

R.Ə.ƏLİYEV,
F.M.ÇİRAĞOV,
Ə.A.MƏLİKOV.

Ə.Ə.Əliyev
Ə.Ə.Əliyev

ANALİTİK KİMYA

(Biologiya fakultəsinin tələbələri üçün)

Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyi Elmi-metodik şurası
«Kimya və kimya texnologiyası»
bölməsinin 69 sayılı 06.04.2009
tarixli protokolu ilə təsdiq
edilmişdir.

BAKİ – 2009

Elmi redaktoru: k.e.d. prof. Hacıyeva S.R.

Rəyçilər: k.e.n. dos. Ə.Q. Babayev
k.e.n. dos. X.C. Nağıyev

543
+ 264

Analitik kimya. Dərs vəsaiti
Bakı Dövlət Universiteti nəşriyyatı,

2009, 248 səh.

Kitabda «Analitik kimya» kursunun ən böyük bölmələrindən biri olan vəsfi və miqdarı analiz metodları haqqında ətraflı məlumat verilmiş, göstərilən metodların nəzəri əsasları ilə yanaşı, habelə tədris və sənaye laboratoriyaları üçün nəzərdə tutulmuş təcrübi işlərdə öz əksini tapmışdır.

Kitab universitetlərin kimya, biologiya, kimya-biologiya, kimya texnologiyası, aqrokimya fakültələrinin magistr və aspirantları üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Dərslik kimya ixtisaslı bakalavr, Tibb Universitetinin tələbələri, elmi-tədqiqat laboratoriyasının əməkdaşları, həmçinin analiz laboratoriyalarında işləyən mütəxəssislər də istifadə edə bilərlər.

ÖN SÖZ

Analitik kimya kursu kimya elminin bir hissəsi olub, ali məktəblərin tədris prosesində əsas yer tutur. Müasir sənaye və texnikanın inkişafı müxtəlif texnoloji proseslərin gedişi, sənaye və yeyinti məhsulların keyfiyyətinə nəzarət, yüksək təmizliyə malik kimyəvi məhsulların alınmasını analitik kimyasız təsəvvür etmək olmaz.

Göstərilənləri nəzərə alaraq, uzun illərdən bəri bu fənnin tədrisi prosesində toplanmış təcrübədən istifadə edərək, Azərbaycan dilində latın qrafikası ilə yığcam və tələbələrin aydın başa düşə biləcək şəkildə analitik kimyanın vəsfi və miqdarı analiz dərslərini yazmaq tələbatı yaranmışdır.

Göstərilən analitik kimyanın bu bölümü biologiya fakültəsinin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuş proqram əsasında yazılmışdır. Kitabda tədris proqramına uyğun gələn vəsfi və miqdarı analizin həm nəzəri, həm də təcrübi sahəsi yığcam və əhatəli şəkildə hazırlanıb verilmişdir. Bu dərslərdən proqram saatları yaxın olan başqa ali məktəblərin tələbələri və bu sahəni öyrənməklə məşğul olan magistrlər, aspirantlar, gənc müəllimlər də istifadə edə bilərlər.

Dərslərdə hər bir metoda aid əlavə məlumat almaq üçün kitabın sonunda verilmiş ədəbiyyatlardan istifadə etmək olar.

Kitabda hər bir metodun nəzəri əsasları, qrafiklər və analiz nəticələrinə aid hesablamalar verilmişdir.

Müəlliflər dərslər haqqında öz tənqidi qeydlərini və səmərəli təkliflərini bildirən hörmətli oxuculara əvvəlcədən öz minnətdarlıqlarını bildirirlər.

Müəlliflər

Analitik kimyanın predmeti

Analitik kimya sadəcə bir elm sahəsi deyil, bu elm cəmiyyətin həyatında böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir, o kimyəvi analiz üçün şərait yaradır və onun həyata keçirilməsini təmin edir. Kimyəvi analiz olmadan xalq təsərrüfatının aparıcı sahələri, təbiəti mühafizə sistemi və sağlam sakinlər, müdafiə kompleksi fəaliyyət göstərə bilməz, elmin bir çox sahələri inkişaf edə bilməz.

Analitik kimya kimya elminin çox maraqlı yaradıcılıq sahəsidir. Təsadüfi deyil ki, bir çox analiz metodlarının yaradılması Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. Bu üzvi mikroanaliz, polyarografiya, xromatografik analizin müxtəlif növləri, fotoelektron spektroskopiyası və başqa metodlardır.

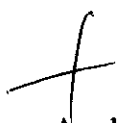
Analitik kimya – maddələrin kimyəvi tərkibinin təyini və qismən kimyəvi quruluşu haqqında elmdir. Analitik kimyanın metodları – maddə nədən ibarətdir, onun tərkibinə hansı komponentlər daxildir suallarına cavab verməyə imkan verir. Bu metodlar çox vaxt verilmiş komponentin maddədə hansı formada iştirak etdiyini müəyyən etməyə imkan verir, məsələn elementin oksidləşmə dərəcəsini müəyyən edir.

Analiz metod və vasitələrin yaradılması və təkmilləşdirilməsi bu elm sahəsinin əsas tərkib hissəsidir. Vasitələr dedikdə cihazlar, rektivlər, standart nümunələr, kompüterlər üçün proqramlar nəzərdə tutulur.

Kimyəvi analiz dedikdə bir obyektin kimyəvi tərkibi haqqında məlumat verən təsirlərin cəmini başa düşürük. Verilən tapşırıqlardan asılı olaraq, element, molekulyar, faza tərkibi və s. təyin olunur. Analiz metodu və analiz metodikasını anlayışlarını fərqləndirmək lazımdır. Analiz metodu dedikdə təyin olunan komponentlərdən və analiz olunan obyektədən asılı olmayaraq, kifayət qədər universal və nəzəri əsaslandırılmış tərkibin təyini üsulu

nəzərdə tutulur. Analiz metodu dedikdə hər hansı bir ölçülən xassə ilə tərkib arasında əlaqənin miqdarı ifadəsinə əsaslanan prinsip başa düşülür; maneənin aşkar edilməsi və kənarlaşdırılması da daxil olmaqla, işlənmiş metodu həyata keçirmə üsulları. Analiz metodikası seçilmiş metoddan istifadə edərək, verilmiş obyektin analizinin ətraflı təsviridir. Metodikalarda həmişə təyin olunan və ya müəyyən edilən komponentlər, analiz obyektini və tətbiq olunan metod göstərilir.

Analiz metodları və vasitələri müntəzəm olaraq dəyişir; çox vaxt elmin uzaq sahələrindən olan yeni prinsiplərdən istifadə edilir, yeni yanaşmalar həyata keçirilir. Kimyəvi analizə aparılması zamanı hazırda fiziki metodlar – spektrofotometrik və nüvə – fizikası vacib rol oynayır. Beləliklə, analitik kimya fənlərarası xüsusiyyətlərə malikdir.



Analitik kimyanın əhəmiyyəti və inkişaf istiqamətləri.

Analitik kimya elm və texnikanın inkişafında böyük rol oynayır. Kimya elminin elə bir sahəsi yoxdur ki, orada analitik metodlardan istifadə edilməsin. Kimyəvi analiz xalq təsərrüfatının bir çox sahələrində – kimya, neft emalı və əczaçılıq sənayelərində, metallurgiya və dağ-mədən sənayesində, istehsalat və məhsulun keyfiyyətinə nəzarət vasitəsidir. Faydalı qazıntıların axtarışı əhəmiyyətli dərəcədə analizə nəticələrinə əsaslanır. Analiz ətraf mühitin çirklənməsinə nəzarətin əsas vasitəsidir. Torpağın, gübrələrin, yemlərin və kənd təsərrüfatı məhsullarının kimyəvi tərkibinin aşkarlanması aqrosənaye kompleksinin normal funksiyalaşdırılması üçün vacibdir. Kimyəvi analiz tibbi diaqnostikada, biotexnologiyada əvəzolunmazdır. Bir çox elmlərin inkişafı kimyəvi analizə

səviyyəsindən, laboratoriyaların metodlarla, cihazlarla və reaktivlərlə təchiz olunmasından asılıdır.

Analitik kimyanın və kimyəvi analizin istehsalatda böyük əhəmiyyəti vardır. Hazırda istehsalatda fasiləsiz analitik nəzarətin tətbiqi vacib məsələlərdən biridir.

Müasir analitik kimya əsasən üç mühüm istiqamətdə inkişaf edir. Dəqiq, həssas və ekspress analiz metodlarının yaradılması analitik kimya elmi qarşısında duran ən mühüm problemlərdəndir.

Analitik kimyanın metodları.

Analitik kimyanın mövcud olan bütün metodlarını – nümunə götürmə, nümunənin parçalanması, komponentlərin ayrılması, müəyyən edilməsi və təyin edilməsi metodlarına ayırmaq olar. Analitik kimyada müxtəlif prinsiplərə əsaslanan təyinat metodları mövcuddur. Prinsipləri müxtəlif olsada, praktiki olaraq, bütün metodlar maddənin tərkibi və onun xassələri arasındakı asılılığa əsaslanır. Xassələr ölçülür və alınan siqnala əsasən maddənin tərkibi müəyyən edilir.

Analitik metodları ölçülən xassənin xarakterinə və ya uyğun siqnalın qeyd olunma üsuluna görə təsvir etmək olar. Təyinat metodları fiziki, kimyəvi və bioloji metodlara ayrılır. Kimyəvi metodlar kimyəvi (eyni zamanda elektrokimyəvi) reaksiyalara əsaslanır. Bura fiziki-kimyəvi metodları da daxil etmək olar. Fiziki metodlar – fiziki təzahür formalarına və proseslərə (maddələrin enerji axını ilə qarşılıqlı təsirinə), bioloji metodlar – həyatın formalarına əsaslanır. Bu təsnifat şərtidir. Belə ki, fotometrik metodlar həm kimyəvi, həm də sırf fiziki ola bilər.

kimyəvi metod

Bu lüminessent analiz metoduna da aiddir. Nüvə - fiziki metodlarda bəzən kimyəvi əməliyyatlar vacib rol oynayır; bu xüsusilə radiokimyəvi metodlara aiddir.

Analitik kimyanın metodlarına olan əsas tələbatlar: nəticələrin düzgünlüyü, yaxşı təkrarlılığı, ekspreslik, analizin sadəliyi, onun avtomatlaşdırılmasının mümkün-lüyü. Xüsusi hallarda təyinatın lokalığı vacibdir, məsə-fədən analiz, nümunəni dağıtmadan analiz.

Analitik kimya metodları çox vaxt onunla sıx əlaqədar olmayan elm sahələrinin müxtəlif prinsiplərinə əsaslanır. Belə ki, kimyəvi analizin müxtəlif metodları və istiqamətləri ümumi məqsəddə birləşir, nəticədə bütün metodlar və istiqamətlər vahid əsasa gətirilir.



Reaksiya şəraitinin öyrənilməsi. Reaksiyaların seçiciliyi və həssaslığı

Bütün analitik reaksiyaların başlanması və başa çatması üçün lazımı şəraitin yaradılması vacib məsələdir. Bu şərait mühit, temperatur və qatılıqdır. Analitik reaksiyaların aparılması məhlulun pH-ından da asılıdır. Əgər alınan çöküntü turşularda həll olursa, deməli reaksiya turş mühitdə yox, neytral və ya əsasi mühitdə aparılmalıdır. Əgər alınan çöküntü əsaslarda həll olarsa, deməli reaksiya əsasi mühitdə yox, neytral və ya turş mühitdə aparılmalıdır.

Reaksiyaların aparılması temperaturdan da asılıdır. Məlum olduğu kimi Le-Şatlye prinsipinə görə hər 10° C temperaturu artırıqda kimyəvi reaksiyaların sürəti 2-3 dəfə artır. Kimyəvi reaksiyaların sürətini artırmaq və ya azaltmaq üçün yeri gəldikdə katalizatorlardan da istifadə edilir. Xüsusən üzvi birləşmələrin alınmasında katalizatorlardan geniş istifadə edilir. Reaksiyaların sürəti reaksiyada iştirak edən birləşmələrin



qatılığında da asılıdır. Qatılıq artdıqca onların qarşılıqlı toqquşması artır ki, nəticədə reaksiyanın sürəti də artmış olur.

Analitik kimyada edilən reaksiyalar üç mühüm analitik göstərici ilə xarakterizə olunur: həssaslıq, seçicilik və dəqiqlik.

Reaksiyanın həssaslığı verilən reaksiya vasitəsi ilə təyin olunan maddənin hansı kiçik miqdarının təyin edilə bilməsi deməkdir. Hər hansı bir maddənin bu və ya digər reaksiya vasitəsilə nə qədər kiçik miqdarı təyin olunursa, onda həmin reaksiya da həssas reaksiya hesab olunur. Həssaslıq miqdarı olaraq, açılma minimumu (c), son qatılıq (c_{son}) və ya son durulaşma (v_{son}) və son durulaşmış məhlulun minimum həcmi (v_{min}) ilə xarakterizə olunur. Həssaslıq anlayışı hazırda analitik kimyada təyin olunan maddənin miqdarından (qatılığında) asılı olaraq, analitik siqnalın dəyişməsinə göstərir.

Açılma minimumu verilən reaksiyanın optimal şəraitində maddənin təyin edilə bilən ən az miqdarına deyilir. Açılma minimumu-mikroqram (mkq) və ya γ (qamma) 1 mkq (γ)=0,001mq= 10^{-6} q ilə göstərilir. Bu zaman təyin olunan maddənin ən az miqdarı müxtəlif dəqiqliklə təyin edilə bilər. Hazırda analitik kimyada həssaslıq və açılma minimumu anlayışı yerinə «açılma sərhəddi» anlayışından istifadə olunur, lakin bu iki anlayış eyni mənə kəsb edir.

«Açılma sərhəddi» və ya «açılma minimumu» bərk maddələrin analizində əlverişlidir. Məhlulların analizi zamanı «açılma sərhəddinin» hansı həcmdə təyin edilə bildiyini də göstərmək lazımdır. Bu zaman «durulaşma sərhəddi» anlayışından istifadə etmək əlverişlidir.

$$\text{Durulaşma sərhəddi} = 1: \frac{V \cdot 10^6}{C_{\text{min}} \cdot P}$$

V – verilmiş həcmdə təyinatın aparıldığı göstərir, $C_{\text{min}} \cdot P$ – açılma sərhəddidir.

Son qatılıq təyin olunan maddənin vahid kütləsinin həlledicinin eyni vahidlə ifadə olunmuş, təyinata imkan verən maksimum miqdarına olan nisbətinə deyilir. Əgər həlledici olaraq su götürülürsə, təyin olunan maddənin miqdarının q-la göstərsək, onda son durulaşma $m / C_{\text{son}} / q/\text{ml}$ -lə ifadə etmək olar.

Göründüyü kimi son qatılıq və son durulaşma bir-birinin tərsi olan anlayışlardır.

Məs., 1 q təyin olunan maddə 1 l suda həll edilərkən və reaksiyanın imkanları araşdırılarkən, tapılmışdır ki, bu məhlulu 50 dəfə durulaşdırdıqda müsbət nəticə alınır, deməli son durulaşma 1:50000-ə bərabərdir.

Reaksiyanın açılma minimumu və açılma sərhəddi

$$C_{\text{min}} = \frac{1}{50000} \cdot V \cdot 10^6 \text{ -düsturu ilə təyin edilir.}$$

Reaksiyanın «açılma sərhəddi» həmin reaksiyanı xarakterizə edən sabit kəmiyyət deyildir; o reaksiyanın aparılma şəraitindən, reaksiyaya girən maddələrin qatılığından, temperaturdan, vaxtdan, reaksiya aparılan mühitin turşuluğundan, kənar maddələrin təsirindən asılıdır.

Analitik reaksiyaların həssaslığını artırmaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edilir.

1. Mikrokristalloskopik analiz. Mikrokristalloskopik reaksiya vasitəsi ilə analitik reaksiyaların açılma sərhəddinin qiymətini azaltmaq olur. Bu reaksiyanı aparmaq üçün, xarakterik formalı, müəyyən rəngdə kristall alınmalı və o şüa sındırma qabiliyyətinə malik olmalıdır. Reaksiya mühitində kənar maddələr olarsa o kristalın formasına təsir edir.

2. Damcı analizi. Bu analiz damcı miqyasında aparılır. Reaksiya kağız üzərində aparılır və reaksiya girən

maddələr bir damcıdan bir neçə damcıya qədər götürülür. Kağız üzərində əmələ gələn rəngli ləkəyə əsasən maddəni təyin edirlər. Məsələn nikelin dimetilqlioksimlə reaksiyasına baxaq. Dimetilqlioksim nikel ionu ilə neytral mühitdə və ammonyak məhlullarında açıq-qırmızı rəngli çöküntü əmələ gətirir. Bu reaksiyanı kağız üzərində apardıqda açılma sərhəddi -0,16 mkq, son durulaşma $1,3 \cdot 10^5$ -ə bərabər olur. Reaksiyanı sınaq şüşəsində apardıqda açılma sərhəddi -1,4 mkq/ml olur.

3. Ekstraksiya. Maddənin su fazadan üzvi fazaya keçərək, ayrılmasına ekstraksiya deyilir. Adətən birinci həlledici kimi su ikinci faza kimi üzvi həlledici götürülür. Ekstraksiya həssaslığın qiymətini artırmaq üçün ən çox istifadə olunan metodlardandır. Həssaslığın qiymətini artırılmasına səbəb təyin edilən maddənin böyük həcmdən kiçik həcmə keçməsi və eyni zamanda bu proses zamanı baş verən mürəkkəb fiziki – kimyəvi proseslərdir.

Lüminessent və xromatoqrafik metodlardan istifadə etməklə təyinat apardıqda reaksiyanın açılma sərhəddini və digər xarakteristikaları əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırmaq olur.

Analitik reaksiyaların ən mühüm xarakteristikalarından biri də onların seçiciliyidir. Reaksiyaların seçiciliyi dedikdə verilən reaksiya vasitəsi ilə verilən maddəni təyin etdikdə təyinata kənar maddələrin təsiri nəzərdə tutulur. Analitik reaksiyalarda istifadə olunan reaktivləri xüsusi, selektiv və qrup reaktivləri olmaqla üç yerə bölürlər.

Xüsusi reaktivlər o reaktivlərə deyilir ki, onların köməyi ilə verilən şəraitdə yalnız bir maddə təyin edilir və digər maddələr həmin təyinata mane olmurlar. Belə reaktivlərin sayı olduqca azdır və belə reaktivlərə misal olaraq, nişastanı (yodu təyin etmək üçün) badam turşusunu (7 M xlorid turşusu mühitində sirkoniumu (IV) təyin etmək üçün) göstərmək olar.

Selektiv reaktivlər verilən şəraitdə az miqdar maddə və ya ionla reaksiyaya girən reaktivlərə deyilir. Reaktivlərin selektivliyinə reaksiya şəraitini düzgün seçmək və müəyyən üsullardan istifadə etməklə nail olmaq olar. Dimetilqliksim ammoniyak mühitində nikel(II), dəmir(II), kobalt(II), sirkonium(IV), torium(IV) ionları ilə reaksiyaya girir.

Qrup reaktivləri verilmiş şəraitdə müəyyən qrup maddələri çökdürməklə başqa maddələrdən tamamilə ayıran reaktivlərdir. Qrup reaktivləri maddələrin sistemətik analiz deyilən analiz metodunun əsasını təşkil edir. Sistemətik analiz qrup reaktivinin köməyi ilə müəyyən qrup maddələri digər qrup maddələrdən ayırmaqla həmin maddələri analiz etməyə əsaslanmışdır.

Xüsusi spesifik reaktivlərin köməyi ilə sistemətik analizdən fərqli olaraq kəsirli analiz qaydası adlanan analiz aparılır. Bu zaman analiz olunan obyekt ayrı-ayrı qruplara bölünür, bu və ya digər ion ümumi məhlulda təyin edilir. Bu metodun çatışmayan cəhəti onunla əlaqədardır ki, təyin olunan obyektə çoxlu sayda maddələr olduqda spesifik reaktivlər öz xassələrini itirirlər. Buna görə də çox elementli obyektlərin analizində qrup reaktivlərindən istifadə etməklə ionları müəyyən qrup halında ayırırlar və onları hər qrup daxilində analiz edirlər. Bununla əlaqədar olaraq qrup reaktivlərinə aşağıdakı tələbatlar verilir.

1. Qrup reaktivi müəyyən şəraitdə bu və ya digər qrup maddələri başqa maddələrdən tam çökdürməklə ayırmaqlıdır. Qrup reaktivlərinə bu tələbat ayrılan maddələrin məhluldan tamamilə ayrılaraq çökməsinə və məhlulda qalan ionlara mane olmamasına görə verilir. Tam çökmə o deməkdir ki, çökən maddələrin məhlulda qalan miqdarı 10^{-6} q-ion/l olsun.

2. Qrup reaktivlərinin köməyi ilə ayrılan çöküntülər turşularda asanlıqla həll olub məhlula keçmə-



lidir. Bu tələbat onunla bağlıdır ki, vəsfi kimyəvi analiz məhlulda aparılır.

3. Qrup reaktivinin artığı məhlulda qalan ionların ayrılmasına və təyininə mane olmamalıdır.

Bu tələbatı çox az miqdarda reaktivlər ödəyir.

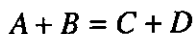


KÜTLƏLƏRİN TƏSİRİ QANUNU

Analitik kimyada reaksiyaların əksəriyyəti dönerdir, yəni reaksiya hər iki istiqamətdə gedir (\Leftrightarrow). Nəticədə kimyəvi tarazlıq yaranır, yəni düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürəti bərabərləşir. Kimyəvi reaksiyanın sürəti vahid zamanda reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqlarının dəyişilməsi ilə ölçülür.

Reaksiyada iştirak edən ionların qatılıqları çox olduqca aktiv toqquşmaların da sayı çox olur və kimyəvi reaksiyanın sürəti artır.

Məs:



Düzünə gedən reaksiyanın sürəti A və B maddələrinin qatılığı ilə mütənasibdir.

$$v_1 = k_1 [A] [B]$$

v_1 - düzünə gedən reaksiyanın sürəti, k_1 - isə mütənasiblik əmsalı olub, reaksiya sürətinin sabiti adlanır.

$$[A] = [B] = 1 \text{ mol/l isə}$$

$$v_1 = k_1$$

Eyni yolla əksinə gedən reaksiyanın sürəti:

$$v_2 = k_2 [C] [D]$$

Reaksiya davam etdikcə A və B -nin qatılığı azalır, C və D -nin qatılığı isə artır.

Deməli, düzünə gedən reaksiyanın sürəti getdikcə azalacaq, əksinə gedən reaksiyanın sürəti isə sıfırdan başlayaraq artacaqdır. Nəhayət, hər iki sürət bərabər olacaqdır. Sürətlərin bir-birlərinə bərabər olması kimyəvi tarazlıq adlanır.

Kimyəvi tarazlıq zamanı bir maddənin (A , B , C və D) vahid zamanda neçə molekulu reaksiyaya girmişsə, əks istiqamətdə gedən reaksiyanın nəticəsində də bir o qədər molekul əmələ gəlir. Tarazlıq zamanı $v_1 = v_2$ olduğundan:

$$k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$k_1/k_2 = [C][D]/[A][B]$$

$$k_1/k_2 = k \text{ ifadə etsək: } K = [C][D]/[A][B]$$

Ümumi halda: $mA + nB = pC + dD$

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

Bu düstur kütlələrin təsiri qanununu ifadə edir: Tarazlıq halında reaksiyada alınan maddələr qatılığının vurma hasilinin reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqlarının vurma hasilinə olan nisbəti verilmiş temperaturda sabit kəmiyyətdir ki, buna da tarazlıq sabiti deyilir.

K -nın fiziki mənası: əgər $K < 1$ isə onda kimyəvi reaksiya əks tərəfə doğru gedir. $K > 1$ isə düzünə gedən reaksiyanın sürəti böyükdür. $K = 1$ isə kimyəvi reaksiya döndür - tarazlıqdadır.

Sistemin tarazlıq vəziyyəti yalnız K -nın qiymətindən asılı olmayıb, eyni zamanda reaksiyaya girən maddələrin başlanğıc qatılığından da asılıdır.

Homogen sistemdə tarazlıq. Dissosiasiya və ya ionlaşma dərəcəsi. Qüvvətli və zəif elektrolitlər.

Reaksiyalar su mühitində ionlar arasında gedir. Ona görə elektrolitlərin ionlara necə dissosiasiya etdiyini bilmək lazımdır. İonlaşma dərəcəsi α ilə işarə edilir. 0,01 M sirkə turşusunun məhlulda ionlaşma dərəcəsi: $\alpha = 0,0419$. Bu onu göstərir ki, sirkə turşusu 4,19 % ionlara dissosiasiya etdiyi halda 95,81 % -i ionlaşmamış molekullar şəklində qalır. α qiyməti məhlulun elektirik keçiriciliyinə, donma temperaturun aşağı düşməsinə və s. görə də təyin edilir.

Məhlullarda ionların qatılığı çox olduqca onların elektirik keçiriciliyi artır. İonlaşma dərəcəsi artdıqca, ionların aktivliyi də artmış olur. Bunu aşağıdakı misalla izah etmək olar.

2 sınaq şüşəsi götürüb oraya 0,01 M CH_3COOH və 0,01 M HCl əlavə edilir. CH_3COOH 0,42 % ionlara dissosiasiya etdiyi halda, HCl qüvvətli turşu olduğundan tam dissosiasiya edər. Əgər hər iki sınaq şüşəsinə ayrılıqda Zn qırıntıları əlavə etsək, onda HCl olan sınaq şüşəsindən H_2 daha şiddətli çıxmış olar. Bu turşuların $CaCO_3$ -ə qarşı münasibətləri də eyni yolla izah edilir.

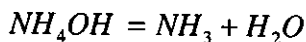
HCl və CH_3COOH aktivlikləri müxtəlif olduğundan çöküntüləri həll etmək qabiliyyətləri də müxtəlif olur. Məsələn. CH_3COOH -da həll olmayan $BaCrO_4$, $CaCO_3$, ZnS çöküntülərinə rast gəlmək olar.

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi Arrenius nəzəriyyəsi ilə izah edilir. Turşular məhlulda nə qədər çox H^+ ionu versə, o bir o qədər qüvvətli olar.

İstənilən qədər

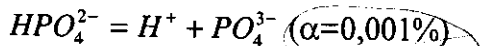
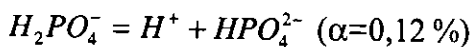
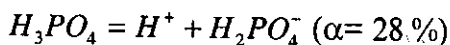
Ən qüvvətli turşular HCl , HBr , HJ , HNO_3 və H_2SO_4 turşularıdır. Orta qüvvətli turşular $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 , və s.-dir. Zəif turşular isə CH_3COOH , H_2S , HCN , və s. turşulardır.

Qüvvətli əsaslar $NaOH$ və KOH - dir. Zəif əsaslara isə NH_4OH -i göstərmək olar:



Bu reaksiyanın tarazlığı sağa doğru yönəlmişdir. NH_4OH üçün ionlaşma sabiti: $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ - dir.

Çox əsaslı turşularda ionlaşma dərəcəsi də çox olur. Məs:

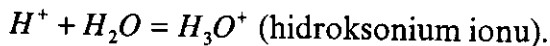


Deməli, birinci halda məhlulda ən çox H^+ ionu verilmiş olur.

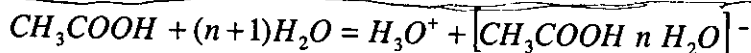
Digər çox əsaslar da bu cür izah edilir.

f Zəif elektrolitlərin ionlaşma sbitləri.

Bunu CH_3COOH misalında izah etmək olar.

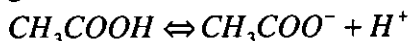


Belə ionlaşma aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Buna əsasən 1887- ci ildə Mendeleyev hidratlaşma nəzəriyyəsinin əsasını qoymuşdur. Deməli turşular suda həll olduqda hidratlaşırlar.

Hidratlaşma suyunu nəzərə almadan CH_3COOH ionlaşmasını belə göstərmək olar:



Bu dönər prosesdir. Belə ionlaşma prosesi kütlələrin təsiri qanununa tabedir.

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

Bunu ümumi halda yazsaq:

$$\frac{C_k \cdot C_a}{C_m} = K \text{ olar (1)}$$

C_k və C_a kation və anionun qatılığı, C_m isə molekulların qatılığıdır. K isə elektrolitin ionlaşma sabiti adlanır. K nə qədər böyük olarsa C_k və C_a qatılıqları da bir o qədər böyük olar.

İonlaşma sabiti tənliyini başqa cür də göstərmək olar:

$$C_k = C_a = C_m$$

Sirkə turşusunun ionlaşmayan molekullarını tapmaq üçün ümumi qatılıqdan (C) ionlaşmış molekulların qatılığını ($C\alpha$) çıxmaq lazımdır.

$$C_m = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

Alınmış bu qiymətləri (1) – də yerinə yazsaq

$$\boxed{\frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = K} \text{ və ya } K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Bu tənlik Ostvaldın durulaşma qanununun ifadəsidir. Bu tənlik K ilə α arasında asılılığı müəyyən edir.

Əgər elektrolit kifayət qədər zəif və məhlul çox duru olmazsa, onun ionlaşma dərəcəsi α az və $(1-\alpha)$ kəmiyyəti ilə vahiddən az fərqlənəcəkdir. Belə halda

$$K = C \cdot \alpha^2 \text{ və ya } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \text{ olar.}$$

Deməli, ionlaşma dərəcəsi məhlul durulaşdıqca artar. Əgər α -nın qiymətini hesablasaq k -in qiymətini tapmaq olar.

Əgər məhlulda iki və çox əsaslı turşular olarsa, mərhələlərlə onlar üçün α və k -in qiymətini hesablamaq olar. Məs: H_2S turşusu üçün:

$$\left. \begin{aligned} H_2S &= H^+ + HS^- \cdot K_{H_2S} = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 8,9 \cdot 10^{-8} \\ HS^- &= H^+ + S^{2-} \cdot K_{HS^-} = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}. \end{aligned} \right\}$$

Aktivlik. Aktivlik əmsalı

İonlar arasındakı qüvvə məhlulların elektrik keçiriciliyinə, donma və qaynama temperaturlarının qiymətinə təsir edir. Bunları qiymətləndirmək üçün aktivlik anlayışından (a) istifadə edilir. Reaksiyaların getməsi aktiv ionlar hesabına baş verir. Məs: 0,1 N HCl məhlulunda H^+ və Cl^- ionlarının aktivliyi 0,0814-ə bərabərdir, yəni HCl -un 0,1 N qatılığı reaksiyada iştirak edir.

Aktivliyin həqiqi qatılığa olan nisbəti aktivlik əmsalı (f_a) adlanır:

$$f_a = \frac{0,0814}{0,1} = 0,814$$

Ümumi şəkildə $f_a = \frac{a}{c}$ olar.

Onda $a = f_a \cdot C$ olur.

Aktivlik əmsalı anlayışını ilk dəfə Danimarka alimi Byerrum vermişdir (1918). Çox qatı olmayan məhlullar üçün $\alpha < C$ olur. Qüvvətli elektrolitlər üçün $\alpha > C$ qəbul etmək olar. Belə 2 N və 3 N HCl məhlulları üçün uyğun olaraq 1,02 və 1,32 –yə bərabərdir.

Qüvvətli elektrolitlər nəzəriyyəsindən sonra ion qüvvəsi qanunu meydana çıxdı. Bu nəzəriyyə 1921-ci ildə Amerika alimləri Luis və Rendal tərəfindən yaradıldı.

Məhlulda ion qüvvəsi (μ) məhlulda iştirak edən ionların hamısının qatılığının həmin ionun yükünün kvadratı hasillərinin yarısını ifadə edir:

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

C_1, C_2, \dots, C_n məhlulda iştirak edən ionların qatılığı, Z_1, Z_2, \dots, Z_n isə onların yükləridir. Məs: 0,1M HCl və 0,2 M $CaCl_2$ məhlullar üçün

$$\mu = 1/2 (0,1 + 0,2 \times 2^2 + 0,5) = 0,7.$$

Məhlulun ion qüvvəsi (μ) və aktivlik əmsalı arasında asılılığı 1923- cü ildə Debay və Hükkel vermişlər. Durulaşmış məhlullar üçün (0,01-0,05 N)

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

Daha qatı məhlullar üçün (0,1-0,5 N)

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

Zəif elektrolit məhlulları üçün $f_a = 1$ və $a = c$ qəbul etmək olar.

Aktivlik nəzəriyyəsinə əsasən kütlələrin təsiri qanunu tənliyində ionların qatılığı yox, aktivliyi nəzərə alınmalıdır.

Durulaşmış zəif elektrolitlərin məhlulları kütlələrin təsiri qanununa tabe olurlar. Qüvvətli elektrolitlərin ionlarının aktivliyi qatılıqdan çox fərqli olduqları üçün kütlələrin təsiri qanununa tabe olmur.

Aktivlik əmsalı eyni zamanda kənar elektrolitlərin qatılığından da asılıdır. Aktivlik əmsalının qiyməti məhlulda iştirak edən ionların hamısının qatılığından və yükündən asılı olaraq, məhluldakı ion qüvvəsinin artması ilə azalır.



Turşu və əsaslar haqqında nəzəriyələr.

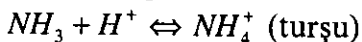
Maddələrin məhlulda ionlaşması həmin maddə ilə həlledici arasında gedən qarşılıqlı təsirlə izah edilir. Belə olduqda həll olan maddə ilə həlledici arasında reaksiya gedir.

Bunları izah etmək üçün bir sıra nəzəriyyələr kəşf edilmişdir. 1923-cü ildə kəşf edilən Brensted və Lourinin protolitik nəzəriyyəsi izah edir ki, turşular dissosiasiya etdiyindən məhlula protonlar verirlər. Əsaslar isə bu protonları qəbul edirlər. Şerti olaraq protonu H^+ ilə işarə etsək,



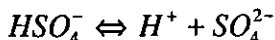
Brenstedə görə $CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ proton verir. Turşu əsas

Brensted nəzəriyyəsinə görə NH_3 əsasdır.

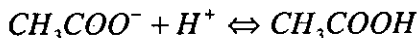


Brenstedə görə proton ayırmaq qabiliyyətinə görə onlar da turşulardır:

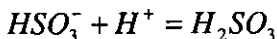




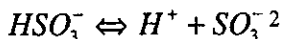
Əsaslar elə ionlar hesab edirlər ki, onlar protonu qəbul edə bilsin.



Bəzi ionlar şəraitdən asılı olaraq həm turşu və həm də əsas ola bilərlər:

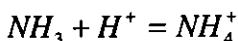
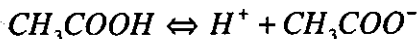


Əsas turşu

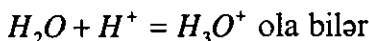
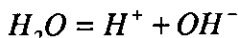


Turşu əsas

Məhlulda protonlar sərbəst yaşamırlar, ayrılan kimi, əsaslar tərəfindən qəbul olunurlar:

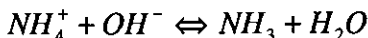


Əgər həlledici su olarsa o, ikili xassəyə malik olar:



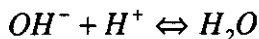
Həlledici molekulları nə qədər asan proton verirsə, əsas bir o qədər qüvvətli ionlaşacaqdır. Bu nəzəriyyəyə əsasən turşular donor, əsaslar isə akseptor olur.

Brenstet nəzəriyyəsi digər nəzəriyyələrə nisbətən daha sadədir ki, bu nəzəriyyə turşudan protonun ayrılmasını əsasın təsiri ilə izah edir.



Bu nəzəriyyə ilə yanaşı Luis nəzəriyyəsi də kəşf edildi ki, burada da turşu və əsasları başqa cür izah edirlər.

Bu nəzəriyyəyə əsasən kovalent əlaqə yarandıqda əsaslar özlərindən elektron cütlərini verir, turşular isə onu qəbul edirlər:



Bu iki nəzəriyyə əslində bir-birlərindən fərqlənir. Arrenius nəzəriyyəsindən fərqli olaraq Brenstet-Lauri nəzəriyyəsi turşu və əsasları su mühitində yox, digər həlledici mühitində də izah edir.

Arrenius nəzəriyyəsinə görə HB turşusu sərbəst dissosiasiya edir. Brenstetə görə isə HB turşusunu göstərmək üçün A əsası olmalıdır. Özü də bu əsas turşudan qüvvətli olmalıdır ki, ondan proton ala bilsin. Deməli protonun turşudan ayrılması sərbəst yox, A əsasının iştirakı ilə gedir. Onda Brenstet-Lauri nəzəriyyəsinə görə ayrıca turşu və əsas haqqında yox, ancaq turşu ilə əsasın təsiri nəzərdə tutulur.



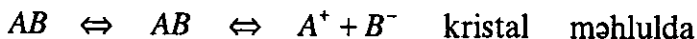
Onda protolitik tarazlıq əmsalı:

$$K_{hh} = \frac{a_{B^-} \cdot a_{HA^+}}{a_{HB} \cdot a_A}$$

Luis nəzəriyyəsi isə bu üç nəzəriyyədən nəticə çıxarıb turşu – əsas xassələrini elektron quruluşuna görə izah edir.

HETEROGEN SİSTEMLƏRDƏ TARAZLIQ HƏLL OLMA HASILI

Heterogen sistemlər iki və daha artıq fazalardan ibarət olan sistemlərdir. A (Kation) və B (Anion) tərkibli çətin həll olan elektrolitlərin doymuş məhluldakı dinamiki tarazlıq vəziyyəti



molekul ionlar. Kütlələrin təsiri qanununa görə

$$k = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad \text{və ya} \quad k [AB] = [A^+] \cdot [B^-]$$

$$K_{h.h} = \frac{Q_{B^-} \cdot Q_{HA^+}}$$

$k [AB]$ hasili sabit olduğundan:

$$hh = [A^+] [B^-] \text{ olar.}$$

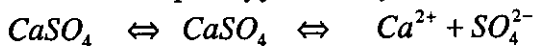
Məhluldakı az həll olan elektrolitin ionlar qatılığının vurma hasilinə həll olma hasili (hh) deyilir. Elektrolitin hh qiyməti göstərir ki, məhlulda olan ionlar qatılığı sabit kəmiyyətə çatır-çatmaz məhlul həmin maddələrlə doyur və bundan sonra həll olma dayanır və çöküntü alınır.

Nəticə: İonlar qatılığının vurma hasili nə qədər tez hh-ə çatarsa məhlul o qədər tez doyar və tez də çöküntü alınır. Beləliklə, məhlulda olan ionların qatılığı azalar və tam çöküntü alınır.

Əksinə, ionlar qatılığı vurma hasilinin qiyməti hh-ə nə qədər gec çatarsa məhlul bir o qədər gec doyar və yalnız bundan sonra çöküntü alınmağa başlayar. Bu zaman tam çöküntü alınmaz. Əgər məhlulda ionlar qatılığı vurma hasilinin qiymətinin hh-ə çatmasının qarşısı alınarsa çöküntü alınmaz. hh- in qiymətini bilməklə çökmə prosesini idarə etmək olar. Məs: Hər hansı elektrolitin çökdürülməsi lazımdırsa, elə şərait yaratmaq lazımdır ki, bu hasil hh-in qiymətinə tez çatsın. Bunun üçün çökdürücünün qatılığını artırmaq kifayətdir.

Əksinə, elektrolitin çökməsinin qarşısını almaq üçün elə şərait yaratmaq lazımdır ki, ionlar qatılığı vurma hasilinin qiyməti hh-i qiymətinə çatmasın. Bunun üçün ionların birinin qatılığını daima azaltmaq lazımdır.

hh-in qiymətini də hesablamaq olar. Məs: $CaSO_4$ hh qiymətini belə hesablamaq olar. $CaSO_4$ suda doymuş məhlulunun tarazlıq vəziyyəti belə yaranır:



kristal məh-da molekul məh-da ionlar

Kütlələrin təsiri qanununa görə:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]} \quad hh = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

Təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $CaSO_4$ -in həll olması $2q/l$ -dir. Bunun q mol/l ilə əvəz etsək:

$$P_{CaSO_4} = \frac{2}{M_{CaSO_4}} = \frac{2}{136,1} = 0,015 \text{ q} \cdot \text{mol/l} \text{ olar.}$$

P_{CaSO_4} - $CaSO_4$ -in həll olması

Məhlulda $CaSO_4$ - in bütün molekullarının ionlaşmasını fərz etsək:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,015 \text{ q} \cdot \text{mol/l}$$

$$hh_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0,015 \cdot 0,015 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ q} \cdot \text{ion/l}$$

hh-in qiymətini bilməklə çöküntülərə aid nəticələr əldə etmək olar. Onun vasitəsilə istənilən ionu çökdürmək və ya onun qarşısını almaq olar.

Əgər ionu çökdürmək lazımdırsa, çökdürücü hesabına onu doyurmaq olar və bu zaman ionların vurma hasili hh-in qiymətinə tez çatır və tam çöküntü alınır. Əgər ionun çökdürülməsinin qarşısını almaq lazımdırsa ionların qatılığının vurma hasilinin qiymətinin hh-in qiymətinə çatmasının qarşısı alınmalıdır. Bunun üçün çökdürücünün qatılığını azaltmaq kifayətdir.

hh-in qiymətinə görə bir yerdə olan ionları eyni çökdürücü ilə növbə ilə çökdürmək olar. Məs:

$$hh_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$hh_{SrSO_4} = [Sr^{2+}] [SO_4^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-7}$$

$$hh_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-4}$$

hh-ə görə həll olmanı və əksinə həll olmaya görə hh-in qiymətini hesablamaq olar.

$$P_{BaSO_4} = \sqrt{hh_{BaSO_4}}$$

Bunun üçün müxtəlif düsturlardan istifadə edilir.

1) $AgCl$, $BaSO_4$ tərkibli çöküntülər üçün:

$$P_{Kt An} = [Kt] = [An] = \sqrt{hh_{KtAn}}$$

2) Ag_2CrO_4 tərkibli çöküntülər üçün:

$$P_{Kt_2 An} = \frac{[Kt]}{2} = [An] = \sqrt[3]{\frac{hh_{Kt_2 An}}{4}}$$

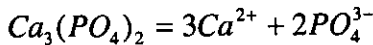
3) HgJ_2 tərkibli çöküntülər üçün:

$$P_{KtAn_2} = [Kt] = \frac{[An]}{2} = \sqrt[3]{\frac{hh_{KtAn_2}}{4}}$$

Ümumi halda:

$$P_{Kt_a An_b} = \sqrt{\frac{hh_{Kt_a An_b}}{a^a \cdot b^b}}$$

Məs: $Ca_3(PO_4)_2$ çöküntüsünün həll olunması;



$$hh_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 3 \cdot 10^{-33}$$

$$P_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{3^3 \cdot 2^2}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ q} \cdot \text{mol/l}$$

hh- kiçik olan, az həll olan elektrolitlərin həll olmasına təsir edən faktorlar bunlardır.

1) Həllolma temperatur və hh-in qiymətindən asılıdır. Bu keyfiyyətlər azaldıqca həll olma da azalır.

2) Çökdürücünün miqdarını artıranda həll olma da azalır.

3) Məhlulda digər həll olan elektrolitlərin olması həll olmanı artırır ki, buna duz effekti deyilir.

4) Məhlulda turşu, əsas, kompleks əmələ gətiricilərinin də olması həll olmaya təsir edir.

Çöküntülər kristallik və amorf olurlar. Kristallik çöküntülərin kristal formaları olur və mikroskopda asanlıqla görünürlər. Parçalandıqda kristallik çöküntülər öz struktur formalarını saxlayırlar. Bu çöküntülər kristal qəfəs quruluşlu olurlar ki, bunu da rentgenostruktur analiz vasitəsilə öyrənirlər. Bu çöküntülər tez çökür və asanlıqla süzülürlər. Amorf çöküntülər mikroskopla təyin edilə bilmirlər və kristal qəfəsəni əmələ gətirə bilmirlər. Bu çöküntülər gec çökür və çətin də süzülürlər.

Analizdə ən çox kristal çöküntülərdən istifadə edilir. Xüsusən qravimetrik analizdə bu çöküntülərin böyük əhəmiyyəti vardır.

BUFER SİSTEMLƏR.

Əgər 1 l təmiz suda 0,01 mol HCl həll edilsə onda $[H^+] = 10^{-2}$ q·ion/l olar ki, bu zaman $pH = 2$ olar. Əgər 1 l suda 0,01 mol $NaOH$ həll edilsə onda $[OH^-] = 10^{-2}$ q·ion/l olar və $pH = 12$ alınar.

Deməli təmiz suyun $pH = 7$ olduğu halda birinci halda $pH = 2$, ikinci halda isə $pH \neq 2$ alınar. Belə pH - lı məhlullara daha qatı turşu və ya əsas əlavə edilsə məhlulun pH -i da kəskin dəyişər.

$pH = 5$ olan məhlula 0,01 mol HCl əlavə edilsə, pH -in qiyməti azalar və çox əlavə etdikdə $pH = 2$ olar. 1 l 10^{-5} M HCl məhluluna 0,01 mol $NaOH$ əlavə edilsə $pH = 12$ -yə qədər artar.

0,1 M CH_3COONa + 0,1 M CH_3COOH qarışığına 0,1 M HCl əlavə etsək məhlulun pH -i o qədər də dəyişilməz, çünki HCl məhlulda olan CH_3COO^- ionu ilə reaksiyaya girib, daha zəif CH_3COOH turşusunu əmələ gətirər.

CH_3COONa + 0,1 M CH_3COOH qarışığına 0,1 M HCl əlavə edildikdə $pH = 4,67$ qədər dəyişilər. Əgər bu qarışığa 0,01 N HCl əlavə etsək $pH = 4,76 - 4,67$ qədər dəyişilər. Əgər bu qarışığa 0,01 M $NaOH$ əlavə edilsə, $pH = 4,76 - 4,84$ -ə kimi dəyişilər, çünki bu zaman $NaOH$ CH_3COOH -la reaksiyaya daxil olar. Bu qarışığı durulaşdırdıqda qatılıqlar nisbəti dəyişilmədiyindən yenə məhlulun pH -i dəyişilməz.

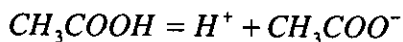
Zəif turşu və onun duzu, zəif əsas və onun duzu qarışığına bufer məhlullar deyilir.

Qüvvətli turşu qüvvətli qələvi qarışığı da bufer məhlul kimi istifadə edilə bilər. Lakin bunların üzərinə

turşu və qələvi əlavə etdikdə məhlulun pH -in dəyişilməsi başqa cür izah edilir.

Zəif turşu və onun duzu, zəif əsas və onun duzu qarışığının pH -i hesablamaq olar.

$CH_3COONa + CH_3COOH$ qarışığının pH -i hesablayaq:



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

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{C_{tur}}{C_{əs}}$$

Bu tənliyin loqarifmalasaq

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{CH_3COOH} - \lg \frac{C_{tur}}{C_{əs}}$$

$pK_{tur} = -\lg K_{tur}$ turşu göstəricisidir.

$$pH = pK - \lg \frac{C_{tur}}{C_{əsas}}$$

$NH_4OH + NH_4Cl$ qarışığının pH -i hesabladıqda:

$$[OH^-] = K_{NH_4OH} \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_{əsas} - \lg \frac{C_{əsas}}{C_{duz}}$$

$$pOH = pK_{əsas} - \lg \frac{C_{əsas}}{C_{duz}}$$

$pH + pOH = 14$ olduğundan

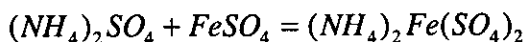
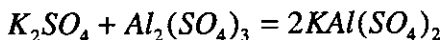
$$pH = 14 - pK_{əsas} + \lg \frac{C_{əsas}}{C_{duz}}$$

Bufər qarışıqlar məhlulun pH -i sabit saxlayır.

