitini hesablamaq üçün (31) bərabərliyindəki E_1 və E_2 -nin (27) və (29)-cu tənliklərindəki qiymətləri yerinə yazılır:

$$\begin{aligned} E_1^{0,r} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{C_{Oks_1}}{C_{Red_1}} &= E_2^{0,r} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{C_{Oks_2}}{C_{Red_2}}; \\ E_1^{0,r} - E_2^{0,r} &= \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{C_{Oks_2}}{C_{Red_2}} - \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{C_{Oks_1}}{C_{Red_1}}; \\ E_1^{0,r} - E_2^{0,r} &= \frac{0,059}{n_1 n_2} \left(n_1 \lg \frac{C_{Oks_2}}{C_{Red_2}} - n_2 \lg \frac{C_{Oks_1}}{C_{Red_1}} \right); \end{aligned}$$

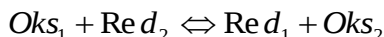
$$\frac{(E_1^{0,r} - E_2^{0,r})n_1n_2}{0,059} = \lg \frac{C_{Red_1}^{n_2} \cdot C_{Oks_2}^{n_1}}{C_{Oks_1}^{n_2} \cdot C_{Red_2}^{n_1}}.$$

Sonuncu tənlikdə yer alan loqarifm işarəsi altındakı ifadə (30) tənliyi ilə təsvir edilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının real tarazlıq sabitini əks etdirir:

$$\lg K_{Oks/Red} = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n_1n_2}{0,059} \quad (3.32)$$

$$K_{Oks/Red} = 10^{\frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n_1n_2}{0,059}} \quad (3.33)$$

Xüsusi halda, $n_1 = n_2 = n$ olarsa, (30) tənliyi daha sadə şəkildə ifadə olunur:



Bu hal üçün aşağıdakı bərabərliyi yazmaq olar:

$$\frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n^2}{0,059} = \lg \frac{C_{Red_1}^n \cdot C_{Oks_2}^n}{C_{Oks_1}^n \cdot C_{Red_2}^n}. \quad (3.34)$$

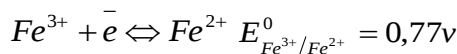
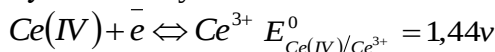
Analoji olaraq $\lg K_{Oks/Red}$ və $K_{Oks/Red}$ üçün aşağıdakı tənliklər alınır:

$$\lg K_{Oks/Red} = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059}; \quad (3.35)$$

$$K_{Oks/Red} = 10^{\frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059}}.$$

Misal 1. $Ce(IV) + Fe^{2+} \Leftrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$ tənliyi üzrə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının tarazlıq sabitini hesablayın.

Proses iki yarımreaksiyadan ibarətdir:



Real tarazlıq sabitinin qiyməti (35) tənliklərinə əsasən hesablanır:

$$LgK = \frac{(1,44 - 0,77) \cdot 1}{0,059} = 11,4 \quad \text{və} \quad K = 10^{11,4}$$

(32), (33) və (35)-ci tənliklərdən göründüyü kimi, real tarazlıq sabitinin logarifmi $E_1^{0,r} - E_2^{0,r}$ fərqiindən asılı olaraq müsbət (+) və ya mənfi (−) yüklü ola bilər. Loqarifmin işarəsi (+) olduqda, tarazlıq sabiti vahiddən böyük, (−) olduqda isə vahiddən kiçik olur (1 indeksi ilə oksidləşmiş forması reaksiya tənliyinin sol tərəfində yerləşən redoksi-cüt işarə olunur):

$$\begin{aligned} E_1^{0,r} > E_2^{0,r} & \quad \text{olduqda} & K_{Oks/Red} > 1; \\ E_1^{0,r} = E_2^{0,r} & \quad \text{olduqda} & K_{Oks/Red} = 1; \\ E_1^{0,r} < E_2^{0,r} & \quad \text{olduqda} & K_{Oks/Red} < 1 \text{ olur.} \end{aligned}$$

$K_{Oks/Red} > 1$ olduqda reaksiya düz istiqamətdə, yəni soldan sağa gedir və tarazlıq sabitinin qiyməti nə qədər böyükdürsə, reaksiya da bir o qədər sürətli gedir. $K_{Oks/Red} < 1$ olduqda reaksiya əks istiqamətdə, yəni sağdan sola gedir və qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin qatılıqlarının dəyişməsi reaksiya istiqamətinin dəyişməsinə çox az təsir göstərir. Buradan belə nəticə çıxır ki, reaksiya istiqamətini müəyyən edən əsas amil redoksi-cütlərin real standart potensiallarının qiymətidir.

Ümumiyyətlə, oksidləşmə-reduksiya proseslərinin istiqamətini müəyyən etmək üçün aşağıdakı mülahizələri nəzərə almaq lazımdır:

a) Standart potensialın qiyməti həm oksidləşmə, həm də reduksiya prosesi üçün əsas miqdarı xarakteristikadır.

b) Daha böyük standart potensiala malik redoksi-cütün oksidləşmiş forması, digər cütün reduksiya olmuş formasına qarşı oksidləşdirici rolunu oynayır.

c) Standart elektrod potensialının qiyməti nə qədər böyük olarsa, sistemin oksidləşdiricilik qabiliyyəti bir o qədər güclü, reduksiyaedicilik qabiliyyəti isə bir o qədər zəif olar.

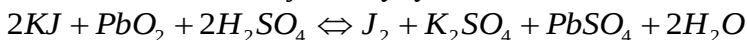
d) Oksidləşmə-reduksiya prosesi tələb olunan istiqamətdə o vaxt gedir ki, $E_{Oks}^0 - E_{Red}^0$ fərqiinə bərabər olan elektrik hərəkət qüv-

vəsinin qiyməti müsbət ədəd olsun. EHQ-nin qiyməti nəqədər böyük olarsa, reaksiya bir o qədər sürətlə gedər.

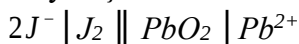
e) Oksidləşmə-reduksiya prosesləri daha zəif oksidləşdirici və daha zəif reduksiyaedici alınması istiqamətində gedir.

Misal 2. Turş mühitdə qatılıqları $1q - ion/l$ olan PbO_2 və KJ arasındakı reaksiya hansı istiqamətdə gedər?

Həlli: Əvvəlcə reaksiya tənliyi yazılır:



Verilmiş reaksiya üçün sxem tərtib edilir:



Məlumat cədvəlindən yarıməlementlərin standart elektrod potensiallarının qiyməti götürülür:

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 = +1,68v \text{ və } E_{2J^-/J_2}^0 = +0,53v.$$

Göründüyü kimi $E_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 > E_{2J^-/J_2}^0$ və potensiallar fərqi $1,68 - 0,53 = +1,15v$ -dur. Deməli reaksiya düz istiqamətdə, yəni soldan sağa gedəcəkdir.

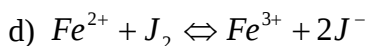
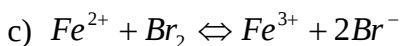
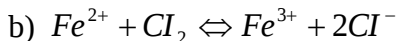
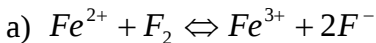
Misal 3. Metallik gümüş duru sulfat turşusu məhlulunda həll olarmı?

Həlli: Məlumat cədvəlindən $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80v$ olduğu müəyyən edilir. $E_{2H^+/H_2}^0 = 0$ olduğu üçün sistemin elektrik hərəkət qüvvəsi

$$EHQ = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Ag^+/Ag}^0 = 0 - 0,80 = -0,80v$$

olar. Deməli, EHQ-nin qiyməti mənfi işarəli olduğu üçün, Ag duru sulfat turşusu məhlulunda həll olmaz.

Misal 4. Aşağıdakı oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları hansı istiqamətdə gedər?



Həlli : Yarıməlementlərin standart elektrod potensiallarının qiyməti cədvəldən götürülür: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,771v$; $E_{F_2/2F^-}^0 = +2,77v$

; $E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = +1,36v$; $E_{Br_2/2Br^-}^0 = +1,087v$; $E_{J_2/2J^-}^0 = +0,53v$. Hər bir reaksiya üçün EHQ-nin qiyməti hesablanır:

$$EHQ = E_{F_2/2F^-}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 2,77 - 0,77 = 2,00v$$

$$EHQ = E_{Cl_2/2Cl^-}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 1,36 - 0,77 = 0,59v;$$

$$EHQ = E_{Br_2/2Br^-}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 1,087 - 0,77 = 0,317v;;$$

$$EHQ = E_{J_2/2J^-}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,536 - 0,77 = -0,236v.$$

Göründüyü kimi, (a) , (b) və (c) tənlikləri üzrə baş verən oksidləşmə reduksiya proseslərində EHQ-nin qiyməti müsbət işarəlidir. Bu o deməkdir ki, F_2 , Cl_2 və Br_2 -nin təsiri ilə Fe^{2+} ionlarını Fe^{3+} ionlarına qədər oksidləşdirmək olar. (d) tənliyi üzrə baş verən reaksiyada isə EHQ-si mənfi işarəli olduğu üçün reaksiya əks istiqamətdə, yəni Fe^{3+} ionlarının yodid ionunu oksidləşdirməsi istiqamətində baş verəcəkdir.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürəti

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tarazlıq sabitlərinin hesablanması termodinamiki qarşılıqlı əlaqələrə əsaslandığı üçün, bir-mənalı olaraq bu reaksiyaların gedib-gedə bilməməsini müəyyən edir. Lakin tarazlıq vəziyyətinin yaranma müddəti müxtəlif proseslərdə fərqli olur. Oksidləşmə-reduksiya proseslərində tarazlıq vəziyyətinin yaranma sürəti bəzi hallarda ani, digər hallarda isə dəqiqə, saat, gün və hətta illərlə ölçülə bilər.

Redoksi-cütün oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaları bir-birindən yalnız elektronların sayı ilə fərqləndikdə, elektron keçidi bu və ya digər tərəfə asanlıqla baş verə bilər. Buna misal olaraq aşağıdakı oksidləşmə-reduksiya cütlərini göstərmək olar:

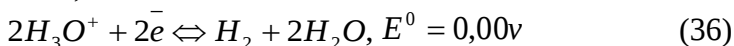


Göstərilən tip redoksi-cütlərin iştirak etdiyi reaksiyalar adətən, sürətlə gedir.

Oksidləşmə-reduksiya keçidləri zamanı elektron mübadiləsi ilə yanaşı atomların yerdəyişməsi də baş verdikdə reaksiyaların sürəti adətən, çox yavaş olur. Məsələn, standart elektrod potensialının qiymətinə baxdıqda perxlorat ionunun ClO_4^-/Cl^- ($E^0 = +1,34v$) sulu məhlullarda kifayət qədər qüvvətli oksidləşdirici olacağını mülahizə etmək olar. Əslində isə bu ion sulu məhlullarda demək olar ki, oksidləşdirici təsir göstərmir. Bunun səbəbi ClO_4^- oksokompleksinin davamlı oktaedrik quruluşa malik olmasıdır. Ona görə də ClO_4^-/Cl^- cütünün iştirakı ilə gedən reaksiyaların hamısı yavaş sürətlə gedir.

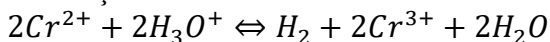
Məhlullarda qaz halında olan maddələrin iştirakı ilə baş verən oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları da yavaş sürətə malik olur. Sulu məhlullarda hidroksonium ionunun, hidrogen və ya oksigen qazının iştirakı ilə baş verən elektron keçidləri də asta sürətlə baş verir.

Məsələn,



oksidləşmə-reduksiya prosesi hər iki istiqamətdə çox yavaş sürətlə gedir. Bundan istifadə edərək standart potensialı sıfırdan kiçik olan

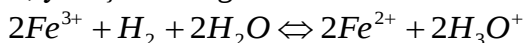
bəzi redoksi-cütlərin sulu məhlullarını hazırlamaq olar. Məsələn, standart elektrod potensialı $E^0 = -0,41$ v olan Cr^{3+}/Cr^{2+} redoksi-cütün iştirakı ilə baş verən



reaksiyasının $pH = 0$ qiymətində (32) və (36)-cı tənliklərdən istifadə edərək tarazlıq sabitini hesablamaq olar:

$$\lg K = \frac{\{0 - (-0,41)\} \cdot 2 \cdot 1}{0,059} = 13,9; \quad K = 10^{13,9}.$$

Oksidləşmə-reduksiya cütünün reduksiya olmuş formasının (məsələn, hidrogenin) reduksiyadici kimi çıxış etdiyi reaksiyalar da adətən, yavaş sürətlə gedir:



tənliyi üzrə baş verən reaksiyanın $pH 0$ qiymətində tarazlıq sabiti

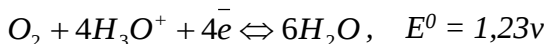
$$\lg K = \frac{(0,77 - 0,00) \cdot 2 \cdot 1}{0,059} = 26,1; \quad K = 10^{26,1}$$

olacaqdır.

Tarazlıq sabitinin qiymətinə əsasən göstərilən tənlik üzrə reaksiya axıra qədər və sürətlə getməlidir. Lakin məlum olduğu kimi bu reaksiya praktiki olaraq, getmir.

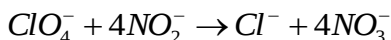
Qeyd etmək lazımdır ki, katalizator iştirakı ilə (məsələn, narin platin tozu) (36) tənliyi üzrə reaksiya hər iki istiqamət üzrə asanlıqla və sürətlə baş tutur. Katalizatorun bu xassəsindən standart hidrogen elektrodunda istifadə olunur-məhlula salınmış platin elektrodu platin tozu ilə örtülür.

Sulu məhlullarda



tipli reaksiyalar düz istiqamətdə (soldan sağa) asanlıqla baş tutur. Ümumiyyətlə, sulu məhlullarda oksidləşdirici kimi oksigenin iştirak etdiyi reaksiyalar kifayət qədər sürətlə gedir. Lakin su mole-kullarının oksigenə qədər oksidləşməsi reaksiyaları çox çətin baş tutur. Ona görə də standart elektrod potensialı $1,23v$ -dan artıq olan bir çox oksidləşdiricilərin sulu məhlullarını hazırlamaq və uzun müddət saxlamaq olur.

Aşağı sürətlə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını ya temperaturu artırmaqla, ya da katalizator tətbiq etməklə sürətləndirmək olar. Sulu məhlullarda temperaturu qaynayana, yəni 100°C -yə qədər qaldırmaq olar. Bu yolla lazımı nəticə alınmadıqda, maddələr quru halda daha yüksək temperatura qədər qızdırılır. Məsələn, sulu məhlullarda perxlorat ionu ilə nitritlər arasında baş tutmayan reaksiya, quru halda qızdırılmaqla asanlıqla həyata keçirilir:

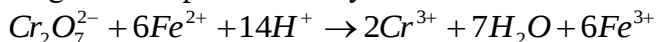


Katalizatorlar adətən seçici təsirə malik olurlar, yəni müəyyən reaksiyaları yalnız müvafiq katalizatorlarla sürətləndirmək olur. Məsələn, yodid ionunun hidrogen-peroksidlə oksidləşmə reaksiyası molibdat ionunun katalitik təsiri altında baş tutur, serium (IV) ionunun iştirakı ilə gedən oksidləşmə reaksiyalarına osmium tetraoksid OsO_4 katalitik təsir göstərir, permanqanat və arsenit ionları arasında gedən reaksiyalarda katalizator kimi OsO_4 , KI , ICI maddələrindən istifadə olunur.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının mexanizmi

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında katalizatorun düzgün seçilməsi üçün həmin reaksiyanın mexanizmini bilmək lazımdır. Mexanizmin öyrənilməsi reaksiyanın aralıq mərhələlərini öyrənməyə və bu mərhələlərdə hansı qısa ömürlü birləşmələrin əmələ gəldiyini təyin etməyə imkan verir.

Əksər hallarda reaksiyanın mexanizmi sadə stexiometrik tənliklə göstərilən prosesdən xeyli mürəkkəb olur. Məsələn,



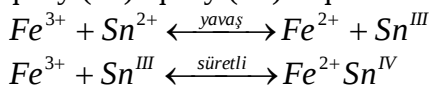
tənliyinə əsasən reaksiya prosesində eyni zamanda yeddi hissəciyin (altı Fe^{2+} ionunun bir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionu ilə) bib-birilə toqquşması baş verir və bu zaman bixromat ionundakı xrom atomu dəmir(II) ionundan altı elektron alır. Lakin yeddi hissəciyin eyni zamanda toqquşa bilməsinin statistik ehtimalı sıfıra yaxındır. Əslində isə bu reaksiya bir neçə mərhələdə - bir və ya iki elektron keçidi nəticəsində aralıq maddələr kimi xrom (V) və xrom (VI) birləşmələrinin əmələ gəlməsi

ilə baş verir. Yuxarıda göstərilən stexiometrik tənlik isə bütün aralıq mərhələlərin məcmu yekununu göstərir.

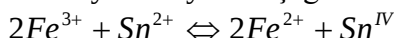
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının mümkün mexanizmləri haqqında məlumat və ya təsəvvürün olması ayrı-ayrı reaksiyaların sürətləri arasındakı fərqləri izah etməyə, düzgün katalizator seçməyə, prosesin dönər və ya dönməz olduğunu müəyyən etməyə və nəhayət, verilmiş reaksiyaya Nernst tənliyinin tətbiqinin mümkün olduğunu öyrənməyə imkan verir.

Metal ionları arasında baş verən reaksiyaların mexanizmi.

Dəmir(III) və qalay(II) ionları arasında yavaş sürətlə gedən oksidləşmə-reduksiya prosesi analitik kimyada böyük maraq doğuran reaksiyalardan biridir. Reaksiya nəticəsində dəmir(II) və qalay(IV) birləşmələri əmələ gəlir. Tədqiqatlar göstərir ki, bu reaksiya iki mərhələdə baş verir: əvvəlcə qalay(II) qalay(III)-ə qədər, daha sonra isə qalay (III) qalay (IV)-ə qədər oksidləşir:



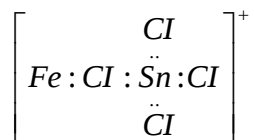
Məcmu reaksiya tənliyi isə aşağıdakı kimi göstərilir:



Perxlorat turşusu məhlulunda Fe^{3+} və Sn^{2+} ionları arasında reaksiya praktiki olaraq getmir. Bu, perxlorat ionunun zəif kompleksəmələgətirici agent olaraq, metal ionları arasında az effektə malik elektron daşıyıcısı olması ilə izah edilir. Xlorid turşusunun iştirakı ilə həmin ionlar arasındakı reaksiya isə, əksinə, yüksək sürətlə gedir:

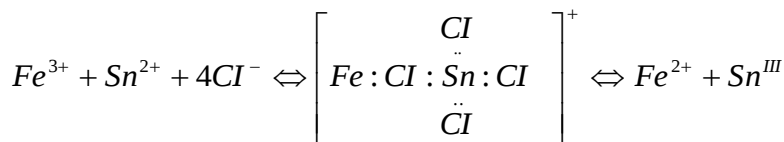
$$v = k[Fe^{3+}] \cdot [Sn^{2+}] \cdot [Cl^-]^4.$$

Reaksiyanın gedişində Fe^{3+} (Fe^{3+} və ya $FeCl^{2+}$ şəklində) Sn^{2+} ilə ($SnCl_3^-$ və ya $SnCl_4^{2-}$ şəklində) aşağıdakı aralıq birləşməni əmələ gətirir:



Elektron qalay(II) ionundan dəmir(III) ionuna elektron körpücüyü rolunu oynayan xlor atomu vasitəsilə keçir.

Dəmir(II) və Sn (III) ionlarının əmələ gəlməsi ilə aralıq birləşmə parçalanır:



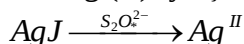
(ehtimal ki, $SnCl_4^{-}$).

Sonrakı mərhələdə Sn (III) ionu analogi mexanizm üzrə Sn (IV)-ə oksidləşir.

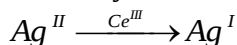
Metal ionları arasında gedən katalitik reaksiyaların mexanizmi

Bir çox metal ionları reaksiyalarda katalizator kimi iştirak edərək, növbə ilə oksidləşir və reduksiya olunurlar. Bu tip katalizatorlar oksidləşdirici və reduksiyaedici ilə tez və öz-özünə qarşılıqlı təsirə girməlidirlər. Reaksiya müddətində katalizatorlar daim regenerasiya olduqları üçün onların iştirakı ilə baş tutan reaksiyalar miqdarı olmaya da bilər.

Misal olaraq seriumun (III) persulfatla oksidləşməsinə gümüş (I) ionunun katalitik təsirini göstərmək olar. İlk mərhələdə gümüş (I) persulfatla oksidləşərək Ag (II)-yə çevrilir:



Sonrakı mərhələdə isə Ag (II) ionları serium (III) ionlarının təsiri ilə Ag (I)-ə qədər reduksiya olunurlar:

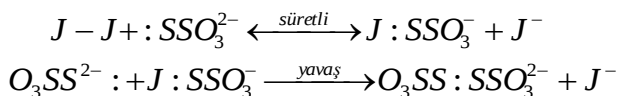


Sonuncu reaksiyanın standart elektrod potensialının qiyməti $E^0 = +0,54V$ -dur ki, bu da reaksiyanın öz-özünə və axıra qədər getdiyini göstərir.

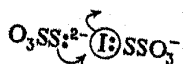
Qeyri-metal ionları arasındakı

reaksiyaların mexanizmi

Metal ionlarından fərqli olaraq qeyri-metal ionları və molekulları arasında baş verən reaksiyaların əksəriyyəti dönməz olur və bir çox hallarda üzvi nukleofil əvəzləmə reaksiyalarına bənzəyirlər. Məsələn, yod tiosulfat ilə katalizatorsuz reaksiyaya girərək tetrationat- və yodid ionları əmələ gətirir. Bu reaksiyanın mexanizmi belədir:



Qeyd etmək lazımdır ki, iki elektron keçidi ikinci mərhələdə - ikinci tiosulfat ionunun aralıq $J : SSO_3^-$ birləşməsi ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verir. Aralıq kompleksdə yodidin tiosulfatla əvəzlənməsi nəticəsində yodidlə kükürd atomu arasında kimyəvi rabitə yaranan qoşa elektron yodidə birləşir:



Göstərilən reaksiya bimolekulyar nukleofil əvəzləmə reaksiyalarına (S_N2) əyani misaldır.

Bu reaksiyada ikinci mərhələ dönməz olduğu üçün reaksiyanın sonunda məhlulda tiosulfat ionu aşkar edilmir. Tetratonat ionunu da yuxarıda göstərilən yolla yenidən tiosulfata çevirmək mümkün deyil. Birinci mərhələyə nisbətən ikinci mərhələnin sürəti aşağı olsa da, reaksiyanın ümumi sürəti kifayət qədər yüksəkdir.

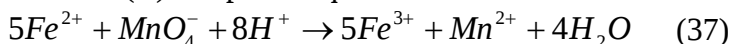
Oksidimetriyada titrləmə əyriləri

Həcmi analizin neytrallaşma üsulunda titrləmə prosesi qrafiki ifadə olunduğu kimi, oksidimetriya üsulunda da titrləmə prosesinin qrafiki təsvirindən geniş istifadə olunur. Titrləmə ayrıləri adlanan bu asılılıqlar neytrallaşma üsulunda titrləməyə sərf olunan işçi məhlulun həcmi ilə məhlulun pH-ı arasındakı əlaqəni, oksidimetryada isə standart məhlulun həcmi ilə məhlulun elektrod potensialı arasındakı əlaqəni göstərir.

Hər bir oksidləşmə-reduksiya prosesi öz titrləmə əyrisi ilə xarakterizə olunur. Oksidimetrik titrləmənin hər bir mərhələsində əlavə olunan titrantın həcminə uyğun gələn məhlulun elektrod potensialının qiyməti Nernst tənliyi ilə hesablanır. Həmin tənlikdən göründüyü kimi

$$E_{Oks/Red} = E_{Oks/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oks]^a}{[Red]^b}$$

məhlulun elektrod potensialının qiyməti müvafiq cütün standart potensialından və oksidləşdirici ilə reduksiyaediciyin miqdarı nisbətindən asılıdır. Məsələn, məhlulda eyni zamanda həm Fe^{3+} , həm də Fe^{2+} duzları olduqda elektrod potensialının qiyməti həmin ionların qatılıqları nisbətindən $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$ asılı olaraq dəyişəcəkdir. Turş mühitdə dəmir (II)-nin perманганатla titrlənməsi zamanı



titrantın həcmnin artması ilə $[Fe^{3+}]$ -ün miqdarı artır, $[Fe^{2+}]$ -nin miqdarı isə azalır və buna uyğun olaraq onların nisbəti də dəyişir. Bu nisbətin qiyməti artdıqca, məhlulun elektrod potensialının qiyməti də artır. Lakin potensialın tədricən artması müntəzəm xarakter daşımır. Ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında potensialın kəskin (sıçrayışla) dəyişməsi müşahidə olunur ki, bu da $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$ nisbətinin ilkin nisbətlə müqayisədə milyonlarla dəfə artması ilə izah edilir.

Titrləmə zamanı məhlulun oksidləşmə-reduksiya potensialının dəyişməsi. İstənilən oksidləşmə-reduksiya prosesinin baş verməsi üçün Oks_1 və Oks_2 , eləcə də Red_1 və Red_2 -dən ibarət sistem olmalıdır. Titrləmənin istənilən mərhələsində məhlulda iki oksidləşmə-reduksiya cütü olur: Oks_1/Red_1 və Oks_2/Red_2 . Bu cür sistemlərdə məhlulun elektrod potensialının hesablanması üçün aşağıda göstərilən hər iki formoldan istifadə etmək olar:

$$E_{Oks_1/Red_1} = E_{Oks_1/Red_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[Oks_1]}{[Red_1]} \quad (38)$$

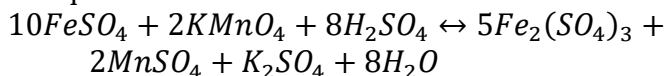
$$E_{Oks_2/Red_2} = E_{Oks_2/Red_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[Oks_2]}{[Red_2]} \quad (39)$$

Bu tənliklərdəki $[Oks_1]$ və $[Red_1]$ oksidləşdiricinin, $[Oks_2]$ və $[Red_2]$ isə reduksiyaedicinin oksidləşmiş və reduksiya olmuş formalarının qatılıqlarını göstərir.

Titrləmənin başlanğıcında məhlulda reduksiyaedicinin miqdarı daha çox olduğu üçün real oksidləşmə potensialının qiymətini reduksiyaedicinin daxil olduğu tənliklə, yəni (39) tənliyi ilə, ekvivalent nöqtəsindən sonra isə oksidləşdiricinin daxil olduğu tənliklə, yəni (38) tənliyi ilə hesablamaq daha məqsədəuyğundur.

Nümunə üçün $Fe(II)$ -nin H_2SO_4 mühitində kalium permanqanatla titrlənməsinə nəzər salaq.

Ekvivalent nöqtəsinə qədər potensialın hesablanması. Tutaq ki, 100ml 0,1n dəmir (II) sulfat məhlulu sulfat turşusunun iştirakı ilə 0,1n permanqanat məhlulu ilə titrlənir



Titrləmənin istənilən mərhələsində məhlulda iki oksidləşmə-reduksiya cütü olur: Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77v$) və MnO_4^-/Mn^{2+} ($E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = +1,51v$). Buna uyğun olaraq, titrləmənin istənilən anında məhlulun oksidləşmə-reduksiya potensialının qiyməti aşağıdakı tənliklərdən biri ilə hesablanı bilər:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (40)$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (41)$$

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, titrləmənin əvvəlində məhluldakı dəmir (II) sulfatın miqdarı daha çox olduğu üçün ekvivalent nöqtəyə qədər potensialın hesablanması reduksiyaedicinin daxil olduğu tənliklə, yəni (40) tənliyi ilə aparılır.

Tutaq ki, 100ml 0,1n $FeSO_4$ məhlulu üzərinə 50 ml 0,1n $KMnO_4$ əlavə olunur. Bu halda 100ml məhlulda olan Fe^{2+} ionlarının 50%-i Fe^{3+} ionlarına qədər oksidləşir.

Buna uyğun olaraq məhlulun elektrod potensialının qiyməti aşağıdakı kimi olar:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{50}{50} = 0,77V$$

100ml 0,1n FeSO₄ məhlulu üzərinə 91ml və 99ml 0,1n KmnO₄ məhlulu əlavə etdikdə məhlulun elektrod potensialının qiyməti analogi qayda ilə hesablanır:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{91}{9} = 0,829 V$$

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99}{1} = 0,888 V$$

Titrləmə prosesində oksidləşdiricinin 0,1ml əskik və 0,1ml artıq miqdarında məhlulun elektrod potensialının aldığı qiymətlər xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki bu qiymətlər ekvivalent nöqtədəki potensial sıçrayışını xarakterizə edirlər. Beləliklə, məhlula 99,9 ml KMnO₄ əlavə olunduqda titrlənməmiş FeSO₄-ın miqdarı 0,1 ml olur. Buna uyğun olaraq, potensial sıçrayışının başlanğıcını xarakterizə edən məhlulun elektrod potensialının qiyməti

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,947 V \text{ olacaqdır.}$$

Ekvivalent nöqtədə məhlulun potensialının hesablanması.

100 ml 0,1 nFeSO₄ məhlulu üzərinə 100 ml 0,1 n KmnO₄ məhlulu əlavə etdikdə (37)-ci tənliyə əsasən məhlulda aşağıdakı tarazlıqlar yaranır:

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] &= 5[MnO_4^-] \\ [Fe^{3+}] &= 5[Mn^{2+}] \end{aligned}$$

İkinci tənliyi birinci tənliyə böldükdə aşağıdakı bərabərlik alınır:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \text{və} \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cdot \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1$$

(40) və (41)-ci tənliklərdə loqarifm işarəsinin qabağındakı əmsallar bərabərləşdirilir:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (3.42)$$

$$5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 \cdot 5 + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (3.43)$$

(42) və (43)-cü tənliklər tərəf-tərəfə toplandıqda aşağıdakı bərabərlik alınır:

$$\begin{aligned} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} &= 0,77 + 5 \cdot 1,51 + \\ 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \cdot [H^+]^8 &= \\ 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,059 \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \cdot [H^+]^8 &= \end{aligned} \quad (3.44)$$

Məhluldakı hidrogen ionlarının qatılığı $[H^+] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ olduqda

$$\frac{[Fe^{3+}] \cdot [MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Fe^{2+}] \cdot [Mn^{2+}]} = 1 \text{ çünki } \frac{[Fe^{3+}] \cdot [MnO_4^-]}{[Fe^{2+}] \cdot [Mn^{2+}]} = 1$$

Buradan

$$\lg \frac{[Fe^{3+}] \cdot [MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Fe^{2+}] \cdot [Mn^{2+}]} = \lg 1 = 0 \quad \text{alınır.}$$

Bu qiymət (44) tənliyində nəzərə alındıqda

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 0,77 + 5 \cdot 1,51 \text{ olar.}$$

Ekvivalent nöqtəsində tarazlıq yarandıqda

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E$$

$$E + 5E = 6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51$$

$$E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,394 \text{V} \quad \text{alınır.}$$

Ümumi halda, oksidləşdirici və reduksiyaedici cütlərinin standart elektrod potensialları müvafiq olaraq E_{Oks}^0 və E_{Red}^0 ilə, onlara uyğun stexiometrik əmsallar isə a və b ilə işarə olunduqda, ekvivalent nöqtəsində məhlulun elektrod potensialının qiyməti aşağıdakı formulla hesablanır:

$$E = \frac{b \cdot E_{Oks}^0 + a \cdot E_{Red}^0}{a + b}.$$

Ekvivalent nöqtədən sonra potensialın hesablanması. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, ekvivalent nöqtədən sonra məhlulun elektrod potensialının qiyməti oksidləşdiricinin daxil olduğu tənliklə, yəni (41) tənliyi ilə hesablanır.

100 ml 0,1 n $FeSO_4$ məhlulu üzərinə 100,1 ml 0,1 n $KMnO_4$ məhlulu əlavə etdikdə oksidləşdiricinin 100 ml-i Fe^{2+} ionunun Fe^{3+} ionuna oksidləşdirilməsinə sərf olunur, məhlulda isə permanınatın 0,1 ml artığı qalır. Məhluldakı hidrogen ionlarının qatılığı $[H^+] = 1 \text{ mol/l}$ qəbul edildikdə, (41) tənliyinə əsasən məhlulun elektrod potensialının qiyməti

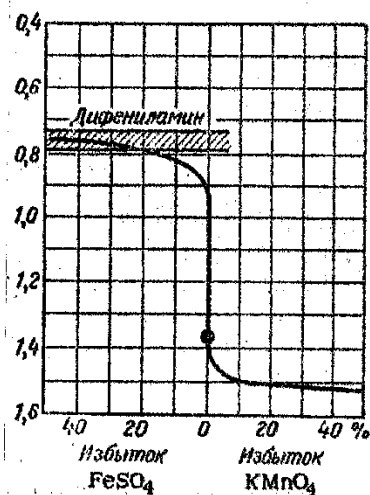
$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1,475v$$

olar. Elektrod potensialının bu qiyməti həm də ekvivalent nöqtəsindəki potensial sıçrayışının son nöqtəsini ifadə edir. Bu halda potensial sıçrayışının qiyməti $1,475 - 0,947 = 0,528v$ olacaqdır.

100 ml 0,1 ml $FeSO_4$ məhlulu üzərinə 101 ml, 110 ml və 200 ml $KmnO_4$ məhlulu əlavə etdikdə də elektrod potensialının qiyməti analoji qayda ilə hesablanır:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-2} = 1,486v$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{10}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-1} = 1,498v$$



Şəkil 2. $FeSO_4$ -ün $KMnO_4$ ilə titrləmə əyrisi

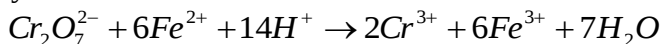
100 ml 0,1 n $FeSO_4$ məhlulunun 0,1 n $KMnO_4$ məhlulu ilə titrlənməsi zamanı alınan nəticələrə əsasən qurulmuş titrləmə əyrisi şəkil 2-də verilmişdir.

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{100}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^0 = 1,51 \text{v}$$

Titrləmə əyrisindən göründüyü kimi ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında kəskin potensial sıçrayışı müşahidə olunur, əyrinin digər sahələrində isə potensial dəyişməsi tədricən baş verir. Titrləmə əyrisindəki potensial sıçrayışı sahəsindən indikator seçilməsi və indikator vasitəsilə ekvivalent nöqtəsinin dəqiq təyini üçün istifadə edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Nernst tənliyində oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaların qatılıqları nisbət halında olduğu üçün məhlulun durulaşdırılması potensialın qiymətinə, eləcə də titrləmə əyrisinin xarakterinə təsir göstərmir. Lakin bu mülahizə yalnız redoksi-cütə daxil olan oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaların stexiometrik əmsallarının eyni olduğu hal üçün doğrudur. Əks halda loqarifm işarəsi altında olan oksidləşmiş və reduksiya olmuş for-

maların qatılıqları müxtəlif üstlü kəmiyyətlərə malik olacaqdır ki, bu da durulaşdırma zamanı qatılıqlar nisbətinin dəyişməsinə səbəb olacaqdır. Məsələn, dəmirin(II) bixromatometrik təyini aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



Reaksiya tənliyinə uyğun olaraq məhlulun elektrod potensialı aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Elektrod potensialı tənliyindən göründüyü kimi, bu halda məhlul iki dəfə durulaşdırıldıqda $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{3+}]^2$ nisbəti iki dəfə artacaqdır. Bundan əlavə, durulaşma H^+ ionlarının qatılığının da dəyişməsinə səbəb olacaq ki, bu da potensialın qiymətinə təsir göstərəcəkdir. H^+ ionlarının iştirakı ilə aparılan oksidimetrik titrləmə zamanı sonuncu hal həmişə nəzərə alınmalıdır.

Oksidimetriyada ekvivalent nöqtəsinin təyini üsulları

Bir sıra hallarda oksidimetrik titrləmə zamanı ekvivalent nöqtəsi titrlənən məhlulun rənginin dəyişməsi ilə müəyyən edilir. Bu hal adətən rəngli standart məhlulun (məsələn, permanqanatın) artığının əlavə edilməsi nəticəsində baş verir.

Yodometriyada ekvivalent nöqtəsinin müəyyən edilməsi üçün səciyyəvi indikator olan niçasta məhlulundan istifadə edilir. Rəngsiz niçasta məhlulu sərbəst yod mühitində intensiv göy rəngə boyanır, reduksiyaediciyin artıq miqdarında isə sərbəst yodun yodidə çevrilməsi nəticəsində intensiv göy rəng itir.

Bəzi hallarda, məsələn, titanometrik titrləmə üsulunda ekvivalent nöqtəsi reduksiyaediciyin artığında qırmızı – qan rəngində olan dəmir(III) rodanidin rənginin itməsi ilə təyin edilir.

Göstərilən maddələr müəyyən oksidləşmə-reduksiya üsullarında tətbiq edilən səciyyəvi indikatorlara aiddirlər. Lakin oksidimetriya üsullarında ekvivalent nöqtəsinin təyini məqsədilə ən çox red-oks indikatorlar adlanan üzvi reagentlərdən istifadə edilir.

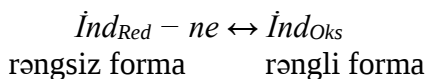
Bu indikatorlar məhlulun oksidləşmə-reduksiya potensialından asılı olaraq rənglərini dəyişirlər.

Titrləmənin sonunu daha dəqiq müəyyən etmək üçün bəzi hallarda ya susuz məhlullardan istifadə edilir və ya da sulu məhlullara suda həll olmayan üzvi həlledicilər (behzol, xloroform, karbon 4-xlorid, izabutanol, izoamil efiri və s.) əlavə edilir. Bu zaman zəif rəngli maddə üzvi həlledici ilə ekstraksiya olunur və rəng intensivləşir.

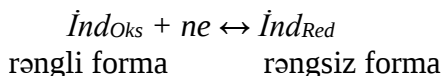
Titrləmənin sonunu təsbit etmək üçün fiziki-kimyəvi üsullardan da (potensiometrik, konduktometrik, kulonometrik, amperometrik, polyaroqrafik, fotometrik, spektrofotometrik və s.) geniş istifadə edilir.

Oksidləşmə-reduksiya indikatorları

Oksidləşmə-reduksiya indikatorları (red-oks indikatorları), adətən, oksidləşmiş və reduksiya olmuş formaları müxtəlif rəngdə olan üzvi birləşmələrdən ibarət olurlar. Bu indikatorların rənginin dəyişməsi məhlulun elektrod potensialının müəyyən qiymətində oksidləşmiş formanın reduksiya olmuş formaya və ya əksinə, reduksiya olmuş formanın oksidləşmiş formaya keçməsi ilə əlaqədardır. Beləliklə, indikatorun iki forması oksidləşmə-reduksiya cütü əmələ gətirir:



və ya



İndikatorun oksidləşmiş və reduksiya olmuş formalarının qatılıqları nisbəti Nernst tənliyi ilə müəyyən olunur:

$$E = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{Oks}]}{[\text{Ind}_{Red}]}$$

Molekulda oksidləşdirici artığının yaranması indikator molekulunun da oksidləşməsinə, yəni başqa formaya keçməsinə səbəb olur. Əksinə, məhlulda reduksiyaedici artığı olduqda indikator da reduksiya etmiş formada olur. Ayrıca götürülmüş hər bir halda indikator o zaman düzgün nəticə verir ki, onun rənginin dəyişməsi, yəni bir formadan digər formaya keçməsi ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında baş verir.

Oksidimetriyada tətbiq edilən indikatorlar aşağıdakı tələbləri ödəməlidirlər:

- indikator həssas olmalıdır, yəni oksidləşdirici və ya reduksiyaedici cüzi artıq miqdarı ilə qarşılıqlı təsirə girə bilməlidir;
- indikatorun oksidləşmiş və reduksiya olmuş formalarının rəngləri bir-birindən kəskin fərqlənməlidir;
- rəng dəyişməsi indikatorun cüzi miqdarı ilə aydın müşahidə olunmalıdır;
- indikatorun rəngdəyişmə intervalı kiçik olmalıdır və titrləmə sıçrayışına uyğun gəlməlidir;
- indikator havanın oksigeninə, karbon dioksidə və havaya qarşı davamlı olmalıdır.

Ümumiyyətlə, indikatorun rənginin dəyişməsi oksidləşdirici və reduksiyaedici ümumi miqdarından deyil, onların qatılıqları nisbətindən asılı olur. Buna müvafiq olaraq indikatorun rənginin əmələ gəlməsi və yox olması da indikatorun iki formasının miqdarı nisbəti ilə müəyyən edilir.

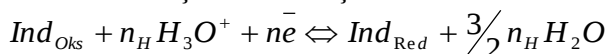
Oksidləşmə-reduksiya indikatorları adətən bir rəngli olur və bu, əsasən, oksidləşmiş forma olur. Oksidləşmiş forma rənginin adı gözlə görünən ən kiçik qatılığı $C_{\min}$, indikatorun ümumi qatılığı isə C_{ind} ilə işarə olunduqda Nernst tənliyinə əsasən aşağıdakı bərabərliyi almaq olar:

$$E = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Oks}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\min}}{C_{\text{Ind}} - C_{\min}} =$$

$$= E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{(C_{\text{Ind}} / C_{\min}) - 1}.$$

Alınmış ifadədən görüldüyü kimi, rəngli formanın rənginin adi gözlə görüldüyü məhlul potensialının qiyməti həm indikatorun oksidləşmə-reduksiya xassələrindən, həm də indikatorun ümumi qatılığından asılıdır. Indikatorun ümumi qatılığı nə qədər çox olsa, potensialın qiyməti bir o qədər az olar və əksinə. Bunu nəzərə alaraq oksidləşmə-reduksiya indikatorlarının tətbiqi zamanı təkrar titrləmələrdə məhlula əlavə edilən indikatorun miqdarı həmişə eyni götürülməlidir.

Bəzi hallarda indikator cütündəki elektron keçidləri hidroksonium H_3O^+ ionlarının iştirakı ilə baş verir:

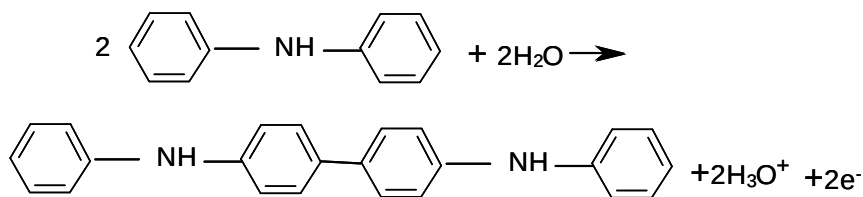


Bu halda indikator cütünün real elektrod potensialının qiyməti məhlulun pH -dan asılı olur:

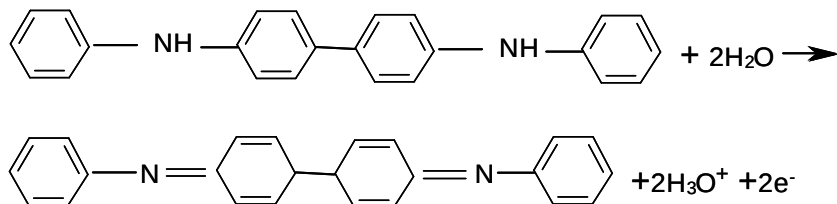
$$E_{Ind}^{0,r} = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Ind_{Oks}}}{f_{Ind_{Red}}} - 0,059 \frac{n_H}{n} pH \quad (45)$$

Məhlulun pH -ı nə qədər yüksək olarsa, real elektrod potensialının qiyməti də bir o qədər az olar və əksinə. Normal elektrod potensialı $0,76$ v-dan kiçik olan redoks indikatorları analitik kimya praktikasında çox az tətbiq olunur. Lakin bəzi hallarda onlardan qüvvətli oksidləşdiricilərlə qalay(II), xrom(II) və titan(III) duzlarının titrlənməsində istifadə edilir. Bu tip indikatorlara indofenolları, indiqosulfon turşularını və s.-ni misal göstərmək olar.

Bir rəngli formaya malik oksidləşmə-reduksiya indikatorlarından biri difenilamindir. Normal elektrod potensialı $E_{Ind}^0 = 0,76$ v olan difenilamindən və onun törəmələrindən oksidimetrik titrləmələrdə geniş istifadə edilir. Difenilaminin rəngsiz dibenzidinə qədər oksidləşməsi dönməz prosesdir:



Difenilbenzidinin bənövşəyi difenilbenzidinə oksidləşməsi isə dönər prosesdir:



Difenilamin törəmələrindən olan fenilantranil və difenilamin-sulfon turşuları da red-oksi indikator kimi geniş tətbiq edilir:



Fenilantranil turşusunun reduksiya olmuş forması rəngsizdir, oksidləşmiş forması isə bənövşəyi qırmızı rəngdədir. Indikatorun standart elektrod potensialının qiyməti $E_{\text{Ind}}^0 = 1,08 \text{ V}$ -dur. Difenilaminsulfon turşusunun da reduksiya olmuş forması rəngsiz, oksidləşmiş forması isə bənövşəyi-qırmızı rəngdədir, lakin bu indikatorun normal potensialının qiyməti $E_{\text{Ind}}^0 = 0,84 \text{ V}$ -dur.

Oksidimetriyada hər iki forması rəngli olan red-oks indikatorlardan da geniş istifadə olunur. Bu tip indikatorların tətbiqi zamanı rəng dəyişməsinə adi gözlə aydın müşahidə edə bilmək üçün hər iki formanın qatılıqları arasındakı nisbət on dəfədən az olmalıdır:

$$\frac{[Ind_{Oks}]}{[Ind_{Red}]} > \frac{10}{1} \text{ və ya } \frac{[Ind_{Oks}]}{[Ind_{Red}]} < \frac{1}{10}$$

Bu ifadələrə əsasən indikatorun rəngdəyişmə intervalı müəyyən edilə bilər:

$$E = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{10}{1} = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n}$$

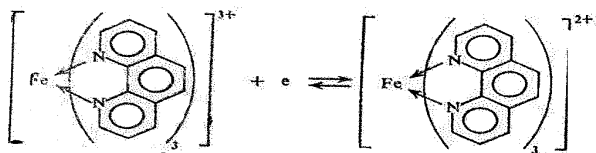
$$E = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{10} = E_{Ind}^0 - \frac{0,059}{n}$$

Ümumi halda red-oksi indikatorun rəngdəyişmə intervalı aşağıdakı formulla hesablanır:

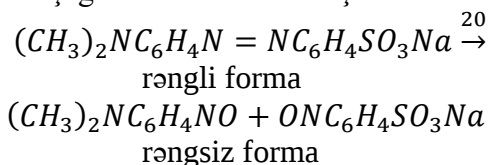
$$E = E_{Ind}^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Sonuncu tənlikdən görüldüyü kimi, formalar arasındakı keçid elektronlarının sayı nə qədər az olarsa, rəngdəyişmə intervalı da bir o qədər geniş və əksinə olar.