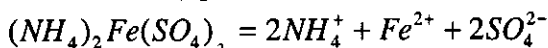
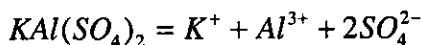
$NH_4OH + NH_4Cl$ bufər qarışığı üzərinə daha qatı HCl və ya $NaOH$ əlavə etsək məhlulun pH -i kəskin

KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏR

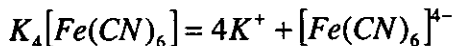
$FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ və s. duzlarla yanaşı daha da mürəkkəb tərkibli birləşmələrə rast gəlmək olur: Mor duzu $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, kalium alüminium zəyi $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Bu birləşmələr belə alınır:



Bu duzlar həll edildikdən sonra dissosiasiyaya uğrayırlar.

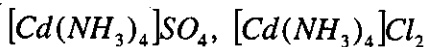


Bunlar özlərini sadə duzlar kimi aparır. Bu ionları vəsfi yolla təyin etmək olur. Daha mürəkkəb tərkibli birləşmələr götürülsə onlar başqa cür dissosiasiya edir. Məs: $K_4[Fe(CN)_6]$ birləşməsində K^+ -u təyin etmək olur, Fe^{2+} isə təyin etmək olmur. Bu birləşmə isə belə dissosiasiya edir.



Bunlar kompleks birləşmələrdir. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionu kompleks ion adlanır. Verner (1893) nəzəriyyəsinə görə kompleks birləşmənin mərkəzi yerində müsbət yüklü kation, onunla birləşən liqandlar yerləşir. Kompleks əmələ gətirici ilə liqand birlikdə kompleks birləşmənin daxili koordinasiyasını əmələ gətirir. Belə ki, $K_4[Fe(CN)_6]$ birləşməsində Fe^{2+} mərkəzi ion, CN^- liqand, K^+ isə xarici sferadır. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} ionları da kompleks ionlardır. Göstərilən birləşmələrdə ionların oksidləşmə dərəcəsini hesablamaq olur. Metala koordinasiya etmiş donör atomlarının sayına koordi-

nasiya ədədəi deyilir. Elə kompleks birləşmələr var ki, orada koordinasiya ədədi 2, 3, 8 də olan var. Koordinasiya ədədinin sayını bilməklə kompleksin tərkibini yazmaq olar:



Əgər koordinasiya ədədi tamamlanmazsa buna koordinasiya doymamış birləşmə deyilir. Məs: Fe^{3+} ionu ilə SCN^- anionu birləşdikdə 1-6 - ya qədər koordinasiya olur.

Liqandlar həm neytral həm də mənfi yüklü ola bilirlər. Əgər Fe^{2+} CN^- anionu ilə qarşılıqlı təsirdə olursa əvvəl neytral $Fe(CN)_2$ əmələ gətirər, sonra əlavə qatılıq hesabına $[Fe(CN)_6]^{4-}$ əks yüklü birləşmə alınar.

Liqandları neytral birləşmələr də əmələ gətirə bilər: NH_3 , H_2O

KOMPLEKSLƏRİN DAVAMLILIĞI

Kompleks birləşmələrlə ikiqat duzlar arasında o qədər də fərq qoymaq olmaz. Təcrübə göstərir ki, ikiqat duzlar da kompleks ionlar da ola bilər.

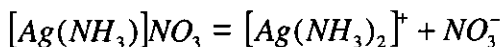
Məs: Mor duzunda $[Fe(SO_4)_2]^{2-}$ vardır.

$AgNO_3$ məhluluna ammoniyak iyi gələne qədər NH_4OH məhlulu əlavə edilir. Alınan $[Ag(NH_3)]NO_3$ kompleks duzu üzərinə $KBrO_3$ və KCl məhlulu ilə təsir etsək $AgBrO_3$ və $AgCl$ çöküntüləri alınmaz. Lakin bu kompleks məhlulu üzərinə KBr , KJ və H_2S təsir etsək, $AgBr$, AgJ və Ag_2S AgS çöküntüləri alınar. Belə nəticə çıxır ki, $KBrO_3$ və KCl məhlulu əlavə etdikdə

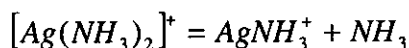
$[Ag(NH_3)_2]NO_3$ kompleks birləşmə kimi özünü apardığı halda, KBr , KJ və H_2S əlavə etdikdə, özünü ikiqat duz kimi aparır. Bu faktlar göstərir ki, bu kompleks birləşmədə $[Ag(NH_3)_2]^+$ və Ag^+ vardır.

Lakin, onların qatılığı o qədər azdır ki, həttdə $AgBr$, AgJ və Ag_2S alınır, amma $AgBrO_3$ və $AgCl$ çöküntüsü alınmır. Deməli, $[Ag(NH_3)]NO_3$ -ün dissosiasiyası mərhələlərlə gedir.

Birinci mərhələ:

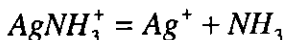


Birinci pillə:



$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[AgNH_3^+] \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

İkinci pillə:



$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} \Leftrightarrow \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]}{[AgNH_3^+]}$$

Kompleksin dissosiasiyası cüzi dərəcədə getdiyindən onun ümumi ionlaşma sabitinin qiyməti:

$$K_{d/s} = K_{[Ag(NH_3)_2]^+} \cdot K_{[AgNH_3^+]} = \frac{[Ag^+] [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Bu sabit davamsızlıq sabiti adlanır ki, onun da qiyməti nə qədər böyük olsa kompleks bir o qədər davamsız olar. Bu sabitin əks qiyməti davamlılıq sabiti adlanır:

$$K_{dav.} = \frac{1}{K_{davamsiz}}$$

Müxtəlif kompleks birləşmələr üçün bu sabitlərin qiymətləri müxtəlifdir.

$[Ag(NH_3)^+]$ və NH_3 -in tarazlıq qatılıqları $10^{-2} q \cdot ion/l$, $[Ag^+] = 5,8 \cdot 10^{-6} q \cdot ion/l$ -ə bərabər olduqda.

Çöküntünün əmələ gəlməsi üçün çökdürücü ionların qatılığına hesablamaq olar:

$$[BrO_3^-] > \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 9,5 q \cdot ion/l$$

$$[Cl^-] > \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 3,1 \cdot 10^{-5} q \cdot ion/l$$

$$[Br^-] > \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 9,1 \cdot 10^{-8} q \cdot ion/l$$

$$[J^-] > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 1,4 \cdot 10^{-11} q \cdot ion/l$$

$$[S^{2-}] > \frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{5,8 \cdot 10^{-6}} \approx 1,8 \cdot 10^{-39} q \cdot ion/l$$

Nəticə, $10^{-2} q \cdot ion/l$ qatılıqlı bromat ionu $AgBrO_3$ çöküntüsünü əmələ gətirə bilmir.

Ag_2S çöküntüsünün əmələ gəlməsi üçün isə S^{2-} ionun qatılığı az olmalıdır. Ona görə Ag_2S çöküntüsü Ag -ün çox kompleks birləşməsi ilə alınır.

Deyilənlərdən aydın olur ki, çökdürmə reaksiyaları zamanı kompleks duzların özlərini aparmaları kompleksin qeyri davamlılıq sabiti və çökən birləşmənin həllolma hasili arasındakı nisbət ilə müəyyən edilir. Davamsızlıq sabiti nə qədər çox və h h nə qədər az olarsa çöküntünün əmələ gəlməsi bir o qədər asanlaşar.

Deyilənlərdən belə çıxır ki, ikiqat və kompleks duzlar arasında prinsipal fərq yoxdur.

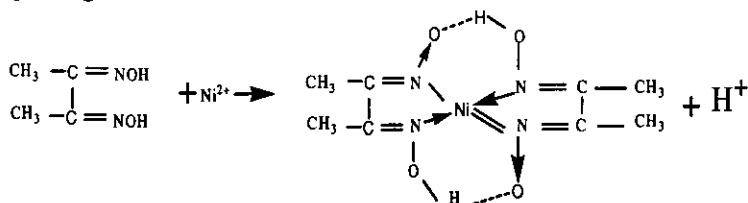
DAXİLİ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏR.

Üzvi reagentlərlə müxtəlif kationların əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrdə üzvi reagentin tərkibində olan iki və daha çox donor atom metala koordinasiya etmiş olarsa belə kompleks birləşmələr daxili kompleks birləşmələr adlanır ki, bunların da analitik kimyada böyük əhəmiyyəti vardır.

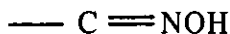
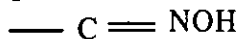
İlk dəfə olaraq üzvü birləşmələri qeyri üzvi analizdə 1884-cü ildə kobaltın təyini üçün α -nitrozo- β -naftolu təklif edən İliniski olmuşdur. Lakin 1905- ci ildə Çuqayev Ni^{2+} -i təyin etmək üçün ən yaxşı reagent olan dimetilqlioksimi kəşf etmişdir.

Üzvi reaktivlərin tərkibində olan $-COOH$, $-OH$, $=NOH$, $-NH_2$, $=NH$ qrupları duz əmələ gətirən qruplardır. Bu qrupların tərkibində olan hidrogen atomları müəyyən şəraitdə metallarla əvəz edilə bilirlər. Əgər üzvi reaktivlərin tərkibində bu qruplarla yanaşı donor qrup da iştirak edirsə, onda metallar bu qrupla koordinasiya rabitəsi yarada bilər.

Ni^{2+} -in dimetilqlioksimlə reaksiyasında bunu aydın görmək olar:

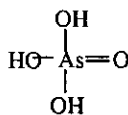


Göründüyü kimi Ni^{2+} dimetilqloksimin iki molekulunda =NOH qrupundakı hidrogeni əvəz etmiş, iki azot atomu ilə koordinasiya əlaqəsi yaratmışdır. Belə daxili kompleks birləşmələrin analitik kimyada böyük əhəmiyyəti vardır, çünki onlar suda zəif həll olur, parlaq rəngə malikdirlər və zəif ionlaşırlar. Daxili kompleks birləşmələr yüksək seçicilikləri ilə fərqlənilirlər. Hətta dimetilqlioksimin tərkibində olan

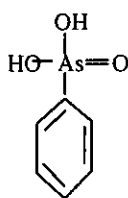


qrupu digər üzvi reagentin tərkibində olarsa bu reagent yenə Ni^{2+} ilə daxili kompleks birləşmə əmələ gətirəcəkdir. Bu qrup üçün səciyyəvi hesab edilir. Belə səciyyəvi qrupları digər üzvü birləşmənin tərkibinə daxil etməklə daha həssas və seçici üzvi reagent əldə etmək olar. Bunu aşağıdakı misallarla izah etmək olar. Arsenat turşusu 3 və 4 oksidləşmə dərəcəsinə malik metallarla çöküntülər əmələ gətirilər. Əgər bu turşunun hidrosil qrupunun birini fenil radikalı ilə əvəz etsək, böyük seçicilik qabiliyyətinə malik fenilarsenat turşusu alınar. Bu isə sirkonium, hafnium, qalay, niobium və titanla çöküntü verəcəkdir.

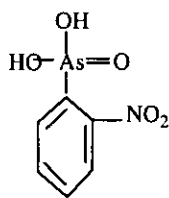
Əgər fenilarsenat turşusunun molekulunda benzol həlqəsindəki orto-vəziyyətdə olan hidrogen atomunu nitroqrup ilə ($-NO_2$) əvəz etsək onda o-nitrofenilarsenat turşusu alınır ki, bu da $Sn(IV)$ üçün seçici reagent hesab edilir.



Arsenat

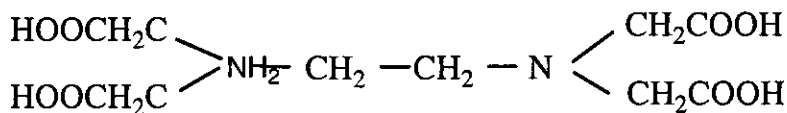


fenilarsenat



ortonitrofenilarsenat
turşusu

Analitik kimyada çoxlu metallarla reaksiyaya girən universal çökdürücülərdən də çox istifadə edilir. Məs: kompleksonları göstərmək olar.



Etilendiamintetraasetat turşusu

Etilendiamintetraasetat turşusunun tərkibində olan iki hidrogen natrium ilə əvəz olunsa komplekson III (Trilon B) alınar ki, bu da *pH* -in müxtəlif qiymətində çox metallarla reaksiyaya daxil olur.

Kompleks birləşmələrin əhəmiyyəti.

Analitik kimyanın elə bir sahəsi yoxdur ki, orada kompleks birləşmələrdən istifadə olunmasın. Bu birləşmələrdən vəsfi, titrimetrik, qravimetrik, fotometrik, elektrokimyəvi və s. analiz metodlarından geniş istifadə olunur.

Kompleks birləşmələrin analitik kimyada tətbiqini aşağıdakı misallarda göstərmək olar:

1. Fe^{3+} ionunun məhlulda iştirak etməsi Co^{2+} , Ti^{4+} və s. metalların təyininə mane olur. Bu maneçiliyi aradan qaldırmaq üçün dəmiri çaxır və ya limon turşusu ilə pərdələyirlər. Çaxır və limon turşusu əvəzinə H_3PO_4 və NH_4F -dən də istifadə edilir ki, bu zaman $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ və $[\text{FeF}_6]^{3-}$ kimi kompleks birləşmələr alınır və dəmirin maneçiliyi aradan qaldırılır.

2. VI qrup kationlarının analizində digər kationlar ayrıldıqdan sonra məhlulda Cu^{2+} və Cd^{2+} kationları qalır. Bu zaman kadmiumu CdS şəklində çökdürəndə Cu^{2+} mane olur, çünki, bu zaman qara rəngli CuS alınır. Buna görə də Cu^{2+} ionunu məhluldan çıxarmaq lazımdır. Bunun üçün Zn və Fe metalları vasitəsi ilə mis reduksiya etməklə ayırmaq olar. Cd^{2+} ilə Cu^{2+} bir yerdə olduqda, KCN ilə onları $[Cd(CN)_4]^{2-}$ və $[Cu(CN)_4]^{2-}$ şəklində kompleks birləşməsi alınır, sonra kadmium CdS şəklində ayırır. Cd^{2+} üçün H_2S səciyyəvi olmayan reaksiyası KCN iştirakı ilə aparılırsa kifayət qədər səciyyəvi olur.

3. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} bir yerdə olduqda məhlula qliserin əlavə edib sonra qələvi məhlulu ilə təsir etsək $Cd(OH)_2$ şəklində çöküntü əmələ gətirər. Məhlulda qalan digər ionlar isə xüsusi reaktivləri ilə təyin edilir.

Kompleks birləşmələrin ən böyük əhəmiyyətindən biri də onların həssas və seçici olmalarıdır. Məs Fe^{3+} -i $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ və Cu^{2+} -i isə $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ şəklində asanlıqla kompleks halına keçirib, təyin etmək olar. Həm də nikel ionunu dimetilqlioksim vasitəsi ilə də təyin etmək olar. Bu cür kompleks birləşmələrdən hazırda geniş istifadə edilməkdədir. Əgər alminumu $Al(OH)_3$ şəklində çökməsinin qarşısını almaq lazımdırsa, F^- -ionu vasitəsilə $[AlF_6]^{3-}$ alınır.

KOLLOİD SİSTEMLƏR.

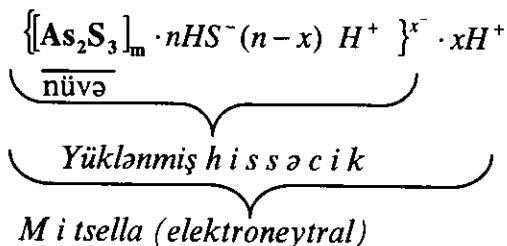
Çökdürmə prosesi kolloid məhlulların əmələ gəlməsi ilə çətinləşir. Bunun nəticəsində çökən maddəni süzmək və sentrafuqa vasitəsilə ayırmaq olmur. Buna görə də kolloid maddələrin alınmasının qarşısı alınmalı və ya

parçalanmalıdır. Əgər maddənin kiçik hissəcikləri hər hansı bir başqa maddə içərisində paylanarsa, nəticədə disperslik sistem əmələ gəlir. Onun xırdalanmış hissəciklərinə dispers faza, maddənin yayıldığı mühitə isə dispers mühit deyilir. Dispers sistemlər hər şeydən əvvəl disperslik dərəcəsinə, daha doğrusu hissəciklərin böyüklüyünə görə bir-birindən fərqlənir. Bu zaman hissəciklər nə qədər kiçik, olarsa dispersiya dərəcəsi bir o qədər böyük olar. Əgər dispers fazanın hissəcikləri 100 nm-dən böyükdürsə, hissəciklər bərk halda olduqda, suspenziya və ya asılqan, maye olduqda isə emulsiya adlanır. Suspenziyaya misal olaraq, içərisində bulanıq gil hissəcikləri olan suyu, emulsiyaya isə içərisində asılı halda ağ damcılar olan südü göstərmək olar. Hissəciklərin ölçüsü 100 nm-dən 1 nm-ə kimi olan dispers sistemlərə kolloid məhlullar, hissəciklərin böyüklüyü 1 nm-dən kiçik olan sistemlərə həqiqi məhlullar deyilir. Həqiqi məhlullarda hissəciklər o qədər kiçikdirlər ki, onları mikroskop vasitəsi ilə görmək olmur. Suspenziya və emulsiyanın müxtəlifcinsli olması, onların şəffaf olmaması, yəni bulanıq olmasındadır. Ona görə də suspenziya və emulsiya hissəciklərini mikroskopla müşahidə etmək olar.

Kolloid məhlullarının daha kiçik hissəciklərini də mikroskopla müşahidə etmək olmur. Kolloid məhlullarını həmçinin bu və ya başqa üsulla maddənin daha iri hissəciklərini kolloid ölçülərinə kimi xırdalamaqla da almaq olar. Əvvəllər belə hesab edilirdi ki, yalnız bəzi maddələr kolloid məhlullar əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdirlər. Sonralar sübut edildi ki, hətta *NaCl* kolloid məhlul verə bilər. Kifayət qədər sabit kolloid məhlul almaq üçün dispers hissəciklərinin bir-biri ilə birləşməsi lazımdır, əks halda iri aqreqatlar alındığından, ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə tez qabın dibinə çökmüş olur. Bütün bunların hamısına baxmayaraq kolloid məhlullar kifayət

qədər uzun vaxtda çöküntüyə keçməyə bilər. Ehtimal ki, kolloid hissəciklərin bir-biri ilə birləşməsi üçün maneçilik törədən hər hansı bir səbəb var. Bu səbəblərdən biri kolloid hissəciklərin eyni adlı elektrik yüklərinə malik olmalarıdır. Bu yüklərin təsirindən kolloid hissəcikləri bir-birlərini dəf edirlər

Kolloid məhlullardan elektrik cərəyanı keçirməklə belə yüklərin varlığına inanmaq olar. Bu zaman kolloid hissəciklərin çoxu, Məs: metal hissəcikləri və metalların sulfidli birləşmələri anoda doğru hərəkət edirlər, daha doğrusu, onlar mənfi yüklənmiş olurlar. Əksinə başqa hissəciklər Məs: metalların hidrokسيد birləşmələrinin hissəcikləri katoda doğru hərəkət edirlər, deməli onlar müsbət yüklənmiş olurlar. Kolloid hissəciklərinin yüklənməsi əksər halda hissəciklərin məhlulda hər hansı ionlarının adsorbsiyası nəticəsində meydana gəlir. Məs: arsenit məhluluna H_2S ilə təsir etdikdə As_2S_3 çöküntüsü əmələ gəldiyindən məhlul müəyyən miqdar HS^- -i adsorbsiya edərək mənfi yüklənir. Sonra bu hissəciklər H^+ ionunu özünə cəlb edir. Bu adsorbsiya olunmuş təbəqə müxtəlif yüklənmiş ionların iki təbəqəsindən ibarətdir və buna görə də onları ikiqat elektrik təbəqəsi adlandırırlar. Kolloid hissəciklər diffuziya təbəqəsi ilə birlikdə mitselları əmələ gətirir. Bunun sxemini belə göstərmək olar.



Buradan aydın olur ki, hissəcik yüklənmiş mitsella işə elektroneytraldır.

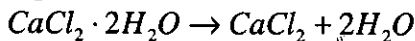
Maddənin kolloid hissəciklərinin adsorbsiyası nəticəsində yüklənərək, sabit kolloid halına keçməsi stabilizatorlar adlanır. Kolloid məhlulların əmələ gəlməsi analizdə çətinliklər yaradır. Kolloid hissəciklər süzgəclərin məsamələrindən keçirlər, onları süzmək və ya sentrafuqa ilə ayırmaq mümkün olmur. Kolloid vəziyyətində olan maddələri ayırmaq üçün kolloidin koaqulyasiyasını aparmaq lazımdır. Hər hansı bir elektrolitin əlavə edilməsi, adətən ammonium duzlarının, eləcə də məhlulun qızdırılması koaqulyasiyaya köməklik edir. Koaqulyasiyanın gətməsi üçün analiz olunan məhlulda müdafiəedici kolloidlər olmamalıdır. Buna görə də analiz olunan məhlulu qatı turşuların qarışığı ($HNO_3 + H_2SO_4$) ilə işləməklə, üzvi birləşmələri çıxarmaq lazımdır. Maddənin kolloid vəziyyətinə keçməsi çöküntüləri yuduqda tez-tez baş verir. Bu onunla izah edilir ki, çöküntü koaqulyasiya etmək üçün əlavə edilmiş və çöküntü səthinə adsorbsiya olunmuş elektrolit ionları tədriclə çöküntüdən ayrılır. Onun hissəcikləri yenidən yüklənir və bir-birini dəf etməyə başlayır. Nəticədə kolloid məhlul əmələ gəlməyə başlayarkən hissəciklər süzgəcdən və çöküntüdən məhlula keçir. Peptizasiya adlanan belə xoşagəlməyən halı aradan qaldırmaq üçün çöküntünü bir neçə dəfə təmiz su ilə (adətən ammonium duzu məhlulu ilə) yuyurlar. Ammonium duzunun ionları çöküntü tərəfindən adsorbsiya edilərək, tədriclə yuyulduqda ayrılan ionları əvəz edirlər və çöküntünün peptizasiya olunmasının qarşısını alırlar.

Qravimetrik analiz metodu

Qravimetrik və ya çəki analizi miqdarı kimvəyi analiz metodlardan biri olub, maddələrin bu və ya digər yolla ayrılıb çəkilərək miqdarının təyin edilməsinə əsaslanır. Bu əlamətə görə qravimetrik analiz üç yere bölünür.

1. Ayrılma metodu. Bu metod vasitəsilə təyin edilən element və ya birləşmə sərbəst şəkildə ayrılır və miqdarı təyin edilir. Bu üsulla yalnız bəzi elementləri təyin etmək mümkündür. Məs, qızıl minerallardan sərbəst şəkildə ayrılır, yaxud ərintilərdən «çar arağında» həll edildikdən sonra reduksiya edilərək ayrılır.

2. Qovma metodu. Bu metodla təyin edilən komponent qızdırılmaqla, yaxud müəyyən reaksiya vasitəsilə qovulur. Maddənin miqdarı çəki fərqinə əsasən, yaxud birbaşa təyin edilir. Məs, karbonlu birləşmələrdə karbon qazını təyin etmək üçün götürülən nümunə qızdırılır, karbon qazı xüsusi cihazlarla tutulur və həmin maddənin kütləsinin artması karbon qazının miqdarını ifadə edir, yaxud tərkibində kristallohidrat saxlayan maddələr qızdırıldıqda su buxarlanır.



Götürülən nümunə çəkisinin fərqinə əsasən suyun miqdarı tapılır.

3. Çökmə metodu. Bu metodla təyin edilən komponent hər hansı çökdürücü ilə bilavasitə çökdürülür və alınan çöküntünün kütləsinə əsasən onun miqdarı hesablanır. Müəyyən xassəyə malik birinci iki metoddan maddələr təyin olunarkən istifadə oluna bilər. Çökmə metodu isə bütün maddələrin təyininə istifadə olduğu üçün qravimetrik analizdə əsas metod hesab edilir. Qravimetrik analizdə alınan bütün çöküntülərdən istifadə edilmir, yalnız müəyyən tələbatları ödəyən çöküntülərdən istifadə edilir. Qravimetrik analizdə alınan çöküntülərin çökmə və çəki formaları vardır. Bu onunla izah olunur ki, çökmə metodu ilə təyin edilən hər hansı bir maddənin təyini zamanı maddə bir formada çökdürülür və müəyyən əməliyyatdan sonra yenidən çəkilir. Bu zaman onun tərkibində müəyyən dəyişikliklər gedir. Çökmə və çəki formalarına verilən tələbatlara baxaq.

Çökmə formasına verilən tələbatlar.

1. Çökmə formasına verilən əsas tələb maddənin tam çökmə şərtidir. Hər hansı bir maddəni tam çökdürmək üçün düzgün çökdürücünün seçilməsi vacib məsələdir. Bu zaman o çökdürücüyə üstünlük verilir ki, onun təyin edilən maddə ilə əmələ gətirdiyi çöküntünün həll olma hasili mümkün qədər kiçik olsun. Tam çökmə və mütləq mənada tam həll olma anlayışı yoxdur. Çöküntü suda və ya istənilən digər həlledicidə müəyyən dərəcədə həll olur (hətta qızıl da suda həll olur), çünki həll olma bir maddənin digər maddədə paylanmasıdır. Analitik tərəzilərdə maddənin çəkilə bilən ən kiçik miqdarı 10^{-4} q-dır. Deməli, təyin edilən maddəni çökdürərkən, onun məhlulda qalan miqdarı 10^{-4} q və ondan kiçik olarsa, bu maddələrin tam çökmə şərtidir. Tam çökmə qatılığı isə 10^{-6} mq. ion/l-dir. Bu ifadə belə tapılır.: çöküntülərin orta molekullar kütləsi = 100 qəbul edilir. $10^{-4}/100=10^{-6}$ q. ion/l. Qravimetrik analizdə çökmə metodu vasitəsilə hər hansı maddənin təyini zamanı elə çökdürücü seçilməlidir ki, yuxarıda deyilən tam çökmə şərtini ödəyə bilsin. Binar elektrolitlər üçün ($BaSO_4$, $AgCl$) bu çöküntünün həll olma hasili $1 \cdot 10^{-8}$ və ondan kiçik olmalıdır.

2. İkinci tələbat çöküntünün məhluldan ayrılmasıdır. İlk vaxtlarda çöküntünün məhluldan ayrılması filtr kağızı və ya filtrli şüşələrin köməkliyi ilə aparılırdı. Bu filtrlər müəyyən məsələlərə malikdir. Onlar həlledicinin molekulasını buraxırsa, bərk fazanı buraxmır. Lakin süzmə zamanı çökən maddənin hissəcikləri kiçik olduğundan filtrin məsələlərindən keçə bilər və çöküntünün məhluldan ayrılması mümkün olmaz. Deməli, qravimetrik analizdə istifadə edilən çöküntülərin ölçüləri və quruluşu elə formaya malik olmalıdır ki, onlar məhluldan asanlıqla ayrılı bilsinlər. Bu zaman həm də çöküntünün ayrılma sürəti kifayət qədər çox olmalıdır.

Digər tərəfdən qravimetrik analizdə istifadə olunan çöküntülər təmiz olmalı, yaxud asanlıqla təmizlənə bilən olmalıdır. Çöküntünün təmiz halda ayrılması çöküntünün kristal və ya amorf olmasından çox asılıdır. Çökmə formasına verilən ikinci tələbin əsası çöküntünün məhluldan ayrılma bilən formada alınması və onun təmizliyidir. Belə çöküntülərə qravimetrik çöküntü və ya analitik çöküntü deyirlər.

3. Üçüncü tələb çökmə formasının çəki formasına asanlıqla keçməsidir. Bu tələbləri ödəməyən çöküntülərdən qravimetrik analizdə istifadə edilmir.

Çəki formasına verilən tələblər.

1. Çəki formasına verilən ən mühüm tələb onun verilən kimyəvi tərkibə tamamilə (100%) uyğun olmasıdır. Qravimetrik analizdə o maddəni çəkmək olar ki, müəyyən və sabit kimyəvi tərkibə malik olsun. Bu tələb tam ödənilməlidir, əks halda qravimetrik analizdə hesablama aparmaq mümkün deyildir. Qravimetrik analizdə bu tələbin dəqiq ödənilməsi bir neçə hadisə ilə bağlıdır ki, bunlardan da ən mühümü çöküntünün alınması zamanı baş verən fiziki və kimyəvi hadisələrdir. Analiz olunan maddəni çökdürüb, ayırdıqdan sonra əsas məqsəd çöküntünün təmiz halda alınmasıdır. Çökmə prosesinin müxtəlif mərhələlərində çöküntünün tərkibində kimyəvi dəyişikliklər gedə bilər. Məs: Mg^{2+} -u $MgNH_4PO_4$ şəklində çökdürdükdə temperaturdan asılı olaraq o, müxtəlif miqdarda su molekulu ilə kristallaşır. $MgNH_4PO_4$ 50°C-dən aşağı t-da altı molekula su ilə $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, 50°C-dən yuxarıda $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ bir molekula su ilə kristallaşır ki, bunlar da bir-birindən həll olmaları ilə fərqlənirlər. Bundan başqa zəif turş mühitdə $Mg(H_2PO_4)_2$ tərkibli birləşmənin alınma ehtimalı vardır. Bu birləşmə suda yaxşı həll olsa da

ammonium düzlarının böyük qatılığında suda pis həll olan $Mg[(NH_4)_2PO_4]_2$ birləşməsinə çevrilir. Qüvvətli qələvi mühitində $Mg_3(PO_4)_2$ tərkibli birləşmə alınır ki, bu da əsas çöküntü ilə birlikdə çökə bilər. Ammonium düzlarının kiçik qatılığında $Mg(OH)_2$ əmələ gəlir. Bundan başqa $MgHPO_4$ birləşməsi də alınır.

2. Çəki formasına verilən ikinci tələbat çöküntünün kifayət qədər davamlı olmasıdır. Buraya çöküntünün havadakı su buxarı və karbon qazı ilə qarşılıqlı təsirdə olması, onların asanlıqla oksidləşməsi və ya reduksiyası, asanlıqla parçalanması bilməsi və s. daxildir. Qravimetrik analizdə çöküntülər bu xassələrə malik olmalı, yaxud müəyyən vasitələrlə aradan qaldırılmalıdırlar.

3. Çəki formasına verilən üçüncü tələbat təyin edilən elementin çəki formasının tərkibində mümkün qədər az olmalıdır. Bu miqdar nə qədər az olarsa dəqiqlik bir o qədər çox olur. Qravimetrik təyinatda istifadə olunan bütün əməliyyatda buraxılan səhvlər təyinatın dəqiqliyinə o vaxt az təsir göstərir ki, təyin edilən maddənin miqdarı çəki formasında mümkün qədər az olsun. Məs: Xromu $BaCrO_4$ və CrO_3 formalarında təyin etdikdə, çökmə zamanı buraxılan eyni miqdar xəta xromu $BaCrO_4$ şəklində təyin edən zaman.

Bütün bu misallar göstərir ki, qravimetrik analizdə istifadə alınan çöküntüləri analitik tərəzilə onu Cr_2O_3 şəklində təyininə nisbətən 3,5 dəfə azdır. Çökmə prosesində 1 mq səhvə yol verilmişsə, onda bu səhv özünü son hesablamada belə göstərir.

Çəki formasında $BaCrO_4$ olduqda:

253.3 mq $BaCrO_4$ –də 52 mq Cr var

1 mq $BaCrO_4$ –də x mq Cr olar

$x=0,2$ mq Cr

Çəki formasında Cr_2O_3 -də olduqda

152 mq Cr_2O_3 104 mq Cr varsa

1 mq Cr_2O_3 x mq Cr olar

$x=0,7$ mq Cr

Bu misallar onu göstərir ki, çökmə formasına verilən bütün tələblər ödənildikdə belə alınan çöküntü sabit kimyəvi tərkibə malik olmadıqda, ondan qravimetrik analizdə istifadə etmək olmaz. Çöküntünün tərkibində yuxarıda göstəriləni kimi heç bir əlavə kimyəvi dəyişiklik getməsə belə bütün hallarda burada müxtəlif saylı kristallaşma suyu olur.

Məs:

$BaSO_4 \cdot nH_2O$, $CaC_2O_4 \cdot nH_2O$ kimi sabit tərkibli çöküntülərin tərkibində həmişə qeyri-müəyyən sayda su molekulu özünü göstərir. Bu tərkibli dəyişməyə qoşa çökmə hadisəsi də ciddi təsir göstərir.

Bütün bu tələblər qravimetrik təyinatlarda istifadə olunan çöküntülərin alınması zamanı çökdürücünün seçilməsi, çökmə prosesinin aparılması, çöküntünün yuyulması və bir çox başqa proseslərlə bağlıdır.

1. Çöküntünün əmələ gəlmə mexanizmi. Çöküntünün əmələ gəlmə mexanizmi uzun illərdir ki, mübahisəlidir. Onu da bilmək lazımdır ki, çöküntünün alınması həll olma hasili qaydası ilə başlanır, yəni çöküntünün komponentlərinin molyar qatılığı hasili hh -ə bərabər və ondan kiçik olduqda çöküntü alınır. Əvvəl onun kimyəvi tərkibini sabitləşdirmək üçün müəyyən tədbirlər görmək lazımdır. Buraya əsasən çökmə prosesinin düzgün aparılması, çöküntünün müəyyən temperaturada qurudulması və közərdilməsi əməliyyatları daxildir.

Reaksiyaya girən maddələri bir-birinin üzərinə əlavə edəndə ilkin bərk fazanın alınmasına qədər olan vaxta induksiya vaxtı da deyilir. Müxtəlif çöküntülər üçün

induksiya vaxtı da müxtəlif olur. Məs: gümüş xlorid üçün induksiya vaxtı ani, barium sulfat üçün isə çox böyükdür. Hər iki çöküntünün hh -in qiymətlərinin bərabər olduğunu nəzərə alsaq, bu fakt çöküntülərin əmələ gəlmə mexanizminin izahı üçün çox əlverişlidir.

Müxtəlif çöküntülər üçün induksiya vaxtı t_i ; $C_0^n = K$ düsturunu ilə hesablanır.

t_i -induksiya vaxtı, C_0 -maddələri qarışdırdıqdan sonrakı başlanğıc qatılığıdır. n , k - empirik sabitlərdir.

$AgCl$, Ag_2CrO_4 , CaC_2O_4 , üçün n -in qiyməti 5, 4, 7; 3,3-dir.

Müəyyən edilmişdir ki, induksiya vaxtının müddəti müşahidə metodundan asılı deyildir. İnduksiya vaxtına reaksiya girən maddələrin təmizliyi, onların qarşındurma qaydası və digər faktorlar təsir edir.

Çöküntünün əmələ gəlməsi, onun forması və ölçüləri iki prosesin nisbi sürətindən asılıdır:

- 1) Kristallaşma mərkəzinin əmələ gəlməsi;
- 2) kristallaşma mərkəzinin böyüməsi. İki ionun görüşməsindən heç vaxt çöküntü alına bilməz, çünki bərk faza müəyyən quruluşlu kristal qəfəsindən ibarət olan birləşmədir. Buna görə də ilkin kristalın alınması üçün çoxlu sayda ionlar müəyyən nisbətdə və fazada müəyyən ardıcılıqla birləşməlidir. Çöküntünün əmələ gəlməsi solvat (hidrat) təbəqəsinin parçalanması ilə gedir.

Çöküntünün əmələ gəlməsi bir neçə mərhələdən (kristallaşma mərkəzinin əmələ gəlməsi, ilkin kristallarının alınması və kristalların böyüməsi) ibarətdir. Kristalların böyüyərək çöküntü əmələ gətirməsi, iki müxtəlif mexanizm ilə gedir. İlkin kristal mərkəzi alındıqdan sonra çökdürücünün hər dəfə əlavə edilməsindən alınan bərk faza birincisi, ilkin kristal mərkəzinin üzərinə toplanaraq onun böyüməsinə, ikincisi, yeni kristal mərkəzlərinin yaranmasına səbəb olur.

Birinci halda böyük həcmli və kiçik səthə malik iri kristallar alınır ki, bu cür çöküntülərə kristal çöküntülər deyilir.

İkinci halda kiçik kristallardan ibarət böyük səthə malik çöküntü alınır ki, bu çöküntülərə amorf çöküntülər deyilir. Analitik nöqteyi-nəzərdən kristal çöküntülərdən daha çox istifadə edilir, çünki bu çöküntülər asan süzülür və təmizlənirlər.

İri həcmli çöküntülərin alınması səbəblərini araşdırarkən, müəyyən edilmişdir ki, bu hadisə məhlulların ifrat nisbi doyması ilə bağlıdır.

$$\text{Nisbi ifrat doyma} = \frac{Q - S}{S}$$

Q – reaksiyaya girən maddələrin molyar qatılığı,

S – çöküntünün molyar həll olmasıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, məhlulun nisbi ifrat doyması kiçik olduqca, kristal çöküntünün ölçüləri bir o qədər böyük olur. Buna görə də kristal çöküntülərin çökmə prosesində məhlulun nisbi ifrat doymasının mümkün qədər az olmasına çalışmaq lazımdır. Buna nail olmaq üçün çökmə reaksiyasına reaksiyaya girən maddələrin qatılıqlarının azaldılması, çöküntünün həll olmasının artırılması şərtində aparmaq lazımdır. İfrat nisbi doymanın tələblərini nəzərə almaqla kristal çöküntülərinin çökmə şəraiti aşağıdakı kimidir:

1. Çökən maddə (ion) və çökdürücü durulaşdırılaraq çökmə prosesi duru məhlullarda aparılmalıdır (Q- azalar).

2. Çökmə prosesində məhlul qaynar halda olmalıdır, yəni məhlul müəyyən temperaturaya qədər qızdırılmalıdır. (S- artar).

3. Çökdürücü yavaş-yavaş əlavə edilməli və məhlul yerli doymanın qarşısını almaq üçün durmadan qarşdırılmalıdır.

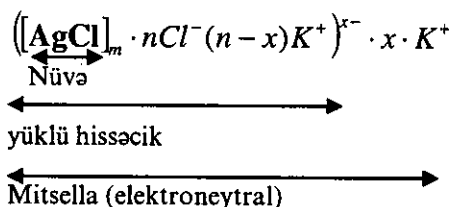
4. Çökmə turş mühidə aparılmalıdır (S-i artırmaq üçün).

5. Çöküntünün filtrləşərək ayrılması soyuq məhlulda aparılmalıdır. Çökmə prosesi qurtardıqdan sonra kristal çöküntülər isti məhlulda bir neçə saat saxlanıldıqda krsitalın həcmi böyüyər.

Bir çox çöküntülərin h_h çox kiçik olduğu üçün məhlulun nisbi ifrat doymasını azaltmaq mümkün olmur. Buna görə də çökdürücünü hər dəfə məhlula əlavə etdikdə yeni krsital mərkəzlər yaranır və bu da öz növbəsində amorf çöküntüsünün alınmasına səbəb olur. Məs: dəmir hidroksid, sulfidlər çökmə şəraitindən asılı olmayaraq amorf çöküntülərdir. Amorf çöküntülərin alınması kolloid məhlulların əmələ gəlməsi mərhələsindən keçir. Məlumdur ki, kolloid məhlullarda hissəciklərin ölçüsü 1-100 nm tərkibindədir. Amorf çöküntülər alındığı halda çökmə prosesi əvvəlcə kolloid məhlulların alınması, sonra isə kooqulyasiya nəticəsində bərk fazanın əmələ gəlməsi ilə başa çatır. Kolloid sistemlərin davamlı olduğunu və filtr kağızından onun hissəciklərinin asanlıqla keçdiyini nəzərə alsaq, qravimetrik analizdə istifadə olunan amorf çöküntülərin əlverişli çökmə şəraitinin seçilməsinin mühüm olduğu aydınlaşır.

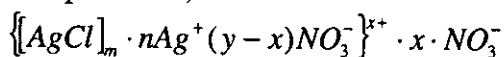
Kolloid məhlulların davamlılığının səbəbi əsasən hissəciklərin eyni adlı yüklə yüklənməsi və bunun nəticəsi olaraq, hissəciklərin bir-birinə yaxınlaşma ehtimalının aradan qaldırılmasıdır. Kolloid hissəciklərin yüklənməsi onların çökmə prosesində baş verir. Kolloid hissəcik məhlullardakı eyni adlı ionları adsorbsiya edərək yüklənir. Yüklü hissəcik isə məhluldakı əks adlı ionları cəzb edir. Beləliklə, adsorbsiya təbəqəsi iki müxtəlif yüklü təbəqədən ibarət olur, bu isə iqiqat elektrik təbəqəsi adlanır. Kolloid hissəcikləri yüklü qalmasının səbəbi adsorbsiya təbəqəsindəki əks ionların əvvəl adsorbsiya olunmuş yükləri tam neytrallaşıdır bilməməsidir. Məs., $AgCl$

çöküntüsü Cl^- ionunun arttığı şəraitində olduqda onu sxematik olaraq belə göstərmək olar:



Buradan görünür ki, hissəcik yüklüdür, mitsella isə neytraldır.

Bu çökmə zamanı çöküntü Ag^+ ionunun artdığı şəraitində aparılırsa, onun sxemi belə olar:



Kolloid məhlulların yüklənməsinə, bununla da onun davamlılığının təmin edilməsinə səbəb olan maddəyə stabilizator deyilir.

Kolloid məhlulların davamlılığının digər səbəbi onun hissəciklərinin solvatlaşmasıdır. Solvatlaşma nəticəsində kolloid hissəciklərin həcmi böyüyür, onların bir-birinə yaxınlaşması çətinləşir. Kolloid hissəciklərin solvatlaşma qabiliyyəti müxtəlifdir. Bu əlamətə görə kolloid hissəciklər liofil (həlledicini sevən), liofob (sevməyən) və yaxud həlledici su olduqda hidrofil və hidrofob olmaqla iki yerə bölünür. Kolloid hissəciklərin yükünü neytrallaşdırmaq üçün məhlula indifirent (yəni reaksiyada iştirak etməyən) elektrolit əlavə edilir, solvat təbəqə isə qızdırılmaqla aradan qaldırılır. Amorf çöküntülərinin asan süzülməsi üçün onların sıxlığı çox olmalıdır. Bunun üçün amorf çöküntülər.

1. Qatı və isti məhlullardan
2. Elektrolitin iştirakı ilə çökdürülür.
3. Çökdürüldükdən sonra qısa vaxt ərzində isti məhlulla təmasda saxlanılır və bu zaman onun tərkibindən zəif birləşən su ayrılır.

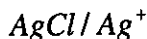
Çöküntünün təmizliyi.

Qravimetrik analizdə istifadə olunan çöküntülər təmiz olmalı, yeni müəyyən kimyəvi formulaya cavab verməlidir. Çökmə zamanı çöküntünün tərkibində başqa maddələr də ola bilər ki, buna çirklənmə hadisəsi deyilir. Çirklənmə iki səbəbdən baş verir: 1) Məhlulda həmin şəraitdə çökə bilən ionların olması. Məs: barium ionunu sulfat anionu ilə çökdürəndə məhlulda stronsium, qurquşunun olması təyinata mane olur.

Qravimetrik analizdə çökmə zamanı bu cür ionlar əvvəlcədən ayrılmalıdır. İkinci növ çirklənmə qoşa çökmə hadisəsi nəticəsində çirklənir. Həmin şəraitdə çökməyən, lakin müxtəlif səbəblər üzündən çöküntünün tərkibinə keçərək onu çirkləndirən hadisəyə qoşaçökmə hadisəsi deyilir. Qoşa çökmənin bir neçə növü vardır. Adsorbsiya, okkuluziya, izomorfizm və ya inkuluziya. Qoşa çökmənin bir neçə növü ilə tanış olaq:

1. Adsorbsiya.

Bu metodla çöküntünün çirklənməsi onun səthində baş verir və çöküntü adsorbent rolunu oynayır. Kənar maddələrin çöküntünün səthinə adsorbsiya olunması çöküntünün səthinin yüklü olması ilə əlaqədardır. Kristal qəfəsinin daxilində yüklər bir-birini neytrallaşdırdığı halda, kristalın səthində neytrallaşmamış yüklər qalır. Bunun nəticəsində məhlulda çökməyən ionlar çöküntünün səthinə adsorbsiya olunur. Çökmə zamanı çökmə məhluldakı ionları müəyyən qanunla adsorbsiya edir. Çöküntü əvvəlcə «qohum» ionları yəni kristal qəfəsindəki ionları, onları hər ikisi eyni zamanda olduqda isə qatılığı çox olanı adsorbsiya edir. Məs., $AgNO_3$ üzərinə xlorid turşusu əlavə etdikdə Ag^+ ionun artığı olur, onda,



Xlorid turşusunun üzərinə gümüş nitrat əlavə edilsə, onda

AgCl/Cl -olar

Çöküntünün səthi bu cür yüklü qala bilməz, o, əks adlı ionları adsorbsiya etməklə yükü neytrallaşdırılmalıdır. Əks adlı ionların adsorbsiyası da müəyyən qanunauyğunluqla gedir:

1. Məhlulda olan eyni qatılıqlı ionlardan yükü çox olan ilk növbədə adsorbsiya olunur.

2. Yükləri eyni olan ionlardan qatılığı çox olan ilk növbədə adsorbsiya olunur.

3. Qatılıqları və yükləri eyni olan ionlardan kristal qəfəsindəki ionlar tərəfindən daha güclü cəzb olunan ionlar ilk növbədə adsorbsiya olunur.

Əks ionların bu cür adsorbsiyası bu hadisələri ilk dəfə öyrənən kimyaçı alimlərin şərəfinə Ranet-Fayans-Qana qaydası adlanır. Belə çirklənmələr əsasən amorf çöküntülərə aiddir, kristal çöküntülərdə isə belə çirklənmə ehtimalı azdır.

2) Okkuluziya. Kənar maddələrin çöküntünün tərkibinə (kristal qəfəsin içinə) keçərək, onu çirkləndirməsinə okkuluziya deyilir. Bu hadisənin səbəbi çöküntünün alınma prosesində onun kristal qəfəsinin düzgün qurulmamasıdır.

Okkuluziya hadisəsi əsasən kristal çöküntülərdə müşahidə edilir. Məlumdur ki, kristal çöküntü ilkin yaranan kristal mərkəzlərinin böyüməsi hesabına əmələ gəlir. Adsorbsiya nəticəsində çöküntünün daxilində qalan ionların təbiəti və miqdarının öyrənilməsi göstərir ki, bu hadisə səthi adsorbsiyada müşahidə olunan bütün qanunauyğunluqlara tabedir (Panet – Fayans – Qana).