İki rəngli oksidləşmə-reduksiya indikatorlarına dəmir(II) və dəmir(III)-ün o-fenontrolinlə kompleksləri misal göstərilə bilər:



Oksidimetrik titrləmələrdə dönməz indikatorlar kimi metil narıncı, metil qırmızı, konqo qırmızı və s. bu kimi indikatorlar da geniş tətbiq edilir. Bu indikatorlar titrləmənin sonunda dönməz oksidləşərək, rənglərini dəyişirlər. Məsələn, metil narıncının dönməz oksidləşmə prosesi aşağıdakı tənlik üzrə baş verir:

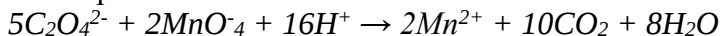


Reduksiyaedicilərin qüvvətli oksidləşdiricilərlə titrlənməsində flüoressent və hemilyüminessent indikatorlardan da istifadə edilir. Flüoressent indikatorlara akridin, euxrizin və s., hemilyüminessent indikatorlara isə lyuminal, siloksen və s. aiddirlər.

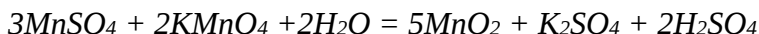
PERMANQANATOMETRİYA

Oksidimetriyanın bu üsulu müxtəlif reduksiyaedicilərin KMnO_4 məhlulu ilə titrimetrik təyininə əsaslanır. Reduksiyaedicilərin oksidləşməsi turş,qələvi və neytral mühitdə aparıla bilər. Turş mühitdə Mn(VII) Mn^{2+} ionlarına, neytral mühitdə Mn(IV) , qələvi mühitdə isə Mn(VI) -ya qədər reduksiya olunur. Permanqanatometriya üsulu adətən turş mühitdə və indicatorsuz aparılır. Reaksiyanın sonu bir damla MnO_4^- artığının təsirindən məhlulun açıq çəhrayı rəngə boyanması ilə müəyyən olunur.

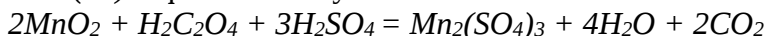
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının əsas nöqsan cəhəti onların sürətinin aşağı olmasıdır. Asta sürətlə gedən reaksiyaların tez başa çatması üçün məhlulların qızdırılmasından istifadə edilir. Adətən, temperaturun hər 10°C artması ilə reaksiya sürəti 2-3 dəfə artır. Məsələn, oksalat turşusunun permanqanatla oksidləşmə reaksiyası $70-80^\circ\text{S}$ -də aparılır:



Oksalat turşusunun kalium permanqanatla oksidləşmə reaksiyasını MnSO_4 əlavə etməklə də katalitik sürətləndirmək olar:



Əmələ gələn manqan dioksid oksalat turşusunu oksidləşdirir, özü isə Mn(III) -ə qədər reduksiya olunur:



Daha sonra aşağıdakı reaksiya baş verir:



Beləliklə, məhlula əlavə edilən manqan(II) tamamilə regenerasiya olunur və reaksiyaya sərf edilmir, reaksiya sürətini isə xeyli artırır.

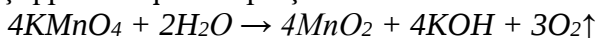
Permanqanatometriyada oksalat turşusunun oksidləşmə reaksiyası məhsullarından biri Mn^{2+} ionları olduğu üçün, onun əmələ gəlməsi reaksiya sürətini artırır. Belə reaksiyalar **avtokatalitik reak-**

siyalar adlanır. Titrlemə zamanı turş mühitdə qızdırılmış oksalat turşusu məhlulunun üzərinə düşən permanqanatın ilk damlları zəif sürətlə rəngsizləşir, az miqdarda əmələ gələn Mn^{2+} ionları isə katalitik təsir göstərir və permanqanatın sonrakı reduksiyası demək olar ki, ani baş verir.

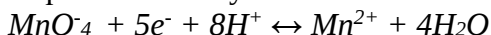
Laboratoriya işi № 1

Standart kalium permanqanat məhlulunun hazırlanması və titrinin təyini

Permanqanatometrik titrləmə əməliyyatlarında adətən 0,02-0,05 n. $KMnO_4$ məhlulundan istifadə edilir. Dəqiq nümunə çəkisini həll etməklə permanqanatın titrli məhlulunu hazırlamaq olmur, çünki onun tərkibində həmişə müəyyən miqdarda müxtəlif reduksiya məhsulları (məsələn, MnO_2) olur. Bundan əlavə, suda və havada olan reduksiyaedicilərin təsirindən permanqanat ionu qismən parçalanır və onun qatılığı dəyişir. Ona görə də $KMnO_4$ məhlulunun normal və ya titrli qatılığı ilkin məhlulun hazırlanmasından 7-10 gün sonra təyin edilir. $KMnO_4$ məhlulu tutqun rəngli şüşə qablarda saxlanılır, çünki işıq permanqanatın parçalanmasını sürətləndirir:



Permanqanat məhlulunun hazırlanması üçün götürüləcək nümunə çəkisinin miqdarı əsas tənliyə əsasən hesablanır:



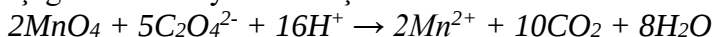
Tənlikdən göründü kimi $KMnO_4$ -ın ekvivalenti $\frac{KMnO_4}{5} =$

$$\frac{158,04}{5} = 31,608 \text{ q- dır. } 1 \text{ litr } 0,1n \text{ məhlul hazırlamaq üçün təxmini}$$

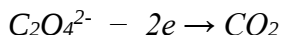
nən 3,16 q $KMnO_4$ texniki tərəzidə çəkilir, 100 ml isti distillə suyunda həll edilir və həcmi 1 litrə çatdırılır. Yaxşı qarışdırıldıqdan sonra permanqanat məhlulunun ağzı kip bağlanır və tərkibindəki qarışıqların oksidləşməsi üçün ən azı 7-10 gün müddətində saxlanır. Permanqanat məhlulunun titrini təyin etməmişdən əvvəl məhlulun dibinə çökmüş MnO_2 və digər qarışıqlar şüşə süzgəcli qıf vasitəsilə süzülüb təmizlənin (bu məqsədlə kağız süzgəcdən istifadə etmək olmaz).

Permanqanat məhlulunun titrini oksalat turşusu $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, ammonium-oksalat $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, natrium-oksalat $Na_2C_2O_4$, arsenit anhidridi As_2O_3 , kaliumheksasianoferrat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$, metallik dəmir və s. ilə təyin etmək olar. Lakin bu məqsədlə ən çox natrium-oksalatdan istifadə edilir, çünki $Na_2C_2O_4$ az higroskopikdir, kristallaşma suyu yoxdur və saxlandığında uzun müddət tərkibi dəyişmir.

Kalium-permanqanatın oksalat məhlulu ilə titrlənməsi turşu mühitdə aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Reaksiya tənliyindən görüldüyü kimi, oksalat ionu iki elektron itirərək CO_2 -yə çevrilir:

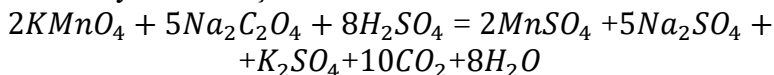


Ona görə də natrium-oksalatın ekvivalent kütləsi $\frac{134}{2} = 67,00$

q-dır. Deməli 1 litr 0,1n məhlul hazırlamaq üçün analitik tərəzidə $10^{-4}q$ dəqiqliklə təqribən 6,7q $Na_2C_2O_4$ çəkilir, itkisiz ölçü kolbasına keçirilir, bir qədər soyuq distillə suyunda həll edilir, cizgiyə qədər su ilə doldurulur və yaxşı qarışdırılır.

Kalium-permanqanat məhlulunun titrini təyin etmək üçün büret 1-2 dəfə həmin məhlulla yuyulduqdan sonra sıfır cizgisinə qədər doldurulur. Konusvari kolbaya 10 ml oksalat məhlulu və onun üzərinə 8-10ml 2n H_2SO_4 məhlulu tökülüb, su hamamında 70-80°S-yə qızdırılır. İsti məhlul büretin altına qoyularaq damla-damla permanqanat məhlulu ilə titrlənir və mütəmadi qarışdırılır. $KMnO_4$ -ın hər yeni damlası əvvəlki damlanın tam rəngsizləşməsindən sonra əlavə olunmalıdır. Ekvivalent nöqtəsində məhlulun dayanıqlı açıq çəhrayı rəngə boyanması ilə titrləmə başa çatmış hesab olunur. Titrleməyə sərf olunan permanqanatın həcmi qeyd olunur və bu təcrübə üç dəfə təkrar edilir. Tapılmış orta həcmə əsasən $KMnO_4$ -ın normal və titrli qatılığı müəyyən edilir.

Natrium oksalatdan $Na_2C_2O_4$ istifadə olunduğu halda titrləmə aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Titrləmə tənliyindən göründüyü kimi $2 \text{ mol } KMnO_4$ -ın titrlənməsinə $5 \text{ mol } Na_2C_2O_4$ məhlulu sərf olunur. Buna müvafiq olaraq tənəsüb qurulur:

$$2 \text{ mol } KMnO_4 \dots\dots\dots 5 \text{ mol } Na_2C_2O_4$$

$$V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4} = V_{Na_2C_2O_4} \cdot T_{Na_2C_2O_4}$$

Bu tənəsübdən $KMnO_4$ məhlulunun titri hesablanır:

$$T_{KMnO_4} = \frac{2 \text{ mol } KMnO_4 \cdot V_{Na_2C_2O_4} \cdot T_{Na_2C_2O_4}}{5 \text{ mol } Na_2C_2O_4 \cdot V_{KMnO_4}}$$

Kalium-permanqanatın titri, normal qatılığı, həcmi və ekvivalent kütləsi müvafiq olaraq T_1 , N_1 , V_1 və E_1 ilə, oksalat məhlulunda isə uyğun olaraq T_2 , N_2 , V_2 və E_2 ilə işarə edildikdə hesablama aşağıdakı formullarla da aparıla bilər:

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1} \text{ və } T_1 = \frac{E_1 N_1}{1000}.$$

Permanqanatometriyanın mahiyyəti

Kaliumpermanqatla titrləmə həcmi analizin ən sadə və geniş yayılan oksidimetrik üsullarından biridir. Bu üsulla ən müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi maddələri təyin etmək olur. Permanqanatometrik üsulla reduksiyaedicilərin, oksidləşdiricilərin və digər maddələrin təyini birbaşa titrləmə, əks titrləmə və dolayısı yolla titrləmə vasitəsilə həyata keçirilir. Permanqanatın təsiri ilə asan və itkisiz oksidləşən maddələr birbaşa titrləmə yolu ilə təyin edilir. Əks titrləmə üsulu adətən asta oksidləşən reduksiyaedicilərin və müxtəlif oksidləşdiricilərin təyininə tətbiq edilir. Bu məqsədlə oksidləş-diricilər ilk öncə müvafiq reduksiyaedicilər vasitəsilə aşağı oksidləşmə dərəcəsinə qədər reduksiya olunurlar.

Permanqatla dəqiq ekvivalent nisbətdə oksidləşə bilməyən və əks titrləmə üsulunun tətbiqi mümkün olmayan bir çox maddələrin təyininə dolayısı permanqanatometrik titrləmə üsulundan istifadə edilir. Məsələn, Ag metalı və ya aşağı oksidləşmə dərəcəsinə malik Cu^+ ionunu nə birbaşa, nə də əks titrləmə üsulu ilə təyin etmək olmur. Bu halda adı çəkilən metal və ya ion əvvəlcə Fe^{3+} vasitəsilə oksidləşdirilir, sonra isə ekvivalent miqdarda ayrılan Fe^{2+} permanqanat məhlulu ilə titrlənir.

Digər oksidimetrik titrləmə üsulları ilə müqayisədə permanqanatometrik üsulun aşağıdakı üstünlüklərini qeyd etmək lazımdır :

1. Permanqanatın ilkin standart məhlulu qırmızı-moruğu rəngdə olur. Ona görə də ekvivalent nöqtəsini birbaşa titrləmə zamanı titrlənən məhlulun açıq çəhrayı rəng alması ilə, əks titrləmədə isə məhlulun rəngsizləşməsi ilə müəyyən etmək olar. Bu səbəbdən də başqa bir indikatorun tətbiqinə ehtiyac qalmır.

2. Permanqanatometrik üsulla titrləmə həm turş mühitdə, həm də qələvi mühitdə aparıla bilər.

3. MnO_4^- / Mn^{2+} cütü kifayət qədər yüksək standart oks-red potensialına (+1,52v) malikdir. Ona görə də zəif oksidləşdiricilərlə təyini mümkün olmayan maddələri permanqanatometrik üsulla təyin etmək olar.

4. $KMnO_4$ ucuz və asan əldə olunan maddədir.

5. Oksidləşmə-reduksiya xassələrinə malik olmayan maddələri də permanqanatometrik üsulla təyin etmək mümkündür. Bu halda təyin edilən ion reduksiyaedici (məs., oksalatın) vasitəsilə çətin həll olan maddə şəklində çökdürülür, çökdürücü ionun artığı isə permanqanatla titrlənir.

Permanqanatometrik üsulun göstərilən üstünlüklərinə baxmayaraq, bəzi nöqsan cəhətləri də vardır :

1. İlkin reagent – kalium-permanqanatı kimyəvi təmiz halda almaq çox çətinidir. Ona görə də kristallik $KMnO_4$ -in dəqiq nümunə çəkisinə əsasən titrini müəyyən etmək olmur.

2. Standart permanqanat məhlullarının titri zaman keçdikcə dəyişdiyi üçün, dövrü olaraq onların titri yenidən yoxlanmalıdır.

3. Permanqanat ionunun təsiri ilə Cl^- ionları elementar xlorə qədər oksidləşə bilər. Ona görə də turş mühitdə permanqanatla titrləmə zamanı HCl -dan istifadə etmək məsləhət görülmür.

4. Otaq temperaturunda permanqanatla oksidləşmə reaksiyalarının bəziləri aşağı sürətlə getdiyi üçün məhlulları qızdırmaq lazım gəlir. Lakin bir sıra hallarda, xüsusilə uçucu və termiki davamsız maddələrdə məhlulun qızdırılmasına yol verilmir.

Permanqanatometrik üsulla reduksiyaediciilərin təyini

Laboratoriya işi № 2

Mor duzunda dəmirin(II) təyini.

Mor duzunun formulu $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, molekul kütləsi 392,14-dür. Bu duzdan $\sim 0,1$ n məhlul hazırlamaq üçün təxminən 40 q Mor duzu kristalları götürülür, 1 litrlik ölçü kolbasına keçirilir, üzərinə 500 ml distillə edilmiş su və ehtiyatla 100 ml qatı H_2SO_4 əlavə olunur, qarışdırılaraq həll edilir, cizgiyə qədər su ilə doldurulur və lazım bilinərsə süzgəc kağızından süzülür.

Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar:

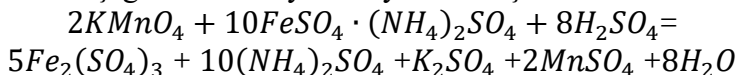
1. Mor duzu məhlulu, $\sim 0,1$ n ;
2. Standart KMnO_4 məhlulu;
3. H_2SO_4 məhlulu, 2 n;
4. Konusvari kolba (Erlenmeyer kolbası), 250 ml-lik;
5. Büret, 25 ml-lik;
6. Pipet, 10 ml-lik.

İşin gedişi. Büret sıfır cizgisinə qədər KMnO_4 məhlulu ilə doldurulur. Büretdə meniskin aşağı hissəsi aydın görünmədikdə bütün hesablamaları meniskin yuxarı hissəsinə görə aparmaq olar.

Konusvari kolbaya alikvot hissə (10,15 və ya 20 ml) Mor duzu məhlulu, və 8-10 ml 2n H_2SO_4 məhlulu tökülür və büretin altında titrlənir. Titrlemə KMnO_4 -in növbəti damcısından əmələ gələn zəif çəhrayı rəngin 30 saniyə ərzində itməməsinə qədər davam etdirilir.

Analiz nəticəsinin hesablanması.

Titrləmə aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə baş verir:



Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi 1 mol KMnO_4 -in titrlənməsinə 5 mol $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ məhlulu sərf olunur. Buna müvafiq olaraq tənəsüb qurulur:

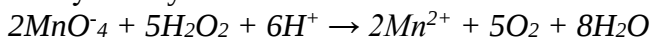
$$1 \text{ mol } \text{KMnO}_4 \dots\dots 5 \text{ mol } \text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ V_{\text{KMnO}_4} T_{\text{KMnO}_4} \dots\dots V_{\text{mor duzu}} T_{\text{mor duzu}}$$

Bu tənəsübdən yoxlama işi üçün verilən Mor duzu $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ məhlulunun həcmi hesablanır:

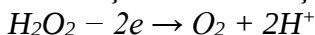
$$V_{mor\ duzu} = \frac{5\ mol\ FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O \cdot V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4}}{1\ mol\ KMnO_4 \cdot T_{mor\ duzu}}$$

Laboratoriya işi № 3 **Hidrogen-peroksidin təyini**

Permanqanatometrik üsulla hidrogen-peroksidin təyini aşağıdakı reaksiya tənliyinə əsaslanır:



Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi, H_2O_2 burada reduksiyaedici kimi iştirak edir və aşağıdakı tənlik üzrə oksidləşir:



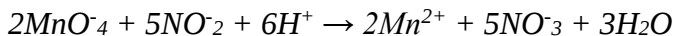
$$\text{Deməli, } H_2O_2\text{-nin ekvivalent kütləsi } \frac{M}{2} = \frac{34,02}{2} = 17,01q$$

olar.

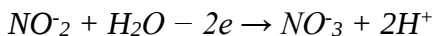
Analiz üçün qatılığı 0,1n olan məhlul hazırlamaq üçün təxminən 0,425 q H_2O_2 analitik tərəzidə çəkilir, 250 ml-lik ölçü kolbasına keçirilir və cizgiyə qədər distillə edilmiş su ilə durulaşdırılır. Hazırlanmış məhluldan 10 ml götürüb konusvari kolbaya tökülür, üzərinə 8-10 ml 2n H_2SO_4 əlavə edilir və açıq çəhrayı rəng alınana qədər permanqanat məhlulu ilə titrlənir. Titrləmə 2-3 dəfə təkrar edilərək orta qiymət tapılır və ekvivalentlər qanununa əsasən H_2O_2 -nin normal qatılığı hesablanır. Bundan sonra hidrogen-peroksidin nümunə çəkisindəki (yəni 250 ml məhlulda) ümumi miqdarı müəyyən edilir.

Laboratoriya işi № 4 **Nitritlərin təyini**

Permanqanatometrik üsulla nitritlərin təyini aşağıdakı reaksiya tənliyinə əsaslanır:



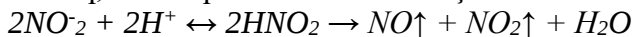
Nitrit ionunun nitrat ionuna qədər oksidləşməsi



tənliyi ilə ifadə olunduğu üçün nitritin, məsələn NaNO_2 -in ekvivalent kütləsi

$$E = \frac{M}{2} = \frac{69,00}{2} = 34,5q \text{ olar.}$$

Qeyd etmək lazımdır ki, nitritlər turşuların təsiri ilə parçalanaraq, asanlıqla azot oksidlərinə çevrilirlər:



Bunu nəzərə alaraq, itkilərin qarşısını almaq üçün titrləmə əks istiqamətdə aparılır, yəni nitritin turşulaşdırılmış məhlulu permanqanatla deyil, əksinə, permanqanatın turşulaşdırılmış məhlulu neytral nitrit məhlulu ilə titrlənir. Bu halda KMnO_4 məhluluna düşən nitrit dərhal oksidləşərək nitrata çevrilir və azot oksidləri əmələ gəlmir.

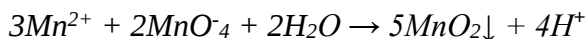
Analiz üçün qatılığı $\sim 0,1n$ olan nitrit məhlulu ilə büret cizgiyə qədər doldurulur. 500 ml-lik konusvari kolbaya pipet vasitəsilə 25 ml KMnO_4 və təqribən həmin həcmdə H_2SO_4 (1:4) məhlulu tökülür. Məhlul 250 ml-ə qədər distillə edilmiş su ilə durulaşdırılır, azca qızdırılır (40°S) və nitrit məhlulu ilə titrlənir. Ekvivalent nöqtəsində bir damla nitritin təsiri ilə məhlul rəngsizləşir. Titrləməyə sərf olunan nitrit və permanqanat məhlullarının həcmələrinə və standart KMnO_4 məhlulunun normal qatılığına əsasən nitrit məhlulunun normal qatılığı hesablanır. Daha sonra isə normal qatılıqdan istifadə edərək, nitritin götürülən nümunədəki miqdarı müəyyən edilir.

Laboratoriya işi № 5

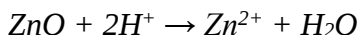
Filizlərdə Mn(II) -nin təyini

Permanqanatometrik üsulla filizlərdə Mn(II) -nin miqdarını təyin etmək üçün əvvəlcə onu peryodat və ya bismutat ilə Mn(VII) -yə qədər oksidləşdirmək, sonra isə əmələ gələn permanqanatı oksalat və ya Mor duzunun artığı ilə reduksiya etmək olar. Reduksiyaediciyin artığı isə standart permanqanat məhlulu ilə əks titrlənir.

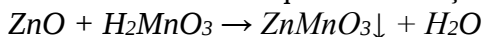
Lakin Mn(II) birləşmələrinin standart permanqanat məhlulu ilə birbaşa titrlənməsi üsulundan daha çox istifadə olunur. Bu zaman Mn(II) ionları Mn(IV) birləşmələrinə qədər oksidləşir:



Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi titrləmə prosesində qonur rəngli manqan dioksid və sərbəst turşu əmələ gəlir. Reaksiyanın tam getməsi üçün H^+ ionlarını neytrallaşdırmaq lazımdır. Lazımı turşuluq yaratmaq ($pH=5-6$) və turşunu neytrallaşdırmaq üçün ZnO -dən istifadə olunur:



Titrləmə prosesində MnO_2 ilə bərabər H_2MnO_3 , $Mn(HMnO_3)_2$ və $MnMnO_3$ -də əmələ gəldiyindən $Mn(II)$ ionlarının oksidləşməsi ləngiyir. Məhlulda ZnO_2 əlavə olunduqda $ZnMnO_3$ çöküntüsü ayrılır:



Bu səbəbdən $Mn(II)$ ionlarının oksidləşməsi maneəsiz və sürətlə baş verir. Məhlulda $Fe(III)$ və ya $Cr(III)$ ionları olduqda onlar ZnO iştirakı ilə hidrokksidlər şəklində çökürlər.

250 ml məhlul hazırlamaq üçün hesablanmış miqdarda nümunə çəkisi stəkana yerləşdirilir, üzərinə 15-20 ml qatı HCl və 2-3 q $KClO_3$ tökülür, ağzı saat şüşəsi ilə örtülür və sorucu şkaf altında filizin tam parçalanmasına və xlorun ayrılıb qurtarmasına qədər qızdırılır. Məhlul miqdarən ölçü kolbasına keçirilir (ağ silikat turşusu çöküntüsünü ayırmadan) və cizgiyə qədər durulaşdırılaraq qarışdırılır. Pipet vasitəsilə məhluldan alikvot hissələr götürüb 400-500 ml-lik ölçü kolbasına keçirilir, zəif turş reaksiya alınana qədər natrium-karbonat məhlulu ilə neytrallaşdırılır və suda bulanıq halda olan sink-oksiddən o qədər əlavə edilir ki, qarışdırıldıqdan sonra stəkanın dibində az miqdar ZnO çöküntüsü qalsın. Alınmış qarışıq 250-300 ml isti su ilə durulaşdırılıb, standart permanqanat məhlulu ilə titrlənir.

Büretdən kalium-permanqanat əlavə olunduqda manqan-dioksid çöküntüsü əmələ gəlir ki, bu da rəngin dəyişməsinə müşahidə etməyə mane olur. Ona görə də analizi sürətləndirmək üçün adi titrləmə qaydası bir qədər dəyişdirilir. Belə ki, kalium-permanqanat damla-damla deyil, 1-2 ml birdən əlavə olunur. Qarışıq yaxşı qarışdırılır və bulanıq məhlul durulana qədər isti suda saxlanır, çünki isti suda manqan-dioksid daha tez koagulyasiya edir. Əgər məhlul rəng almırsa, bir qədər də permanqanat əlavə olunur. Ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında məhlul daha sürətlə şəffaflaşır və titrləmənin sonu damla ilə aparıldıqda, çəhrayı rəngin alınması aydın müşahidə olunur.

Təcrübə ikinci dəfə aparıldıqda permanqanatın hamısı demək olar ki, birdən əlavə olunur və məhlul şəffaflaşandan sonra bir neçə damcı ilə titrləmənin sonu müəyyən edilir.

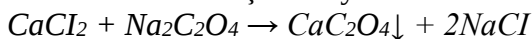
Hesablamalar zamanı nəzərə almaq lazımdır ki, aparılan reaksiyada $KMnO_4$ -ın ekvivalenti $M:3 = 158,04:3 = 52,68$ -dir. Kalium-permanqanatın ilkin standart məhlulu oksalata görə hazırlandıqda isə onun ekvivalenti $158,04:5 = 31,6$ olur. Deməli, ilkin standart məhlulun qatılığı tələb olunan qatılıqdan $31,6:52,68 = 0,6$ dəfə azdır, başqa sözlə, hesablamalarda 0,6-ya bərabər düzəliş əmsalını nəzərə almaq lazımdır.

Laboratoriya işi № 6

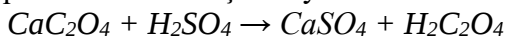
Üzvi maddələrin təyini.

Bəzi üzvi birləşmələri permanqanatometrik üsulla birbaşa titrləmə yolu ilə təyin etmək olur. Məsələn, permanqanat məhlulunun qatılığının təyini üçün istifadə edilən oksalat turşusu da belə üzvi maddələrdəndir. Oksalat turşusunun titrlənməsini onunla çətin həll olan birləşmələr əmələ gətirən kalsium, lantan, barium, stronsium, serium, qurğuşun, gümüş və s. bu kimi metalların dolayı üsulla təyini üçün də istifadə edilə bilər. Lakin bu üsul ən çox kalsiumun təyində tətbiq edilir.

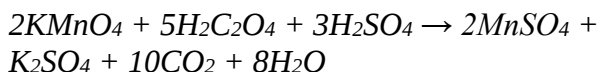
Kalsium ionları oksalat turşusu və ya onun duzu ilə çökdürülür:



Kalsium-oksalat çöküntüsü süzülüb-yuyulduqdan sonra sulfat turşusunun isti və duru məhlulunda həll edilir. Bu zaman kalsiuma ekvivalent miqdarda oksalat turşusu ayrılır:

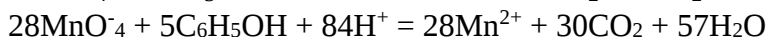
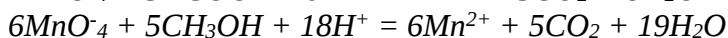
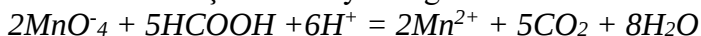


Alınmış oksalat turşusu standart permanqanat məhlulu ilə titrlənir:

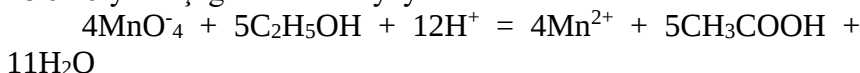


Permanqanat üsulu ilə bir çox oksitürşuları, o cümlədən qlikol, süd, alma, çaxır, limon və s. turşularını da təyin etmək olur. Bundan əlavə, salisil turşusunun, metanolun, fenolun, pirokatexinin, hidroxi-

nonun, pirohallolun, nitrofenolun, pikrin turşusunun vəs. bu kimi maddələrin təyininə də bu üsuldən istifadə etmək mümkündür. Göstərilən maddələrin hamısının permanqanatla oksidləşməsinin son məhsulu karbon-dioksiddir. Lakin oksidləşmə prosesi yavaş getdiyindən əməliyyat aşağıdakı kimi aparılır. Analiz edilən məhlul üzərinə artıq miqdarda qələvi və permanqanat məhlulu tökülür. Oksidləşmənin sona yetməsinə bir qədər gözlədikdən sonra məhlul sulfat turşusu ilə turşulaşdırılır və permanqanatın artığı hər hansı bir maddə, məsələn oksalatla titrlənir. Aşağıda bəzi üzvi birləşmələrin permanqanat ionu ilə oksidləşmə reaksiyaları göstərilir:



Bəzi hallarda üzvi maddələr son məhsula, yəni karbon-dioksiddə qədər deyil, aralıq məhsullarından birinə qədər oksidləşir. Məsələn, etanolun təyini aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



Reaksiya tənliyindən görüldüyü kimi, etanolun permanqanatla oksidləşməsi yalnız asetat turşusuna qədər baş verir.

Bir çox üzvi maddələr permanqanatın təsiri ilə stexiometriyası təyin edilə bilinməyən müxtəlif aralıq məhsullarına çevrilirlər. Bunlara propanol, izopropanol, butanol kimi alifatik spirtlər misal göstərilə bilər.

Permanqanatometrik üsulla oksidləşdiricilərin təyini

Fe³⁺ birləşmələrinin təyini

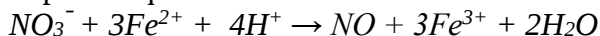
Permanqanat üsulu ilə *Fe³⁺* ionlarını təyin etmək üçün ilk öncə onlar müvafiq reduksiyaedicilər vasitəsilə *Fe²⁺* ionlarına qədər reduksiya edilir, sonra isə standart *KMnO₄* məhlulu ilə titrlənilirlər. Reduksiyaedici kimi sink, alüminium, bismut, qalay(II) xlorid, maye amalqama və s. istifadə etmək olar. Bu məqsədlə dənəvər, yonqar və ya toz halında olan metallik sinkdən daha çox istifadə olunur.

Analiz aparmaq üçün dəmir(III) duzunun hesablanmış miqdar nümunə çəkisi yumrudibli kolbaya keçirilir və üzərinə 1:4 nisbətində

durulaşdırılmış sulfat turşusu tökülür. Kolbaya hesablanmış miqdar-dan xeyli artıq sink tozu və ya yonqarı əlavə edilir. Kolbanın ağzı Bunzen klapanı ilə təchiz olunmuş tıxacla kip bağlanır və sink tam həll olunana qədər su hamamında qızdırılır. Məhlul soyudulur, miq-darən ölçü kolbasına keçirilir, qarışdırılır və məlum qayda ilə stan-dart permanqanat məhlulu ilə titrlənir.

Nitratların təyini

Permanqanat üsulu ilə nitratların təyini turş mühitdə onların dəmir(II) ionları ilə reduksiyasına və Fe^{2+} ionlarının artığının standart permanqanat məhlulu ilə titrlənməsinə əsaslanır:



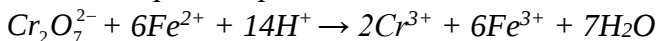
Hesablanmış miqdar natrium-nitrat ölçü kolbasına keçirilir, kolba yarıya qədər distillə edilmiş su ilə doldurulur, qarışdırılıb həll edilir və cizgiyə qədər su əlavə edilir.

Alınmış məhluldan alikvot hissə (10,15 və ya 20 ml) götürülür, üzərinə 25 ml 0,1n. dəmir(II) sulfat məhlulu, 5 ml natrium-molibdat məhlulu (nitratın reduksiyasını sürətləndirən katalizator) və 5 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Sonra kolbaya az hissələrlə neytrallaşdırıcı qarışıq (300 q $NaHCO_3$ üzərinə 100 ml 10%-li H_2SO_4 töküb, 100°S-də qurudulur) daxil edir və hər dəfə kolbanın ağzı qazaparıcı borusu olan tıxacla bağlanır. Reaksiyanın sonunda tıxac çıxarılır və kolbaya 20 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Yüksək turşuluq reaksiya müd-dətinin azaldılmasına xidmət edir. Məhlul 5 dəqiqə qızdırılır, su ilə durulaşdırılır və dəmir(II) sulfatın artığı standart permanqanat məh-lulu ilə titrlənir. Analoji qayda ilə paralel olaraq 25 ml 0,1n. $FeSO_4$ məhlulunun titrlənməsinə sərf olunan permanqanatın həcmi müəyyən edilir.

Analiz edilən nümunədə $NaNO_3$ -ın miqdarı hesablanarkən nə-zərə almaq lazımdır ki, nitratın reduksiyasına sərf olunan standart dəmir(II) sulfat məhlulunun həcmi(V), $FeSO_4$ -ın titrlənməsinə sərf edilən permanqanatın həcmi (V_1) ilə, onun artığının titrlənməsinə sərf olunan permanqanatın həcmnin (V_2) fərqi-nə bərabərdir: $V = V_1 - V_2$.

Bixromatların təyini

Permanqanat üsulu ilə bixromatların təyini onların Mor duzu $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ vasitəsilə reduksiyasına və Mor duzu artığının standart permanqanat məhlulu ilə titrlənməsinə əsaslanır:



1 litr 0,2n. Mor duzu məhlulu hazırlamaq üçün 80 q duz ölçü kolbasına keçirilir, üzərinə yarıya qədər distillə suyu və 50-60 ml qatı H_2SO_4 tökülür, qarışdırılıb həll edildikdən sonra cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və standart permanqanat məhlulu ilə titri və normal qatılığı müəyyən edilir. Mor duzu məhlulu davamsız olduğuna görə onun titri bixromatın təyini günü müəyyən edilir. Mor duzu məhlulunun qatılığı permanqanat məhlulunun qatılığından təxminən iki dəfə çox olmalıdır.

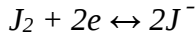
Kalium-bixromatın nümunə çəkisi 250 ml 0,1n. məhlul üçün hesablanır. Bixromat məhlulu qatı olduqda ekvivalent nöqtəsində rəngin dəyişməsinə aydın müşahidə etmək olmur.

Analiz aparmaq üçün kalium bixromatın 25 ml ilkin məhlulu büret vasitəsilə konusvari kolbaya tökülür, üzərinə 20-25 ml qatı fosfat turşusu və 25 ml Mor duzu məhlulu əlavə edilir. Mor duzu məhlulu əlavə edildikdə bixromat məhlulunun narıncı rəngi zümrüdə-yaşıl rəngə çevrilir. Mor duzu məhlulunun artığı qırmızımtıl-bənövşəyi və ya göyümtül-bənövşəyi rəng alınana qədər standart permanqanat məhlulu ilə titrlənir. Sərf olunan permanqanatın həcminə əsasən bixromatın miqdarı hesablanır.

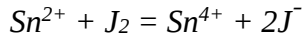
YODOMETRİYA

Yodometriya üsulunun mahiyyəti

Yodometriya – həcmi analiz üsulu olub, oksidləşdiricilərin reduksiyasına sərf olunan və ya oksidləşdiricilərin kalium-yodid məhlulu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı ayrılan yodun miqdarının təyininə əsaslanır. Yodometriya üsulunun əsas reaksiyası aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

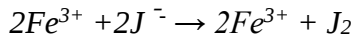


Proses dönər olduğu üçün şəraitdən asılı olaraq reaksiya həm düz, həm də əks istiqamətdə gedə bilər. $J_2/2J^-$ cütünün standart elektrod potensialı $+0,54V$ -dur və orta qüvvətli oksidləşdiricidir. Ona görə də qüvvətli reduksiyaedicilər sərbəst yodun təsiri ilə asanlıqla oksidləşirlər. Buna misal olaraq $Sn(II)$ ionlarının yodla oksidləşməsinə göstərmək olar:



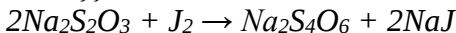
Yod məhlulu ilə titrləməklə aşağı oksidləşmə dərəcəsinə malik digər qeyri-üzvi ionları, məsələn, $As(III)$, $V(IV)$, $Hg(I)$ və s.-ni də təyin etmək mümkündür. Bu üsuldən reduksiyaedici turşuların – sulfid, sulfid, tiosulfat və s.-nin təyininə də istifadə olunur. Sərbəst yod məhlulu bir çox üzvi maddələri də oksidləşdirmək qabiliyyətinə malikdir və onların yodometrik təyininə tətbiq edilir.

Qüvvətli oksidləşdiricilər isə əksinə, yodid məhlullarından sərbəst yod ayırırlar. Bu tip qarşılıqlı təsir kalium-yodid ilə kalium permanganat və kalium bixromat, eləcə də serium(IV), vanadium(V), dəmir(III), mis(II) və s. duzları, üzvi peroksidlər və bir çox digər oksidləşdiricilər arasında baş verir. Məsələn, KJ ilə Fe^{3+} arasında baş verən



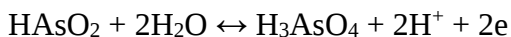
reaksiyası dəmirin yodometrik təyininin əsasını təşkil edir.

Beləliklə, $J_2 + 2e \rightarrow 2J^-$ reaksiyası həm reduksiyaedicilərin, həm də oksidləşdiricilərin təyində istifadə oluna bilər. Birinci halda titrləmə üçün yodun işçi məhlulundan, ikinci halda isə natrium tiosulfatın işçi məhlulundan istifadə edilir :



Həm reduksiyaedicilərin, həm də oksidləşdiricilərin təyində istifadə edilən reaksiya tənliklərindən göründüyü kimi, bu proseslər hidrogen ionunun iştirakı olmadan baş verir. Yodometriyada istifadə olunan hər iki əsas reaksiyanın mühitin turşuluğundan asılı olmaması bu üsulun üstün cəhətlərindən biridir. $J_2/2J^-$ cütünün oksidləşmə-reduksiya potensialının mühitin pH -ından asılı olmaması məhlulun geniş turşuluq intervalında yodometrik üsulun həyata keçirilməsinə imkan verir. Bu, ayrıca götürülmüş hər bir hal üçün oksidləşdirici və

ya reduksiyaediciinin təyini məqsədilə ən optimal turşuluğun seçilməsinə və digər oksidimetriya üsulları ilə müqayisədə yodometriyanın daha geniş sayda maddələrin təyininə tətbiq etməyə şərait yaradır. Nümunə kimi arsenin yodometrik təyininə misal göstərmək olar. Arsen(III) ionlarının oksidləşmə reaksiyası aşağıdakı tənliklə ifadə olunur :



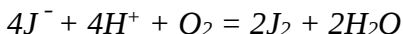
Tənlikdən göründüyü kimi, reaksiya zamanı H^+ ionları ayrılır, yəni arsen qələvi və ya zəif qələvi mühitdə daha asan oksidləşir. Belə şəraitdə arseni permanqanat və ya bixromat ilə oksidləşdirmək əlverişli olmamalıdır, çünki MnO_4^- ionlarının Mn(II) ionlarına qədər reduksiyası turş mühitdə baş verir, zəif qələvi mühitdə isə permanqanatın oksidləşdiricilik qabiliyyəti xeyli azalır . Nəticədə permanqanatla arsen arasındakı reaksiya çox yavaş və qeyri-stexiometrik getməlidir. Əslində isə, turşuluğun təsiri ilə J_2/J^- sisteminin oksidləşdirici potensialı dəyişmədiyi üçün arsenin yodometrik təyini çox asan yerinə yetirilir.

Yodometrik üsulun bu xüsusiyyəti ən müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi maddələrin təyini üçün onun geniş tətbiq edilməsinə imkan yaradır.

Yodometriyanın üstün cəhətlərindən biri ekvivalent nöqtəsinin dəqiq təyin oluna bilməsidir ki, bu da sərbəst yod üçün səciyyəvi və həssas indikator rolunu oynayan nişastanın tətbiqi ilə əlaqədardır. Nişasta məhlulu yodun ən cüzi miqdarı ilə intensiv göy rəngli adsorbsion birləşmə əmələ gətirir. Ekvivalent nöqtəsi sərbəst yodun sarı rəngi ilə də müəyyən edilə bilər. Bu halda həssaslığı artırmaq üçün yodu xloroform, karbon 4-xlorid və s. ilə üzvi fazaya ekstraksiya etmək olar.

Yodometrik üsulla maddələrin təyini zamanı yol verilən xətlərin iki əsas səbəbi vardır. Birinci səbəb yodun və yod məhlulunun uçucu olması ilə əlaqədardır.

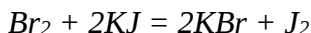
Yodun uçucu və suda pis həll olduğunu nəzərə alaraq, titrləmə zamanı qatı kalium-yodiddə həll edilmiş yod məhlulundan istifadə edilir. Xətlərin ikinci səbəbi isə kalium-yodid məhlulunun havanın oksigeni ilə oksidləşməsidir:



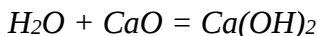
Bu reaksiyanın sürəti bir sıra amillərdən asılı olur. Neytral məhlullarda reaksiya çox yavaş gedir, lakin H^+ ionlarının yüksək qatılığı oksidləşməyə səbəb olur. Ona görə də kalium-yodidinturş məhlulunu ağzı açıq halda uzun müddət saxlamaq məqsədəuyğun deyil. Oksidləşmənin sürəti məhlul üzərinə düşən günəş şüalarının təsiri ilə də artır. Bundan başqa, mis duzları və azot oksidləri kimi bəzi maddələr kalium-yodidin oksidləşməsinə katalitik təsir göstərərək reaksiyanı sürətləndirir.

Yodometriyanın işçi məhlulları

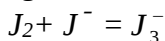
Yod məhlulu. Yoduntərkibindəadətən bir qədər su, eləcə də xlor və ya brom izləri olur. Yodu qarışıqlardan təmizləmək üçün onu bir qədər kalium-yodid və kalsium-oksidi kristalları ilə həvəngdə sürütlər. Bu zaman xlor və ya brom qarışıqları kalium-yodidlə birləşirlər:



Nəticədə sərbəst brom (və ya xlor) əvəzinə uçucu olmayan KBr (və ya KCl) əmələ gəlir. Yodun tərkibindəki su isə kalsium-oksidi birləşir:



Həvəngdə sürtülmüş narın yod tozu stəkana keçirilir və quru halda buxarlandırılaraq, içərisində soyuq su olan kristallizatorun dibinə toplanılır. Bu üsulla təmizlənmiş yod eksikatora şliflənmiş qapağı olan stəkanın içərisində saxlanılır. Yod suda pis həll olur, lakin kalium-yodidin iştirakı ilə onun həllolması xeyli artır. Bunun səbəbi poliyodid ionunun əmələ gəlməsidir:



Titrlə yod məhlulları tutqun rəngli şüşə qablarda saxlanılır.

Yodometrik titrləmə zamanı $0,025 M$ yod məhlulundan istifadə etmək daha məqsədəuyğundur. Əvvəla, nişasta ilə ekvivalent nöqtəsi dəqiq təyin edilə bilər, ikincisi isə yod kifayət qədər bahalı preparat olduğu üçün qatı məhlullardan istifadə etmək əlverişli deyil.

Dəqiq qatılığa malik yod məhlulu aşağıdakı qayda ilə hazırlanır: şliflənmiş qapağı olan stəkana yoda nisbətən üç dəfə artıq ekvi-

valent miqdarda kalium-yod tökülür və suda həll edilir. Məhlul otaq temperaturuna gəldikdən sonra (*KJ* suda həll olduqda məhlul soyuyur) stəkan analitik tərəzidə çəkilir. Sonra stəkana yodun nümunə çəkisi əlavə edilir və bu zaman yod dərhal həll olur. Məhlul olan stəkan ikinci dəfə analitik tərəzidə çəkilir. Yodun dəqiq miqdarı iki çəkinin fərqinə əsasən müəyyən edilir. Alınmış məhlul miqdarı olaraq ölçü kolbasına keçirilir və cizgiyə qədər su ilə doldurulub qarışdırılır.

Yod məhlulunu təmiz olmayan yod kristallarından da hazırlamaq olar. Lakin bu halda hazırlanmış yod məhlulunun dəqiq qatılığı standart tiosulfat məhlulu ilə müəyyən olunmalıdır.

Nişasta məhlulu. Nişasta məhlulu yod ilə intensiv göy rəngli adsorbsion birləşmə əmələ gətirir. Yod-nişasta reaksiyasının həssaslığı bir çox amillərdən asılıdır: yod ionlarının olmasından, yod məhlulunun hazırlanma və saxlanma üsullarından, temperaturdan və s. Molekulyar yod nişasta ilə rəngli birləşmə əmələ gətirmir; bunun üçün məhlulda yod ionları olmalıdır. Ona görə də bütün yodometrik analizlər artıq miqdarda götürülmüş kalium-yodidın iştirakı ilə aparılır. Temperatur artdıqda yod-nişasta reaksiyasının həssaslığı azaldığı üçün yodometrik titrləmə soyuq məhlullarda yerinə yetirilir.

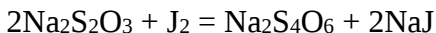
Oksidləşdiricilərin yodometrik təyini zamanı yodun nişasta ilə oksidləşməsi nəticəsində böyük xətlər ola bilər. Bu reaksiyanın yavaş sürətlə getməsinə baxmayaraq, davamlı qarşılıqlı təsir zamanı yodun bir hissəsi nişastanın təsiri ilə oksidləşərək, analizin nəticəsinə təsir göstərir. Bundan başqa, turş mühitdə nişasta tədricən hidrolizə uğrayır ki, bu da əlavə xətlərə yol açır. Bu səbəblərə görə yodun tiosulfatla titrlənməsi zamanı nişasta titrləmənin sonuna yaxın əlavə olunur.

İndikator kimi adətən, nişastanın 0,2%-li məhlulundan istifadə edilir. Bunun üçün 1q nişasta müəyyən miqdar sudaqarışdırılaraq, 500 ml qaynar suya əlavə edilir. Qarışdırılıb, soyudulduqdan sonra alınmış şəffaf məhluldan indikator kimi istifadə edilir.

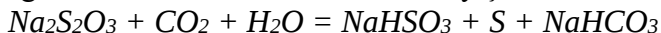
Laboratoriya işi № 1

Titrlə $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulunun hazırlanması

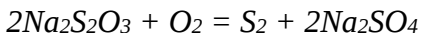
Yodla oksidləşdikdən sonra natrium tiosulfat tetrasyonata çevrilir:



Natrium tiosulfatın formulu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimidir, lakin saxlandığında kristallaşma suyunun tədricən itirilməsi nəticəsində onun həqiqi tərkibi kimyəvi formuluna uyğun gəlmir. Tiosulfat məhlulunun qatılığı da karbon-dioksiddin təsiri ilə dəyişir:



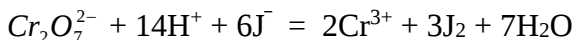
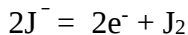
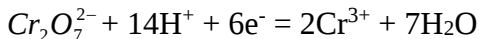
Tiosulfat məhlullarının bir xarakterik xüsusiyyəti də havanın təsiri ilə oksidləşməsidir:



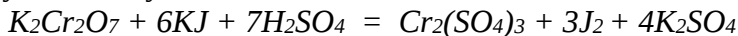
Nəhayət, tiosulfat məhlullarının qeyri-stabilliyi tiobakteriya adlandırılan mikroorqanizmlərin təsiri nəticəsində parçalanması ilə izah olunur. Belə ki, bu mikroorqanizmlər havadan tiosulfat məhluluna keçərək onun tərkibindəki kükürdü udaraq, onu sulfata çevirir.

Yuxarıda deyilənlər tiosulfat duzundan nümunə çəkisi götürərək onun dəqiq qatılıqlı məhlulunu hazırlamağı qeyri-mümkün edir. Ona görə də adətən, tiosulfatın təxmini qatılıqda məhlulu hazırlanır, sonra isə başqa bir standart məhlul vasitəsilə onun dəqiq titri və normalığı müəyyən edilir. Standart məhlul kimi ən çox kalium bixromatdan istifadə edilir. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ preparatını su məhlulundan təkrar kristallaşdırmaqla və $150-180^\circ\text{C}$ -də qurutmaqla təmiz halda almaq mümkündür. Bu duz kristallaşma suyuna malik deyil və saxlandığında tərkibini uzun müddət sabit saxlayır.