Məs., $CaCrO_4 \cdot H_2O$ çöküntüsü Na^+Na^+ -u adsorbsiya edir, K^+ -etmir, çünki Na_2CrO_4 K_2CrO_4 -ə nisbətən az həll olan birləşmədir.

Çöküntünün okkuluziya nəticəsində çirklənməsinin qarşısını almaq üçün çökdürücünü yavaş-yavaş əlavə

etməklə, kristal qəfəsinin ideal şəkildə qurulmasına nail olmaq lazımdır. Onun qarşısını almaq üçün çöküntü çirkləndikdə onu həll edib yenidən çökmə şəraitini daha düzgün aparmaq lazımdır.

3. İzomorfizm və ya inkuluziya çökmə prosesində çöküntünün kristal qəfəsi formalaşarkən məhlulda kristal qəfəsin düyünlərindəki ionları ölçülərinə uyğun olan ionların onları əvəz etməsinə deyilir. Məs., $BaSO_4$ çöküntüsü alınan zaman qüvvətli turş mühitdə məhlulda CrO_4^{2-} –olduqda $BaCrO_4$ çöküntüsü alınmamalıdır. Lakin bu ionların hamısı məhlulda olduqda $BaSO_4$ sarı rəngə boyanır. Bu onunla izah olunur ki, $CrO_4^{2-} - SO_4^{2-}$ –ionların yükü və ion radiusları bir-birinə çox yaxın olduqlarından CrO_4^{2-} –qismən SO_4^{2-} –ü əvəz edir. Ba^{2+} və Pb^{2+} ionları da bir-birləri ilə çox yaxın olduqları üçün (Pb^{2+} - 1,20A; Ba^{2+} - 1,35A) $BaSO_4$ çöküntüsü Pb^{2+} -la çirklənir.

İzomorfizm çirklənməsinin qarşısını çöküntünü yumaqla aradan qaldırmaq olmur. Belə ionları çökdürmə aparmadan əvvəl məhluldan ayırmaq lazımdır.

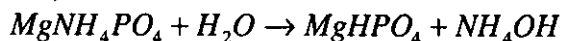
Çöküntünün təmizlənməsi.

Çökmə prosesi nə qədər yüksək dəqiqliklə aparılsa qoşa çökmə nəticəsində çöküntü az və ya çox dərəcədə çirklənmiş olur. Çöküntünü bu maddələrdən təmizləmək üçün ən əlverişli üsul onun yuyulmasıdır. Çöküntünü yuduqda yuyucu məhlullarda bu ionlar olmadığı üçün həmin ionların yuyucu məhlullara keçməsi nəticəsində desorbsiya yaranır. Yuyucu məhlullara verilən əsas tələbat yuma prosesində çöküntünün həll olmaması və çöküntünü közərdərkən yuyucu komponentlərin tamamilə uçub getməsidir. Yuma zamanı dörd halı nəzərə almaq lazımdır.

1. Çökdürücünü məhlulu ilə yumaq. Çöküntünün digər həll edicidə yuyulmaması üçün onu çox zaman çökdürücünün məhlulu ilə yuyurlar.

2. Elektrolit məhlulu ilə yumaq. Bir çox çöküntüləri su ilə yuduqda peptizasiya hadisəsi baş verir. Bunun qarşısını almaq üçün çöküntünü elektrolit məhlul ilə yuyurlar. Bu məqsədlə yumada ammonium duzlarından istifadə edilir.

3. Hidrolizin qarşısını alan yuyucular. Çöküntüləri su ilə yuduqda hidroliz prosesi gedir ki, nəticədə həll olma artır. Məs.,



Bu çöküntünü ammoniyak məhlulu ilə yuduqda reaksiyasının istiqaməti soldan sağa doğru dəyişir və hidrolizin qarşısı alınır.

4. Su ilə yumaq. Çöküntünün həll olması çox az olduqda, hidroliz və kolloid əmələ gəlmə ehtimalı olmadıqda çöküntünü su ilə yumaq olmaz.

Çəki formasının alınması.

Çəki formasının alınması zamanı əsas məqsəd çöküntünün tərkibindəki sudan azad olmaqdır. Bu məqsədlə üç üsuldan istifadə edilir.

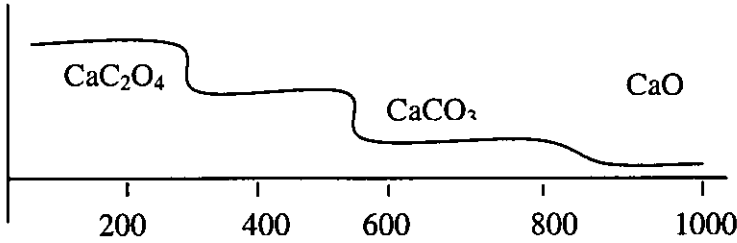
A) Çöküntünü qızdırmaqla yumaq.

B) Çöküntünü zəif qızdırmaqla yumaq.

C) Çöküntünü yüksək t-da közərtməklə yumaq.

Çöküntünü qızdırmadan qurutmaq üçün onu spirt və ya efirle yuyur, sonra bu maddələri hava ilə qovurlar. Bu üsul təhlükəli xarakterli olduğundan, o qədər də əlverişli deyildir. Zəif qızdırmaqla qurutmaq üsulu əsasən üzvi çökdürücülərlə əmələ gələn çöküntülərə aiddir. Bu tip çöküntüləri yüksək t-da közərtmək olmaz, çünki üzvi hissə parçalanar. Çöküntülərin çox qismi yüksək t-da közərtməklə təmizlənir. ($t=600 - 1100C^\circ$). Çöküntünü yüksək t-da közərtməkdə su ayrılmaqla yanaşı müəyyən

kimyəvi dəyişikliklər də gedir. Bu zaman çöküntünün çəki formasını almaq üçün termogravimetrik metoddan istifadə edilir. Bu metod maddə kütləsinin t-dan asılılığını öyrənir, nəticədə maddə kütləsinin t-dan asılılıq əyrisi qurulur. Nümunə üçün CaC_2O_4 üçün termogravimetrik əyrisini göstərək:



CaC_2O_4 -i közərtəndə müxtəlif çöküntü formaları çöküntülər alınır. Bunlardan hansıları çəki formasına verilən tələbatı ödəyirsə bu çöküntüdən istifadə edilir. Göründüyü kimi $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ın üç çəki forması vardır. Verilən tələbləri ödəyən isə CaO çəki formasıdır.

Qravimetrik analizdə hesablamalar.

Qravimetrik analizdə iki dəfə çəkmə əməliyyatı aparılır:

1. analiz üçün götürülən nümunə çəkisi;
2. bu nümunədən alınmış məlum tərkibli formanın miqdarını bildirən çəki.

Bu iki rəqəmə əsasən təyin olunan maddənin faizlə miqdarı hesablanılır. Əgər A təyin olunan maddədirsə, onda.

$$\%A = A\text{-nın kütləsi} / \text{nümunə çəkisinin kütləsi} \cdot 100$$

Lakin təyin edilən A maddəsi sərbəst halda yox, birləşmə halında çəkilir. Bunun üçün qravimetrik faktordan istifadə edilməlidir.

Qravimetrik faktor təyin edilən maddənin mol kütləsinin çəki formasının mol kütləsinə olan nisbətine

deyilir. Bu zaman təyin edilən maddənin (atomun) miqdarı kəsrin sürət və məxrəcində eyni olmalıdır.

Qravimetrik faktor

$F = \text{təyin edilən maddənin mol kütləsi} / \text{çəki formasının mol kütləsi}$

Məs., Fe^{3+} -i təyin edərkən, onu Fe_2O_3 formasında çəkirlər:

$$F = \frac{2Fe}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Qravimetrik faktorunu təyin etdikdən sonra hesablanılan maddənin q-la miqdarı

$$q = a \cdot F$$

düsturu ilə təyin edilir.

q-təyin edilən maddənin qramlala miqdarı.

a- təcrübədən tapılmış çəki formasının kütləsi.

Təyin edilən maddənin faizlərlə miqdarı aşağıdakı düsturla hesablanır.

$$x = aF \frac{100}{b}$$

b- nümunə çəkisinin qramla miqdarı.

Qravimetrik analizdə çökdürücülər.

Qravimetrik analizdə əvvəllər qeyri-üzvi çökdürücülərdən istifadə edilirdi. Məs., SO_4^{2-} anionla Ba^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ilə isə Ca^{2+} -u çökdürüb təyin edirdilər.

Üzvi çökdürücülər. Üzvi maddələrin miqdarı analizdə tətbiqi Jlinskinin adı ilə bağlıdır. O, 1884-cü ildə Co^{2+} -ı təyin etmək üçün α -nitrozo- β -nafrol reaktivini təklif etmişdir. Lakin üzvi reaktivlərin analitik kimyada geniş tətbiqi Çuqayevdən sonra vüsat almışdır. O, 1905-ci ildə Ni^{2+} -i təyin etmək üçün dimetilqliksin reaktivini

təklif etmişdir. Üzvi çökdürücülərin qeyri-üzvi çökdürücülərdən üstün cəhətləri bunlardır:

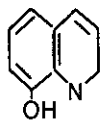
1) Üzvi çökdürücülərdən istifadə etdikdə dəqiqlik artır, bunun səbəbi aşağıdakılardır:

a) qoşa çökmə hadisəsinin azalması; b) çöküntünün həll olmasının çox az olması nəticəsində maddəni çökdürdükdə və yuduqda həll olmasının azalması hesabına itginin azalması. c) çöküntünün mol kütləsi böyük olduğu üçün qravimetrik faktorun kiçik olması.

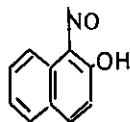
2). Üzvi çökdürücülərdən istifadə etdikdə təyinatın seçiciliyi artır. Bunun səbəbi üzvi reaktivlərin tərkibində funksional analitik qrupların olmasıdır.

3) Üzvi çökdürücülər qeyri-üzvi çökdürücülərə nisbətən daha həssasdırlar. Bunun səbəbi üzvi çökdürücülərin molekulyar kütləsinin böyük olması və təyin edilən elementin kiçik miqdarının təyin edilməsidir.

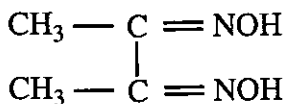
Bir neçə üzvi çökdürücülərə misal göstərək:



8-oksixinolin



α -nitroza- β -naftol



dimetilqliksim

Ni^{2+} -in təyini üçün yüksək seçiciliyi malik reaktivdir. Eyni zamanda turş mühitdə palladiumla çöküntü əmələ gətirir.

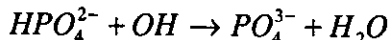
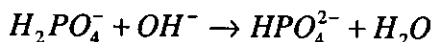
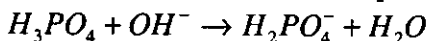
TİTRİMETRİK ANALİZ.

Titrimetrik analiz klassik analiz metodu olub öz sadəliyi və dəqiqliyi ilə digər analiz metodlarından fərqlənir. Titrimetrik analiz metodunun mahiyyətini aşağıdakı reaksiya vasitəsilə izah edək:



X -təyin olunan maddə, R - reaktiv, P - reaksiya məhsuludur. Analiz olunan maddənin (X) nümunə çəkisi verilmiş həlledicidə həll edilir, həcmi dəqiq ölçülür və üzərnə tam reaksiya qurtarana qədər qatılığı məlum olan reaktiv (R) əlavə edilir. Bu prosesə titirləmə prosesi, qatılığı məlum olan reaktivə isə titrant deyilir.

Titrantla təyin olunan maddə arasında reaksiyanın başa çatdığı an ekvivalent nöqtə adlanır. Reaksiyanın stexiometrik tənliyi, titrantın qatılığı və titirləməyə sərf olunan həcmə əsasən təyin edilən maddənin miqdarı, ekvivalentlər qanunundan istifadə etməklə hesablanır. Bəzən titrantla təyin olunan maddə arasında reaksiya bir neçə mərhələdə gedir. Bu zaman alınan ekvivalent nöqtəsinin sayı birdən artıq olur. Məs., fosfat turşusunu qələvi məhlulu ilə titirlədikdə üç ekvivalent nöqtəsi alınır:



Titrimetrik analizdə təyin edilən maddənin miqdarı titrantın həcminə görə hesablandığından bu metoda həcmi analiz metodu da deyilir.

Titrimetrik analizdə istifadə edilən məhlullar.

Titrimetrik analizdə qatılığı məlum olan məhlullardan – standart məhlullardan istifadə edilir. Standart məhlul hazırlamaq üçün standart maddələrdən istifadə edilir. Standart maddələr 100% kimyəvi formulaya cavab

verməlidir. Standart maddələr aşağıdakı tələbatları ödəməlidir.

- Standart maddələr çox yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olmalıdırlar.
- Laboratoriya şəraitində saxlandıqda öz xassələrini dəyişdirməməlidirlər, tərkiblərini sabit saxlamalıdırlar.
- Hidrat suyunu saxlamamalıdırlar, çünki belə maddələr çətin qurudulurlar.
- Böyük ekvivalent çəkisinə malik olmalıdırlar, çünki maddənin ekvivalent çəkisi böyük olduqca çəkmənin dəqiqliyi artır.

Standart məhlul hazırlamaq üçün istifadə olunan maddələr bu dörd tələbatı ödəməlidirlər. Standart məhlullara verilən tələbatlar bunlardır.

1). Standart məhlullar hazırlandıqdan sonra onların qatılığı saxlandıqda uzun müddət dəyişməməlidir. Standart məhlullar hazırlandıqdan sonra müəyyən kimyəvi dəyişikliklər nəticəsində qatılıqlarını dəyişə də bilirlər. Məs., $KMnO_4$ məhlulunu göstərmək olar. Ona görə birinci və ikinci növ standart məhlullar anlayışı meydana çıxır.

Birinci növ standart məhlullar o məhlullara deyilir ki, onları uzun müddət saxladıqda qatılıqları dəyişilmir və onlardan standart məhlul kimi istifadə edilir.

İkinci növ standart məhlullar o məhlullara deyilir ki, onlardan standart məhlul kimi istifadə etmək olmaz, saxlandıqda da qatılıqları dəyişilir. Birinci növ standart məhlullara $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Na_2CO_3 və s. ikinci növ standart məhlullara HCl , KOH , $NaOH$, $KMnO_4$ və s. göstərmək olar.

2). Standart məhlulla təyin olunan maddə arasında reaksiya böyük sürətlə getməlidir. Əgər bu sürət kiçik olarsa onda ekvivalent nöqtənin də təyini çətinləşir.

3). Standart məhlulla təyin olunan maddə arasında reaksiya praktiki olaraq, axıra qədər getməlidir. Titrimetrik analizdə istifadə olunan reaksiyaların axıra qədər getməsi üçün onların tarazlıq sabitləri kifayət qədər böyük qiymətə malik olmalıdır.

4). Standart məhlulla təyin olunan maddə arasında reaksiya məlum stexiometrik tənlik üzrə getməlidir, çünki burada olan hesablamalar reaksiya tənliyinə görə hesablanılır, kənar reaksiyalar getməməlidir.

5) Titrimetrik analizdə istifadə edilən reaksiyanın ekvivalent nöqtəsi asan və dəqiq təyin edilməlidir.

Ekvivalent nöqtənin təyini.

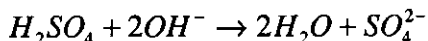
Titrimetrik analizdə ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə edilir, bunun üçün indikatorlardan geniş istifadə edilməkdədir. Bu indikatorlar ekvivalent nöqtədə öz rənglərini dəyişirlər. Titirləmənin başa çatdığı an titirləmənin son nöqtəsi adlanır və ideal halda bu nöqtə ekvivalent nöqtəsi ilə üst-üstə düşməlidir.

Titrimetrik analizdə indikatorların düzgün seçilməsi ən vacib məsələlərdən biridir. Bunun üçün titrləmə ayrılması qurulmalıdır. Turşu-əsas metodlarında titrləmə ayrılması pH-V koordinatlarında qurulur.

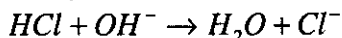
Titrimetrik analizdə hesablamalar.

Titrimetrik metodlarla təyinat apardıqda maddənin miqdarı titrantla təyin olunan maddə arasındakı reaksiyanın stexiometrik tənliyinə əsasən hesablanılır. Reaksiyanın və qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin xarakterindən asılı olaraq, 1 mol maddə müxtəlif sayda digər maddə molları ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Buna görə maddələrin molekulyar kütlələrindən deyil, ekvivalent kütlələrindən istifadə edilir.

Protolitik qarşılıqlı təsir reaksiyalarında protolitin ekvivalent kütləsi əgər protolit bir qram-ion proton ayırırsa və ya özünə birləşdirirsə özünün molekulyar kütləsinə bərabər olur. Məs:



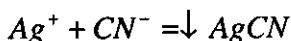
Reaksiyasında sulfat turşusunun ekvivalent kütləsi onun molekulyar kütləsinin yarısına,



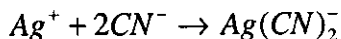
Reaksiyasında isə xlorid turşusunun ekvivalent kütləsi onun molekulyar kütləsinə bərabərdir.

Ekvivalent kütləsi reaksiyanın xarakterindən asılı olaraq, müxtəlif qiymət ala bilər. Bu onu göstərir ki, ekvivalent kütləsi molekulyar kütləsi kimi sabit olmayıb, maddənin iştirak etdiyi reaksiyadan asılıdır. Məs., fosfat turşusu reaksiya xarakterindən asılı olaraq, özündən bir, iki, üç proton ayıra bilər. Buna görə fosfat turşusu reaksiya nəticəsində bir proton ayırırsa onun ekvivalent kütləsi $E = M$; iki proton ayırırsa $E = M/2$, üç proton ayırdıqda isə $E = M/3$ -ə bərabər olar.

Çökmə və kompleks əmələ gəlmə reaksiyalarında da maddələrin ekvivalent kütləsi stexiometrik tənlik əsasında hesablanır. Məs:

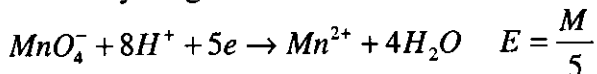


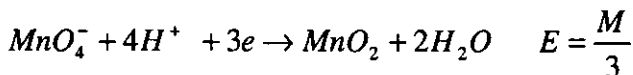
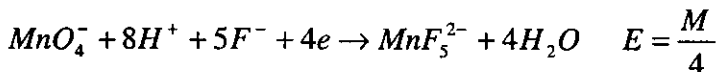
Reaksiyasında $E_{CN} = M_{CN}$ olar. Əgər $Ag(CN)_2^-$ kompleks birləşməsi əmələ gəlibsə,



onda $E_{CN^-} = 2M_{CN^-}$ olar.

Oksidləşmə – reduksiya reaksiyalarında maddələrin ekvivalent kütləsi onların aldığı və ya verdiyi elektronların sayına görə hesablanır.





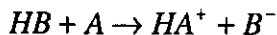
Həcmi analizdə qatılıq vahidi olaraq molyarlıq, normalılıq, titr və faktordan istifadə edilir. Məs: $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.0049 \text{ q/ml}$ isə bu o deməkdir ki, 1 ml-də göstərilən qədər sulfat turşusu həll olmuşdur. Titrimetrik analizdə məhlulları hazırlamaq üçün aşağıdakı düsturlardan da istifadə edilir:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000}; P = \frac{M \cdot NV}{b \cdot 1000}; T = \frac{P}{V}$$

P -həll olan maddənin miqdarı, b - əsaslılıq və ya alınıb verilən elektronların sayı, V - həcm, M - molekullar kütləsi, N - normalılıqdır.

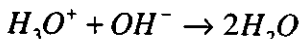
Turşu-əsas metodu

Turşu əsas titirləmə metodu prololitlər – turşu əsaslar arasındakı qarşılıqlı təsir reaksiyasına əsaslanır.



Turşu və əsaslar arasında qarşılıqlı təsir reaksiyaları çox vaxt «neytrallaşma reaksiyaları» adlandırılır.

Neytrallaşma metodu həmişə özünü doğrultmur. Belə ki, yalnız qüvvətli turşu və qüvvətli əsasların sulu məhlulda qarşılıqlı təsiri zamanı neytral mühit yaranır:



HB zəif turşu və *A* qüvvətli əsas olarsa, onların qarşılıqlı təsiri reaksiyasından alınan HA^+ turşusu çox zəif və B^- əsası qüvvətli olacaqdır. Buna görə də ekvivalent nöqtədə mühit əsası xarakterli olacaqdır. Əgər *HB* qüvvətli turşu və *A* zəif əsas olarsa, ekvivalent nöqtəsində mühit turşu xassəli olar. İstifadə edilən titrantlardan asılı olaraq turşu əsas titrləmə metodu iki yerə bölünür:

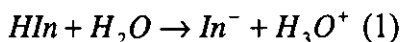
1). Alkalimetriya – bu metodda titrant olaraq, əsaslardan istifadə olunur və turşular təyin edilir.

2). Asidometriya – burada titrant rolunu turşular oynayır və əsasların təyini üçün istifadə edilir.

Protolitik qarşılıqlı təsir reaksiyaları titrimetrik analizdə istifadə edilən reaksiyalara verilən tələbatları ödəməlidir. Bu məqsədlə ekvivalent nöqtəsində öz rəngini dəyişən turşu-əsas indikatorlarından istifadə edilir. Lakin bəzən bu məqsədlə başqa metodlardan, məsələn, potensiometrik analiz metodundan istifadə edilə bilər.

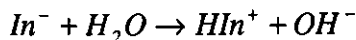
Turşu-əsas indikatorları

Turşu-əsas indikatorları zəif əsası və ya zəif turşu xassəsi göstərən üzvi birləşmələrdir. Bu birləşmələrin bir-biri ilə əlaqəli olan turşu və əsası formaları müxtəlif rəngə malik olur.



HIn və In^- formaları bir-birindən rənglərinə görə fərqlənirlər. (1) tənliyindən göründüyü kimi indikator turşu mühitdə *HIn*, əsası mühitdə isə In^- formasında olur.

İndikator zəif əsası xasəyə malik olduqda isə sulu məhlulda aşağıdakı kimi tarazlıqla olur.



Burada HIn^+ müvafiq olaraq, indikatorların turşu, *In* isə əsası formasıdır. Metiloranj göstərilən tip əsası indikatorlara tipik misaldır. İndikatorların bir forması rənglidirsə, bir rəngli, iki forması rənglidirsə iki rəngli

indikatorlar adlanır. Titrimetrik analizdə çox rəngli indikatorlara da rast gəlmək olar.

Turşu – əsas titirləməsində istifadə edilən indikatorlar aşağıdakı tələbatları ödəməlidir:

1. İndikatorların rəngləri yaxın pH -larda bir-birindən yaxşı seçilməlidir.

2. İndikatorun rənginin dəyişməsi pH -ın cüzi dəyişməsi zamanı çox kəskin olmalıdır.

3. İndikatorların rəngləri intensiv olmalıdır.

4. İndikatorların özünün rənginin dəyişməsinə sərf olunan turşu və əsasın miqdarı o qədər az olmalıdır ki, analizin nəticələrinə təsir etməsin.

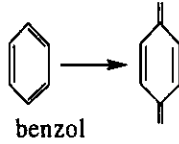
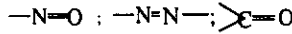
5. İndikatorların rənginin dəyişməsi tam döən proses olmalıdır.

Analiz nəticələrini düzgün almaq üçün düzgün də indikatorların seçilməsi vacib məsələdir. İndikatorların rənginin dəyişilməsi nəzəriyyələrindən biri Arreniusun elektrolitik dissosasiya nəzəriyyəsinə əsaslanmış, Ostvaldın indikatorların ion nəzəriyyəsidir. Bu nəzəriyyəyə əsasən turşu-əsas metodunda istifadə edilən indikatorlar özlərini zəif turşu və ya zəif əsas xassə kimi göstərirlər və onların suda müxtəlif formaları müxtəlif rəngli olurlar.

İndikatorların rəng dəyişmə səbəbləri.

Xromofor nəzəriyyəsi üzvi maddələrin rənginin əmələ gəlməsi və dəyişməsi haqqında olan ümumi nəzəriyyədir.

Üzvi maddələrin rəngli olmasının səbəbini onun tərkibində xüsusi atom və atom qruplarının xromoforların olması ilə izah edilir.



benzol

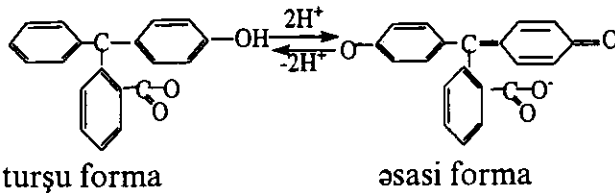
benzol xinoid

Xromofor nəzəriyyəsi üzvi maddələrin tərkibində xüsusi qrupların-auksoxrom qrupların olmasını da göstərir. Auksoxrom qrupları ayrılıqda üzvi maddələrə rəng vermir, lakin onlar xromofor qruplarla birlikdə olduqda, molekulun rənginin intensivliyini artırır. Auksoxrom qruplara misal olaraq.

$-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ göstərmək olar.

Fenolftalein, metiloranj, metilqırmızı turşu-əsas titirləmə metodlarında ən çox istifadə olunan indikatorlardır.

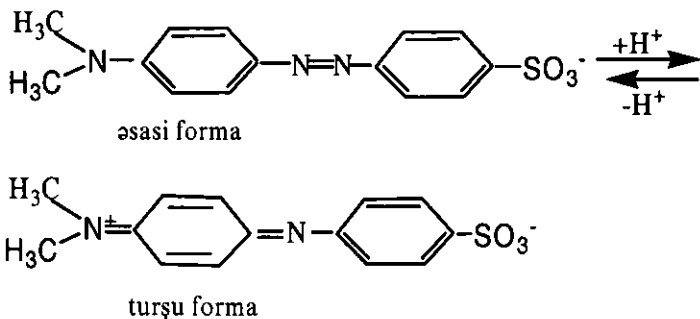
Fenolftalein turş mühitdə rəngsiz, qələvi mühitdə isə moruğu-qırmızı rəngdə



turşu forma

əsasi forma

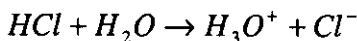
Metiloranj azobirləşmə olub, turş mühitdə qırmızı, neytral və qələvi mühitdə sarı rəngdə olur.



Praktikada metiloranjin 0,1 %-li sulu məhlullarından istifadə olunur.

Qüvvətli turşuların qüvvətli əsaslarla titirlənməsi.

Xlorid turşusunun natrium-hidroksidlə titirlənməsinə və bu titirləmə zamanı pH -in dəyişməsinə baxaq: HCl sulu mühitdə tamamilə – 100% ionlara dissosiasiya olunur



Buna görə də ilkin məhlulun pH -ı HCl -ün qatılığına bərabər olacaqdır.

$$pH = -\lg C_{tur}$$

titirləmə zamanı $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ reaksiyası gedir.

Ona görə də titrant əlavə etdikdə, məhlulda turşunun qatılığı tədricən azalır və ekvivalent nöqtəsinə qədər, məhlulun pH -ı məhlulda titirlənməmiş qalan H_3O^+ ionlarının qatılığına əsasən hesablanır:

$$\frac{Na \cdot Va - Nb \cdot Vb}{Va + Vb} = [H_3O^+]$$

və məlum olduğu kimi $pH = -\lg[H_3O^+]$

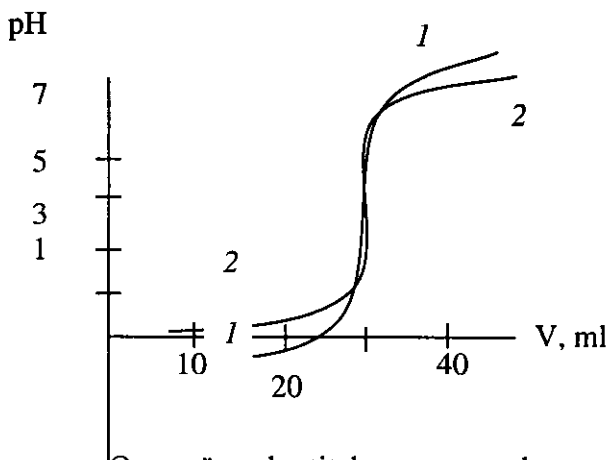
V_a – titirləmə üçün götürülmüş turşunun həcmi,
 V_b – titirləməyə sərf olunan əsasın həcmi,
 N_a və N_b – uyğun olaraq, turşu və əsasın normalılığı.
 Ekvivalent nöqtəsində turşu və ya əsas bir-birilərilə reaksiyaya tam daxil olduqlarından $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$
 və $pH = 7$. Ekvivalent nöqtəsindən sonra qələvinin artıq miqdarı belə hesablanır:

$$\frac{N_b \cdot V_b - N_a \cdot V_a}{V_a + V_b} = [OH^-] \text{ və } [H_3O^+] \text{ qatılığı}$$

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ tənliyindən tapılır.}$$

HCl -la $NaOH$ titirləndikdə məhlulun pH -i əvvəlcə yavaş dəyişilir, ekvivalent nöqtəsinə yaxınlaşdıqda kəskin sıçrayış müşahidə edilir. Bu zaman məhlulun pH 4,7-9,3 intervalında dəyişir. Buna görə də ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün indikator göstəricisi bu intervala düşən indikatorlardan istifadə etmək olar. Sıçrayış müşahidə edilən göstərilən pH intervalı titirləmə əyrisinin ekvivalent hissəsi adlanır.

Titirləmə əyrisinin qurulması qüvvətli turşuların qüvvətli əsasla titirlənməsi zamanı nəzəri olaraq, hesablanmış indikator göstəricisi $pK_{IN} = 7$ olan indikatorlardan başqa indikator göstəricisi $pT = 4,7-9,3$ olan istənilən indikatorlardan istifadə etmək olar. Bu indikatorlara misal olaraq metil qırmızı ($pT = 5,5$), fenol qırmızı ($pT = 7,0$) fenolftalein ($pT = 9,0$) və s. göstərmək olar. Titirləmə əyrisində ekvivalent hissə götürülmüş maddələrin qatılığından asılıdır. Qatılıq azaldıqca ekvivalent hissə keçilir. 0,01N HCl məhlulunun 0,01N $NaOH$ məhlulu ilə titirlədikdə ekvivalent hissə 5,7-8,3 intervalına qədər azalır və ona görə də ekvivalent nöqtəsinin təyini üçün istifadə edilən indikatorların sayı da azalır:

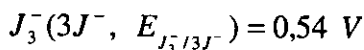
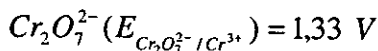
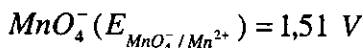


Ona görə də titrləmə apararkən turşu və əsasin daha böyük qatılığında (0,1 N) istifadə edilir

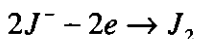
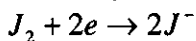
Oksidləşmə-reduksiya metodları.

Oksidləşmə-reduksiya metodu təyin olunan maddə ilə titrant arasında elektron keçidi reaksiyalarına əsaslanır. Təyin edilən maddə özündən elektron ayırmaq qabiliyyətinə malikdirsə, yəni reduksiyaedicidirsə onun təyini üçün oksidləşdiricidirinin, əksinə, oksidləşdiricidirə reduksiyaedicinin standart məhlulundan istifadə edilir.

Oksidləşdiricinin normal elektrod potensialı nə qədər böyük olarsa ondan istifadə etməklə daha çox sayda reduksiyaedicini titrləməklə təyin etmək olar. Bu zaman istifadə edilən reaksiyalar titrimetrik analizdə reaksiyalara verilən ümumi tələbatlara cavab verməlidir.



Redoks – cütünün standart elektron potensialı (E°) orta qiymətə malik maddələrdən həm oksidləşdiricilərin, həm də reduksiyaedicilərin təyində istifadə edilir.



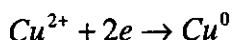
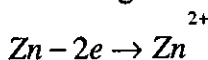
Reaksiyadan göründüyü kimi burada həm oksidləşdirici və həm də reduksiyaediciləri təyin etmək olar.

3.Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Qalvanik elementlər

Turşu-əsas, çökmə və kompleks əmələ gəlmə, reaksiyalarından fərqli olaraq, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları qarşılıqlı təsirdə olan maddələr arasında ion dəyişmə prosesinə deyil, elektron keçidi proseslərinə əsaslanır, nəticədə hissəciklərin oksidləşmə dərəcələrinin qiyməti də dəyişilmiş olur. Özündən elektron verən hissəciklər reduksiyaedicilər və özünə elektron birləşdirən hissəciklər isə oksidləşdiricilər adlanır. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında oksidləşdiricilər elektron alaraq, oksidləşmə dərəcələrinin qiyməti azalır, reduksiyaedicilər elektron verərək isə oksidləşmə dərəcələrinin qiyməti artır. Bunu mis duzu məhluluna cink saldıqda müşahidə etmək olar.



Bu reaksiyada cink elektronunu misə verərək reduksiyaedici, mis isə həmin elektronları qəbul edərək oksidləşdirici olurlar. Sadəlik üçün belə elektron alıb-verməyi yarımreaksiya şəkilində göstərmək olar:



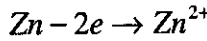
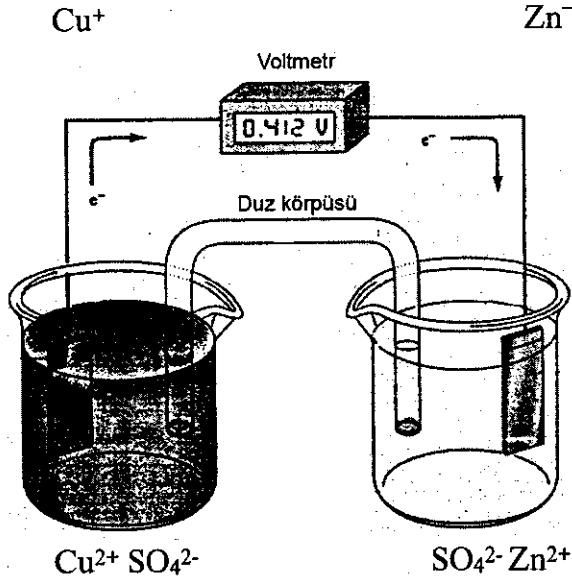
Bu yarım reaksiyaları tərəf-tərəfə toplamaqla tam (1) reaksiyasını almaq olar.

İstənilən yarımreaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar.

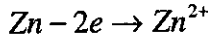
Red - ne → *Oks*

Verilmiş (1) reaksiyasıyanın iki yarımreaksiyanın cəmi şəklində təsvir etməyin mümkünlüyünü, bu reaksiyada əslində iki sistemin Zn^{2+}/Zn və Cu^{2+}/Cu sistemlərinin qarşılıqlı təsirdə olduğunu göstərir. Bu sistemlərin biri elektron verirsə, digəri elektronu qəbul edir. Bu cütlər naqıl vasitəsilə birləşdirdikdə də elektron keçidi baş verir. Naqıl vasitəsilə birləşdirilmiş bu cür cütlər elektrik cərəyanı mənbəyi rolunu oynayır. İon cütlərinin naqıl vasitəsilə birləşdirilməsindən alınan və cərəyan mənbəyi rolunu oynayan qurğuya qalvanik element deyilir. Başqa sözlə, qalvanik element kimyəvi enerjini elektrik enerjisinə çevirir.

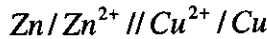
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak edən, yəni elektron almaq və vermək qabiliyyətinə malik istənilən redoks cütələrindən qalvanik element yaratmaq üçün istifadə etmək olar. Bu redoks cütləri qalvanik elementin elektrodları rolunu oynayır. Məs., qalvanik elementin sink duzu məhluluna salınmış sink lövhədə, mis elektrodu isə mis duzu məhluluna salınmış mis lövhədən ibarətdir. Zn^{2+}/Zn və Cu^{2+}/Cu təşkil edilmiş qalvanik element Daniel elementi adı ilə məşhurdur. Daniel elementi içərisinə mis lövhə salınmış mis duzu məhlulundan və içərisinə sink lövhə salınmış sink duzu məhlulu tökülmüş iki qabdan ibarətdir. Bu qablar ionların miqrasiyasını təmin edən duz körpüsü ilə birləşdirilmişdir. Metal lövhələr xarici naqıl vasitəsilə birləşdirildikdə elektrik cərəyanı yaranmağa, yəni elektronların sink elektrodundan mis elektroduna doğru hərəkəti başlayır.



I qabda isə $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ ionları xarici naqıl vasitəsilə elektronları qəbul edərək, metallik mis şəklində mis lövhənin səthində toplanır. Daniel qalvanik elementi işlədikdə sistemdə aşağıdakı proseslər gedir: II qabda Zn^{2+} ionları lövhədən məhlula keçir, ekvivalent miqdarda elektron isə xarici naqıl vasitəsilə mis lövhəyə daşınır.



Duz körpüsü vasitəsilə xarici naqillə daşınan elektronların sayına müvafiq miqdarda ionlar I qabdan II qaba miqrasiya olunur. Sink lövhə elektron ayırdığı üçün Zn^{2+}/Zn cütü Daniel elementinin mənfi, Cu^{2+}/Cu cütü isə elektronları qəbul etdiyindən müsbət elektrodu olur. Daniel elementinin yazılışı aşağıdakı kimidir:



Burada bir şaquli xətt metal-məhlul sərhəddini, iki şaquli xətt isə məhlul – məhlul sərhəddini göstərir.

Standart və real elektrod potensialları.

Standart və ya elektrod potensialı birləşmənin oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına daxil olmasını xarakterizə edən sabit kəmiyyətdir. Standart elektrod potensialı (E°) yuxarı oksidləşmə dərəcəsinə malik verilmiş elementin elektron alaraq, aşağı oksidləşmə dərəcəsinə keçməsinə xarakterizə edir. Ona görə də standart elektrod potensialı bir ion cütünə aid edilir və $E^{\circ}_{OK/RED}$ şəklində yazılır.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyası gedən sistemdə verilmiş yarımreaksiya da iştirak edən ion cütünün standart elektrod potensialının oksidləşdirici və reduksiyaedici formalarının qatılıqları nisbətindən asılılığı Nernst tənliyinə əsasən aşağıdakı kimi ifadə edilir.

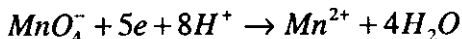
$$E = E^{\circ}_{Ok/Red} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ok]}{[Red]}$$

E° -standart elektrod potensialı, n -elektronların sayı, $[Ok]$ və $[Red]$ – verilmiş elementinin oksidləşdirici və reduksiyaedici formalarının qatılıqları, E isə həmin cütün real elektrod potensialıdır. Real elektrod potensialı sistemdə ion qüvvəsini nəzərə alan həqiqi elektrod potensialıdır. (1) tənliyindən görüldüyü kimi $[Ok] = [Red]$ olduqda

$$E = E^{\circ}_{Ok/Red}$$

yəni standart elektrod potensialı hər iki formanın qatılığı vahidə bərabər olduqda sisteminin potensialı olub, bilavasitə ion cütünə aid edilir. Standart elektrod potensialının qiymətinə əsasən təcrübə aparmadan oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının istiqamətini müəyyən etmək, oksidləşdirici və reduksiyaedicinin ilkin qatılığı məlum olarsa, onların tarazlıq qatılıqlarını

hesablamaq olar. Əgər reaksiyada hidrogen ionu iştirak edirsə;



$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Standart elektrod potensialını təyin etmək üçün etalon olaraq, standart hidrogen elektrodundan istifadə edilir. Standart hidrogen elektrodu 25°C-də, 1 atm. təzyiqdə, altından hidrogen qazı üfürülən və hidrogen ionlarının aktivliyi vahidə bərabər olan məhlülə salınmış plantinləşdirilmiş Pt naqıldən ibarətdir və $E_{\text{H}_2 / 2\text{H}^+} = 0 \text{ V}$.

Oksidləşmə-reduksiya metodunun təsnifatı.

Oksidləşmə – reduksiya metodunun aşağıdakı metodları vardır.

1. Permanınatometriya – standart məhlul olaraq, K_2MnO_4 məhlulundan istifadəyə əsaslanır.

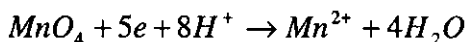
2. Seriummetriya – standart məhlul kimi seriumun suda həll olan dördvalentli duzları məhlullarından istifadəyə əsaslanır.

3. Bixromatometriya. Bu metodla $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -in standart məhlulundan istifadə edilir.

4. Jodometriya – standart məhlul olaraq, I_2 -nin KJ -dəki məhlulundan istifadə edilir. Bu metodlar içərisində daha geniş yayılan permanınatometriya, bixromatometriya və yodometriyadır.

Permanqanatometriya

Permanqanatometrik metod $KMnO_4$ -in turş mühitdə oksidləşdirici təsirinə əsaslanır.



Nernst tənliyinə görə

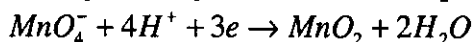
$$E = E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Göründüyü kimi MnO_4^- / Mn^{2+} cütünün elektrod potensialı məhlulda hidrogen ionunun qatılığı artıqda artır.

Bu məqsədlə adətən sulfat turşusundan istifadə edilir. Burada $KMnO_4$ 0,01 N məhlulundan istifadə edilir. Ekvivalent nöqtəsində bir damla artıq $KMnO_4$ məhlulundan əlavə etdikdə, məhlul açıq bənövşəyi rəngə boyanır. Ona görə $KMnO_4$ özü indikator rolunu ifa edir.

Burada kənar indikatorlardan istifadə edilmir.

Titirləməni neytral və ya əsası mühitdə apardıqda,



$$E = E_{MnO_4^- / MnO_2} + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^4}{[MnO_2]}$$

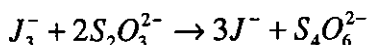
Reaksiyada əmələ gələn MnO_4^- / MnO_2 cütünün normal elektrod potensialı ($E^0 = 1,69B$), MnO_4^- / Mn^{2+} cütünün potensialından böyükdür. Lakin titirləməni neytral və ya əsası mühitdə arparmaq olmaz. Çünki bu zaman alınan MnO_2 çöküntü şəklində ayrılır və ekvivalent nöqtənin təyininə mane olar. $Fe(III)$ potensiometrik metodla təyin etmək olar. Bunun üçün dəmir metallar, $SnCl_2$ və s. ilə reduksiya olunmalıdır.

Yodometriya.

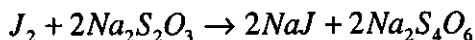
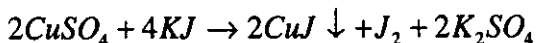
Yodometrik metod oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları zamanı xüsusi şəraitdə yodun udulması və ayrılması reaksiyasına əsaslanır. $J_3^- / 3J^-$ cütünün normal elektrod potensialı ($E_{J_3^- / 3J^-}^0 = 0.54 \text{ V}$) qüvvətli oksidləşdirici və reduksiyaedicilərin potensialı ilə müqayisədə aralıq qiymət alır.

Buna görə də yodometrik metoddan istifadə edərək, həm oksidləşdiriciləri və həm də reduksiyaediciləri təyin etmək olar. Bu metoddan digər oksidləşmə-reduksiya metodlarına nisbətən daha çox istifadə edilir. Yodometrik metodun əsas standart məhlulları J_2 -in KJ-də məhlulu və natrium-tiosulfat məhlullarıdır.

Oksidləşdiricini J ilə titrləmək üçün KJ -un artıq miqdarı götürülür və müəyyən vaxt keçdikdən sonra ayrılan J_3^- tiosulfat məhlulu ilə titrlənir.



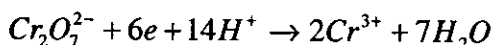
Müəyyən çətinliklər olduğundan burada birbaşa titrləməni aparmaq mümkün olmur. Ona görə də yodometrik metodda həm oksidləşdiricilərin, həm də reduksiyaedicilərin təyini əks titrləməyə əsaslanır. Təyin olunan maddə üzərinə standart yod məhlulunun artıq miqdarı əlavə edilir və onun artığı tiosulfat məhlulu ilə titirlənir. Bu reaksiya $pH < 5$ olduqda, daha dəqiq nəticələr alınır. Yodometrik metoddan analitik kimyada $Cu(II)$ -in təyini daha geniş yayılmışdır.



Bu reaksiyada indikator olaraq, nişastadan istifadə edilir.

Bixromatometriya.

Bixromatometriya metodu aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

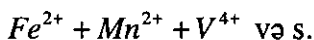
Bixromatometrik metoddə standart məhlul olaraq, kalium-bixromat və ya kalium xromatın sulu məhlullarından istifadə edilir. Titirləmə sulfat, xlorid və fosfat turşusu iştirakında aparılır. Bu metodun istifadəsi məhduddur. Bu metoddan ən çox dəmirin təyində istifadə edilir. Bunun üçün *Fe(III)* məhlulu *Fe(II)*-yə qədər reduksiya edilir.

Bixromatometrik metodun permanqanometrik metoda nisbətən bir sıra üstün cəhətləri vardır.

1. Kalium-bixromatı kimyəvi təmiz halda almaq asandır. Kalium – bixromatın standart məhlulu onun dəqiq nümunə çəkisindən hazırlanılır.
2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ məhlulu çox davamlıdır, onun titri uzun müddət saxlandıqda dəyişmir.
3. Kalium-bixromatla titirləmə xlorid turşusu iştirakında da aparılır. Onda permanqanometrik metoddan fərqli olaraq, burada sərbəst xlor alınmır.
4. Zəif oksidləşdiricilərdən məs, yoddan fərqli olaraq, bixromat daha çox sayda üzvi maddələri oksidləşdirmək xassəsinə malikdir.
5. Permanqanatla titirləməni yüksək temperaturda aparmaq lazım gəldiyi halda bixromatla titirləməni daha aşağı temperaturda aparmaq mümkündür.
6. Reduksiyaedicilərdən başqa bixromatdan istifadə edərək, bir çox oksidləşdiriciləri təyin etmək olar.

(*Mn(II)*, *Cr(VI)*, *Cu(II)* və s.). Bu halda oksidləşdirici əvvəl dəmir (II) duzunun artıq miqdarı ilə titirlənir, artıq qalan Fe^{2+} isə kalium-bixromatın standart məhlulu ilə titirlənir.

7. Fosfat turşusu mühitində bixromatla titirləmədə Hind alimi Qapalo Rao daha bir üstün cəhəti müəyyən etmişdir. Belə ki, o, iki və üç kation qarışılığını birlikdə titirləmək mümkün olduğunu göstərmişdir. Məs., $Fe^{2+} + V^{4+}$; $Mn^{2+} + V^{4+}$;



Göstərilən üstünlüklərlə yanaşı bixromatometrik metodun bir sıra çatışmayan cəhətləri də vardır.

1. Kalium-bixromat kalium-permanqanata nisbətən daha zəif oksidləşdiricidir. Ona görə də bu metod permanqanometrik metoda nisbətən az istifadə olunur.

2. Bixromatla oksidləşmə-reduksiya reaksiyası nisbətən yavaş gedir. Reaksiyanın sürəti mühitin turşuluğundan asılıdır, belə olduqda $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ cütünün potensialı da artır.

3. Titirləmənin son nöqtəsinin reaktivin artığının köməyiylə təyin etmək çətindir. Ona görə də daha çox indikatorlu metoddan istifadə olunur.

4. Bir çox reduksiyaedicilərlə bixromat arasında reaksiya çox yavaş gedir. Buna görə də bixromatometriyadan daha çox əks titirləmə metodunda istifadə edilir.