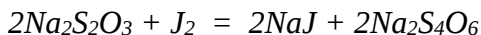
Tiosulfat məhlulunun dəqiq qatılığının kalium bixromat vasitəsilə təyini aşağıdakı reaksiyalara əsaslanır:



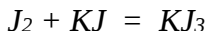
və ya molekulyar formada



Ayrılmış yod tiosulfat məhlulu ilə titrlənir:



Reaksiyada iştirak edən KJ həm ayrılan yodun həll olmasına, həm də bixromatın tam reduksiyasına sərf olunduğu üçün ekvivalent miqdara nisbətən onun 3-4 dəfə artığı götürülür. Oksidləşdiricilərin, məsələn, kalium bixromatın təyini zamanı lazım olan KJ -in miqdarını hesablayaq. Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi bir mol $K_2Cr_2O_7$ -nin tam reduksiyasına altı mol KJ tələb olunur. Reaksiya nəticəsində ayrılan üç mol yodun həll edilməsinə isə



üç mol KJ lazımdır. Beləliklə, hər mol $K_2Cr_2O_7$ doqquz mol KJ tələb edir. Əgər bixromat məhlulunun qatılığı $0,1n$ və həcmi $10ml$ götürülsə, lazım olan KJ -in miqdarı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\frac{K_2Cr_2O_7 \text{ ----- } 9KJ}{10 \cdot n \cdot E_{K_2Cr_2O_7} \text{ ----- } x} = \frac{1000}{1000}$$

İşlədilən KJ məhlulunun qatılığı bir normal olarsa, hesablanmış (x) miqdar KJ məhlulunun həcmi aşağıdakı tənəsüblə hesablanır:

$$V = \frac{1000 \cdot x}{KJ} = \frac{10 \cdot n \cdot E_{K_2Cr_2O_7} \cdot 9KJ \cdot 1000}{K_2Cr_2O_7 \cdot KJ \cdot 1000} = 3ml$$

Təcrübədə KJ -in həcmi hesablanmış miqdardan 2-3 dəfə artıq götürülür.

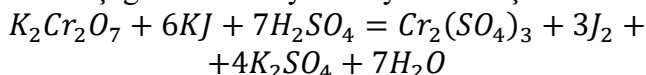
Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar:

1. Standart $K_2Cr_2O_7$ məhlulu;
2. Titri təyin olunan $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$;
3. KJ məhlulu, 1 n;
4. H_2SO_4 məhlulu, 2 n.;
5. Nişasta məhlulu, 0,2%-li;
6. Konusvari kolba (Erlenmeyer kolbası), 250 ml-lik;
7. Büret, 25 ml-lik;
8. Pipet, 10 ml-lik.

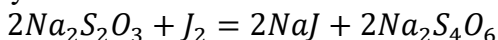
İşin gedişi. Tiosulfat məhlulunun dəqiq qatılığı aşağıdakı qayda ilə müəyyən edilir: pipet vasitəsilə 10; 15 və ya 20 ml standart $K_2Cr_2O_7$ məhlulu götürüb konusvari kolbaya tökülür və onun üzərinə 8-10 ml 1n KJ məhlulu, 10 ml 2n H_2SO_4 məhlulu əlavə edilib qarışdırılır və 1-2 dəqiqə qaranlıq yerdə saxlanılır. Reaksiya nəticəsində ayrılan yod natrium tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlul yaşıl rəngə boyananda titrləmə dayandırılır və üzərinə 3-4 ml 0,2%-li nişasta məhlulu tökülür. Bu zaman məhlul intensiv göy rəngə boyanır. Titrləmə məhlulun göy rəngi itənə və üçvalentli xromun rəngi alınana qədər davam etdirilir. Reaksiyaya sərf olunan natrium tiosulfatın həcmi qeyd edilir və analiz nəticəsi hesablanır.

Analiz nəticəsinin hesablanması.

Titrləmə aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə baş verir:



Ayrılmış yod tiosulfat məhlulu ilə titrlənir:



Tənliklərdən görüldüyü kimi, 1 mol $K_2Cr_2O_7$ 3 mol J_2 -a ekvivalentdir. Hər 1 mol J_2 -un titrlənməsinə isə 2 mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sərf olunur. Deməli, 1 mol $K_2Cr_2O_7$ 6 mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ -a ekvivalentdir:

$$1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \dots\dots\dots 6 \text{ mol } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$$

$$V_{K_2Cr_2O_7} \cdot T_{K_2Cr_2O_7} \dots\dots\dots V_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} \cdot T_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}$$

Bu tənəsübdən natrium tiosulfat məhlulunun titri hesablanır:

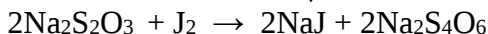
$$T_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{6 \text{ mol } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot T_{K_2Cr_2O_7}}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \cdot V_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}}$$

Laboratoriya işi № 2

Yodometriya üsulu ilə $CuSO_4$ -da $Cu(II)$ -in miqdarının təyini

Misin yodometrik təyini mis(II) ionlarının yodid ionlarına qarşı oksidləşdirici təsirinə əsaslanır. Mis duzlarının kalium yodidlə qarşılıqlı təsiri zamanı mis(II) ionları mis(I) ionlarına qədər reduksiya

olunur və nəticədə CuJ çöküntüsü ilə sərbəst yod alınır. Əmələ gələn yod isə tiosulfat məhlulu ilə titrlənir:



$$E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = +0,15V \quad \text{və} \quad E_{J_2/2J^-} = +0,54V \quad \text{olduğu üçün belə}$$

nəticəyə gəlmək olar ki, sərbəst yod mis(II) ionlarına nisbətən daha qüvvətli oksidləşdiricidir və yuxarıda göstərilən birinci reaksiya soldan-sağa deyil, sağdan-sola getməlidir. Lakin reaksiya göstərilən istiqamətdə, yəni soldan-sağa gedir və bu çətin həll olan CuJ çöküntüsünün alınması ilə izah olunur. Çöküntü alınması nəticəsində məhluldakı Cu^+ ionlarının qatılığı cüzi olur ki, bu da öz növbəsində Cu^{2+}/Cu^+ ciftinin oksidləşmə potensialının xeyli artmasına səbəb olur.

Tutaq ki, yodometrik təyin məqsədilə 0,1M mis(II) duzu məhlulunun üzərinə 0,1M qatılıqlı KJ məhlulu əlavə edilmişdir. Bu göstəricilərə əsasən çöküntü əmələ gələn zaman məhluldakı mis(I) ionlarının qatılığını hesablamaq olar. CuJ -in həllolma hasili $HH_{CuJ} = 10^{-12}$ olduğu üçün

$$[Cu^+] \cdot [J^-] = 10^{-12}$$

$$\text{və buradan } [Cu^+] = \frac{HH_{CuJ}}{[J^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11}$$

Deməli, titrləmənin əvvəlində Cu^{2+}/Cu^+ ciftinin Nernst tənliyi ilə hesablanmış oksidləşmə potensialı

$$E = 0,17 + 0,059lg \frac{10^{-1}}{10^{-11}} = 0,75v$$

olacaqdır. Hesablamalardan göründüyü kimi, Cu^{2+}/Cu^+ cütünün oksidləşmə potensialı 0,75V-a qədər artır ki, bu da mis(II) ionlarının yodid ionlarına qarşı oksidləşdiricilik xassəsi göstərməsinə səbəb olur.

Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar:

1. Analiz edilən $CuSO_4$ məhlulu;
2. Standart $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ məhlulu;
3. KJ məhlulu, 1 n;
4. H_2SO_4 məhlulu, 2 n.;
5. Nişasta məhlulu, 0,2%-li;
6. Konusvari kolba (Erlenmeyer kolbası), 250 ml-lik;

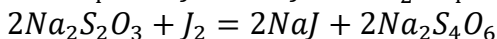
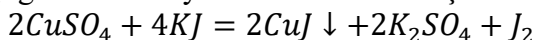
7. Büret, 25 ml-lik;

8. Pipet, 10 ml-lik.

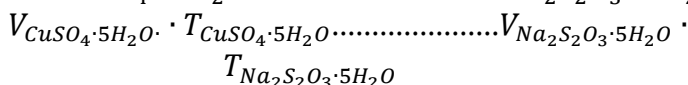
İşin gedişi. $CuSO_4$ -də Cu^{2+} ionlarının miqdarını yodometrik təyin etmək üçün pipet vasitəsilə dəqiq həcmdə götürülmüş mis(II)-sulfat məhlulu üzərinə 8 ml 1n KJ məhlulu və 5 ml 4n H_2SO_4 məhlulu töküb qarışdıraraq, 3-4 dəqiqə qaranlıq yerdə saxlanılır. Sonra məhlul standart tiosulfat məhlulu ilə açıq sarı rəng alınana qədər titrlənir. Alınmış məhlulun üzərinə 2 ml nişasta məhlulu əlavə edilir. Bu zaman məhlul göy rəngə boyanır. Daha sonra titrləmə məhlulun göy rənginin itib sarımtıl süd rənginə boyanmasına qədər davam etdirilir. Titrləməyə sərf olunan tiosulfatın işçi məhlulunun həcminə əsasən analizin nəticəsi hesablanır.

Analiz nəticəsinin hesablanması.

Titrləmə aşağıdakı reaksiya tənlikləri üzrə baş verir:



Bu tənliklərə əsasən aşağıdakı tənəsüb qurulur:



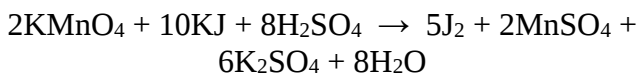
Sonuncu tənəsübdən isə mis(II) sulfat məhlulunun naməlum həcmi hesablanır:

$$V_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \frac{1 \text{ mol } CuSO_4 \cdot 5H_2O \cdot V_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} T_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}}{1 \text{ mol } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \cdot T_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}}$$

Laboratoriya işi № 3

$KMnO_4$ -ın miqdarının yodometrik təyini

Kalium-permanqanatın yodometrik təyini aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



Reaksiya nəticəsində kalium permanqanata ekvivalent miqdarda sərbəst yod ayrılır və ayrılmış yod standart tiosulfat məhlulu ilə titrlənir.

Konusvari kolbaya pipet vasitəsilə alikvot həcmdə kalium permanqanat məhlulu tökülür, onun üzərinə *8-10 ml 1n KJ* məhlulu və *20-25 ml 2n H₂SO₄* məhlulu əlavə edilir. Kolbanın ağzı bağlanır və 3-4 dəqiqə qaranlıq yerdə saxlanır. Sonra məhlulun üzərinə *100-150 ml* su əlavə edib, açıq sarı rəng alınana qədər standart natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlul üzərinə *2 ml* nişasta məhlulu əlavə edilir və bu zaman məhlul tünd göy rəngə boyanır. Titrləmə məhlul tam rəngsizləşənə qədər davam etdirilir və sərf olunan tiosulfatın həcminə əsasən analizin nəticəsi hesablanır.

Hesablama aşağıdakı tənliklərlə aparılır:

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{KMnO_4}} ;$$

$$m_{KMnO_4} = N_{KMnO_4} \cdot E_{KMnO_4} \cdot V_o$$

Reduksiyaedicilərin yodometrik təyini **Laboratoriya işi № 4**

Natrium-sulfitin miqdarının təyini

Natrium-sulfit yodla aşağıdakı tənlik üzrə reaksiyaya girir:



Göstərilən reaksiya yavaş sürətlə getdiyi üçün yod məhlulu ilə birbaşa titrləmə səhv nəticələr verir. Bu cür hallarda dəqiq nəticələr almaq üçün əks titrləmə üsulundan istifadə edilir. Bunun üçün *Na₂SO₃·7H₂O*-dan dəqiq nümunə çəkisi götürülüb, ölçü kolbasında distillə olunmuş suda həll edilir. Nümunə çəkisi elə götürülməlidir ki, alınmış məhlulun normal qatılığı yod və tiosulfat məhlullarının normal qatılıqlarına yaxın olsun.

Təyinatı aparmaq üçün konusvari kolbaya bir pipet həcmində natrium sulfit məhlulu və iki o həcmdə yod məhlulu əlavə edilir. Bir neçə dəqiqədən sonra yodun artığı standart tiosulfat məhlulu ilə titrlənir.

Hesablamalar aşağıdakı tənliklərlə aparılır:

$$N_s = \frac{N_J V_J - N_T V_T}{V_p} ; \quad m_s = \frac{N_s \cdot E_s \cdot V_K}{1000} ; \quad x = \frac{m_s \cdot 100}{m_n}$$

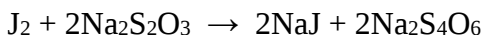
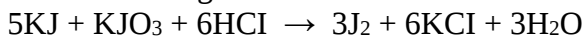
burada N_s – sulfit məhlulunun normallığı; N_J – yod məhlulunun normallığı; V_J – yod məhlulunun həcmi; N_T – tiosulfat məhlulunun normallığı; V_T –

yodun artığının titrlənməsinə sərf olunan tiosulfat məhlulunun həcmi; V_p – pipetin həcmi; m_s – Na_2SO_3 -in kütləsi; E_s – Na_2SO_3 -in ekvivalent kütləsi; V_K – ölçü kolbasının həcmi; x – Na_2SO_3 -in faizlə miqdarı və m_n – $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ -in nümunə çəkisidir.

Laboratoriya işi № 5

Turşuların yodometrik təyini

HCl-un təyini. Kalium-yodid və kalium-yodat məhlulları neytral mühitdə reaksiyaya girmirlər, lakin bu qarışığa *HCl* əlavə etdikdə yodat ionları yodid ionlarını oksidləşdirir və nəticədə sərbəst yod ayrılır. Ayrılmış yod standart tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Reaksiyalar aşağıdakı tənliklər üzrə gedir:



Ayrılmış yodun miqdarı əlavə edilən xlorid turşusunun miqdarına ekvivalent olur. Təyinatı aparmaq üçün 100 ml-lik ölçü kolbalarına 5,0; 10,0 və 15,0 ml 1n *HCl* məhlulu tökülür. Stexiometrik hesablamalara görə 100 ml 1n turşu məhluluna 0,1q kalium yodat və 1,0q kalium-yodid tələb olunur. Turşu olan ölçü kolbalarına tərkibində göstərilən miqdar yodat və yodid duzları olan məhlul əlavə edilir. Kolbadakı məhlul cizgiyə qədər distillə edilmiş su ilə doldurulur və yaxşı qarışdırılır. 5 dəqiqədən sonra hazırlanmış məhluldan pipet vasitəsilə alikvot hissə götürüb, standart tiosulfat məhlulu ilə titrlənir.

Hesablama aşağıdakı tənliklərlə aparılır:

$$N_{HCL} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{HCl}}$$

$$T_{HCL} = \frac{N_{HCL} \cdot E_{HCl}}{1000}; \quad m_{HCl} = T_{HCl} \cdot V_K$$

Laboratoriya işi № 6

Üzvi maddələrin yodometrik təyini

Yodometriyada əksər hallarda bir çox üzvi maddələrin reduksiyaedicilik xassələrindən istifadə edərək, onları sərbəst yod məhlulu ilə titrləyirlər. Bəzi hallarda isə üzvi maddələr oksidləşdirici xassə

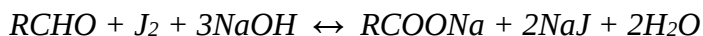
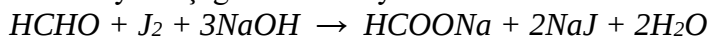
göstərir və onların təyini kalium yodid ilə reaksiyaya və ayrılan sərbəst yodun tiosulfat məhlulu ilə titrlənməsinə əsaslanır. Bu cür oksidləşdirici maddələrə, məsələn, üzvi peroksidləri misal göstərmək olar.

Üzvi maddələrin yodometrik təyininin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, jod məhlulu turş mühitdə üzvi reduksiyaedicilərlə ya reaksiyaya girmir, ya da çox yavaş sürətlə reaksiyaya girirlər. Belə hallarda yod məhlulu üzvi maddənin əsasi məhlulu üzərinə tökülür, bir qədər gözlədikdən sonra məhlul turşulaşdırılır və reaksiyaya girməyən yodun artığı standart natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Əsasi mühitdə yodun qələvi ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində hipoyodit əmələ gəlir:



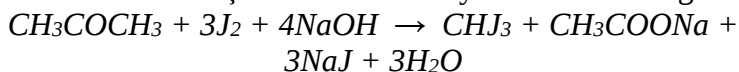
Ona görə də əsasi mühitdə natrium hipoyodit oksidləşdirici rolunu daşıyır. Lakin bu reaksiyanın stexiometriyasına təsir göstərmir, çünki məhlul turşulaşdırıldıqda hipoyoditin artığı natrium yodid təsiri ilə reduksiya olunur və sərbəst yod ayrılır.

Tərkibində aldehid və karbonil qrupu olan üzvi maddələri yodometrik üsulla təyin etmək olur. Məsələn, formaldehid və qlükozanın yodometrik təyini aşağıdakı reaksiyalara əsaslanır:

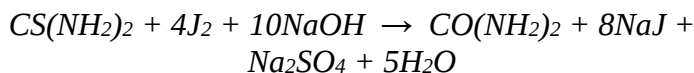


burada $\text{R-C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$ radikalını göstərir. Göründüyü kimi, reaksiya nəticəsində müvafiq turşuların, yəni qarışqa və qlükon turşularının duzları əmələ gəlir.

Asetonun oksidləşməsi nəticəsində yodoform əmələ gəlir:



Tərkibində kükürd olan bəzi üzvi maddələr də yodla oksidləşirlər. Məsələn, sidik cəvhərinin yodometrik təyini aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



XROMATOMETRİYA

Xromatometriya üsulu bixromat ionunun oksidləşdiricilik xassəsinə əsaslanır:



Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi, kalium bixromatdan istifadə edildikdə onun ekvivalent miqdarı 294,2: 6 = 49,03q olacaqdır. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarının Cr^{3+} ionlarına reduksiyası H^+ ionlarının iştirakı ilə baş verdiyindən, xromatometrik titrləməturş mühidə aparılır.

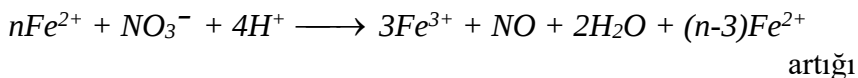
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ cütünün standart elektrod potensialı $E^0 = +1,33\text{V}$ -a bərabərdir, ona görə də permanqanatometriya üsulundan fərqli olaraq, xromatometriya üsulu xlorid turşusu mühitində də aparıla bilər.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ cütü ilə $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ cütünün standart elektrod potensialları bir-birinə çox yaxın olduğu üçün ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{v}$) xlor ionları oksidləşməyə məruz qalır. Lakin xlorid turşusunun qatılığı 2n-dan çox olduqda və məhlul qaynadıldıqda bixromat ionu xlorid ionunu Cl_2 -yə qədər oksidləşdirir.

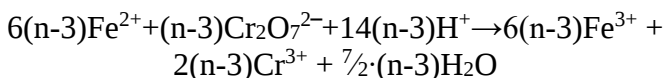
Kalium bixromat bir çox qeyri-üzvi və üzvi maddələri oksidləşdirə bilər. Bunlara misal olaraq Fe(II) , Mn(III) , Mn(IV) , V(IV) , W(III) , Mo(V) , Te(IV) , Ti(III) və s. ionlarını, eləcə də sulfid, ditionat, heksasianoferrat(II), arsenit, yodid, spirtlər, hidroxinon, qliserin və s. göstərmək olar.

Kalium-bixromatdan oksidləşdiricilərin təyini üçün də istifadə edilir. Bunlara U(VI) , V(V) , Mo(VI) , Fe(III) , Co(III) , NO_3^- , H_2O_2 və s.-nin xromatometrik təyini misal göstərmək olar. Bu üsullar təyin edilən oksidləşdiricilərin əvvəlcə aşağı oksidləşmə dərəcəsinə qədər reduksiya edilməsinə, sonra isə standart bixromat məhlulu ilə titrlənməsinə və ya oksidləşdiricilərin standart reduksiyaedici məhlulu ilə (əksər hallarda Fe^{2+} ionları ilə) reduksiyasına və reduksiyaedici artığının bixromatla titrlənməsinə əsaslanır.

Məsələn, NO_3^- ionlarını təyin etmək üçün analiz olunan məhlulə Fe(II) duzunun artıq miqdarda məhlulu əlavə edilir və alınmış qarışıq qaynadılır. Bu zaman aşağıdakı reaksiya gedir:



Sonra isə Fe^{2+} ionlarının artığı standart bixromat məhlulu ilə titrlənir:



Xromatometriyada indikator kimi adətən difenilamindən istifadə edilir. Lakin son zamanlar difenilamin əvəzinə difenilaminsulfo-turşunun natrium və ya barium duzundan daha çox istifadə olunur. Bu indikator suda daha yaxşı həll olur və ekvivalent nöqtəsində rəng dəyişikliyi daha aydın görünür. Indikator kimi xromatometriyada fenilntranil turşusu da tətbiq edilir.

Digər oksidimetriya üsulları ilə müqayisədə xromatometriya üsulu aşağıda göstərilən bir sıra müsbət xüsusiyyətlərə malikdir:

1. Kalium bixromatı asanlıqla kimyəvi təmiz halda almaq olur və onun standart məhlulu dəqiq nümunə çəkisinə əsasən hazırlanır.

2. Kalium bixromatın məhlulu çox davamlıdır. Hətta müxtəlif amillərin (temperaturun, hava tərkibindəki oksigen və karbon qazının və s.-nin) təsiri altında da onun titri uzun müddət sabit qalır.

3. Permanınatometriyadan fərqli olaraq xromatometriyada titrləməni xlorid turşusu mühitində də aparmaq olur.

4. Bixromat ionu permanınat ionuna nisbətən distillə suyuna düşən üzvi maddələrin təsiri ilə daha çətin reduksiya edir.

5. Permanınat və ya $Ce(IV)$ birləşmələri ilə titrləmə əksər hallarda yüksək temperatur tələb etdiyi halda, xromatometriyada titrləmə əsasən soyuq halda aparılır.

6. İki və üçkomponentli qarışıqları ($Fe^{II} + V^{IV}$; $Fe^{II} + Mn^{II} + V^{IV}$ və s.) bixromat məhlulu ilə diferensial təyin etmək mümkündür.

Xromatometrik üsulun əsas çatışmayan cəhətləri aşağıdakılardır:

1. Bixromatın iştirakı ilə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürəti nisbətən aşağıdır, lakin qüvvətli turş mühitdə bu reaksiyaların sürəti xeyli artır.

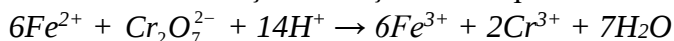
2. Ekvivalent nöqtəsində reagent artığının təsiri ilə baş verən rəng dəyişməsinə müəyyən etmək çətin olduğu üçün bixromatla titrləmə əsasən indikator iştirakı ilə aparılır.

3. Bixromat ionunun əksər reduksiyaedici ilə reaksiyası yavaş sürətlə getdiyi üçün birbaşa titrləmədən çox az istifadə olunur; əksər hallarda əks titrləmə üsulu tətbiq edilir.

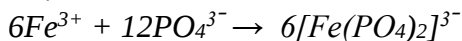
Laboratoriya işi № 7

Dəmirin(II) xromatometrik təyini.

Dəmirin(II) xromatometrik təyini onun standart bixromat məhlulu ilə birbaşa titrlənməsinə əsaslanır. Titrləmə sulfat və ya xlorid turşusu mühitində fosfat turşusunun iştirakı ilə aparılır:



Fosfat turşusu əmələ gələn Fe^{3+} ionlarını kompleks tərkibinə keçirmək və beləliklə Fe^{2+} -nin titrlənməsini asanlaşdırmaq məqsədilə tətbiq edilir:



İşin gedişi. Dəmir(II) duzunun hesablanmış nümunə çəkisi 100 ml-lik ölçü kolbasında 40ml distillə olunmuş suda həll edilir, üzərinə 40 ml 2n H_2SO_4 və ya HCl turşusu və təqribən 20 ml (cizgiyə qədər) qatı fosfat turşusu əlavə edilir. Alınan məhlul yaxşı qarışdırılır və otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra ondan 10ml alikvot hissə götürülüb konusvari kolbaya keçirilir. Konusvari kolbaya bir neçə damcı indikator məhlulu əlavə edilir və büret altına qoyularaq, standart bixromat məhlulu ilə titrlənir. Indikator kimi difenilamin-sulfoturşudan istifadə olunduqda ekvivalent nöqtəsində indikatorun yaşıl rəngi bənövşəyi-göy rəngə dəyişir. Titrləməyə sərf olunan bixromat məhlulunun həcminə əsasən analizin nəticəsi hesablanır.

Dəmir(II) duzu məhlulunun normallığı N_A , həcmi V_A , bixromat məhlulunun normallığı N_B və həcmi V_B ilə işarə olunduqda

$$N_A = \frac{N_B \cdot V_B}{V_A} \quad \text{və} \quad T_A = \frac{N_A \cdot E_A}{1000} \quad \text{olar.}$$

BROMATOMETRİYA

Oksidimetriya üsullarından biri olan bromatometriya turş mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilik xassəsi göstərən kalium-bromatın müxtəlif reduksiyaediciləri oksidləşdirməsi prosesinə əsaslanır. Reaksiya nəticəsində bromat ionu bromidə qədər reduksiya olunur:



Turş mühitdə ($[\text{H}^+] = 1\text{q-ion/l}$) $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ cütünün standart elektropotensialı $E^0 = +1,45\text{V}$ -dur

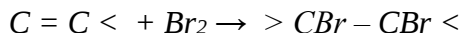
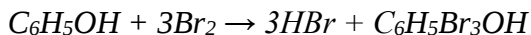
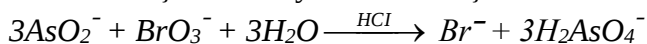
Kalium-bromatla titrləmə zamanı bromatın ekvivalent nöqtəsindən sonrakı bir əlavə damlası məhluldakı bromidlə reaksiyaya girərək sərbəst brom əmələ gətirir və bunun nəticəsində məhlul sarı rəngə boyanır:



Lakin əmələ gələn sarı rəng zəif olduğundan, ona əsasən ekvivalent nöqtəsini müəyyən etmək çətin olur. Odur ki, bromatometrik titrləmələrdə indikator kimi bromatın təsiri ilə oksidləşərək parçalanan və bu zaman rəngsizləşən üzvi boyaqlardan istifadə olunur. Bu məqsədlə adətən turşu-əsas indikatorları olan metil narıncı və metil qırmızıdan istifadə edilir.

Bromatometrik üsuldan turş mühitdə arsenin(III), stibiumun(III), talliumun(I), hidrazinin, neytral mühitdə isə qalay(II) və misin(I) təyininə istifadə olunur. Bundan əlavə bir çox üzvi və qeyri-üzvi maddələrin, o cümlədən, fenol və onun törəmələrinin, aminlərin, askorbin turşusunun, 8-oksixinolinin və onlarla çöküntü əmələ gətirən Mg^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} və digər kationların, sidik cövhərinin, merkaptanların və s.-nin təyininə bu üsul geniş tətbiq edilir. Reaksiya sürətini artırmaq üçün bəzi hallarda titrləmə $50-60^\circ\text{S}$ -də aparılır.

Bromatometriyanın geniş tətbiqi onunla izah olunur ki, bromat-bromid qarışığı yalnız oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında deyil, əvəzetmə və birləşmə reaksiyalarında da iştirak edir. Məsələn:



Bromatometriya üsulu digər həcmi analiz üsullarına nisbətən bir sıra üstünlük-lərə malikdir:

1. Bu üsuldən yalnız oksidləşdirici və reduksiyaedici lərində, doymamış üzvi maddələrin, aromatik karbohidrogenlərin və heterosiklik birləşmələrin təyininə də geniş istifadə olunur. Bundan əlavə bromatometriya suda çətin həll olan birləşmələr, məsələn, oksixinolyatlar əmələ gətirən müxtəlif ionların dolay yolla təyininə də geniş tətbiq edilir.

2. Eyni maddələrin təyininə istifadə olunan standart yod və brom məhlullarından fərqli olaraq, bromat məhlulları davamlı olub, uzun müddət qatılıqlarını sabit saxlaya bilirlər. Ona görə də bromatdan istifadə edildikdə dahadəqiq nəticələr alınır.

3. Bromat-bromid qarışığına cıvə(II) ionları daxil etdikdə $[HgBr_4]^{2-}$ kompleks ionları əmələ gəlməsi səbəbindən $2Br_2/HgBr_4^{2-}$ cütünün potensialı BrO_3^-/Br^- cütünün potensialından daha yüksək olur. Bu halda adi şəraitdə bromatla oksidləşməyən ion və birləşmələr də oksidləşirlər. Məsələn, cıvə(II) ionlarının iştirakı ilə xrom(III) asanlıqla xrom(VI)-ya qədər oksidləşir.

Bromatometrik üsulun bəzi çatışmayan cəhətləri də vardır:

1. Məhlul tərkibində və ya susuz məhlullarda titrləmə zamanı əmələ gələn su bir çox üzvi birləşmələrin təyininə mane olur.

2. Su ionlarının və elementar bromun təsiri ilə bəzi üzvi birləşmələrin bromatla oksidləşməsi hidroliz, əvəzetmə və birləşmə reaksiyaları kimi arzu edilməyən əlavə reaksiyalarla müşayiət olunur.

3. Bəzi hallarda kalium bromatın üzvi maddələrlə reaksiyaları stexiometrik nisbətlərdə getmədiyi üçün analiz nəticələrində səhvə yol verilir.

İşçi məhlul kimi bromatometriyada $0,1n$ $KBrO_3$ məhlulundan istifadə olunur. Bu məhlul təkrar kristallaşdırılmış və $150-180^\circ C$ -də qurudulmuş duzun dəqiq nümunə çəkisindən hazırlana bilər. 1 litr $0,1n$ məhlul hazırlamaq üçün $2,7835g$ duz tələb olunur. Analitik tərəzidə çəkilmiş həmin miqdarda duz miqdarı olaraq 1 litrlik ölçü kolbasına keçirilir, bir qədər suda həll edilir və cizgiyə qədər su ilə doldurulur.

Alınmış $KBrO_3$ məhlulunun dəqiq qatılığını $0,1n$ standart $Na_2S_2O_3$ məhlulu ilə titrləməklə müəyyən etmək olar. Bunun üçün $10-15ml$ $2n$ HCl və $5-7ml$ $20\%-li$ KJ məhlulları qarışığı üzərinə pipet vasitəsilə dəqiq həcmdə ($20-25ml$) $KBrO_3$ məhlulu əlavə edilir və 5 dəqiqə sonra ayrılmış yod tiosulfatla titrlənir.

Laboratoriya işi № 8

Stibiumun (III) bromatometrik təyini

Stibiumun(III) bu üsulla təyini HCl iştirakı ilə aparılır və aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



Reaksiya tənliyindən göründüyü kimi hər stibium(III) ionu 2 elektron itirir və ona görə də onun ekvivalenti

$$E_{sb} = \frac{121,75}{2} = 60,88q \text{ olar.}$$

İşin gedişi. Tərkibində $Sb(III)$ olan maddədən elə nümunə çəkisi götürülür ki, onu $250 ml$ -lik ölçü kolbasında həll etdikdə təqribən $0,1n$ məhlul alınsın. Alınmış məhluldan alikvot hissə ($25ml$) götürüb konusvari kolbaya tökülür, $100 ml$ -ə qədər durulaşdırılır, üzərinə $15 ml$ qatı HCl əlavə edilir və $\sim 70^0C$ -yə qədər qızdırılır. Məhlula $2-3$ damcı metil narıncı və ya metil qırmızı indikatoru əlavə edilib, işçi $KBrO_3$ məhlulu ilə titrlənir.

$KBrO_3$ məhlulunun normallığına əsasən onun stibioma görə titri hesablanır:

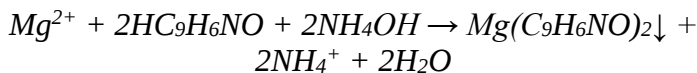
$$T_{KBrO_3/Sb} = \frac{N_{KBrO_3} \cdot 60,88}{1000}$$

Alınmış nəticəyə əsasən nümunədə (yəni $250 ml$ məhlulda) stibiumun ümumi miqdarı və faizlə miqdarı məlum qayda ilə hesablanır.

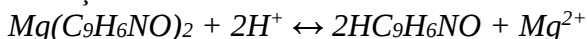
Laboratoriya işi № 9

Maqneziumun bromatometrik təyini.

Bu üsul maqneziumun oksixinolinlə çöküntü əmələ gətirməsi reaksiyasına əsaslanır:



Maqnezium-oksixinolyat çöküntüsü süzgəc vasitəsilə ayrılır, yuyulur və xlorid turşusunda həll edilir:



Ayrılmış o-oksixinolin KBr iştirakı ilə $KBrO_3$ -la titrlənir:



Reaksiya tənliklərindən görüldüyü kimi, bir atom maqnezium dörd molekul o-oksixinolinlə ekvivalentdir, hər molekul o-oksixinolin isə öz növbəsində dörd molekul bromla ekvivalentdir. Deməli maqnezium atomu səkkiz atom broma ekvivalentdir.

İşin gedişi. Tərkibindəki maqneziumun miqdarı 0,01q-dan çox olmayan 100-150 ml məhlul üzərinə 1-2q NH_4Cl və 5-10ml NH_4OH tökülür. $Mg(OH)_2$ -in amorf çöküntüsü alınarsa, məhlul üzərinə bir qədər də NH_4Cl əlavə edilir. Əldə olunmuş şəffaf məhlul 60-70°C-yə qədər qızdırılır və o-oksixinolinin spirtdəki məhlulu ilə maqnezium çökdürülür. Bu əməliyyat zamanı o-oksixinolin hissə-hissə, çöküntü üzərindəki məhlul intensiv sarı rəngə boyanana qədər əlavə olunur (intensiv sarı rəng ammonium-oksixinolatın əmələ gəldiyini göstərir).

Çöküntülü məhlul ehtiyatla qaynama dərəcəsinə qədər qızdırılır, çöküntü stəkanın dibinə yığılana qədər gözlənir, sonra isə qaynar məhlul məsaməli kağız süzgəcdən süzülür. Süzgəc kağızındakı və stəkandakı çöküntü qaynar su ilə o-oksixinolinin artığı tam kənar olunana qədər yuyulur (yuma suyu tam rəngsiz olmalıdır).

Maqnezium-oksixinolatın yuyulmuş çöküntüsü süzgəc kağızı üzərində 2n HCl məhlulunda həll edilir və çöküntülü stəkana yığılır. Çöküntü tam həll olduqdan sonra süzgəc kağızı 6-7 dəfə 2n HCl məhlulu ilə yuyulur və yuyuntu suları da həmin stəkana toplanır.

Alınmış məhlulun üzərinə 1q KBr tökülür və o həll olduqdan sonra 2-3 damcı metil narıncı və ya metil qırmızı əlavə edilib, $KBrO_3$ ilə titrlənir. Məhlul rəngsizləşdikdən sonra aydın görünən sarı rəng

alınana qədər (sarı rəng bromum əmələ gəldiyini göstərir) bromatla titrləmə davam etdirilir. Büretdə titrləməyə sərf olunan $KBrO_3$ -in həcmi qeyd edildikdən sonra məhlul üzərinə $5ml$ 10% -li KJ məhlulu tökülür və 2-3 dəqiqədən sonra ayrılmış yod standart tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Həmişə olduğu kimi, $5ml$ nişasta məhlulu titrləmənin sonuna yaxın (məhlul sarı rəng alanda) əlavə edilir.

Hesablama. Tutaq ki, titrləmə prosesində $25,8ml$ $0,1014 n$ $KBrO_3$ məhlulu əlavə edilmiş, ayrılan yodun titrlənməsinə isə $7,12ml$ $0,02082n$ $Na_2S_2O_3$ sərf olunmuşdur. Bu halda maqneziumun miqdarı müxtəlif yollarla hesablanı bilər. Məsələn, sərf olunmuş kalium bromat və natrium tiosulfatın ekvivalent miqdarlarını hesablayıb, onların fərqinə əsasən maqneziumun ekvivalent miqdarını tapmaq olar:

$$KBrO_3\text{-in ekvivalent miqdarı} = 25,8 \cdot 0,1014 = 2,6161$$

$$Na_2S_2O_3\text{-in ekvivalent miqdarı} = 7,12 \cdot 0,02082 = 0,1482$$

1 mq-ekv $KBrO_3$ 1 mq-ekv $Na_2S_2O_3$ -ə ekvivalent olduğu üçün, o-oksixinolinlə reaksiyaya $2,6161 - 0,1482 = 2,4679$ mq-ekv $KBrO_3$ sərf edilmiş və bir o qədər də maqnezium olmuşdur. Buradan, tədqiq edilən məhlulda maqneziumun miqdarı

$$x = 2,4679 \cdot E_{Mg} = 2,4679 \cdot 3,04 = 7,502mq = 0,007502 q$$

olar.

IV FƏSİL. ÇÖKDÜRMƏ ÜSULLARI

Çökdürmə üsullarının prinsipi

Çökdürmə metodu ilə işlədikdə təyin ediləcək ionu titrli məhlul vasitəsilə miqdarca həll olmayan bir birləşmə şəklində çökdürürlər və sonra sərf olunan titrli məhlulun miqdarına əsaslanaraq analiz nəticəsini hesablayırlar.

Məsələnə nəzəri yanaşdıqda deyə bilərik ki, praktiki həll olmayan hər bir çöküntü alma prosesini həcmi analiz üsuluna çevirmək olar. Həqiqətdə isə belə deyildir, çünki çökdürmə reaksiyalarının bir çox xüsusiyyətləri onların həcmi analizə tətbiq olunmalarına mane olur. Məsələn, artıq doyma, natamam çökmə, kolloid hala keçmə kimi proseslər bir çox çökdürmə reaksiyalarının həcmi analizə tətbiq olunmamasına səbəb olur.

Çox zaman çökdürmə reaksiyalarının ekvivalent nöqtəsi-ni görmək və onu dəqiq olaraq qeyd etmək mümkün olmur. Məlum olduğu kimi həcmi analizdə tətbiq olunan reaksiyalar tamamilə axıra çatmalıdır. Lakin nəzəri olaraq həll olmayan çöküntülər olmadığına görə çökdürmə reaksiyaları tamamilə axıra çatmır. Bu reaksiyaların axıra çatması üçün çox zaman çökdürücü maddə məhlulunu artıq işlətmək lazım gəlir, yəni çox zaman məhlula çöküntü ilə eyni iona malik olan bir elektrolit əlavə etmək lazım gəlir. Digər tərəfdən həcmi analizdə dəqiq, ekvivalent miqdar çökdürücü maddə tökmək lazımdır. Bunları nəzərə aldıqda həcmi analizdə yalnız praktiki həll olmayan çöküntü alınan reaksiyaları tətbiq etmək mümkündür. Deməli, həcmi analizdə tətbiq oluna bilən çökdürmə reaksiyaları azdır.

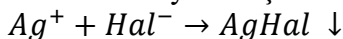
Gümüşün halogenli birləşmələrinin həllolma qabiliyyəti çox azdır. Ona görə də çökdürmə metodunun əsası gümüş ilə həll olmayan çöküntü verən anionların təyin edilməsindən ibarətdir. Odur ki, çökdürmə metodunda işlənən işçi məhlul rolunu əsasən gümüş-nitratın titrli məhlulu ifa edir.

Çökdürmə və kompleksmələgəlmə metodlarının təsnifatı

Çökdürmə və kompleksmələgəlmə metodlarını aşağıdakı kimi təsnif edirlər:

1. Argentometriya – standart məhlul kimi gümüş-nitratın tətbiqinə əsaslanan həcmi analiz üsulları. Bu metodun aşağıdakı şəkil-dəyişmə üsulları tez-tez tətbiq olunur:

a) Gey-Lüssak metodu – gümüş ionları ilə halogenid ionları arasında gedən və indikatorsuz həyata keçirilən metod.

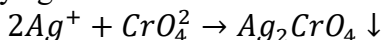


Bromidləri titrlədikdə təyin etmə aşağıdakı kimi aparılır. Tərkibində bromid ionu olan məhlula büretdən az-az hissələrlə standart $AgNO_3$ məhlulu əlavə edilir. Bu zaman kəsmiyə bənzər çöküntü alınır və məhlul bulanır. Gümüş-nitratın sonrakı hissəsini çöküntü üzərindəki məhlul bir qədər şəffaflaşdıqdan sonra əlavə edirlər. Büretdən standart məhlulun əlavə edilməsini o zaman saxlayırlar ki, $AgNO_3$ –ün sonrakı hissəsini əlavə etdikdə $AgBr$ –in yeni hissəsinin alınmasına səbəb olmur. Bu zaman titrlənən məhlul tamamilə şəffəfləşir. Buna səbəb ekvivalent nöqtəsində $AgBr$ –in tamamilə koagulyasiya etməsidir. bu üsul şəffaflaşma metodu adlanır.

Bu üsulla işləmək böyük təcrübə tələb edir. Müəyyən qədər təcrübə olduqda bu üsulla analizin dəqiq nəticələri alınır. Övvəllər çökdürmənin indikatorlu metodları işlənilib hazırlana-na kimi Gey-Lüssak metodu geniş tətbiq edilirdi. Hal-hazırda analiz praktikasında bu üsul tətbiq edilmir.

b) Mor metodu – Ag^+ ionları ilə Cl^- ionları arasında gedən reaksiyaya əsaslanır və indikator kimi kalium-xromat məhlulundan istifadə edilir. Təyinetmə aşağıdakı qaydada aparılır. Tərkibində Cl^- ionu olan məhlula büretdən damcı-damcı standart $AgNO_3$ məhlulu əlavə edilir. Bu zaman $AgCl$ çöküntüsü əmələ gəlir. $AgCl$ -in əmələ gəlməsi analiz edilən məhlulda olan Cl^- ionlarına ekvivalent miqdarda $AgNO_3$ məhlulunun əlavə edilənə qədər davam edir. Ekvivalent nöqtəsinə çatdıqdan sonra $AgNO_3$ məhlulunun əlavə edilən bir

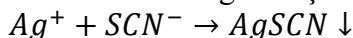
damcısı qırmızı rəngli Ag_2CrO_4 çöküntüsünün alınmasına səbəb olur və aşağıdakı reaksiya gedir



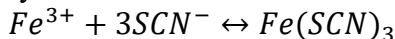
Beləliklə, Mor metodu ilə ekvivalent nöqtəsini Ag_2CrO_4 hesabına əmələ gələn qırmızı rəngə görə təyin edirlər.

c) Folqard metodu – Ag^+ ionları ilə SCN^- ionları arasında gedib indikator kimi Fe^{3+} ionlarının iştirakı ilə gedən reaksiya-ya əsaslanır.

Təyinetmə aşağıdakı kimi aparılır. Tərkibində Ag^+ ionları olan analiz edilən məhlulə büretdən damcı-damcı standart NH_4SCN məhlulu tökülür. Bu zaman az həllolan AgSCN çöküntüsü alınır.



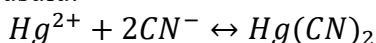
Çöküntünün əmələ gəlməsi analiz edilən məhlulda olan Ag^+ ionlarına ekvivalent olan NH_4SCN -nin əlavə edilməsi baş verənə qədər davam edəcəkdir. Ammonium-rodanid məhlulunun ekvivalent nöqtəsinə çatdıqdan sonra əlavə edilən bir damcısı qırmızı qan rənginin meydana çıxmasına səbəb olur. Bu da SCN^- ionlarının Fe^{3+} ilə qarşılıqlı təsirindən yaranır.



Beləliklə Folqard metodu ilə ekvivalent nöqtəsini qırmızı -qan rəngində olan dəmir 3-rodanidin əmələ gəlməsi ilə müəyyən edirlər.

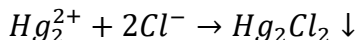
d) Fayans metodu – adsorbsiya indikatorlarının iştirakı ilə həyata keçirilən metod.

2) Merkurimetriya – ikivalentli cívənin az dissosiasiya edən HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ və s. birləşmələrinin alınmasına əsaslanan həcmi analiz üsulu.

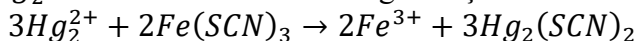


Merkurimetriyada indikator kimi natrium-nitroprussid-dən istifadə edirlər. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ikivalentli cívə ilə $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tərkibli ağ rəngli çöküntü əmələ gətirir. Difenilkarbazondan indikator kimi istifadə etdikdə isə cívə ionları ilə göy-bənövşəyi rəngli kompleks birləşmə əmələ gəlir.

3) Merkurometriya – bir valentli cívənin həllolmayan birləşmələrinin alınmasına əsaslanan həcmi analiz üsulu

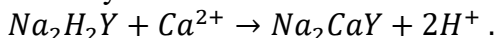


Merkurometriyada indikator kimi qırmızı-qan rəngli dəmir 3-rodanid məhlulundan istifadə edirlər. Ekvivalent nöqtəsində dəmir 3-rodanid Hg_2^{2+} ionlarının təsirindən rəng-sizləşir.



Bəzən Hg_2^{2+} ionları ilə göy rəngli çöküntü əmələgətirən difenilkarbazondan da indikator kimi istifadə edilir.

4) Kompleksonometriya – kompleksonların köməyi ilə kompleksmələgəlmə reaksiyalarına əsaslanan həcmi analiz üsulu.



Çökdürmə nəzəriyyəsinin həcmi analizə tətbiqi

Çökdürmə reaksiyalarının heç də hamısı miqdarı təyin etmələr üçün yaramır. Çökdürmə və kompleksmələgəlmə metodlarında tətbiq edilən reaksiyalar aşağıdakı tələblərə cavab verməlidirlər. Əmələ gələn çöküntülər mümkün qədər az həll olan olmalı, əmələ gələn komplekslər isə onların davamlılığını sübut edən ən az davamsızlıq sabitinə malik olmalıdırlar.

Kütlələrin təsiri qanununa əsasən müəyyən temperatur və təzyiqdə az həll olan elektrolitin doymuş məhlulunda yaranmış tarazlıqda ayrı-ayrı ionların qatılıqlarının dəyişməsinə baxmayaraq ionların qatılıqlarının vurma hasili sabit qalır və aşağıdakı formulla ifadə olunur:

$$HH_{Kta \cdot Anb} = [Kt]^a \cdot [An]^b = const$$

$HH_{Kta \cdot Anb}$ - az həllolan elektrolitin həllolma hasili;

$[Kt]$, $[An]$ – $Kta \cdot Anb$ elektrolitinin elektrolitik dissosiasiya zamanı əmələ gələn kation və anionların qatılığı.

a, b – verilmiş elektrolitin bir molu dissosiasiya etdikdə əmələ gələn ionların sayını göstərən əmsallar.

Əgər məhlulda $[Kt]^a \cdot [An]^b$ hasili $HH_{Kta \cdot Anb}$ -dən artıq olarsa onda az həll olan birləşmə çöküntü əmələ gətirir. Əgər $[Kt]^a \cdot [An]^b < HH_{Kta \cdot Anb}$ olarsa çöküntü əmələ gəlmir və ya həll olur. Çöküntülərin əmələ gəlməsi nəzəriyyəsinin əsasında bu prinsip əsas qaydalardan biridir. Buradan belə nəticə çıxır ki, $Kta \cdot Anb$ elektro-

litinin həllolması (HH_{KtaAnb}) kənar ionlardan azad olan doymuş məhlulda maksimum qiymət alır.