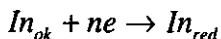
Oksidləşmə-reduksiya metodunda indikatorlar:

Oksidləşmə-reduksiya metodlarında ekvivalent nöqtəni təyin etmək üçün indikatorlardan istifadə edilir.

Permanqanometrik metodda indikator olaraq, titrantdan istifadə edilir. Titrantın rəngi tünd olduğundan

ekvivalent nöqtədə bir damla hesabına məhlul bənövşəyi rəngə boyanır.

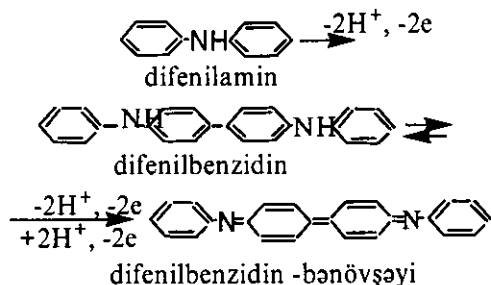
Yodometrik metodda kənar indikatorun – nişastadan istifadə edilir. Yodun rəngi tutqun-sarı rəngli olduğundan ekvivalent nöqtəni təyin etmək çətinləşir. Ona görə yod kalium yodda həll olduğundan alınan $J_2 + J^- \rightarrow J_3^-$ nişasta ilə tünd göy rəngə boyanır ki, bu zaman ekvivalent nöqtəni təyin etmək asanlaşır. Məhlulun qızdırılması və ya üzvi həll edicilərin əlavə edilməsi metodun həssaslığını azaldır. Ümumiyyətlə, oksidləşmə-reduksiya metodlarında redoks-indikatorlarından geniş istifadə edilir. Redoksi-indikatorları oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında yaranan potensial hesabına ya oksidləşir və ya reduksiya olunur ki, nəticədə indikator öz rəngini ekvivalent nöqtədə dəyişir. Bunun üçün əvvəl titirləmə əyriləri qurulur, ekvivalent nöqtənin potensialı tapılır və buna əsasən redoks-indikatorları seçilir. Seçilmiş indikatorlar yaranan potensialın hesabına ya oksidləşir, ya da reduksiya olunaraq rəngini dəyişmiş olur:



In_{ok} və In_{red} –in rəngləri müxtəlif olur.

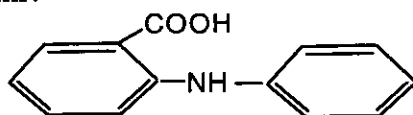
$$E = E_{In}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[In_{ok}]}{[In_{red}]}$$

Redoksi-indikatorlarına misal olaraq, difenilamini göstərmək olar ki, bu da ekvivalent nöqtədə bənövşəyi-göy rəngə boyanmış olur.



Reaksiyanın birinci mərhələsi difenilbenzidin alınması dönməyən, ikinci mərhələsi xinoid məhsulun alınması isə dönən prosesidir.

Bu indikatorlar suda həll olmur, turşularda isə həll olurlar. Difenilaminə sulfoqrup daxil edilsə və oradakı hidrogen natrium ilə əvəz edilsə bu indikator suda yaxşı həll olar. Fenilani tranil turşusundan da indikator kimi geniş istifadə edilir.



fenilani tranil turşusu

Titirləmə əyriləri.

Oksidləşmə-reduksiya metodlarında titirləmə əyriləri E-V_t koordinatlarında qurulur. Sonra burada ekvivalent hissəyə uyğun sistemin potensialı müəyən edilərək, buna uyğun da indikatorlar seçilir. X_{red}-reduksiyaedici ilə oksidləşdirici xassəli T_{ox} titrantı arasında titirləmə əyrisinin qurulması $X_{red} - n_x e \rightarrow X_{ok}$ və $T_{ox} + n_t e \rightarrow T_{red}$ əsaslar.



üçün titirləmə əyrisini qurmaq olar. Fe^{3+}/Fe^{2+} və

MnO_4^- / Mn^{2+} cütləri üçün Nernst tənliyi əsasına oksidləşmə-reduksiya potensiallarını qiymətini yazmaq olar:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1)$$

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (2)$$

Ekvivalent nöqtəsinə qələr sistemin potensialı (1) tənliyinə görə, ekvivalent nöqtəsindən sonra (2) tənliyinə əsasən, ekvivalent nöqtəsində isə (1) və (2) tənliyinə əsasən hesablanmış sistemin potensiallarının cəminə görə hesablanılır. Hər dəfə $KMnO_4$ -ün artıq qatılığının əlavə edilməsinə sistemin potensialının artması (1) tənliyinə əsasən hesablanılır. $KMnO_4$ -ün qatılığı artdıqca oksidləşmə-reduksiya reaksiyasında Fe^{2+} -in qatılığı azalar, (1) tənliyinə əsasən hesablanmış sistemin potensialı isə artar. Ekvivalent nöqtəsindən sonra $KMnO_4$ -ün qatılığı artar və sistemin potensialı isə (2) tənliyinə əsasən hesablanır.

Ekvivalent nöqtəsində isə sistemin potensialı (1) və (2) tənliklərinin cəminə əsasən belə hesablanmalıdır:

$$E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} +$$

$$5E = 5 \cdot 1,51 + 0,058 \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}] \cdot [MnO_4^-]}{[Mn^{2+}] \cdot [Fe^{2+}]}$$

Lakin ekvivalent nöqtəsində:

$$[Fe^{2+}] = 5 \cdot [MnO_4^-] \text{ və } [Fe^{3+}] = 5 \cdot [Mn^{2+}] \text{ olar}$$

Bu zaman $\frac{[Fe^{3+}] \cdot [MnO_4^-]}{[Fe^{2+}] \cdot [Mn^{2+}]} = 1$ alındığından

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51$$

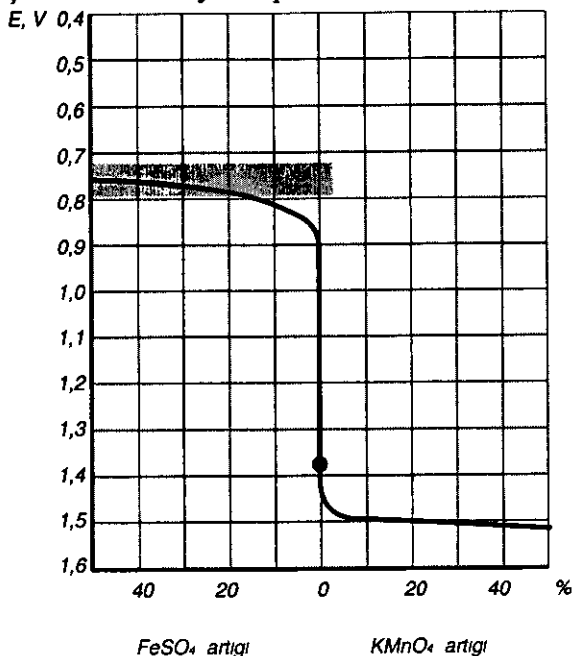
$$E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{5} = 1,38V$$

Deməli ekvivalent nöqtədə sistemin normal potensialı +1,38 V olacaqdır.

Bunu ümumi şəkildə belə yazmaq olar:

$$E = \frac{bE_{ok}^0 + aE_{red}^0}{a + b}$$

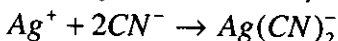
Bu deyilənlərə əsasən də oksidləşmə-reduksiya reaksiyası üçün titrilmə əyrəsi qurulur.



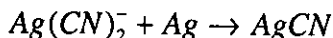
KOMPLEKSONOMETRİYA.

Kompleks əmələ gəlmə analiz metodu təyin olunan maddə ilə titrant arasında kompleks əmələgəlmə reaksiyalarına əsaslanır. Bu metoddan daha çox metal ionlarının təyini üçün istifadə edilir.

Kompleksonometrik analiz xeyli zamandır ki, istifadə edilir. Belə ki, keçən əsrin ortalarında Libix CN⁻ ionlarının Ag⁺ duzu məhlulu ilə titirləməklə təyini üçün aşağıdakı reaksiyanı təklif etmişdir:



Bu metod ilk kompleksometrik metod hesab edilir. Titirləmənin son nöqtəsi ekvivalent nöqtəsində əmələ gələn AgCN çöküntüsünün alınması ilə təyin edilir.



Kompleksonometriyada istifadə edilən reaksiyalar da titrimetrik analizdə istifadə edilən reaksiyalara verilən ümumi tələbatları ödəməlidir. Kompleks əmələgəlmə reaksiyalarının axıra qədər getməsi üçün əmələ gələn kompleks birləşmə yüksək davamlığa malik olmalıdır. Kompleks birləşmələrin əsas xassələrindən biri reaksiyaların sürətli getməsidir.

Dəqiq stexiometrik tərkibə malik bir reaksiya məhsulunun alınması ilə bağlı tələbat kompleksometriyada xüsusilə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Monodentat liqandlardan istifadə etdikdə kompleks əmələ gətiricinin koordinasiya ədədindən (n) asılı olaraq, bir neçə kompleks əmələ gəlir: ML₁, ML₂ML_n. Belə kompleks birləşmələr liqandların müxtəlif qatılığında alınır ki, bu da müxtəlif davamlılıq sabitləri ilə xarakterizə olunurlar. Axırncı ML_n kompleksinin alınması üçün Liqandn çox qatılığından istifadə edilməlidir. Buna görə də titrimetrik analizdə belə reaksiyalardan istifadə edilmir. Məs., Zn duzu məhlulunu 0,01 N NH₃ ilə titirlədikdə:

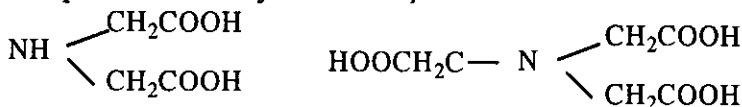
$Zn(H_2O)_4^{2+}$	3,2%
$ZnNH_3(H_2O)_3^{2+}$	6,8%
$Zn(NH_3)_2(H_2O)_2^{2+}$	14,2%
$Zn(NH_3)_3(H_2O)^{2+}$	35,8%
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	40,0%

Titrimetrik anaizdə elə kompleks əmələ gəlmə reaksiyalarından istifadə edilir ki, reaksiya nəticəsində əmələ gələn kompleksin tərkibinə minimum sayda, məs, iki liqand daxil olsun. ML tərkibli bir liqandla əmələ gələn kompleks birləşmələrin daha böyük əhəmiyyəti vardır. Bunun üçün liqand polidentant olmalı, yəni bir neçə donor qrup saxlamalıdır.

Belə alınan kompleks birləşmələr yüksək davamlılığa malik olurlar. Qeyri-üzvi liqandlar adətən monodentant olurlar ki, bunlardan da kompleksometriyada az istifadə edilir.

Yuxarıda göstərilən tələbatlara tamamilə cavab verən üzvi liqandların titrimetrik analizdə bir bölməsi kimi sürətlə inkişaf etmişdir. Bu sahədə xüsusi xidmətlər İsveçrə kimyaçısı Şvarsenbaxa məxsusdur. O, 1945-ci ildə metal ionlarını təyin etmək üçün titrant olaraq, aminopolikarbon turşularından istifadə etməyi təklif etmişdir. Kompleksonlar adlanan bu birləşmələrin sadə nümayəndələri aşağıdakı turşulardır:

Etilendiamintetraasetat turşusu (EDTA) kompleksometriyada daha çox istifadə edilir.



imindiasetat turşusu

nitrolotriasetat turşusu

EDTA-ın ikiqat natrium duzu kompleksion III, trilon B adları ilə daha çox istifadə edilən kompleksionlardır. EDTA göründüyü kimi reaksiyada dörd proton ayıra bilər. Sadəlik üçün onu H_4Y kimi işarə edirlər. EDTA-ın dissosiasiya sabitləri:

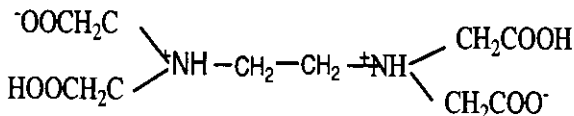
$$K_{a(1)} = 1,0 \cdot 10^{-2} (pK_{a(1)} = 2,0)$$

$$K_{a(2)} = 2,16 \cdot 10^{-3} (pK_{a(2)} = 2,67)$$

$$K_{a(3)} = 6,92 \cdot 10^{-7} (pK_{a(3)} = 6,16)$$

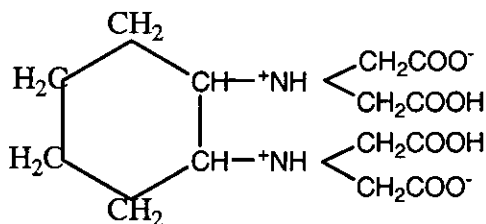
$$K_{a(4)} = 5,5 \cdot 10^{-11} (pK_{a(4)} = 10,26)$$

$pK_{a(1)}$ və $pK_{a(2)}$ qiymətlərinin bir-birlərinə çox yaxın olması $pK_{a(3)}$ və $pK_{a(4)}$ qiymətlərinin isə çox fərqli olması bu turşunun beta şəkilli olmasını təsdiq edir.

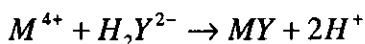
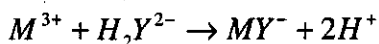
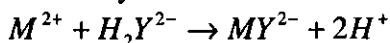


EDTA-nın ikiqat natrium duzunu çox təmiz halda almaq mümkündür. 80°S -də $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ birləşməsi alınır ki, bindan da standart məhlul kimi istifadə edilir. Bu standart məhlulun qatılığı isə Zn^{2+} lə Ca^{2+} duzu məhlulu ilə titirləməklə əldə edilir. Son zamanlar daha mürəkkəb tərkibli kompleksionlardan da istifadə edilir.

Məs., diamintsiklohesantetraasetat turşusunun kompleksləri EDTA-ın komplekslərindən daha davamlıdır.

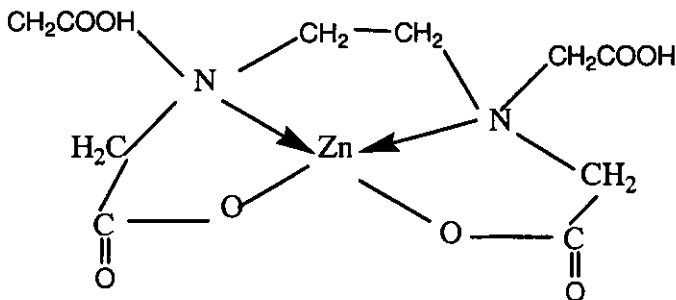


Molekulunda bir neçə donör atom olan kompleksionlar özlerini polidentat liqandlar kimi aparır. Belə ki, məs., EDTA molekulu azot atomları hesabına iki və karboksil qruplarında olan oksigen atomları hesabına dörd donör qrupa malikdir ki, birləşmə zamanı da hesabına 6, kompleks əmələ gəlmə zamanı koordinasiya ədəd 4 və 6 olan metal ionlarının koordinasiyasını tam doldurur. Buna görə də bu liqandlarla metal ionlarının əmələ gətirdikləri komplekslərinin tərkibi həmişə M:L=1:1 nisbətində olur. Bu zaman alınan kompleksin yükü isə kompleks əmələgətiricinin yükündən asılıdır.



Daha çox sayda donör qrupa malik kompleksion molekulları hətta koordinasiya ədədi 8 olan metal ionlarının koordinasiyasını tamamilə doldura bilər.

EDTA və digər kompleksionlar polidentat xarakterli olurlar. Kompleksonların əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələr kompleksionatlar adlanır. Koordinasiya ədədi 4-ə bərabər olan Zn^{2+} və Cd^{2+} EDTA ilə üç beş üzvlü xelat tsikl əmələ gətirir.



Koordinasiya ədədi 6 olan Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} və s, metal ionları isə beş xelat tsikl əmələ gətirir. Kompleksonatlarda çoxlu sayda xelat tsikllərin olması və bununla bağlı xelat effekti bu komplekslərin davamlılıqlarını şərtləndirən ən mühüm səbəblərdən biridir.

Göründüyü kimi müxtəlif yüklü metal ionlarının kompleks əmələ gətirmə reaksiyası iki protonun ayrılması ilə gedir. Ayrılan protonlar məhlulun turşuluğunu artırır və bu da öz növbəsində aşağı davamlılığa malik komplekslərin əmələ gətirdikləri hallarda metal ionunun tamamilə reaksiyaya girməsinə mane olur. Bunun qarşısını almaq üçün bufer qarışıqlarından istifadə edilir.

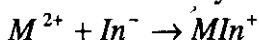
Bufer məhlullarından istifadə həmçinin təyin olunan metal ionunun kənar reaksiyalara daxil olmasının qarşısını alır və buna görə də kompleksometrik təyinat həmişə müəyyən bufer məhlul şəraitində aparılır. Məs. Pb^{2+} ionlarını zəif əsası mühitdə EDTA ilə titirlədikdə onlar hidrokسيدlər şəklində çökür. Bunun qarşısını almaq üçün birincisinin təyində ammoniyak, ikincisinin təyində isə tartarat bufer məhlullarından istifadə edilir. Göstərilən şəraitdə Zn^{2+} ammoniyak, Pb^{2+} isə yaxşı həll olan tartarat kompleksi əmələ gətirir.

Metalloxrom indikatorları.

Kompleksonometrik titrləmədə ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün potensiometrik, amperimetrik və s. fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə edilir. Hazırda daha çox indikatorlardan istifadə edilir. Kompleksonometriyada təyin olunan metal ionlarının qatılığının dəyişməsi ilə öz zəngini dəyişən bu indikatorlar metalloxrom indikatorları adlanır.

Metalloxrom indikatorları təyin edilən ionlarla daha zəif və intensiv rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər.

Bu komplekslərin davamlılıqları kifayət qədər yüksək olmalıdır ki, onlar metal ionlarının aşağı qatılığında belə əmələ gəlsinlər. Digər tərəfdən bu komplekslərin davamlılıqları uyğun komplekslərin davamlılıqlarından aşağı olmalıdır ki, kompleksion iştirakında metalloxrom indikatorları metal ionları ilə davamlı olmayıb, asanlıqla əvəz oluna bilsin. Əgər titrləməyə qədər məhlulda metal ionları M^{2+} şəklində olarsa, az miqdarda indikator əlavə etdikdə o, metal ionları ilə 1:1 nisbətində kompleks əmələ gətirərək titrləmə şəraitində tamamilə dissosiasiya edir.

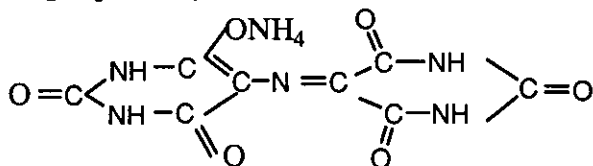


Məhlulda Mn^{2+} metal ionları In^{-} ionları ilə müqayisədə artıq miqdarda olduğundan In^{-} ionları tamamilə MIn^{+} kompleksinin tərkibinə keçir və məhlul MIn^{+} kompleksinin rənginə boyanır.

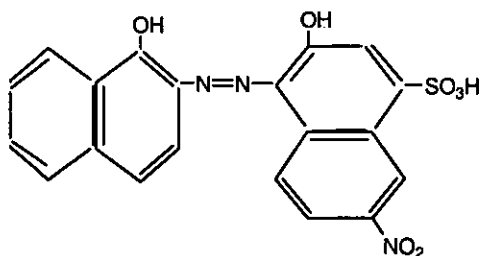
İndikatorların rənginin dəyişmə intervalı $[In^{-}]$ və $[MIn^{+}]$ formalarının qatılıqları arasında nisbətdən təyin edilir.

Hazırda kompleksometriyada 100-dən artıq metalloxrom indikatorlarından istifadə edilir.

Bunların ən sadə nümayəndələri aşağıdakı verilmişdir. Kompleksonometrik titrləmədə istifadə edilən ilk indikatorlar mureksid və erixrom qara T-dir. Mureksid purpur turşusunun ammonium duzudur.



Mureksid sulu məhlulda NH_4^+ və qırmızı - bənövşəyi rəngli Jn^- ionlarına dissosiasiya edir. Daha yüksək əsası mühitdə ($\text{pH} > 9$) onun rəngi göy-bənövşəyi rəngli olur. Bu indikator metallarla da çox sarı və ya narıncı rəngli $\text{M}:\text{Jn}=1:1$ nisbətində kompleks əmələ gətirir. Məs, onun Ca^{2+} -la kompleksi qırmızı - çəhrayı rənglidir. Mureksid məhlulu kimyəvi davamsızdır. Erixrom qara T azoboyalı indikatorlar sinfinə daxildir.

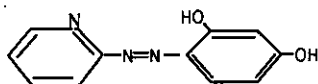


Sulu məhlulda $\text{pH} < 6$ olduqda sulfoqrup protonu dissosiasiya edir və indikator qırmızı rəngə boyanır. $\text{pH} > 7$ olduqda göy rəngli, $\text{pH} > 12$ olduqda isə sarı rəngli olur. İndikator metal ionu ilə qırmızı rəngli kompleks əmələ gətirirsə, rəng dəyişməsinə aydın müşahidə etmək üçün erixrom qara T iştirakında titrləməni $\text{pH} = 7-11$ intervalında aparmaq lazımdır. Bu zaman qırmızı rəng göy rəngə keçir. Göstərilən intervalda kompleks fenol qruplarında olan ikinci protonun əvəz

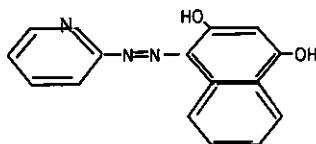
olunması hesabına əmələ gəlir. Lakin bəzən məs, Zn^{2+} və Cd^{2+} ionları ilə kompleks əmələ gəlmə zamanı koordinasiya azoqrup da iştirak edir.

$pH = 10$ ammonyak bufer məhlulu iştirakında Mg^{2+} -in EDTA ilə titirlənməsində erixrom qara T-dən istifadə edilir.

Aşağıdakı göstərilən indikatorlar da azoboyalar sinfinə daxildir.



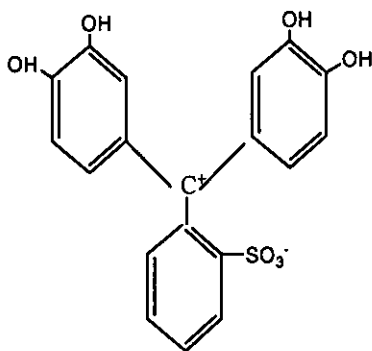
Piridilazorezorsin
(PAR)



Piridiazonaftol
(PAN)

İndikatorların piridin qruplarında olan azot atomları metal ionları ilə koordinasiya iştirak etməsi hesabına onlar donor azot atomları ilə kompleks əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik ionları ilə davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir.

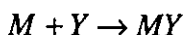
Metalexrom indikatorlarının digər böyük qrupunu isə trifenilmetan boyaları təşkil edir.



Pirokatexin bənövşəyi

Ksilenol narıncı indikatoru da belə tip indikatorlardandır.

Bu indikatorlar pH 1-7 intervalında sarı rəngə boyanırsa onların kompleksləri göy-bənövşəyi rəngli olur. Pirokatexin bənövşəyi ancaq donor oksigen atomlarına malik olduğundan tərkibində oksigen saxlayan liqandlarla kompleks əmələ gətirmək meylinə malik yüksək valentli ionların titirlənməsində istifadə edilir. Əmələ gələn kompleksionatlar yüksək davamlığa malik olduğundan bu ionları turş mühitdə titirləmək olar. Ksilenol narıncı da analogi səbəbdən Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ionlarının titirlənməsində istifadə edilir. Titirləmə yolu ilə kompleksometriyada titirləmə ayrılərini qurmaq olar. Bunun üçün metal ionlarının EDTA ilə titirləmə əyrisinə baxaq. Sadəlik üçün kompleks əmələ gəlməni aşağıdakı reaksiya ilə göstərmək olar:



MY kompleksinin davamlılıq sabiti.

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]}$$

Ekvivalent nöqtəsinə qədər məhlulda qalan metal ionlarının qatılığı

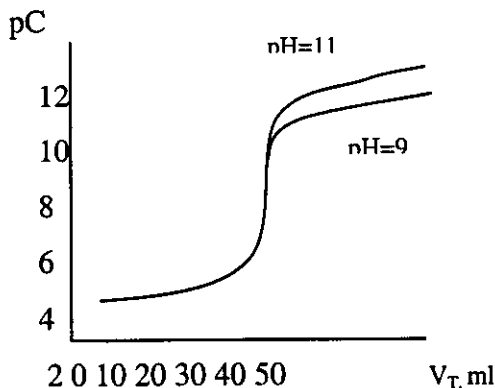
$$[M] = \frac{V_x N_x - V_t N_t}{V_x + V_t}$$

Burada V_x , V_T , N_x və N_T işarələri turşu-əsas metodunda olduğu kimi təyin olunan maddənin və titrantın həcm və normallıqlarını göstərir. Ekvivalent nöqtəsində $[M]$ kifayət qədər kiçik qiymətə malik olur və metal ionlarının tamamilə kompleksin tərkibinə keçməsinə hesab etmək olar.

Ekvivalent nöqtəsindən sonra sərbəst kompleksionun qatılığı aşağıdakı kimi hesablanır.

$$[Y] = \frac{V_t N_t - V_x N_x}{V_t + V_x}$$

25,0ml 0,02 q ion / ℓ Ca^{2+} məhlulunun 0,02 M trilon B məhlulu ilə $pH=11,0$ -də titirləndikdə titirləmə əyrisi belə olar.



Verilmiş qiymətlərdən görüldüyü kimi titirləmənin son nöqtəsini rəngini $pCa = 5,40-7,0$ intervalında dəyişən istənilən indikatorlardan istifadə etmək olar.

Digər titrimetrik analiz metodlarında olduğu kimi kompleksometriyada da titirləmə əyrisində ekvivalent nöqtənin ölçüsü təyin olunan maddə və titrant məhlullarının qatılığından asılıdır. Daha yüksək qatılıqdan istifadə etdikdə bu sahə də artır. Digər tərəfdən ekvivalent hissənin ölçüsü kompleksin davamlılığı artdıqca artır.

Kompleksonometriyada birbaşa titirləmə metodu geniş yayılmışdır. Bu metodda müvafiq pH -a malik bufer məhlul yaratdıqdan sonra təyin olunan metal ionu komplekson məhlulu ilə titirlənir. Verilmiş halda ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün elə indikatorlardan istifadə edilməlidir ki, onun metal ionu ilə əmələ gətirdiyi

kompleksin β_{Min} - şərti davamlılıq sabiti titirləmə əyrisinin ekvivalent hissəsinə daxil olsun.

Kompleksonometrik titirləmə metodu ilə suyun ümumi codluğunu təyin edirlər. Suyun codluğu suda həll olan kalsium və maqneziumun qram ekvivalentlərinin sayı ilə ifadə olunur. İndikator kimi erixrom qara T-dən istifadə edilir. Titirləmə prosesi əvvəlki işlərdə göstərilən təyinatlara analoji qaydada aparılır. Analiz olunan məhlulun müəyyən həcmi titirləmə kolbasına tökülür, üzünə bufer məhlul və indikator olaraq erixrom qara T əlavə edilir. Trilon B məhlulu ilə rəng dəyişilənə qədər titirləmə aparılır. Bu zaman məhlulun rəngi qırmızıdan göyə keçəcəkdir. Suyun ümumi codluğu isə sərf edilən Trilon B-in həcminə əsasən hesablanır.

$$C_{\text{zə}} = \frac{V_{\text{r.B}} \cdot N_{\text{r.B}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 (\text{mq} \cdot \text{ekv/l})$$

FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZ METODLARI.

FOTOMETRİK ANALİZ.

Fiziki-kimyəvi analiz metodları kimyəvi tarazlıqda olan sistemin tərkibi və xassələri arasındakı asılılığın öyrənilməsinə əsaslanır. Tədqiqatın nəticələri «tərkib-xassə» diaqramları şəklində ifadə olunur. Fiziki-kimyəvi analiz metodları aşağıdakı növlərə bölünür:

1. Optiki analiz metodları
2. Elektrokimyəvi analiz metodları
3. Digər metodlar.

Analitik kimyanın qarşısında duran ən mühüm məsələlərdən biri təyinatın aşağı sərhəddinin 10^{-5} - $10^{-10}\%$ -ə qədər aşağı salınmasıdır.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının digər mühüm xüsusiyyəti onların ekspress olması, yəni nəticələrin yüksək tempolə alınmasıdır.

Fiziki-kimyəvi analiz metodları analizin aparılmasından asılı olaraq, birbaşa və dolayı (titrləmə) metodlarına bölünür. Birbaşa metodlar maddənin təbiəti və qatılığından asılı olaraq, analitik siqnalın ölçülməsinə əsaslanır. Maddələrin təbiətindən asılı olan xassələrə spektral xəttin dalğa uzunluğu, yarım dalğa potensialı, diffuziya cərəyanı və s. misal ola bilər. Dolayı metodlar (titrləmə metodları) titrləmə zamanı analitik siqnalın intensivliyini (J) ölçülməsi və J - V koordinatlarında titrləmə əyriələrinin qurulmasına əsaslanır.

OPTİKİ ANALİZ METODLARI.

Optiki analiz metodları maddənin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verən müxtəlif hadisə və effektlərin öyrənilməsinə əsaslanır. Maddələri onların işıq udması və ya işıq buraxmasına görə xarakterizə etmək xüsusilə analitik kimyanın mühüm sahələrindən biri olan optiki analiz metodu üçün çox böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Spektrokimyəvi analizdə spektr maddələrin identifikasiyası və miqdarı olaraq, hansı komponentlərdən ibarət olduğunu təyin etmək üçün istifadə olunur. Spektr işıq udmanın ölçülə bilən xassələri ilə, şüanın tezliyi arasında qurulmuş qrafiki asılılıq şəklində ifadə edilir. Spektre əsasən iki mühüm informasiya almaq olar.

- 1) Spekrin formasına əsasən maddələrin identifikasiyası,
- 2) Seçilmiş tezliklə komponentlərin miqdarı təyini.

Spektrokimyəvi metodlar 2 yerə bölünür:

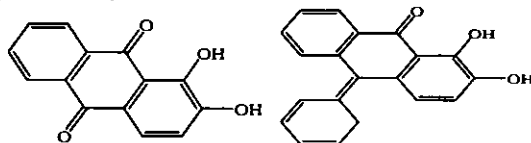
1. Atom spektroskopiyası
2. Molekulyar spektroskopiya.

Maddələrin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsiri dedikdə atom və ya molekulların işıq enerjisi ilə qarşılıqlı təsiri nəzərdə tutulur. Elektromaqnit şüaları enerji növü olub, müxtəlif formalarla, daha çox istilik və işıq şəklində təzahür olunur.

FOTOMETRİK ANALİZDƏ TƏTBİQ OLUNAN BİRLƏŞMƏLƏRİN UDMA SPEKTRİ.

Fotometrik analizdə praktiki olaraq bütün məlum sinif maddələrdən istifadə olunur. Analizin əsas tələbi-maddənin kifayət qədər rəngli olması və komponentlərin kiçik miqdarının təyininin mümkünlüyü, reaksiyanın kontrastlığıdır. Axırncı xassə ilkin maddə ilə reaksiya məhsullarının udma zolaqlarının vəziyyətləri arasındakı fərqə əsasən müəyyən edilir.

1. Boyaların metallarla koordinsion birləşmələri. Rəngin əmələ gəlməsi boya molekulunda π - π keçidi ilə əlaqədardır. Metalların oksiantraxinonla, oksiboyalarla, tiofenilmetan sıra boyaları və s. daxili kompleks birləşmələrini buna misal göstərmək olar. Boya liqandları zəif turşu xassəsinə malikdir və onların rəngi dissosiasiya zamanı dəyişir. Məs.,



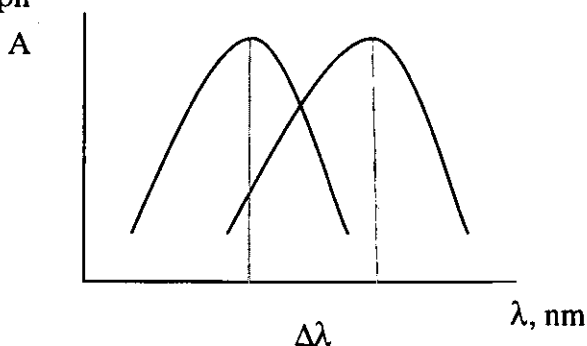
Alizarin (H_2R) Trioksifenilfluoran (H_3R) $H_2R \leftrightarrow HR^- \leftrightarrow R^{2-}$ $H_3R \leftrightarrow H_2R^- \leftrightarrow HR^{2-}$ 430nm 535nm 565nm 49nm 520nm 56nm

Fotometrik reaksiyaların kontrastlığı reaktivin turşu-əsas formalarının iki udma zolaqlarının maksimumları arasındakı fərqə əsasən təyin edilir. Belə ki, onların biri analiz şəraitində sərbəst reaktivin, digəri isə

kompleks molekulunda reaktivin formalarına uyğundur. Məs., alizarin pH 5 və $\lambda_{\max}=430$ nm-də neytral formada olur. Bu şəraitdə alüminiumla udma zolağının maksimumu $\lambda_{\max}=430$ nm-ə uyğun gəlir. Rəng yükün metallardan liqanda keçməsi hesabına yaranır. Belə birləşmələr müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə malik metallarla əmələ gəlir.

FOTOMETRİK REAKSİYALARIN KONTRASTLIĞI.

Bu və ya digər ionun fotometrik metodla təyini üçün üzvi reaktivlərin seçilməsində bir neçə faktorunu nəzərə almaq lazımdır. Bu faktorların biri reaktivin və onun təyin olunan ionla əmələ gətirdiyi kompleksin spektral xarakteristikasıdır. Spektrin özünəməxsusluğu udma zolağının yarımənii ilə xarakterizə olunur və bu qiymət nə qədər kiçik olarsa bir komponentin digərləri iştirakında spektrofotometrik təyini üçün dalğa uzunluğunu seçmək daha asan olur. Digər tərəfdən kompleks və reaktivin udma maksimumları arasındakı fərq nə qədər böyük olarsa nəticə bir o qədər etibarlı olar (şəkil 1). Fotometrik təyinat üçün elə reaktivlər qənaətbəxş hesab olunur ki, bu fərq 100 nm olsun. Müxtəlif reaktivlər üçün bu qiymət həlledicinin və reaktivin özünün xassələrindən asılıdır. ROH tipli



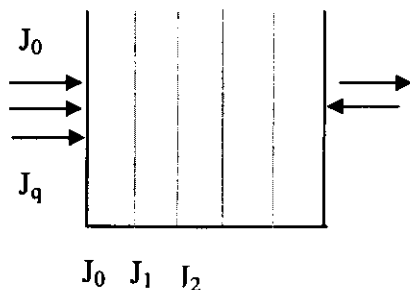
reaktivlərin kontrastlığını artırmaq üçün protonu və ya hidrosil qrupunu daha asan ayıran həlledicilərdən istifadə etmək daha əlverişlidir. Məs. fenilfluoranın sulu məhlulunda udma zolağının maksimum sürüşməsi $515-465=50$ nm, dimetil sulfoksil məhlulunda isə $600-480=120$ nm təşkil edir. Rəngli reaksiyaların kontrastlığını artırmağın ikinci mühüm rolu reaktiv məhluluna mümkün əvəzedicilərin daxil edilməsidir. Məs. alizarin molekuluna nitro qrupun daxil edilməsi onun spektral xarakteristikasını pisləşdirir. 3-nitro və 4-nitro alizarinin isə işıq udma zolaqlarının alizarinlə müqayisədə daha böyük dalğa uzunluğu oblastına sürüşməsi müşahidə olunur. Onların metal komponentlərin udma zolaqları daha böyük dalğa uzunluğu oblastına sürüşməsi müşahidə edilir. Ona görə də fotometrik təyinatda nitroalizerindən daha çox istifadə olunur.

ELEKTROMAQNİT ŞÜALARININ UDULMASI. OPTİKİ SIXLIQ, BER QANUNU

Maddənin fotometrik metodla təyin edilən komponenti işıq udma ilə birləşmə formasına keçirildikdən sonra, onun müəyyən qalınlığından keçən şüa dəstələrinin intensivliyini zəifləməsini, yəni alınmış məhlul tərəfindən elektromaqnit şüalarının adsorbsiyasını miqdarı olaraq təyin etmək lazımdır. Şəffaf maddə təbəqəsindən monoxromatik elektromaqnit şüa dəstəsi keçən zaman, şüanın bir hissəsi maddə tərəfindən udulur, az bir hissəsi məhlul təbəqəsi sərhəddindən qayıdır, bir hissəsi isə keçir. Düşən şüa J_0 , keçən şüa J , udulan şüa J_n , qayıdan şüanı isə J_q ilə işarə edək. Onda düşən şüa:

$$J_0 = J + J_q + J_n$$

Qayıdan şüanın intensivliyi nisbətən kiçik olur. Məhluldan keçən şüanın intensivliyi həmişə həlledici fonunda ölçülür. Bu zaman hər iki məhlul təbəqəsindən qayıdan şüa dəstələri təxminən bərabər olduğundan qayıdan şüanı nəzərə almamaq olar. Şüa keçən məhlulun uzunluğunu b vahidli hissələrə bölək.



Şüa udan maddənin birinci hissəsindən keçdikdə onun intensivliyi n dəfə dəyişilir (zəifləyir). Birinci hissənin sonunda

$$J_1 = \frac{J_0}{n}$$

n -böyük qiymətdir və maddənin işıq udmasını xarakterizə edir.

Birinci hissənin sonu həm də ikinci hissənin əvvəlidir. İkinci hissənin sonunda J_1 intensivliyi eyni qayda ilə azalar, onda

$$J_2 = \frac{J_1}{n} = \frac{J_0}{n^2} \text{ olar.}$$

Analoji olaraq üçüncü təbəqədən keçən şüanın intensivliyi

$$J_3 = \frac{J_2}{n} = \frac{J_0}{n^3} \text{ və s.}$$

Beləliklə, şüa dəstəsi bütün b qalınlığından keçdikdən sonra keçən şüanın intensivliyi

$$J = \frac{J_0}{n^b}$$

Bu nisbət həm də məhlul təbəqəsinin qalınlığından asılıdır.

$$\frac{J_0}{J} = n^b$$

Bu kəmiyyəti loqarifmalasaq

$$\lg \frac{J_0}{J} = b \lg n$$

$\lg \frac{J_0}{J}$ qiyməti məhlulun optiki sıxlığı adlanır.

$$A = \lg \frac{J_0}{J}$$

Bu ifadə məhlulun udması adlanır. n ədədi işıq udan maddənin təbiətindən asılı olub hər bir verilmiş maddə üçün sabit kəmiyyətdir.

$$A = \epsilon b = \lg \frac{J_0}{J}$$

Göründüyü kimi işıq dəstəsinin məhluldan keçən zaman intensivliyinin azalması işıq udan mərkəzlərin miqdarından asılıdır. Məhlulin qalınlığını C ilə işarə edək. Slindrə bir qədər məhlul əlavə edib bütün təbəqədən işıqudmanı müşahidə edək. Əgər udma mərkəzlərinin sayı sabit qalmaqla məhlulu durulaşdırsaq, işıqudma dəyişməz. Məhlulu n dəfə durulaşdırdıqda qatılıqda n dəfə azalar. Bu halda təbəqənin qalınlığını o qədər artırıbsaq işıqudma yenə dəyişməz qalar.

$$A = \epsilon cl$$

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = \epsilon cl$$

Bu asılılıq 1729-cu ildə kəşf etmiş Bugerin şərafinə Buger qanunu adlanır.

MOLYAR UDMA ƏMSALI

Əgər $A = \epsilon cl$ ifadəsində C qatılığı şüa udan birləşmənin 1 litrindəki molları ilə, l təbəqəsinin qalınlığı sm -lərlə ifadə edilərsə, onda ϵ molyar udma əmsalı olar. Tənliyindən göründüyü kimi molyar udma əmsalı $1M$ məhlulun $1sm$ təbəqəsinin malik olduğu optiki sıxlığa bərabərdir. Molyar udma əmsalı (ϵ) məhlulun qalınlığından, həcmindən, və işıqlanmanın intensivliyindən asılı deyildir. Ona görə ϵ fotometriki təyinatda həssaslığı ifadə edir. ϵ müxtəlif kompleks birləşmələ üçün müxtəlif qiymətlər almış olur:

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

Elektromaqnit şüalarının udulması qanunundan kənarə çıxmanın səbəbləri

Buger qanunu monoxromatik şüa üçün verilmişdir. Əgər optiki sıxlığın ölçülməsində kifayət qədər geniş oblastda işıq buraxan işıq filtrlərindən istifadə olunarsa optiki sıxlıqla qatılıq arasındakı düz mütənasiblikdən kənarə çıxmalar müşahidə olunur. Buger qanunu o vaxt ödənilir ki, maddənin qatılığı dəyişdikdə o, kimyəvi dəyişikliyə məruz qalmasın. Buger qanunundan kənarə çıxmanın səbəbləri bunlardır:

Fiziki səbəblər. Buger qanunu duru, qatılığı $0.01M$ -dan kiçik olan məhlullar üçün doğrudur. Böyük qatılıqlarda hissəciklər bir-birinə çox yaxın yerləşirlər ki, nəticədə hər bir hissəcik qonşu hissəciyin yükünün paylanmasına təsir edir. Bu da hissəciyin verilmiş dalğa uzunluğunda işıq udmasını dəyişdirir və optiki sıxlığın qatılıqdan asılılığında düz mütənasiblikdən kənarə çıxma

müşahidə olunur. Buger qanunundan kənarçıxmanın mühüm səbəblərindən biri də işığın qeyri-monoxromatikliyi ilə bağlıdır, ən yaxşı nəticə monoxromatik süadan istifadə etdikdə alınır.

Kimyəvi səbəblər. Buger qanundan kənarçıxma kimyəvi səbəbləri məhlulda olan başqa maddələrin təsiri ilə birləşmələrin assosiasiya və ya dissosiasiya etməsi, habelə məhlulda gedən başqa proseslər: hidrokso-komplekslərin əmələ gəlməsi ilə gedən hidroliz, əmələ gələn turş duzların həlledici ilə qarşılıqlı təsirindən komplekslərin əmələ gəlməsi və s. ilə bağlıdır. ən parlaq misal olaraq bixromatın məhlulda çevrilməsini göstərmək olar:

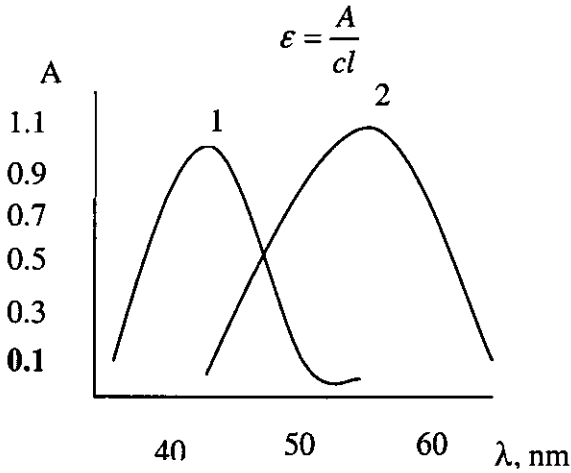


Bixromat və xromatın udma spektrləri bir-birindən fərqlənir. Ona görə də təyinatda böyük səhv müşahidə olunur. Səhvi aradan qaldırmaq üçün xromun təyini turş məhlulda ($Cr_2O_7^{2-}$), yada ki kifayət qədər qələvi məhlulda (CrO_4^{2-}) aparmaq lazımdır. Hər iki halda optiki sıxlıqla qatılıq arasında xətti asılılıq müşahidə olunur.

Optiki sıxlığın dalğa uzunluğundan və pH-dan asılılığı.

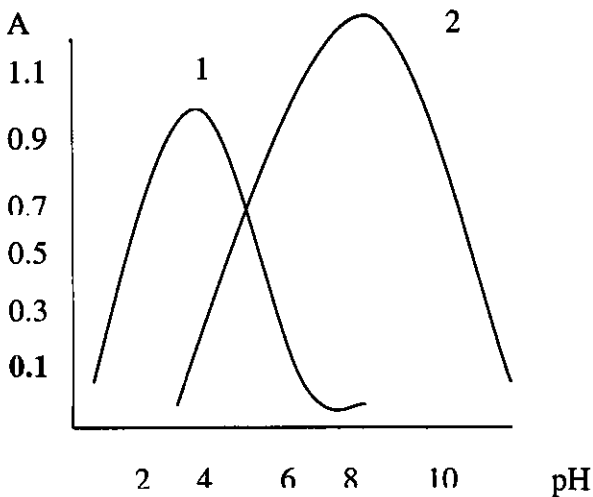
İşin əsas mahiyyəti müəyyən edilmiş qatılıqlı məhlulların hazırlanması: 25ml-lik ölçü kolbasına R:Me=2:1 nisbətində reaktiv və metalın eyni qatılığı əlavə edilib cizgiyə qədər eyni pH-lı məhlulla durulaşdırılması, sonra isə bu rəngli məhlulun reaktiv fonunda bütün dalğa uzunluğunda optiki sıxlıqlarının ölçülməsindən ibarətdir. Bu zaman eyni qalınlıqlı küvətdən ($l=1\text{sm}$) istifadə edilməlidir. Alınan nəticələrdən istifadə etməklə optiki sıxlığın dalğa uzunluğundan asılılıq qrafiki qurulur. Optiki sıxlığın maksimum qiymətinə uyğun nöqtə tapılır

və bu nöqtədən absis oxuna perpendikulyar endirilərək λ_{\max} - dalğa uzunluğunda aparılır. λ_{\max} qiymətində olan maksimum optiki sıxlığa əsasən molyar udma əmsalının qiyməti hesablanır:



Eyni yolla kompleksin optiki sıxlığının pH-dan asılılığı öyrənilir.

Fotometrik reaksiyalar optimal şəraitdə aparıldıqda təyin olunan element daha tam şəkildə kompleksin tərkibinə daxil olur. Üzvi reaktivlərin əksəriyyəti turşu və ya əsasi xassəli olduğundan metal ionlarının kompleksin tərkibinə tam keçməsinə pH-ın təsiri böyükdür. Mühitin pH-ı kompleks məhlulun intensivliyinə, davamlılığına və s. təsir göstərir. Buna görə kompleks və reaktivin pH 1,0–11,0 intervalında məhlulların optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılıqları öyrənilməlidir.



1-reaktiv, 2. kompleks

Beləliklə reaktiv və kompleks birləşmə üçün λ_{\max} qiymətində pH-in qiyməti müəyyən edilir. pH-in bu qiymətində maksimum optiki sıxlıqlı kompleks birləşmə əmələ gəlir. Sonrakı təcrübi işlərdən tapılmış λ_{\max} və $\text{pH}_{\text{təcr}}$ -nin qiymətlərindən istifadə edilir. Bu qiymətlərdə $\Delta A = A_K - A_R$ qiymətində çox olur. Sonra isə kompleksin optiki sıxlığına göstərilən şəraitdə kənar ionların təsiri də öyrənilir və Me:Kənar ion nisbəti müəyyənləşdirilir. Sonda kompleksin Ber qanununa tabeçilik intervalı öyrənilir. Bunun üçün reaktivin artıq miqdarında, metalın isə müxtəlif qatılıqlı nisbətində optiki sıxlığa təsiri müəyyən edilməlidir. Dərəcəli qrafik qurulduqdan sonra metalların təyini üçün istənilən metodikanı işləmək olar. Sonra nəticələr riyazi statistik hesablama üsulu ilə səhvlər hesablanmalıdır. Bu zaman kənar ionların maneçiliyində nəzərə almaq lazımdır.