Kt_aAn_b birləşməsinə əmələ gətirən hər hansı ionun birinin məhlula əlavə edilməsi həllolmanı azaldır. $Kta \cdot Anb$ birləşməsi ilə eyni ionu olmayan hər hansı elektrolitin əlavə edilməsi isə həllolmanı artırır.

Çökdürmə metodlarında tətbiq olunan reaksiyalara verilən tələblər aşağıdakılardır:

1. Təyin edilən A maddəsi ilə və standart B maddəsinin məhlulları arasında gedən reaksiya elə çöküntünün alınması şəraitində aparılmalıdır ki, həllolması ən az olan birləşmə alın-sın və həllolma qabiliyyəti icazə verilən ən az həllolmadan, yə-ni 10^{-5} mol/l çox olmasın.

2. $Kt_a \cdot An_b$ tərkibli çöküntü ilə eyni iona malik olmayan elektrolitlərin əlavə edilməsi onun həllolmasını artırdığına görə reaksiya elə şəraitdə aparılmalıdır ki, analiz edilən məhlul-da iştirak edən maddələr təyin edilən maddənin titrləməsinə mane olmurlar, çökdürmə reaksiyası isə tez başa çatır və təcrü-bi sona qədər gedir.

Suda az həll olan elektrolitlərin həllolma qabiliyyətlərini hesablamaq üçün tətbiq edilən düsturlar.

Elektrolit	HH	Həllolma	Fəallıq hasili $A\Theta$	Fəallıq əmsalını nəzərə almaqla həllolma
$KtAn$	$[Kt^+][An^-]$	$\sqrt{HH_{KtAn}}$	$a_{Kt^+} \cdot a_{An^-}$	$\frac{1}{f} \sqrt{A\Theta_{KtAn}}$
Kt_2An	$[Kt^+]^2[An^-]$	$\sqrt[3]{\frac{HH_{Kt_2An}}{2^2}}$	$a_{Kt^+}^2 \cdot a_{An^-}$	$\sqrt[3]{\frac{A\Theta_{Kt_2An}}{4f^2 \cdot \frac{1}{2}f}}$
Kt_3An	$[Kt^+]^3[An^-]$	$\sqrt[4]{\frac{HH_{Kt_3An}}{3^3}}$	$a_{Kt^+}^3 \cdot a_{An^-}$	$\sqrt[4]{\frac{A\Theta_{Kt_3An}}{27f^3 \cdot \frac{1}{3}f}}$

$KtAn_2$	$[Kt^{2+}][An^-]$	$\sqrt[3]{\frac{HH_{KtAn_2}}{2^2}}$	$a_{Kt^{2+}} \cdot a_{An^-}^2$	$\sqrt[3]{\frac{A\Theta_{KtAn_2}}{4f \cdot \frac{2}{1}f^2}}$
$KtAn_3$	$[Kt^{3+}][An^-]$	$\sqrt[4]{\frac{HH_{KtAn_3}}{3^3}}$	$a_{Kt^{3+}} \cdot a_{An^-}^3$	$\sqrt[4]{\frac{A\Theta_{KtAn_3}}{27f \cdot \frac{3}{1}f^3}}$
Kt_3An_2	$[Kt^{2+}]^3[An^-]$	$\sqrt[5]{\frac{HH_{Kt_3An_2}}{3^3 \cdot 2^3}}$	$a_{Kt^{2+}}^3 \cdot a_{An^{2-}}^2$	$\sqrt[5]{\frac{A\Theta_{Kt_3An_2}}{103f^3 \cdot \frac{2}{3}f^2}}$
Kt_2An_3	$[Kt^{3+}]^2[An^-]$	$\sqrt[5]{\frac{HH_{Kt_2An_3}}{2^2 \cdot 3^3}}$	$a_{Kt^{3+}}^2 \cdot a_{An^{2-}}^2$	$\sqrt[5]{\frac{A\Theta_{Kt_2An_3}}{108f^2 \cdot \frac{3}{2}f^3}}$

Az həllolan elektrolitlərin həllolma hasillərinə görə həll olma qabiliyyətlərini hesablamaq üçün aşağıdakı ümumi for-muldan istifadə edirlər.

$$H_{KtaAnb} = \sqrt[a+b]{\frac{H_{KtaAnb}}{a^a \cdot b^b}}.$$

Çökdürmə metodunda titrləmə ayrıləri

AgCl-in çökdürülməsi. Tərkibində xlorid ionu olan məhlulu standart gümüş-nitrat məhlulu ilə titrlədikdə AgCl çöküntüsü əmələ gəlir. AgCl-in həllolma hasilini, həmçinin titrlənən məhluldakı Cl^- -nin və standart məhluldakı Ag^+ ion-larının qatılığını bildikdə titrləmənin istənilən anında $[Ag^+]$ və $[Cl^-]$ qatılıqlarının dəyişməsini asanlıqla hesablamaq olar.

Tutaq ki, 100 ml 0,1 N NaCl məhlulunu 0,1 n. $AgNO_3$ məhlulu ilə titrləmək lazımdır.

Titrləməyə qədər 0,1 N. NaCl məhlulunda tam dissosi-asiya nəticəsində Cl^- ionlarının qatılığı NaCl –in qatılığına bərabərdir

$$[Cl^-] = C_{NaCl}$$

$$Cl = -\lg C_{NaCl} = -\lg 10^{-1} = 1.$$

0,1 n. NaCl məhluluna 50; 90; 99; 99,9 ml 0,1 N AgNO₃ məhlulu əlavə etdikcə Cl⁻ ionlarının qatılığı azalacaqdır.

50 ml 0,1 n. AgNO₃ əlavə etdikdə NaCl –in 50% -i çökməmiş halda qalacaqdır, yəni [Cl⁻] qatılığı 2 dəfə azalacaqdır.

$$[Cl^-] = \frac{50}{100} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$pCl = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(\lg 10^{-2}) + \lg 5 = 2 - 0,7 = 1,3$$

90 ml 0,1N AgNO₃ əlavə etdikdə xlorid ionlarının 10%-i çökməmiş halda qalacaqdır, yəni [Cl⁻] -nin qatılığı 10 dəfə azalacaqdır.

$$[Cl^-] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

$$pCl = -\lg 10^{-2} = 2$$

Müvafiq mühakimə yürütməklə [Cl⁻] -nin qiymətini titrləmənin başqa halları üçün də hesablamaq olar.

99 ml 0,1N AgNO₃ əlavə etdikdə

$$[Cl^-] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

$$pCl = -\lg 10^{-3} = 3$$

99,9 ml 0,1N AgNO₃ məhlulu əlavə etdikdə

$$[Cl^-] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

$$pCl = -\lg 10^{-4} = 4$$

$$[Ag^+][Cl^-] = HH_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ olduğuna görə}$$

$$pAg + pCl = 10 - \lg 1,7 = 9,77 \text{ olar.}$$

Titrləmə prosesində 0,1N AgNO₃ məhlulu əlavə etdikcə aşağıdakı qiymətləri alırıq:

pCl	1,3	2	3	4
pAg	8,47	7,77	6,77	5,77
[Ag ⁺], mol/l	3,4 · 10 ⁻⁹	1,7 · 10 ⁻⁸	1,7 · 10 ⁻⁷	1,7 · 10 ⁻⁶

100 ml 0,1 n. AgNO₃ məhlulunu əlavə etdikdə ekvivalent nöqtə əldə edilir. Amma AgCl-in həllolma qabiliyyətinə görə məhlulda

gümüş-xloridin doymuş məhluluna müvafiq gələn xlorid və gümüş ionları olur. Bu halda

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{HH_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ q - ion/l}$$

$$pAg = pCl = 5 - \lg 1,303 = 4,885$$

və ya ümumi halda

$$pKt = pAn = -\frac{1}{2} \lg HH_{KtAn}$$

$AgNO_3$ –ün sonrakı əlavə edilmələri nəticəsində məhlulda Ag^+ ionlarının artığı meydana çıxır və nəticədə $AgCl$ -in həll olması azalır.

0,1 N $AgNO_3$ məhlulundan 0,1 ml artıq əlavə etdikdə

$$[Ag^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pAg = 4; pCl = 5,77; [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

1 ml 0,1 N $AgNO_3$ məhlulunun artığını tökdükdə

$$[Ag^+] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$pAg = 3; pCl = 6,77; [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

10 ml 0,1 N $AgNO_3$ məhlulunu artıq əlavə etdikdə

$$[Ag^+] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$pAg = 2; pCl = 7,77; [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Beləliklə, $AgNO_3$ -ün artığını əlavə etdikdə $AgCl$ -in həll olması xeyli və kəskin azalır. 0,1 ml 0,1 N $AgNO_3$ məhlulunu artıq əlavə etdikdə ekvivalent nöqtəsindən sonra Cl^- ionlarının qatılığı

$$[Cl^-] = [Ag^+] = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l-dən}$$

$$[Cl^-] = \frac{HH_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\frac{0,1}{100} \cdot 0,1} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l qədər,}$$

yəni

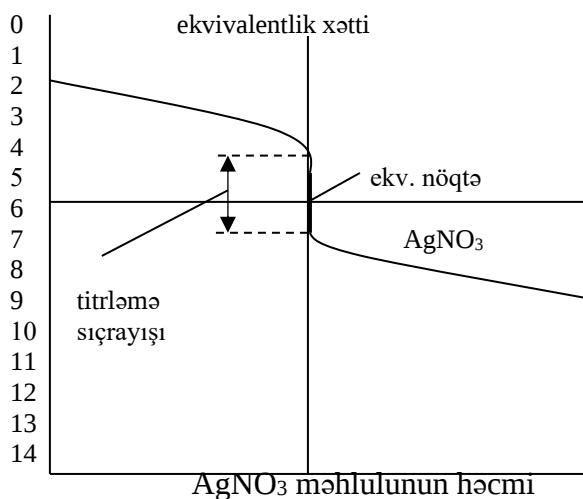
$$\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-6}} \approx 7,7 \text{ dəfə azalır.}$$

10 ml 0,1N $AgNO_3$ məhlulunun artığını əlavə etdikdə isə Cl^- -nin qatılığı 770 dəfə azalır.

$$\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-6}} \approx 770$$

Titrləmə əyrisinin qurulması

Alınmış nəticələrə əsasən NaCl məhlulunun AgNO₃ məhlulu ilə titrləmə əyrisini qurmaq olar. Koordinat sistemi qurub absis oxunda titrləmənin müxtəlif anlarında məhlulda qalmış NaCl-in faizlə miqdarını, ordinat oxunda isə əlavə olunan AgNO₃ məhlulunun artığını qeyd edirik. Əyrinin ölçülərini azaltmaq üçün və daha çox əyaniyyə nail olmaq üçün əyrinin 10% NaCl qaldığı və 10% artıq AgNO₃ əlavə edildiyi sahəsini nəzərdən keçirək. Nəticədə aşağıdakı şəkildə verilmiş çökdürmə əyrisini alırıq.



0,1 n. NaCl məhlulunun 0,1 N AgNO₃ məhlulu ilə titrləmə əyrisi

Titrləmə əyrisi ekvivalent nöqtəsinə simmetrikdir. Bu əyri titrləmə prosesinin müxtəlif anlarında pCl və pAg dəyişməsinə izləməyə imkan verir. Titrləmənin əvvəlində məhlulun pCl çox zəif dəyişilir, ekvivalent nöqtəsinin yaxınlığında isə sürətlə-sıçrayışla dəyişilir.

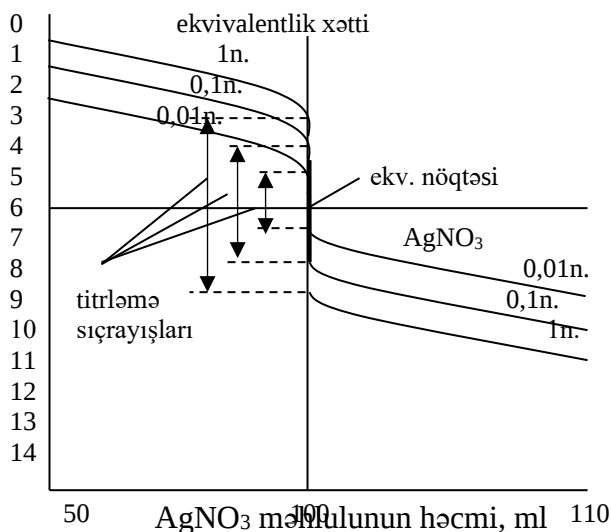
Başqa sözlə, əgər titrləmənin əvvəlində millilitrlərlə əlavə olunan dəqiq qatılıqlı AgNO_3 məhlulu məhlulun pCl –nu çox az dəyişirsə, titrləmənin sonunda ekvivalent nöqtəsinin yaxınlığında standart AgNO_3 məhlulunun bir damcısı məhlulun pCl –nu kəskin dəyişdirən, böyük məna kəsb edir.

pCl kəmiyyətinin dəyişməsi əyani sürətdə $\Delta\text{pCl}/\Delta\text{C}$ kimi ifadə olunur, ΔpCl isə Cl^- ionunun titrləmənin verilmiş nöqtə-sində artım dərəcəsini göstərir; ΔC - əlavə edilən dəqiq qatılıqlı titrli məhlulun həcmidir.

Bu nisbət 1 ml 1% -li AgNO_3 məhlulunu əlavə etdikdə Cl^- ionunu AgCl şəklində çökdürdükdə pCl -un artımıdır. Əyridən görün-düyü kimi bu nisbət maksimum qiymətini ekvivalent nöqtəsində alır.

Ekvivalent nöqtəsində $\Delta\text{pCl}/\Delta\text{C}$ kəmiyyəti nə qədər böyük olsa, sıçrayış bir o qədər böyük olur, titrləmə bir o qədər dəqiq olur.

Təcrübələrlə sübut edilmişdir ki, titrləmə zamanı titrlənən məhlulun və həmçinin standart məhlulun qatılığı yüksək olduqca titrləmə əyrisindəki sıçrayış da böyük olur. Bunu aşağıdakı qrafikdən də aydın görmək olur.



Titrlənən (NaCl) və standart (AgNO_3) məhlullarının qatılıqlarının pCl –un dəyişməsinə təsiri

Çöküntünün həll olmasının titrləmə əyrisinin xarakterinə təsiri

Çökdürmə metodu üzrə titrləmə prosesində əmələ gələn birləşmələr az həll olan maddələrə aiddirlər. Amma onların həll olmaları ilə əlaqədar olan səhvlər analizin nəticələrini təhrif edə bilirlər. Buna görə də həllolmanı nəzərə almaq lazımdır.

Əmələ gələn çöküntünün həllolma kəmiyyətinin titrləmə sıçrayışının qiymətinə təsiri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Ag NO ₃ məhlulu əlavə edilmiş- dir, ml	NaHal qalığı, %	pHal		
		Titrləmə zamanı		
		NaCl hh _{AgCl} = =1,7·10 ⁻¹⁰	NaBr hh _{AgBr} = =3,3·10 ⁻¹³	NaJ hh _{AgJ} = =8,5·10 ⁻¹⁷
0	100	1	1	1
50	50	1,3	1,3	1,3
90	10	2	2	2
99	1	3	3	3
99,9	0,1	4	4	4
100	0	4,885	6,211	8,035
100,1	0,1(AgNO ₃ art)	5,77	8,42	12,07
101	1(AgNO ₃ art)	6,77	9,42	13,07
110	10(AgNO ₃ art)	7,77	10,42	14,07

Cədvəlin nəticələrinə əsasən çökdürmə əyriləri qurulmuşdur.

Əyrilərin təhlili və cədvəldəki göstəricilərini analiz etdikdə belə bir nəticəyə gəlmək olur ki, çökdürülən birləşmənin həll olması nə qədər azdırsa titrləmə sıçrayışı bir o qədər böyükdür. Məs, 0,1 n. məhlulları titrlədikdə

$$\text{NaCl üçün titrləmə sıçrayışı} \quad 5,77 - 4 = 1,77$$

$$\text{NaBr üçün titrləmə sıçrayışı} \quad 8,42 - 4 = 4,42$$

NaJ üçün titrləmə sıçrayışı $12,07 - 4 = 8,07$

Bütün hallarda titrləmə sıçrayışı kifayət qədər böyükdür. Alınan əyrilər ekvivalent nöqtəsinə nisbətən simmetrik yerləşirlər.

Halogenidlər qarışığının titrlənməsi

Halogenidlər qarışığının (Cl^- , Br^- , J^-) standart AgNO_3 məhlulu ilə titrlədikdə əvvəlcə ən az həllolma qabiliyyətinə malik AgJ , sonra AgBr və ən nəhayətdə gümüş halogenidləri-nin nisbətən çox həll olduğu AgCl çökür. Amma AgJ –in tam çökməsi qurtarana qədər $[\text{J}^-]$ ionları xeyli azaldıqda, $[\text{Br}^-]$ isə əvvəlki qatılıqda qaldıqda $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ hasili HH_{AgBr} -ə çatır və AgBr çöküntüsü ayrılmağa başlayır. Bu onun nəticəsində baş verir ki, $[\text{J}^-]$ –in qatılığı $[\text{Br}^-]$ qatılığına nisbətən elə az qiymət alır ki, AgBr –in ayrılması üçün şərait yaranır. $[\text{J}^-]$ nə qədər az olsa və $[\text{Br}^-]$ ionlarının isə qatılığı yüksək olduqda gümüş – bromidin həllolma hasili bir o qədər tez əldə edilir və AgBr çökməyə başlayır.

Bunu halogenid məhlulları qarışığının 0,1 n. qatılıqlı qarışığının gümüş-nitratla titrlənməsi misalında nəzərdən keçirək.

Yodid ionunu çökdürmək üçün ekvivalent miqdar AgNO_3 məhlulu əlavə etdikdən sonra məhlulda qalan gümüş ionlarının miqdarını aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{J}^-] = \text{H}_{\text{AgJ}} = \sqrt{\text{HH}_{\text{AgJ}}} = \sqrt{8,7 \cdot 10^{-17}} \\ = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ q – ion/l.}$$

Qatılığı $1 \cdot 10^{-1} \text{ q-ion/l}$ olan bromid olduqda $[\text{Ag}^+] = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ q-ion/l}$ AgBr çökməsi üçün kifayətdir. AgBr həllolma hasili $3,3 \cdot 10^{-13}$ kəmiyyəti $9,2 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-1} = 9,2 \cdot 10^{-10}$ –dan xeyli azdır. Bu isə o deməkdir ki, AgBr –in çökməsi AgJ –in tam çöküb qurtarmasından xeyli əvvəl başlayır.

$[\text{Br}^-] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ q – ion/l}$ olduqda AgBr –in çökməsi üçün gümüş ionlarının qatılığı

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{HH}_{\text{AgBr}}}{10^{-1}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{10^{-1}} = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ q – ion/l olmalıdır.}$$

$[Ag^+]$ ionlarının bu qatılığı məhlulda $[J^-]$ ionlarının qatılığı aşağıdakı qiymətdə olduqda əldə edilir.

$$[J^-] = \frac{Hh_{AgJ}}{[Ag^+]} = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{3,3 \cdot 10^{-12}} \approx 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ q - ion/l}$$

Beləliklə, $J^- + Br^-$ qarışığından $AgBr$ -in ayrılması AgJ tam çöküb qurtarmamışdan əvvəl baş verir, çünki, $2,6 \cdot 10^{-5} > 9,2 \cdot 10^{-9}$.

Br^- ionunun iştirakı ilə AgJ çöküntüsü o vaxta qədər ayrılacaqdır ki, $[Br^-]/[J^-]$ olan nisbəti $AgBr$ -in və AgJ -in $AgNO_3$ məhlulunun sonrakı əlavəsi zamanı $AgBr$ və AgJ çökür, həm də bu zaman $[Br^-]/[J^-]$ nisbəti sabit qalır.

$$\frac{[Br^-]}{[J^-]} = \frac{Hh_{AgBr}}{Hh_{AgJ}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{8,5 \cdot 10^{-17}} \approx 4000$$

Yəni $[J^-]$ qatılığı $[Br^-]$ -un qatılığından 4000 dəfə az olduqda $AgBr$ çökməyə başlayır.

$[Cl^-]$ -ionunun iştirakı ilə $AgBr$ çöküntüsünün ayrılması o zaman qədər davam edəcəkdir ki, titrlənən məhlulda $[Cl^-]/[Br^-]$ nisbəti onların həllolma hasilərinin nisbətlərinə bərabər olsun.

$$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = \frac{Hh_{AgCl}}{Hh_{AgBr}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{3,3 \cdot 10^{-13}} \approx 500$$

Yəni $[Br^-]$ kəmiyyəti $[Cl^-]$ kəmiyyətindən 500 dəfə az olduqda $AgCl$ çöküntüsü ayrılmağa başlayır. Beləliklə, $AgCl$ -in çökməsi $AgBr$ -in tam çökməsindən əvvəl başlayır, daha dəqiq $[Ag^+][Cl^-]$ hasil $AgCl$ -in həllolması hasilinə bərabər olduqda başlayır.

Buradan belə bir nəticə çıxır ki, Cl^- , Br^- və J^- ionları birlikdə iştirak etdikdə onların differensial titrlənməsi mümkündür.

Çökdürmə ayrılardan çıxan ümumi nəticələr

1. Titrləmənin əvvəlində çöküntü əmələ gətirən ionları olan məhlulları bir-birinin üzərinə tökdükdə pK_t və pAn tədricən dəyişilir. pK_t və pAn titrləmənin əvvəlində az dəyişməsi onunla əlaqədardır ki, məhlulda hələ kifayət qədər çökdürüləcək ionlar qalmışdır. Titrləmə-

nin sonunda ekvivalent nöqtəsi-nin yaxınlığında pKt və pAn –un bir qiymətindən digərinə sıç-rayışla keçid müşahidə edilir.

2. Əyrinin şaquli hissəsinin hündürlüyü ilə ölçülən titrləmə sıçrayışı kəmiyyəti neytrallaşma üsulunda olduğu kimi titrləmə prosesində mühüm rol oynayır.

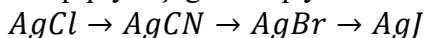
3. pKt və pAn kəmiyyətlərinin ekvivalent nöqtəsinin yaxınlığında sıçrayışla dəyişməsi $\Delta pKt/\Delta C$ və $\Delta pAn/\Delta C$ 1 ml (1%-li) standart məhlul əlavə etdikdə pKt və pAn –un artmasını göstərir. $\Delta pKt/\Delta C$ və $\Delta pAn/\Delta C$ nisbəti ekvivalent nöqtəsində nə qədər böyük olarsa titrləmə bir o qədər dəqiq sayılır.

4. Titrənən və standart məhlulların qatılıqları nə qədər çox və temperatur nə qədər az olarsa titrləmənin dəqiqliyi və titrləmə sıçrayışı bir o qədər kəskin olar.

5. KtAn tipli elektrolitlərin çökdürmə əyriləri ekvivalent nöqtəsinə simmetrik yerləşirlər. Kt₂An tipli elektrolitlərin çökdürmə əyriləri isə qeyri-simmetrikdirlər.

6. KtAn tipli elektrolitləri çökdürən zaman $\Delta pKt/\Delta C$ –nin maksimum qiyməti ekvivalent nöqtəsinə uyğun gəlir. Kt₂An tipli çöküntüləri çökdürərkən $\Delta pKt/\Delta C$ nisbəti ekvivalent nöqtəsinə çatmamış maksimum qiymət alır.

7. Çökdürülən birləşmənin həllolması nə qədər az olarsa, titrləmə bir o qədər dəqiq yerinə yetirilir. AgHal tipli binar birləşmələr üçün təyinetmənin dəqiqliyi aşağıdakı qaydada artır.



8. Eyni bir reaktivlə çökdürülə bilən ionlar qarışığını titr-ləyən zaman birinci ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında ionların qatılıqlarının dəyişməsi Hh_{KtAn_1} və $Hh_{KtAn_{II}}$ nisbəti və çökdürülən An_I və An_{II} –nin qatılıqlarının nisbəti ilə təyin edilir.

9. Yuxarıdakı düsturlardan istifadə etməklə böyük dəqiqliklə pKt və pAn hesablayıb titrləməni nə vaxt qurtarmaq lazım gəldiyini proqnozlaşdırmaq olar.

Çökdürmə metodu zamanı müşahidə olunan adsorbsiya hadisələri

Kolloid hissəciklərin adsorbsiya xassələri. Kolloid sistemlərin asılı hissəcikləri müsbət və ya mənfi yüklü olurlar. Kolloid hissəciklərin yükü onların mənfi və ya müsbət yüklü ionların adsorbsiyanı ilə əlaqədardır. Məsələn, sulfid çöküntüləri S^{2-} , SH^- ionlarını və çökdürülən kationları; gümüş hallogenidləri Ag^+ və ya Hal^- ionlarını; hidroksidlər OH^- ionlarını və çökdürülən kationları adsorbsiya edirlər.

Bir növ ionların adsorbsiyanı eyni zamanda digər ionların, onlara əks işarəli ionların cəzb olunmasına səbəb olur. Məsələn, Al^{3+} ionlarını $NaOH$ vasitəsi ilə tədricən $Al(OH)_3$ şəklində çökdürdükdə alüminium-hidroksid öz səthində su molekullarını və müsbət yüklü Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ ionlarını adsorbsiya edir. Bu zaman kolloid hissəcik müsbət yüklənir. Müsbət yüklənmiş hissəciklər anionları (məsələn, OH^- , Cl^- və s.) cəzb edirlər.

$NaOH$ –in artığını əlavə etdikcə $Al(OH)_3$ hissəcikləri hidroksid ionlarını adsorbsiya edərək mənfi yüklənirlər və alüminat ionlarını: $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$ və s. əmələ gətirirlər. Bu hissəciklər kationları məsələn, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} və s. cəzb edirlər.

Beləliklə, asılı vəziyyətdə olan kolloid hissəciyin yükü onların səthində adsorbsiya etdikləri ionların yükündən və əmələ gəlmə şəraitindən asılıdır.

Əks yüklü ionları olan məhlulda özü ilə bilavasitə birləşmiş molekulları və ionları olan kolloid hissəcik mitselları əmələ gətirir.

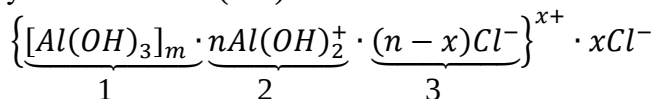
Mitsella kolloid sistemlərdə dispers faza hissəciyi olub, çoxlu min sayda atom, molekul və ionları olan mürəkkəb kompleksdir. Mitsella həmin mühitdə həll olmayan nüvədən və ionların ikiqat təbəqəsi ilə əhatə olunmuş ikiqat elektrik təbəqəsindən ibarətdir. Ionların bir təbəqəsi nüvənin səthində olub adsorbsiya təbəqəsi adlanır və ona elektrik yükü verir. Adsorbsiya təbəqəsinin tərkibinə həmçinin əks yüklü hissəciklərin bir hissəsi daxil olaraq ionların ikinci qatını əmələ gətirir. Mitsella solvat təbəqəsi ilə əhatə olunur.

Mitselları əmələ gətirən ionların yüklərinin cəmi sıfıra bərabərdir, yəni mitsella yüksüzdür.

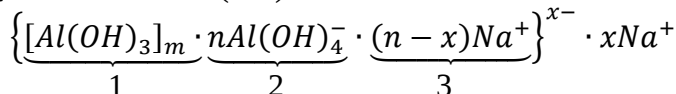
Mitsellanın formulunu təsvir edərkən onun nüvəsi kvadrat mötərizəyə alınır, nüvə və adsorbsiya təbəqəsinə aid edilən hissəsi isə fiqurla işarə olunur.

Məsələn, $Al(OH)_3$, As_2S_3 və silikat turşusunun mitsellalarının quruluşu aşağıda verilmişdir.

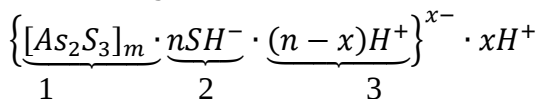
Neytral mühitdə $Al(OH)_3$ –ün mitsellası:



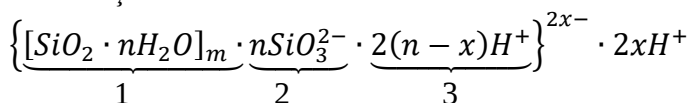
Qələvi mühitdə $Al(OH)_3$ –ün mitsellası:



Turş mühitdə As_2S_3 mitsellası:



Silikat turşusunun mitsellası:



1 – mitsellanın nüvəsi

2 – zolun müsbət və ya mənfi yükünü müəyyən edən ionlar

3 – ionların ikinci təbəqəsini əmələ gətirən əks yüklü ionlar.

Koaqulyasiya

Kolloid hissəciklər daha iri aqreqatlar əmələ gətirə bilirlər. Sistemdə baş verən fiziki-kimyəvi proseslərin təsirindən onların öz – özünə birləşmələri zəif gedir.

Böyük və ya kiçik aqreqatların əmələ gəlmə prosesi ya çöküntü halında ayrıla bilən və ya dispers mühitdə həlməşikvari səthə çıxan kütlənin - gəlin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Gəllə birlikdə həmin şəraitdə verilən çökdürücü ilə çökə bilməyən ionlar da çökürlər.

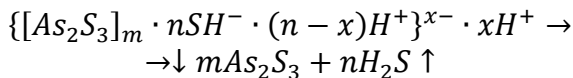
Yüklü kolloid hissəcikləri xüsusi üsullarla daha iri hissəciklərə çevirmək olar. Kolloid hissəciklərin birləşib iri hissəciklər əmələ gətirməsi prosesinə **koaqulyasiya** deyilir.

Kolloid hissəciklərin elektrik yükü və onların səthlərindən solvatasıya koaqulyasiyaya mane olur. Kolloid hissəciklərin davamlılığı məhlula elektrolit məhlulları əlavə etdikdə elektrik yükünün

neytrallaşması və solvatasıyanın azalması hesabına azalır. Kimyəvi analizdə hidrogellərin əmələ gəlməsi üçün əksər hallarda turşuların və ammonium duzlarının sulu məhlullarından istifadə edirlər. Əlavə edilən elektrolitin kation və anionunun yükü koaqulyasiyanın dərəcəsinə təsir edir. İonun yükü yüksək olduqca elektrolitin təsiri bir o qədər qüvvətli olur. Məsələn, mənfi yüklü arsen-sulfidin koaqulyasiyasına NH_4Cl məhlulu ən az, BaCl_2 güclü, AlCl_3 məhlulu isə daha qüvvətli təsir edir. Zol müsbət yüklü olduqda NH_4Cl zəif, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ isə qüvvətli təsir edir.

Beləliklə, zolların müsbət yüklü hissəciklərinə anionlar, mənfi yüklü hissəciklərinə isə kationlar koaqulyasiya edici təsir göstərirlər, həm də kationun və ya anionun yükü nə qədər çox olarsa onların koaqulyasiya edici təsiri bir o qədər böyük təsir göstərirlər. Temperaturun artması bəzi hallarda koaqulyasiyaya səbəb olur. Zolların koaqulyasiyası nəticəsində əmələ gələn gellər güclü sürətdə inkişaf edən fəza quruluşuna malikdirlər. Fəza quruluşu molekullarası qüvələrin təsirindən yaranan cazibə qüvvəsi ilə dispers fazanın ionlarını daxilə doldurmağa meyillidirlər. III qrup kationlarının hidrokسيدlərini və sulfidlərini çökdürən zaman zolların əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün məhlulda koaqulyasiyaya səbəb olan NH_4Cl əlavə edirlər.

Öz səthlərində zəif turşuların anionlarını adsorbsiya edən kolloid hissəciklər qüvvətli turşuların təsirindən nisbətən asan koaqulyasiya edirlər. Qüvvətli turşuların H^+ ionları zəif turşuların anionları ilə az dissosiasiya edən turşu molekulları əmələ gətirirlər. Bunun nəticəsində kolloid hissəciyin yükü azalır və kolloid hissəcik koaqulyasiya edir.



Bunun nəticəsi olaraq qüvvətli turşu mühitdə arsen-sulfidin, silikat turşusunun və s. zolları As_2S_3 , H_2SiO_3 və s. əmələ gətirərək tez koaqulyasiya edirlər.

Koagulyasiyanı həmçinin temperaturu artırmaqla, işığın təsirindən, elektromaqnit dalğalarının, ultra səslərin təsirindən, qarışdırmaq və çalxalamaqla da sürətləndirmək mümkündür.

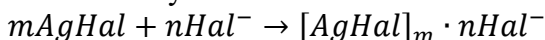
Peptidləşmə

Çöküntüləri saxladıqda və ya yuduqda və ya onlara bəzi reagentlərlə təsir etdikdə koagulyasiyaya əks olan proses baş verir. Bu proses peptizasiya adlanır. Gelin zola keçməsinə peptizasiya deyilir.

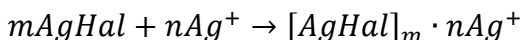
Çöküntüləri yuyan zaman müşahidə edilən peptizasiya koagulyasiya edən ionların qatılığının azalması ilə əlaqədardır. Peptizasiyanın qarşısını almaq üçün çöküntüləri su ilə yox, müvafiq elektrolit məhlulu ilə yuyurlar. Məsələn, NiS çöküntüsünü tərkibində $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ olan ammonium-xlorid məhlulu ilə yuyurlar. Bunu da nəzərə almaq lazımdır ki, eyni bir elektrolit qatılığında asılı olaraq həm stabilləşdirici, həm də koagulyasiyaedici təsir göstərə bilər.

Gümüş halogenidlərinin kolloid xassələri

Halogenid ionlarını gümüş duzlarının məhlulları ilə titrədikdə kolloid məhlullar əmələ gətirməyə çox meyilli olan gümüş halogenidləri əmələ gəlir. Halogenid ionlarının artığı olduqda, yəni ekvivalent nöqtəsinə qədər halogenidləri gümüş ionları ilə titrədikdə və ya ekvivalent nöqtəsindən sonra gümüş ionlarının halogenidlərlə titrədikdə halogenid ionlarının adsorbsiyası nəticəsində asılı halda olan AgHal hissəcikləri mənfi yük kəsb edir.

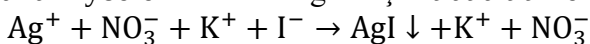


Ag^+ ionlarının artığı olduqda asılı halda olan hissəciklər müsbət yük kəsb edirlər:



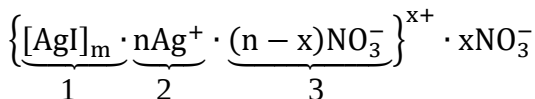
Beləliklə, asılı halda olan $[\text{AgHal}]_m \cdot n\text{Hal}^-$ və ya $[\text{AgHal}]_m \cdot n\text{Ag}^+$ hissəciklərinin yükü mitsellanın $[\text{AgHal}]_m$ nüvəsinin səthində adsorbsiya olunan ionların yükü ilə müəyyən edib artıq halda olan Hal^- və ya Ag^+ -dan asılıdır.

Mitsellanın nüvəsinin səthində olan müəyyən elektrik yükü olan adsorbsiya təbəqəsindən əlavə mitsellanın tərkibinə həm də əks yüklü ionlar daxil olub ionların ikinci təbəqəsini əmələ gətirirlər. Məsələn, kalium-yodid məhlulunu gümüş-nitratla titrədikdə

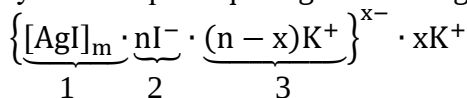


aşağıdakı tərkibli mitsella əmələ gəlir.

a) Gümüş-nitrat artıq olduqda: AgI əmələ gətirdiyi mitsellanın quruluşu:



b) Kalium-yodid artıq olduqda AgI-in əmələ gətirdiyi mitsella:

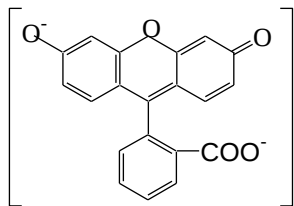
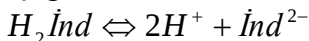


Eyni elektrik yükü olan kolloid hissəciklər bir-birini dəf edirlər. Qarşılıqlı itələmə qüvvələri qarşılıqlı cazibəyə mane olurlar. Bununla belə yüklü hissəciklər yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə malikdirlər, onlar əks yüklü ionları özlərinə çəkib az həll olan birləşmələr əmələ gətirirlər. Yüklü kolloid hissəciklərin səthinə ilk növbədə bu hissəciklərin tərkibindəki ionlarla daha az həll olan çöküntü əmələ gətirən ionlar adsorbsiya olu-nurlar. Bundan əlavə qatılığı daha çox olan ionlar adsorbsiya olunurlar. Məsələn, AgI-i çökdürərkən onunla birlikdə Br⁻, Cl⁻, SCN⁻ və s. İonlar da qoşa çökə bilirlər.

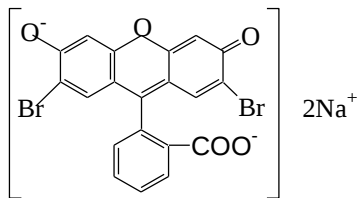
Kənar ionları olmayan halogenidləri titrləyərkən çöküntü məhlulda olan Hal⁻ ionlarını adsorbsiya edərək mənfi yüklənir. Hər iki halda titrləmənin nəticələri təhrif olunur. Buna görə də çökdürmə şəraitinə dəqiq əməl etmək lazımdır.

Adsorbsiya indikatorları

Fayans üsulu. Bu üsulda titrləmə adsorbsion indikator olan flüoressein iştirakı ilə aparılır və çöküntülərin məhluldakı ionları seçici adsorbsiya etməsinə əsaslanır. Adsorbsion indikatorlar zəif üzvi turşulardan ibarət olur və aşağıdakı kimi dissosiasiya edirlər:

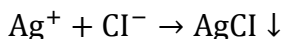


Flüoressein



Eozin

Məlumdur ki, gümüş halogenidlər kolloid xassəyə malikdir. Misal olaraq flüoressein iştirakı ilə Cl^- ionlarının $AgNO_3$ ilə titrlənməsini göstərmək olar:



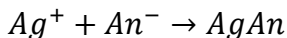
$AgCl$ çöküntüsü kolloid xassəyə malik olduğu üçün ilk növbədə məhluldakı artıq miqdarda olan eyniadlı ionu adsorbsiya edir. Titrləmənin əvvəlində məhlulda Cl^- ionlarının miqdarı çox olduğu üçün $AgCl$ tərəfindən adsorbsiya olunur və çöküntü (-) yüklə yüklənir. Ekvivalent nöqtəsində Ag^+ ionlarının doymuş məhluldakı qatılığı Cl^- ionlarının qatılığına bərabər olur. Bu zaman hər iki ion çöküntü tərəfindən eyni dərəcədə adsorbsiya olunduğu üçün onun yükü neytrallaşır və çöküntü koagulyasiya edir. Məhlul şəffaflaşır. Titrləməni davam etdirərək $AgNO_3$ -in az bir miqdarını əlavə etdikdə məhlulda Ag^+ ionlarının miqdarı artır və çöküntü tərəfindən adsorbsiya olunduğu üçün çöküntü (+) yüklə yüklənir. Bu zaman (+) yüklü çöküntü rəngli flüoressein anionunu adsorbsiya edir və çöküntü qırmızı rəng alır ki, bu da titrləmənin başa çatdığını göstərir.

Beləliklə, adsorbsion indikatorlar məhlulun deyil, (+) yüklənmiş kolloid çöküntünün rəngini dəyişir.

Fayans üsulu ilə Br^- və I^- ionları eozin iştirakı ilə titrlənilir.

Argentometriya

Həcmi analizin argentometriya metodu çökdürücü kimi standart gümüş –nitrat məhlulunun istifadəsinə əsaslanır.



Anionların təyini üçün standart məhlul kimi gümüş-nitratdan, Ag^+ -ni təyin etmək üçün tətbiq edilir. Argentometrik metodda ekvivalent nöqtəsini həm indicatorsuz, həm də indikator tətbiq etməklə təyin edirlər. Indikator kimi kalium-xromatdan istifadə edirlər.

Çökdürmə metodunda tətbiq edilən indikatorlar təyin ediləcək ionlar çöküntüyə tam keçməyənədək rənglərini dəyişdirməməlidirlər. Aydın görünür ki, bu şərtlərə elə indikatorlar cavab verməlidirlər ki, onlar titrlənən məhlulla elə rəngli çöküntülər əmələ gətirməlidirlər ki,

onların həllolma qabiliyyəti əsas çöküntünün həllolma qabiliyyətindən böyük olsun. Indikator AgNO_3 -ün çox cüzi az miqdarına həssas olmalıdır. Belə şərtlərə az və ya çox dərəcədə qələvi metalların xromatları və arsenatları cavab verirlər.

Analitik kimya praktikasında daha çox kalium-xromatdan istifadə edilir. Indikatorun tələb olunan qatılığını aşağıdakı kimi hesablayırlar.

Xloridləri AgNO_3 -ün standart məhlulu ilə titrledikdə gümüş-xromat çökməyə başlayan zaman

$$[\text{Ag}^+] = \frac{Hh_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} \quad \text{və} \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{Hh_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \quad \text{olmalıdır.}$$

Yəni

$$\frac{Hh_{\text{AgCl}}}{\sqrt{Hh_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-12}}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$[\text{Cl}^-] = \sqrt{Hh_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}}$ qiymətini yuxarıdakı bərabərlikdə yerinə qoysaq alırıq:

$$\frac{\sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

Buradan

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{1,44 \cdot 10^{-8}} \approx 1 \cdot 10^{-2} q - \text{ion/l}$$

Ekvivalent nöqtəsində $[\text{Ag}^+]$ -nin nəyə bərabər olduğunu bilməklə $[\text{CrO}_4^{2-}]$ -nin qiymətini hesablamaq olar:

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = Hh_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

Buradan

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{Hh_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2 = Hh_{\text{AgCl}} \quad \text{olduğuna görə}$$

$Hh_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ qiymətini yerinə yazsaq alırıq:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-10} q - \text{ion/l}$$

Deməli, nəzəri olaraq ekvivalent nöqtəsində gümüş-xromat çöküntüsü o zaman əmələ gələcəkdir ki, indikatorun qatılığı 0,02M bərabər olsun. Həqiqətdə isə gümüş-xromatın rəngini seçmək üçün indikatorun bir qədər artıq olması zəruridir.

Mor metodunun müəyyən çatışmazlıqları var:

1. Bu metod yalnız xloridlərin və bromidlərin təyini üçün yararlıdır. Yodidlərin və rodanidlərin təyini üçün yararsızdır. Onların titrlənməsi zamanı kolloid sistemlərin və adsorbsiyasının müşayət olunması titrlənmənin son nöqtəsini müəyyən etməyi çətinləşdirir.

2. Metod turş və qüvvətli qələvi mühitlərdə tətbiq oluna bilmir. Turş məhlullarda xromat bixromata çevrilir ki, o da Ag^+ qırmızı rəngli çöküntü əmələ gətirir, çöküntü turşularda həll olur. buna görə məhlulun pH-ı 6,5-dən az və 10-dan böyük olmamalıdır. Ammonium duzları iştirak etdikdə məhlulun pH-ı 6,5 -7,2 olmalıdır.

3. Indikator ionları ilə xromat çöküntüləri əmələ gətirən ionlar (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+}) titrləməyə mane olurlar. Bu nəticəyə müvafiq xromatların həllolmasını müqayisə etməklə gəlmək olar:

$$Hh_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l};$$

$$Hh_{\text{BaCrO}_4} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l};$$

$$Hh_{\text{PbCrO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

4. Mor metodu ilə ekvivalent nöqtəsində gümüş xromatın rəngini pərdələyən rəngli məhlulların iştirakı ilə təyin etmə aparmaq olmaz.

5. Gümüş ionları ilə az həll olan çöküntülər əmələ gətirən bir sıra ionların iştirakı ilə (S^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ və s.).

Mor metodu ilə titrləmə aparmaq olmaz.

Laboratoriya işi № 1

0,1 n. Gümüş-nitrat məhlulunun hazırlanması

0,1 n. Gümüş-nitrat məhlulunu kimyəvi təmiz AgNO_3 kristallarının hesablanmış miqdarını suda həll etməklə və ya kimyəvi təmiz gümüş nümunəsini kimyəvi təmiz nitrat turşusunda həll etməklə hazırlayırlar.

AgNO₃-ün standart məhlullarını satışda olan və tərkiblərində müəyyən qədər qarışıqları olan preparatlardan hazırladıqda onun dəqiq qatılığını kimyəvi təmiz NaCl məhlulu ilə titrləməklə müəyyən edilir. AgNO₃-ün hazırlanmış məhlulu uzun müddət saxlanıldıqda öz tərkibini dəyişdirir. Işıqın təsirindən parçalanma sürətlənir. Buna görə məhlulu tünd rəngli şüşədən hazırlanmış qabda saxlayır və qara kağıza bükürlər.

$\mathfrak{A}_{AgNO_3} = 169,875$ olduğunu nəzərə alıb 0,5 l 0,1 n. gümüş – nitrat məhlulu hazırlamaq üçün tələb olunan duzun kütləsini hesablayaq:

$$\frac{169,9 \cdot 0,1 \cdot 500}{1000} = 8,495 \text{ q } AgNO_3$$

Texniki tərəzidə əvvəlcədən kütləsi müəyyən olunmuş büksdə hesablanmış miqdar gümüş-nitrat çəkilir, götürülmüş nümunəni ehtiyatla qıf vasitəsilə həcmi 1 l olan və tünd şüşədən hazırlanmış qaba keçirilir, ora ölçü silindri ilə müəyyən qədər distillə suyu tökülür, suyun bir hissəsi ilə büks və qıf yaxalanır. Qabdakı məhlul diqqətlə qarışdırılır, sonra onun titrini təyin etməyə başlayırlar.

Laboratoriya işi № 2

0,1 n. AgNO₃ məhlulunun titrinin natrium –xloriddən götürülmüş dəqiq nümunə çəkisinə görə təyini

Standart natrium-xlorid məhlulunu hesablanmış miqdar kimyəvi təmiz NaCl-i analitiki tərəzidə çəkib dəqiq həcmdə həll etməklə hazırlayırlar.

Gümüş-nitratın titrini təyin etməmişdən əvvəl NaCl qurudulur, əvvəlcədən texniki tərəzidə çəkilmiş nümunəni analitik tərəzidə çəkir və həcmi dəqiq məlum olan ölçü kolbasında həll edirlər. AgNO₃ məhlulunun NaCl ilə dəqiq titri müxtəlif üsullarla həyata keçirilə bilər.

Ayrı-ayrı nümunə çəkisinə görə titrin təyini. Titrləməyə 25 ml-dən artıq məhlulun sərf olunmaması üçün aşağıdakı götürmək lazımdır:

$$a_{NaCl} = \frac{58,448 \cdot 0,1 \cdot V}{1000} qr$$

V – titrantın həcmi.

58,448 – NaCl-in qram-ekvivalenti.

Qurudulmuş natrium-xloridi büksə tökür, duzun hesablanmış miqdarını əvvəlcə texniki tərəzidə, sonra isə analitik tərəzidə çəkirlər. Çəkilmiş miqdar NaCl-i ehtiyatla konusvari kolbaya boşaldır, büksü 20 - 25 ml distillə suyu ilə yuyurlar.