BİOLOJİ ANALİZ METODLARI.

Canlıların həyat fəaliyyəti – böyüməsi, çoxalması və ümumiyyətlə, normal fəaliyyət göstərməsi üçün ciddi müəyyən olunmuş kimyəvi tərkibə malik mühit lazımdır. Bu tərkib dəyişdikdə, məsələn, mühitin tərkibindən hər hansı bir komponent çıxarıldıqda və yaxud ona əlavə (təyin olunan) birləşmə daxil edildikdə orqanizm müəyyən vaxtdan sonra, bəzən isə praktiki olaraq dərhal cavab signalı verir. Orqanizmin cavab signalının təbiətinin və ya intensivliyinin mühitə daxil edilmiş və ya mühitdən çıxarılmış komponentin miqdarı ilə əlaqəsinin müəyyənləşdirilməsi onun təyin edilməsi üçün istifadə olunur. Bu bioloji analiz metodlarının əsasını təşkil edir.

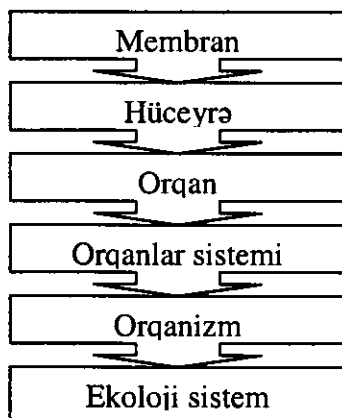
Bioloji metodlarda analitik indiqatorlar müxtəlif canlı orqanizmlər, onların orqan və toxumaları, fizioloji funksiyaları və s.-dir. Indikator orqanizm kimi mikroorqanizmlər, onurğasızlar, onurğalılar və həmçinin bitkilər çıxış edə bilər.

Canlı orqanizmlərə münasibətinə görə bütün maddələri üç qrupa bölmək olar: 1) həyat üçün əhəmiyyətli; 2) toksiki; 3) fizioloji qeyri-aktiv. Aydındır ki, yalnız birinci iki halda orqanizmdən nisbətən tez cavab reaksiyası gözləmək olar (analitik signal). Fizioloji qeyri-aktiv maddələr müəyyən bir nəticə verə bilər, ya da onları aktiv şəkllə keçirmək olar. Bunun üçün onlar inhibitorlar, yaxud da orqanizmlərin həyat fəaliyyətinin stimullaşdırıcıları ilə qarşılıqlı təsirdə olmalıdırlar.

Bu və ya digər indikator orqanizmin seçimi təyin olunan maddənin xüsusiyyətindən asılıdır. Onun bərk, maye və ya hava mühitin kimyəvi tərkibinin dəyişməsinə cavab signalı çox müxtəlif ola bilər: böyümə intensivliyinin, özünü aparmasının, metamorfoz sürətinin, qanın tərkibinin, orqan və toxumaların bioelektrik aktivliyinin dəyişməsi; həzm, tənəffüs, çoxalma

orqanlarının funksiyalarının pozulması və s. təyin olunan birləşmənin indikator orqanizminə təsirinin effektivliyinin ümumi göstəricisi ya yaşama, ya da ölüm ola bilər.

Təyin olunan kimyəvi birləşmənin və indikator orqanizminin qarşılıqlı təsir mexanizmi çox mürəkkəbdir; bu qarşılıqlı təsiri aşağıdakı sxem ilə təsvir etmək olar:



Analizin son mərhələsində cavab signalının qeyd edilmə üsulunun seçilməsi həm analizin məqsədindən, həm də təyin olunan maddə ilə indikator orqanizminin qarşılıqlı təsirinin mexanizmindən və dərəcəsindən asılıdır. Orqanizm nə qədər mürəkkəb olarsa, onun daha çox həyat funksiyasından analitik indikator kimi istifadə etmək olar və bioloji analiz metodlarının informasiya tutumu da bir o qədər çox olar. Indikator orqanizminin eyni maddəyə cavab reaksiyası maddənin qatılığından asılıdır: kiçik qatılıqlar adətən orqanizmin həyat fəaliyyətini stimule edir, böyük qatılıqlar isə qarşısını alır. Bioloji aktiv maddənin qatılığının çox artması ölümə səbəb olur.

Bioloji metodlarla təyin oluna bilən miqdar diapazonu və təyin olunma sərhəddi kimyəvi birləşmənin orqanizmə təsirinin müddətindən və istiqamətindən,

mühitin pH-dan və temperaturundan, indikator orqanizminin təşkili səviyyəsindən, onun individual, yaş və cinsi xüsusiyyətlərindən asılıdır.

MİKROORQANİZMLƏR ANALİTİK İNDİQATOR KİMİ.

İndikator orqanizm kimi mikroorqanizmlərdən (bakteriyalardan, yosunlardan, kif göbələklərindən) istifadə edildikdə qidalandırıcı mühitin kimyəvi tərkibinin dəyişməsi ilə həm ayrıca hüceyrənin, həm də bütövlükdə populyasiyanın böyümə dinamikasını dəyişməsini izləyir və nəticəni kor təcrübə ilə müqayisə edirlər. Populyasiyanın böyümə (çoxalma, azalma) intensivliyini çox vaxt optiki və elektrokimyəvi metodlarla qiymətləndirirlər.

Qeyri-üzvi analizdə daha geniş istifadə olunan mikroorqanizmlər kif göbələkləridir. Bu canlılara ən böyük məhvedici təsir göstərən maddələr cıvə(II), kadmium, və talliumun nitratlarıdır. Onların toksiki təsiri mikroorqanizmlərin zülal molekullarının SH-qruplarının ploklanması ilə izah edirlər.

Analitik indikatorlar kimi göbələkləri torpaqların analizi zamanı sink, mis, manqan, dəmir, molibden, fosfor, karbon, azot, kükürd kimi elementlərin təyini üçün geniş tətbiq edirlər.

Mikroorqanizmlərin müxtəlif kimyəvi birləşmələrin təsiri ilə dəyişən böyümə reaksiyalarını təbii və tullantı sularının analizində istifadə edirlər. Bakteriya və maya göbələklərinin istifadəsi ilə tullantı sularında fenollar, neft məhsulları, fosfor üzvi birləşmələrin təyin olunması üçün diffuzion metodlar işlənib hazırlanmışdır.

Bioloji aktiv birləşmələrin təyinin yüksək həssaslığı ilə fərqlənən metod bioluminesset metoddur. Bu metod

müxtəlif növ işıqsaçan dəniz bakteriyalarında və işıdayan böcəklərdən ayrılmış lüsiferaza fermenti ilə kataliz olunan lüsiferin substratının havanın oksigeni ilə oksidləşməsinə əsaslanır. Bu reaksiyanın getməsi üçün lüsiferaza və lüsiferin ilə yanaşı adenzintrifosfatın (ATF) olması da lazımdır. O, orqanizmdə bir çox metabolik reaksiyalarda iştirak edərək, enerji mənbəyi rolunu oynayır. Toxumalarda, canlı və bitki hüceyrələrində ATF-in miqdarı hüceyrələrin energetik vəziyyəti haqqında məlumat verir. Mikroorqanizmlərin böyüməsinə hər hansı maddələrin stimullaşdırıcı və yaxud məhvəddici təsiri zamanı onlarda olan ATF-in miqdarı artır, ya da azalır. Işıldayan böcəklərin lüsiferazasının ATF-ə münasibətdə təsirinin spesifikliyi və reaksiyanın kvant çıxımının böyük olması ATF-in təyini üçün yüksək həssas və selektiv metodlar hazırlamağa imkan vermişdir. Canlı (böyüyən yada məhv olan) hüceyrələrdə ATF-in miqdarının bioluminisent təyini metodundan qanda antibiotiklərin, sidikdə mikrob bakteriyalarının, hüceyrə membranlarının zədələnməsinin təyində və digər biokimyəvi analiz və tədqiqatlarda istifadə olunur.

Bioloji metodların müxtəlif birləşmələrin təyində tətbiqinə aid nümunələr

İndikator orqanizmi	Təyin olunan birləşmə	$C_{min}, P=0,95$
Mikroorqanizmlər		mkq/ml
Kif göbələkləri	Hg(II)	0.02
	Cd(II)	0.5
	Tl(I)	5
	Zn(II)	0.01
	Cu(II)	0.001
	Mn(II)	0.0002
	Fe(II, III)	0.0002

	HAsO ₃ ²⁻	0.002
	CrO ₄ ²⁻	100
		10
Maya göbələkləri	Tiosulfoturşuların efirləri	1 nq
	Pb(II), Sn(II)-un elementüzvi birləşmələri	3 nq – 4 mkq
İşıqsaçan bakteriyalar	ATF	10 ⁻¹⁷ – 10 ⁻¹⁵ M
Onurğasızlar		mkq/ml
Infuzorlar	Ag(I)	0.01
	Hg(II)	0.05
	Cu(II)	0.1
	Furfurol, formaldehid	0.05
Ağcaqanadların sürfələri	Pestisidlər	0.06 – 5
Onurğalılar		nq/ml
Amfibiyalar	Cu(II)	0.06

Mikroorqanizmləri sənayedə antibiotik, vitamin və aminturşu istehsalının texnoloji proseslərinə nəzarət zamanı geniş istifadə edirlər.

Mikroorqanizmlərin kimyəvi analizdə tətbiqinin daha bir vacib aspektini – mikroelementlərin duru məhlullarından qatılaraq ayrılmasında qeyd etmək lazımdır. Mikroorqanizmlər həyat fəaliyyəti prosesində mikroelementləri qəbul edərək və həzm edərək onlardan bəzilərini öz hüceyrələrində selektiv toplamaq qabiliyyətinə malikdir. Bu zaman onlar qidalandırıcı maddələri qarışıqlardan ayırırlar. Məsələn, gümüşü xlorid məhlullarından seçici çökdürmək üçün kif köbələklərindən istifadə olunur.

ONURĞASIZLARIN ANALİTİK İNDİKATOR KİMİ TƏTBİQİ.

Onurğasızların - ən sadə orqanizmlərin - mühitin kimyəvi tərkibinin dəyişməsinə cavab reaksiyası hərəkət reaksiyalarının dəyişmələrinə səbəb olan qıcıqlanma, çoxalma sürəti, qidalanma xarakteri və orqanizmin digər bioloji və fizioloji dəyişiklikləridir.

Analitik məqsədlər üçün tətbiq olunma baxımından infuzorları göstərmək olar. Onların köməyi ilə ağır metal ionlarını təyin etmək olar. Eyni zamanda bu orqanizmlər anionların təyini üçün tətbiq oluna bilməz. İnfuzorların yaşadığı mühitə etanol, saxaroza, sirkə turşusu, kalsium və ammonium xloridlərinin əlavə edilməsi isə əksinə sürəti azaldır. Müəyyən qatılıqlarda elementüvzi birləşmələr onların çoxalmasının stimulyatorları rolunda çıxış edə bilər. Infuzorların hərəkət reaksiyaları və çoxalma sürətindən yuxarıda göstərilən birləşmələrin təyində istifadə olunur.

Suda yaşayan onurğasızlar - *xərçəngkimilər* (çox vaxt xırda xərçənglər və dafniyalar) - suların sanitar gigiyenik vəziyyətini qiymətləndirmək üçün geniş istifadə olunur. Bu halda analitik siqnal kimi bəzi fizioloji göstəricilər: yaşama qabiliyyəti, ayaqcıqların hərəkət tezliyi, ürəyin vurma periodu (dafniyalarda), məhv olmuş orqanizmlərin bədəninin rəngi və s. istifadə olunur.

Ən çox tədqiq olunmuş və geniş tətbiq olunan indikator orqanizmlər dafniyalardır. Onların döş ayaqlarının hərəkət tezliyinin dəyişməsi yada ürəyin döyünmə periodu xüsusi cihazlarla qeyd olunaraq suların təmizlik dərəcəsinin qiymətləndirilmə meyarı rolunu oynayır.

Həşəratların, məsələn ağcaqanad sürfələrinin hərəkət sürətinin və trayektoriyasının dəyişməsinə və orqanizmlərin yaşama qabiliyyətini suda, torpaqdan götürülmüş ekstraktlarda, bitki və heyvan toxumalarında pestisidlərin qalıq miqdarını təyin etmək üçün istifadə edirlər.

Mikroskop altında *qurdların* formasının və hərəkət sürətinin müşahidəsi, onların yaşama müddətinin qeyd olunması metal ionlarının mikromiqdarlarını təyin etməyə imkan verir.

ELEMENTLƏRİN MİKROMİQDARLARININ TƏYİNİ ÜÇÜN ONURĞALILARIN TƏTBİQİ

Bir çox tibbi-bioloji problemlərin həlli üçün geniş istifadə olunan klassik indikator orqanizmləri *amfibiyalardır*. Bir çox əczazçılıq preparatlarının fizioloji aktivliyini qurbağaların ayrı-ayrı orqan və toxumalarında, yaxud da bütün orqanizmində yoxlanılır. Sinir toxumasının biopotensialından turşu və qələvilərin, bəzi metalların qatılıqlarını təyin edərkən indikator kimi istifadə etmək olar. Qurbağanın sinirinin bioelektrik aktivliyinin artmasına və ya azalmasına görə müvafiq olaraq 1 nm və ya 1 mkm qatılıq səviyyəsində manqan xloridin miqdarı haqqında məlumat əldə etmək olar. 1-10 nM qatılıqlı mis məhlulları sinirin həyəcanlanması tamamilə aradan qaldırır.

Beləliklə, analitik siqnal kimi indikator orqanizmlərinin normadan spesifik kənarçıxmasının ifadəsinə əsaslanan bioloji analiz metodları yüksək həssaslıqla bir sıra qeyri-üzvi və üzvi fizioloji aktiv birləşmələri təyin etməyə imkan verir, budakı, ətraf mühit obyektlərinin analizində xüsusilə vacibdir. Onlar çox vaxt yüksək seçiciliklə xarakterizə olunur. Bu seçiciliyi sadə

metodlardan: ayırma, pərdələmə, mühitin fiziki-kimyəvi parametrlərinin (məsələn, pH-ın) dəyişməsi və s. istifadə etməklə dahada artırmaq olar. Bioloji metodların köməyi ilə analizi xeyli sadələşdirmək və analiz müddətini azaltmaq olar. Bu zaman obyektin təmizlik dərəcəsi və onun gələcəkdə analizdə istifadəsinin məqsədəuyğunluğu müəyyən olunur. Bioloji metodlar bir sıra fiziki və kimyəvi metodların həll edə bilmədiyi məsələləri həll etməyə, məsələn, analiz olunan obyektin toksiki olub-olmamasını müəyyən etməyə (məsələn, təbii və ya tullantı suyunun) imkan verir.

ANALİZDƏ İSTİFADƏ OLUNAN MADDƏNİN MİQDARI VƏ ONA UYGUN OLAN ANALİZ METODLARI

Analiz üçün götürülən maddənin miqdarından asılı olaraq makro, yarımikro, mikro, submikro və ultramikro analiz metodlarını fərqləndirirlər. Makroanalizdə analiz üçün götürülən nümunənin çəkisi 0,1 qramdan böyük, həcmi $10\text{-}10^3$ ml, yarımikro analizdə uyğun olaraq 0,1-0,01 q və $10^{-1}\text{-}10$ ml, mikro analizdə - 0,01 q-dan kiçik və həcm $10^{-2}\text{-}1$ ml, submikro analizdə $10^{-3}\text{-}10^{-4}$ q və həcm 10^{-2} ml-dən kiçik, ultramikroanalizdə nümunə çəkisi 10^{-4} q-dan kiçik, məhlulun həcmi 10^{-3} ml-dən az olmalıdır. Götürülən nümunənin miqdarı və həcmi istifadə olunan analizin xarakterindən və texnikasından asılıdır. Hazırda tədris laboratoriyalarında yarımikro- və mikroanaliz metodlarından istifadə edirlər.

ELEMENTLƏRİN TƏYİNİ METODLARI

Kimyəvi analiz metodu. Qeyri-üzvi vəsfi kimyəvi analiz əslində kation və anionların analizidir. Qeyri-üzvi birləşmələr əsasən duzlar şəklində yayılmışdır ki, onların da suda məhlulu kation və anionlardan ibarətdir.

Kimyəvi analiz yolu ilə kation və anionların analizi vəzfi reaksiyaların yerinə yetirilməsinə əsaslanmışdır. Bu zaman əsasən müəyyən rəngli çöküntü, spesifik kimyəvi və fiziki xassəyə malik qaz, yaxud xarakter rəngli məhlul alınır. Bu tip vəsfi reaksiyalar üzvi və qeyri-üzvi reaktivlərin iştirakı ilə kompleks əmələgəlmə, oksidləşmə-reduksiya və başqa növ reaksiyalara əsaslanır. Vəsfi reaksiyalar «quru» və «yaş» üsulla aparılır. «Quru» analiz üsulu maddəni quru halda analiz etməyə əsaslanır. Bu üsul çox az işlədilir, əsasən ilkin mərhələdə-ilkın yoxlamalar zamanı istifadə edilir.

«Yaş» analiz- analiz üçün verilən obyektin həll edilməsinə və məhlulda vəsfi reaksiyalar aparmaqla kation və anionların təyininə əsaslanır. «Yaş» analiz vəsfi kimyəvi analizdə işlədilən əsas analiz üsuludur.

Kation və anionların əsas analiz qaydası qrup reaktivinin təsiri ilə onların qruplara ayrılması və hər bir qrup daxilində uyğun spesifik reaksiyaların köməyi ilə analizdir ki, bu analiz qaydasına sistematik analiz deyirlər.

Kationların təsnifatı. Ionların təsnifatı onları qrup reaktivinin köməyi ilə ardıcıl olaraq müəyyən qruplar şəklində çökdürüb ayırmağa əsaslanır. Ionların təsnifatı onların ayrı-ayrı qruplar şəklində ayrılması hər şeydən əvvəl praktiki məqsəd daşıyır. Tarixi olaraq ionların təsnifatı bir-birinə mane olan çoxlu miqdarda ionların kiçik qruplara ayrılması məqsədini daşımışdır. Bu zaman hər hansı bir ionun başqa ionlar olduqda mürəkkəb təyini

prosesi çox sadələşir. Kationların çoxlu təsnifat sxemindən praktikada ən çox tətbiq olunanı iki təsnifatdır: hidrogen sulfid və turşu-əsas təsnifatı.

Hidrogen sulfid təsnifatı. Kationların böyük əksəriyyətinin müxtəlif pH-da sulfidlər şəklində çökməsi hidrogen sulfid təsnifatının meydana çıxmasına səbəb oldu. Bu təsnifata görə kationlar 5 qrupa bölünür. Bu sxemdə kationların qruplara bölünməsi aşağıdakı kimi gedir:

1. Analiz olunan məhlulun üzərinə 2M xlorid turşusu məhlulu əlavə edib xlorid ionu ilə çöküntü əmələ gətirən kationları Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} - xloridlər şəklində ayırırlar.

Bu kationlar suda və turşuda həll olmayan sulfidlər əmələ gətirirlər, lakin praktiki cəhətdən onları xloridlər şəklində ayırmaq analiz etmək əlverişlidir. Bütün başqa kationlardan stibium və bismut, xlorid turşusu mühitində oksixloridlər - $BiOCl$ və $SbOCl$ əmələ gətirib Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} kationları ilə çökdürülür. lakin çöküntünü 2 M HCl məhlulu ilə 2-3 dəfə işlədikdə stibium və bismut oksixloridlər həll olaraq məhlula keçirlər. Beləliklə, müəyyən şəraitdə Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} kationlarını xloridlər şəklində çökdürüb bütün başqa kationlardan ayırırlar. hidrogen sulfid təsnifatında bu kationlar beşinci analitik qrupu təşkil edirlər.

2. V-ci qrup kationlarını ayırdıqdan sonra turş məhlula /pH 0,5; 0,3M HCl köməyi ilə yaradılır/ hidrogen sulfidlə təsir etdikdə çoxlu miqdarda kationlar sulfidlər şəklində çökdürülür.

Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} və s. kationlar buraya daxildir. Bu kationlar dördüncü analitik qrupu təşkil edirlər.

Dördüncü qrup kationları turş mühitdə hidrogen sulfidlə çökdürüldükdə çoxlu miqdar kationun sulfidlər

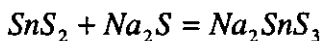
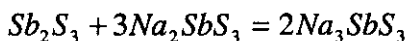
şəklində çökməsi onların analizini çətinləşdirir. Buna görə də bu kationlar çökdürülərək başqa qruplardan ayrıldıqdan sonra onların yarımqruplara bölünməsi analizi asanlaşdırmaq üçün ən mühüm məsələlərdən sayılır. Bu məqsəd üçün arsen və mis yarımqrupu kationlarının sulfidlərinin turşu və əsasi xassə göstərməsindən istifadə edilir.

Arsen və mis yarımqrupunu ayırmaq üçün işlədilən bəzi reaktivlərin xüsusiyyətləri ilə tanış olaq.

Dördüncü qrup kationlarının sulfidləri natrium sulfid Na_2S və ya ammonium polisulfid $(NH_4)_2S_x$ məhlulunda həll olmalarına görə fərqlənirlər və iki yarımqrupa bölünürlər: a) Mis yarımqrupu – $Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}$, və başqaları; b) Arsen yarımqrupu – $As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{4+}$ və s. mis yarımqrupunu kationlarının sulfidləri əsasi xarakter daşıyır və buna görə də əsaslarda, həmçinin natrium sulfiddə və ammonium polisulfiddə həll olurlar.

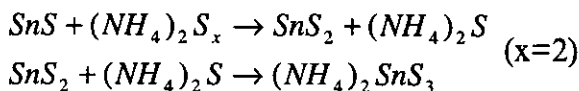
Arsen yarımqrupu elementlərinin sulfidləri əsaslarda, natrium sulfiddə və ammonium polisulfiddə həll olurlar. İki valentli qalay sulfid – SnS əsasi xarakter daşıyır və buna görə də Na_2S və $(NH_4)_2S$ də həll olmur, lakin o ammonium polisulfiddə həll olur; bunun səbəbi iki valentli qalayın dördvalentli qalaya oksidləşməsidir.

Arsen yarımqrupu kationlarının sulfidləri natrium sulfiddə, ammonium polisulfiddə həll olduqda tioduzlar əmələ gətirir.



Tioduzlar suda yaxşı həll olurlar və buna görə də mis yarımqrupu kationlarının sulfidlərindən asanlıqla ayrılırlar.

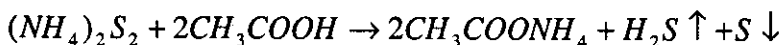
I. Ammonium polisulfid $(NH_4)_2S_x$ / $x=2-9$ / - arsen yarımqrupu sulfidlərini həll etməklə yanaşı oksidləşdirici xassəyə malik olduğu üçün ikivalentli qalay sulfidi də oksidləşdirib tioduz şəklində həll edərək məhlula keçirir:



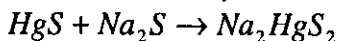
Ammonium polisulfidin oksidləşdirici xassəsini hidrogen peroksidlə müqayisə etmək olar:



Ammonium polisulfiddən istifadə etdikdə mis sulfid qismən həll olur və CuS_2^{2-} - şəklində məhlula keçir; ammonium polisulfid turş mühitdə parçalanır və reaksiya nəticəsində alınmış sərbəst kükürd çöküntünü çirkləndirməklə onun analizini çətinləşdirir:



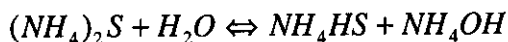
Buna görə də arsen yarımqrupu kationlarını həll etmək üçün natrium sulfiddən istifadə etmək daha əlverişli sayılır. Na_2S ammonium sulfid və polisulfidə nisbətən az hidroliz edir (xüsusi qələvi iştirakı ilə) və məhlulunda sulfid ionunun (S^{2-}) miqdarı daha çox olur. Buna görə də arsen yarımqrupu kationlarının sulfidləri ilə yanaşı cive sulfid də (HgS) həll olub məhlula keçir:



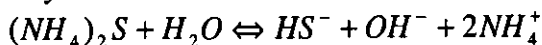
3. Dördüncü qrup kationlarını ayırdıqdan sonra üçüncü qrup kationlarını ammonium sulfidlə pH 8-9-da çökdürüb ayırırlar. Göstərilən turşuluğu yaratmaq üçün $NH_4OH + NH_4Cl$ qarışığından istifadə edilir. $(NH_4)_2S$ -

üçüncü qrup kationlarının qrup reaktividir. Üçüncü qrup kationları I-II qrup kationlarından fərqli olaraq suda həll olamayan sulfidlər (bəzi hallarda hidrosulfidlər) əmələ gətirir. Lakin üçüncü qrup kationlarının sulfidləri IV-V qrup kationlarının sulfidlərindən fərqli olaraq turşularda həll olurlar.

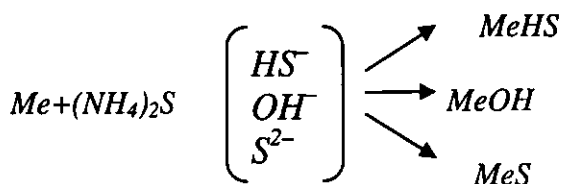
Üçüncü qrupa $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}$ və başqa kationlar daxildir. Qrup reaktivini təsirindən üçüncü qrup kationlarının müəyyən hissəsini sulfidlər və müəyyən hissəsinin hidrosulfidlər şəklində çökməsini $(NH_4)_2S$ -in məhluldakı vəziyyəti ilə izah etmək olar. Sulu mühirdə $(NH_4)_2S$ hidroliz edir.



Yaxud ion tənliyi formasında:



Deməli ammonium sulfidin sulu məhlulunda HS^- , S^{2-} və OH^- ionları vardır; III – qrup kationlarının qrup reaktivini ilə reaksiyasının tənliyi belə formada olmalıdır:

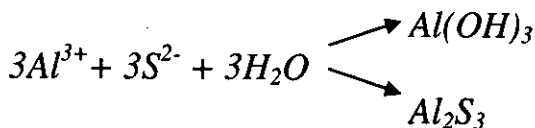


(sadəlik üçün ionların yükü yazılmamışdır).

Tənliklərdən görüldüyü kimi III qrup kationlarına qrup reaktivini ilə təsir etdikdə onlar hidrosulfid, sulfid və hidrosulfidlər əmələ gətirirlər. Üçüncü qrup kationlarının

hidrosulfidləri suda həll olurlar və bunun qarşısını almaq üçün məhlula NH_4OH məhlulu əlavə edirlər. ($NH_4OH + NH_4Cl$ bufer məhlulu əsasən bu funksiyanı yerinə yetirir). Kationların sulfidlər və hidroksidlər şəklində çökməsi isə həmin çöküntülərin həll olması /daha doğrusu həll olma hasili/ ilə bağlıdır. əgər bir ion eyni zamanda bir neçə kimyəvi birləşmə şəklində çökə bilərsə, onda birinci növbədə həll olması daha az olan birləşmə çökməlidir.

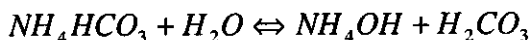
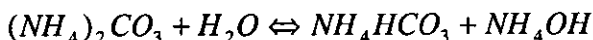
Məsələn, Al^{3+} ionunu $(NH_4)_2S$ -lə çökdürdükdə



Al^{3+} eyni zamanda həm $Al(OH)_3$ və Al_2S_3 formasında çökə bilər, lakin $Al(OH)_3$ -ün həll olması (həll olma hasili) Al_2S_3 -dən az olduğu üçün Al^{3+} ionu $Al(OH)_3$ şəklində çökür.

Al^{3+} - ionunun (həmçinin başqa ionların) hidroksid şəklində çökməsini bəzi hallarda həmin kationların sulfidlərinin sulu məhlulda hidrolizi ilə də izah edirlər. $Fe^{2+,3+}$, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} və s. ionlar sulfidlər şəklində, Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} və s. ionlar isə hidroksidlər şəklində çökürlər.

4. V-IV-III - qrup kationlarını çökdürüb ayırdıqdan sonra II- qrup kationlarını (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) ammonium karbonatın köməyi ilə pH 9 – 9,2-də karbonatlar şəklində çökdürüb ayırırlar. pH-ın göstərilən qiymətini / $NH_4OH + NH_4Cl$ bufer məhlulu ilə yaradırlar. $(NH_4)_2CO_3$ II qrup kationlarının qrup reaktividir. Ammonium karbonat da, $(NH_4)_2S$ kimi sulu məhlulda hidroliz edir:



Yaxud ion formasında



Göründüyü kimi $(NH_4)_2CO_3$ sulu məhlulda HCO_3^- , CO_3^{2-} və OH^- ionları vardır və deməli II qrup kationları $Me(HCO_3)_2$, $MeCO_3$ və $Me(OH)_2$ formalarında birləşmə əmələ gətirə bilərlər. Bu birləşmələrdən hidrokarbonatlar suda həll olurlar və bikarbonat ionlarını məhluldan çıxarmaq üçün oraya bufer məhlulu ($NH_4OH + NH_4Cl$) əlavə edirlər. II qrup kationların karbonatlarının həllolma hasili hidrosidlərin həllolma hasilindən çox kiçik olduğu üçün bu kationlar karbonatlar şəklində çökürlər. II qrup karbonatlarının karbonatları turşularda (asetat turşusunda da) asanlıqla həll olurlar.

5. Bütün bu göstərilənlər kationları ayırdıqdan sonra məhlulda Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} kationları qalır ki, birinci analitik qrupu təşkil edir. Bu kationların qrup reaktiviyoxdur. Burada Mg^{2+} kationu bir növ xüsusi yer tutur. Məsələ bundadır ki, Mg^{2+} kationu III qrup kationları ilə birlikdə $Mg(OH)_2$ formasında çökməlidir. Lakin III kationları pH 7-9 da çökür. $Mg(OH)_2$ isə pH-ın bu qiymətində suda həll olur. ($Mg(OH)_2$ pH 10-da çökməyə başlayır). Mg^{2+} kationu II qrupla birlikdə karbonatlar şəklində çökə bilərdi, lakin II qrup kationlarının çökməsi pH 9,2-qiymətində aparılır ki, bu şəraitdə $MgCO_3$ həll olaraq məhlulda I qrup kationları ilə qalır.

Turşu-əsas təsnifatı. Bu təsnifata görə kationların qruplara bölünməsi onların xlorid və sulfat turşularına, həmçinin qələvilərə və ammonium hidroksidə

münasibətinə əsaslanmışdır. Bu təsnifata əsasən kationlar altı analitik qrupa bölünürlər.

1. Birinci analitik qrupa K^+ , Na^+ , NH_4^+ kationları daxildir. Bu qrupun qrup reaktivi yoxdur.

2. İkinci analitik qrupa Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , (Pb^{2+}) kationları daxildir. Qrup reaktivi 1M H_2SO_4 məhluludur. Üçüncü qrupu qrup reaktivi ilə çökdürən onlar sulfatlar şəklində çökərək başqa qrup kationlarından ayrılırlar. Buzaman ikinci qrup kationu olan Pb^{2+} xlorid turşusu ilə tam çökməmişdirsə o da $PbSO_4$ şəklində çökür. Buna görə də Pb^{2+} ionunu həm ikinci, həm də üçüncü qrup kationları ilə birlikdə axtarmaq lazımdır. Üçüncü qrup kationlarının sulfatları suda və mineral turşularda həll olurlar. Onları həll olan şəkllə salmaq üçün Na_2CO_3 köməyi ilə karbonatlara çevirmək lazımdır. Üçüncü qrupu sulfatlar şəklində ayırarkən $CaSO_4$ -ın suda $BaSO_4$ və $SrSO_4$ -a nisbətən yaxşı həll olmasını nəzərə almaq lazımdır. Bu Ca^{2+} ionunun tamamilə çöküb ayrılmamasına, başqa kationlarla birlikdə məhlulda qalmasına səbəb olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, H_2SO_4 qrup reaktivinə verilən tələbatı ödəmir: beləki onun əmələ gətirdiyi çöküntü mineral və üzvi turşularda həll olmur. Sulfat turşusunun qrup reaktivi kimi götürülməsi H_2S -dən istifadə edilməməsi xatirinə edilmişdir.

3. Üçüncü analitik qrupa Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} -kationları daxildir. Bu qrupun qrup reaktivi 2 M HCl məhluludur ki, o, ikinci qrup kationlarını xloridlər şəklində çökdürür. İkinci qrup kationlarının suda və duru mineral turşularda həll olmur. $PbCl_2$ qaynar suda, $AgCl$ duru ammoniyak məhlulunda həll olaraq məhlula keçir. Hg_2Cl_2 isə amonyak məhlulunda qara rəngli çöküntü əmələ gətirir.

4. Dördüncü qrupa hidrosidləri amfoter xassə daşıyan kationlar daxildir: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} ,

$As^{3+}, As^{5+}, (Sb^{3+})$. İkinci və üçüncü qrup kationlarını çökdürdükdən sonra yerdə qalan məhlulun üzərinə 4M $NaOH$ və ya KOH məhlulunun artığı əlavə edilir. Bu zaman dördüncü qrup kationları qələvinin artığında həll olaraq məhlula keçir: $AlO_2^-, Cr_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{2-}, (SbO_3^{2-})$ Deməli, dördüncü qrupun qrup reaktivi artıqlaması ilə götürülmüş 4M qələvi($NaOH, KOH$) məhluludur.

5. Dördüncü qrup kationlarını 4M qələvinin artığı ilə ayırdıqda $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+,3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+,5+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ kationları hidrokisidlər şəklində çökürlər. Bu kationların hidrokisidləri ammonium hidrokisid məhlulunda həll olmalarına görə iki yerə bölünürlər ki, bunları da beşinci və altıncı analitik qrupu təşkil edir.

$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+,3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+,5+}$ kationlarının hidrokisidləri 25%-li ammonium hidrokisid məhlulunun artığında həll olmayaraq çöküntüdə qalırlar və beşinci analitik qrup kationlarını təşkil edirlər.

6. altıncı analitik qrupu 25%-li ammonium hidrokisid məhlulunun artığında həll olaraq məhlula keçən $Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ kationları təşkil edir. Bu kationlar ammoniyakla suda həll olan kompleks birləşmə əmələ gətirirlər.

Ammoniyak-fosfat təsnifatı. Bu təsnifata görə kationlar 5 qrupa bölünürlər.

1. Birinci qrupa K^+, Na^+, NH_4^+ kationları daxildir ki, bu qrupun qrup reaktivi yoxdur.

2. İkinci qrupun qrup reaktivi qüvvətli ammoniyak mühitində $(NH_4)_2HPO_4$ -dür. Bu zaman $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+,3+}, Bi^{3+}$ kationları fosfatlar şəklində çökürlər. Bu fosfatların asetat turşusuna münasibətinə görə onları iki yarımqrupa

ayırırlar. Birinci yarımqrupa $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$ kationları daxildir ki, onların fosfatları asetat turşusunda həll olur. İkinci yarımqrupa $Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}$ kationları daxildir ki, onların fosfatları asetat turşusunda həll olurlar.

3. Üçüncü analitik qrupa $Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ kationları daxildir. Bu kationların fosfatları qatı ammonyak məhlulunda həll olaraq kompleks birləşmə əmələ gətirirlər.

4. Üçüncü analitik qrupa $Sb^{3+.5+}, Sn^{2+.4+}, As^{3+.5+}$ kationları daxildir. Qalay və stibium ionları nitrat turşusu mühitində qızdırıldıqda suda həll olamayan H_2SnO_3 və $HSbO_3$ birləşmələri əmələ gətirirlər. Metastannat turşusu - H_2SnO_3 - məhlulundan AsO_4^{3-} - ionunu (həmçinin PO_4^{3-} ionunu) adsorbsiya edir və özü ilə birlikdə çöküntüyə keçirir - $(H_2SnO_3) \cdot (H_3AsO_4) \cdot (H_3PO_4)$.

5. Beçinci analitik qrupa Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} ionları daxildir ki, onların qrup reaktivi xlorid turşusudur.

VƏSFİ ANALİZ. KATIONLARIN TƏYİN OLUNMA REAKSİYALARI.

Kationların analitik təsnifatı qrup reagentinin təsirinə əsasən analitik qruplara bölünməsi ilə əlaqədardır. Bu dərslikdə kationların turşu-əsas üsulu ilə təsnifatına geniş baxılmışdır, ona görə də onların turşu-əsas təsnifatına uyğun analitik reaksiyalarını öyrənmək məqsədəuyğundur.

Turşu-əsas metodu ilə kationların təsnifatı

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

Kationların xarakterik reaksiyalarını öyrənərkən nəticələri laboratoriya jurnalında qeyd etmək lazımdır. Bunun yazılış qaydası aşağıdakı kimidir.

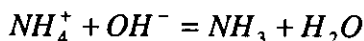
Kationlar	K^+
Reaktivlər	$NaHC_4H_4O_6$
Reaksiyanın aparılma şəraiti	pH4-5 Soyuq şəraitdə şüşə çubuqla qarışdırmaqla
Reaksiya tənliyi	$K^+ + HC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6$

Analitik siqnal (müshahidə, xassə, h.olma)		Ağ kristallik çöküntü,isti suda, turşu və əsasda həll olur
Həssaslıq		1,2 mq
Kənar ionların təsiri	Mane olmayanlar	Ağır metal-ların ionları
	Mane olanlar	
Nəticə (manəçili- yin aradan qald-sı)		Qızdırmaqla və ya CH_2O əlavə etməklə

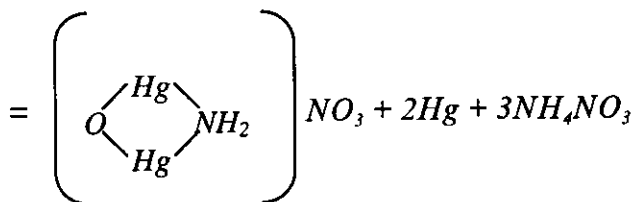
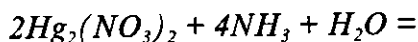
I QRUP KATIÖNLARI

Ammonium

1. **Kalium (natrium) hidroksid.** Qələvilərin ammonium duzları ilə qarşılıqlı təsiri zamanı qaz şəklində ammoniyak ayrılır. Bunu da universal indikatorla və ya lakmus kağızı ilə yoxlamaq olar:



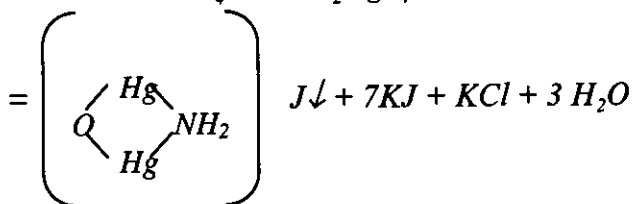
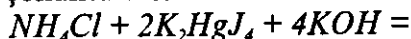
Ammonyakın ayrılmasını həmçinin $Hg_2(NO_3)_2$ duzu məhlulu ilə isladılmış filtr kağızının rənginin qaralması ilə də müşahidə etmək olar:



Ammonium ionun təyin olunma sərhəddi 0,2 mq-dır. Ammoniyakın ayrılması ilə NH_4^+ ionun təyini spesifik hesab olunur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Əşya şüşəsinə hündürlüyü və diametri ~ 1 sm olan şüşə silindr yerləşdirilir, onun içinə isə tərkibində ammonium ionları olan məhlulun 1-2 damcısı və 1-2 damcı 2 M NaOH və ya KOH məhlulu yerləşdirilir (elə etmək lazımdır ki, qələvi silindirin yuxarı hissəsinə dəyməsin). Silindirin içəri tərəfini islanmış indikator kağızı və ya $Hg_2(NO_3)_2$ ilə isladılmış filtr kağızı bərkidilmiş digər əşya şüşəsi ilə örtürlər.

2. Nessler reaktivi qələvi mühitində ammonium ionları ilə narıncı çöküntü verir:



Əgər ammonium ionlarının qatılığı azdırsa, onda çöküntü əmələ gəlmir, lakin məhlulu narıncı rəngə boyanır. Ammoniumun təyin olunma sərhəddi 0,15 mq-dır. Rəngli, az həll olan hidrokidləri əmələ gətirən ionlar, adətən NaOH və ya KOH ilə çökdürülür. $Hg(II)$, $Sb(III)$

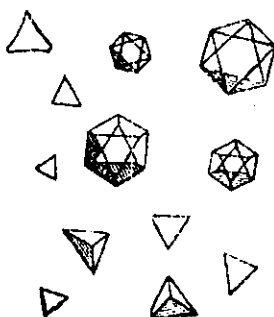
və $Sn(II)$ ionları yodid ionu ilə reaksiyaya girir və reaktivi dağıdır.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Tərkibində ammonium ionu saxlayan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 1-2 damcı Nessler reaktivi əlavə olunur. Narıncı çöküntü əmələ gəlir.

NATRIUM

Sink (nikel) oktaasetat-triuranilat (mikrokristalloskopik reaksiya) pH 7-də natrium ionu ilə qarşılıqlı təsir zamanı tetraedrik və ya oktaedrik kristallar $NaM(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, (burada $M=Zn(II), Ni(II)$) əmələ gətirir (şəkil 1).

Natriumun təyin olunma sərhəddi 0,1 mkq-dır. Natriumun təyininə reagentlə çöküntü verən $Li(I)$, $Hg(I)$, $Ag(I)$, $Sb(III)$ ionları mane olur. PO_4^{3-} və ya AsO_4^{3-} anionları sinkin və nikelin az həllolan fosfatlarını və arsenatlarını əmələ gətirirlər, onlar isə reagenti dağıdır. $K(I)$, NH_4^+ , $Ca(II)$, $Ba(II)$, $Sr(II)$, $Pb(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Hg(II)$, $Al(III)$, $Fe(III)$, $Bi(III)$ ionları 5 q/l-dən çox olduqda reaksiyanı aparmağa mane olur. Onları K_2CO_3 ilə təsir etməklə kənar etmək olar.



Şəkil 1. $NaZn(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$

2. Sink oktaasetat-triuranilat (lüminessent reaksiya). Natrium nonaasetat-triuranilat sinkat(II) birləşməsi güclü yaşıl rəngli fluorosensiyaya malikdir. Natrium 10 mkq olduqda işıqlanma elə reagent əlavə olunan an, natriumun miqdarı az olduqda isə 1-4 dəq.sonra əmələ gəlir. Fluoresensiya UO_2^{2+} ionları ilə bağlıdır, işığın intensivliyi isə birləşmənin aqrekat halından asılıdır. Belə ki, sink oktaasetat-triuranilat sulu məhlulda çox zəif fluoresensiya edir, bərk tərkibdə isə parlaq sarı-yaşıl rəngli işıq verir. Ona görə də natriumla reaksiya əşya şüşəsində aparılsa yaxşıdır nəinki filtr kağızında. Çünki filtr kağızı adsorbsiya etdikcə sink oktaasetat-triuranilat flüorosensiya etməyə başlayır, bu da öz növbəsində natriumun təyininə mane olur.

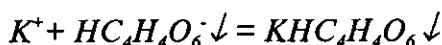
Natriumun təyin olunma sərhəddi 0,03 mkq-dır. Reaksiya kifayət qədər selektivdir. Yalnız litium analoji reaksiya verir. $K(I)$, NH_4^+ , $Ca(II)$, $Ba(II)$, $Sr(II)$, $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Ni(II)$, $Hg(I)$, $Al(III)$ ionları hətta 5 q/l olduqda belə natriumun təyininə mane olmur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Əşya şüşəsinə tərkibində Na^+ olan məhlul damcısı və sink oktaasetat-triuranilat məhlulunun damcısı yerləşdirilir. Ultra-bənövşəyi işıqla işıqlandırıldıqda yaşıl rəngli işıqlanma müşahidə olunur.

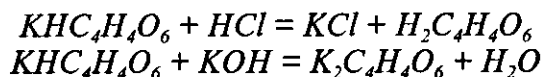
3. Alovun rənglənməsi. Natriumun uçucu duzları ($NaCl$) qaz lampasının alovunu sarı rəngə boyayır. Spektroskopda dalğa uzunluğu 590 nm-ə uyğun gəlir.

KALIUM

1. Natrium hidrotartrat. K^+ ionları ilə pH 4-5 də ağ kristallik çöküntü əmələ gətirir:



Çöküntü isti suda, qələvi və turşularda, çaxır turşusundan güclü turşularda ($pK_a < pK_{a,1}$ çaxır turşusu) həll olur:

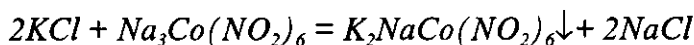


Kaliumun təyin olunma sərhəddi 1,2 mq-dır. Analoji çöküntü əmələ gətirən NH_4^+ ionu təyinatə mane olur. Ağır metallar isə tartrat ionu ilə həll olan kompleks birləşmələr verir.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Tərkibində K^+ ionları olan məhlulun 2-3 damcısına 2-3 damcı $NaHC_4H_4O_6$ məhlulu əlavə olunur və reaksiya çöküntünün əmələ gəlməsi istiqamətində sürətlənsin deyə şüşə çubuqla sınaq şüşəsinin divarları silinir. Ağ kristallik çöküntülər əmələ gəlir.

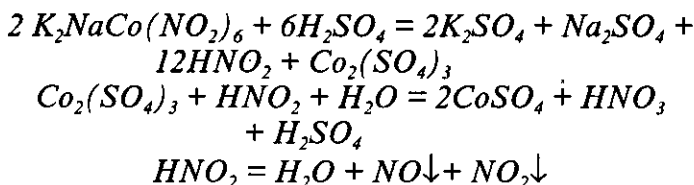
Əgər reagent kimi çaxır turşusundan istifadə olunarsa onda bu qarışıq üzərinə 2-3 damla CH_3COONa məhlulu da əlavə edilir.

2. Natrium heksanitrokobaltiat (III) K^+ ionları ilə pH 4-5 də sarı rəngli çöküntü $K_nNa_mCo(NO_2)_6$, burada $n+m=3$ (əsas birləşmə $K_2NaCo(NO_2)_6$ -dir) əmələ gətirir:

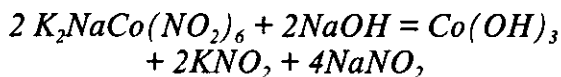


Çöküntü sirkə turşusunda həll olmur, lakin qızdırılma şəraitində qüvvətli turşularda həll olub, azot

turşuları əmələ gəlir. Bu da öz növbəsində asanlıqla ayrılır və eyni bir zamanda $Co(III)$ və $Co(II)$ -ni əmələ gətirir:



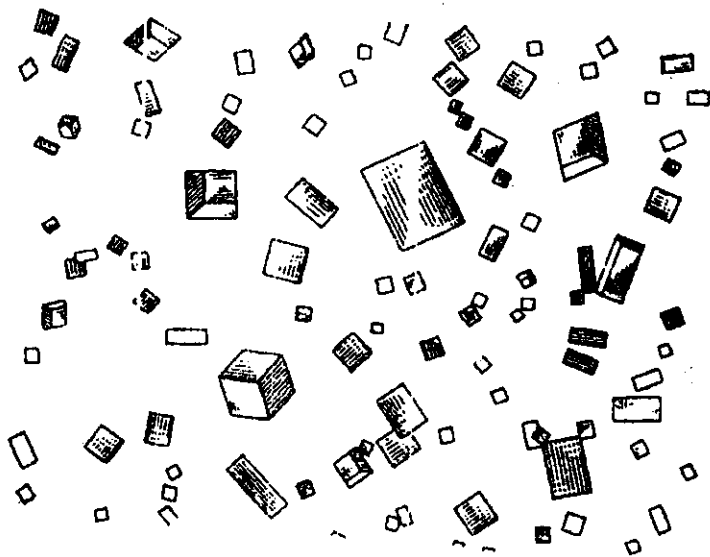
Birləşmə qələvi vasitəsilə parçalanır və nəticədə tünd-qonur rəngli çöküntü ($Co(OH)_3$) əmələ gəlir:



Kaliumun təyin olunma sərhəddi 20 mƙq-dır. Əgər reaksiya damcı metodu ilə aparılırsa təyin olunma sərhəddi 4 mƙq-a qədər aşağı salına bilər. NH_4^+ və Li^+ -ionları mane olur, onlar analoji olaraq sarı çöküntü əmələ gətirirlər. Yodidlər onların nitritlə oksidkəşməsindən J_2 -a qədər oksidləşir, onlarda öz növbəsində reagenti dağıdır. Qələvi torpaq metalları, $Fe(II,III)$, $Al(III)$, $Zn(II)$ və s. çöküntü vermir.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. K^+ ionu olan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə reagent məhlulunun 2-3 damcısı əlavə olunur və su hamamında azca qızdırılır. Sarı rəngli çöküntü əmələ gəlir. Əgər məhlul turşudursa, pH 4-5 olana qədər CH_3COONa əlavə etmək lazımdır.

Qurğuşun və natrium heksanitrokuprat (II) (mikrokristalloskopik reaksiya). $Na_2PbCu(NO_2)_6$ ilə kalium duzlarına təsir etdikdə qara və ya qəhvəyi rəngli kubşəkilli kristallar $K_2PbCu(NO_2)_6$ əmələ gəlir (şəkil 2).



Şəkil 2. $K_2PbCu(NO_2)_6$ kristalları

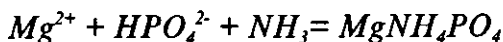
Kaliumun təyin olunma sərhəddi 0,15 mkq-dır. .
 NH_4^+ və Li^+ - ionları mane olur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Əşya şüşəsinə K^+ ionu olan məhlulun 1 damcısı yerləşdirilir. Onun yanına $Na_2PbCu(NO_2)_6$ məhlulunun 1 damcısı əlavə olunur. Şüşə çubuqla damcılar qarışdırılır və biraz saxlanılır. əmələ gələn kristallara mikroskop altında baxılır.

4. Alovun rənglənməsi. Kaliumun uçucu duzları (KCl) qaz lampasının alovunu açıq-bənövşəyi rəngə boyayır. Spektroskopda 769 nm-də tünd qırmızı xətt müşahidə olunur. Bəzən alova göy şüşədən və ya xüsusi «indiyo prizması»ndan baxılır. Belə şəraitdə kaliumu natrium iştirak etdikdə belə görmək olar, çünki göy şüşə və ya indiyo məhlulu natriumun sarı şüalarını udur. Kaliumun təyin olunma sərhəddi 0,0001 mkq-dır.

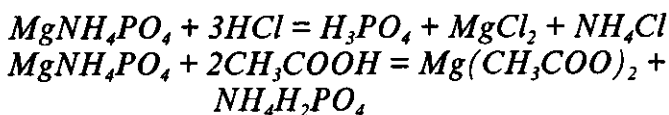
MAQNEZIUM

1. Natrium hidrofosfat magnezium ionları ilə pH 9-da ammoniyak iştirakında ağ kristallik çöküntü $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ əmələ gətirir:



pH>10 olduqda $Mg(OH)_2$ və $Mg_3(PO_4)_2$ əmələ gələ bilər. Analiz olunan turş məhlulun üzərinə pH-9 olana qədər NH_3 əlavə etmək lazımdır. NH_4Cl əmələ gəldiyindən məhlulun pH-ı dəyişməz qalır.

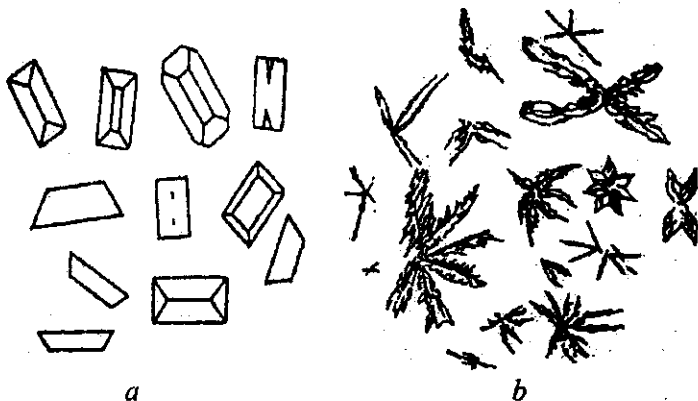
Çöküntü qüvvətli turşularda və sirkə turşusunda həll olur:



Magneziyumun təyin olunma sərhəddi 10 mkq-dır. Az həll olan fosfatlar əmələ gətirən ionlar mane olur, NH_4^+ , $K(I)$ və $Na(I)$ ionları mane olmur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Maqnezium ionu saxlayan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 2-3 damcı 2 M HCl məhlulu, 1 damcı Na_2HPO_4 məhlulu töküb qarışdırılır. Qarışıqca bu qarışığa ammoniyak iyi əmələ gələne qədər (pH-9) 2 M NH_3 əlavə edilir. Ağ kristallik çöküntü əmələ gəlir.

2. Natrium hidrofosfat (mikrokristaloskopik reaksiya). Yavaş kristallaşdırma zamanı (yalnız magnezium duzu əlavə edildikdə) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalları (şəkil 3) sürətli kristallaşdırma zamanı isə (maqnezium duzu daha qatı olduqda və ya məhlulda NH_4^+ ionlarının miqdarı çox olduqda) ulduz və ya ağac şəkilli kristallar əmələ gəlir. (Şəkil 3.)

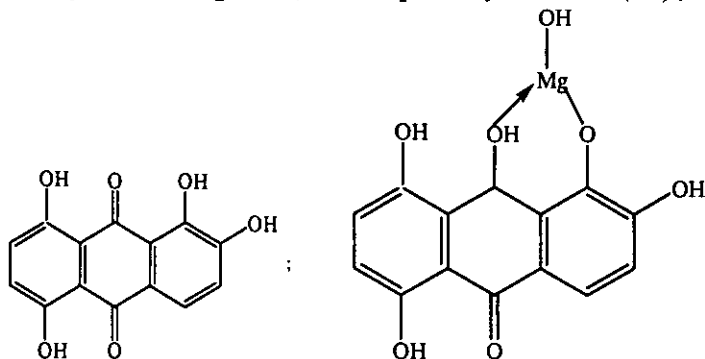


Şəkil 3. Yavaş (a) və sürətli (b) kristallaşmada əmələ gələn $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

Maqneziumun təyin olunma sərhəddi 0,6 mkq-dır.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Əşya şüşəsinə Mg^{2+} ionu saxlayan məhlul damcısı və reagent (Na_2HPO_4 , NH_4Cl , NH_3 qarışığı) məhlulu damcısı yerləşdirilir. Damlalar şüşə çubuq vasitəsilə birləşdirilir və əmələ gələn kristallar mikroskop altında müşahidə olunur.

3. Xinalizarin (1,2,5,8-tetraoksiantraxinon) (I) maqnezium ionları ilə qələvi mühitdə az həll olan göy rəngli birləşmə əmələ gətirir, onun quruluşu belədir (II);



I

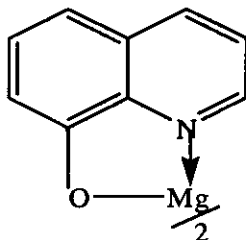
Fərz edirlər ki, xinalizarin boyası adsorbsiya qabiliyyətinə malikdir. Dəyişən tərkibli xelatların əmələ gəlməsi də mümkündür.

Maqneziumun təyin olunma sərhəddi 5 mkq-dır. Təyinat qələvi torpaq metallarının ionları mane olmur; qələvinin miqdarı böyük olduqda alüminium ionları mane olmur.

NH_4^+ ionları mane olur, belə ki, o $Mg(OH)_2$ -nin əmələ gəlməsini ləngidir. Reagent məhlulu qələvi mühitdə bənövşəyi rəngə boyanır, ona görə də yoxlama təcrübəsini aparılması vacibdir.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Mg^{2+} ionu saxlayan məhlulun 1-2 damcısına 1 damcı xinalizarin məhlulu və 2 damcı 30%-li $NaOH$ məhlulu əlavə edilir. Göy rəngli çöküntü əmələ gəlir. Yoxlama təcrübəsini aparmaq üçün 1-2 damcı suya 1 damcı xinalizarin məhlulu, 2 damcı $NaOH$ məhlulu əlavə edilir. Məhlul bənövşəyi rəngə boyanır.

4. 8-oksixinolin (lüminessent reaksiya). 8-oksixinolin Mg^{2+} ionları ilə pH 9-12-də yaşıl rəngli oksixinolinat əmələ gətirir:



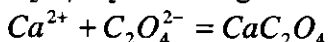
Maqneziumun təyin olunma sərhəddi 0,025 mkq-dır. Maqnezium oksixinolinat ləkəsini NH_3 məhlulu ilə işlədikdə işığın intensivliyi artır. $Al(III)$, $Zn(II)$ ionları mane olur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Filtr kağızına Mg^{2+} ionları saxlayan məhlulun damcısı əlavə olunur. Əmələ

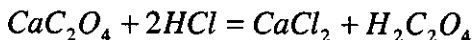
gələn maqnezium oksixinolinat 10%-li NH_3 məhlulunun damcısı ilə işlənir. İsladılmış ləkəyə ultrabənövşəyi şüanın təsiri ilə baxsaq, yaşıl işıqlanma müşahidə edilər.

II QRUP KATIÖNLARI KALSİUM

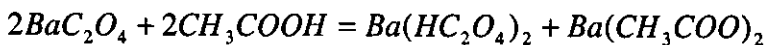
1. Ammonium kalsium oksalat. Ca^{2+} ionları ilə kristallik çöküntü $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ əmələ gətirir:



Çöküntü qüvvətli turşularda həll olur, CH_3COOH -da isə həll olmur.

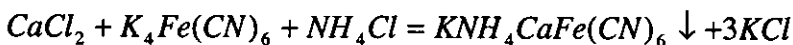


Kalsiumun təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır. $Ba(II)$ və $Sr(II)$ mane olur, onlar $(NH_4)_2C_2O_4$ ilə analoji çöküntü verir. BaC_2O_4 və SrC_2O_4 çöküntülərinin fərqli xüsusiyyəti onların sirkə turşusunda həll olmasıdır:



Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Ca^{2+} ionları olan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə 2-3 damcı reagent məhlulu əlavə olunur. Ağ kristallik çöküntülər əmələ gəlir.

2. Kalium heksasianoferrat(II) kalsium ionları ilə $pH > 7$ olduqda və NH_4Cl iştirakında ağ rəngli, tərkibi $K_n(NH_4)_mCaFe(CN)_6$ olan kistallar, (burada n və m şəraitdən asılı olaraq 0-dan 2-yə kimi ədyişə bilər), əmələ gətirir:



Çöküntü sirkə turşusunda həll olmur. Bu da onu $SrCO_3$ -dən fərqləndirməyə imkan verir. Kalsiumun təyin olunma sərhəddi 50 mkq-dır. $Ba(II)$ və $Mg(II)$ ionları mane olur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Saat şüşəsi üzərində təyin olunan məhlulun 1 damcısı ilə 2-3 damcı reagent məhlulu qarışdırılır, üzərinə 1-2 damcı NH_4Cl məhlulu və etanol damcısı əlavə olunub qarışdırılır. Bulantının və ya kristalların əmələ gəlməsi orada Ca^{2+} ionlarının olduğunu göstərir.

3. Sulfat turşusu (mikrokristalloskopik reaksiya). Durulaşdırılmış məhlullarda Ca^{2+} ionları sulfat turşusu ilə iynəşəkilli $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalları əmələ gətirir (şəkil 4). Kalsiumun təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır. $Pb(II)$, $Ba(II)$ və $Sr(II)$ Ca^{2+} ionlarına nisbətən 10 dəfə çox olduqda mane olurlar.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Əşya şüşəsi üzərində kalsium duzu məhlulunun damcısı ilə H_2SO_4 (1:4) məhlulünün damcısı qarışdırılır. Damcılar şüşə çubuqla birləşdirilir, bir az saxlanılır və əmələ gələn kristallara mikroskop altında baxılır (kristallar damcının kənarlarında əmələ gəlməyə başlayır).

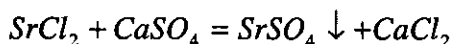


Şəkil 4. Duru (a) və qatı (b) turşu məhlullarında əmələ gələn $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalları

4. **Alovun rənglənməsi.** Kalsiumun uçucu duzları (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) qaz lampasının alovunu kərpici-qırmızı rəngə boyayır. Spektroskopda görünmə sahəsində 554 nm-də yaşıl xətt, 622 nm-də isə qırmızı xətt müşahidə olunur.

STRONSIUM

1. **Əhəng suyu** ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ doymuş sulu məhlulu) stronsium ionları ilə ağ rəngli kristallik çöküntü əmələ gətirir:



Hərçənd CaSO_4 məhlulunda SO_4^{2-} ionlarının qatılığı çox olmadığından ($\sim 4,4 \cdot 10^{-2}\text{M}$), çöküntü çox tez əmələ gəlmir və az olur (məhlul azca bulanır). Məhlulu qızdırmaqla SrSO_4 -in əmələ gəlməsini sürətləndirmək olar. $\text{Ba}(\text{II})$ və $\text{Pb}(\text{II})$ ionları mane olur, çünki onlar soyuq halda o dəqiqə sulfatla ağ çöküntü verir. $\text{Pb}(\text{II})$ mane olmasını PbSO_4 -in qələvidə həll etməklə aradan qaldırmaq olar.

Stronsiumun təyin olunmasını SO_4^{2-} ilə EDTA-nın iştirakında aparmaq olar. SrSO_4 pH 4,5-də 5%-li EDTA-da həll olur, bu halda BaSO_4 həll olmur.

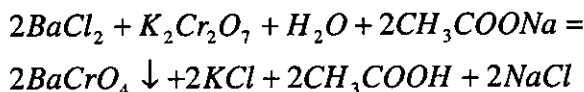
Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Sr^{2+} ionları olan məhlul damcisina eyni həcmdə əhəng suyu əlavə olunur və şüşə çubuqla sınaq şüşəsinin divarlarına sürtməklə su hamamında 10 dəqiqə qızdırılır. Bulantı əmələ gəlir.

2. **Alovun rənglənməsi.** Stronsiumun uçucu duzları (SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) qaz lampasının alovunu qırmızı-kərpici

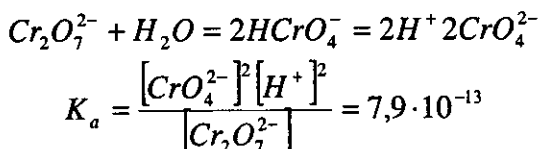
rəngə boyayır. Spektroskopda narıncı xətt 605 nm-də, xəttlər qrupu isə 655-688 nm-də müşahidə olunur.

BARIUM

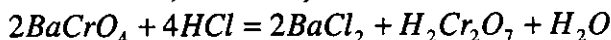
1. **Kalium-bixromat** asetat bufer məhlulunda barium ionları ilə sarı rəngli kristallik çöküntü əmələ gətirir:



$Cr_2O_7^{2-}$ ionları olan məhlulda turşu-əsas tarazlığı olur:



Məhlulda CrO_4^{2-} -in qatılığı pH 2,5-də kifayət qədərdir. Ona görə də $BaCrO_4$ çökür. Çöküntü qüvvətli turşularda həll olur, sirkə turşusunda isə həll olmur:

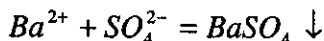


Bariumun təyin olunma sərhəddi 0,15 mq-dır. Rəngli xromatlar əmələ gətirən $Hg(I,II)$, $Ag(I)$, $Pb(II)$, $Bi(III)$ və $Fe(III)$ təyinatına mane olur; $Ca(II)$ və $Sr(II)$ pH<7-də $K_2Cr_2O_7$ ilə çöküntü əmələ gətirmir və bariumun təyinatına mane olmur. Bu reaksiyadan bariumu stronsium və kalsiumdan fərqləndirmək üçün də istifadə edirlər.

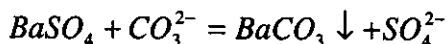
Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Ba^{2+} ionları olan məhlulun 1-2 damcısına eyni 3-4 damcı

CH_3COONa məhlulu və 1-2 damcı $K_2Cr_2O_7$ məhlulu əlavə olunur. Sınaq şüşəsi su hamamında qızdırılır. Sarı rəngli çöküntü $BaCrO_4$ əmələ gəlir.

2. Sulfat turşusu və onun duzları Ba^{2+} ionları ilə ağ kristallik çöküntü $BaSO_4$ əmələ gətirir:



Çöküntü qüvvətli turşularda həll olmur. Onun həll olması qatı H_2SO_4 -də artır, çünki burada HSO_4^- əmələ gəlir. $BaSO_4$ -ı həll etmək üçün onu əvvəlcə $BaCO_3$ -ə çevirirlər:



$BaSO_4$ $BaCO_3$ -a o zaman çevrilir ki, aşağıdakı şərtlər gözlənilsin:

$$\frac{K_{s(BaSO_4)}}{[SO_4^{2-}]} > \frac{K_{s(BaCO_3)}}{[CO_3^{2-}]} \quad \text{və ya}$$

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{K_{s(BaCO_3)}}{K_{s(BaSO_4)}} > \frac{5,1 \cdot 10^{-19}}{1,1 \cdot 10^{-10}} > 50$$

$BaSO_4$ -ın $BaCO_3$ -a çevrilmə reaksiyasını sona qədər aparmaq üçün $BaSO_4$ dəfələrlə Na_2CO_3 -in doymuş məhlulu ilə yuyulur və hər dəfə çöküntülü maye süzülür.

Bariumun təyin olunma sərhəddi 0,08 mq/dır. Az həll olan sulfatlar əmələ gətirən $Pb(II)$, $Sr(II)$, $Ca(II)$ ionları mane olur; çöküntünü $NaOH$ -la işləməklə $PbSO_4$ -ı $BaSO_4$ -dan ayırmaq olar. Bu zaman $PbSO_4$ $Pb(OH)_4^{2-}$ ionlarının əmələ gəlməsi hesabına həll olur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Ba^{2+} ionları saxlayan 1-2 damcı məhlul üzərinə 1-2 damcı 2 M H_2SO_4

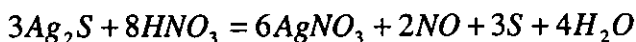
və ya qələvi metalların sulfatı əlavə edilir. Ağ kristallik çöküntü əmələ gəlir.

3. Alovun rənglənməsi. Bariumun uçucu duzları ($BaCl_2, Ba(NO_3)_2$) qaz lampasının alovunu sarımtıl-yaşıl rəngə boyayır. Spektroskopda yaşıl xəttlər qrupu 510-580 nm-də müşahidə olunur.

III QRUP KATIÖNLARI GÜMÜŞ

1. Hidrogen sulfid və ammonium sulfid. H_2S və ya $(NH_4)_2S$ -lə tərkibində Ag^+ ionları olan məhlulə təsir etdikdə qara rəngli çöküntü Ag_2S əmələ gəlir.

Ag_2S qələvi metal sulfidləri və yarımsulfidlərdə, HNO_3 istisna olmaqla yerdə qalan mineral turşularda həll olmur:



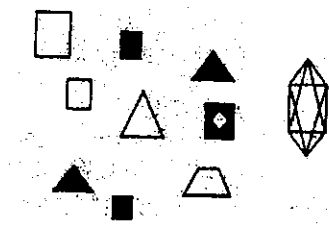
$AgSH, Ag(SH_2)^-, Ag_2S(SH)_2^{2-}$ kompleks birləşmələri əmələ gətirdiyindən, Ag_2S -in mineral turşularda həll olması artır. Gümüşün təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır. Qüvvətli turşu məhlullarında $Cu(II), Hg(II), Bi(III), Sn(II,IV)$ ionları mane olur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Ag^+ ionları olan məhlulun 1-2 damcısına 1-2 damcı 30%-li CH_3COOH məhlulu və 1-2 damcı $(NH_4)_2S$ məhlulu əlavə olunur. Qara rəngli çöküntü Ag_2S əmələ gəlir.

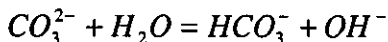
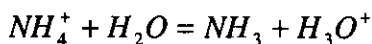
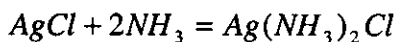
2. Qələvi metalların xloridləri, bromidləri və yodidləri Ag^+ ionları ilə sıyığa bənzər $AgCl, AgBr$ və AgJ ağ, sarımtıl və sarı rəngli çöküntülər əmələ gətirir. Cl^-, Br^-, J^- ionlarının qatılığı artdıqca gümüş hallo-

genidlərin həll olması AgX_2^- və AgX_4^{3-} , həmçinin az miqdarda AgX_3^{2-} əmələ gəlməsi hesabına artır.

Gümüş xlorid yalnız ammoniyakda deyil, həmçinin ammonium karbonatda da həll olur, sonuncu turşu-əsas reaksiyası nəticəsində kifayət miqdarda NH_3 saxlayır.



Şəkil 5. $Ag(NH_3)_2Cl$ kristallar



AgJ ammoniyakda həll olmur, $AgBr$ isə qismən həll olur. Gümüşün bütün hallogenidləri KCN və ya $Na_2S_2O_3$ asanlıqla həll olurlar, bu zaman əmələ gələn gümüşün sianid və ya tiosulfat kompleksləri ammoniyaklı komplekslərdən daha davamlı olur.

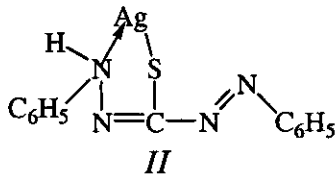
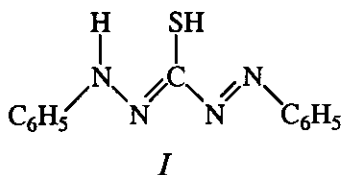
Ammonyaklı məhluldan yavaş kristallaşma zamanı altıbucaq, üçbucaq və ulduzşəkilli $Ag(NH_3)_2Cl$ kristalları çökür (şəkil 5). Gümüşün təyin olunan sərhəddi mikrokristalloskopik reaksiyada 5 mkq, reaksiyanı sınaq şüşəsində apardıqda 10 mkq-dır. $Pb(II)$ və $Hg(I)$ ionları mane olur.

Reaksiyanı yerinə yetirilməsi. 1. Sınaq şüşəsində 3-4 damcı Ag^+ məhluluna 2-3 damcı 2 M HNO_3 və 3-4 damla 2 M HCl əlavə edirlər. Ağ rəngli çöküntü əmələ gəlir. Onu

sentrafuqalaşdırır, yuyur və 4-5 damcı qatı NH_3 məhlulu ilə işləyirlər. Sonra yenidən sentrafuqalaşdırıb sentrafuqatın üzərinə ya pH 1-2-yə qədər HNO_3 (1:1) (ağ çöküntü əmələ gəlir), ya da KJ məhlulu (sarı rəngli AgJ çöküntüsü əmələ gəlir) əlavə edirlər.

2) 2-3 damcı HNO_3 -lə turşulaşdırılmış təyin olunan məhlul üzərinə 2-3 damcı 2 M HCl əlavə edirlər. Ağ amorf çöküntü əmələ gəlir. Onu sentrafuqalaşdırır, su ilə yuyulur və 2-3 damcı qatı NH_3 məhlulu ilə işlənir. Alınmış məhlul damcısını əşya şüşəsi üzərində qarışdırırlar. Bir müddətdən sonra həlledici buxarlanır və $Ag(NH_3)_2Cl$ kristalları alınır.

3. Ditizon (difeniltiokarbazon) (I) gümüşlə (I) $CHCl_3$ və CCl_4 -də ekstraksiya olunan sarı rəngli kompleks birləşmə (II) əmələ gətirir:

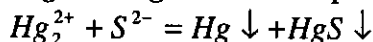


Gümüşün təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır. $Hg(II)$ və $Cu(II)$ mane olur. EDTA-dan istifadə etməklə $Cu(II)$ ionunun mane olmasını aradan qaldırmaq olar.

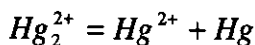
Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Təyin olunan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 2-3 damcı 2 M H_2SO_4 əlavə olunur və ditizonun CCl_4 -də 0,002%-li məhlulu ilə ekstraksiya edilir. Gümüş olarsa üzvi təbəqə sarı rəngə boyanacaq.

CİVƏ (I)

1. Hidrogen sulfid və ammonium sulfid. Cívə(I) ionları saxlayan məhlulə sulfid ionu olan məhlul əlavə etdikdə HgS və Hg -dən ibarət qara çöküntü əmələ gəlir:



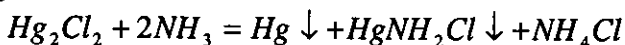
Cívə +1 oksidləşmə dərəcəsinə Hg_2^{2+} şəklində olur. $E_{2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}}^0$ və $E_{Hg^{2+}/2Hg}^0$ potensiallarının qiymətləri yaxın olduğundan tarazlıq yaranır:



Hg_2^{2+} ionunun disproporsionallaşması mümkündür, çünki $Hg(II)$ ionu bir çox liqandlarla az həll olan və az dissosiasiya edən birləşmələr əmələ gətirir. Cívənin təyin olunma sərhəddi 5 mkq-dır.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. 3-4 damcı $Hg(NO_3)_2$ məhlulu üzərinə 2-3 damcı $(NH_4)_2S$ məhlulu əlavə edilir. Qara çöküntü əmələ gəlir.

2. Ammonyak. Ammonyakın cívə 1-xloridə təsiri nəticəsində Hg və $HgNH_2Cl$ -dan ibarət qara çöküntü əmələ gəlir:



Cívənin təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır.

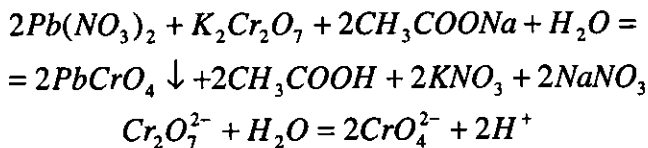
Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. $Hg_2(NO_3)_2$ məhlulünün 3-4 damcısı üzərinə 3-4 damcı 2 M HCl əlavə edilir. Çöküntünü sentrafuqalaşdırdıqdan sonra 3-4 damcı 25%-li NH_3 məhlulu ilə yuyulur. Çöküntü o dəqiqə qaralar, çünki Hg və $HgNH_2Cl$ qarışığı əmələ gəlir.

3. Xlorid turşusu (lüminessent reaksiya). Cıvəni təyin etmək üçün Hg_2Cl_2 kalomel əmələ gəlməsi reaksiyasından istifadə etmək olar, o ultrabənövşəyi işıqda narıncı-qırmızı rəngdə lüminessensiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Cıvənin təyin olunma sərhəddi 0,5 mkq-dır. $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Ag(I)$, $Sn(II)$, $Bi(III)$ -un 200 dəfə artığı mane olmur. $Hg(II)$, metallik cıvə və azot 4-oksidi iştirakında kalomel işıqlanma intensivliyi əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşür.

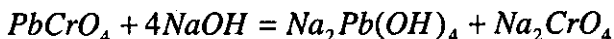
Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Əşya şüşəsinə $Hg(I)$ ionu saxlayan məhlul damcısı və 2 M HCl damcısı yerləşdirilir. Ultrabənövşəyi şüaların təsirindən kalomelin narıncı-qırmızı işıqlanması müşahidə olunur.

QURĞUŞUN

1. Kalium-bixromat və ya kalium xromat. Kalium-bixromat və ya kalium xromatı qurğuşun duzunun neytral və ya sirkə turşusu məhluluna əlavə etsək, sarı rəngli $PbCrO_4$ çöküntüsü əmələ gəlir:



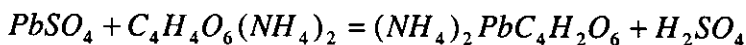
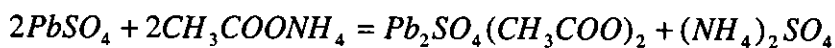
$PbCrO_4$ çöküntüsü durulaşdırılmış HNO_3 və ya HCl -da az həll olur; ammoniyakda, sirkə turşusunda, asetat və ammonium tartratda isə praktiki olaraq həll olmur. $NaOH$ -da və qatı HNO_3 -də həll olur. Məsələn:



Bu reaksiya $NaOH$ -da həll olmayan $BaCrO_4$ -1 $PbCrO_4$ -dan ayırmağa imkan verir.

Qurğuşunun təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır. Xromat ionları ilə rəngli çöküntülər verən $Ba(II)$, $Sr(II)$, $Bi(II)$, $Hg(II)$, $Ag(I)$ mane olur. Bu kationlar olduqda qurğuşunu sulfat şəklində ayırırlar (bu zaman həmçinin $BaSO_4$ və $SrSO_4$ da çökür).

Sulfat çöküntüləri asetatda və ya ammonium tartratda qızdırmaqla həll edirlər, qurğuşun isə kompleks birləşmə şəklində məhlula keçir:



Alınmış məhlula CH_3COOH və $K_2Cr_2O_7$ əlavə etdikdə sarı rəngli $PbCrO_4$ çöküntüsü alınır.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. 1) Qurğuşun ionu saxlayan məhlulun 2-3 damcısı 2-3 damcı 2 M CH_3COOH , 2-3 damcı CH_3COONa və 2-3 damcı $K_2Cr_2O_7$ əlavə edilir. Sarı çöküntü əmələ gəlir. Çöküntünü sentrafuqalaşdırılır və məhluldan ayrılaraq üzərinə 2-3 damcı 2 M $NaOH$ əlavə edilir. Çöküntü həll olur.

2) Kənar ionlar iştirak etdikdə təyin olunan məhlulun 3-4 damcısı üzərinə 3-4 damcı 2 M H_2SO_4 məhlulu əlavə edilib su hamamında qızdırılır. əmələ gələn çöküntü, sentrafuqalaşdırılır, məhluldan ayrılır, su ilə yuyulur və qızdırılma şəraitində 3-4 damcısı 30%-li ammonium asetatla işlənir. Sentrafuqalaşdırılır, sentrafuqata 2-3 damcı 2 M

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. CH_3COONa və $K_2Cr_2O_7$ əlavə olunur. Sarı çöküntü əmələ gəlir.

2. Kalium-yodid. Qurğuşun ionları yodid ionları ilə sarı rəngli çöküntü PbJ_2 əmələ gətirir, o isə öz növbəsində qızdırıldıqda tez həll olur, soyutduqda isə yenidən çöküntüyə çevrilir. Bu ən gözəl analitik reaksiyalardan biridir. Qurğuşunun təyin olunma sərhəddi 100 mq-q-dır.

KJ artığında $PbJ(H_2O)_3^+$, $PbJ_2(H_2O)_2^+$ və $PbJ_3(H_2O)^+$, PbJ_4^{2-} əmələ gəlməsi hesabına çöküntü həll olur. Oxşar komplekslər hidrogen-halogenidlərin artığının $PbCl_2$ və $PbBr_2$ ilə təsirindən əmələ gəlir, lakin flüorlu məhlullarda yalnız $PbF(H_2O)_3^+$ əmələ gəlir. PbJ_2 $PbCl_2$ -ə nisbətən nəzərə çarpacaq dərəcədə həll olduğundan KJ -lə $PbCl_2$ -in doymuş məhluluna təsir etdikdə PbJ_2 -in sarı rəngli çöküntüsü əmələ gəlir.

Reaksiya selektiv deyil:
 $Ag(I)$, $Hg(I)$, $Cu(II)$, $Fe(III)$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- KJ -lə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Buna görə də qurğuşunu təyin etmək üçün $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 çöküntüləri ayrılır. Bu çöküntüləri isti su ilə yuduqda yalnız $PbCl_2$ həll olur. Alınmış məhlul soyudulur üzərinə KJ əlavə olunur və sarı çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. 1) Sınaq şüşəsinə Pb^{2+} ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısı, 2 damcı 2 M CH_3COOH məhlulu və 2-3 damcı KJ məhlulu tökülür. Sarı çöküntü əmələ gəlir. Məhlul qaynayana qədər qızdırılır və soyudulur. Qızılı-sarı rəngdə parlaq yarpağabənzər çöküntü alınır.

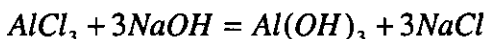
1) Əşya şüşəsi üzərinə təyin olunan məhlulun damcısı, 2 M CH_3COOH məhlulu damcısı və 0,1 M KJ məhlulu damcısı yerləşdirilir. Üçbucaq və ya altıbucaq formasında sarı kristallar alınır. (Şəkil.6)



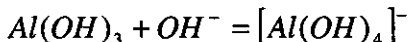
Şəkil 6. PbJ_2 kristalları

IV QRUP KATIÖNLƏR ALÜMİNİUM

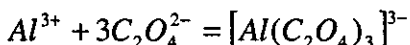
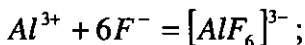
1. **Kalium, natrium və ammonium hidrosidləri.**
pH4-7,8 intervalında Al^{3+} ionu ağ rəngli hidrosid şəklində çökür:



$Al(OH)_3$ amfoter hidrosiddir, o pH 5-də tam çökür, pH 10-da isə həll olaraq hidrosikomplekslər əmələ gətirir:



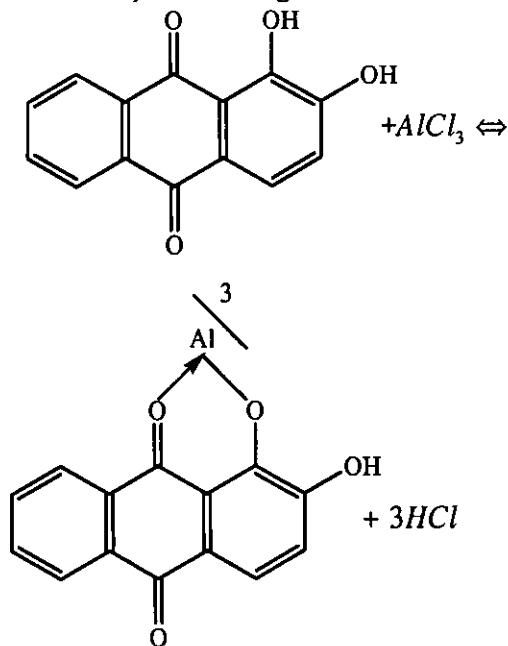
Məhlulda flüorid, oksalat, tartrat ionları olduqda $Al(OH)_3$ çöküntüsü alınmır, çünki Al^{3+} bu ionlarla davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir:



Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Sınaq şüşəsinə 3-4 damcı Al^{3+} ionları olan məhlul üzərinə tədricən 2 M qələvi

məhlulu əlavə etdikdə $Al(OH)_3$ çöküntüsü alınır, çöküntü qələvinin artığında həll olur. Əgər bu məhlul üzərinə NH_4Cl əlavə edib qızdırsaq onda yenidən $Al(OH)_3$ çöküntüsü alınır.

2. **Alizarin** Al^{3+} -la qələvi mühitdə açıq-qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Dəmir, xrom, manqan ionları alizarinlə kompleks birləşmə əmələ gətirdikləri üçün alüminiumun təyininə mane olurlar. Bu ionların maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün kalium heksasianoferratdan istifadə edirlər; kationlar axırncı ilə çöküntü əmələ gətirir və alüminiumun təyininə mane olmur.

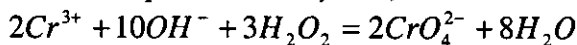
Reaksiyanı aparmaq üçün 1) Süzgəc kağızı üzərinə bir neçə damcı $K_4[Fe(CN)_6]$ məhlulu, Al^{3+} ionu məhlulu və reaktiv məhlulu əlavə edib qaz halında ammonyaqla işləyirlər (qatı ammonyaq məhlulunun buxarı ilə süzgəc

kağızını doydururlar). CH_3COOH məhlulu ilə işlədikdə bənövşəyi rəng sarı-qırmızı rəngə çevrilir.

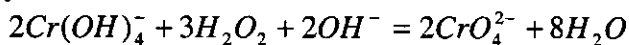
2) Sınaq şüşəsinə 2-3 damcı Al^{3+} ionun turş məhlulunu, 2-3 damcı alizarin məhlulunu, qatı natrium asetat duzunu əlavə edib qızdırırlar. Qırmızı rəngli çöküntü alınır.

XROM

1. Hidrogen peroksid – qələvi mühitində Cr^{3+} ionunu xromata qədər oksidləşdirir;

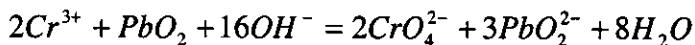
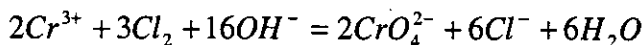


yaxud



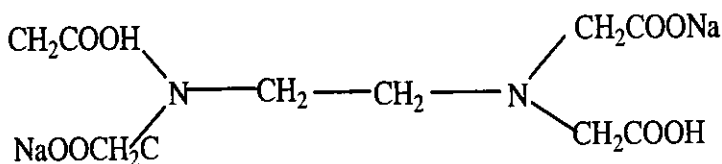
Bu zaman məhlulun göy rəngi yaşıl-sarı rəngə boyanır.

Qələvi mühitində Cr^{3+} -un CrO_4^{2-} -a qədər oksidləşməsi xlorlu, bromlu suyun yaxud PbO_2 -in iştirakı ilə gedir:

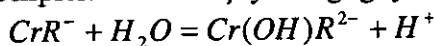


Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı Cr^{3+} duzu məhlulu, 5-6 damcı 3%-li H_2O_2 (bromlu su, PbO_2) və 3-5 damcı 2M KOH məhlulu töküb qaynayana qədər qızdırmaq lazımdır. Bu zaman sarı rəngli məhlul alınır.

2. Etilendiamintetraasetat turşusu /EDTA/ yaxud onun natrium duzu Cr^{3+} duzu məhlulu ilə pH 4-5-də bənövşəyi rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. EDTA-nın natrium duzu trilon B, komplekson III adı ilə tanınır:



Məhlulu qızdırdıqda reaksiyanın sürəti artır. pH 7-9-da kompleksin bənövşəyi rəngi göy rəngə çevrilir.



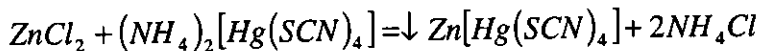
bənövşəyi göy

Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ionları EDTA ilə rəngli birləşmə əmələ gətirdiklərindən təyinatə mane olurlar.

Reaksiyanı aparmaq üçün 3 damcı Cr^{3+} duzu olan məhlula 12-15 damcı 5%-li EDTA məhlulu töküb məhlulun pH-nı yoxlayırlar (məhlulun pH-ı 4-5 olmalıdır) və məhlulu su hamamında qızdırırlar. Bu zaman bənövşəyi rəng alınır.

SİNK

1. Zn^{2+} ionu ammonium tetrarodanomerkuriatla zəif turş mühitdə ağ kristallik çöküntü əmələ gətirir:



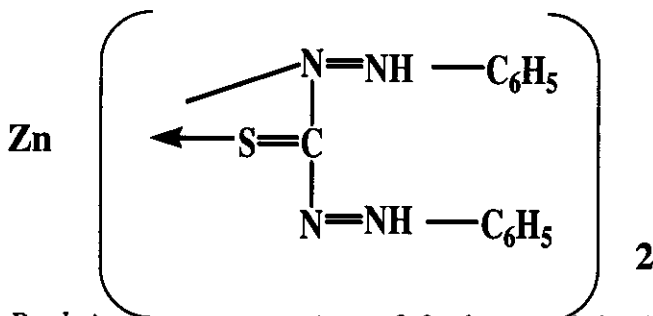
Çöküntü qüvvətli turşularda həll olur və qələvilərin təsiri ilə sarı rəngli HgO əmələ gəlir. Zn^{2+} -in təyin olunma sərhəddi -30 mkq-dır. Cu^{2+} , Co^{2+} -in böyük qatılığında reaktivlə göy-yaşıl rəngli çöküntü əmələ gəlir. Buna görə də məhlulda $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ -nın qatılığı - 0,02% -dən,

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -in qatılığı isə 0,1%-dən çox olmamalıdır. Təyinatda Fe^{3+} , Ni^{2+} ionları da mane olurlar. Fe^{3+} maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün flüorid, oksalat, fosfat ionlarından istifadə edilir. Təyinatda həmçinin Cd^{2+} , Sn^{2+} ionları da mane olur.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı Zn^{2+} duzu və 2-3 damcı reaktiv məhlulu tökülür. Sınaq şüşəsinin divarları şüşə çubuqla sürtülür. Mavi rəngli çöküntü alınır.

2. Ditizon Zn^{2+} -in neytral məhlulu ilə qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Ditizonu əsasən CCl_4 və $CHCl_3$ -də həll edirlər, lakin qələvi mühitdə Zn^{2+} ionu məhlulu ilə əmələ gələn kompleks birləşmə başqa kationlardan fərqli olaraq təkə üzvi fazanı yox su fazanı da qırmızı rəngə boyayır. Zn^{2+} son təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır. Təyinatda Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} mane olur. Bu kationların maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün onları tiosulfat və ya sianidlə pərdələyirlər. Onları sulfidlər şəklində çökdürüb ayırmaq da olar.

Kompleksin quruluşu belədir:

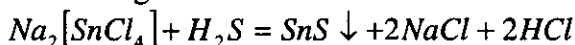


Reaksiyanı aparmaq üçün 2-3 damcı sink duzu məhluluna 3-5 damcı $NaOH$ məhlulu əlavə edirlər. Alınmış məhlulun bir damcısını kapilyarla süzgəc kağızı

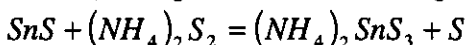
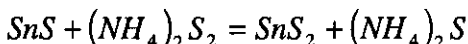
üzərinə köçürdürlər. Alınmış ləkə ətrafına ditizonun CCl_4 -dəki məhlulu əlavə edilir. Bu zaman qırmızı rəngli xarakterik həlqə əmələ gəlir. Sonra bu həlqəni «kor» təcrübə ilə müqayisə edirlər.

QALAY(II)

1. H_2S 2 M HCl mühitində $Sn(II)$ ilə şabalıd rəngli çöküntü əmələ gətirir:

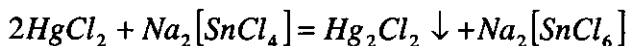


$Sn(II)$ -un son təyin olunma sərhəddi 1,5 mkq-dır. SnS qatı HCl -həll olur, eyni zamanda ammonium polisulfidə həll olur. Ammonium polisulfid - $(NH_4)_2S_2$ hidrogen peroksid kimi oksidləşdirici xassəyə malikdir. O, əvvəlcə SnS -i SnS_2 -yə qədər oksidləşdirir, sonra isə onu həll edir və nəticədə tiouzlər alınır:



Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı $Sn(II)$ olan məhlul, onun üzərinə 2-3 damcı 2M HCl məhlulu tökür və məhluldan H_2S qazı buraxırlar. Bu zaman şabalıdı rəngli çöküntü alınır. Çöküntünü ayırdıqdan sonra üzərinə $(NH_4)_2S_2$ əlavə edərək onun həll olmasını müşahidə edirlər. Bu məhlulun üzərinə turş mühit alınana qədər 2M HCl məhlulu tökdükdə qızılı-sarı rəngli SnS_2 çöküntüsü alınır.

2. Civə-2-xlorid - $HgCl_2$ xlorid turşusu mühitində $Sn(II)$ məhlulu ilə reaksiyaya girdikdə $Hg(II)$ -də $Hg(I)$ -ə qədər reduksiya olunur və bu zaman ağ rəngli kalomel Hg_2Cl_2 çöküntüsü alınır:

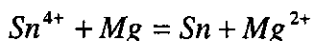
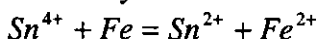


Sn(II) ionunun iştirakı ilə ağ rəngli çöküntü tədricən qaralır, çünki Sn(II) duzunun artığı Hg(I)-i sərbəst Hg-yə qədər reduksiya edir. Sn(II)-in son təyin olunma sərhəddi 12,5 mkq-dır.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 3-4 damcı SnCl_2 -in xlorid turşusundakı məhlulunu töküüb, onun üzərinə 1-2 damcı HgCl_2 məhlulu əlavə edilir. Ağ rəngli çöküntü alınır ki, o da tədricən qaralır.

QALAY(IV)

1. Sn(IV)-ün Sn(II)-yə kimi metallarla reduksiyası. Metallik dəmir qatı HCl mühitində Sn(IV)-i yalnız Sn(II) kimi reduksiya edir. Mg və Al zəif turş mühitdə Sn(IV)-i metallik qalaya qədər reduksiya edir:



Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə Sn(IV) duzu məhlulu, 1-2 damcı HCl və dəmir tozu töküüb məhlulu qabarcıqlar çıxana kimi qızdırırlar. Sonra məhlulu süzüb başqa bir sınaq şüşəsinə töküüb üzərinə HgCl_2 məhlulu əlavə etdikdə ağ rəngli Hg_2Cl_2 çöküntüsü alınır.

2. Dimetilqlioksim Sn(II) və ya Sn(IV)-lə Fe(II) iştirakında qırmızı rəngli, butanolla ekstraksiya olunan Sn(II) – Fe(II) – dimetilqlioksim qarışıq kompleksini əmələ gətirir.

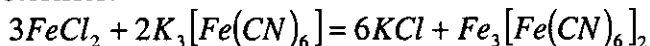
Sn(IV)-in son təyin olunma sərhədi -10 mkq-dır. Təyinat qələvi, qələvi-torpaq elementləri, Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ionları mane olurlar. Məhlulda Co^{2+} -in miqdarı Fe^{2+} -in miqdarından çox olduqda reaksiyaya mane olur, çünki Co^{2+} özü

qələvi mühitdə dimetilqlioksimlə kompleks birləşmə əmələ gətirir. Fe^{2+} -in miqdarı Co^{2+} -in miqdarından artıq olarsa, onda Sn(IV) təyin etmək mümkün olur.

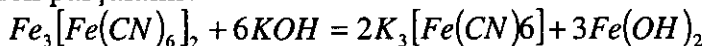
Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 5-10 damcı Sn(IV) HCl-dakı məhlulu və dəmir tozu tökülür və məhlul hidrogen qabarcıqları çıxana kimi qızdırılır. Sn(IV) Sn(II)-yə çevrilir və Fe(II) ionları məhlula keçir. Məhlul başqa sınaq şüşəsinə keçirilir, onun üzərinə 5-10 damcı 2M qələvi məhlulu əlavə edirlər. Alınmış məhlulu 10-15 damcı n-butil spirti ilə ekstraksiya edirlər. Bu zaman üzvi faza qırmızı rəngə boyanır.