Gümüş-nitrat məhlulunun NaCl -ə görə titri birbaşa titrləməklə kalium-xromatın iştirakı ilə həyata keçirilir.

Bunun üçün hazırlanmış AgNO₃ məhlulu büretə tökülür. Qabaqcadan büret həmin məhlulla yaxalanmalıdır. Konusvari kolbada olan və az miqdar suda həll edilmiş NaCl məhluluna 1-2 ml 0,02 M kalium-xromat əlavə edir və intensiv qarışdırmaqla AgNO₃ məhlulu ilə titrləyirlər. Titrləmə solmayan qırmızı rəng alınana kimi davam etdirilir və sonra məlum qayda ilə məhlulun titrini hesablayırlar.

Laboratoriya işi № 3 **Pipetləmə metodu ilə titrin təyini**

0,5 l 0,1 n. NaCl məhlulu hazırlamaq üçün

$$a_{NaCl} = \frac{58,443 \cdot 0,1}{2} = 2,922 qr$$

lazımdır.

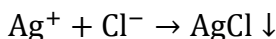
Hesablanmış miqdar natrium-xloridi əvvəlcə texniki, sonra isə analitik tərəzidə büksdə çəkirlər. Nümunəni ehtiyatla qıf vasitəsilə ölçü kolbasına keçirir, qıfdan və büksdən NaCl-i su ilə yuyub əvvəlcə az miqdar suda həll edir, sonra isə kolbanı cizgiyə qədər su ilə doldururlar, ağzını möhkəm bağlayıb dəqiq qarışdırırlar.

Titrləmək üçün ölçü kolbasından 25 ml məhlul götürür-lər, həcmi 250 ml olan konusvari kolbaya keçirir, üzərinə 1-2 ml K₂CrO₄ məhlulu tökür, fasiləsiz qarışdırmaqla tələsmədən büretdəki AgNO₃ məhlulu ilə titrləyirlər. Titrləmə solmayan qırmızı rəng alınana kimi davam etdirilir. Titrləməni - təyinetməni son üç titrləmənin nəticəsi-

nin 0,05 ml-dən artıq olmadığı ana qədər davam etdirirlər. Sonra AgNO_3 məhlulunun dəqiq qatılığını hesablayırlar.

Texniki natrium-xloriddə Mor metodu ilə xlorid ionunun təyini

Həll olan xloridlərdə xlorid ionunun təyini analiz edilən maddənin nümunəsinin və ya onun məhlulunun standart gümüş-nitrat məhlulu ilə kalium-xromatin iştirakı ilə birbaşa titrləməsinə əsaslanır.

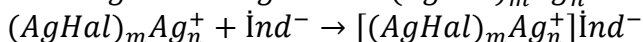
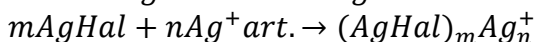
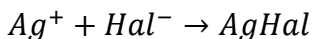


Natrium-xloridin hesablanmış nümunəsini və ya məhlulunu ölçü kolbasına keçirib su ilə cizgiyə qədər durulaşdırırlar. Alınmış məhlulun 25 ml-ni pipetlə götürüb konusvari kolbaya keçirir və K_2CrO_4 –ün iştirakı ilə titrləyirlər.

Əgər quru nümunə analiz edirsə alınmış nəticələrə əsasən NaCl -in və ya Cl^- ionunun miqdarı hesablanır. Əgər analiz üçün məhlul verilmişdirsə onda NaCl –in və ya Cl^- ionunun miqdarını sərf olunmuş AgNO_3 məhlulunun həcminə görə hesablayırlar.

Fayans üsulu ilə xloridlərin təyini

Fayans üsulu adsorbsiya inikatorlarının iştirakı ilə halogenidlərin AgNO_3 –ün standart məhlulu ilə titrlənməsinə əsaslanır.



Flüoressinin iştirakı ilə xloridlərin titrlənməsi neytral mühitdə həyata keçirilir. Hidrogen ionlarının yüksək qatılığında turşu xassəli flüoressin (Hİnd) zəif dissosiasiya edir. Buna görə də İnd^- anionlarının qatılığı çox az olur. Qələvi məhlulunda isə Ag_2O çökür. Bir qədər turş mühitdə isə titrləməni adətən başqa indikatorların – dixlorflüoressin və eozinin iştirakı ilə aparırlar. Titrləmənin turş mühitdə aparılması neytral mühitdəki titrləmədən xeyli fərqlənir. Çünki bu zaman titrləməni hidrolizə meyilli bir sıra kationların iştirakı ilə aparılmasına imkan yaranır.

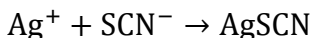
Hesablanmış miqdar natrium-xlorid nümunəsini ölçü kolbasına keçirib az miqdar suda həll edirlər. Nümunə həll olduqdan sonra kol-

banı cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırıb dəqiq qarışdırırlar. Xloridləri təyin etmək üçün məhlulun 25 ml-i konusvarı kolbaya keçirilir, üzərinə 5 damcı flüoressein məhlulu əlavə edib fasiləsiz qarışdırmaqla standart AgNO_3 məhlulu ilə titrləyirlər.

AgNO_3 məhlulunu damcı-damcı əlavə etdikdə titrlənən qarışıq bulanır. Ekvivalent nöqtəsinin yaxınlığında kolloid AgCl -in qismən koagulyasiya etdiyi müşahidə edilir. Bu zaman titrləməni daha diqqətli və ehtiyatla aparırlar. Qüvvətli qarışdırmaqla titrləməni ağ rəngli AgCl -in qırmızı rəng aldığı ana qədər davam etdirirlər. Titrləməni üç dəfə təkrar edib orta nəticəyə görə analiz nəticəsini hesablayırlar.

Rodanometriya

Həcmi analizin rodanometrik metodu (**Folqard metodu**) çökürücü kimi tərkibində SCN^- ionları olan titri məlum məhlulun tətbiqinə əsaslanır.



Bu metodda standart məhlullar kimi Ag^+ ionlarını təyin etmək üçün ammonium-rodanid, halogenidləri təyin etmək üçün isə gümüş-nitrat və ammonium-rodanid məhlullarından istifadə edirlər.

Halogenidləri və gümüşü gümüş ərintilərində təyin etmək üçün rodanometrik metoddan istifadə edirlər. Rodanometriyada ekvivalent nöqtəsinə təyin etmək üçün indikator kimi dəmir-ammonium zəyinin doymuş məhlulundan istifadə edirlər. Mor metodundan fərqli olaraq Folqard metodu müəyyən üstünlüklərə malikdir. Bunlar aşağıdakılardır:

1. Rodanometrik metod xloridləri, bromidləri, yodidləri, rodanidləri və Ag^+ -i təyin etmək üçün yararlıdır.

2. AgSCN çöküntüsü turşularda həll olmadığına görə titrləməni turş mühitdə aparmaq mümkündür. Metodun bu xüsusiyyəti turşularda həll edilən və halogenidləri miqdarən təyin etmək üçün qüvvətli turş mühitdə həll olmayan çöküntülər əmələ gətirən gümüş ərintilərinin analizi üçün çox yararlıdır. Çünki həmin mühitdə halogenidləri Mor metodu və adsorbsiya indikatorlarının iştirakı ilə təyin etmək mümkün olmur.

3. Mor metodunda mane olan bir sıra ionlar (Ba^{2+} , Pb^{2+} və s.) Folqard metodunda mane olmurlar.

Laboratoriya işi № 6
0,1 n ammonium-rodanid məhlulunun
hazırlanması

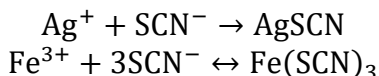
NH₄SCN hiqroskopik olduğu üçün nümunə çəkisi götürməklə onun dəqiq qatılıqlı məhlulunu hazırlamaq olmaz. Buna görə də əvvəlcə tələb olunan qatılıqlı məhlul hazırlanır, sonra isə onun titri dəqiq qatılıqlı AgNO₃ məhlulu ilə müəyyən edilir.

1/ 0,1 n ammonium-rodanid məhlulu hazırlamaq üçün aşağıdakı qədər nümunə götürmək lazımdır:

$$n. \zeta_{NH_4SCN} = 76,120 \cdot 0,1 = 7,612q$$

Texniki tərəzidə hesablanmış miqdar ammonium-rodanid çəkilir, sonra onu ehtiyatla qıf vasitəsilə həcmi 1 litr olan şüşə qaba keçirir və oraya hesablanmış miqdar distillə suyu ölçülüb tökülür. Qabdakı məhlulu dəqiq qarışdırıb sonra alınmış məhlulun titrini dəqiq qatılıqlı standart AgNO₃ məhlulu ilə təyin edirlər.

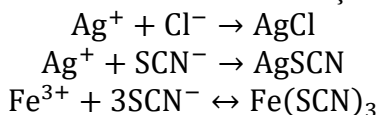
Ammonium-rodanid məhlulunun gümüş-nitratla titri indikator kimi dəmir ammonium zəyindən Fe₂(SO₄)₃·(NH₄)₂SO₄·24H₂O istifadə etməklə təyin edilir. Bu duz üç valentli dəmir duzlarından hidrolizə ən az meyilli duzdur. Bu zaman aşağıdakı reaksiyalar gedir.



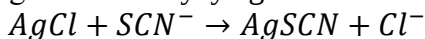
Büret ammonium-rodanid məhlulu ilə doldurulur. Konusvari kolbaya dəqiq qatılıqlı titrli AgNO₃ məhlulundan dəqiq həcm (25 ml) keçirilir, üzərinə 2 damcı qatı nitrat turşusu və indikatorun 1 ml doymuş məhlulunu əlavə edirlər. Titrleməni intensiv qarışdırmaqla həyata keçirirlər. Titrənən dəqiq qatılıqlı AgNO₃ məhluluna standart NH₄SCN məhlulu əlavə etdikdə damcı düşən yerdə qırmızı rəng əmələ gəlir, qarışığı qarışdırdıqda isə yox olur. Ekvivalent nöqtəsinə yaxınlaşanda məhlulun rəngi narıncı-qırmızı rəngə keçir. Ekvivalent nöqtəsində məhlul qəhvəyi-qırmızı rəngə boyanır. Burada titrləməni saxlayıb analiz nəticəsini hesablamağa başlayırlar.

Laboratoriya işi № 7
Həll olan xloridlərdə Folqard metodu ilə
xlorid ionunun təyini.

Folqard metodu ilə xlorid ionunun təyini geriyə titrləmə üsulu ilə həyata keçirilir. Xlorid ionlarını əvvəlcə dəqiq qatılıqlı AgNO_3 məhlulunun artıq götürülmüş, müəyyən həcmi ilə çökdürülür. Sonra xloridlərlə reaksiyaya girməyən AgNO_3 -ün artığını NH_4SCN -in dəqiq qatılıqlı standart məhlulu ilə indi-kator kimi dəmir ammonium zəyinin iştirakı ilə titrləyirlər. İki titrləmənin nəticələrinə əsasən xlorid ionlarını çökdürməyə sərf olunmuş AgNO_3 məhlulunun dəqiq həcmi müəyyən edirlər. Bu zaman ardıcıl üç reaksiya gedir:



Amma Ag^+ ammonium-rodanidlə tam titrlənən zaman rodanid ionlarının artığı AgCl ilə reaksiyaya girəcəkdir.



Gümüş-rodanid gümüş-xloridə nisbətən daha az həll olduğundan ($Hh_{\text{AgSCN}} = 1 \cdot 10^{-12}$, $Hh_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$) həmin tarazlıq soldan-sağa yönəlir. Tarazlıq halında

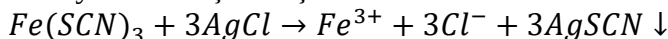
$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{Hh_{\text{AgCl}}}{Hh_{\text{AgSCN}}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-12}} = 170$$

olur. Yəni $[\text{SCN}^-]$ -nin qatılığının $[\text{Cl}^-]$ -nin qatılığından 170 dəfə az olduqda tarazlıq baş verir. Tarazlıq halında:

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{Hh_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ q} - \text{ion/l}$$

olur.

Buradan görünür ki, tarazlıq artıq olan bütün SCN^- ion-larının AgCl -lə iqiqat mübadilə reaksiyasına daxil olduğdan sonra baş verir. Buna görə titrləmənin son nöqtəsini aşağıda göstərilmiş reaksiya tənliyi üzrə təyin etmək çətinləşir.



Bu reaksiyanın qarşısını almaq üçün müxtəlif üsullardan istifadə edirlər. Ən effektiv üsul süzməklə AgCl çöküntüsünü ayırmaqdır. Bu zaman Cl^- ionlarını AgNO_3 -ün artığı ilə çökdürür, məhlulu kolbanın cizgisinə qədər durulaşdırır, 5 -10 dəqiqə qarışdırılır və quru süzgəcdən istifadə etməklə hissələrə bölürlər. Süzüntünün ilk hissəsini atır, qalan hissəsini (25 ml) ammonium-rodanidlə titrləyirlər.

Folqard üsulu ilə analiz aparmaq üçün 250 ml 0,1 n NaCl məhlulu hazırlayırlar. Nümunə çəkisini aşağıdakı kimi hesablayırlar:

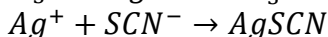
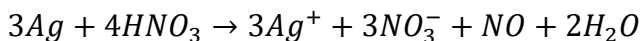
$$n. \text{ ç.} = \frac{58,443 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 1,4612 \text{ q NaCl}$$

Hesablanmış miqdar nümunəni götürdükdən sonra onu ehtiyatla və dəqiq ölçü kolbasına keçirir, büksü və qıfı distillə suyu ilə yuyub kolbaya keçirirlər. Əvvəlcə nümunə az həcm suda həll edilir, sonra cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılıb qarışdırılır. AgNO_3 -ün və ammonium rodanidin titrli məhlullarını ayrı-ayrı büretlərə doldururlar. Ölçü kolbasından pipet vasitəsilə NaCl məhlulundan konusvarı kolbaya keçirib üzərinə 2 damcı qatı nitrat turşusu, 1 ml indikator məhlulu və dəqiq ölçülmüş və artıqlaması ilə götürülmüş (50 ml) AgNO_3 məhlulu əlavə edirlər. Sonra alınmış qarışığı qırmızı rəng alınana qədər titrli ammonium-rodanid məhlulu ilə titrləyirlər. Titrleməni son üç təcrübənin nəticələrinin bir-birindən $\pm 0,05$ ml alınncaya qədər davam etdirirlər. Müəyyən qədər vərdiş olduqda təyinetmə az vaxt aparır və kifayət qədər dəqiq nəticələr verir.

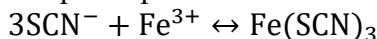
Laboratoriya işi № 8

Ərintilərdə gümüşün təyini

Metod gümüş ərintisini nitrat turşusunda həll edib alınmış məhlulu 0,1 n. ammonium-rodanid məhlulu ilə dəmir-ammonium zəyinin indikator kimi istifadə etdikdə titrlənməsinə əsaslanır.



SCN^- ionları artıq olduqda



Hesablanmış miqdar ərinti (1-2 qr) əvvəlcə texniki, sonra isə analitik tərəzidə saat şüşəsində çəkildikdən sonra farfor qaba qoyulur və 5 ml durulaşdırılmış nitrat turşusunda həll edilir. Həll etmə zamanı farfor qab saat şüşəsi ilə örtülür. Həllolma qızdırılma şəraitində sorucu şkafda aparılır. Ərinti həll edildikdən sonra qabdakı məhlul azot oksidləri tam uçana qədər buxarlandırılır, qabı soyudub üzərinə 20 ml distillə edilmiş su tökülür və həcmi 250 ml olan ölçü kolbasına

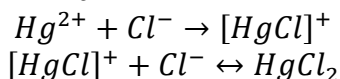
süzülür. Sonra kolba cizgisinə qədər su ilə durulaşdırılır və qarışdırılır.

Nəzərə almaq lazımdır ki, azotun reduksiya məhsullarının iştirakı ilə titrləmə apardıqda səhv nəticələr alınır. Bunun səbəbi SCN^- -nin oksidləşməsi nəticəsində HNO_2 ilə NH_4SCN -nin rəngli məhsullarının alınmasıdır. Buna görə azot oksidləri tam kənar edilməlidirlər.

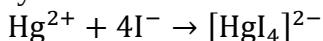
Titrləmə üçün ölçü kolbasından pipet vasitəsilə müəyyən həcm məhlul götürüb konusvari kolbaya keçirir, üzərinə 1 ml indikator məhlulu əlavə edir və ammonium-rodanidlə itməyən qırmızı rəng alına kimi davam etdirilir. Üç uyğun nəticələr aldıqdan sonra titrləməni bitmiş hesab edirlər.

Merkurimetriya

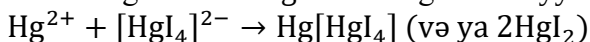
Həcmi analizin merkurimetriya metodu titrli məhlul kimi ikivalentli civə duzlarının tətbiqinə əsaslanır. Hg^{2+} ionlarının xloridlərlə, bromidlərlə, sianidlərlə və rodanidlərlə qarşılıqlı təsiri zamanı az dissosiasiya edən birləşmələr alınır.



Ekvivalent nöqtəsi əldə edildikdən sonra, halogenid ionlarının hamısı Hg^{2+} reaksiyaya girdikdən sonra titrlənən məhlulda Hg^{2+} ionlarının artığı əmələ gəlir ki, onları da müvafiq indikatorlarla aşkar edirlər. Yodidləri titrləyən zaman davamlı kompleks əmələ gəlir.



Bu zaman titrləmənin son nöqtəsini qırmızı rəngli civə 2 –yodid qırmızı bulanlığının əmələ gəlməsinə görə müəyyən edirlər.



Halogenidlərin, sianidlərin və rodanidlərin təyini üçün civə 2-nitratın və ya civə 2-perxloratın standart məhlullarından istifadə edirlər. Civənin yaxşı dissosiasiya edən duzlarının təyini üçün isə ammonium-rodaniddən istifadə edirlər.

Merkurimetriyada indikatorlar kimi Hg^{2+} ilə rəngsiz çöküntü əmələ gətirən natrium-nitroprussid, göy rəngli çöküntü əmələ gətirən difenilkarbazon, qırmızı rəngli daxili kompleks birləşmə əmələ gətirən β -nitroza α -naftoldan istifadə edirlər. **İ. S. Mustafin, O. V. Sivanova 1964–cü ildə** bu məqsədlə nitrozooksini göy antraxinon turşusu ilə qarışıqdan istifadə etməyi təklif etmişlər. Belə indikator məhlu-

lunu müəlliflər hidron III adlandırmışlar. Halogenlərin təsirindən yaşıl rəngə, Hg^{2+} -nin artığından isə qırmızı rəngə boyanır. Bu indikator $2,5 \cdot 10^{-3}$ n. Hg^{2+} ionlarını və 0,03 mq xloridləri 10 ml məhlulda təyin etməyə imkan verir.

Merkurimetrik metodun aşağıdakı üstünlükləri onun argentometrik metoddan daha geniş tətbiq olunmasına səbəbdir:

1. Merkurimetrik metod turş mühitdə anionları birbaşa təyin etməyə imkan verir.

2. Bu üsul təkcə halogenidləri, sianidləri və rodanidləri yox, Hg^{2+} ionlarını da təyin etməyə imkan verir.

3. Mor və Folqard metodunda maneçilik edən bir sıra ionlar civə 2- nitrat və ya civə 2-perxlorat məhlulları ilə titrlədikdə mane olmur.

4. Civə duzları gümüş duzlarına nisbətən asan tapırlar və asan regenerasiya olunurlar.

Amma civə duzlarının tətbiqinə əsaslanan merkurimetrik metod çox mühüm çatışmayan cəhəti də vardır: civə duzları zəhərli, onlarla işləmək böyük diqqət tələb edir və təhlükəsizlik qaydalarına əməl etməyi tələb edir.

Laboratoriya işi № 9

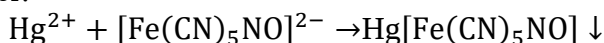
0,1 n civə(II)-nitrat məhlulunun hazırlanması və titrinin təyini

$Hg(NO_3)_2$ hiqroskopik olduğuna görə dəqiq nümunə çəkisinə görə standart məhlul hazırlamaq mümkün olmur. Adətən, əvvəlcə təxmini qatılıqlı məhlul hazırlanır, sonra onun titrini 0,1 n NaCl məhlulu ilə təyin edirlər. Çəkisi məlum olan büksdə əvvəlcə texniki tərəzidə 17 q $Hg(NO_3)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ çəkib qıf vasitəsilə şüşə qaba keçirirlər. İkivalentli civə duzları suda zəif həll olurlar, buna görə həmin qaba 20 ml 6 n. HNO_3 əlavə edirlər. Nümunə həll olduğdan sonra qabı su ilə doldurub diqqətlə qarışdırırlar və sonra çıxarışa aid maddə məhlulu ilə onun titrini təyin edirlər.

Hg^{2+} ionları ilə az dissosiasiya edən birləşmələr əmələ gətirən xloridlər, rodanidlər və s. maddələr çıxarışa aid maddə kimi istifadə oluna bilirlər. Artıq biz natrium-xloridin və ammonium-rodanid məhlullarının hazırlanma qaydalarını bilirik.

Natrium-xloridlə titrin təyini. Natrium-xloridə görə civə(II) - nitrat məhlulunun titri indikator kimi natrium-nitroprussid və ya difenilkarbazondan istifadə edildikdə birbaşa təyin edilə bilər.

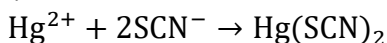
Bunun üçün natrium-xloridin dəqiq qatılıqlı məhlulundan pipet vasitəsilə müəyyən həcm götürüb 0,3 ml 10%-li natrium-nitroprussid əlavə edib $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu ilə titrləyirlər. Titrleməni civə-nitroprussiddən ibarət keçməyən bulantının alınmasına qədər davam etdirirlər.



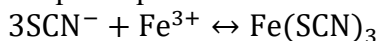
Əgər titrlənmə difenilkarbazonun iştirakı ilə aparılırsa titrləməni məhlulda solmayan göy rəng alınana qədər davam etdirirlər.

Ammonium-rodanidə görə titrin təyini. Bu üsulla $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulunun titrini 2 yolla müəyyən etmək olar.

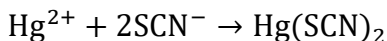
a) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulunun titrini təyin etmək üçün pipet vasitəsilə müəyyən həcm məhlul konusvari kolbaya keçirilir, üzərinə 5 ml Fe(III)-ün duru məhlulu əlavə edir və NH_4SCN məhlulu ilə titrləyirlər. Titrleməni dəmir(III)-rodanidin qırmızı rəngi alınan vaxta qədər davam etdirirlər.



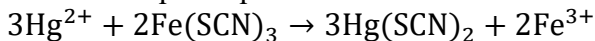
SCN^- ionları artıq olduqda



b) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulunun titrini təyin etmək üçün ammonium – rodanidin titrli məhlulundan pipet vasitəsilə müəyyən həcm götürüb konusvari kolbaya keçirilir, üzərinə 5 ml üçvalentli dəmir duzu əlavə edilir və məhlulun qırmızı rəngi itənə qədər $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu ilə titrləyirlər.



Hg^{2+} ionları artıq olduqda

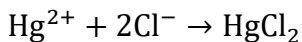


Laboratoriya işi № 10

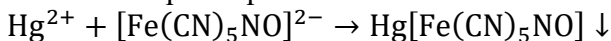
Merkurimetrik üsulla suda xlorid ionunun təyini

Merkurimetrik üsulla xlorid ionlarının təyini elə $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulunun titrinin natrium-xloridlə təyini prinsipinə əsaslanır. Titr-

ləməni natrium-nitroprussid və ya difenilkarbazonun iştirakı ilə aparırlar.



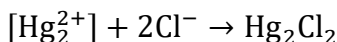
Hg^{2+} ionları artıq olduqda



Təyinetməni həyata keçirmək üçün konusvari kolbaya analiz edilən sudan 100 ml tökür, üzərinə 10 ml 2 N təmiz nitrat turşusu və 1 ml 2%-li difenilkarbazon tökürlər. Alınmış qarışığı $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu ilə göy-bənövşəyi rəng alınana qədər titrləyirlər.

Merkurometriya

Metodun qısa xarakteristikası. Həcmi analizin merkurometrik metodu dəqiq qatılıqlı $[\text{Hg}_2^{2+}]$ duzlarının tətbiqinə əsaslanır. $[\text{Hg}_2^{2+}]$ ionlarının xloridlər, bromidlər, yodidlər və s. qarşılıqlı təsiri zamanı halogenidlərin az həll olan Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 duzlarının alınmasına əsaslanır.



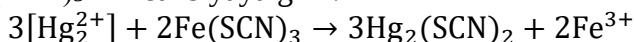
Merkurometrik üsul argentometrik üsula nisbətən müəyyən üstünlüklərə malikdir.

1. Merkurometrik üsul qiymətli materialların tətbiqini tələb etmir.

2. Bir valentli civənin duzları gümüşün müvafiq duzlarına nisbətən daha az həll oladırlar, buna görə də $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu ilə titrlədikdə ekvivalent nöqtəsinin yaxınlığında daha böyük sıçrayış alınır.

3. Merkurometrik üsulla titrləməni turş məhlullardan birbaşa aparmaq mümkündür.

Merkurometrik metodun çatışmayan cəhəti civə duzlarının zəhərli olmalarıdır. Buna görə bu duzlarla işlədikdə diqqətli olmaq lazımdır. Xloridlərin və bromidlərin miqdarı təyini zamanı merkurometrik üsulun tətbiqi hələlik məhduddur. Merkurometrik üsulla titrləmə apardıqda indikator kimi $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ və difenilkarbazondan istifadə edirlər. Xloridləri birvalentli civənin həll olan duzları ilə titrlədikdə ekvivalent nöqtəsində məhlul rəngsizləşir. $[\text{Hg}_2^{2+}]$ -in artığı $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ilə reaksiyaya girir.



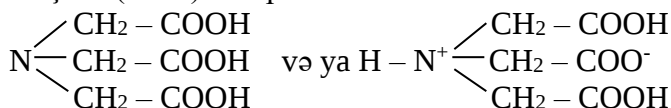
Difenilkarbazon $[\text{Hg}_2^{2+}]$ ionları ilə göy rəngli çöküntü əmələ gətirir.

FƏSİL V. HƏCMİ ANALİZİN KOMPLEKSONOMETRİYA ÜSULU

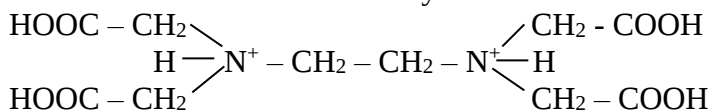
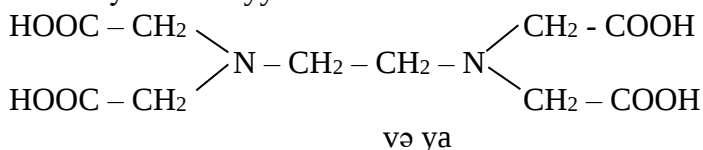
Kompleksonometriya üsulunun mahiyyəti

Son zamanlar kimyəvi analiz praktikasında kationların kompleksionlar adlanan üzvi reagentlərlə kompleks birləşmələr əmələ gətirən analiz metodları geniş istifadə edilir. Bu reaksiyalar nəticəsində daxili kompleks birləşmələr əmələ gəlir.

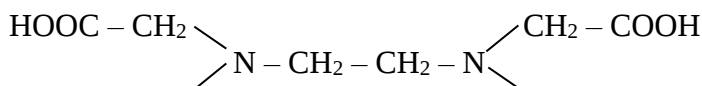
Adətən aminopolikarbon turşularının törəmələrini kompleksionlar adlandırmaq qəbul edilmişdir. Ən sadə kompleksion - nitrilotriasetat turşusu (NTA) kompleksion I adlanır.



Etilendiamintetraasetat turşusu (EDTA) – kompleksion II (qısa H_4Y) daha böyük əhəmiyyətə malikdir.



Kompleksonlar – COOH qrupları ilə bərabər öz tərkiblərində amin azotu da ($=\text{N}$) saxlayırlar. Belə quruluşun sayəsində bu birləşmələr polidentantlıqları ilə fərqlənirlər, yəni metal-kompleksmələgətirici ionlarla bir neçə koordinasiya rabitəsi yarada bilirlər. Çox zaman etilendiamintetraasetat turşusunun ikiəvəzli natrium duzundan istifadə edirlər ki, ona da kompleksion III deyirlər (qısa $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)





Komplekson III bir çox kationlarla az dissosiasiya edən suda həll olan daxili kompleks duzlar əmələ gətirir. Bəzi metal - kompleksəmələgətirici ionlarla kompleksionlar elə davamlı zəif elektrolitlər əmələ gətirirlər ki, adi kimyəvi reaksiyalarla həmin kationların bu kompleks birləşmənin məhlulunda mövcud olduğunu aşkar etmək olmur.

Kompleksonlar ilə metal-kompleksəmələgətirici ionlar arasında reaksiyalar stexiometrik nisbətdə, dəqiq ekvivalent nisbətlərdə gedir. Bu vəziyyət kompleksionların bir çox kationların o cümlədən kalsium, sink, mis, alüminium, indium və s. miqdarı təyini üçün geniş imkanlar açır.

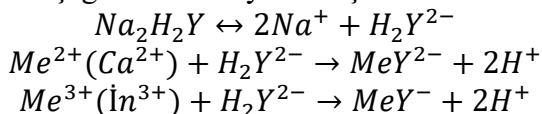
Kompleksonometrik titrləmə. Bir çox kation və anionların kompleksionometrik titrləməsi üçün kompleksionlar geniş istifadə edirlər. Bu zaman həm düzünə, həm də tərsinə titrləmə metodundan istifadə edirlər. Birinci halda titrləməni pH-ın müəyyən qiymətində kompleksion III-ün standart məhlulu ilə aparırlar. Ekvivalent nöqtəni kationlarla rəngli komplekslər əmələ gətirən üzvi boyalarla -metal indikatorları ilə təyin edirlər.

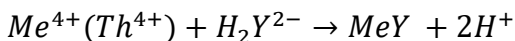
Komplekson III ilə titrləmə apardıqda həmin rəngli kompleks tədricən parçalanır, ayrılmış metal ionları kompleksion ilə daha davamlı daxili kompleks birləşmə əmələ gətirirlər. Ekvivalent nöqtədə indikatorun təyin edilən ionla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin rəngi yox olur və təmiz indikatora məx-sus rəng meydana çıxır.

Tərsinə titrləmə metodunda isə analiz edilən məhlula kompleksion III-ün dəqiq ölçülmüş standart məhlulunu əlavə edir, artığını isə metal-indikatorun iştirakı ilə sink duzu ilə titrləyirlər.

Beləliklə, kompleksionometriya titrimetrik analiz üsulu olub, metal-kompleksəmələgətirici ionların kompleksionlarla reaksiyaya girib davamlı, az dissosiasiya edən, suda həll olan daxili kompleks duzlar əmələ gətirən analiz metodudur.

Komplekson III ilə titrləmə apardıqda metal-kompleksəmələgətirici ionlarla aşağıdakı reaksiyalar baş verir.



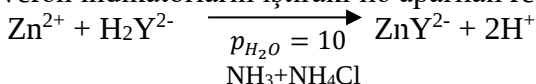


Bu tənliklərdən aydın görünür ki, kompleksin III ilə reaksiyaya daxil olan 1 q-ion kationlar onların oksidləşmə dərəcəsiindən asılı olmayaraq 1 q-ion kompleksin III birləşdirir.

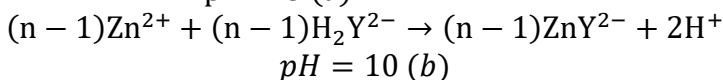
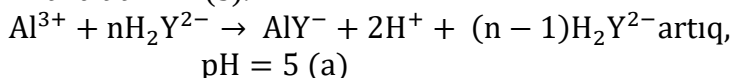
Kompleksonometrik titrləmə zamanı istifadə edilən reaksiyaların növləri

Kompleksonometriyada müxtəlif növ reaksiyalardan istifadə edirlər.

1. Metal kompleksmələğətirici ionların kompleksinlərlə bir-başa reaksiyaları. Məs; ammoniyak buferi mühitində sink ionlarını və ya KOH mühitində kalsium ionlarını təyin etmək üçün turşu-əsas indikatorlarının pH-ın dəyişməsinə uyğun reaksiyaları kimi pMe dəyişməsinə reaksiya verən indikatorların iştirakı ilə aparılan reaksiyalar.

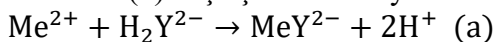


2. Kompleksin III –ün artığının sink, maqnezium, dəmir və s. ionların standart məhlulları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları; məsələn, asetat buferi mühitində (pH 5) alüminiumun təyini zamanı titrlənən məhlula artıqlaması ilə kompleksin tökülür (a) və onun artığı standart məhlulla titrlənir (b).

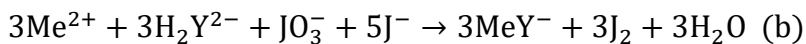


3. Əvəzliyicilərin təyin edilən elementlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanan və əvəzliyicilərin ayrılan ionlarının EDTA ilə titrləməklə başa çatan reaksiyalar.

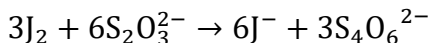
4. Turşu -əsas titrləmə reaksiyaları. Bu zaman əvəz olunmuş H^+ ionları qüvvətli qələvi məhlulu ilə turşu-əsas indikatorlarının iştirakı ilə (a) və ya yodometrik (b) başa çatan reaksiyalar.



qırmızı metil

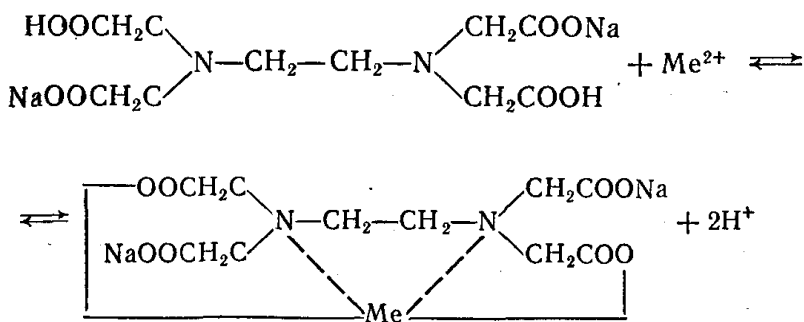


Ayrılmış yod natrium –tiosulfatla titrlənir.



Kompleksonometrik titrləmənin nəzəri əsasları

Dörd əsaslı turşunun anionu kimi tərkibində 4 ədəd mütəhərrik hidrogen ionu və 2 ədəd əsasi xassəli azot atomu saxlayan etilendi-amintetraasetat turşusunun anionu beş üzvlü daxili kompleks birləşmələr əmələ gəlməsində iştirak edən 6 atoma malikdir. Komplekson III metallarla aşağıdakı şəkildə kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər:



Metal – kompleksəmələgətirici bir tərəfdən üzvi birləşmələrin funksional qruplarındakı aktiv hidrogen atomlarını əvəz etdikləri, digər tərəfdən isə həmin ionla koordinasiya rabitə yarada bilən qrupu olan üzvi maddələrlə daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər.

Metal ionları ilə əvəz oluna bilən və tərkibində hidrogen ionları saxlayan qruplara misal olaraq $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $=\text{NOH}$, $-\text{OH}$ və s. göstərmək olar.

Metal-kompleksəmələgətiricilərlə koordinasiya rabitəsi əmələ gətirən qruplara misal olaraq $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $=\text{NOH}$, $=\text{CO}$, $-\text{S}$ – və s. göstərmək olar.

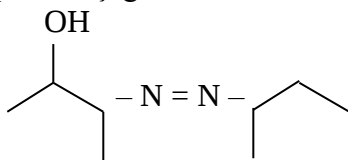
Kompleksonlarda metal-kompleksəmələgətirici ionlarla əsas valentlik yaradanlara isə üçlü amin qruplarını göstərmək olar.

Komplekson III ilə daxili kompleks duzlar bir tərəfdən metal – kompleksəmələgətirici ionların karboksil qruplarının hidrogen atom-

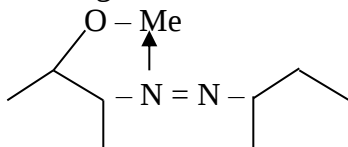
larının əvəz olunması ilə əlavə valentlik hesabına rabitə yaradan azot atomu hesabına əmələ gəlirlər.

Daxili kompleks duzların alınması hesabına karboksil qruplarının metallarla duz əmələ gətirmək qabiliyyətləri artır. Buna görə də kompleksionlar qələvi –torpaq, nadir –torpaq və s. elementlərlə daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər.

Kompleksonometriyanın indikatorları da kompleksionlar kimi metal ionları ilə daxili kompleks duzlar əmələ gətirirlər. Bu komplekslər kompleksionların metallarla əmələ gətirdikləri duzlara nisbətən az davamlıdırlar. Molekulunun tərkibinə –OH qrupu daxil olan və – N = N – qrupuna nisbətən orto –vəziyyətdə olan kompleksionometrik indikator kimi təsəvvür etsək – OH və – N = N – qrupu ilə birləşmiş fragmenti aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar.



Metal kompleksəmələgətirici ionun həmin qruplaşmanı özündə saxlayan indikatorla qarşılıqlı təsiri zamanı aşağıdakı tərkibli daxili kompleks duz əmələ gəlir.



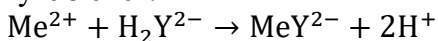
o-azoboyanın bu daxili kompleks duzu fenolun hidrosil qrupunun hidrogeninin metal-kompleksəmələgətirici ionu ilə əvəz olunması və azoqrupun azotlarından birinin bölünməmiş elektron cütünün kompleksəmələgəlmədə iştirakı hesabına əmələ gəlir. Təkcə bir hidrosil qrupunun olması xüsusi ilə də *orto*-vəziyyətdə olması xelat komplekslərinin alınması üçün kifayət etmir. Buna görə də kompleks əmələ gətirən maddənin tərkibində metal-kompleksəmələgətirici ilə reaksiyaya girə bilən digər qrupların da olması zəruridir və ya reaksiyaya iki molekul mono-azokrasitel daxil olmalıdır.

Öz rənginə görə belə duzlar indikatorun rəngindən fərqlənirlər. Onlar dağıldıqda indikatorun rəngi yenidən meydana çıxır. Buna

görə də metal-kompleksəmələgətiricinin indikatorla əmələ gətirdiyi duza kompleksənla təsir etsək, onunla daha möhkəm kompleks əmələ gətirən kompleksənla təsir etsək, əvvəlki kompleks dağılır və məhlulun rənginin dəyişilməsi müşahidə edilir.

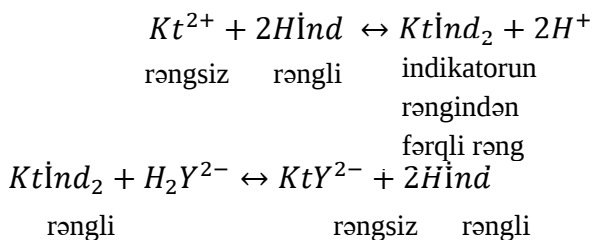
Ekvivalent nöqtəsinin təyini üsulları

Kompleksonometrik titrləmə zamanı ekvivalent nöqtə müxtəlif üsullarla təyin edilə bilər. Bu məqsədlə ən birinci turşu-əsas indikatorlarından istifadə edilə bilər, çünki bu zaman kompleksmələgəlmə reaksiyası təyin ediləcək iona ekvivalent miqdarda H^+ ionlarının ayrılması ilə müşayiət olunur.



Əmələ gəlmiş turşunu turşu -əsas indikatorlarının iştirakı ilə neytrallaşdırırlar.

İkinci halda metal-indikatorlardan istifadə edirlər. Bunlar üzvi boyalar olub, təyin ediləcək elementlərin kation-ları ilə suda həll olan rəngli komplekslər əmələ gətirirlər. Bu zaman əmələ gələn kompleks birləşmələr təyin ediləcək ionun kompleksionlarla əmələ gətirdiyi daxili kompleks duzlardan az davamlıdırlar. Buna görə də təyin ediləcək ionun indikatorla əmələ gətirdiyi rəngli kompleks məhlulu kompleksionla titrədikdə ekvivalent nöqtədə məhlulun rəngi dəyişir. Bu onunla izah olunur ki, indikatorun kompleks birləşməsi parçalanır və indikator sərbəstləşir. Indikatorun kompleks birləşməsinin rəngi təmiz indikatorun rəngindən fərqləndiyindən rəng dəyişilməsi müşahidə edilir. Sxematik olaraq bunu belə təsəvvür etmək olar:

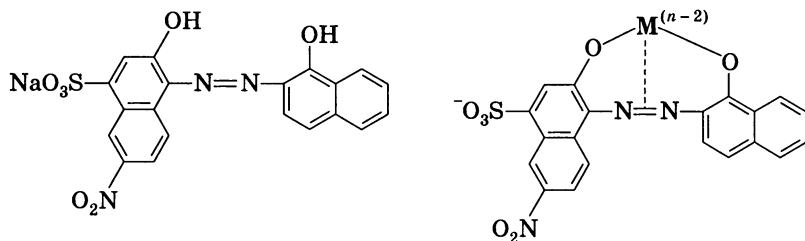


Beləliklə, metal-indikatorun kationun qatılığına təsiri turşu - əsas indikatorlarının mühitin pH-nın dəyişməsinə təsiri kimidir.

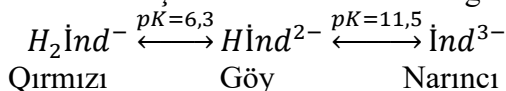
Üçüncü halda ekvivalent nöqtəsini müəyyən etmək üçün oksidləşmə-reduksiya indikatorlarından və instrumental metodlardan istifadə edirlər.

İndikatorlar: Kompleksonometrik titrləmələr zamanı indikator kimi çox zaman rəngləyicilərdən; tünd-göy turşulu xromdan, erioxrom qara T -dən və s. istifadə edirlər. Qələvi mühitdə bu indikatorlar göy rəngdədirlər. Kalsium, maqnezium və bir sıra başqa metalların ionları bu indikatorlarla qırmızı-albalı rəngli daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Tərkibində təyin ediləcək ion və indikator olan məhlulu komplekson III ilə titrlədikdə metal ionları indikatorlardan komplekson III -ə keçir, bu zaman sərbəst indikator ayrılır. Ekvivalent nöqtəsində qırmızı rəng indikatora məxsus göy rəngə keçir.

Erioxrom qara T. Kompleksonometriyada indikator kimi metalloxrom adlanan indikatorlardan istifadə edilir. Metal ionlarının bu indikatorlar ilə əmələ gətirdikləri komplekslər, həmin ionların Trilon B ilə əmələ gətirdikləri komplekslərə nisbətən daha davamsız olurlar. Belə indikatorlardan biri kompleksometriyada geniş tətbiq edilən qara erioxrom T-dir. Qısa şəkildə H_2Ind^- kimi işarə olunan indikator anionu və onun metal ionu ilə mələ gətirdiyi kompleks aşağıdakı quruluşu malikdir:

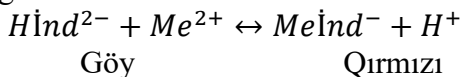


Bu anion özünü turşu-əsas indikatoru kimi göstərir:



Göründüyü kimi pH 7-11 intervalında indikator goy rəngdə olur. Həmin pH intervalında Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} və bir sıra digər metal ionları indikatorla qırmızı rəngli komp-

lekslər əmələ gətirir. Məsələn, Mg^{2+} və Ca^{2+} ionlarının indikatorla reaksiyasını aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:

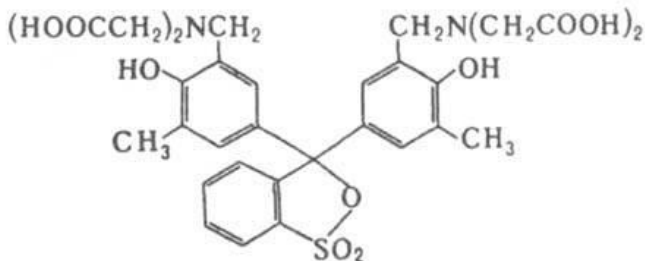


Erioxrom qara T üzvi azoboya olub, 0,0'-dioksiazonaftalin qrupuna aiddir.

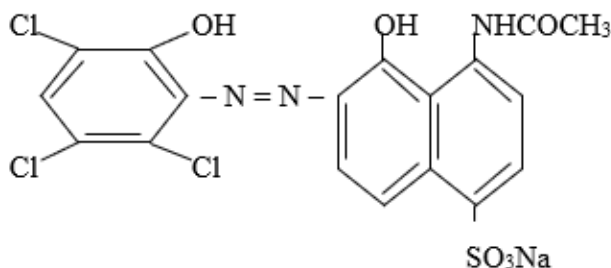
Deməli, pH 7-11 olan, məsələn, Ca^{2+} duzu məhluluna qara erioxrom T əlavə etdikdə məhlul qırmızı rəng alır. Həmin məhlul trilon B məhlulu ilə titrləndikdə Ca^{2+} ionu onunla rəngsiz, lakin daha davamlı kompleks əmələ gətirdiyi üçün titrləmənin sonunda məhlul göy rəngə boyanacaqdır.

Narıncı ksilenol. Narıncı ksilenol trifenilmetan sırası boyasıdır. Indikator özü sarı rəngdədir. Turş mühitdə pH 7-dən xeyli az olduqda metal ionları ilə (Zn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} və s.) qırmızı rəngli komplekslər əmələ gətirir. Rəng keçidi çox kəskindir. Narıncı ksilenolun iştirakı ilə kompleksin III ilə təyin edilə bilən kationlara (pH=1-1,5) Zr^{4+} (pH=1-2); Bi^{3+} (pH=2-3,5), Al^{3+} (pH=2-4), In (pH=3-4,5), Ti^{3+} (pH=4-5), Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , NTE (pH=5-6) aiddirlər.

Öz quruluşuna görə narıncı ksilenol 3,3' – bis (dikarboksimetil) – aminometil) - o - krezolsulfoftalein adlanır:

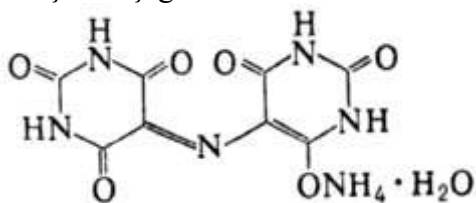


Tünd göy turşulu xrom - tünd göy rəngli üzvi azoboyadır. Onun quruluşu:



Metallarla qələvi mühitdə qırmızı-albalı rəngli komplekslər əmələ gətirir. Bu indikatorun sink, kadmium ($\text{pH} = 9-10$), manqan ($\text{pH} = 10$), maqnezium ($\text{pH} = 10 - 11$), kalsium ($\text{pH} > 12$) kompleksometrik təyini üçün istifadə edirlər.

Mureksid. Tünd qırmızı rəngli tozdur. Suda məhlulu bənövşəyi-qırmızı rəngdə olub, mühitin pH -dan asılı olaraq rəngini dəyişir. $\text{pH} \leq 9$ – qırmızı-bənövşəyi, $\text{pH} = 9-10$ olduqda – bənövşəyi, $\text{pH} > 11$ olduqda göy-bənövşəyi rəngdədir. Kalsium, nikel, kobalt, mis və başqa kationlarla mureksid suda həll olan qırmızı və ya sarı rəngli komplekslər əmələ gətirir. Komplekslər komplekson III təsirindən parçalanır və daha davamlı daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Ekvivalent nöqtəsində qırmızı rəng göy-bənövşəyi rəngə çevrilir. Onun quruluşunu aşağıdakı kimi təsəvvür edirlər:

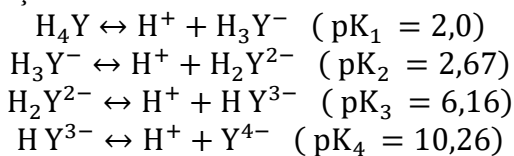


Kompleksonometrik titrləmənin şəraiti

Kompleksonometrik titrləmənin əsas şəraiti tətbiq olunan reaksiyalara verilən tələblərdir ki, nəticədə ekvivalent nöqtədə təyin ediləcək ionlar tamamilə kompleksə birləşməlidirlər. Belə komplekslərin davamsızlıq sabitləri çox kiçik olmalıdır. Bu zaman təyin edilən kationlar metal-indikatorlarla kompleksonla əmələ gətirdikləri komplekslərdən az davamlı komplekslər əmələ gətirmədirlər.

Komplekson III ilə titrləmə dəqiq müəyyən edilmiş şəraitdə pH –ın stabil qiymətində həyata keçirilməlidir. Turş məhlullarda pH < 3 olduqda az davamlı turş kompleks birləşmələr əmələ gəlirlər. Titr-lənən məhlulun pH-nın artması davamlı komplekslərin alınmasına səbəb olur. Amma qüvvətli qələvi məhlullarda pH > 10 olduqda ok-si-komplekslərin əmələ gəlməsi və ya hidroksid çöküntülərinin alınması müşahidə edilir. Bu da nəzərə alınmalıdır ki, təyin edilən ionun kompleksionla qarşılıqlı təsiri zamanı H⁺ ionları ayrılır ki, bu da məh-lulun pH-nın aşağı düşməsinə səbəb olur. Buna görə də əgər titrlənən məhlullar bufer qarışıqlarla qorunmursa pH-ın azalması bir neçə vahid dəyişə bilər ki, bu da səhv nəticələrin alınmasına səbəb olur.

Sərbəst Y⁴⁻ ionlarının qatılığı EDTA turşusunun turş məhlulla-rında çox azdır. H₄Y üçün dissosiasiya sabitlərinin tərs loqarifmləri aşağıda verilmişdir:



Ayrı–ayrı konstantların hasilinə bərabər olan ümumi konstant 10^{-21,09} –a bərabərdir ki, o da pK = 21,09 bərabər olur. Bu nəticələr göstərir ki, HY³⁻ çox zəif turşudur və H₄Y məhlu-lunda [Y⁴⁻] qatılığı çox azdır. Kütlələrin təsiri qanununu nəzərə alıb [Y⁴⁻] –ni hesabla-maq olar.

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} &= K_{\text{H}_4\text{Y}} \\ [\text{Y}^{4-}] &= \frac{K_{\text{H}_4\text{Y}} \cdot [\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{H}^+]^4} \end{aligned}$$

Bu tənlik göstərir ki, [Y⁴⁻] əsaslı sürətdə hidrogen ion-larının qatılığından asılıdır. [H⁺] artdıqca [Y⁴⁻] azalır. 0,1 n. qatılıqlı EDTA –nın 0,1 n. HCl məhlulundakı Y⁴⁻ -nin qatılığı bərabərdir:

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{10^{-21,09} \cdot 10^{-1}}{(10^{-1})^4} = 10^{-18,09} \text{ mol/l}$$

Komplekson III ilə davamlı komplekslər əmələ gətirən (Fe³⁺, İn³⁺, Sc³⁺, Zr^{IV}, Th^{IV}) kationlar turş mühitdə titrlənə bi-lərlər. Az

davamlı komplekslər əmələ gətirən kationlar turş mühitdə titrlənə bilmirlər və turş mühitdə titrlənə bilən ka-tionların təyininə mane olurlar. Bax buna görə də kationların böyük əksəriyyətini ammoniyak buferi mühitində $\text{pH} = 8-9$ qiymətlərində təyin edirlər. Hidroksid çöküntülərinin alınmaması və bəzi kationların pərdələnməsi üçün əlavə kompleksəmələgətirənlər: tartrat və sitratlar – Mn^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} təyini üçün; NaF -i isə Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{IV} ; kalium-sianid Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} üçün daxil edirlər. Buna əsaslanıb əksər kationları kompleksometrik titrləməklə, anionları isə dolayı yolla təyin etmək olur.

Kompleksonometrik titrləmə metodlarının təsnifatı

Birbaşa titrləmə metodu. Təyin ediləcək metalın kationları olan analiz edilən məhlulu ölçü kolbasında durulaşdırıb ondan titrləmək üçün müəyyən həcm götürülür. Titrləməni standart komplekson III məhlulu ilə qələvi mühitdə erioxrom qara T-nin iştirakı ilə və ya turş mühitdə ksilenol narıncının iştirakı ilə aparırlar. Bunun üçün titrlənən məhlul qabaqcadan, titrləmədən əvvəl bufer məhlulu ilə müəyyən pH mühiti yaradılır. Bufer məhlulla birlikdə bir sıra köməkçi kompleksəmələgətirici maddələr (tartrat, sitrat və s.) əlavə edirlər ki, bir sıra kationların əsasi mühitdə hidroksidlər şəklində çökməsinin qarşısını alır.

Birbaşa titrləmə zamanı təyin ediləcək ionun qatılığı əvvəlcə tədricən azalır. Bu anı daxil edilmiş indikatorun metal-kompleksəmələgətirici kationlarla dərhal reaksiyaya girərək rənginin dəyişməsinə görə təyin edirlər. Birbaşa kompleksometrik titrləmə yolu ilə Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Th^{IV} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} və s. ionları təyin edirlər.

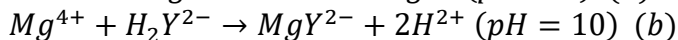
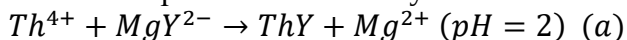
Təyin etməyə komplekson III ilə parçalana bilməyən komplekslər əmələ gətirən bir sıra kompleksəmələgətiricilər mane olurlar.

Tərsinə titrləmə metodu. Bu və ya digər səbəbdən birbaşa titrləmə aparmaq mümkün olmadıqda tərsinə titrləmə metodundan istifadə edirlər. Belə hallarda analiz edilən məhlula komplekson III – ün standart məhlulunun həcmi dəqiq ölçülmüş məhlulunu əlavə edir, reaksiyanın tam başa çatması üçün məhlulu qaynayana qədər qızdırır,

sonra soyudub komplekson III-ün artığını $MgSO_4$ və ya $ZnSO_4$ məhlulu ilə titrləyirlər. Ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün maqnezium və ya sink ionu ilə reaksiyaya girə bilən metal indikatorlardan istifadə edirlər.

Tərsinə titrləmə metodundan təyin ediləcək metal ionları üçün zəruri olan indikator olmadıqda, kationlar bufer məhlulu ilə çöküntü əmələ gətirdikdə və kompleksəmələgəlmə zəif sürətlə baş verdikdə istifadə edilir. Tərsinə titrləmə metodundan həmçinin kationları suda həll olmayan çöküntülərdə təyin edən zaman da istifadə edirlər.

Əvəzləyicinin titrlənməsi metodu. Bəzi hallarda yuxarıda təsvir edilmiş metodlar əvəzinə əvəzləyicinin titrlənməsi metodundan istifadə edirlər. Əvəzedicinin kompleksometrik titrləmə metodu ona əsaslanmışdır ki, Mg^{2+} ionları bütün başqa kationlara nisbətən komplekson III ilə daha az davamlı ($pK = 8,7$) komplekslər əmələ gətirir. Buna görə də təyin ediləcək metalların kationlarını maqneziumun kompleksonla əmələ gətirdiyi komplekslə qarışdırsaq bu zaman mübadilə reaksiyası baş verər. Məsələn, bu reaksiyadan torium ionlarını təyin edərkən analiz edilən məhlula maqnezium kompleksonat məhluluna MgY^{2-} (a) daxil edir, sonra isə əmələ gəlmiş Mg^{2+} ionlarını standart komplekson III ilə titrləyirlər.



Th^{IV} komplekson III ilə Mg^{2+} -yə nisbətən daha güclü kompleks əmələ gətirdiyindən (a) tarazlığı sağa yönəlir. Sıxışdırıb çıxarma reaksiyanın sonunda Mg^{2+} ionlarını erioxrom qara T-nin iştirakı ilə komplekson III ilə titrləsək, analiz edilən məhlulda Th –un miqdarını hesablamaq olar.

Turşu-əsas titrləmə metodu. Komplekson III-ün bu və ya digər metal ionu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı ekvivalent miqdarda hidrogen ionları ayrılırlar. Bu zaman ekvivalent miqdarda əmələ gələn hidrogen ionlarını neytrallaşdırma üsulunda olduğu kimi turşu-əsas indikatorlarının iştirakı ilə titrlənir.

Laboratoriya işi № 1. Komplekson III məhlulunun titrinin təyini

Komplekson III-ün standart məhlulunu hazırlamaq üçün etilendiamintetraasetat turşusunun ikiəvəzli natrium duzunun kristalhidratından istifadə edirlər. $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$.

Kristallaşma suyu olan duzu $120-140^{\circ}C$ –də qurutsaq tərkibi $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2$ uyğun gələn susuz duz alınır. Hər iki duzdan komplekson III –ün standart məhlulunu hazırlamaq üçün istifadə edilə bilər.

1 l 0,1 n. komplekson III məhlulu hazırlamaq üçün

$$\frac{M_{Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O}}{2 \cdot 10} = \frac{372,242}{2 \cdot 10} = 18,612 \text{ q və ya}$$

$$\frac{M_{Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2}}{2 \cdot 10} = \frac{336,211}{2 \cdot 10} = 16,811 \text{ q}$$

Komplekson III-ün titrini təyin etmək üçün kimyəvi təmiz kalsium karbonatdan, sink oksidindən və ya saf sink metalından istifadə edirlər. Hesablanmış miqdar nümunə çəkisi kimyəvi təmiz xlorid və ya sulfat turşularında həll edilir, natrium-hidorksid və ya ammoniyak məhlulu ilə neytrallaşdırılır, ammonium buferi ilə durulaşdırılır və komplekson III standart məhlulu ilə zəruri indikatorun iştirakı ilə titrlənir. Sona yaxın titrləməni zəif sürətlə aparırlar. Komplekson III məhlulunun titri maqnezium duzunun fiksənalı ilə də təyin edilə bilər.

Kalsiumun miqdarının təyini

Kalsiumun miqdarı təyini metodları. Kalsiumun müxtəlif təyini metodları məlumdur.

a) Qravimetrik metodlar. Bunlara aşağıdakılar aiddirlər.

1. Kalsiumun $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ şəklində çökdürülməsi və $CaCO_3$ və ya CaO şəklində çəkilməsi.

2. Spirtli məhluldan $CaSO_4$ şəklində çökdürülməsi.

3. Kalsiumun pikrolinat $Ca(C_{10}H_7O_5N_4)_2 \cdot 8H_2O$ şəklində çökdürülməsi.

b) Həcmi üsullar.

1. Oksalat şəklində çökdürüb, sonra kalsiumla birləşmiş oksalat ionunu permanqanometrik təyini.

2. Kalsiumun CaMoO_4 şəklində çökdürüb, molibdeni reduksiya etmək və ammonium-vanadatla titrləmək.

Kalsiumun qravimetrik təyini metodları bir sıra ciddi çatışmazlıqlara malikdirlər. Bunlara aiddir:

1. Müxtəlif texniki obyektlərdə kalsiumun qravimetrik üsulla təyini çox uzun çəkən əməliyyatdır.

2. Kalsiumun CaC_2O_4 şəklində təyini bir sıra çətinliklərlə əlaqədardır və hər dəfə tam çökməyə nail olunmaması təhlükəsi yaranır.

3. Kalsium-oksalat çöküntüsü həmişə kənar qarışıqlarla çirklənmiş olur ki, onun kimyəvi təmiz halda alınmasına mane olur.

4. Çəki formasının (CaO) alınması yüksək temperaturun tətbiqi ilə əlaqədardır.

5. Alınmış çəki forması (CaO) stabil olmayıb havanın rütubətinin və karbon qazının təsirinə məruz qalır və nəticədə kütləsi dəyişilir.

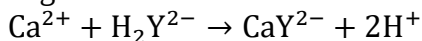
Buna görə də hal-hazırda kalsiumun qravimetrik təyini metodları öz əvvəlki əhəmiyyətini itirmiş və daha mütərəqqi titrimetrik üsullarla əvəz edilmişdir.

Laboratoriya işi № 2

Kalsiumun kompleksometrik təyini.

Kalsiumun kompleksometrik təyini onun ionlarının komplekson III ilə mureksid və ya tünd göy xrom turşusu indikatorunun iştirakı ilə birbaşa titrləməsinə əsaslanır. Indikator kalsium ionları ilə qırmızı rəngli kompleks əmələ gətirir. Komplekson III məhlulu ilə titrlədikdə ekvivalent nöqtəsində qırmızı rəng indikator üçün xarakterik olan göy rəngə çevrilir.

Kalsium duzlarını komplekson III ilə titrlədikdə CaY^{2-} kompleksi və turşu əmələ gəlir.



Əmələ gəlmiş CaY^{2-} kompleksi nisbətən az davamlıdır:

$$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} = 3 \cdot 10^{-11}$$

Buna görə də reaksiya zamanı əmələ gələn sərbəst turşu və titrlənən məhlulda turşunun əlavə edilməsi yuxarıdakı tarazlığı sola tərəf, yəni kompleksin dağılması istiqamətində yerdəyişməsinə səbəb olur.

EDTA dörd əsaslı turşu olub aşağıdakı sabitlərə malikdir: $pK_1 = 2$; $pK_{II} = 2,7$; $pK_{III} = 6,2$; $pK_{IV} = 10,3$. Özü də əzif turşu olduğundan onun Ca^{2+} ilə əmələ gətirdiyi kompleksin məhlulda pH 10,3-dən aşağı olmalıdır. Əgər pH az olarsa onda turşu anionu Y^{4-} H^+ ionları ilə HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- və H_4Y turşularını əmələ gətirər. Bu zaman CaY^{2-} kompleksi tamamilə dağılar və ya heç əmələ gəlməz.

Beləliklə CaY^{2-} kompleksinin alınması reaksiyasını optimal şəraitdə aparmaq üçün kalsium duzlarının EDTA turşusunun məhlulu ilə titrlənməsini qüvvətli qələvi mühitdə $pH > 12$ -də aparmaq lazımdır. Bu şəraitdə titrləmə prosesində əmələ gələn sərbəst turşunun tam neytrallaşması baş verir və titrləmə əyrisində maksimum sıçrayış baş verir. Bunu aşağıdakı şəkil-dən aydın görmək olur.

İşin gedişi: 250 ml-lik ölçü kolbasında kalsiumun hər hansı həll olan duzunun 0,1 n. qatılıqlı məhlulu hazırlanır. Hazırlanmış məhluldan pipet vasitəsilə 25 ml götürüb konusvari kolbaya keçirir, üzərinə 50 ml iki dəfə distillə olunmuş su, 25 ml 20% NaOH məhlulu, 2-3 damcı indikator əlavə edib fasiləsiz qarışdırmaqla 0,1 n. komplekson III məhlulu ilə indikatorun qırmızı rənginin bənövşəyi – göy rəngə keçdiyi ana kimi titrləyirik.

Titrləmənin sonunda titrləmə zəif sürətlə aparılır, nəticələri qeyd edib hesablamanı aşağıdakı kimi aparırlar. Əgər silikatda CaO-in faizlə miqdarını hesablayırıqsa onda hesablama aşağıdakı qaydada aparılır.

$$X_{CaO} = \frac{V_{EDTA} \cdot T_{EDTA}/CaO}{a} \cdot \frac{100 \cdot 100 \cdot V_K}{(10 - W)V_A} \quad \text{ml}$$

V_{EDTA} - analiz edilən materialın titrlənməsinə sərf olunan komplekson III məhlulunun həcmi, ml; T_{EDTA}/CaO - təyin edilən maddəyə görə komplekson III məhlulunun titri, q/ml CaO; a - nümunə çəkisi; W -silikatda suyun miqdarı, %

Laboratoriya işi № 3 Kompleksonometrik üsulla suyun codluğunun təyini

Suyun bir litrində həll olmuş halda olan Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının milliqram ekvivalentlərinə suyun codluğu deyilir.

Suyun ümumi codluğunu su nümunəsini komplekson III məhlulu ilə erioxrom qara T və ya tünd göy xromun iştirakı ilə təyin edilir. Adətən kalsium və maqneziumu ayrı-ayrılıqda təyin etmək lazım gəldikdə əvvəlcə onların ümumi miqdarını təyin edirlər. Sonra ayrıca nümunədə kalsiumu oksalat şəklində çökdürür və süzüntüdə maqnezium ionlarını titrləməklə təyin edirlər. Fərqə görə kalsiuma görə codluğu da hesablayırlar. Bəzi ionlar iştirak etdikdə analizin gedişi dəyişdirilir. Mis və sink ionlarını sulfidlərə keçirir, manqanın oksidləşməməsi üçün hidroksilamin əlavə edirlər.

Suda Cl' , SO_4'' və HCO_3' ionlarının iştirakı təyinetməyə mane olurlar. $\text{hh}_{\text{CaCO}_3} < \text{pK}_{\text{kompl. Ca}^{2+}}$ olduğuna görə kalsium-karbonat çöküntüsü həll olur və kalsium miqdarən komplekson III məhlulu ilə titrlənir. Hesablama aşağıdakı düsturla aparılır:

$$C_{(\text{codluq})} = \frac{0,05 \cdot V \cdot K \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{50V}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot K$$

C – suyun codluğu mq · ekv / l .

V – titrlənməyə sərf olunmuş komplekson III –ün həcmi, ml.

K – 0,05 n. komplekson III məhlulu üçün düzəliş əmsalı.

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ - analiz üçün götürülmüş su nümunəsinin həcmi.

Nümunə: 25 ml suyun titrlənməsinə 2,20 ml 0,05 n komplekson III məhlulu sərf edilmişdir. Bu məhlulun düzəliş əmsalı $K = 0,9600$ –dir.

$$C = \frac{0,05 \cdot 2,20 \cdot 0,9600 \cdot 1000}{25} = 4,22 \text{ mq} \cdot \text{ekv/l}$$

mq·ekv/l-i codluq dərəcələrinə çevirmək üçün alınmış mq·ekv/l kəmiyyətini 2,8 -ə vurmaq lazımdır.

$$4,22 \cdot 2,8 = 11,8^0$$

Analiz üçün götürülən suyun həcmi sudakı Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının miqdarından asılıdır və 10 -100 ml intervalında ola bilər.

Suyun codluğu dərəcə ilə	1 – 15	15 – 30	30 – 60	--
Nümunənin həcmi, ml	100	50	25	10

Analiz edilən suyun tələb olunan həcmi ölçür, üzərinə 5 ml ammoniyak bufer məhlulu ($\text{pH} \approx 9$) tökülür, üzərinə 3-5 damcı erioxrom qara T-nin məhlulunu əlavə edir, qarışığın həcmi 100 ml -ə çatdırır və 0,05 n komplekson III –ün standart məhlulu ilə qırmızı rəngin göy rəngə keçdiyi ana qədər titrlənir.

Laboratoriya işi № 4 **Kalsium və maqnezium ionları** **qarışığının analizi**

Kalsium və maqnezium ionları bir yerdə olduqda onların ayrı – ayrılıqda təyini analiz edilən məhlulun bir hissəsindən onların hər ikisinin miqdarının erioxrom qara T-nin iştirakı ilə komplekson III –ün standart məhlulu ilə titrlənməsinə və ayrıca nümunədə kalsiumun miqdarının mureksidin iştirakı ilə kompleksometrik titrlənməsinə əsaslanır.

Təyinetmə qaydası. Analiz edilən qarışığı ölçü kolbasına keçirir və iki dəfə distillə edilmiş su ilə cizgiyə qədər durulaşdırıb qarışdırırlar. Ölçü kolbasından alınmış məhluldan götürüb, üzərinə 50 ml iki dəfə distillə edilmiş su tökür, sonra 25 ml ammoniyak bufer qarışığı, 2 -3 damcı erioxrom qara T əlavə edib komplekson III məhlulunun standart məhlulu ilə qırmızı-çaxır rənginin bənövşəyi-göy rəngə keçdiyi ana qədər titrləyirlər. Sona yaxınlaşanda titrləməni zəif sürətlə aparırlar. Kalsium və maqnezium ionlarının titrlənməsinə V'_{EDTA} həcmi qədər komplekson III məhlulu sərf edilir.

Kalsiumun miqdarını təyin etmək üçün yenidən həmin məhluldan müəyyən həcm götürüb üzərinə 5 ml 20 % -li NaOH məhlulu əlavə edib ümumi həcmi 100 ml-ə çatdırılır, spatelin ucunda 30-40 mq mureksid və natrium-xlorid qarışığı əlavə edilir və komplekson III-ün standart məhlulu ilə qırmızı rəngin bənövşəyi rəngə keçdiyi

ana qədər titrlənir. Kalsium ionlarının titrlənməsinə V''_{EDTA} həcmi qədər komplekson III məhlulu sərf edilir.

Kalsium ionlarının miqdarı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$g_{Ca^{2+}} = \frac{\vartheta_{Ca^{2+}} \cdot V''_{EDTA} \cdot N_{EDTA} \cdot V_K}{100 \cdot V_A}$$

Maqnezium ionlarının miqdarı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$g_{Mg^{2+}} = \frac{\vartheta_{Mg^{2+}} \cdot (V'_{EDTA} - V''_{EDTA}) \cdot N_{EDTA} \cdot V_K}{100 \cdot V_A}$$

Laboratoriya işi № 5 **Alüminiumun miqdarının təyini**

Alüminiumun miqdarı təyini metodları. Alüminiumun tə-yinin müxtəlif metodları məlumdur.

a) *Qravimetrik metodlar.*

1. $Al(OH)_3$ şəklində çökdürüb Al_2O_3 şəklində çəkmək;
2. Alüminiumun oksixinolyat $Al(C_9H_6NO)_3$ şəklində çökdürüb bilavasitə çəkmək və ya közərdib Al_2O_3 şəklində çəkmək;

b) *Həcmi metodlar.*

1. Alüminiumu oksixinolyat şəklində çökdürüb, alınan çöküntünü xlorid turşusunda həll etmək, əmələ gəlmiş oksixi-nolinə kalium –bromid, kalium –bromat qarışığı ilə təsir edib və oksidləşdiricinin artıq miqdarını yodometrik üsulla təyin etmək.

2. *Kompleksonometrik üsul.*

Alüminiumun rəngli birləşmələrinin alınmasına əsaslanan digər təyini metodları da məlumdur.

Alüminiumun rəngli birləşmələrinin alınmasına əsaslanan digər təyini metodları da məlumdur.

Alüminiumun poladda, ərintilərdə və metallurgiya sənayesinin başqa materiallarında, həmçinin mineral xammalda tə-yininin qravimetrik metodları arasında sürətli, dəqiq və universal metod **İ. V. Tananayev və P.Y.Yakovlev** tərəfindən işlənib hazırlanmış flüorid və ya kriolit metodudur. Metod alüminiumun $pH = 1-3$ qiymətində kompleksmələğətirici vasitə kimi ammonium sitrat və ammonium-oksalatın iştirakı ilə kriolit şəklində $Na_3[AlF_6]$ natrium-flüoridlə çök-

dürüb, alınmış çöküntü oksixinolyata keçirilir və sonra közərdilib Al_2O_3 şəklində çəkilir. Qravimetrik analiz aparılmasına qələvi torpaq metallarının və nadir torpaq elementlərinin ionları maneçilik edir. Bu üsul geniş tətbiq edilir. Hal-hazırda analiz qravimetrik üsulla yekunlaşan son mərhələsi geniş inkişaf tapmış kompleksometrik titrləmə ilə əvəz edilmişdir.

Laboratoriya işi № 6

Alüminiumun kompleksometrik üsulla təyini

Alüminiumun kompleksometrik təyini alüminiumun komplekson III ilə daxili kompleks birləşmə əmələ gətirməsinə və məhlulda artıq miqdarda daxil edilmiş standart komplekson III məhlulunun sink, dəmir, torium və s. elementlərlə titrlənməsinə əsaslanır. Alüminium ionları ilə reaksiyaya girən komplekson III-ün miqdarına görə alüminiumun miqdarını hesablayırlar.

a) Narıncı ksilenolonun iştirakı ilə alüminiumun təyini

Tərkibində alüminium ionu olan məhlul distillə suyu ilə ölçü kolbasında 250 ml-dək durulaşdırılır və qarışdırılır. Pipetlə məhluldan 25 ml götürüb konusvari kolbaya keçirirlər. Sonra konusvari kolbaya komplekson III-ün standart məhlulunun artığını əlavə edir, üzərinə 20 ml asetat bufer məhlulu tökür, 5 dəq. qaynadır, sonra soyudur, 7 damcı narıncı ksilenolon tökür və komplekson III-ün artığını sink duzu məhlulu ilə məhlulun limonu-sarı rənginin qırmızı gül rənginə keçdiyi ana kimi titrləyirlər.

Sink duzunun standart məhlulunun xassələrini qabaqcadan narıncı ksilenolonun iştirakı ilə asetat buferinin iştirakı ilə komplekson III –ün standart məhlulu ilə qırmızı rəngin limonu-sarı rəngə keçənə qədər titrləməklə müəyyən edirlər.

b) Natrium –sulfosalisilatın iştirakı ilə alüminiumun təyini

Analiz edilən məhlulu yuxarıdakı kimi hazırlayır, lakin titrləməni natrium-sulfosalisilatın iştirakı ilə standart dəmir(III) məhlulu

ilə 1 dəq. müddətində davamlı olan qırmızı-qəhvəyi rəngin alınmasına qədər davam etdirirlər.

Dəmir(III) duzunun standart məhlulunun xassələrini kompleks III standart məhlulunu birbaşa titrləməklə natrium-sulfosalisilatın asetat buferi mühitində təyin edirlər.

Alüminiumun kompleksometrik təyininə mane olan və onunla bir yerdə tapılan ionlar olduqda həmin qarışıqların maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün xüsusi tədbirlər görürlər.

Bir çox kationların və anionların, o cümlədən qələvi torpaq metallarının və dəmirin həmçinin sulfat, fosfat və başqa anionların mane olmadıqları alüminiumun kompleksometrik təyini variantlarından biri alüminiumun kompleks III ilə əmələ gətirdiyi daxili kompleks duzun NaF ilə parçalanmasına əsaslanır. Bu zaman alüminiumun daha davamlı $[\text{AlF}_6]^{3-}$ kompleksi əmələ gəlir və əvvəlcədən alüminiumla birləşmiş kompleks III sərbəstləşir. Ayrılmış kompleks III sink duzları ilə narıncı ksilenolonun iştirakı ilə titrlənir.

Əgər məhlulda alüminiumun təyininə mane olan ionlar yoxdursa, onda reaksiyaya daxil olmuş kompleks III-ün miqdarına görə alüminiumun miqdarını hesablayırlar.

Titrlənən məhlulda alüminium kimi kompleks III ilə reaksiyaya girən ionlar olduqda (məsələn, Cd^{2+}) sərf olunmuş kompleks III məhlulunun miqdarına görə alüminiumun miqdarını təyin etmək olmaz. Alüminium ionları ilə məhz nə qədər kompleks III birləşdiyini müəyyən etmək lazımdır. Bunun üçün kompleksin bütün artığının sink ionları ilə tamamilə daxili kompleks duz əmələ gətirdikdən sonra məhlula 30 ml doymuş natrium-flüorid məhlulu əlavə edir, 5 dəq. qaynadılır. Qaynama prosesində alüminiumun kompleks III ilə kompleksi dağılır. Bu zaman ekvivalent miqdarda alüminiumla birləşmiş kompleks III ayrılır. Kalsiumun daxili kompleks birləşməsi qaynadıldıqda parçalanmır. Soyuduqdan sonra məhlula yenidən bir qədər indikator əlavə edir və ayrılmış kompleks III-ü standart sink duzu məhlulu ilə titrləyirlər.

Analiz nəticəsinin hesabatını 0,1 n. sink duzu məhlulunun təyin ediləcək maddəyə görə titri 1,349 mq Al və ya 2,548 mq Al_2O_3 -ə bərabərdir.

Kalsium ionlarının iştirakı ilə alüminiumun kompleks-nometrik təyininin başqa variantı onların pH-ın müxtəlif qiymətlərində müxtəlif indikatorların iştirakı ilə titrlənməsinə əsaslanır.

Laboratoriya işi № 7 **Kalsium və alüminium ionlarının** **ayrılıqda təyini**

Analiz edilən məhlulu titrləmək üçün hazırlayırlar. Məhlulun bir hissəsindən kalsium ionlarının miqdarını qüvvətli qələvi mühitdə mureksidin iştirakı ilə komplekson III məhlulu ilə titrləməklə təyin edirlər.

İkinci nümunədən isə alüminiumun miqdarını komplekson III – ün artığını tərsinə standart sink məhlulu ilə titrləməklə təyin edirlər. Bu zaman kalsium ionları alüminium təyininə mane olmurlar.

Laboratoriya işi № 8 **Alüminium və dəmir ionlarının** **ayrılıqda təyini**

Analiz edilən məhlulun müəyyən həcmi konusvari kolbaya töküb ondakı dəmir (III) sulfosalisil turşusunun iştirakı ilə pH=2 qiymətində komplekson III məhlulu ilə birbaşa titrləməklə təyin edirlər. Belə şəraitdə Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} dəmirin(III) təyininə mane ol-murlar.

Dəmiri titrlədikdən sonra analiz edilən məhlulun həmin nümunəsində alüminiumun təyininə başlayırlar. Alüminium ionlarını tərsinə titrləməklə təyin edirlər. Qabaqcadan artıq əlavə edilmiş komplekson III dəmir ilə pH 4,8–5,0 qiymətlərində davamlı kompleks əmələ gətirir, həmin turşuluqda dəmirin bu kompleks əmələ gətirir, həmin turşuluqda dəmirin bu kompleksi dağılmır və təyinə maneçilik törətmir.

Dəmir oksidin miqdarını silikat materiallarında təyin etdikdə aşağıdakı düsturdan istifadə edilir:

$$X_{Fe_2O_3} = \frac{V_{EDTA} \cdot T_{EDTA/Fe_2O_3}}{a} \cdot \frac{100 \cdot 100 \cdot K}{(100 - W) \cdot V_A}$$

V_{EDTA} - nümunənin titrlənməsinə sərf olunmuş komplekson III məhlulunun həcmi, ml.

T_{EDTA}/Fe_2O_3 - təyin edilən maddə Fe_2O_3 -ə nisbətən komplekson III məhlulunun titri. q/ml Fe_2O_3

a - nümunə

W - silikatda suyun miqdarı, %.

Alüminium –oksidin miqdarını aşağıdakı kimi hesablayırlar:

$$X_{Al_2O_3} = \frac{(V'_{EDTA} - V''_{EDTA} \cdot K_{EDTA} \cdot T_{EDTA}/Al_2O_3)}{a} \cdot \frac{100 \cdot 100 \cdot K}{(100 - W) \cdot V_A}$$

V'_{EDTA} - Fe (III) titrləndikdən sonra əlavə edilmiş standart komplekson III məhlulunun həcmi, ml.

V''_{EDTA} - komplekson III artığının titrlənməsinə sərf olunmuş Fe(III) məhlulunun həcmi, ml.

T_{EDTA}/Al_2O_3 - Al_2O_3 -ə nisbətən komplekson III məhlulunun titri q/ml Al_2O_3 .

a -nümunə, q.

K_{EDTA} - düzəliş əmsalı.

W -silikatda suyun miqdarı, %

VI FƏSİL. OPTİK ANALİZ ÜSULLARININ MAHİYYƏTİ FOTOMETRİK ANALİZ

Optik analiz üsulları ilə maddənin ən cüzi miqdarlarını təyin etmək olur. Bu üsullar arasında absorpsion analizdən daha geniş istifadə olunur. Absorpsion analiz ən çox **spektrofotometrik, fotokolorimetrik və ya kolorimetrik** üsullarla həyata keçirilir.

Məhluldan ibarət hər hansı bir sistem müəyyən miqdar şüa enerjisi udduqda, atomlar həyəcanlanaraq daha yüksək enerjiyə malik olurlar. Spektrofotometriyada və fotokolorimetriyada tətbiq olunan **bircinsli sistemlərdə şüa enerjisinin udulma miqdarı analiz edilən maddənin məhluldakı qatılığı ilə düz mütənasib olur**. Spektrofotometriya **monoxromatik** işıq şüalarını, fotokolorimetriya isə **polixromatik** işıq şüalarını ölçməyə əsaslanır.

Hər hansı bir maddənin müxtəlif qatılıqlı iki məhlulunun rəng çaları eyni olsa da, rəng intensivlikləri müxtəlif olur. Rəng intensivliyi müəyyən dalğa uzunluğuna malik işıq seli intensivliyinin azalmasına görə müəyyən edilir. Məhlul üzərinə düşən işıq selinin intensivliyi adətən I_0 , işığın udulması nəticəsində zəifləmiş işıq selinin intensivliyi isə I ilə işarə olunur. Udulan işığın miqdarını bu iki kəmiyyətin fərqi ($I_0 - I$) və ya nisbəti ilə (I_0/I) müəyyən etmək olar. Lakin müxtəlif fotometrik məqsədlər üçün sonuncu nisbətin onluq loqarifm kəmiyyətindən istifadə etmək daha əlverişlidir:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (5.1)$$

A kəmiyyəti optiki sıxlıq adlanır (A – **absorbense** – latınca udma deməkdir) və müxtəlif hesablamalarda geniş tətbiq olunur. Optiki sıxlıqdan istifadə etmək ona görə əlverişlidir ki, bu kəmiyyətlə təyin edilən maddənin molyar qatılığı və işıqudma təbəqəsinin qalınlığı arasında xətti asılılıq vardır.

Paralel divarlara malik büretdəki rəngli maddə məhlulunun işıqudması ilə tanış olaq. Işıq udan məhlul təbəqəsinin qalınlığı l , məhluldan keçən işıq selinin intensivliyi I_0 ilə işarə edilir. Məhlul doldurulan küvet xəyali olaraq n sayda bərabər qalınlığa malik təbəqələrə

bölünür. Işıq seli birinci məhlul təbəqəsindən keçdikdə onun intensivliyi n dəfə azalaraq aşağıdakı bərabərliklə ifadə olunur:

$$I_1 = \frac{I_0}{n} \quad (n > 1) \quad (5.2)$$

Küvetdəki birinci təbəqənin sonu həm də ikinci təbəqənin başlanğıcı olduğu üçün, ikinci təbəqəyə düşən I_1 intensivlikli işıq seli daha n dəfə azalaraq aşağıdakı bərabərliklə ifadə olunacaqdır:

$$I_2 = \frac{I_1}{n} \quad (5.3)$$

(2) tənliyini nəzərə aldıqda (3) tənliyi belə yazıla bilər:

$$I_2 = \frac{I_1}{n} = \frac{I_0}{n^2} \quad (5.4)$$

Beləliklə, küvetdəki bütün təbəqələrdən keçdikdən sonra işıq selinin intensivliyi

$$I = \frac{I_0}{n^l} \quad (5.5)$$

Buradan,

$$n^l = \frac{I_0}{I} \quad (5.6)$$

alınır.

Sonuncu tənliyin onluq loqarifmi alınıb, (1) tənliyində yerinə yazıldıqda optik sıxlıqla məhlul təbəqəsinin qalınlığı arasında aşağıdakı asılılıq alınır:

$$A = l g \frac{I_0}{I} = l \cdot lgn \quad (5.7)$$

Burada lgn - verilmiş maddə üçün xarakterik olan sabit kəmiyyətdir.

(7) tənliyindən göründüyü kimi, lgn -in ədədi qiymətini müəyyən etmək üçün qalınlığı $l = 1 \text{ sm}$ olan küvetdəki rəngli məhlulun optik sıxlıqla ölçülməlidir.

(7) tənliyi ilə ifadə olunmuş optiki sıxlığın qiyməti ilə məhlul təbəqəsinin qalınlığı arasındakı bu xətti asılılıq **1729-cu ildə** fransız alimi **Buqer** və ondan xəbərsiz **1760-cı ildə** alman alimi **Lambert** tərəfindən müəyyən edildiyi üçün onların şərəfinə **Buqer -Lambert qanunu** adlandırılmışdır.

İşıqdan qatılıqdan asılılığı. Ber qanunu

Məhluldan keçən işıq seli intensivliyinin azalması işıq seli qarşısındakı ışıqdan mərkəzlərinin miqdarından asılıdır. Qatılığı

dəyişdikdə tərkibi və strukturu dəyişməyən hər hansı bir rəngli məhlulun işıqudmasına nəzər salaq. Belə bir məhlul kimi kalium-xromatdan istifadə oluna bilər. Durulaşma zamanı məhlul pH- nın sabit saxlanması üçün natrium tetraborat tətbiq edilir. Belə bir məhlul hündür bir silindrə tökülür və işıqudması yuxarıdan, yəni bütün məhlul qatı üzrə ölçülür. Məhlul durulaşdırıldıqda işıq udan mərkəzlərin sayı dəyişmədiyi üçün, məhlulun ümumi işıqudması da sabit qalır. Məhlul durulaşdırıldıqda, onun qatılığı da azalır, lakin silindrdəki məhlul təbəqəsinin hündürlüyü də bir o qədər dəfə artır. Bu səbəbdən məhlulun ümumi optik sıxlığının qiyməti dəyişmir. Deyilənlərə əsasən aşağıdakı bərabərliyi yazmaq olar:

$$A = k \cdot C \cdot l \quad (5.8)$$

burada k – mütənasiblik əmsalıdır və adətən ε ilə işarə olunur.

Tutaq ki, eyni maddənin təbəqə qalınlığı l_1 , qatılığı C_1 olan rəngli məhlulun optik sıxlığı ilə təbəqə qalınlığı l_2 olan məhlulun optik sıxlığı eynidir. Bu halda aydındır ki, ikinci məhlulun qatılığı birinciyə nisbətən az olacaqdır. Bu nisbət aşağıdakı bərabərliklə müəyyən olunur:

$$C_1 : C_2 = l_2 : l_1 \quad (5.9)$$

və ya

$$C_1 \cdot l_1 = C_2 \cdot l_2 \quad (5.10)$$

Bu asılılıq **1852-ci ildə Ber** tərəfindən müəyyən edilmiş və təcrübi olaraq müxtəlif təzyiqlərdə qaz halındakı xlorun optiki sıxlıqları ölçülərək sübuta yetirilmişdir.

(7) və (8)-ci tənlikləri birləşdirdikdə aşağıdakı bərabərlik alınır:

$$A = lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (5.11)$$

burada A - optik sıxlıq; ε - molyar işıqudma əmsalı; C - analiz edilən maddənin məhluldakı molyar qatılığı; l - işıq udan məhlul təbəqəsinin sm -lə qalınlığıdır.

Sonuncu asılılıq **Buqer-Lambert-Ber qanunu** adlanır və fotometrik analizdə müxtəlif hesablamalar aparmaq üçün geniş tətbiq edilir.

Optik sıxlıq $A = lg \frac{I_0}{I_t}$ - məhlula verilən şüa enerjisi ilə udulan şüa enerjisi nisbətinin onluq loqarifması ilə müəyyən olunur. Molyar

ışıqudma əmsalı ε isə məhlulun qatılığından asılı olmayıb, analiz edilən maddənin təbiətindən asılı olur.

Hal-hazırda istənilən nümunədə istənilən elementin təyini üçün saysız-hesabsız spektrofotometrik və fotokolorimetrik analiz üsulları mövcuddur. Üzvi reagentlərin, üçlü komplekslərin və ekstraksiyalı-fotometrik üsulların tətbiqi optik analiz üsullarının həssaslığını və dəqiqliyini xeyli artırmağa imkan verir.

Molyar ışıqudma əmsalı

(5.11) tənliyində qatılıq (C) 1 litrdəki *mol*-ların miqdarı ilə, məhlul təbəqəsinin qalınlığı isə *sm*-lərlə götürüldükdə, ε **molyar ışıqudma əmsalını** ifadə edir. Həmin tənlikdən göründüyü kimi, molyar ışıqudma əmsalı ədədi qiymətcə 1 *M* qatılığa malik rəngli məhlulun 1 *sm*-lik təbəqədəki optik sıxlığına bərabərdir.

Buqer-Lambert-Ber qanunu fotometrik analizin əsas qanunu hesab edilir. Bu qanunun ifadə olunduğu 5.11 tənliyinin əsas xüsusiyyətlərindən biri odur ki, verilmiş dalğa uzunluğunda ölçülən optik sıxlığın qiyməti işıq seli intensivliyinin mütləq qiymətindən asılı olmur. Ona görə də Buqer-Lambert-Ber qanunu göstərir ki, molekulların ışıqudma qabiliyyəti işıq seli enerjisindən asılı deyildir.

Molyar ışıqudma əmsalı maddənin daxili xüsusiyyətlərini xarakterizə edir və rəngli məhlulun həcmindən, qatılığından, təbəqənin qalınlığından, eləcə də düşən işığın intensivliyindən asılı deyil. Ona görə də molyar ışıqudma əmsalı fotometrik üsulun **həssaslığını xarakterizə edən** ən əhəmiyyətli və obyektiv kəmiyyət hesab olunur.

Müxtəlif rəngli məhlulların molyar ışıqudma əmsallarının qiyməti çox fərqli olur. Belə ki, mis, nikel və bu kimi digər elementlərin akvokompleksləri üçün ε -nın qiyməti ~ 10 civarında olduğu halda, üzvi reagentlərin əmələ gətirdikləri bir çox komplekslərin (alizarinatların, ditizonatların, trioksifluoronatların və s.) molyar ışıqudma əmsallarının qiyməti 10^4 və 10^5 qiymətlərlə ölçülür.

Bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan bir neçə rəngli məhlul qarışığının ümumi optiki sıxlığı, ayrı-ayrı rəngli məhlulların optiki sıxlıqlarının cəminə bərabər olur:

$$A_{\text{üm.}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (12)$$

və ya

$$A_{\text{üm.}} = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3 + \dots \varepsilon_n C_n) \quad (13)$$

Fotometrik analizdə (13) tənliyindən o hallarda istifadə olunur ki, qarışıqdakı rəngli maddə məhlullarının işıq spektrləri bir-birindən fərqlənsin, yəni üst-üstə düşməsin.

Molekulyar işıqudma əmsalı

Molyar işıqudma əmsalının vahidini (11) tənliyindən tapmaq olar:

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l} \left(\frac{l}{\text{mol} \cdot \text{sm}} \right) = \frac{A}{C \cdot l} \left(\frac{\text{sm}^3}{\text{mol} \cdot \text{sm}} \right) = \frac{A}{C \cdot l} (\text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (14)$$

İşıqudmanın bəzi fiziki aspektlərini aydınlaşdırmaq üçün molyar işıqudma əmsalı ε bir 1 mol -a deyil, rəngli birləşmənin bir molekuluna aid edilir. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi molyar işıqudma əmsalı ədədi qiymətcə 1 mol qatılığa malik rəngli məhlulun 1 sm -lik təbəqədəki optiki sıxlığına bərabərdir. Tutaq ki, 1 mol qatılığa malik 1 litr rəngli məhlul qalınlığı 1 sm olan küvetə tökülmüşdür; bu halda küvet səthinin sahəsi 1000 sm^2 olar. 1 mol maddədə $6,02 \cdot 10^{23}$ sayda (Avoqadro ədədi) molekul olur. Onda 1 sm^2 sahəyə düşən işıq seli n sayda molekula uyğun gəlir:

$$n = 6,02 \cdot 10^{23} : 1000 = 6,02 \cdot 10^{20} \quad (5.15)$$

(14) və (15) tənliklərinə əsasən molyar işıqudma əmsalı təqribən $\varepsilon = 10^5$ olan intensiv rəngli maddənin bir molekulunu üçün işıqudma xarakteristikasını (k) hesablamaq olar:

$$k = \frac{\varepsilon}{n} = \frac{10^5}{6,02 \cdot 10^{20}} = 1,6 \cdot 10^{-16} \quad (5.16)$$

Alınmış k kəmiyyəti **molekulyar işıqudma əmsalı** adlanır və rəngli maddənin bir molekuluna (ionuna) aid edilir. Molekulyar işıqudma əmsalı $k \text{ sm}^2$ -la ölçülür və formal olaraq molekulun qeyri-şəffaf hissəsini müəyyən edir. Boya maddə molekulunun xətti ölçüləri $\sim 10A^0$ və ya 10^{-7} sm həddində olur, başqa sözlə, molekulun sahəsi

$$Q = \pi r^2 \approx 10^{-14} \text{ sm}^2. \quad (5.17)$$

İşıqudmanın əsas qanunundan kənaraçıxma

Buqer-Lambert-Ber qanunu dəfələrlə təcrübədə yoxlanılmış və dəqiqliyi təsdiq olunmuşdur. Lakin təcrübədə bəzi hallarda bu qanundan kənaraçıxmalar baş verir. Ber qanunu xeyli duru məhlullar üçün doğru nəticələr verir və ona görə də tətbiq sahəsi məhduddur.

İşıqudmanın əsas qanunundan nəzərə çarpacaq kənaraçıxmanın müşahidə edildiyi qatılıq işıq udan maddənin təbiətindən, udulan işığın monoxromatiklik dərəcəsindən, ölçmə dəqiqliyindən və kənar maddə və ionların iştirakından asılıdır. Kənar elektrolitlərin iştirakı rəngli kompleks molekullarını deformasiyaya uğradır və bu səbəbdən rəng intensivliyi, eləcə də işıqudma dəyişir.

Qatı halda olan rəngli elektrolit məhlullarını durulaşdırdıqda onların ionlaşma dərəcələri dəyişir və bu səbəbdən də, Ber qanunundan kənaraçıxma müşahidə olunur. Molekulların dissosiasiya və asosiasiasından başqa, işıqudmaya hidroliz, kompleksəmələgəlmə, aralıq məhsulların və kolloidlərin əmələ gəlməsi, tautomer çevrilmələr və s. də təsir edir. Məhlulların solvatlaşması (hidratlaşması) da işıqudmaya təsir edir, çünki qatılığın dəyişməsi ilə solvatlaşma prosesinin gedişi də dəyişir. Bu proseslər bir çox hallarda məhluldakı H^+ ionlarının qatılığından, temperaturdan, günəş işığının təsirindən və s. baş verir. Məhluldakı H^+ ionları qatılığının dəyişməsi təyin edilən ionun rəngli birləşməyə çevrilmə dərəcəsinin, eləcə də tərkibinin dəyişməsinə, hətta kompleksin parçalanmasına səbəb olur. Bu amillərin hamısı az və ya çox dərəcədə rəngli məhlulun işıqudmasına təsir edir və nəticədə Ber qanunundan kənaraçıxma halları baş verir.

Ber qanunundan ən çox kənaraçıxma davamsız rəngli birləşmə məhlullarının durulaşdırılması zamanı baş verir. Məsələn, 0,1 M qatılıqlı davamsız dəmir(III)-rodanid kompleksi ($K = 9 \cdot 10^{-4}$) məhlulunun iki dəfə durulaşdırılması Ber qanunundan 2-3 % kənaraçıxmaya səbəb olur. Lakin davamlı dəmir(III)-salisilat kompleksini ($K = 4 \cdot 10^{-17}$) hətta 500 dəfə durulaşdırdıqda belə, Ber qanunundan kənaraçıxma müşahidə olunmur.