V QRUP KATIÖNLARI DƏMİR(II)

1. Kalium heksasianoferrat $K_3[Fe(CN)_6]$ -qırmızı qan duzu Fe(II) ilə göy rəngli çöküntü əmələ gətirir ki, bu çöküntüyə «trunbul göyü» deyirlər. Çöküntünün tərkibi $MFe[Fe(CN)_6]$ -ya uyğun gəlir ki, burada $M - K^+, Na^+$ -dir. Lakin reaksiya tənliyini çox hallarda konkret olaraq belə göstərirlər:



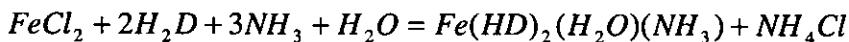
Çöküntü turşularda həll olmur, lakin qələvilərin təsirindən parçalanır:



Fe(II)-nin son təyin olunma sərhədi -0,02 mkq-dır. Bu Fe(II) üçün spesifik reaksiya sayılır.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı Fe(II)-ini turş məhlulunu töküb üzərinə 1-2 damcı qırmızı qan duzu əlavə edirlər. Həmin dəqiqə göy rəngli çöküntü alınır.

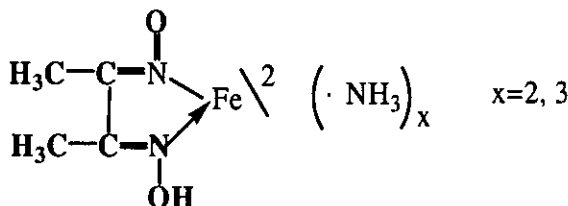
2. Dimetilqliksim ammonyak mühitində *Fe(II)*-lə davamlı, qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Reaksiya tənliyini ümumi halda belə yazmaq olar:



Burada H_2D -dimetilqliksimdir.

Reaksiyanı çaxır turşusunun iştirakı ilə aparmaq lazımdır: çaxır turşusu $Fe(OH)_3$ çöküntüsünün əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçündür. Ni^{2+} maneçiliyinin qarşısını almaq üçün məhlulə KCN məhlulu tökürlər ki, o, Ni^{2+} ilə davamlı, rəngsiz $[Ni(CN)_4]^{2-}$ kompleksini əmələ gətirir.

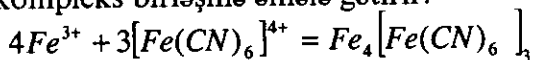
Fe(II)-nin son təyin olunma sərhəddi 8 mkq-dır. Kompleks aşağıdakı quruluşa malikdir:



Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı *Fe(II)* olan məhlul, 1-2 damcı 20%-li çaxır turşusu məhlulu, 1 damcı dimetilqliksim məhlulu götürülür və üzərinə damcı-damcı qələvi mühit yaranana qədər ammonyak məhlulu tökürlər. Məhlul qırmızı rəngə boyanır.

DƏMİR(III)

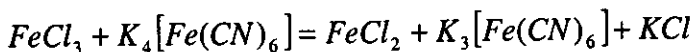
1. Kalium ferrosianid $K_4[Fe(CN)_6]$ - $Fe(III)$ ionu ilə tutqun göy rəngli çöküntü - "berlin mavisi" adlanan rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir.



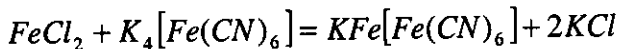
Fe^{2+} / Fe^{3+} sisteminin normal oksidləşmə-reduksiya potensialı, $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ -sisteminin normal oksidləşmə-reduksiya potensialından çox olduğu üçün

$$E_{Fe^{2+} / Fe^{3+}}^0 = 0,76B > E_{[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}}^0 = 0,36B$$

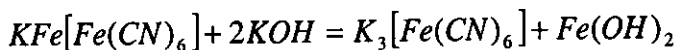
Əvvəlcə oksidləşmə reduksiya reaksiyası gedir:



Sonra bu iki reaksiya məhsulu öz aralarında reaksiyaya girərək "berlin mavisini" əmələ gətirir:



"Berlin mavisi" "turnbul göyündən" fərqli olaraq qüvvətli turşularda və reaktivin artığında həll olur. Qələvilərdə isə bu birləşmə parçalanır:

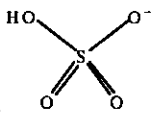


$Fe(III)$ -ün kiçik qatılığında çöküntü alınmır, lakin məhlul göy rəngə boyanır.

$Fe(III)$ -ün son təyin olunma sərhəddi 0,2 mkq-dır. Təyinatda reaktivlə rəngli birləşmə verən kationlar və həmçinin flüorid və oksalat ionları mane olurlar.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 1-2 damcı $Fe(III)$ məhlulun pH-ı 1-3 olmalıdır və onun üzərinə 1-2 damcı reaktiv məhlulu əlavə edilir. Məhlul tutqun göy rəngə boyanır.

2. $KSCN$ və ya NH_4SCN zəif turş mühitdə $Fe(III)$ ionu ilə qan-qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Kompleksin tərkibi $Fe(SCN)_n^{(3-n)}$ ($n=1\sim6$) formuluna uyğun gəlir. $Fe(SCN)_3$ və $HFe(SCN)_4$ - neytral kompleksləri efir və izoamil spirti ilə

ekstraksiya  olunurlar.

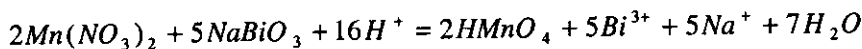
$Fe(III)$ -ün son təyin olunma sərhəddi 0,5 mkq-dır. Fosfat, arsenat, oksalat, sitrat, tartrat, flüorid ionları $Fe(III)$ -lə davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirdikləri üçün təyinatə mane olurlar.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 1-2 damcı $Fe(III)$ ionu olan məhlul və üzərinə 1-2 damcı rodanid məhlulu əlavə edirlər. Məhlul qırmızı rəngə boyanır. Kompleksi efir və ya izoamil spirti ilə ekstraksiya etdikdə üzvi faza qırmızı rəngə boyanır.

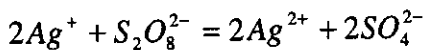
3. **Sulfosalisilat turşusu** $SO_3H \cdot C_6H_3OHCOOH$ pH 2-11,5 intervalında $Fe(III)$ -lə /pH 2-2,5-də $[Fe(Sal)]^+$ - qırmızı/ pH 4-8-də $[Fe(Sal)_2]^-$ - qonur və pH 8-11,5-də sarı rəngli $[Fe(Sal)_3]^{3-}$ ~ tərkibli kompleks birləşmələr əmələ gətirir.

MANQAN(II)

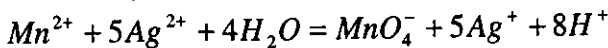
I. Natrium bismutat, qurğuşun 4-oksidi və ammonium persulfat nitrat turşusu mühitində qızdırıldıqda *Mn(II)*-i permanınat turşusuna qədər oksidləşdirir:



Ammonium persulfatın köməyi ilə oksidləşmə Ag^+ -ionu katalizatorunun iştirakı ilə gedir. Əvvəlcə Ag^+ - Ag^{2+} -yə kimi persulfatın köməyi ilə oksidləşir:



Ag^{2+} - Mn^{2+} -ni MnO_4^- -ə kimi oksidləşdirir, özü isə Ag^+ -ə kimi reduksiya olunur:



$NaBiO_3$ -lə oksidləşmə qızdırmadan da gedir.

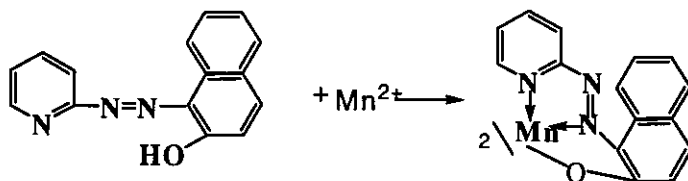
Mn(II)-in təyininə reduksiyaediciyə, o cümlədən xlorid ionu mane olur.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 1-2 damcı *Mn(II)*-duzu məhlulu, bir damcı qatı HNO_3 məhlulu, 3-4 damcı distillə suyu və az miqdarda quru $NaBiO_3$ tökürlər. Məhlul bənövşəyi rəngə boyanır.

2. Sınaq şüşəsinə 5-6 damcı $(NH_4)_2S_2O_8$ məhlulu, bir damcı 2M H_2SO_4 , 1-2 damcı qatı H_3PO_4 məhlulu (H_3PO_4 - MnO_4^- -ü stabilləşdirir və onun parçalanmasının qarşısını alır) və 1-2 damcı $AgNO_3$ məhlulu töküüb məhlulu qızdırırlar.

İsti məhlula az miqdar Mn^{2+} duzu məhlulu töküb şüşə çubuqla qarışdırır və bənövşəyi rəngin alınmasını müşahidə edirlər.

2. 1-/2-piridilazo/-2-naftol/PAN/ pH 7-10-da Mn^{2+} -lə suda həll olmayan qırmızı-bənövşəyi rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir:

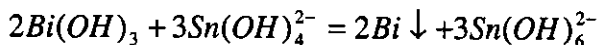
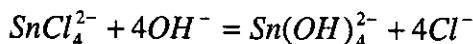


Kompleks xloroform, benzol, karbon 4-xlorid, spirtlərlə ekstraksiya olunur. Mn^{2+} -nin son təyin olunma sərhəddi - 0,05 mkq-dır. Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} -PAN-la həmin şəraitdə kompleks əmələ gətirdikləri üçün təyinatə mane olurlar.

Reaksiyanı aparmaq üçün 2-3 damcı Mn^{2+} -olan məhlula 5-7 damcı distillə suyu, 4-5 damcı PAN-ın spirtdəki məhlulu və pH 10-a kimi ammonyak tökürlər və xloroformla ekstraksiya edirlər. Üzvi faza qırmızı rəngə boyanır. Məhlulda Mn^{2+} -ionu olmadıqda məhlul sarı rəngə boyanır.

BİSMUT(III)

1. Qalay 2-xlorid qələvi mühitdə Bi^{3+} -u metallik bismuta qədər reduksiya edir və bu zaman qara rəngli çöküntü alınır:



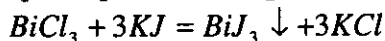
Qatı qələvinin əlavə edilməsindən və məhlulun qızdırılmasından ehtiyatlı olmaq lazımdır, çünki bu halda qalay hidroksid kompleksi özü metallik qalaya qədər reduksiya olunur və qara rəngli çöküntü verir:



Bismutun son təyin olunma sərhəddi 20 mqq-dır.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı $\text{Sn}(\text{II})$ məhlulu, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ çöküntüsü alınana və həmin çöküntü həll olana qədər damcı-damcı 30%-li NaOH məhlulu tökülür. Alınmış məhlula 1 damcı bismut nitrat məhlulu əlavə edilir. Bu zaman qara rəngli çöküntü alınır.

2. Kalium yodid turş mühitdə bismutla $\text{BiJ}_n^{(3-n)+}$ tərkibli ($n=1-6$) kompleks birləşmə əmələ gətirir. Bu birləşmələrdən BiJ_3 qara rəngli çöküntüdür, o KJ artığında həll olaraq kompleks əmələ gətirir:



Bu məhlulu çox durulaşdırdıqda narıncı rəngli BiOJ çöküntüsü alınır:



Bismutun son təyin olunma sərhəddi 0,5 mqq-dır. Məhlulda Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ ionları olmamalıdır, çünki onlar J^- -la çöküntü əmələ gətirirlər; oksidləşdiricilər də iştirak etməməlidirlər /məsələn, Fe^{3+} , Cu^{2+} / çünki onlar J^- -u J_2 -yə qədər oksidləşdirirlər. Oksidləşdiricilərin maneçilik təsiri $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ və ya SnCl_2 əlavə etməklə aradan qaldırırlar. Reaksiyanı damcı üsulu ilə də aparmaq olar.

Reaksiyanı aparmaq üçün 1. sınaq şüşəsinə bismut duzu məhlulu və damcı-damcı KJ tökürlər. Bu zaman

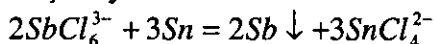
əvvəlcə çöküntü alınır və sonra o həll olaraq məhlulu narıncı rəngə boyayır.

2. Süzgəc kağızı üzərinə $SnCl_2$ məhlulu və sonra bismut duzu məhlulu və 1 damcı 8-oksixinolin və KJ reaktivlərinin qarışığı (1:1 nisbətində) tökülür. Bu zaman narıncı-qırmızı rəngli ləkə əmələ gəlir.

STİBİUM (III, V)

1. **Metallar** xlorid turşusu mühitində stibium(V)-i metallik stibiuma kimi reduksiya edir ki, reduksiya məhsulu qara rəngli çöküntüdür /metalların gərginlik sırasında stibiumdan solda yerləşən metallar bu xassə göstərirlər/.

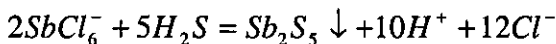
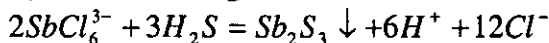
Əgər bu məqsəd üçün metallik qalay götürülsə onda reaksiyanın seçiciliyi artır:



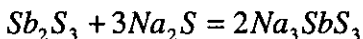
Sb-un son təyin olunma sərhəddi -0,2 mkq-dır. Təyinatə As(III) mane olur; belə ki, o, özündə metallik arsenə kimi reduksiya olunur və reduksiya məhsulu qara rəngli olur. Metallik stibiumdan fərqli olaraq metallik arsen $NaBrO$ -da həll olmur.

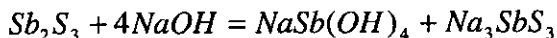
Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə $Sb(V)$ məhlulu və metallik qalay əlavə edib saxlayırlar. $NaBrO_3$ -da həll olmayan qara rəngli çöküntü alınır.

2. **Hidrogen sulfid və ya qələvi metalların sulfidləri** qüvvətli turş mühitdə (6M HCl) $Sb(III, V)$ ionları ilə narıncı rəngli çöküntü əmələ gətirirlər:

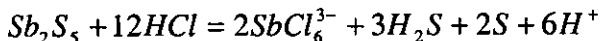


Alınmış çöküntülər qızdırıldıqda Na_2S və $NaOH$ -in artığında həll olurlar:





Sb_2S_3 və Sb_2S_5 -i qatı HNO_3 -də qızdırdıqda metastibiət $HSbO_3$ ağ rəngli çöküntü alınır. Stibium sulfid (Sb_2S_3 və Sb_2S_5) As_2S_3 və As_2S_5 -dən fərqli olaraq qızdırdıqda qatı HCl -da həll olurlar, lakin ammonium karbonatda həll olmurlar:

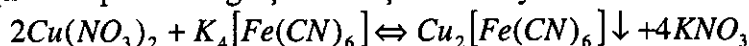


Sb -un son təyin olunma sərhəddi -0,25 mkq-dır.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı $Sb(III)$ duzu məhlulu, onun üzərinə 1-2 damcı qatı HCl və 1 damcı Na_2S məhlulu əlavə edirlər. Narıncı rəngli çöküntü alınır.

VI QRUP KATIÖNLARI MİS(II)

1. Kalium heksasianoferrit $pH=7$ olduqda Cu^{2+} -i qırmızı-qonur rəngli çöküntü şəklində ayırır:



Çöküntü duru turşularda həll olmur, lakin ammoniyakda həll olaraq mis ammoniyak kompleksi əmələ gətirir.

Cu^{2+} -ni son təyin olunma sərhəddi -10 mkq-dır. Misin təyininə Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ionları mane olur, çünki onlar reaktivlə reaksiyaya girərək rəngli çöküntü əmələ gətirirlər. Fe^{3+} -ionunun maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün məhlula ya askorbin turşusu, yaxud seqnet duzu $KNaC_4H_4O_6$ əlavə edirlər ki, həmin birləşmələr Fe^{3+} -lə rəngsiz, davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Cu^{2+} çox kiçik miqdarında çöküntü əmələ gəlmir, lakin məhlul çəhrayı rəngə boyanır.

Reaksiyanı aparmaq üçün 2-3 damcı Cu^{2+} duzu məhluluna /pH 7/ 2-3 damcı reaktiv məhlulu əlavə edilir. Qırmızı-qonur rəngli çöküntü alınır.

2. Ammonyak Cu^{2+} -lə reaksiyaya girdikdə misin müxtəlif tərkibli əsasi duzlarını çöküntü şəklində ayırır ki, o da reaktivin artığında həll olur. $pH > 9$ qiymətində misin ammonyak kompleksləri alınır: $Cu(H_2O)_5^{2+}(NH_3)$, $Cu(H_2O)_2^{2+}(NH_3)_4$. Beşinci və altıncı ammonyak molekulunu kompleksin tərkibinə daxil etmək çox çətinidir.

Cu^{2+} -in son təyin olunma sərhəddi -40 mkq-dır.

Reaksiyanı aparmaq üçün 2-3 damcı Cu^{2+} duzu məhluluna ammonyakın artığını əlavə edib $pH > 9$ qiymətinə çatdırılır. Məhlulun rəngi intensiv göy rəngə boyanır.

3. Ammonium tetrarodanomercuriat asetat turşusu mühitində sink ionunun iştirakı ilə Cu^{2+} ionu ilə bənövşəyi rəngli izoamorf kristal əmələ gətirir: $CuHg(SCN)_4$ və $ZnHg(SCN)_4$ bənövşəyi rəng Cu^{2+} -in yalnız az durulaşmış məhlulunda alınır, əks halda sarıyaşıl rəngli $CuHg(SCN)_4$ çöküntüsü alınır. Cu^{2+} -in son təyin olunma sərhəddi 2 mkq-dır. Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ionları reaktivlə rəngli çöküntü verdikləri üçün Cu^{2+} -in təyininə mane olurlar.

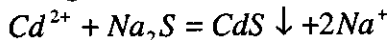
Reaksiyanı aparmaq üçün 1. Sınaq şüşəsinə 1-2 damcı Cu^{2+} duzu məhlulu, 2-3 damcı 1%-li $Zn(CH_3COO)_2$ və ya $ZnSO_4$ məhlulu və 1-2 damcı reaktiv məhlulu tökürlər. Şüşə çubuqla məhlul qarışdırılır. Bənövşəyi rəngli çöküntü alınır.

2. Əşya şüşəsi üzərinə 1 damcı Cu^{2+} məhlulu, 1 damcı 30%-li CH_3COOH və 1 damcı reaktiv məhlulu

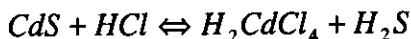
tökürlər. Sarı-yaşıl rəngli xarakter iynəvari rəngdə kristallar alınır ki, bunu da mikroskop altında müşahidə edirlər.

KADMIUM(II)

1. Hidrogen sulfid və qələvi metalların sulfidləri pH 0,5-də Cd^{2+} -la sarı rəngli CdS çöküntüsü əmələ gətirirlər:



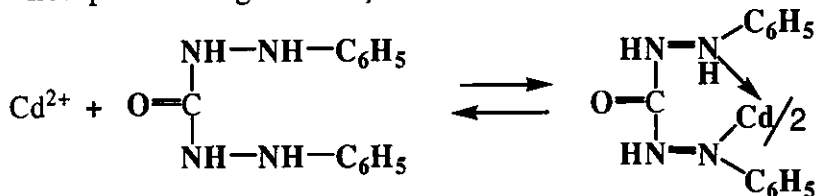
Na_2S və $NaOH$ -də həll olmur, lakin qatı HCl və HNO_3 həll olur:



Cd^{2+} son təyin olunma sərhəddi -100 mkq-dır. Bu şəraitdə S^{2-} -lə çöküntü əmələ gətirən kationlar mane olur (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , $Sn(II, IV)$, $Sb(III, V)$) və s.

Reaksiyanı aparmaq üçün 1-2 damcı Cd^{2+} məhlulu üzərinə 1 damcı Na_2S məhlulu tökürlər. Sarı rəngli çöküntü alınır.

2. Difenilkarbazid neytral və zəif turş mühitdə Cd^{2+} -lə göy-bənövşəyi, yaxud qırmızı-bənövşəyi rəngli çöküntü əmələ gətirir. Difenilkarbazid oksidləşərək difenilkarbazona çevrilir ki, buda çox güman ki, kompleksəmələgəlmədə iştirak edir.



Bu reaksiya ilə 100 mkq-a qədər Cd^{2+} təyin etmək olar. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} -nin maneçilik təsirini yodid və ya tiosianatla aradan qaldırmaq olur.

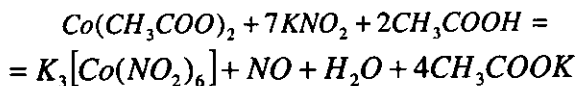
Reaksiyanı aparmaq üçün süzgəc kağızı üzərini bir damcı difenilkarbazid məhlulu, bir damcı analiz olunan məhlul töküb onu 2-3 dəqiqə qatı ammonyak olan qabın üstündə saxlayırlar (süzgəc kağızını ammonyak buxarı ilə doyururlar) və bu zaman göy-bənövşəyi rəng alınır. Mane olan ionların iştirakı ilə reaksiyanı aparmaq üçün əvvəlcədən reaktivin spirtdəki doymuş məhluluna bərk $KSCN$ və KJ töküb doyururlar. Bu məhlula süzgəc kağızını isladib doyururlar. Sonra reaksiyanı yuxarıda göstərilən qaydada aparırlar.

KOBALT(II)

1. Ammonium (kalium) tiosianat - NH_4SCN sirkə turşusu mühitində pH 4-5-də Co^{2+} -lə göy rəngli müxtəlif tərkibli $Co(SCN)_n^{(2-n)+}$ $n=1,2,3,4$ kompleks birləşmə əmələ gətirir. Oksigenli üzvi həlledicilər (efir, aseton, izoamil spirti) tünd göy rəngli kobalt kompleksini $Co(SCN)_4^{2-}$ ekstraksiya edir. Kompleksin dissosiasiyasını azaltmaq üçün NH_4SCN artığı əlavə edilməlidir. Bu reaksiyanın köməyi ilə 3 mkq-a qədər Co^{2+} təyin etmək olur. Fe^{3+} -un maneçiliyini məhlula ftorid ionu tökməklə aradan qaldırmaq olur.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı Co^{2+} duzu məhlulu, bərk NH_4SCN reaktivini, NH_4F və 5-10 damcı izoamil spirti əlavə edib məhlulu yaxşı qarışdırırlar. Spirt təbəqəsi göy rəngə boyanır.

2. Kalium-nitrat - KNO_2 sirkə turşusu mühitində pH 4-5-də Co^{2+} -lə sarı rəngli çöküntü əmələ gətirir:



Co^{2+} duru məhlulunda çöküntü, məhlulu qızdırdıqda və müəyyən qədər saxladıqdan sonra əmələ gəlir. Bu reaksiyadan kobaltı başqa kationlardan ayırmaq üçün istifadə edirlər. Co^{2+} -in təyin olunma sərhəddi -0,4 mkq-dır.

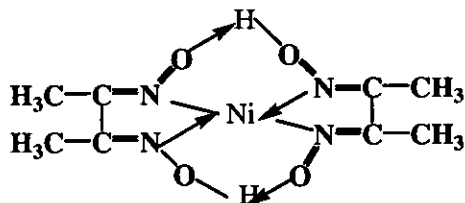
Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı Co^{2+} duzu məhlulu, 2 damcı CH_3COONa və bir qədər KNO_2 -in quru duzu tökülür. Qarışığı su hamamında bir neçə dəqiqə qızdırırlar. Sarı rəngli çöküntü alınır.

NİKEL(II)

1. **Dimetilqliksim (I)** nikel ionu ilə pH 5-10 qiymətində suda həll olmayan al-qırmızı rəngli çöküntü əmələ gətirir (II).



I



II

Ni^{2+} son təyin olunma sərhəddi -3,2 mkq-dır. Kompleksin tərkibində hər iki dimetilqliksim molekulu bir-biri ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə möhkəm birləşmişdir və bu alınmış kompleksi (xelatı) daha da stabilləşdirir. Bu da öz növbəsində kompleksin birinci dissosiasiya (davamlılıq) sabitinin ikinciyyə nisbətən çox kiçik olmasına səbəb olur ($K_1 \ll K_2$) və buna görə də

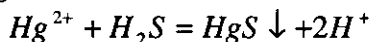
reaktivin çox az miqdarında belə miqdarı olaraq MeR_2 tərkibli kompleks alınır. Kompleksin suda çox az həll olması kompleksin hidratlaşması (nikelin koordinasiya sahəsində hidratlaşmaması) etməməsi ilə izah olunur. Dimetilqlioksimlə həmçinin Cu^{2+} (narıncı-sarı rəngli), Fe^{2+} (qırmızımtıl rəngli), Co^{2+} (qəhvəyi-qırmızı rəngli) ionları da kompleks birləşmə əmələ gətirirlər. Bu komplekslərin davamlılığı $Fe < Co < Ni < Cu$ istiqamətində dəyişir. Bunların davamlılıq sabitləri uyğun olaraq $\lg \beta_2 = 16$ (25%-li dioksan); 17; 17,4; 19,2 –dir. Lakin nikelə nisbətən digər metal ionlarının dimetilqlioksimlə əmələ gətirdikləri komplekslər suda daha yaxşı həll olurlar. Buna görə də bu elementlərin kiçik qatılığı nikelin təyininə mane olmur. Əgər əvvəlcədən $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ -ə $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ -ə kimi oksidləşdirilərsə, onda nikeli bu elementlərin 200 dəfə artığında təyin etmək olar. Ammonyak mühitində çökən kationların maneçilik təsirini aradan qaldırmaq üçün məhlulda sitrat və ya tartrat ionları tökürlər ki, bu kompleksəmələgətiricilər həmin ionları məhlulda saxlayır.

Reaksiyanı aparmaq üçün 1. sınaq şüşəsinə 1-2 damcı nikel ionu olan məhlul, 1-2 damcı 1%-li dimetilqlioksimin etanoldakı məhlulu və 1-2 damcı 2M ammonyak məhlulu tökürlər. Al-qırmızı rəngli xarakter çöküntü alınır.

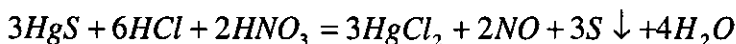
2. Fe^{3+} , Co^{2+} və Cu^{2+} ionlarının iştirakı ilə Ni^{2+} -i təyin etmək üçün süzgəc kağızı üzərinə dimetilqlioksim, təyin olunan məhlul və çaxır turşusunun (tartrat ionu) məhlulu tökülür. Kağızı sonra ammonyakın duru məhluluna salırlar və ehtiyatla məhlulda fırlayırlar. Kağız üzərində nikel dimetilqlioksamata uyğun olan qırmızı ləkə qalır, Co^{2+} və Cu^{2+} rəngli kompleksləri isə həll olur. Fe^{3+} tartrat ionu ilə pərdələnir.

CİVƏ(III)

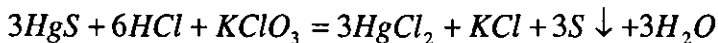
1. **Hidrogen sulfid** və qələvi metalların sulfidləri turş mühitdə (6-7M HCl) Hg^{2+} -lə qara rəngli çöküntü əmələ gətirir.



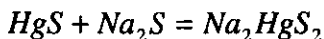
H_2S qazını Hg^{2+} -nin turş məhlulundan tədricən buraxdıqda ağ, boz, sarı və ya qonur rəngli aralıq məhsulun $Hg_mCl_nS_x(Hg_3Cl_2S_2)$ alındığını müşahidə etmək olur. Civənin turş duzlarına H_2S -in təsirindən adətən qara rəngli HgS çöküntüsü alınır. HgS -in həll olma hasili $1,5 \cdot 10^{-52}$ -dir, lakin müxtəlif əlavə reaksiyalar getməsi nəticəsində HgS -in həll olması çoxalır. Bu zaman məhlulda $H_2S, HS^-, Hg(OH)^+, Hg(OH)_2$ kimi əlavə reaksiya məhsulları yaranır. Qara rəngli H_2S -i qızdırdıqda, yaxud polisulfidlərin qələvidə məhlullarının təsirindən qırmızı rəngli formaya keçir. HgS xlorid və nitrat turşularında həll olmur, «çar arağında» asan həll olur.



Xlorid turşusunda oksidləşdiricilərin iştirakı ilə həll olur:



Civə sulfid qələvi metalların sulfidlərində həll olur.

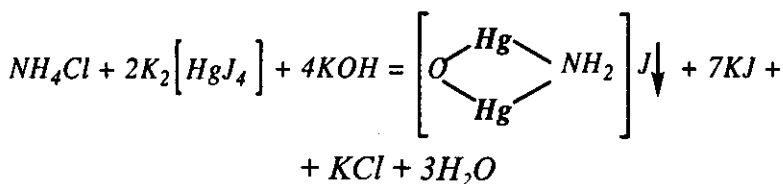


Civənin hidrogen sulfidlə təyininin həssaslığı mühitin turşuluğundan asılıdır. Qüvvətli turş mühitdə son təyin olunma sərhəddi 10 mkq-dır. 6-7M HCl mühitində çökdürmə apardıqda Hg^{2+} -lə yanaşı As^{5+} və Cu^{2+} -də sulfidlər şəklində çökürlər.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 2-3 damcı Hg^{2+} duzu məhlulu, 3-4 damcı qatı HCl bə 3-4 damcı ammonium sulfid reaktivi tökülür. Məhlulu su hamamında qızdırırlar. Qara rəngli çöküntü alınır. Çöküntünü süzüb ayırırlar, onun bir hissəsini «çar arağında», digər hissəsini isə $HCl + KJ$ həll edirlər.

2. Kalium yodid Hg^{2+} -lə reaksiyaya girdikdə qırmızı rəngli HgJ_2 çöküntüsü əmələ gətirir. HgJ_2 -nin iki şəkildəyişməsi var; qırmızı və sarı. HgJ_2 çöküntüsü KJ -un artığında, tiosulfat və ya sianid ionunun məhlullarında həll olaraq davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirir. Bu zaman HgX^+ , HgX_2 , HgX_3^- , HgX_4^{2-} tərkibli müxtəlif kompleks birləşmələr alınır (X - müxtəlif hallogenid, sianid, tiosulfat və başqa anionları göstərir).

HgJ_4^{2-} -kompleksinə ammoniyak (ammonium ionu), yaxud qələvi məhlulları ilə təsir etdikdə qırmızı-qonur rəngli çöküntü alınır.



Bu reaksiya Nessler reaksiyası adlanır və NH_4^+ və Hg^{2+} onların təyində istifadə edilir. Hg^{2+} -nin son təyin olunma sərhəddi -5 mkq-dır.

Reaksiyanı aparmaq üçün sınaq şüşəsinə 1-2 damcı Hg^{2+} duzu məhlulu, damcı-damcı çöküntü alınana qədər KJ məhlulu əlavə edirlər. KJ -in sonradan əlavə olunması nəticəsində çöküntü həll olur. Alınmış məhlula 1-2 damcı

NH_4Cl və 1-2 damcı 30%-li KOH məhlulu əlavə edirlər. Bu zaman qırmızı-qonur rəngli çöküntü alınır.

I, II, III QRUP KATIONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

Analiz olunan nümunə məhlul və ya məhlul və çöküntüdən ibarət ola bilər. Məhlulda NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ionları ola bilər. Mg^{2+} öz xassəsinə görə Ca^{2+} və Sr^{2+} -a çox yaxın olduğu üçün analizin gedişində o da I-III qrup kationları ilə birlikdə olur.

Analiz üçün verilən məhlulun yarısını ayıraraq analizin sonuna kimi saxlamaq lazımdır. Bütün hallarda belə etmək lazımdır.

Bunu ona görə edirlər ki, analizin nəticəsi düzgün alınmadıqda və ya başqa səbəbdən təkrar analiz aparmaq mümkün olsun.

Sistematik analiz aparmazdan əvvəl bəzi ilkin tədqiqatlar aparmaq lazımdır ki, bu tədqiqatlar analizin nəticələrinin təhlilində mühüm rol oynayır. Bəzi kationları kəşirli yolla mane olan ionların pərdələnməsi vasitəsilə analiz edirlər. İlkin tədqiqatları və kəşirli analizi ümumi məhluldan müəyyən həcm götürməklə aparırlar. Bu zaman kationların analizin ardıcılığının heç bir əhəmiyyəti yoxdur. Bu mənada NH_4^+ -ionu istisna təşkil edir. NH_4^+ -ionunu ilk növbədə təyin etmək lazımdır, əks halda K^+ -ionunu kəşirli metodla təyin etmək olmaz.

İlkin tədqiqatlar. 1. Analiz olunan məhlulun pH-nın universal indikator vasitəsilə təyini.

2. Məhlul çöküntülü olduqda çöküntünün turşu və qələvilərə münasibəti öyrənilir. Bunun üçün məhlul qarışdırılır və pipet vasitəsilə iki sınaq şüşəsinin hər birinə 2-3 damcı bulanıq məhluldan tökürlər. Birinci sınaq

şüşəsinə 3-4 damcı 2M HCl əlavə edirlər. Çöküntü həll olursa II və III qrup kationlarının karbonatları və maqnezium, həmçinin $Pb(OH)_2$ və $Mg(OH)_2$ olması ehtimal oluna bilər. İkinci sınaq şüşəsinə 3-4 damcı 2M $NaOH$ əlavə edirlər. Çöküntü həll olduqda $Pb(OH)_2$ olmasını göstərir.

Kationların kəsirli üsulla təyini. 1. NH_4^+ -ün təyini. Ammonium ionu qrup reaktivi vasitəsilə analiz olunan məhlulə əlavə edildiyi üçün onu analizə başlamazdan əvvəl təyin etmək lazımdır.

NH_4^+ -təyin etmək onun qələvinin təsirindən parçalanaraq spesifik iyli ammoyak ayırması ilə gedən reaksiyaya əsaslanır.

Nessler reaktivindən də istifadə etmək olar, lakin bu reaktiv NH_4^+ -təyin etmək üçün yox, əsasən onun varlığını təsdiq etmək üçün istifadə olunur.

a. $NaOH$ -la reaksiya. Sınaq şüşəsinə 1-2 damcı analiz olunan məhlul və o qədər də 2M $NaOH$ məhlulu töküb su hamamında qızdırırlar. Sınaq şüşəsinin ağzına islanmış indikator kağızı tutduqda onun rəngi göyerməlidir.

b. Nessler reaktivi ilə reaksiya. 3-4 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə 1-2 damcı Nessler reaktivi tökdükdə qırmızı-qonur rəngli çöküntünün əmələ gəlməsi ammonium ionunun olduğunu göstərir.

Yadda saxlamaq lazımdır ki, Nessler reaktivinin tərkibində qələvi vardır və qələvi mühitdə rəngli hidrosidlər əmələ gətirən kationlar da çökə bilər. Bunun NH_4^+ ionunun təyininə maneçilik təsirini aradan qaldırmaq üçün məhlulə əvvəlcədən 2-3 damcı 2M $NaOH$ və ya KOH tökülür, alınan çöküntü süzülərək (sentrafuqalaşdırılaraq) ayrılır və məhlulda NH_4^+ - Nessler reaktivi ilə təyin edilir.

2. K^+ -un təyini. K^+ -un təyini üçün onun $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ilə olan reaksiyasından və ya $Na_2PbCu(NO_2)_6$ ilə mikrokristaloskopik reaksiyasından istifadə edirlər. Mane olan ionları əvvəlcədən karbonatla çökdürürlər, ammonium ionunu isə ya pərdələyir, yaxud qovmaqla ayırırlar.

1-2 damcı analiz olunan məhlulda Na_2CO_3 -in doymuş məhlulunu tökürlər (qələvi mühit yaranmalıdır). Çöküntü sentrafuqalaşdırılır və məhlulda K^+ təyin edirlər. Əgər analiz olunan məhlulda NH_4^+ varsa onu qovmaqla ayırırlar. Bunun üçün çöküntüdən ayrılmış məhlulu farfor kasaya keçirilər, üzərinə qatı HNO_3 əlavə edib quru kütlə alınana qədər qızdırırlar. Bu əməliyyatı NH_4^+ ionu qurtarana qədər davam etdirirlər. NH_4^+ -ionunun qurtardığını bilmək üçün quru kütlədən müəyyən qədər şüşə çubuqla götürüb sınaq şüşəsinə keçirib həll edirlər və Nessler reaktivi ilə NH_4^+ varlığını yoxlayırlar. NH_4^+ qurtarıdıqdan sonra məhlulu 2M CH_3COOH - la turşulaşdırırlar (pH 4-6).

a. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ -lə reaksiya. 2-3 damcı turş məhlul üzərinə eyni həcm natriumheksanitrokobaltiat məhlulu əlavə edib su hamamında azca qızdırırlar. K^+ ionu varsa sarı rəngli çöküntü alınmalıdır.

Mikrokristaloskopik reaksiya. Analiz olunan məhluldan əşya şüşəsi üzərinə töküb yüngülcə buxarlandırılır (ağ rəngli bərk faza alınana kimi). Əşya şüşəsinə analiz olunan məhlulla yanaşı bir damcı $Na_2PbCu(NO_2)_6$ məhlulu tökürlər və şüşə çubuqla hər iki məhlulu qarışdırdıqdan bir neçə dəqiqə sonra mikroskop altında müşahidə edirlər. K^+ olduqda qara kristallar

müşahidə olunur. NH_4^+ -ün maneçilik təsirini formaldehidlə pərdələməklə də aradan qaldırmaq olar.

2-3 damcı analiz olunan məhlulə eyni həcmdə 40%-li formaldehid məhlulu və bir damcı fenolftalein tökülür. Qırmızı rəng alınana kimi doymuş Na_2CO_3 əlavə edirlər. Çöküntünü sentrafuqalaşdırılaraq ayrılır. Məhlulu 2M CH_3COOH - la turşulaşdırıb K^+ -u təyin edirlər.

3. Na^+ -un təyini. Na^+ -un təyini üçün onun sinkuranilasetatla mikrokristaloskopik və lüminessent reaksiyalarından istifadə olunur. Mane olan ionlar Na_2CO_3 -lə çökdürülərək ayrılır. Analizin aparılma qaydası yuxarıda K^+ -un təyində verildiği kimidir.

a. Alınmış məhluldan və $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ -dan bir damcı yanaşı əşya şüşəsinin üstünə qoyub şüşə çubuqla birləşdirirlər. Mikroskopla müşahidə etdikdə məhlulda Na^+ olarsa oktaedrik formalı kristallar görünür.

b. Lüminessent reaksiya. Əşya şüşəsinin üzərinə bir damcı analiz olunan məhlul və bir damcı sinkuranilasetat məhlulu töküb ultrabənövşəyi işıqda baxdıqda sarı-yaşıl rəngli şüalanma müşahidə olunur.

4. Ca^{2+} -un təyini. Ca^{2+} -un təyini gipsin $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ əmələ gəlməsi ilə gedən mikrokristaloskopik reaksiyaya əsaslanır. II qrup kationları və Pb^{2+} suda həll olmayan sulfatlar əmələ gətirir və Ca^{2+} -un təyini çətinləşdirir. $CaSO_4$ -ın suda yaxşı həll olmasından istifadə edərək o biri kationları sulfatlar şəklində çökdürdükdən sonra kalsiumu təyin edirlər.

2-3 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə bir damcı sulfat turşusu (1:4) tökülür. Çöküntünü sentrafuqalaşdırmaqla ayırırlar və məhlul hissəsindən bir

damcı əşya şüşəsinin üzərinə töküb buxarlanana kimi qızdırırlar. Mikroskop altında baxdıqda iynəvari kristallar müşahidə olunur.

Sistematik analizin gedişi. I-III qrup kationların sistematik analizində II və III qrup kationlarını sulfatlar və xloridlər şəklində çökdürürlər, I qrup kationları isə məhlulda qalır.

Analiz olunan məhlul çöküntülü və çöküntüsüz olmağından asılı olmayaraq 1-2 ml analiz olunan məhlulun üzərinə (sınaq şüşəsində) 3-4 damcı 6M HCl və 1M H_2SO_4 məhlulu tökürlər (turşunu artığından istifadə etmək olmaz). Məhlulu çöküntü ilə birlikdə su hamamında azca qızdırırlar, qarışdırırlar, soyudurlar və sentrafuqalaşdırmaqla çöküntünü məhludan ayırırlar.

Çöküntü

I-də

$PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ və qismən $CaSO_4$ olur.

Məhlul I-də K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} və qismən də Ca^{2+} olur. $CaSO_4$ suda qismən yaxşı həll olduğu üçün onu həm çöküntü I-də və həm də məhlul I-də axtarmaq lazımdır. $CaSO_4$ tam çökməsi üçün məhlula bir neçə damcı etanol tökmək lazımdır.

Çöküntü I-i 1-2 ml soyuq su ilə (oraya 2-3 damcı 2M HCl qatmaq lazımdır ki, $PbCl_2$ -in həll olması azalsın) yuduqdan sonra aşağıda verilən qayda üzrə analiz edirlər.

1. Pb^{2+} -in təyini və $PbCl_2$ -in ayrılması. Çöküntünü 1-ə 10 damcı su əlavə edib su hamamında qızdırırlar. $PbCl_2$ qaynar suda yaxşı həll olduğu üçün məhlula keçir. Çöküntünü sentrafuqalaşdırmaqla ayırırlar. Məhlulda Pb^{2+} -i $K_2Cr_2O_7$, KJ və ya ditizonla təyin edirlər. Əgər Pb^{2+} varsa, çöküntünü qaynar su ilə işləyib onu tam

ayırırlar. (yuyucu məhlulda $K_2Cr_2O_7$ yoxlandıqda sarı rəngli çöküntü alınmalıdır)

2. Hg_2^{2+} -təyini və Hg_2Cl_2 ayrılması. $PbCl_2$ ayrıldıqdan sonra qalan çöküntüdə müəyyən miqdar götürüb (şüşə çubuqla götürüb sınaq şüşəsinə keçirmək lazımdır) üzərinə 1-2 damcı qatı NH_3 tökürlər.

Çöküntünün rənginin qaralması Hg_2^{2+} -ni göstərir. Hg_2^{2+} -aşkar edildikdə bütün çöküntünün üzərinə bir neçə damcı 0,5M HCl və bromlu su tökülür. Bu zaman Hg_2Cl_2 -i $HgCl_2$ -ə çevrilərək suda həll olur. Çöküntünü sentrafuqalaşdırmaqla ayırırlar. Məhlulda Hg^{2+} onun $SnCl_4^{2-}$ -lə reaksiyasının köməyi ilə təyin edib bir daha çöküntüdə Hg_2^{2+} -nin olmasını təsdiq edirlər. Hg_2^{2+} ayrılması yalnız Hg_2^{2+} varlığını təyin edildikdən sonra aparılmalıdır.

3. Ag^+ təyini və $AgCl$ -in ayrılması. $PbCl_2$ və Hg_2Cl_2 ayrıldıqdan sonra qalan çöküntünün üzərinə 6-8 damcı qatı NH_3 töküüb qarışdırırlar. Bu zaman $AgCl$ həll olaraq $[Ag(NH_3)_2]^+$ şəklinə düşür. Çöküntünü sentrafuqalaşdırmaqla ayırırlar. Məhlulun müəyyən hissəsinin üzərinə qatı HNO_3 məhlulu (turş mühit alınana kimi) tökdükdə yenidən $AgCl$ çöküntüsü alınır. Məhlulun digər hissəsinin üzərinə KJ məhlulu tökdükdə sarı rəngli AgJ çöküntüsü alınır.

Çöküntüdə $SbOCl$ və $BiOCl$ çöküntüləri də ola bilər. $AgCl$ çöküntüsünü ayırdıqdan sonra yerdə qalan çöküntünün üzərinə bir neçə damcı 6M HCl məhlulu töküüb qarışdırmaqla qızdırırlar. Bu zaman stibium və bismut ionları məhlula keçir və bu məhlulu IV-VI qrup kationlarının məhlulu ilə birləşdirirlər.

4. $PbSO_4$ ayrılması və Pb^{2+} -in təyini. III qrup kationlarının xloridlərini ayırdıqdan sonra yerdə qalan çöküntünü qızdırmaqla $2M NaOH$ məhlulu ilə işləyirlər. (çöküntünün üzərinə bir neçə damcı $NaOH$ əlavə edib qızdırırlar). Çöküntünü sentrafuqalaşdırmaqla ayırırlar. Məhlulə $Pb(OH)_4^{2-}$ -keçir, ona turş mühit alınana kimi CH_3COOH məhlulu töküüb Pb^{2+} KJ və ya $K_2Cr_2O_7$ ilə təyin edirlər. Pb^{2+} aşkar olduqda $PbSO_4$ tamam ayırırlar. Bunun üçün çöküntünü Pb^{2+} -in mənfi reaksiyasına qədər $NaOH$ məhlulu ilə işləyirlər.

5. II qrup sulfatlarının məhlulə keçirilməsi.

Yalnız sulfatlar olan çöküntünü Na_2CO_3 -in doymuş məhlulu ilə işləyib II qrup kationlarını turşularda həll olan karbonatlara çevirirlər. Bunun üçün çöküntünün üzərinə 20 damcı doymuş Na_2CO_3 məhlulu əlavə edib qarışdırmaqla bir neçə dəqiqə qızdırırlar. Çöküntünü ayırıb məhlulu atırlar. Bu əməliyatı 2-3 dəfə təkrar etməklə $BaSO_4$ -ı tamamilə karbonata çevirilər. ($CaSO_4$ və $SrSO_4$ asanlıqla karbonata çevrilir) Alınmış karbonat çöküntüsünü 3-5 damcı $2M CH_3COOH$ -da həll edirlər və qızdırırlar. Əgər çöküntü tam həll olmursa, onu yenidən Na_2CO_3 -in doymuş məhlulu ilə işləyib həll olana qədər bu əməliyatı davam etdirilər.

6. Ba^{2+} təyini və ayrılması. Bir neçə damcı sirkə turşusunda həll olmuş məhluldan götürüb üzərinə bir neçə damcı CH_3COONa və $K_2Cr_2O_7$ məhlulu tökürlər. Ba^{2+} olduqda sarı rəngli çöküntü alınır. Ba^{2+} aşkar edildikdə onda bütün məhlulun üzərinə pH 4-5 alınana kimi CH_3COONa məhlulu və damcı-damcı $K_2Cr_2O_7$ -dan Ba^{2+} -u tam çökdürənə kimi əlavə edirlər. 1-2 dəqiqə qızdırıb çöküntünü ayırırlar.

7. Sr^{2+} təyini və ayrılması. 2-3 damcı məhluldan götürüb onun üzərinə gips suyu ($CaSO_4$ -in doymuş məhlulu) əlavə edib qızdırırlar. Sr^{2+} olduqda bir neçə dəqiqədən sonra ağ rəngli çöküntü alınır. Sr^{2+} aşkar edilərsə məhlulun yerdə qalan hissəsi üzərinə $(NH_4)_2SO_4$ əlavə edib Sr^{2+} çökdürməklə ayırırlar.

8. Ca^{2+} təyini və ayrılması. Məhlulda Ca^{2+} -u təyin etmək üçün onun $(NH_4)_2C_2O_4$ -la və mikrokristaloskopik reaksiyasından istifadə edirlər. $SrSO_4$ -ı ayırdıqdan sonra qalan məhlulun üzərinə həmin həcmdə $(NH_4)_2C_2O_4$ əlavə edib qızdırırlar. Qüvvətli turşularda həll olan ağ rəngli çöküntü alınır.