Rəngli kompleks məhlullarının durulaşdırılması zamanı Ber qanunundan kənaraçıxma aşağıdakı tənliklərlə müəyyən olunur:

reaktiv artığı şəraitində

$$\Delta = \frac{K}{pC} (n - 1) \cdot 100$$

reaktiv artığı olmadıqda

$$\Delta = \sqrt{\frac{K}{C}} \cdot (\sqrt{n} - 1) \cdot 100$$

burada Δ - nisbi kənaraçıxmanı, %-lə; p - reaktivin təyin edilən iona nisbətən neçə dəfə artıq götürüldüyünü; n -məhlulun neçə dəfə durulaşdırıldığını göstərir.

RƏNG İNTENSİVLİYİNİN FOTOMETRİK TƏYİNİ ÜSULLARI

Müqayisə üsulu ilə maddə qatılığının təyini

Bu üsulla maddə qatılığını müəyyən etmək üçün analiz edilən məhluldan alikvot hissə götürülür, onu optimal şəraitdə rəngli kompleksə çevirir və optiki sıxlığını ölçürlər. Sonra analoji qaydada təyin edilən maddənin qatılığı məlum olan 2-3 standart məhlulu hazırlanır və onların da optik sıxlıqları eyni küvetdə ölçülür. Analiz edilən və standart məhlulların optik sıxlıqları müqayisə edilməklə, maddə qatılığı müəyyən ediiir.

Müqayisə edilən rəngli məhlulların optiki sıxlıqları aşağıdakı kimi olar:

$$A_x = \varepsilon_x C_x l_x \quad \text{və} \quad A_a = \varepsilon_a C_a l_a$$

İlk tənliyi ikinciye böldükdə aşağıdakı ifadə alınır:

$$\frac{A_x}{A_a} = \frac{\varepsilon_x C_x l_x}{\varepsilon_a C_a l_a}$$

Standart və tədqiq olunan maddə məhlullarının optiki sıxlıqları eyni qalınlıqlı küvetdə ölçüldüyü üçün $l_x = l_a$ olar, molyar işıqudma əmsalı da hər iki məhlul üçün eynidir. Bunları nəzərə alıqda sonuncu tənlik sadələşir:

$$\frac{A_x}{A_a} = \frac{C_x}{C_a}$$

Buradan da C_x tapılır:

$$C_x = C_a \frac{A_x}{A_a}$$

Naməlum $C_x(mq/ml)$ qatılığını hesabladıqdan sonra məhlulların durulaşmasını nəzərə alaraq, təyin edilən maddə miqdarını $m_x(mq)$ tapmaq olar:

$$m_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{üm.}$$

burada V_x -analiz ediiən rəngli məhlulun həcmi, ml ; V_1 - rəngii məhlul hazırlamaq üçün anaiiz edilən məhluldan götürülən alikvot hissə, ml ; $V_{üm.}$ - tədqiq edilən məhlulun ümumi həsmi, ml .

Müqayisə üsulu bir dəfəlik analizlər üçün tətbiq olunur və müt-ləq Buqer-Lambert- Ber qanununa riayət olunmasını tələb edir.

Göstərilən üsulda C_x qatılığrını başqa yolla da müəyyən etmək olar ; C_1 və C_2 qatılıqlı iki standart məhlul hazırlanır və bu qatılıqlar elə seçilir ki; $A_1 < A_x < A_2$ şərti yerinə vetirilisın. Burada A_x birincl standart məhiuiun optiki sıxlığı, A_x - tədqiq ediiən məhlulun optik sıx-lığı və A_2 -ikinci standart məhlulun optik sıxlığıdır.

Tədqiq olunan məhlulun naməlum qatılığı C_x aşağıdakı formulla hesablanır:

$$C_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1} (A_x - A_1)$$

Analiz edilən və standart məhlutların qatılıqları və ya optik sıx-lıqları bir-birinə yaxın olduqda bu üsul daha dəqiq nəticələr verir.

Dərəcələmə əyrisi vasitəsilə maddə qatılığının təyini

Dərəcələmə əyrisi vasitəsiə maddə qatılığını təyin etmək üçün standart məhlullar seriyası hazırlanır. Bu məhlulların qatılığı analiz edilən məhlulun qatılıq dəyişmələrini əhatə etməlidir. Sonra hazır-lanmış standart məhlulların optikt sıxlıqları ölçülür və optik sıxlıq-larla həll edilmiş maddə qatılıqları arasında $A = f(C)$ koordinatla-rında qrafik qurulur. Alınmış əyri dərəcələmə əyrisi və ya kalibrləmə əyrisi adlanır (şəkil 20). Dərəcələmə əyrisi qurmaq üçün qatılıqları bir-birindən ən azı 30 % fərqlənən 6-8 nöqtə tapılır. Standart məh-

lulların qatılıqları elə götürülür ki, tədqiq edilən məhlulun optiki sıxlığı dərəcələmə əyrisinin təxminən ortasına düşsün. Eyni analizlər üçün qurulmuş dərəcələmə əyrisi həftədə və ya on gündə bir dəfə yenidən hazırlanmış 2-3 standart məhiulla yoxlanılır. Analiz edilən məhlulun optik sıxlığını A_x ölçdükdən sonra onun qiyməti ordinat oxunda tapılır və absis oxunda ona müvafiq C_x müəyyən edilir. Tədqiq edilən məhlulda maddə miqdan m_x (mq) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$m_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{üm.}$$

Dərəcələmə əyrisi üsulundan eynitipli məhlulların çoxsaylı analizi zamanı istifadə edilir. Bu üsulda işıqudmanın əsas qanununa mütləq riayət olunmalıdır.

Maddə miqdarının molyar işıqudma əmsalına görə hesablanması

Maddə miqdarının molyar işıqudma əmsalına görə hesablanması müqayisə üsulunun başqa bir forması hesab oluna bilər. Lakin bu üsulda bilavasitə molyar işıqudma əmsalı hesablanır və onun qiymətinə əsasən tədqiq edilən maddə miqdarı müəyyən edilir. Bu üsulda da müqayisə üsulunda olduğu kimi standart və tədqiq edilən maddə məhlulları hazırlanır və onların optik sıxlıqları ölçülür. Standart məhlullar üçün alınmış məlumatlara əsasən molyar işıqudma əmsalının orta qiyməti hesablanır:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{A_{st}}{C_{st} l_{st}}$$

Tədqiq olunan maddə məhlulunun optiki sıxlığı ölçülür və hesablanmış molyar işıqudma əmsalının qiymətini nəzərə alaraq, analiz olunan rəngli məhlulun C_x (mol/l ilə) qatılığı

$$C_x = \frac{A_x}{\bar{\varepsilon} l_x}$$

və təyin edilən maddənin ümumi miqdarı m_x (mq -la) müəyyən edilir.

$$m_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{üm} \cdot M$$

burada M - təyin edilən maddənin (ionun) molekulyar (atom) kütləsidir.

Standart və tədqiq olunan məhlulların optik sıxlıqları eyni və ya müxtəlif qalınlıqlı küvetlərdə ölçülə bilər.

Əlavələr üsulu ilə maddə qatılığının təyini

Əlavələr üsulu da müqayisə üsulunun başqa bir variantıdır. Məhlul qatılığının bu üsulla təyini tədqiq olunan məhlulun optik sıxlığı ilə, həmin məhlula bir qədər təyin edilən maddə əlavə olunmuş başqa bir məhlulun optik sıxlığının müqayisəsinə əsaslanır. Əlavələr üsulundan ya analizi sadələşdirmək, ya da kənar ionların maneçiliyini aradan qaldırmaq məqsədi ilə istifadə olunur. Əlavələr üsulunda fotometriyanın əsas qanunu mütləq gözlənilməlidir. Bu üsulda naməlum qatılıq həm hesablama, həm də qrafiki yolla tapıla bilər.

Hesablama üsulu. İşıqudmanın əsas qanununa əməl edildikdə və eyni qalınlıqlı küvetlərdən istifadə olunduqda, tədqiq edilən məhlul ilə əlavələr olunmuş məhlulun optik sıxlıqlarının nisbəti, həmin məhlulların qatılıqları nisbətində bərabər olur:

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a}$$

Bu tənlikdən C_x tapılır:

$$C_x = C_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x}$$

burada C_x - tədqiq edilən rəngli məhlulda təyin olunan maddənin naməlum qatılığı ; C_a - tədqiq olunan məhlula əlavə edilmiş qatılıq ($C_a = C_{\text{əl}} \cdot V_{\text{əl}} / V_{x+a}$); A_x - tədqiq edilən məhlulun optiki sıxlığı; A_{x+a} - tədqiq edilən məhlulun əlavələrlə optiki sıxlığıdır.

Tədqiq edilən məhlulun durulaşmasını və bu zaman C_a qatılığının $C_{\text{əl}}$ olduğunu nəzərə alaraq, təyin edilən maddənin miqdarı m_x (m_q -la) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$m_x = \frac{V_x A_x C_{\text{əl}} V_{\text{əl}}}{(A_{x+a} - A_x) V_1 V_{x+a}} V_{\text{üm.}}$$

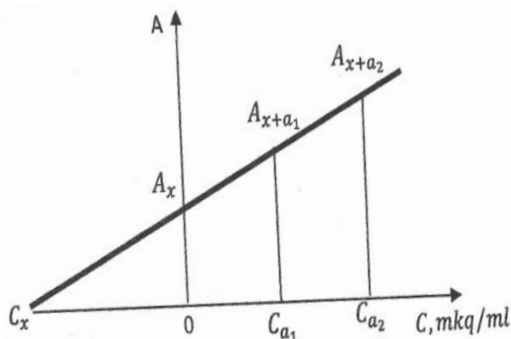
burada $V_{\text{əl}}$ - əlavə məhlul həcmi, ml ; V_x - tədqiq edilən məhlulun əlavəsiz həcmi, ml ; V_1 - rəngli məhlul hazırlamaq üçün tədqiq edilən məhluldan götürülən alikvot həcm, ml ; V_{x+a} - tədqiq edilən məhlulun əlavə ilə həcmi, ml ; $V_{\text{üm.}}$ - tədqiq edilən məhlulun ümumi həcmidir, ml .

Tədqiq edilən maddə məhlulu ilə əlavələrlə hazırlanmış məhlul eyni həcmli ölçü kolbalarında hazırlandıqda, onıların həcmələri eyni olur və hesablama aşağıdakı formullarla aparılır:

$$m_x = \frac{A_x C_{\text{əl}} V_{\text{əl}}}{(A_x + a - A_x) V_1} V_{\text{üm}}.$$

$$\text{və ya } m_x = \frac{A_x m_{\text{əl}}}{(A_x + a - A_x) V_1} V_{\text{üm}}.$$

burada $m_{\text{əl}}$ - əlavə edilən maddə miqdarıdır, (mq-la).



Şəkil 22. Əlavələr üsulu ilə maddə qatılığını təyin etmək üçün dərəcələmə əyrisi

Qrafiki üsul. Əlavələr üsulu ilə naməlum qatılığı qrafiki üsulla təyin etdikdə (şəkil 22) ordinat oxunda tədqiq edilən məhlulun optik sıxlığı qeyd edilir, absis oxunda isə əlavə olunan maddə məhlulunun qatılığına uyğun gələn C_{a_1} və C_{a_2} nöqtələrindən perpendikulyar xəttlər qaldırılır. Bu perpendikulyar xəttlər üzərində onlara uyğun gələn a_1 və a_2 əlavələrinə müvafiq A_x , A_{x+a_1} və A_{x+a_2} nöqtələri qeyd edilir. Alınan üç A_x , A_{x+a_1} və A_{x+a_2} nöqtələrindən absis oxunda C_x nöqtəsini kəsənə qədər düz xətt çəkilir. Absis oxu üzərindəki OC_x parçası tədqiq edilən məhlulun naməlum qatılığını göstərir.

Diferensial üsulla maddə qatılığının təyini

Diferensial üsul böyük miqdar maddələrin analizi zamanı dəqiqliyi artırmaq, kənar maddələrin maneçiliyini və reaktivin öz işıqudmasını aradan qaldırmaq üçün tətbiq edilir. Bu üsuldən həll olan maddənin qatılığının yüksək olması nəticəsində işıqudmanın əsas qanunu pozulduqda və ya optik sıx-

lığın qiyməti cihazın şkala hüdudlarından kənara çıxdıqda, durulaşdırmanın işə qeyri-mümkün olduğu hallarda da istifadə olunur.

Diferensial üsulun nəzəri əsasları Xiski və əməkdaşları tərəfindən işlənib hazıranmışdır. Tədqiq olunan məhlulun nisbi optik sıxlığının ölçülmə qaydasından və qatılığın hesablanma tərzindən asılı olaraq, diferensial üsul aşağıda göstərilən bir neçə variantda yerinə yetirilə bilər.

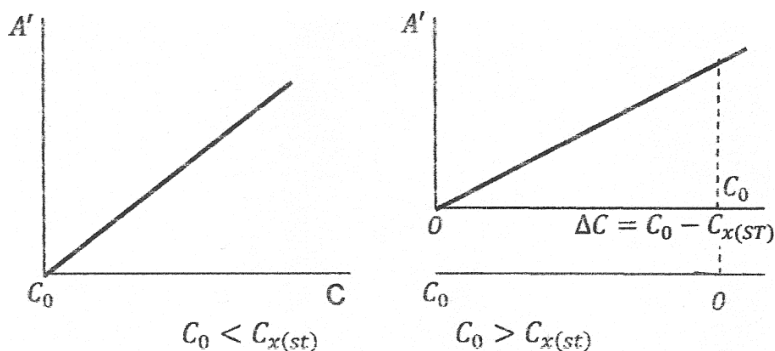
a) Müqayisə məhlulunun qatılığı tədqiq edilən məhlulun qatılığından azdır ($C_0 < C_x$).

Təcrübi ölçülmüş nisbi optik sıxlıq A' tədqiq olunan və müqayisə məhlullarının optik sıxlıqlarının fərqindən ibarət olur:

$$A'_x = A_x - A_0 = \varepsilon l(C_x - C_0)$$

$$A'_{st} = A_{st} - A_0 = \varepsilon l(C_{st} - C_0)$$

Analiz edilən məhlulun qatılığı həm dərəcələmə əyrisi vasitəsilə, həm də hesablama yolu ilə müəyyən edilə bilər. Tədqiq olunan məhlulun mümkün qatılıqları sahəsində dərəcələmə əyrisi qurmaq üçün $C_1, C_2, \dots, C_i \dots, C_n$ ($C_n > C_i \dots > C_2 > C_1$) qatılıqlı standart məhlullar seriyası hazırlanır və onların optik sıxlığı C_0 qatılıqlı rəngli müqayisə məhluluna nisbətə ölçülür. Alınmış nəticələr əsasında hesablama başlanğıcı kimi C_0 olmaqla dərəcələmə əyrisi qurulur (şəkil 23). Tədqiq olunan məhlulun optiki sıxlığı ölçülür və dərəcələmə əyrisinə əsasən naməlum C_x qatılığı müəyyən edilir. Analiz edilən məhlulun qatılığını hesablama yolu ilə də müəyyən etmək olar. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, tədqiq olunan və standart məhlulların optiki sıxlıqlarının nisbəti bu məhlulların qatılıqları fərqi nisbətində bərabər olur, yəni



Şəkil 23. Diferensial üsulla qatılığın təyini üçün dərəcələmə əyrisi

$$\frac{A'_x}{A'_{st}} = \frac{(C_x - C_0)}{(C_{st} - C_0)}$$

Buradan naməlum qatılıq tapılır:

$$C_x = C_0 + \frac{A'_x}{A'_{st}} (C_{st} - C_0)$$

$$C_x = C_0 + F A'_x$$

$F = \frac{C_{st} - C_0}{A'_{st}}$ nisbəti dərəcələmə əyrisinin əks bucaq əmsalı və

ya hesablama faktoru adlanır, Bu əmsal tədqiq edilən məhlulun müəyyən qatılıq intervalındakı bir məhlullar seriyası üçün sabit kəmiyyətdir.

b) Müqayisə məhlulunun qatılığı tədqiq edilən məhlulun qatılığından çoxdur ($C_0 > C_x$).

Bu variantda ölçülər əks yolla aparılır. Belə ki, analiz edilən məhlullar şərti olaraq müqayisə məhlulu kimi qəbul edilir və onlara nisbətə müqayisə məhlulunun optik sıxlığı ölçülür. Tədqiq edilən məhlulun maksimum qatılığı C_x müqayisə məhlulunun C_0 qatılığı ilə məhdudlaşır. Həmin məhlulun qatılığı əvvəlki variantda olduğu kimi müəyyən edilir, lakin burada nisbi optiki sıxlıq kimi müqayisə məhlulu ilə tədqiq edilən məhlulun optik sıxlıqlarının fərqi götürülür:

$$A'_x = A_0 - A_x$$

Tədqiq edilən məhlulun C_x qatılığı aşağıdakı formula ilə hesablanır:

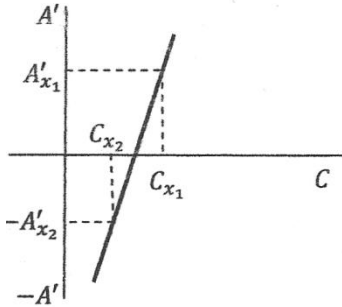
$$C_x = C_0 - F A'_x$$

$$F = \frac{C_0 - C_{st}}{A'_{st}} \quad \text{və} \quad A'_{st} = A_0 - A_{st}$$

Tədqiq edilən məhlulun C_x qatılığını hesablama yolu ilə də müəyyən etmək olar. Bunun üçün qatılıqları C_0 müqayisə məhlulundan kiçik olan $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ qatılıqlı standart məhlullar seriyası hazırlanır. Absis oxunda müqayisə məhlulu ilə standart məhlulun qatılıqları fərqi ΔC qeyd olunur, ordinat oxunda isə onlara müvafiq nisbi optik sıxlıq götürülür (şəkil 22) Bu variantda $\Delta C = 0$ olduqda $C_x = C_0$, qatılıqlar fərqi maksimum qiymətində isə ($\Delta C = C_0$) tədqiq edilən məhlulun qatılığı $C_x = 0$ olur.

c) İkitərəfli (tam) diferensial üsul. İkitərəfli diferensial üsul əvvəlki iki variantın, yəni müqayisə məhlulunun qatılığının tədqiq edilən məhlulun

qatılığından az ($C_0 < C_x$) və ya çox ($C_0 > C_x$) olan hallarının birləşmiş formasından ibarətdir.



Şəkil 24. Məhlul qatılığının ikitərəfli diferensial üsulla təyini üçün dərəcələmə əyrisi

Diferensial fotometriyada analiz xətasını azaltmaq üçün çalışırlar ki, müqayisə məhlulunun optik sıxlığı C_0 maksimum qiymətə yaxın olsun. Lakin bu halda işıqdumanın əsas qanununa tabe olan C_0 -dan C_{max} -a qədər olan qatılıqlar intervalı çox kiçik olur. Eyni müqayisə məhlulundan istifadə etməklə ikitərəfli diferensial analiz edilən qatılıqlar intervalını ~ 2 dəfə artırmağa imkan verir.

Tədqiq edilən və standart məhlulların qatılıqları müqayisə məhlulunun qatılığından çox olduqda ($C_0 < C$) nisbi optik sıxlığın qiyməti müsbət (+) işarəsi ilə götürülür, tədqiq edilən və standart məhlulların qatılıqları müqayisə məhlulunun qatılığından az olduqda ($C_0 > C$) nisbi optik sıxlığın qiyməti mənfi (-) işarəsi ilə götürülür.

İkinci haida, yəni $C_0 > C$ olduqda ölçülər əks qaydada şərti aparılır: analiz edilən məhlullar müqayisə məhlulu kimi qəbul edilir və müqayisə məhlulunun optik sıxlığı ona nisbətə ölçülür. Alınan nisbi optik sıxlığın qiyməti mənfi işarəsi ilə götürülür. Məhlul qatılığının ikitərəfli diferensial üsulla təyini üçün dərəcələmə əyrisi qurmaq üçün təyin edilən maddənin standart məhlullar seriyası hazırlanır və bu məhlulların bir neçəsinin qatılığı müqayisə məhlulunun qatılığından az, bir neçəsinin qatılığı isə müqayisə məhlulunun qatılığından çox götürülür. Standart məhlulların optik sıxlıqlarının qiymətləri ölçülür və alınan nəticələrə əsasən dərəcələmə əyrisi qurulur (şəkil 23). Dərəcələmə əyrisinə əsasən isə tədqiq edilən məhlulun naməlum qatılığı müəyyən edilir. İkitərəfli diferensial üsulda tədqiq edilən məhlul qatılığını hesablama yolu ilə aşağıdakı formullarla müəyyən etmək olar:

nisbi optiki sıxlığın qiyməti müsbət olduqda

$$C_x = C_0 + FA'_x$$

nisbi optiki sıxlığın qiyməti mənfi olduqda isə

$$C_x = C_0 - FA'_x.$$

Diferensial əlavələr üsulu. Bu üsui diferensial fotometriya ilə əlavələr üsulunun birləşmiş formasıdır. Diferensial əlavələr üsulu kənar ionların iştirakı ilə fotometrik ölçmələr aparıldıqda, analiz edilən və müqayisə məhlullarında eyni düz effekti yaratmaq lazım olduqda tətbiq edilir. Bu üsul yalnız fotometriyanın əsas qanunu tam yerinə yetirildiyi halda tətbiq oluna bilər. Diferensial əlavələr üsulu ilə məhlulun qatılığını müəyyən etmək üçün n dəfə ($n > 1$) durulaşdırılmış tədqiq edilən məhlul, tədqiq edilən rəngli məhlul və təyin olunan maddənin a əlavəsi edilmiş tədqiq edilən məhlul hazırlanır. Sonra durulaşdırılmamış və a əlavəsi edilmiş tədqiq edilən məhlulların nisbi optik sıxlıqları (A'_x və A'_{x+a}) durulaşdırılmış məhlula nisbət-də ölçülür. Təyin edilən maddənin naməlum C_x qatılığı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$C_x = C_a \frac{A'_x}{A'_{x+a} - A'_x} \cdot \frac{n}{n-1}$$

Nəticənin dəqiqliyi neçə dəfə durulaşmadan (n) və əlavənin miqdarından (a) asılıdır. Durulaşma ən az miqdarda aparıldıqda və əlavənin miqdarı minimal olduqda daha yaxşı nəticələr alınır.

Yuxarıda göstərilən qaydada tədqiq edilən məhlulun qatılığı müəyyən edildikdən sonra analiz edilən məhlulda təyin olunan maddə miqdarı aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$m_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{üm.}$$

Diferensial əlavələr üsulunda Ber qanununa ciddi riayət olunmalıdır. Bu üsulda nisbi xəta 0,2-1,0% olur.

İşıqudma intensivliyinin vizual təyini üsullarının ümumi xarakteristikası

Məhlulun optik sıxlığı ilə qatılığı arasındakı asılılığı göstərən Buqer-Lambert-Ber qanunu aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$A = lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (1)$$

Bu tənlikdəki optik sıxlıq (A), işıqdan komponentin qatılığı (C) və məhlul təbəqəsinin qalınlığı (l) dəyişən kəmiyyətlərdir.

Məhlulun optik sıxlığının ölçülmə üsullarının hamısının əsasında tədqiq edilən məhluldan keçən işıq seli intensivliyinin azalmasını təyin etmək durur. Bu məqsədlə iki işıq seli: tədqiq edilən məhluldan və standart məhluldan keçən işıq selləri müqayisə edilir. Müqayisə ya fotoelektrik cihazlarla ya da vizual üsulla aparıla bilər. Vizual üsulla rənglərin oxşar və ya fərqli olduqlarını müəyyən etmək olar, onların rəng intensivliyini miqdarən qiymətləndirmək isə mümkün deyil. Ona görə də vizual üsulların hamısında ölçmə aparılan zaman hər iki işıq selinin intensivliyi və rəngi eyni olmalıdır. (1) tənliyinə əsasən bunu əldə etməyin üç yolu vardır.

Məhlulların qatılıqlarının dəyişdirilməsi. Bu məqsədlə **standart seriya (şkala)**, durulaşdırma və kolorimetrik titrləmə üsullarından istifadə olunur. Birinci üsulda bir sıra qatılıqları məlum məhlullar seriyası (şkalası) hazırlanır və tədqiq edilən məhlul bu rəngli şkala ilə müqayisə edilir. **Durulaşdırma üsulunda** tədqiq olunan və standart məhluldan ibarət yalnız iki məhlul hazırlanır. Sonra daha intensiv rəngə malik məhlul rənglər eyniləşənə qədər durulaşdırılır. **Kolorimetrik titrləmə** üsulunda da tədqiq edilən məhlul ikinci bir məhlulla müqayisə edilir. İkinci məhlula təyin edilən komponent o vaxta qədər əlavə olunur ki, onun rəngi tədqiq edilən məhlulun rəngi ilə eyniləşir. Analiz edilən məhlulda bir neçə rəngli birləşmə olduqda komparator və işıq süzgəclərindən istifadə olunmaqla xüsusi üsullar tətbiq edilir.

Təbəqə qalınlığının dəyişdirilməsi. (1) tənliyinə uyğun olaraq, məhlul təbəqəsinin qalınlığı dəyişdikdə optiki sıxlıq da dəyişir. Məhlul təbəqəsinin qalınlığını dəyişmək üçün kolorimetrlərdə müxtəlif sistemlərdən istifadə olunur. Ən çox tətbiq olunan kolorimetrlərdə rəngli məhlula şəffaf şüşə silindr salmaqla təbəqənin qalınlığı dəyişdirilir (Dübosk kolorimetri). Işıq seli tədqiq olunan və standart məhlullardan keçməklə okulyarın görmə sahəsinə düşür və burada rəng intensivliklərinin eyniləşdirilməsi müşahidə edilir.

İşıq seli intensivliyinin dəyişdirilməsi. İki işıq selini eyniləşdirmək üçün daha intensiv işıq seli ölçü diafraqmaları vasitəsilə zəiflədilir. Müvafiq diafraqma dəşiklərinin ölçü nisbətərini bilməklə

rəng intensivliklərinin nisbətini, başqa sözlə, qatılığı təyin etmək olar. Yaxşı işıq süzgəclərindən istifadə etməklə optiki sıxlığın qatılıqdan asılılığını müəyyən etmək olar və belə halda hər bir ayrı təyinat zamanı standart məhlul tətbiq etməyə ehtiyac qalmaz. Bu üsul Pulfrix fotometrinin tətbiqinin əsasını təşkil edir.

Standart seriya üsulu (şkala üsulu)

Bu üsulun mahiyyəti belədir. Eyni şüşədən hazırlanmış və eyni ölçüdə 10-12 ədəd sınaq şüşəsi götürülür və onlara ardıcılıqla artan həcmdə təyin olunan maddə məhlulu tökülür. Onların hər birinin üzərinə eyni miqdarda olmaqla reaktiv və digər zəruri komponentlər əlavə edilir. Daha sonra məhlulun hamısı distillə suyu ilə eyni həcmə (nişanlanmış cizgiyə) qədər durulaşdırılır, yaxşı qarışdırılır və ağızları tıxacla bağlanır.

Analiz edilən rəngli məhlul əvvəlkilərlə eyni olan başqa bir sınaq şüşəsində analoji qaydada hazırlanır və standart seriyadakı ayrı-ayrı sınaq şüşələrindəki məhlullarla müqayisə edilir. Bu zaman tədqiq edilən məhlulun rənginə uyğun gələn standart seriya məhlulu müəyyən edilir və onun qatılığı analiz edilən komponentin qatılığı kimi qəbul edilir. Etibarlı nəticə almaq üçün məhlulların müqayisəsini çox gur olmayan işıqda və ağ kağız fonunda aparmaq, eləcə də intensivliyi çox yüksək olan məhlullardan istifadə etməmək lazımdır.

Bu üsul xüsusi avadanlıq tələb etmədiyi üçün sadə, asan və tez başa gələndir. Bu üsulda fotometriyanın əsas qanununa riayət olunması da vacib hesab olunmur. Standart seriya üsulundan əsasən çoxlu sayda eyni tipli analizlər aparılan zaman istifadə olunur. Bu üsulun əsas öqsanının aşağı dəqiqliyə (5-10%) malik olmasıdır.

Durulaşdırma üsulu

İki dərəcələnməmiş eyni sınaq şüşəsinin birində standart məhlul (a), digərində isə analiz edilən məhlul (x) götürülür. Məhlulların rəng intensivlikləri çox fərqli olmamalıdır. Təcrübə zamanı daha intensiv rəngə malik məhlul durulaşdırılaraq, hər iki məhlulun rəng inten-

sivlikləri eyniləşdirilir. Hər iki sınaq şüşələrindəki təyin edilən maddə qatılıqları bərabərləşəndə rəng intensivlikləri eyniləşir, lakin həcmələri müxtəlif olur. Analiz edilən və standart məhlullardakı maddənin çəki miqdarları müvafiq olaraq aşağıdakı kimi hesablanır:

$$m_x = C_x \cdot V_x \quad \text{və} \quad m_a = C_a \cdot V_a$$

Burada m_x və m_a – analiz edilən və standart məhlullarda maddənin çəki miqdarları; C_x və C_a – analiz edilən və standart məhlulların qatılıqları; V_x və V_a – analiz edilən və standart məhlulların həcmələri.

Rəng intensivlikləri eyniləşəndə məhlul qatılıqları da bərabərləşdiyi ($C_x = C_a$) üçün, hər bir sınaq şüşəsindəki maddə miqdarının öz həcminə olan nisbətləri də eyni olacaqdır:

$$\frac{m_x}{V_x} = \frac{m_a}{V_a}$$

Son bərabərlikdən təyin edilən maddənin çəki miqdarı tapılır:

$$m_x = m_a \frac{V_x}{V_a}$$

Hesablamalarda məhlulların həcmələri əvəzinə onlarla mütənəsis olan sınaq şüşələrindəki maye sütunlarının hündürlükləri nisbətindən də istifadə etmək olar ($h = \frac{V}{\pi \cdot R^2}$). Hər iki sınaq şüşəsindəki məhlulların intensivlikləri eyniləşəndə onların hündürlüklərini ölçməklə və standart məhluldakı maddə miqdarını bilməklə, analiz edilən maddə miqdarını hesablamaq olar:

$$m_x = m_a \frac{h_x}{h_a}$$

Standart məhlulun və analiz edilən məhlulun rəng intensivlikləri yaxın olduqda, durulaşdırma üsulu standart seriya üsuluna nisbətən daha dəqiq nəticələr verir. Bu üsulda da fotometriyanın əsas qanunu-nuna riayət olunması tələb edilmir.

Təbəqə qalınlığının dəyişdirilməsi üsulu

Bu üsula eyniləşdirmə üsulu da deyilir. Tutaq ki, qatılıqları C_x və C_a , işıqudma təbəqələrinin qalınlığı isə l_x və l_a olan analiz edilən və standart məhlullar verilmişdir. Bu məhlulların hər birinə Buqer-Lambert-Ber qanunu tətbiq edildikdə aşağıdakı bərabərliklər alınar:

$$A_x = \varepsilon_x C_x l_x \text{ və } A_a = \varepsilon_a C_a l_a$$

Hər iki məhlulda eyni maddə olduğu üçün onların molyar işıqudma əmsalları bərabərdir ($\varepsilon_x = \varepsilon_a$). Məhlulların rəng intensivlikləri eyniləşəndə onların optik sıxlıqları da bərabərləşir ($A_x = A_a$). Beləliklə, yuxarıdakı tənliklərin sol tərəfləri bərabər olduğu üçün sağ tərəfləri də bərabər olar:

$$C_x l_x = C_a l_a$$

Sonuncu tənlikdən tədqiq edilən məhlulun qatılığı tapılır:

$$C_x = C_a \frac{l_a}{l_x}$$

Burada l_x və l_a analiz edilən və standart məhlul təbəqələrinin qalınlığıdır.

Kolorimetrik titrləmə üsulu

Kolorimetrik titrləmə aparmaq üçün diametri eyni və hündürlüyü 25-30 sm olan iki ölçü silindri götürülür və ştativə bərkidilir. Birinci ölçü silindrinə analiz edilən maddə məhlulu tökülür və üzərinə rəngli kompleks alınması üçün lazımi reaktivlərin hamısı əlavə olunur. Hər iki ölçü silindrində məhlulları durulaşdıraraq eyni həcmə çatdırıb, qarışdırırlar. Sonra ikinci ölçü silindrinə rənglər eyniləşənə qədər tədqiq edilən maddənin standart məhlulu tökülür. Standart məhlul çox əlavə olunduqda hər iki məhlul növbəti cizgiyə qədər durulaşdırılır və rənglər ağ kağız fonunda eyniləşdirilir.

Bu zaman təyin olunan maddə miqdarı əlavə olunan standart məhlulun tərkibindəki maddə miqdarına bərabər olur. Durulaşmanı nəzərə almaqla analiz edilən məhlulda təyin edilən ümumi maddə miqdarı m_x (m_q -la) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$m_x = \frac{V_a C_a}{V_1} V_{\text{üm.}}$$

Burada V_a və C_a - əlavə olunan standart məhlulun həcmi (ml -lə) və qatılığı (m_q/ml -lə); V_1 - rəngli məhlul hazırlamaq üçün analiz edilən məhlulun alikvot həcmi, (ml -lə); $V_{\text{üm.}}$ - analiz edilən məhlulun ümumi həcmidir (ml -lə).

Kolorimetrik titrləmə üsulu fotometriyanın əsas qanunu gözlənmədiyi hallarda da tətbiq oluna bilər, lakin bu üsulun da dəqiqliyi yüksək deyil. Kolorimetrik titrləmə üsulundan ayrı-ayrı təyinatlarda istifadə etmək daha əlverişlidir.

Emission spektral analiz üsulu

Fiziki-kimyəvi analiz üsullarından biri də **emission spektral analiz** üsuludur. Bu analiz üsulu müəyyən miqdar nümunənin qaz alovunda və ya elektrik qövsündə yandırılmasına əsaslanır. Bu zaman maddə buxarlanır və molekulyar quruluşa malik maddələr atomlara dissosiasiya edir və həyəcanlanaraq şüalanırlar. Emission spektral analiz üsulları arasında **alovlu fotometriya** adlanan üsul daha çox tətbiq olunur. Alovlu fotometriya - elementlərin alovda işıq enerjisi şüalandırmasına (emissiya etməsinə) əsaslanır.

Alovlu fotometriya zamanı analiz edilən məhlul hava və ya oksigen vasitəsilə aerosol şəklində qaz lampasının alovuna daxil edilir. Məhlulda asan həyəcanlana bilən element ionları olduqda xarakterik şüalanma nəticəsində alov rəngini dəyişir. Yaranan fotocərəyan həssas qalvanometr vasitəsilə ölçülür. Əlvan metallurgiyada müxtəlif filizlərin analizi zamanı alovlu fotometriya üsulundan geniş istifadə olunur. Hal-hazırda bu üsulla metalların əksəriyyətini təyin etmək olur, lakin qələvi-torpaq və qələvi elementlərinin analizində bu üsul daha əhəmiyyətlidir.

Elektrokimyəvi analiz üsulları

Fiziki-kimyəvi analiz üsulları arasında **elektrokimyəvi analiz üsulları** mühüm yer tutur. Bunlardan elektrogravimetrik, konduktometrik, polyaroqrafik, ampereometrik titrləmə, kulunometrik və potensiometrik analiz üsullarının mahiyyəti ilə qısaca tanış olaq.

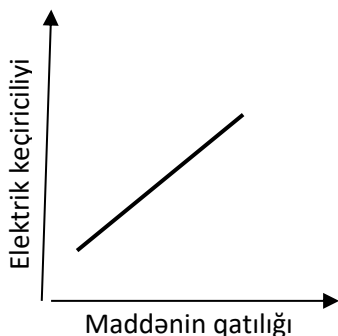
Elektrogravimetrik üsul

Elektrogravimetrik üsulayrı-ayrı metalların, bəzi oksid və çətin həll olan duzların miqdarı təyini üçün geniş tətbiq edilir. Elektrod-

larda ayrılan maddənin kütləsinə əsasən analiz edilən maddənin məhluldakı miqdarı təyin olunur. Elektrogravimetrik analiz üsulunun nəzəri əsaslarını **Faradey qanunları** təşkil edir. Bu üsulla məhlulların analizində ən çox platin elektrodlardan istifadə olunur.

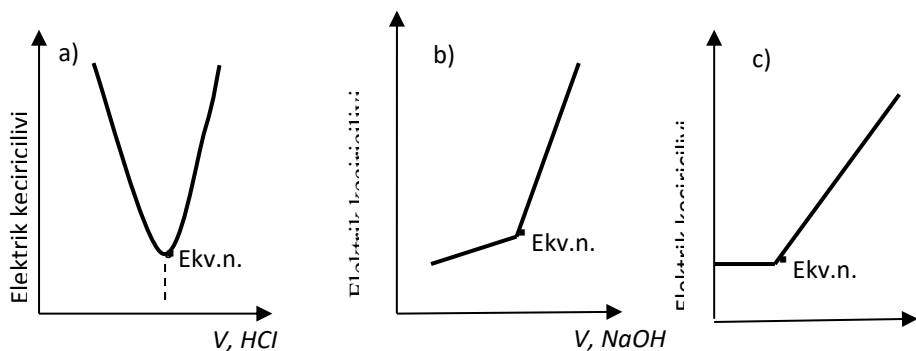
Konduktometrik analiz üsulu

Konduktometrik analiz üsulu məhlulların elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Məhlulların elektrik keçiriciliyi müəyyən temperaturda elektrolitin qatılığı ilə düz mütənasib olur. Maddənin göstərilən üsulla miqdarı təyini üçün məhlulun elektrik keçiriciliyi ilə qatılığı arasındakı asılılığı ifadə edən dərəcələmə əyrisi qurulur (şəkil 25). Bu asılılıq düz xətt şəklində olur. Tədqiq edilən məhlulun elektrik keçiriciliyini ölçməklə, dərəcələmə əyrisindən analiz edilən miqdarı təyin edilir.



Şəkil 25. Konduktometrik analizdə dərəcələmə əyrisi

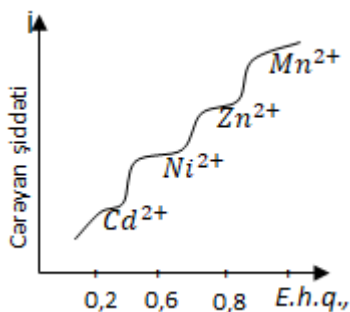
Konduktometrik titrləmə zamanı ekvivalent nöqtə, yəni titrləmənin sonu məhlulun elektrik keçiriciliyinin kəskin dəyişməsi ilə müəyyən edilir. Miqdarı analizdə bu üsuldən turşu-əsas və çökdürmə üsulu ilə titrləmədə geniş istifadə edilir. Məsələn, qüvvətli əsasın qüvvətli turşu ilə (a), zəif turşunun qüvvətli əsasla (b) və çökdürmə üsulu ilə $AgNO_3$ -ın $BaCl_2$ ilə (c) titrləmə əyriləri şəkil 2-də təsvir edilmişdir.



Şəkil 26. NaOH-ın HCl-la (a), CH_3COOH -ın NaOH-la (b) və AgNO_3 -ın BaCl_2 ilə (c) konduktometrik titrləmə ayrılırları

Polyaroqrafik analiz üsulu

Elektrokimyəvi analiz üsullarından biri də **polyaroqrafik analiz** üsuludur. Bu analiz üsulu polyaroqraf adlanan cihazda yerinə yerləşir. Cihaz damcılayan cıvə katoduna malikdir və fasiləsiz gərginlik artımı şəraitində təyin olunan maddənin elektrolizini təmin edir. Nəticədə, **gərginliyin dəyişməsi ilə məhluldan keçən cərəyan şiddətinin dəyişməsi arasındakı asılılığı** ifadə edən **polyaroqrafiya ayrılırları** alınır. Analiz edilən məhlulda cərəyan verilib tədricən gərginlik artırılarsa, əvvəlcə məhluldan demək olar ki, cərəyan keçmir. Gərginlik tədricən artaraq elə bir qiymət alır ki, analiz edilən elektrolit ionlara parçalanır və gərginliyin bu qiymətində cərəyan şiddətinin kəskin artımı müşahidə olunur. Gərginliyin bu qiyməti **ionlara diffuziya potensialı** adlanır. Hər bir element ionu diffuziyye potensialının müəyyən bir qiymətində reduksiya olunur (şəkil 27).

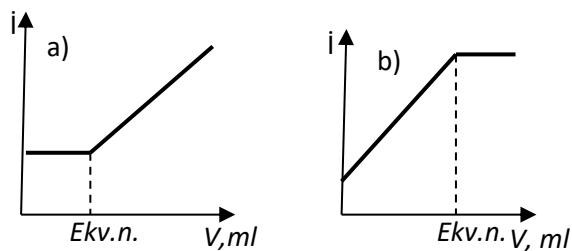
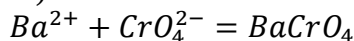


Şəkil 27.

Amperometrik analiz üsulu

Elektrokimyəvi analiz üsulları arasında **amperometrik analiz üsulundan** da geniş istifadə olunur. Amperometrik titrləmə zamanı **diffuziya cərəyan şiddəti** qeydə alınır. Titrəmə prosesində müəyyən qədər reaktiv əlavə edildikdən sonra tətbiq edilən gərginliklə diffuziya cərəyanının qiyməti ölçülür. Amperometrik titrləmədə indikator elektrodu kimi damcı civə elektrodu ilə bərabər fırlanan platin, qrafit və başqa bərk elektrodlardan da istifadə edilir.

Amperometrik titrləməni diffuziya cərəyanına uyğun gələn potensial sahəsində aparmaq lazımdır. Adi titrləmələr 0,2-0,3 v potensial sahəsində aparılır. Amperometrik titrləmənin bəzi hallarında elektrod reaksiyasına təyin edilən ion deyil, titrant daxil olur. Məsələn, Ba^{2+} ionu CrO_4^{2-} ionu ilə titrləndikdə məhz titrant (CrO_4^{2-}) reaksiyaya girir (şəkil 4a):



Şəkil 28

Ekvivalent nöqtəsinə qədər diffuziya cərəyanının qiyməti böyük olmur, ekvivalent nöqtəsindən sonra isə məhlulda CrO_4^{2-} ionlarının qatılığı artdığından, diffuziya cərəyanının qiyməti kəskin artır.

Digər halda AsO_3^{3-} ionunun KI -lə titrlənməsində reaksiya məhsulu kimi sərbəst I_2 molekulu əmələ gəlir. Yodun əmələ gəlməsi ekvivalent nöqtəyə qədər artır. Titrlənmənin ekvivalent nöqtəsindən sonra isə onun miqdarı dəyişməyib sabit qalır (şəkil 4b).

Kulonometrik analiz üsulu

Kulonometrik analiz üsulu elektrod reaksiyasına sərf olunan elektrik cərəyanı miqdarının ölçülməsinə əsaslanır. Belə ki, Faradey qanununa görə elektroliz zamanı ayrılan maddə miqdarı məhluldan keçən elektrik miqdarı ilə düz mütənasib olur. Məhluldan Q miqdar da elektrik yükü keçdikdə ayrılan maddənin kütləsi aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot Q$$

burada A - atom kütləsi; n - alınan və ya verilən elektronların sayı; F - Faradey ədədidir.

Kulonometrik analiz elektroliz zamanı həm çətin həll olan birləşmələrin, həm də həll olan maddələrin ayrılması zamanı tətbiq oluna bilər.

Kulonometrik titrləmədə dörd növ kimyəvi reaksiyadan: turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, çökdürmə və kompleksmələgəlmə reaksiyalarından istifadə oluna bilər. Kulonometrik analiz üsulunda da ekvivalent nöqtəsinin təyini üçün titrimetrik analizdə istifadə olunan metodlar (indikatorla və ya elektrokimyəvi) tətbiq edilir.

Laboratoriya işi № 1 **Rəngli komplekslərin işıqudma spektrlərinin** **çıxarılması**

Bu məqsədlə kobalt(II)-xlorid ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) məhlulundan istifadə etmək olar. Üsul kobalt(II) xlorid məhlulu tərəfindən udulan

(öz rənginə görə təyin) polixromatik şüalanmanın ölçülməsinə əsaslanır. $M_r(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 238$.

İşin gedişi. Kobalt(II)-xloridin 10 %-li məhlulunu hazırlamaq üçün 10 q quru duz analitik tərəzidə dəqiq çəkilir, 100 ml-lik ölçü kolbasına yerləşdirilir, az miqdar distillə edilmiş suda həll edilir, üzərinə 20 ml2 mol/l qatılıqlı H_2SO_4 əlavə olunur, cizgiyə qədər su ilə dol-durulur və qarışdırılır.

25 ml-lik 2 ölçü kolbası götürülür və onlara ardıcıl olaraq büretdən 2 və 4 ml həcmində 10 %-li kobalt xlorid məhlulu tökülür, hər birinin üzərinə 1 ml2 mol/l qatılıqlı H_2SO_4 əlavə olunur, cizgiyə qədər su ilə doldurulub qarışdırılır.

Alınmış rəngli məhlulların optik sıxlıqları qalınlığı $l = 1 \text{ sm}$ olan küvetdə ölçülür və alınmış nəticələr cədvələ qeyd olunur. Müqayisə məhlulu kimi distillə edilmiş sudan istifadə olunur.

Alınmış nəticələrə əsasən optik sıxlığın dalğa uzunluğundan asılılıq qrafiki $A = f(\lambda)$ qurulur və sonrakı təcrübələrdə optik sıxlığın maksimum qiymətinə uyğun gələn dalğa uzunluğundan istifadə olunur.

No	λ, nm	A_1	A_2	A_{orta}
1	315			
2	364			
3	400			
4	440			
5	490			
6	540			
7	590			
8	610			
9	630			

Laboratoriya işi № 2

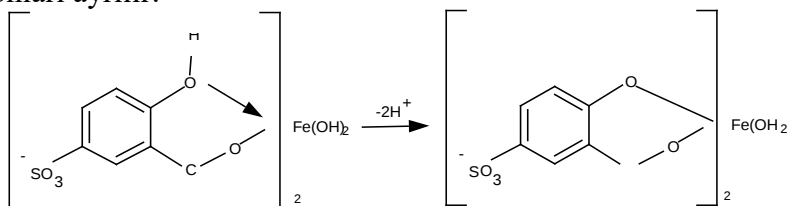
Rəngli kompleksin əmələ gəlməsinə pH-ın təsiri

Rəngli kompleksin əmələ gəlməsinə pH-ın təsirini öyrənmək üçün tədqiq edilən məhlulun müxtəlif pH-larda optik sıxlıqları ölçülür.

çülür və $A = f(pH)$ asılılığı qurulur. Qrafikə əsasən optik sıxlığın maksimum qiymətinə uyğun gələn və nisbətən sabit qiymətə malik $pH_1 \div pH_2$ intervalı müəyyən edilir. Həmin pH intervalı rəngli kompleksin optimal əmələgəlmə pH -ı hesab olunur. Rəngli birləşmənin susuz məhlullar vasitəsilə ekstraksiyası zamanı isə həmin birləşmənin maksimum ekstraksiya dərəcəsinə uyğun gələn pH intervalı müəyyən edilməlidir.

Bu təcrübədə rəngli kompleksin əmələ gəlməsinə pH -ın təsirini öyrənmək üçün dəmirin(III)-sulfosalisilat kompleksindən istifadə olunur. Məhlulun pH -dan asılı olaraq dəmir(III) sulfosalisilat (2-hidroksi-5-sulfobenzoy) turşusu (H_2Sal) ilə bir sıra rəngli komplekslər əmələ gətirir. pH 1,8-2,5 qiymətlərində kation tipli dəmir(III)-monosulfosalisilatın $FeSal^+$ qırmızımtıl-bənövşəyi rəngli kompleksi ($\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$; $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^3$) əmələ gəlir, pH 4-8 qiymətlərində isə qəhvəyi-narıncı rəngli dəmir(III)-disulfosalisilat $FeSal_2^-$ kompleksi üstünlük təşkil edir.

Əsasi mühitdə ($9 < pH < 11,5$) sarı rəngli kompleks əmələ gəlir ($\lambda_{max} = 416 \text{ nm}$; $\varepsilon = 5,8 \cdot 10^3$). $pH > 12$ qiymətlərində kompleks parçalanır və dəmir(III) hidroksid şəklində çökür. Övvəl belə hesab olunurdu ki, əsasi mühitdə dəmirin(III) trisulfosalisilat kompleksi əmələ gəlir, hal-hazırda isə müəyyən edilmişdir ki, əsasi mühitdə üçüncü liqand birləşmir, bunun əvəzinə disulfosalisilatdan H^+ ionları ayrılır:



Lazım olan reaktiv və ləvazimatlar:

1. Standart dəmir(III) məhlulu, 0,1 mq/ml
2. Sulfosalisilat turşusu, 10% -li məhlul
3. Ammonyak, 10% -li məhlul
4. Sulfat turşusu, 2 n məhlul

5. 50 ml-lik ölçü kolbaları

6. Fotoelektrokolorimetr və ya spektrofotometr

İşin gedışı:

50 ml-lik 10 ədəd ölçü kolbasının hər birinə 1 ml standart dəmir(III) məhlulu və 2 ml sulfosalisilat turşusu tökülür, 45 ml distillə olunmuş su əlavə olunur. Birinci ölçü kolbasının pH -ı sulfat turşusu vasitəsilə pH -metrdə ölçülərək 1,0-ə gətirilir, cizgiyə qədər su ilə doldurulub qarışdırılır və optik sıxlığı ölçülür. Sonrakı təcrübələrdə pH -ı 1,0 olan ölçü kolbalarına ardıcıl olaraq 0,2; 0,4; 0,6 və s. ml ammoniyak məhlulu əlavə olunur, cizgiyə qədər distillə olunmuş su ilə doldurulur, məhlulun pH -ı ölçülərək pH 1,0-3,0 intervalında optik sıxlıqları müəyyən edilir. Hər bir təcrübədə qeydə alınan pH və ona uyğun gələn optiki sıxlıq cədvəldə qeyd olunur.

$$\lambda = 510 \text{ nm}; V = 50 \text{ ml}; l = 1 \text{ sm}$$

Məhlulun pH -ı								
Optiki sıxlıq, A								

Alınmış nəticələrə əsasən optik sıxlığın pH -dan asılılıq qrafiki $A = f(pH)$ qurulur və sonrakı təcrübələrdə optik sıxlığın maksimum qiymətinə uyğun gələn pH intervalından istifadə olunur.

Optik sıxlığın maksimum qiymətinə uyğun gələn pH intervalını dəqiq müəyyən etmək üçün sınma nöqtələrinin ətrafında ölçülər pH -ın hər 0,1 qiymətində aparılır. Müqayisə məhlulu kimi distillə edilmiş sudan istifadə olunur.

Laboratoriya işi № 3

Rəngli kompleksin əmələ gəlməsinə müxtəlif amillərin təsiri

a) Reaktivin optimal miqdarının fotometrik təyini. Rəngli kompleksin tam əmələ gəlməsi üçün reaktivin optimal miqdarı həm nəzəri, həm də qrafiki üsulla müəyyən edilə bilər. Reaktiv miqdarının qrafiki təyini təcrübi olaraq reaksiya məhsulunun tam çıxımına, yəni əmələ gələn rəngli kompleksin maksimum optik sıxlığına əsasən

müəyyən edilir. Bunun üçün optimal şəraitdə təyin olunan ionun qatılığını sabit saxlamaqla, reaktivin artan qatılığında məhlullar seriyası hazırlanır və onların optik sıxlıqları ölçülür. Alınmış nəticələr cədvəllə yazılır və onun əsasında A optik sıxlıqla reaktiv qatılığı C_R arasındakı asılılığı ifadə edən qrafik qurulur. Davamlı rəngli komplekslər əmələ gəlmiş hallarda optik sıxlığın reaktiv qatılığından asılılığını ifadə edən $A = f(C_R)$ əyrisində reaktivin C_1 qatılığına uyğun gələn sınıma nöqtəsi müşahidə olunur. Həmin nöqtə reaksiya məhsulunun maksimum çıxımının əldə olunması üçün lazım olan reaktivin minimum miqdarını göstərir. Təcrübələr zamanı reaktivin optimal miqdarı qrafiki müəyyən olunmuş stexiometrik miqdardan 30-50 % artıq götürülür.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_R										
Optik sıxlıq, A										

b). Rəngli kompleksin əmələ gəlməsinə vaxt və temperatur təsirinə fotometrik tədqiqi. Fotometrik analizdə təcrübələr adətən eyni otaq temperaturunda aparılır, çünki bir çox hallarda temperaturun bir neçə dərəcə dəyişməsi rəngli kompleksin işıqudmasına, yəni optik sıxlığın qiymətinə təsir edir. Əgər hətta kiçik temperatur dəyişikliyi ($2-3^{\circ}C$) işıqudmaya güclü təsir edirsə, təcrübələrin hamısı sabit və optimal temperaturda aparılmalıdır. Rəngli kompleksin maksimal çıxımını təmin edən temperaturu müəyyən etmək üçün təyin edilən komponentin eyni qatılığında 2 kompleks məhlulu hazırlanır və onların optik sıxlığı müxtəlif temperaturlarda ölçülür. Alınmış nəticələr cədvəllə yazılır və onun əsasında $A = f(t^{\circ}C)$ asılılığını ifadə edən qrafik qurulur. Optik sıxlığın ən yüksək qiymətinə uyğun gələn temperatur intervalı sonrakı təcrübələrdə əsas götürülür.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t^{\circ}C$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
A_1										
A_2										
A_{orta}										

Fotometrik analizdə istifadə olunan rəngli komplekslər müxtəlif davamlılığa malik olduqları üçün, onlardan bəziləri maksimum optik sıxlıqlarını uzun müddət sabit saxladıqları halda, digərləri bir neçə dəqiqə və ya hətta saniyədə parçalanırlar. Bunu nəzərə alaraq, tədqiq edilən kompleksin əmələ gəlməsinə vaxtın təsirinin öyrənilməsi vacibdir. Bu məqsədlə təyin edilən komponentin eyni qatılığında 2 kompleks məhlulu hazırlanır və onların optik sıxlığı müxtəlif zaman kəsiklərində ölçülür. Alınmış nəticələr cədvələ yazılır və onun əsasında optik sıxlığın vaxtdan asılılığını ifadə edən qrafik qurulur. Optik sıxlığın ən yüksək qiymətinə uyğun gələn vaxt intervalı sonrakı təcrübələrdə əsas götürülür.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{axt, d\epsilon q}$	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
A_1										
A_2										
A_{orta}										

Laboratoriya işi № 4

Nikelin(II) oksidləşdirici iştirakı ilə dimetilqliksimat kompleksi şəklində fotometrik təyini

Əsasi mühidə (ammonyak və ya qələvi) oksidləşdirici (brom, yod, hidrogen-peroksid, ammonium persulfat və s.) iştirakı ilə nikel dimetilqliksimlə (H_2Dim) suda həll olan qırmızımtıl-qəhvəyi rəngli kompleks əmələ gətirir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya nəticəsində nikelin (II) böyük ehtimalla nikel(III)-ə oksidləşməsi baş verir. Reaksiyanın ammonyak və ya qələvi mühitində aparılmasından asılı olaraq, spektral xarakteristikalarına görə bir-birindən fərqlənən iki müxtəlif kompleks əmələ gəlir. Əsasi mühidə əmələ gələn kompleks $\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$ -də intensiv işıqudma zolağına malik olur ($\epsilon_{max} = 1,3 \cdot 10^4$). Bu kompleksdə komponentlərin stexiometrik nisbəti $Ni:H_2Dim = 1:3$ kimidir.

Analitik məqsədlər üçün ən yaxşı oksidləşdirici yod hesab olunur, çünki onun iştirakı ilə əmələ gələn kompleks vaxt etibarilə daha davamlı olur. Bundan əlavə, yodun artığı dimetilqliksimi oksidləş-

dirmir ki, bu da analiz nəticələrinin dəqiqliyini artırır. Göstərilən üsulla nikelin təyininə əksər elementlər mane olduqları üçün, pərdələyici maddələr kimi tartrat və ya sitratlardan istifadə olunur.

Lazım olan reaktiv və ləvazimatlar:

1. Standart nikel (II) məhlulu, $0,01 \text{ mq/ml}$
2. Yod, $0,05 \text{ M}$ məhlulu
3. Dimetilqlioksim, $20 \text{ \%}$ -li NaOH -da həll edilmiş $1 \text{ \%}$ -li məhlulu

İşin gedişi

1). Tərkibində $0,02$; $0,04$; $0,06$; $0,08$ və $0,10 \text{ mq}$ nikel olan 5 standart məhlul hazırlanır. Bunun üçün 50 ml -lik ölçü kolbalarının hər birinə 20 ml distillə olunmuş su, $2,4,6,8,10 \text{ ml}$ nikelin standart məhlulu, $0,5 \text{ ml}$ yod və $0,5 \text{ ml}$ dimetilqlioksim məhlulu əlavə edilir. Kolbadakı məhlullar cizgiyə qədər su ilə doldurulur, qarışdırılır, 10 dəq. sonra optik sıxlıqları ölçülür və cədvələ qeyd olunur.

Alınmış nəticələrə əsasən dərəcələmə əyrisi qurulur.

$$\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}; V = 50 \text{ ml}; l = 1 \text{ sm}$$

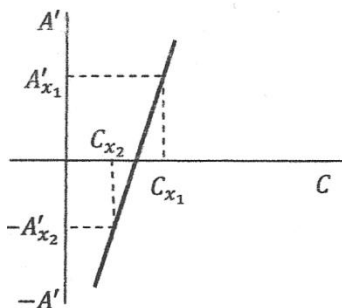
Ni, mq	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
A					

2). 50 ml -lik ölçü kolbasında verilmiş yoxlama məhlulu üzərinə 20 ml distillə olunmuş su, $0,5 \text{ ml}$ yod və $0,5 \text{ ml}$ dimetilqlioksim məhlulu əlavə edilir. Kolbadakı məhlul cizgiyə qədər su ilə doldurulur, qarışdırılır və 10 dəq. sonra optik sıxlığı ölçülür. Optik sıxlığın qiymətinə əsasən dərəcələmə əyrisindən nikelin miqdarı müəyyən edilir.

Laboratoriya işi № 5

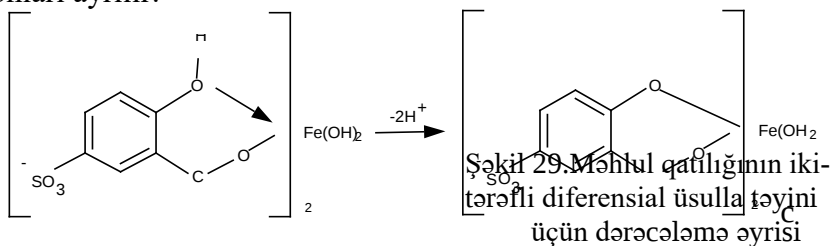
Dəmirin(III) diferensial üsulla fotometrik təyini

Məhlulun pH -dan asılı olaraq dəmir(III) sulfosalisilat ($2\text{-hidroksi-5-sulfobenzoy}$) turşusu (H_2Sal) ilə bir sıra rəngli komplekslər əmələ gətirir. pH $1,8\text{-}2,5$ qiymətlərində kation tipli dəmir(III) monosulfosalisilatın $FeSal^+$ qırmızımtıl-bənövşəyi rəngli



kompleksi ($\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$; $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^3$) əmələ gəlir, pH 4-8 qiymətlərində isə qəhvəyi-narıncı rəngli dəmir(III) disulfosalisilat $FeSal_2^-$ kompleksi üstünlük təşkil edir.

Əsasi mühidə ($9 < pH < 11,5$) sarı rəngli kompleks əmələ gəlir ($\lambda_{max} = 416 \text{ nm}$; $\varepsilon = 5,8 \cdot 10^3$). $pH > 12$ qiymətlərində kompleks parçalanır və dəmir(III) hidroksid şəklində çökür. Əvvəl belə hesab olu-nurdu ki, əsasi mühidə dəmirin (III) trisulfosalisilat kompleksi əmələ gəlir, hal-hazırda isə müəyyən edilmişdir ki, əsasi mühidə üçüncü liqand birləşmir, bunun əvəzinə isulfosalisilatdan H^+ ionları ayrılır:



Lazım olan reaktiv və ləvazimatlar:

1. Standart dəmir (III) məhlulu, $1,0 \text{ mq/ml}$
2. Sulfosalisilat turşusu, 10% -li məhlul
3. Ammonyak, 10% -li məhlul
4. Sulfat turşusu, 2 n məhlul
5. 50 ml-lik ölçü kolbaları
6. Fotoelektrokolorimetrlər və ya spektrofotometr

İşin gedişi:

0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ml Fe məhlulu tökülmüş 50 ml-lik ölçü kolbalarına 10 ml sulfosalisilat turşusu, 1 ml sulfat turşusu əlavə edib, cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırırlar. Yoxlama məhlulu da həmin qayda ilə hazırlanır. Optik sıxlıqlar qalınlığı $l = 1 \text{ sm}$ olan küvetlərdə, $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$ dalğa uzunluğunda ölçülür.

Müqayisə məhlulunu müəyyən etmək üçün hər sonrakı məhlulun optik sıxlığı özündən əvvəlki məhlula nisbətən ölçülür və $\varepsilon_i = \frac{A_i}{\Delta C}$ kəmiyyəti hesablanır. Burada ΔC sabit kəmiyyətdir, çünki məhlullar arasındakı həcm fərqi eynidir, yəni 0,5 ml-dir. Hesablanan ε_i kəmiyyəti hansı təcrübədə daha çoxdursa, həmin məhlul ümumi

müqayisə məhlulu kimi qəbul edilir və digər məhlulların hamısının optik sıxlıqları həmin müqayisə məhluluna nisbətən ölçülür. Alınmış nəticələrə əsasən dəmirin miqdarının təyini üçün ya dərəcələmə əyrisi qurulur, ya da aşağıdakı qaydada hesablama yolundan istifadə edilir.

Hesablama üsulunda dəmirə görə müqayisə məhlulunun qatılığı yoxlama məhlulunun qatılığından az olarsa, $C_x = C_0 + F \cdot A_x$ formulundan, əksinə olarsa isə $C_x = C_0 - F \cdot A_x$ formulundan istifadə edərək tədqiq edilən məhluldakı dəmirin miqdarı hesablanır. Burada $F = \frac{C_i - C_0}{A_i}$ ($C_i > C_0$ olduqda) və ya $F = \frac{C_0 - C_i}{A_i}$ ($C_0 > C_i$ olduqda) – hesablama faktoru; C_i və C_0 - müvafiq standart məhlulun və müqayisə məhlulunun qatılıqları; A_i - standart məhlulun nisbi optik sıxlığı; A_x - analiz edilən məhlulun nisbi optik sıxlığıdır.

Laboratoriya işi № 6 **Tarazlığın yerdəyişməsi üsulu ilə kompleksin** **tərkibinin təyini**

Bu üsul birnövəli komplekslərin tərkibinin təyində tətbiq edilir. Birnövəli MR_n kompleksinin dissosiasiya sabiti tənliyinə görə M komponentinin sabit qatılığında onun kompleks tərkibinə daxil olma dərəcəsinin nisbi dəyişməsi (tarazlığın yerdəyişməsi), ikinci komponentin tarazlıq qatılığından birbaşa asılıdır:

$$\lg \frac{[MR_n]}{[M]} = n \lg [R]$$

M komponentinin kompleks tərkibinə daxil olma dərəcəsi ilə məhlulun optik sıxlığı arasındakı düz mütənəsibliyi nəzərə aldıqda, böyük xəta olmadan yuxarıdakı tənliyi belə yazmaq olar:

$$\lg \frac{A}{A_{\max} - A} = n \lg [R]$$

Qarşılıqlı təsirdə olan komponentlər işıqdan malik olduqda, sonuncu tənlik belə yazılır:

$$\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{\max} - A} = n \lg [R]$$

Tarazlığın yerdəyişməsi üsulu ilə n stexiometrik əmsalını təyin etmək üçün M komponentinin sabit, R komponentinin isə dəyişən qatılığında optik sıxlıqlar ölçülür, $lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max}-A}$ və $nlg[R]$ koordinatlarında qrafik qurulur. Alınmış xəttin bucaq mailliyinə əsasən n stexiometrik əmsalı təyin edilir ($n = tg\alpha$, burada n – düz xəttin bucaq mailliyidir).

Təcrübələr M komponentinin sabit, R komponentinin isə dəyişən çox böyük qatılığında ($C_R \gg C_M$) aparıldıqda, qrafik $lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max}-A}$ və $nlg C_R$ koordinatlarında da aparıla bilər.

Tarazlığın yerdəyişməsi üsulundan pilləli kompleksməhləgəlmə zamanı da mononüvəli komplekslərin tərkibinin təyini məqsədi ilə istifadə olunur.

Lazım olan reaktiv və ləvazimatlar:

1. $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ qatılıqlı standart $Ge(IV)$ məhlulu
2. $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ qatılıqlı standart DBQ məhlulu
3. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ qatılıqlı standart SP məhlulu
4. 2 n qatılıqlı HCl məhlulu
5. 25 ml-lik ölçü kolbaları
6. Fotoelektrokolorimetr və ya spektrofotometr

İşin gedişi:

25 ml-lik ölçü kolbalarına pH -ı 0,9-1,0 olan 1 ml bufer məhlulu, 8 ml etanol, 1 ml dibromqallein, 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 və 2,0 ml səthi aktiv maddə olan setilpiridinium bromid məhlulu, sonda isə 1 ml $Ge(IV)$ məhlulu əlavə edilir, cizgiyə qədər distillə edilmiş su ilə doldurulub qarışdırılır, məhlulun pH -ı ölçülür və 5 dəqiqədən sonra kompleks məhlulun optik sıxlığı müəyyən edilir. Nəticələr cədvələ yazılır və bu nəticələrə əsasən $lg \frac{A}{A_{MAX}-A}$ və $-lg[SP]$ koordinatlarında qrafik qurulur.

***Ge – DBQ – SP kompleksində Ge : SP nisbətinin
tarazlığın yerdəyişməsi üsulu ilə təyini***
 $[Ge(IV)] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}; [DBQ] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}; pH \ 0,9; \lambda =$
600 nm; l = 1 sm

N_0	$[SP], \text{mol}$	A	$A_{\max} - A$	$\frac{A}{A_{\max} - A}$	$\lg \frac{A}{A_{\max} - A}$	$-\lg[SP]$
1	$2 \cdot 10^{-5}$					
2	$4 \cdot 10^{-5}$					
3	$6 \cdot 10^{-5}$					
4	$8 \cdot 10^{-5}$					
5	$1 \cdot 10^{-4}$					
6	$1.2 \cdot 10^{-4}$					
7	$1.4 \cdot 10^{-4}$					
8	$1.6 \cdot 10^{-4}$					
9	$1.8 \cdot 10^{-4}$					

Laboratoriya işi № 7
Nisbi çıxım üsulu ilə kompleksin tərkibinin
təyini (Starik və Barbanel üsulu)

Bu üsul maksimal nisbi çıxım nöqtəsində tarazlıqda olan qarışı-
ğın tərkibini xarakterizə edən kompleksəmələgəlmə reaksiyasının
stexiometrik əmsallarının cəbri cəmi tənliklərindən istifadəyə əsasla-
nır. Maksimal nisbi çıxım nöqtəsi reaksiya məhsulu qatılığının ilkin
komponentlərdən birinin qatılığı sabit qalmaqla, digərinin dəyişən il-
kin qatılığına olan maksimum nisbəti ilə müəyyən olunur. Bu üsulla
istənilən stexiometrik tənlik üzrə əmələ gələn komplekslərin tərkibini
təyin etmək mümkündür.

Nisbi çıxım üsulu çox böyük imkanlara malikdir. İzomolyar
seriya üsulundan fərqli olaraq, nisbi çıxım üsulunda stexiometrik əm-
sallar nisbətini deyil, onların mütləq qiymətini təyin etməyə imkan
verir. Bu üsulun aşağıda qeyd olunan digər üstünlükləri də vardır:

- 1) istənilən stexiometrik reaksiyaya tətbiq oluna bilməsi;
- 2) kompleksin davamlılığı ilə əlaqədar heç bir məhdudiyyətin olmaması;
- 3) qatılıqlar intervalı seçimində məhdudiyyətin olmaması;
- 4) ilkin məhlulların qatılıqları məlum olmadıqda kompleksin tərkibinin təyin oluna bilməsi, belə ki, hər bir təcrübə seriyasında yalnız ilkin komponentlərdən birinin ilkin qatılığını sabit saxlamaqla, digərinin birinciyə nisbətən nisbi qatılığını müəyyən etmək kifayətdir.

Lazım olan reaktiv və ləvazimatlar:

1. $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ qatılıqlı standart *Ge(IV)* məhlulu
2. $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ qatılıqlı standart *DBQ* məhlulu
3. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ qatılıqlı standart *SP* məhlulu
4. 2 n qatılıqlı *HCl* məhlulu
5. 25 ml-lik ölçü kolbaları
6. Fotoelektrokolorimetr və ya spektrofotometr

İşin gedişi:

25 ml-lik ölçü kolbalarına *pH* -ı 0,9-1 olan 1 ml bufer məhlulu, 8 ml etanol, 1 ml dibromqallein, 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 və 2,0 ml səthi aktiv maddə olan setilpiridinium bromid məhlulu, sonda isə 1 ml *Ge(IV)* məhlulu əlavə edilir, cizgiyə qədər distillə edilmiş su ilə doldurulub qarışdırılır, məhlulun *pH* -ı ölçülür və 5 dəqiqədən sonra kompleks məhlulun optik sıxlığı müəyyən edilir. Nəticələr cədvələ yazılır və bu nəticələrə əsasən $\frac{\Delta A}{C_R} - \frac{\Delta A}{\Delta A_{max}}$ koordinatlarında qrafik qurulur.

***Ge* – *DBQ* – *SP* kompleksində *Ge* : *SP* nisbətinin nisbi**

çıxım üsulu ilə təyini

$[Ge(IV)] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[DBQ] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; *pH* 0,9;

$\lambda = 600 \text{ nm}$; $l = 0,5 \text{ sm}$

Nö	$[SP], \text{ mol/l}$	<i>pH</i>	$\lambda, \text{ nm}$	<i>l, sm</i>	A	$\frac{\Delta A}{C_{SP}}$	$\frac{\Delta A}{\Delta A_{MAX}}$
1	$8 \cdot 10^{-5}$	0,9	600	0,5			

2	$1 \cdot 10^{-4}$	0,9	600	0,5			
3	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9	600	0,5			
4	$4 \cdot 10^{-4}$	0,9	600	0,5			
5	$6 \cdot 10^{-4}$	0,9	600	0,5			
6	$8 \cdot 10^{-4}$	0,9	600	0,5			
7	$1 \cdot 10^{-3}$	0,9	600	0,5			
8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,9	600	0,5			
9	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,9	600	0,5			
10	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,9	600	0,5			

Laboratoriya işi № 8

Üzvi reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin fotometrik təyini

Üzvi reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin fotometrik təyini kütlələrin təsiri qanununa və işıqudmanın əsas qanununa əsaslanan tənliklərin birgə həlli nəticəsində yerinə yetirilir.

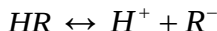
Üsulların əksəriyyəti reagentlərin dissosiasiya sabitlərini təxmini müəyyən etməyə imkan verir, çünki bu kəmiyyət məhlulun ion qüvvəsindən asılı olub, yalnız sonsuz durulaşdırılmış məhlullarda öz həqiqi qiymətlərinə uyğun olurlar.

Üzvi reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin həqiqi qiymətlərinin müəyyən edilməsi üçün:

a) ya əlavə olaraq protolitik tarazlıqda olan komponentlərin fəallıq əmsalları müəyyən edilir;

b) ya da müxtəlif ion qüvvəsinə malik məhlullarda dissosiasiya sabitinin bir neçə təxmini qiymətini müəyyən edərək, sıfır ion qüvvəsinə qrafiki ekstrapolyasiya üsulu ilə həqiqi qiymət təyin edilir.

Üzvi reagentlər birəsaslı turşu kimi dissosiasiya etdikdə



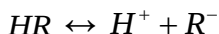
məhlulun ümumi optik sıxlığı $A_{im.}$ additiv olaraq reagentin molekulyar və ion formalarının optik sıxlıqlarının cəminə bərabər olur:

$$A_{im.} = \varepsilon_{HR} \cdot C \cdot \partial l \cdot (1 - x) + \varepsilon_R \cdot C \cdot l \cdot x \quad (1)$$

burada ε_{HR} və ε_R -reagentin molekulyar və ion formalarının molyar işıqudma əmsalları; x və $(1-x)$ -reaktivin müvafiq formalarının molyar qatılıqları payı; C - reagentin ümumi molyar qatılığıdır.

Üzvi reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin təxmini qiymətlərinin müəyyən edilməsi üçün kütlələrin təsiri qanunu və (1) tənliklərinin birgə həll edilməsinin bir neçə variantı vardır.

Hesablama üsulu. Üzvi reagentlər birəsəslı turşu kimi dissosiasiya etdikdə



onların dissosiasiya sabitləri aşağıdakı formulla ifadə olunur:

$$K_{HR} = \frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]} \quad (2)$$

(2) tənliyində C, x və $(1-x)$ qiymətləri yerinə yazıldıqda aşağıdakı bərabərliklər alınır:

$$K_{HR} = \frac{[H^+] \cdot Cx}{C(1-x)} \quad \text{və ya} \quad x = \frac{K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}};$$

$$(1-x) = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HR}}. \quad (3)$$

Reagentin (3) tənliklərindəki turşu və duz formalarındakı qatılıqlarının qiymətləri işıqudmanın əsas qanununda (1) yerinə yazıldıqda aşağıdakı formul alınır:

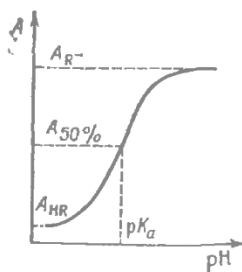
$$A_{üm} = \varepsilon_{HR} \cdot C \cdot l \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HR}} + \varepsilon_R \cdot C \cdot l \frac{K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}} \quad (4)$$

burada $\varepsilon_{HR} \cdot C \cdot l = A_{HR}$ və $\varepsilon_R \cdot C \cdot l = A_R$ -verilmiş dalğa uzunluğunda, reaktiv qatılığında C və işıqudma təbəqəsinin qalınlığında reagentin turşu və duz formalarındakı optik sıxlıqlarıdır.

(4) tənliyini naməlum K_{HR} -ə görə həll etdikdə, alınır:

$$K_{HR} = \frac{A_{üm} - A_{HR}}{A_R - A_{üm}} \cdot [H^+] \quad (5)$$

A_{HR} və A_R kəmiyyətləri seçilmiş dalğa uzunluğunda reagentin müvafiq olaraq tamamilə turşu və tamamilə duz formalarındakı ölçülmüş optik sıxlıqlarıdır. Reagentin tarazlıqda olan qarışıqlarının optik sıxlıqları ölçülür, məhlulun pH-ı müəyyən edilir və dissosiasiya sabiti hesablanır.



Şəkil 30.

Praktiki olaraq reagentin dissosiasiya sabitini müəyyən etmək üçün reagentin sabit qatılığa malik, lakin geniş pH intervalında məhlulları hazırlanır. Hazırlanmış məhlulların eyni təbəqə qalınlıqlı küvetlərdən istifadə etməklə işıqudma spektrləri çıxarılır. Hesablamalar üçün $A_{üm}$, A_{HR} və A_R kəmiyyətləri arasında ən böyük fərqi yarandıran dalğa uzunluğu sahəsindən istifadə olunur.

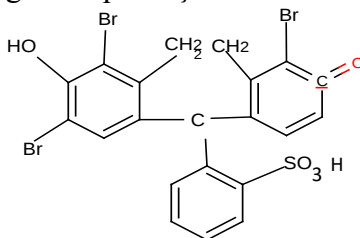
Qrafiki üsul. Bu üsul reagentin 50 %-nin dissosiasiya etdiyi şəraitdə mühitin pH -nın təyininə əsaslanır. Bu şəraitdə reagentin dissosiasiya sabitinin qiyməti $K_{HR} = [H^+]$ olur. Qrafikdə bu şəraitə uyğun gələn nöqtə reagentin eyni qatılıqda olan turşu və duz formalarındakı optik sıxlıqları cəminin yarısına bərabər olur (şəkil 30) :

$$K_{HR} = \frac{A_{HR} + A_R}{2}$$

$$K_{HR} = \frac{A_{üm} - A_{HR}}{A_R - A_{üm}} [H^+] = \frac{A_R - A_{HR}}{A_R - A_{HR}} \cdot [H^+] = [H^+] \quad (6)$$

Praktiki olaraq dissosiasiya sabitini qrafiki üsulla təyin etmək üçün müxtəlif pH -da reagentin bir sıra məhlullarının işıqudma spektrləri çıxarılır və reagent məhlulunun dissosiasiyası zamanı optik sıxlığın ən çox dəyişdiyi dalğa uzunluğu müəyyən edilir. Sonra həmin dalğa uzunluğunda reagentin bir formadan digərinə tamamilə keçdiyi pH intervalında məhlulun optik sıxlıqları ölçülür. Alınmış nəticələr əsasında optik sıxlıq A və pH arasında qrafik qurulur və əyridə $K_{HR} = \frac{A_{HR} + A_R}{2}$ kəmiyyətinə uyğun gələn nöqtə müəyyən edilir. Bu nöqtənin absisi ədədi qiymətcə pK kəmiyyətinə bərabər olur.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən, bromkrezol göyünün dissosiasiya sabitinin təcrübi yolla təyini ilə tanış olaq. Bromkrezol göyü birəsaslı zəif üzvi turşu olub, aşağıdakı quruluşa malikdir:



Bromkrezol göyünün molekulyar forması sarı rəngdə olub 440 *nm*-də, anion forması isə göy rəngdə olub, 630 *nm* dalğa uzunluğunda maksimum işıqudmaya malikdir.

Lazım olan reaktiv və ləvazimatlar:

1. 0,25 %-li bromkrezol göyünün 50 %-li spirtə məhlulu
2. *pH*-ı 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 olan bufer məhlulları
3. 50 ml-lik ölçü kolbaları
4. Fotoelektrokolorimetr və ya spektrofotometr

Bufer məhlullarını hazırlamaq üçün H_3PO_4 , H_3BO_3 , CH_3COOH turşularının hər birinin 0,04 *M* qatılıqlı məhlulları hazırlanaraq, bərabər həcm nisbətlərində qarışdırılır. *pH*-ın yuxarıdakı qiymətlərini almaq üçün hər dəfə bu qarışıqdan 100 ml götürülərək, onun üzərinə *pH*-ı 2,0 olan bufer məhlul almaq üçün 5 ml, *pH* 2,5 üçün 15 ml, *pH* 3,0 üçün 18,5 ml, *pH* 4,0 üçün 24 ml, *pH* 5,0 üçün 35 ml, *pH* 6,0 üçün 42 ml və *pH* 6,5 üçün 47 ml 0,2 *n* qatılığa malik *NaOH* məhlulu tökülür.

İşin gedişi. 8 ədəd 50 ml-lik ölçü kolbası götürülüb, hər birinə 1 ml bromkrezol göyü məhlulu tökülür, üzərinə 5 ml müvafiq bufer məhlulu əlavə edilir, distillə suyu ilə cizgiyə qədər doldurub, ağzı bağlanır və qarışdırılır. Bu qayda ilə alınan məhlulların optik sıxlıqları spektrofotometrə, qalınlığı 1 sm olan küvetlərdə, $\lambda=630$ *nm* dalğa uzunluğunda ölçülərək cədvələ yazılır və alınmış nəticələr əsasında qrafik qurulur. Dissosiasiya qiymətinin sabiti həm qrafiki, həm də hesablama yolu ilə tapılaraq, müqayisə edilir.

Ədəbiyyat

1. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии, в 2-х томах, Москва, «Высшая школа», 2000
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ, Москва, "Химия", 1972
3. A.A.Verdizadə, N.A.Verdizadə Analitik kimya, Bakı, 2002
4. H.B.Şahtaxtinski Miqdari kimyəvi analiz , Bakı, 1953
5. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство, Москва, «Высшая школа», 2001
6. A.Ə.Verdizadə, N.A.Verdizadə Miqdari analiz praktikumu, Bakı, 1973
7. N.A.Verdizadə, Ə.N.Qurbanov, H.İ.İbrahimov Analitik kimyanın nəzəri əsasları, Bakı, 1997
8. N.A.Verdizadə, H.İ.İbrahimov Oksidimetriya, Bakı, 2009
9. А.К.Бабко, И.В.Пятницкий. Количественный анализ. «Высшая школа». М.1998.
10. R.Ə.Əliyeva, S.R.Nasıyeva, F.M.Çıraqov. Qatılaşma və ayrılma analiz metodları. "Elm", Bakı, 2011.
11. M.H.İskəndərov Çökdürmə və kompleksmələgətirmə metodları, Bakı, 2014
12. 12 Алексовский В.Б., Яцимирский К.Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Москва, "Химия", 1971

M ü n d ə r i c a t

Giriş.....	4
I FƏSİL. QRAVİMETRİK (ÇƏKİ) ANALİZİN	
NƏZƏRİ ƏSASLARI	10
Qravimetrik (çəki) analizin mahiyyəti.....	10
Çökdürücülərin seçilməsi.....	11
Çökdürülən formasına verilən tələblər.....	12
Çəki formasına verilən tələblər.....	12
Çökdürücünün miqdarı.....	15
Eyniadlı ionların çöküntünün həll olmasına təsiri.....	18
Kənar elektrolitlərin həllolmaya təsiri (duz effekti).....	21
Temperaturun və həlledicinin təbiətinin həllolmaya təsiri.....	26
Həllolmaya hidrogen ionları qatılığının təsiri	28
Kompleks əmələgətirmənin həllolmaya təsiri. Pərdələmə.....	33
Çöküntülərin əmələ gəlməsi və onların xassələri... ..	37
Kristal çöküntülərin alınma şəraiti və xassələri.....	40
Amorf çöküntülərin əmələ gəlməsi və xassələri.....	42
Qoşaçökmə.....	45
Adsorbsiya.....	47
Okklyuziya.....	50
Qarışıq kristalların alınması. İzomorfizm.....	53
Qoşaçökmənin azaldılması.....	54
Maddənin analiz üçün hazırlanması və orta	
nümunənin götürülməsi.....	55
Qabların analiz üçün hazırlanması.....	58
Miqdari analizdəki xətlər.....	66
Analiz nəticəsinin statistik işlənməsi.....	70
QRAVİMETRİK ANALİZİN ƏMƏLİYYATLARI.....	75
Ümumi məlumatlar.....	75
Dəqiq nümunənin götürülməsi.....	77
Nümunənin həll edilməsi.....	78
Nümunənin çökdürülməsi.....	82
Süzmə.....	83
Süzgəc kağızının qıfı yerləşdirilməsi.....	84
Çöküntünün yuyulması (dekantasiya).....	85

Çöküntünün süzgəc kağızına keçirilməsi.....	87
Çöküntünün qurudulması, yandırılması və qızardılması	89
QRAVİMETRİK TƏYİNATA AID LABORATORİYA	
İŞLƏRİ.....	90
Qravimetrik təyinatın nəticəsinin hesablanması.....	90
Laboratoriya işi № 1. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratında kristallaşma suyunun təyini.....	91
Laboratoriya işi № 2. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratında bariumun təyini.....	93
Laboratoriya işi № 3. FeCl_3 məhlulunda dəmirin təyini.....	95
Laboratoriya işi № 4. CaCO_3 -də kalsiumun təyini.....	97
Laboratoriya işi № 5. Na_2HPO_4 məhlulunda fosfat ionunun təyini.....	98
Laboratoriya işi № 6. MgNHPO_4 -də maqneziumun təyini	99
Laboratoriya işi № 7. Bir yerdə olduqda Ca^{2+} və Mg^{2+} İonlarının təyini.....	101
Laboratoriya işi № 8. Alüminiumun 8-oksixinolinlə təyini.....	102
Laboratoriya işi № 9. Poladda nikelin dimetilqlioksimlə təyini.....	104
Laboratoriya işi № 10. Maqneziumun 8-oksixinolinlə təyini.....	105
Laboratoriya işi № 11. Sinkin 8 - oksixinolinlə təyini.....	105
II FƏSİL. HƏCMI ANALİZ. NEYTRALLAŞMA	
ÜSULU.....	107
Həcmi analizin mahiyyəti.....	107
Titrimetriyanın əsas anlayışları.....	108
Neytrallaşma üsulunun mahiyyəti və tətbiq sahələri.....	115
Neytrallaşma üsulunda işlədilən indikatorlar.....	116
Neytrallaşma üsulunda titrləmə əyriləri.....	119
Qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi.....	120
Zəif turşuların qüvvətli əsasla titrlənməsi.....	122
Zəif əsasların qüvvətli turşu ilə titrlənməsi.....	124
Laboratoriya işi № 1. Titrlə HCl məhlulunun hazırlanması.....	127
Laboratoriya işi № 2. Neytrallaşma üsulu ilə Na_2CO_3 -in miqdarının təyini.....	129
Laboratoriya işi № 3. Neytrallaşma üsulu ilə NaOH və Na_2CO_3 birlikdə olduqda miqdarının təyini.....	132

Laboratoriya işi № 4. Neytrallaşma üsulu ilə suyun	
codluğunun təyini.....	135
Laboratoriya işi № 5. Neytrallaşma üsulu ilə asetat turşusunun	
miqdarının təyini.....	138
III FƏSİL. HƏCMİ ANALİZİN OKSİDİMETRİYA	
ÜSULU.....	140
Oksidləşmə-reduksiya cütü və oksidləşmə-reduksiya	
potensialı.....	140
Nernst tənliyinin tətbiqi.....	146
Oksidləşmə-reduksiya potensialına təsir edən amillər.....	149
a) Məhlulun ion qüvvəsinin təsiri	150
b) Oksidləşmə-reduksiya cütü komponentlərinin	
qatılıqlarının təsiri.....	152
c) Məhlulun pH-nın təsiri.....	151
d) Kompleksmələgəlmənin təsiri.....	153
e) Temperaturun təsiri.....	154
f) Katalizatorun təsiri.....	155
Oksidləşmə-reduksiya tarazlıqlarının qrafiki ifadəsi.....	158
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tarazlıq sabiti.....	159
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürəti	165
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının mexanizmi.....	167
Oksidimetriyada titrləmə ayrılırları.....	170
Oksidimetriyada ekvivalent nöqtəsinin təyini	
üsulları.....	177
Oksidləşmə reduksiya indikatorları	178
Permanqanatometriya.....	183
Laboratoriya işi № 1. Standart KMnO_4 məhlulunun	
hazırlanması və titrinin təyini.....	184
Permanqanatometriyanın mahiyyəti.....	186
Permanqanatometrik üsulla reduksiyaediciyə təyini.....	188
Laboratoriya işi № 2. Mor duzunda dəmirin(II) təyini.....	188
Laboratoriya işi № 3. Hidrogen-peroksidin təyini.....	189
Laboratoriya işi № 4. Nitritlərin təyini.....	189
Laboratoriya işi № 5. Filizlərdə Mn(II)-nin təyini.....	190
Laboratoriya işi № 6. Üzvi maddələrin təyini	192
Laboratoriya işi № 7. Permanqanatometrik üsulla	

oksidləşdiricilərin təyini	193
Dəmir(III) birləşmələrinin təyini	193
Nitratların təyini.....	194
Bixromatların təyini	195
Yodometriya	195
Yodometriya üsulunun mahiyyəti.....	195
Yodometriyanın işçi məhlulları.....	198
Laboratoriya işi № 1. Titrli $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulunun hazırlanması.....	200
Laboratoriya işi № 2. Yodometriya üsulu ilə CuSO_4 -da Cu(II) -in miqdarının təyini.....	202
Laboratoriya işi № 3. KMnO_4 -ın miqdarının yodometrik təyini	204
Yodometrik üsulla reduksiyaediciyələrin təyini	205
Laboratoriya işi № 4. Natrium-sulfitin miqdarının təyini	205
Laboratoriya işi № 5. Turşuların yodometrik təyini.....	206
Laboratoriya işi № 6. Üzvi maddələrin yodometrik təyini.....	206
Xromatometriya.....	208
Laboratoriya işi №7. Dəmirin(II) xromatometrik təyini.....	210
Bromatometriya	211
Laboratoriya işi № 8. Stibiumun(III) bromatometrik təyini	213
Laboratoriya işi № 9. Maqneziumun bromatometrik təyini.....	214
IV FƏSİL. ÇÖKDÜRMƏ ÜSULLARI.....	216
Çökdürmə metodlarının prinsipi.....	216
Çökdürmə və kompleksmələgətirmə metodlarının təsnifatı.....	217
Çökdürmə nəzəriyyəsinin həcmi analizdə tətbiqi.....	219
Çökdürmə metodunda titrləmə ayrıləri	221
Titrləmə əyrisinin qurulması	224
Çöküntünün həllolmasının titrləmə əyrisinin xarakterinə təsiri.....	226
Halogenidlər qarışığının titrlənməsi	227
Çökdürmə ayrılərindən çıxan ümumi nəticələr	228
Çökdürmə metodu zamanı zamanı müşahidə olunan adsorbsiya hadisələri	229
Kaoqulyasiya	231

Gümüş halogenidlərinin kolloid xassələri	233
Adsorbsiya indikatorları	234
Argentometriya	235
Laboratoriya işi № 1. 0,1 n Gümüş-nitrat məhlulunun hazırlanması.....	237
Laboratoriya işi № 2. 0,1 n AgNO_3 məhlulunun titrinin natrium – xloriddən götürülmüş dəqiq nümunə çəkisinə görə təyini.....	238
Laboratoriya işi № 3. Pipetləmə metodu ilə titrin təyini.....	239
Laboratoriya işi № 4. Texniki natrium-xloriddə Mor metodu ilə xlorid ionunun təyini.....	239
Laboratoriya işi № 5. Fayans üsulu ilə xloridlərin təyini.....	240
Rodanometriya.....	241
Laboratoriya işi № 6. 0,1n Ammonium-rodanid məhlulunun hazırlanması.....	241
Laboratoriya işi № 7. Həll olan xloridlərdə Folqard metodu ilə xlorid ionunun.....	242
Laboratoriya işi № 8. Ərintilərdə gümüşün təyini	244
Merkurimetriya	245
Laboratoriya işi № 9. 0,1 n cıvə(II)-nitrat məhlulunun hazırlanması və titrinin təyini.....	246
Laboratoriya işi № 10. Merkurimetrik üsulla suda xlorid ionunun təyini.....	247
Merkurometriya	248
V FƏSİL. HƏCMİ ANALİZİN KOMPLEKSO- NOMETRİYA ÜSULU	249
Kompleksonometriya üsulunun mahiyyəti.....	250
Kompleksonometrik titrləmə zamanı istifadə edilən reaksiyaların tipləri	251
Kompleksonometrik titrləmənin nəzəri əsasları.....	252
Ekvivalent nöqtəsinin təyini üsulları. Indikatorlar	254
Kompleksonometrik titrləmənin şəraiti	257
Kompleksonometrik titrləmə metodlarının təsnifatı.....	259
Laboratoriya işi № 1. Komplekson III məhlulunun titrinin təyini.....	261
Laboratoriya işi № 2. Kalsiumun kompleksometrik təyini.....	262

Laboratoriya işi № 3. Kompleksonometrik üsulla suyun codluğunun təyini	264
Laboratoriya işi № 4. Kalsium və maqnezium ionları qarışığının analizi	265
Laboratoriya işi № 5. Alüminiumun miqdarının təyini	266
Laboratoriya işi № 6. Alüminiumun kompleksometrik üsulla təyini	267
Laboratoriya işi № 7. Kalsium və alüminium ionlarının ayrı-ayrılıqda təyini	269
Laboratoriya işi № 8. Alüminium və dəmir ionlarının ayrılıqda təyini	269
VI FƏSİL. OPTİK ANALİZ ÜSULLARININ	
MAHİYYƏTİ. FOTOMETRİK ANALİZ.....	
İşıqudmanın qatılıqdan asılılığı. Ber qanunu.....	272
Molyar işıqudma əmsalı.....	274
Molekulyar işıqudma əmsalı.....	275
İşıqudmanın əsas qanunundan kənaraçıxma.....	276
RƏNG İNTENSİVLİYİNİN FOTOMETRİK	
TƏYİNİ ÜSULLARI.....	
Müqayisə üsulu ilə maddə qatılığının təyini.....	277
Dərəcələmə əyrisi vasitəsilə maddə qatılığının təyini.....	278
Maddə miqdarının molyar işıqudma əmsalına görə hesablanması.....	279
Əlavələr üsulu ilə maddə qatılığının təyini.....	280
Diferensial üsulla maddə qatılığının təyini.....	281
İşıqudma intensivliyinin vizual təyini üsullarının ümumi xarakteristikası.....	285
Standart seriya üsulu (Şkala üsulu).....	287
Durulaşdırma üsulu.....	287
Təbəqə qalınlığının dəyişdirilməsi üsulu.....	288
Kolorimetrik titrləmə üsulu.....	289
Emission spektral analiz üsulu.....	290
Elektrokimyəvi analiz üsulları.....	290
Elektroqravimetrik üsul.....	290
Konduktometrik analiz üsulu.....	291
Polyaroqrafik analiz üsulu.....	292

Amperometrik analiz üsulu.....	293
Kulonometrik analiz üsulu.....	294
Laboratoriya işi № 1. Rəngli komplekslərin işıqudma spektrlərinin çıxarılması.....	294
Laboratoriya işi № 2. Rəngli kompleksin əmələ gəlməsinə pH-ın təsiri.....	295
Laboratoriya işi № 3. Rəngli kompleksin əmələ gəlməsinə müxtəlif amillərin təsiri.....	297
Laboratoriya işi № 4. Nikelin (II) oksidləşdirici iştirakı ilə dimetil-qlioksimat kompleksi şəklində fotometrik təyini.....	299
Laboratoriya işi № 5. Dəmirin (III) diferensial üsulla fotometrik təyini.....	300
Laboratoriya işi № 6. Tarazlığın yerdəyişməsi üsulu ilə kompleksin tərkibinin təyini.....	302
Laboratoriya işi № 7. Nisbi çıxım üsulu ilə kompleksin tərkibinin təyini (Starik və Barbanel üsulu).....	304
Laboratoriya işi № 8. Üzvi reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin fotometrik təyini.....	306
Ədəbiyyat	310