Mikrokristaloskopik reaksiyasından istifadə etmək olar. Bunun üçün bir damcı Ca^{2+} ionu olan məhlulu bir damcı 1M H_2SO_4 buxarlandıraraq mikroskop altında müşahidə etdikdə iynəvari kristallar alınır.

I. Məhlulun analizi. I məhlulda birinci qrup kationları və Ca^{2+} , Mg^{2+} olur. Buradan Ca^{2+} -u ayırmaq üçün məhlula qələvi mühit alınana kimi NH_3 töküüb pH 9 yaradırlar (lazım olarsa NH_4Cl əlavə edirlər). Məhlulu su hamamında $70^\circ C$ kimi qızdırıb üzərinə bir neçə damcı $(NH_4)_2CO_3$ əlavə edib qarışdırırlar və 1-2 dəqiqə qızdırırlar. Çöküntünü məhluldan ayırırlar. Çöküntüdə $CaCO_3$ olur.

a. Ca^{2+} təyini. Çöküntünü bir neçə damcı 2M CH_3COOH -da həll edib Ca^{2+} ammonium oksalatla təyin edirlər.

b. Mg^{2+} təyini. NH_4^+ -u ayırdıqdan sonra qalan məhluldan 1-2 damcı götürüb arada Mg^{2+} -u NaH_2PO_4 -la təyin edirlər.

q. K^+ , Na^+ -un təyini ilkin yoxlamalarda olduğu kimi aparılır.

IV – V – VI Qrup Kationlarının Sistematik Analizi

Analizə təqdim olunan nümunə məhlul halında yaxud çöküntü-məhlul halında ola bilər. Məhlulda Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,

Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III, V)$, $Sn(II, IV)$ ionları ola bilər.

Çöküntüdə Sb və Bi -un oksixloridləri, həmçinin kationların karbonatları və hidrosidləri ola bilər.

Bütün hallarda olduğu kimi analizə verilən məhlulun yarısını ehtiyat analiz üçün ayırırlar. İlkin tədqiqatları və sistematik analizi analizə təqdim olunan nümunənin o biri yarısı ilə aparırlar.

İlkin tədqiqatlar. 1. Məhlulun rənginə əsasən bu və ya digər kationun olması ehtimalını müəyyənləşdirmək lazımdır.

2. Məhlulun pH-nı təyin edirlər və onun qiymətinə görə ilkin mühakimə aparılır.

3. Nümunə çöküntülü olduqda çöküntünün turşu və əsaslara münasibəti öyrənilir. Sınaq şüşəsinə 1-2 damcı çöküntülü məhluldan töküb, üzərinə 3 damcı 6M HCl əlavə edirlər. Əgər çöküntü tam həll olarsa, onda çöküntüdə əsasən karbonatlar və hidrosidlər olduğu güman edilir. Əgər çöküntü tam həll olmur, onda çöküntüdə Sb və Bi -un oksixloridlərinin olması ehtimalı vardır. Başqa bir sınaq şüşəsində nümunə götürüb üzərinə 2M $NaOH$ və ya KOH tökürlər. Əgər çöküntü həll olarsa, onda çöküntüdə Al , Zn , Cr , Sn hidrosidlərinin olma ehtimalı vardır. Bunlardan sonra, analiz olunan

məhluldan 2-3 ml götürüb sınaq şüşəsinə tökülür, çöküntülü olduqda çöküntünü 2 M HCl -də həll edirlər və bu məhluldan müəyyən həcm götürməklə ayrı-ayrı kationları kəsirli üsulla təyin edirlər.

Kationların kəsirli metodla təyini.

1. Fe^{3+} təyini. Fe^{3+} -ü təyin etmək üçün onun sarı qan duzu ilə reaksiyasından istifadə olunur. 1-2 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə o qədər də 2 M HCl və $K_4[Fe(CN)_6]$ əlavə edirlər. Fe^{3+} olduqda göy rəngli çöküntü alınır.

2. Fe^{2+} təyini. Fe^{2+} -ü təyin etmək üçün onun $K_3[Fe(CN)_6]$ ilə reaksiyasından istifadə olunur. 1-2 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə bir damcı qatı HCl və qırmızı qan duzu tökdükdə göy rəngli çöküntü alınır.

3. Co^{2+} təyini. 2-3 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə məhlulda Fe^{2+} və Fe^{3+} ionları aşkar edilibsə bərk NH_4F və NH_4SCN , 3-4 damcı izoamil spirti əlavə edilib qarışdırılır. Co^{2+} olduqda üzvi təbəqə yaşıl rəngə boyanır.

4. Mn^{2+} təyini. Mn^{2+} təyin etmək üçün onun MnO_4^- -ə qədər oksidləşmə reaksiyasından istifadə olunur. 1-2 ml analiz olunan məhlula bir neçə damcı su, 1-2 damcı qatı HNO_3 və bir qədər $NaBiO_3$ quru kütləsi tökülür, qarışdırılır və sentrafuqalaşdırılır. Mn^{2+} varsa o MnO_4^- -ə çevrildiği üçün məhlul bənövşəyi-moruğu rəngə boyanır.

5. Ni^{2+} təyini. 1-2 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə 2-3 damcı çaxır turşusu, 2 damcı dimetilqliksimin spirtə məhlulu və ammonyak iyi gələnə kimi NH_3 tökürlər. Ni^{2+} olduqda al-qırmızı çöküntü alınır. Fe^{2+} təyinatına mane olur, əgər Fe^{2+} aşkar edilibsə, məhlulun üzərinə 1-2 damcı qatı HNO_3 əlavə edib qızdırmaqla onu Fe^{3+} kimi oksidləşdirirlər.

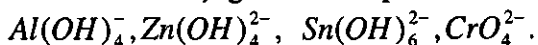
6. Cr^{3+} təyini. 3-4 damcı analiz olunan məhlulə 3-5 damcı 30%-li CH_3COOH , 3-5 damcı CH_3COONa , 12-15 damcı 5%-li EDTA məhlulu əlavə edib qarışığı su hamamında qızdırırlar. Co^{2+} olduqda bənövşəyi rəng alınır.

Sistematik analizin gedişi. IV, V, VI qrup kationlarının ayrılması IV qrupun hidrokisidlərinin amfoterlik, V qrupun hidrokisidlərinin ammoniyakda həll olmaması, VI qrupun hidrokisidlərinin isə ammoniyakda həll olma xassələrinə əsaslanmışdır.

1. IV qrup kationlarının ayrılması. Analiz olunan məhlulun üzərinə qələvi reaksiya alınana kimi $NaOH$ və onun daha 10 damcı artığını tökmək lazımdır. Tədricən məhlulu qarışdırmaqla onun üzərinə 4-5 damcı 3%-li H_2O_2 əlavə edirlər.

Sürətlə gedən reaksiya qurtardırdan sonra qarışığı su hamamında qızdırırlar, sonra sentrafuqalaşdıraraq çöküntü II-ni məhlul II-dən ayırırlar.

Məhlul II-də aşağıdakı komplekslər olur:



Çöküntü II-də V və VI qrupun hidrokisidləri və əsasi karbonatları olur, onu $NaOH$ -in duru məhlulu ilə uyub analiz edirlər.

Məhlul II-nin analizi. Məhlulun üzərinə qarışdırmaqla bərk NH_4Cl (dozana kimi) əlavə edib qızdırırlar. Çöküntünü məhluldan ayırırlar. Məhlulda $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ və CrO_4^{2-} olur, çöküntüdə $Al(OH)_3, Sn(OH)_4$ olur ki, onların üzərinə 2M HCl əlavə edib qızdırırlar (tam həll olana kimi). Məhlulda $Al^{3+}, SnCl_6^{2-}$ olur ki, orada $Sn(IV)$ təyin edilir.

3. $Sn(IV)$ təyini və ayrılması. $Sn(IV)$ -ü təyin etmək üçün onun $Hg(NO_3)_2$ və mikrokristaloskopik

reaksiyasından istifadə edilir. Əgər $Sn(IV)$ aşkar edilərsə, 1 ml məhlula bir qədər metallik sink əlavə edib qarışdırırlar. Əgər bulanarsa, 2M HCl əlavə edib şəffaflaşdırırlar. Alınan metallik qalayı və sinkin artığını sentrafuqalaşdıraraq ayırırlar. Məhlulda Al^{3+} -u təyin edirlər.

4. Al^{3+} -un təyini. 1-2 damcı Al^{3+} olan məhlula 2-3 damcı alizarin S və 2M qələvi mühit alınana qədər NH_3 tökürlər. Bir neçə dəqiqədən sonra Al^{3+} olduqda pambıqvari qırmızı rəngli çöküntü alınır. 2M CH_3COOH əlavə etdikdə məhlul sarı rəngə boyanır, çöküntü isə dəyişməz qalır.

5. CrO_4^{2-} -ün təyini. Əgər ilkin məhlulda Cr^{3+} varsa, məhlul II sarı rəngə boyanmalıdır (CrO_4^{2-} alındığı üçün). CrO_4^{2-} varlığını sübut etmək üçün onun peroksikomplekslərini almaq lazımdır. Bunun üçün bir neçə damcı CrO_4^{2-} olan məhlula 1-2 damcı 3%-li H_2O_2 məhlulu, bir neçə damcı dietil efiri və damcı-damcı, qarışdırmaqla H_2SO_4 (1:4) əlavə edirlər. Üzvi təbəqənin göy rəngə boyanması CrO_4^{2-} -ün olduğunu göstərir.

6. Zn^{2+} -in təyini. Zn^{2+} təyin etmək üçün onun Na_2S -lə olan reaksiyasından və mikrokristalloskopik reaksiyasından istifadə edirlər.

Bir neçə damcı analiz olunan məhlula 5-6 damcı Na_2S məhlulu tökdükdə, məhlulda Zn^{2+} olduqda ağ rəngli çöküntü alınır.

7. $HSbO_3$ -ün ayrılması və $Sb(V)$ - in təyini. Çöküntü II-yə 2 ml 2M HNO_3 və 2-3 ml 3%-li H_2O_2 əlavə edirlər, su hamamında qızdırıb məhlulu çöküntüdən ayırırlar. Məhlul III-də V və VI qrup kationları olur.

Çöküntünü isə $2M HNO_3$ -la yuyurlar və 5-6 damcı qatı HCl -də həll edirlər. Məhlulu su ilə iki dəfə durulaşdıraraq $Sb(V)$ -i Na_2S , PAN və lüminessent reaksiyalarla təyin edirlər.

8. V qrup kationlarının hidrokksidlərinin ayrılması.

Məhlul III-ə qələvi reaksiya alınana kimi qatı NH_3 , bir neçə damcı NH_4Cl və 1-2 damcı 3%-li H_2O_2 əlavə edib, qarışdırmaqla qızdırırlar və çöküntünü məhluldan ayırırlar. Çöküntü III-də $Fe(OH)_3, MnO(OH)_2, BiOCl$ olur. Məhlulda isə VI qrup kationlarının ammiakatlari olur (məhlul IV).

6. $MnO(OH)_2$ ayrılması və Mn^{2+} -in təyini. Çöküntü III-ə 5-6 damcı $2M HNO_3$ əlavə edirlər. $Fe(OH)_3, BiOCl$ həll olaraq məhlula keçir. $MnO(OH)_2$ isə çöküntüdə qalır. Çöküntünü məhluldan ayıraraq $2M HNO_3$ -da və 2-3 damcı 3%-li H_2O_2 -də həll edirlər. H_2O_2 -in artığını alınmış məhlulu su hamamında qızdırmaqla çıxarırlar və həmin məhlulda Mn^{2+} -i $NaBiO_3$ -lə təyin edirlər.

10. Bi^{3+} -ün təyini. Bi^{3+} -ü təyin etmək üçün onun $Na_2Sn(OH)_4$ -lə reaksiyasından istifadə edilir. Bunun üçün Fe^{3+} və Bi^{3+} olan məhlula bərk çaxır turşusu, $NaCl$ və qələvi reaksiya alınana kimi ammoniyak tökürlər. Bi^{3+} olduqda ağ rəngli çöküntü alınır. Çöküntünü ayıraraq onun üzərinə təzə hazırlanmış $Na_2Sn(OH)_4$ məhlulu tökürlər. Çöküntü qaralır. $Na_2Sn(OH)_4$ məhlulu əvvəlcə ağ çöküntü alınana kimi davam etdirilir.

11. Cu_2S və HgS -in ayrılması. Məhlul IV-ün (V qrup kationlarını ayırdıqda alınan məhlul) tökürlər, çini kasaya keçirirlər və nitrat ionu çıxıb qurtarana qədər buxarlandırırırlar. Qalıq bir qədər distillə suyunda həll

edilib sınaq şüşəsinə keçirilir və üzərinə bir neçə $Na_2S_2O_2 \cdot 5H_2O$ kristalı əlavə edilir, su hamamında qızdırılıb çöküntünü məhluldan ayrılır. Çöküntüdə Cu_2S və HgS olur. Məhlulda Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} olur.

12. Cu^{2+} -in təyini. Cu_2S və HgS -i 5-6 damcı $3M HNO_3$ -la işləyirlər (qızdırmaqla). Çöküntüdə HgS , məhlulda Cu^{2+} olur. Cu^{2+} -i NH_3 -lə, $K_4[Fe(CN)_6]$ təyin edirlər.

13. Hg^{2+} -in təyini. HgS çöküntüsünün bir hissəsini çar arağı ilə işləyib, sonra HCl və HNO_3 çıxana qədər qızdırırlar. Bir neçə damcı su ilə durulaşdırıb Hg^{2+} -i KJ , $SnCl_2$ -ilə təyin edirlər.

14. Cd^{2+} -in təyini. Cd^{2+} -i Na_2S -lə təyin edirlər. Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} olan məhlula qüvvətli turş mühit alınan kimi $2M H_2SO_4$ və 1-2 damcı Na_2S əlavə edirlər və Cd^{2+} varsa sarı rəngli çöküntü alınır.

15. Ni^{2+} , Co^{2+} təyini. Bu kationları məlum reaksiyalarla təyin edirlər.

Anionlar qarışığının analizi

Anionların sistemativ analizi onların barium və gümüş duzlarının suda və mineral turşularda müxtəlif cür həllolmasına əsaslanır.

Kationların sistemativ analizində olduğu kimi anionların sistemativ analizi də ilkin yoxlamalar aparmaqla gedir. Anionların əksəriyyətini kəşirli üsulla təyin etmək mümkündür. Anionların təyininə kationlardan K^+ , Na^+ , NH_4^+ , mane olurlar. Əgər məhlulda başqa kationlar varsa onları Na_2CO_3 -lə qaynatmaq yolu ilə aradan qaldırırlar.

İlkin tədqiqatlar: 1. **Məhlulun pH-nın təyini.** Turş mühitdə ($\text{pH} \geq 2$) CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- və S^{2-} anionları olmur. Turş mühitdə eyni zamanda J^- və NO_2^- , SCN^- və JO_3^- , J^- və JO_3^- , NO_2^- və ClO_3^- və ClO_3^- məhlulda ola bilməzlər. Qələvi mühitdə bütün anionlar məhlulda ola bilər. Eyni zamanda qələvi mühitdə JO_3^- və S^{2-} ola bilməz.

2. **Oksidləşdirici və reduksiyaedicilərin eyni vaxtda olmasının yoxlanması.** 3-4 damcı analiz olunan məhlula turş mühit alınana kimi 2 M CH_3COOH əlavə edirlər. Məhlulda eyni vaxtda NO_2^- və yaxud JO_3^- və J^- olarsa yod ayrıldığı üçün məhlulun rəngi qırmızı-qonur rəngə boyanır. 2-3 damcı analiz olunan məhlulu 2 M HCl -la turşulaşdırdıqda və ClO_3^- eyni vaxtda olduqda J_2 ayrılır, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ yaxud SO_3^{2-} və S^{2-} bir yerdə olduqda məhlul bulanır.

3. **Reduksiyaedici anionların yoxlanması.** 2-3 damcı analiz olunan məhlula bir damcı 2M NaOH və 1-2 damcı duru KMnO_4 məhlulu tökürlər. Su hamamında qızdırırlar. SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- , SCN^- olduqda qonur çöküntü alınır. Əgər bu reduksiyaedici anionlar aşkar edilirsə, onda məhlulun digər hissəsi üzərinə 2 M H_2SO_4 və 1-2 damcı J_2 məhlulu tökdükdə yodun rəngi SO_3^{2-} və $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ olduqda itir.

4. **Oksidləşdirici anionların yoxlanması.** 3-4 damcı analiz olunan məhlula 2 M H_2SO_4 (turş mühitə kimi), bir neçə damcı benzol və ya xloroform və 1-2 damcı KJ məhlulu töküb qarışdırdıqda oksidləşdirici anionlar olarsa, üzvi təbəqə çəhrayı-bənövşəyi rəngə boyanır.

Xüsusi olaraq qeyd olunmalıdır ki, məhlulda eyni zamanda oksidləşdirici və reduksiyaedici anionlar olarsa,

o zaman ilkin tədqiqatlar əsasında bu və ya digər qrup anionlarının olub-olmaması haqda fikir söyləmək olmaz.

5. **Qazların ayrılmasının yoxlanması.** Bir neçə damcı analiz olunan məhlulə 1-2 damcı 2 M H_2SO_4 əlavə edib qızdırırlar. CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- olduqda qaz ayrılır. CO_2 -rəngsiz, iysizdir, $Ca(OH)_2$ -ni bulandırır. SO_2 -xarakter iyi olan rəngsiz qazdır, $Ca(OH)_2$ -i bulandırır; NO_2 -kəskin iyli qonur, H_2S -xarakter iyli, rəngsiz, $Pb(NO_3)_2$ -lə islanmış kağızı qaraldan qazdır.

6. **I qrup anionlarının yoxlanması.** Bir neçə damcı analiz olunan məhlulə (pH 7-9) 2-3 damcı $BaCl_2$ əlavə etdikdə I qrup anionları çöküntü əmələ gətirir.

7. **II qrup anionlarının yoxlanması.** 2-3 damcı analiz olunan məhlulə 2-3 damcı $AgNO_3$ və 2-3 damcı 2 M HNO_3 əlavə etdikdə II qrup anionları çöküntü əmələ gətirir.

Anionların kəsirli üsulla təyini

1. CO_3^{2-} -ün təyini. Sınaq şüşəsinə 3 damcı analiz olunan məhlul və onun üzərinə 6 damcı 2 M HCl əlavə edib sınaq şüşəsinin ağız tıxac ilə bağlanır. Tıxac əvvəlcədən şüşə çubuq keçirilir və onun ucuna əhəng və ya barit suyu ($Ca(OH)_2$ və ya $Ba(OH)_2$) tökülür. CO_3^{2-} olduqda CO_2 qazı ayrıldığı üçün əhəng və ya barit suyu bulanır. Təyinatda $S_2O_3^{2-}$ və SO_3^{2-} mane olur. Məhlulə 2-3 damcı 3%-li H_2O_2 əlavə etməklə SO_3^{2-} -ün təsirini aradan qaldırmaq olur.

Bərk maddələrdə CO_3^{2-} -ü təyin etmək üçün əşya şüşəsinin üzərinə bir qədər nümunədən töküb başqa bir əşya şüşəsi ilə üstünü örtürlər. İki şüşə arasındakı sərhədə bir damcı 2 M HCl tökdükdə qaz qabarcıqları çıxır. Bu təyinatda yalnız NO_2^- mane olur.

2. PO_4^{3-} -ün təyini. 2-3 damcı analiz olunan məhlulda 8-10 damcı molibden mayesi, 2-3 damcı 6 M HNO_3 töküüb su hamamında qızdırılır. PO_4^{3-} -ün iştirakı ilə sarı kristallik çöküntü alınır. Ağ rəngli çöküntünün alınması PO_4^{3-} -ün olmadığını göstərir.

3. BO_2^- -nin təyini. Quru maddədən bir qədər çini kasaya töküüb, onu 1-2 damcı qatı H_2SO_4 -lə isladılar, sonra onun üzərinə 8-10 damcı etil spirti töküüb qarışığı alışdırırlar (kibrit ilə od vururlar) BO_2^- olarsa qarışıq göy rəngli alovla yanır. Əgər qatı H_2SO_4 tökdükdə qonur rəngli qaz (J_2, Br_2, NO_2) ayrılırsa, onda qarışığı ehtiyatla qızdırıb qazların ayrılmasının qurtarmasını gözləmək lazımdır. Sonra qarışığa spirt əlavə edib alışdırmaq lazımdır.

Məhlulda BO_2^- -ni təyin etmək üçün məhlulu çini kasaya töküüb buxarlanıb qurtarana qədər qızdırırlar. Alınmış kütlə ilə sonrakı əməliyyatları yuxarıda yazılan kimi yerinə yetirirlər.

4. CH_3COO^- -nin təyini. Bərk kütləni çini kasaya töküüb onu bərk $KHSO_4$ və ya $NaHSO_4$ -lə əzirlər. CH_3COO^- olduqda sirkə iyi hiss edilir. Əgər qarışıq əzilən zaman kəskin iyli qazlar (Cl_2, Br_2, HCl, SO_2) ayrılırsa onda CH_3COO^- nin təyini I və II qrup anionları ayrıldıqdan sonra aparılır. Məhlulda CH_3COO^- -ni təyin etmək üçün məhlulu çini kasada quru kütlə alınana qədər buxarlandırırlar, sonra yuxarıdakı kimi analiz edirlər.

5. SCN^- -in təyini. 2-3 damcı analiz olunan məhlulda bir damcı Fe^{3+} -məhlulu tökdükdə qırmızı rəng alınır.

6. F-in təyini. F-təyin etmək üçün onun $CaCl_2$ və sirkonium-alizarin lakı alınması reaksiyalarından istifadə olunur.

7.a) 3-4 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə 2 M CH_3COOH pH 4-5 alınana kimi töküb, onun da üzərinə 5-6 damcı CaCl_2 tökürlər. Su hamamında qızdırdıqda ağ rəngli çöküntü alınır.

b) Bir damcı sirkonium olan məhlula 1-2 damcı alizarin S tökdükdə qırmızı lak alınır. Bunun üzərinə 2-3 damcı analiz olunan məhluldan tökdükdə qırmızı rəng itir, məhlul göyümtül-sarı rəngə boyanır. F-qatılığı az olduqda qırmızı rəng itmir, intensivliyi azalır. PO_4^{3-} və $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ mane olur. Eyni vaxtda kor təcrübə qoymaq lazımdır.

8. SiO_3^{2-} -ün təyini. 4-5 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə 3 damcı NH_4Cl əlavə edib su hamamında bir neçə dəqiqə qızdırırlar. SiO_3^{2-} -olduqda ağ rəngli amorf çöküntü alınır.

9. Cl^- -un təyini. Bir neçə damcı analiz olunan məhluldan çini kasaya töküb quruyana qədər buxarlandırırlar. Quru kütləni $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -la əzirlər. Alınmış kütləni quru sınaq şüşəsinə keçirirlər, üzərinə 8-10 damcı qatı H_2SO_4 töküb ağzını tıxacla bağlayırlar. Tıxacı şüşə boru keçirib bu borunun digər ucunu başqa bir sınaq şüşəsinə salırlar. Bu sınaq şüşəsinə 3-4 damcı 2 M NaOH tökürlər (şüşə borunun ucu məhlula toxunmamalıdır). Analiz olunan maddə olan sınaq şüşəsinə qızdırdıqda Cl^- varsa ikinci sınaq şüşəsində qırmızı-qonur damcı alınmalıdır. Bir neçə dəqiqədən sonra NaOH olan sınaq şüşəsinə pH 3-4 qiymətinə kimi H_2SO_4 (1:4) əlavə edirlər, onu soyuq su ilə soyudub üzərinə 3-4 damcı 30 %-li H_2O_2 töküb, 3-4 damcı efir əlavə etdikdə üzvi faza göy rəngə boyanır. Təyinatda F- mane olur.

Anionların sistemətik analizi

Anionların sistematik analizinə başlamazdan əvvəl məhluldan SiO_3^{2-} və S^{2-} ionlarını ayırmaq lazımdır. Bunun üçün 1-2 ml analiz olunan məhlula çöküntü alınması dayanana qədər $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ -əlavə edirlər. Çöküntünü ayırıb atırlar. Məhlulu sistematik analiz aparmaq üçün istifadə edirlər. $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ -məhlulu hazırlamaq üçün sink duzu məhlulu üzərinə 10 %-li NH_3 töküb çöküntü alırlar; çöküntünü su ilə yuyub yenidən bir neçə damcı 10%-li NH_3 -də həll edirlər.

1. I qrup anionlarının çökdürülməsi. 15-20 damcı analiz olunan məhlulu pH 7-9 olmaq şərti ilə su hamamında qızdırırlar ($60-70^\circ C$) və üzərinə $Sr(NO_3)_2$ -nin doymuş məhlulunu çöküntü alınması dayanana qədər əlavə edirlər. Çöküntünü 25-30 dəq. saxladıqdan sonra ayırırlar. Çöküntü I-də $SrSO_4$, $SrCO_3$; $SrSO_3$; $SrHPO_4$; Məhlul I-də F^- , $S_2O_3^{2-}$, BO_2^- və II, III qrup anionları olur.

2. SO_4^{2-} -ün təyini. Çöküntüdən müəyyən qədər şüşə çubuqla götürüb sınaq şüşəsinə keçirirlər və üzərinə bir neçə damcı $BaCl_2$ əlavə edirlər ($SrSO_4$ -ü $BaSO_4$ -ə çevirmək üçün). Turş mühit yaranana qədər çöküntünün üzərinə 2 M HCl əlavə etdikdə çöküntü həll olursa, o SO_4^{2-} -ün varlığını göstərir.

3. SO_3^{2-} -ün təyini. Çöküntünün müəyyən hissəsində bir neçə damcı 2 M HCl və damcı-damcı J_2 məhlulu töküldükdə SO_3^{2-} varsa yod rəngsizləşir. Çöküntünün digər hissəsi üzərinə 2-3 damcı 2 M H_2SO_4 və damcı-damcı $KMnO_4$ əlavə etdikdə permanqanatın rəngi itməlidir.

1. II-qrup anionlarının çökdürülməsi. Analiz olunan məhlulu 2 M HNO_3 -lə turşulaşdırıb çöküntü alınması dayanana kimi $AgNO_3$ əlavə edirlər. Çöküntü 2-də $AgCl, AgBr, AgJ, AgJO_3, Ag_2S_2O_3, AgSCN$ olur. Məhlulda I və III qrup anionları olur. Əgər analiz olunan məhlulda $S_2O_3^{2-}$ -varsa, Ag_2S çöküntüsü alındığı üçün tündləşir.

2. SCN -ün təyini. Çöküntüdən müəyyən qədər əşya şüşəsi üzərinə yerləşdirib onun üzərinə bir damcı H_2SO_4 (1:4) və bir damcı $FeCl_3$ tökdükdə qan qırmızı rəng alınır.

3. JO_3^- -ün təyini və ayrılması. Çöküntünün əsas kütləsi üzərinə 5-6 damcı H_2SO_4 (1:4) töküüb qarışdırırlar, su hamamında qızdırıb sentrafuqalaşdırırlar. Çöküntüdə $AgCl, AgBr, AgJ, AgSCN$ məhlulda isə JO_3^- -olur. JO_3^- təyin etmək üçün onun sinklə və xlorlu su ilə reaksiyasından istifadə edilir. Bunun üçün məhlulu bərabər həcm su ilə durulaşdırıb üzərinə bir neçə parça metallik sink (yaxud sink tozu) əlavə edirlər. 10-15 dəqiqədən sonra onun üzərinə 5-6 damcı xlorlu su və benzol əlavə edirlər. JO_3^- varsa, üzvi faza bənövşəyi rəngə boyanır.

4. Cl -un təyini və ayrılması. JO_3^- -ü ayırdıqdan sonra qalan çöküntünü 2 dəfə su ilə yuyub üzərinə 10%-li $(NH_4)_2CO_3$ əlavə edib qarışdırırlar. Çöküntünü ayırırlar. Çöküntüdə $AgBr, AgJ, AgSCN$ olur. Məhlulda Cl^- və $Ag(NH_3)_2^+$ olur. Məhlulun üzərinə turş mühit alınana kimi 2 M HNO_3 əlavə edirlər; bulantı alınır. HNO_3 -ün yerinə KBr götürülsə ağ rəngli çöküntü alınır.

8. $AgBr$ və AgJ həll edilməsi. $AgCl$ -u ayırdıqdan sonra qalan çöküntünün üzərinə bir neçə damcı 2 M H_2SO_4 və bir neçə parça metallik sink əlavə edib, qazların

çıxıb qurtarmasına qədər sorucu şkafda gözləyirlər. Məhlulda Br^- və J^- olur. Çöküntünü atırlar.

9. Br^- və J^- -un təyini. J-u təyin etmək üçün onun KNO_2 və xlorlu su ilə reaksiyasından, Br-u təyin etmək üçün onun xlorlu su ilə reaksiyasından istifadə olunur. Bunun üçün analiz olunan məhlulun üzərinə (3-4 damcı) bir neçə damcı KNO_2 , 2-3 damcı 1 M H_2SO_4 və 1-2 damcı nişasta əlavə edilir. Bu zaman göy rəng alınır. Xlorlu su ilə reaksiya apardıqda 3-4 damcı məhlul üzərinə bir neçə damcı xloroform və ya CCl_4 və tədricən damcı-damcı xlorlu su tökürlər. J_2 olarsa üzvi faza bənövşəyi rəngə boyanır. Xlorlu suyun əlavə edilməsini etdirdikdə bənövşəyi rəng itir, xlorlu suyun sonrakı miqdarında üzvi faza sarı-narıncı rəngə boyanır ki, bu da Br-un olmasını göstərir.

10. III qrup anionlarının ayrılması. III qrup anionlarını I və II qrup anionlarından ayırmaq üçün pH 8-də məhlulun üzərinə çöküntü alınması dayanıncaya qədər damcı-damcı Ag_2SO_4 əlavə edirlər.

I və II qrup anionları gümüş duzları şəklində çökürlər. Çöküntünü məhluldan ayırırlar. Məhlulda III qrup anionları olur.

11. Oksidləşdirici anionların yoxlanılması. 3-4 damcı III qrup anionları olan məhlula 1-2 damcı difenilamin əlavə etdikdə göy rəngin alınması III qrupun oksidləşdirici anionların olmasını göstərir.

12. NO_2^- -nin təyini və ayrılması. NO_2^- -ni təyin etmək üçün onun $KMnO_4$ və KJ-la olan reaksiyasından istifadə edirlər. Bunun üçün 2-3 damcı məhlulun üzərinə turş mühit alınana kimi 2 M H_2SO_4 və 1-2 damcı duru $KMnO_4$ məhlulu əlavə edirlər. NO_2^- -olarsa, permanınatın rəngi itir və ya intensivliyi azalır. «Kor» təcrübə aparmaq məsləhət görülür.

KJ-la reaksiya apardıqda məhlul üzərinə bir neçə damcı KJ və turş mühit alınana kimi 2 M CH_3COOH əlavə etdikdə məhlul qonurlaşır. Nişasta əlavə etdikdə göy rəng alınır. Analizin gedişinə ClO_3^- mane olur.

NO_2^- -ni ayırmaq üçün məhlulun üzərinə doymuş məhlul alınana qədər bərk NH_4Cl əlavə edib qızdırırlar. NO_2^- -nin tam ayrıldığını KJ-la yoxlayırlar.

13. NO_3^- -ün təyini. NO_3^- -ü onun Zn və FeSO_4 -lə reaksiyasına əsasən təyin edirlər. NO_2^- -ni ayırdıqdan sonra məhlulun üzərinə 5-6 damcı 30 %-li NaOH , azca Zn əlavə edib qızdırırlar. Sınaq şüşəsi üzərinə yaş lakmus kağızı tutduqda o göyərir.

14. ClO_3^- -ün təyini. 2-3 damcı analiz olunan məhlul üzərinə bir neçə damcı Na_2SO_3 kristalı, yaxud metallik sink tökürlər, sonra turş mühit alınana kimi 2 M HNO_3 töküb qızdırırlar. ClO_3^- -olduqda ağ rəngli çöküntü alınır.

15. CH_3COO^- -nin təyini. CH_3COO^- -ü təyin etmək üçün onun KHSO_4 və etanolla olan reaksiyasından istifadə olunur.

ANİONLARIN TƏSNİFATI

Kationlarda olduğu kimi anionların ciddi təsnifatı yoxdur. Anionları ayırmaq üçün istifadə olunan qrup reaktivlərindən əsasən bu və ya digər qrupun olub-olmaması haqqında fikir söyləmək üçün istifadə olunur.

Qrup reaktivləri öz təsir mexanizminə görə bir neçə qrupa bölünürlər:

1. Maddələri qaz şəklində parçalayan reaktivlər; buraya mineral turşular daxildir- HCl , H_2SO_4

2. Anionları çöküntü şəklində ayıran reaktivlər:

a) $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$ neytral mühidə

b) AgNO_3 2 N HNO_3 mühidə

3. Reduksiyaedici reaktivlər-KJ

4. Oksidləşdirici reaktivlər-KMnO₄, qatı HNO₃, H₂SO₄, yod məhlulunun KJ-da məhlulu.

Birinci iki qrup reaktivlərin təsirindən anionlar dörd qrupa bölünürlər (cədvəl 3).

Bu cür qruplaşmadan başqa anionların oksidləşdirici-reduksiyaedici xassələrinə əsaslanan təsnifatı da mövcuddur(cədvəl 4).

Kationlardan fərqli olaraq anionların xarakter reaksiyaları öyrənilərkən anionun turşu və ya duz formasında olmasının əhəmiyyəti vardır. Bunu nəzərə alaraq reaksiyalar zamanı anionun turşu və ya duz formalarının vəziyyəti və onları xarakterizə edən sabitlər haqqında qısaca məlumat verilir.

Cədvəl 3

Anionların təsnifatı

qrup	Nion	Qrup reaktivi	Reaksiya məhsulu
	CO ₃ ²⁻	2N HCl və ya 2N H ₂ SO ₄	Qazla
	CN ⁻		CO ₂ iysiz və rəngsiz HCN acı badam iyli qaz
	S ²⁻		H ₂ S lax yumurta iyli qaz
	SO ₃ ²⁻		SO ₂ kəskin iyli
	S ₂ O ₃ ²⁻		SO ₂ qızdırdıqda elementar kükürd ayrılır
	NO ₂ ⁻		NO + NO ₂ qonur-qırmızı
	ClO ⁻		Cl ₂ -sarı yaşıl
		Çöküntülər; rəng	
2	AsO ₃ ³⁻	Neytral mühitdə BaCl ₂ + CaCl ₂	Ca ₃ (AsO ₃) ₂ -ağ
	AsO ₄ ³⁻		Ca ₃ (AsO ₄) ₂ -ağ
	CrO ₄ ²⁻		BaCrO ₄ -sarı
	MnO ₄ ⁻		Ba(MnO ₄) ₂ -qırmızı

	MnO_4^{2-}		$BaMnO_4$ -ağ
	SO_2^{2-}		$BaSO_4$ -ağ
	SiO_3^{2-}		$BaSiO_3$ -ağ
	PO_4^{3-}		$Ca(PO_4)_2$ -ağ
	BrO_3^-		$Ba(BrO_3)_2$ -ağ
	JO_3^-		$Ba(JO_3)_2$ -ağ
	F^-		CaF_2
3	SCN^-	$AgNO_3 + 2nHNO_3$	$AgSCN$ -ağ
	Cl^-		$AgCl$ -ağ
	Br^-		$AgBr$ -sarıtl
	I^-		AgI -sarı
4	NO_3^-	yoxdur	
	Cl_3^-		
	ClO_4^-		

Cədvəl 4
KJ, J_2 və $KMnO_4$ -ün təsiri

Oksidləşdirici ionlar	Reduksiyaedici anionlar		Bu maddələrin heç biri ilə reaksiyaya girməyən anionlar
	J_2 -ni rəngsizləşdirənlər	$2NH_2SO_4$ mühitində rəngsizləşdirirlər	
CrO_4^{2-}	S^{2-}	S^{2-}, Cl^-	PO_4^{3-}
AsO_4^{3-}	SO_3^{2-}	SO_3^2, Br	SiO_3^{2-}
MnO_4^-	$S_2O_3^{2-}$	$S_2O_3^2, I^-$	BO_2^-
ClO_4^-	AsO_3^{2-}	NO_2, CN	CO_3^{2-}
ClO_3^-		AsO_3^3, SCN	SO_4^{2-}

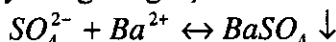
BrO_3^-			F^-
JO_3^-			
NO_3^-			

Sulfat ionunun təyini reaksiyaları:

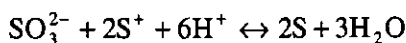
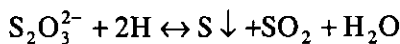
Sulfat ionu məhlulda sulfat turşusu və onun həll olan duzlarının hesabına yararır. Sulfat turşusunun dissosiasiyası aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə $H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$ tam gedir, yəni 100% dissosiasiya gedir. İkinci mərhələnin dissosiasiya sabitinin qiyməti $pK_{a,2}=1,92$ -dir.

Sulfat turşusunun suda həll olan duzları isə tam dissosiasiya edir. Suda həll olmayan duzlar barium, qurğuşun, stronsium, civə, gümüş və kalsium duzlarıdır.

1. Barium xlorid (nitrat) sulfat ionu ilə suda və turşularda həll olmayan ağ rəngli çöküntü əmələ gətirir:



Bu reaksiya vasitəsilə sulfat ionunu $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} və S^{2-} ionlarının qarışığından başqa bütün anionların iştirakı ilə təyin etmək olur. Bu anionlar qarışığı olan məhlulu turşulaşdırdıqda ağ rəngli kükürd çöküntüsü alınır ki, onu da bəzən barium-sulfat çöküntüsü kimi qəbul edirlər.



$BaSO_4$ çöküntüsü EDTA məhlulunda həll olduğundan anionların qarışığının analizində onu stronsium nitratla çökdürürlər.

Reaksiyanın aparılması: 2-3 damcı analiz olunan məhlulu bir neçə damcı 2 M HCl-la turşulaşdırdıqdan sonra onun üzərinə 1-2 damcı $BaCl_2$ və ya $Sr(NO_3)_2$

məhlulu əlavə edilir. Ağ rəngli, turşularda həll olmayan çöküntü alınır.

2. KMnO_4 -in iştirakı ilə BaCl_2 -in təsiri: BaCl_2 -kalium permanınat iştirak etdikdə sulfat ionu ilə çəhrayı və ya çəhrayı-bənövşəyi rəngli izomorf kristallar əmələ gətirir (BaSO_4 və KMnO_4).

Çöküntü olan məhlula reduksiyaedicilər (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_2OH) təsir etdikdə KMnO_4 -in artığı Mn^{2+} -yə kimi reduksiya olunduğundan çöküntü üzərindəki məhlul təbəqəsi rəngsizləşir, çöküntü özü isə rəngli qalır. Əgər çöküntü məhlul qarışığı üzərinə 3-5 damcı efir əlavə edilsə, onda çöküntü fazalar sərhəddində flotasiya edir.

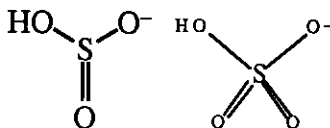
Təyin olunma sərhəddi – 50 mqk Ba^{2+} -dir.

SO_4^{2-} təyininə S^{2-} , SCN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ və s. mane olur, çünki KMnO_4 bu tip anionları oksidləşdirir.

Reaksiyanın aparılması: 2-3 damcı sulfat ionu olan məhlulu 2 M HCl -la turşulaşdırıb üzərinə 0,002 M KMnO_4 -ün bərabər həcmi və 2-3 damcı BaCl_2 məhlul tökürlər. Çöküntü məhlul qarışığını qızdırıb sentrafuqlaşdırırlar və bir neçə 3 %-li H_2O_2 məhlulu əlavə edirlər. Bu zaman çöküntü rəngli halda qalır, məhlul isə rəngsizləşir.

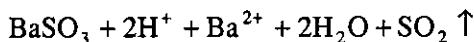
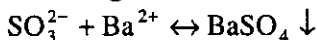
Sulfit ionunun təyini reaksiyaları.

H_2SO_3 -sulfit turşusu iki əsaslı, kifayət qədər güclü turşudur. ($\text{pK}_1=1,89$; $\text{pK}_2=7,17$). Amma bu turşu davamsız turşudur, onu qızdırdıqda tamam parçalanır. Məhlulda hidrosulfit 2 tautomer formasında olur:

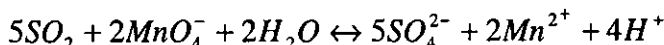


Məhlulda SO_3^{2-} tədricən SO_4^{2-} -ə kimi oksidləşir.

1. BaCl₂ sulfit ionu ilə turşularda həll olan ağ rəngli çöküntü əmələ gətirir:



2. Mineral turşular suda həll olan və həll olmayan sulfidləri parçalayaraq yanmış kükürd iyi verən SO₂ qazı ayırır. Kükürd 4-oksüd reduksiyaedici xassəyə malikdir, o KMnO₄ və yod məhlullarını rəngsizləşdirir:



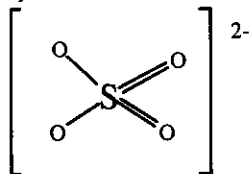
Sulfid ionunun təyininə tiosulfat və sulfat ionları mane olur. Tiosulfat ionu da turş mühitdə SO₂ ayırır ki, bu qazda reduksiyaedici xassə göstərir. Anionlar qarışığının analizində SO₃²⁻ ionunu stronsium nitratin təsirindən alınan çöküntüdə analiz edirlər.

Reaksiyanın aparılması: 2-3 damcı analiz olunan (SO₃²⁻-olan) məhlulun üzərinə 2-3 damcı 1 M H₂SO₄ məhlulu və bir-iki damcı duru KMnO₄ məhlulu əlavə edilir. Bu məhlulu qızdırdıqda məhlul rəngsizləşir (nişasta əlavə edilmiş yod məhlulu da rəngsizləşir).

Tiosulfat ionunun təyini reaksiyaları.

Tiosulfat turşusu sulu məhlulda davamsız turşudur və o parçalanaraq SO₂ və S əmələ gətirir. Lakin turşu kifayət qədər qüvvətli turşudur, o birinci mərhələdə H₂S₂O₃ ↔ H⁺ + HS₂O₃⁻-yə, ikinci mərhələdə isə tamamilə dissosiasiya edir, pK₂=1,70-dir.

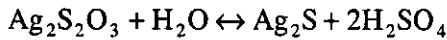
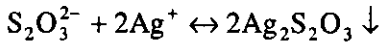
Turşunun quruluşu:



Qələvi metalların, stronsiumun, sinkin, kadmiumun, nikelin, kobaltın, manqanın və dəmir(II)-nin tiosulfatları suda yaxşı həll olur. Suda pis həll olan tiosulfatlar (Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}) su ilə reaksiyaya girərək sulfidlər əmələ gətirir.

Tiosulfat ionu gümüşlə, kadmiumla kompleks birləşmələr əmələ gətirir: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$

1. Gümüş-nitrat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -lə $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tərkibli ağ rəngli çöküntü əmələ gətirir ki, o da tədricən Ag_2S -ə çevrilir; ağ çöküntü sarılır, bozarır və nəhayət qaralır (qızdırdıqda bu proses sürətlənir).



Ag_2S -qızdırdıqda nitrat turşusunda həll olur:



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ün böyük qatılığında suda həll olan $[\text{AgS}_2\text{O}_3^-]$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ tərkibli komplekslər alınır. Onlarla tarazlıqda olan çox nüvəli komplekslər də alınır: $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$, $\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8^{10-}$

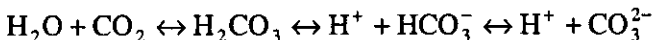
Buna görə də AgNO_3 -in artığını götürmək lazımdır.

Bu təyinatda Ag^+ -la qara rəngli çöküntü verən S^{2-} mane olur. Anionların analizində tiosulfat ionunu sulfid ionunu Pb^{2+} -lə çökdürdükdən sonra məhlulda təyin edirlər.

Reaksiyanın aparılması: 2-3 damcı tiosulfat məhlulunun üzərinə 3-5 damcı AgNO_3 əlavə edib qızdıraraq qarışdırırlar. Ağ rəngli çöküntü tədricən qaralır.

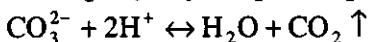
Karbonat ionunun təyini reaksiyaları

Karbonat turşusu yalnız sulu məhlulda mövcuddur. O zəif və davamsız turşudur. Sulu məhlulda o:

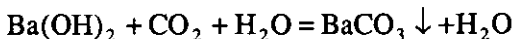
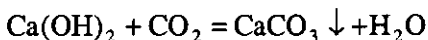


tarazlıq halında və normal şəraitdə ($P=1 \text{ atm}$, $t=18^\circ\text{C}$) onun doymuş məhlulunun karbon qazına görə qatılığı $0,04 \text{ M}$ -dir. Karbonat turşusunun dissosiasiya sabitlərinin qiyməti $pK_1=6,35$; $pK_2=10,30$. Suda yalnız qələvi metalların və ammoniumun karbonatları həll olur (Li_2CO_3 istisna təşkil edərək suda pis həll olur); hidrokarbonatlar isə suda yaxşı həll olurlar:

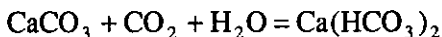
1. Turşular, o cümlədən asetat turşusu da karbonatları parçalayaraq CO_2 qazı ayırırlar:



Çıxan karbon qazı əhəngli suyu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ və ya $\text{Ba}(\text{OH})_2$ məhlulunu bulandırır.



Karbon qazının artığında bulantı itir, bunun səbəbi hidrokarbonatların alınmasıdır:



Bu təyinatda SO_3^{2-} və $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionları mane olur.

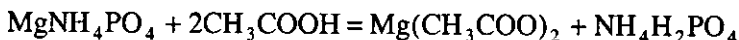
Maneçiliyin səbəbi turş mühitdə SO_3^{2-} və $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionlarının parçalanaraq SO_2 əmələ gətirməsi və onun da CO_2 kimi əhəngli suyu bulandırmasıdır (BaCO_3 və CaCO_3 ağ rəngli çöküntülərdir). Bu maneçiliyin qarşısını almaq üçün SO_3^{2-} və $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ olan məhlulları H_2O_2 -nin iştirakı ilə qızdırıb SO_4^{2-} -yə kimi oksidləşdirmək lazımdır.

Təyinatın aparılması: Sınaq şüşəsinə 5-6 damcı natrium karbonat və o qədər də 2 M HCl məhlulu tökülür. Sınaq şüşəsinin ağzına ucu əhəngli su məhlulu ilə isladılmış şüşə çubuq daxil edilir və qızdırılır. Bu zaman şüşə çubugun səthində bulantı alınır.

Fosfat ionunun təyini reaksiyaları

Fosfat turşusu 3-əsaslı turşudur. Onun dissosiasiya sabitinin qiymətləri aşağıdakı kimidir: $pK_1=2,15$; $pK_2=7,21$; $pK_3=12,33$. Fosfat turşusunun qələvi metallar və ammonium, həmçinin dihidrofosfat duzları suda həll olurlar. Li_3PO_4 suda həll olmur. Suda həll olmayan fosfatlar HCl və CH_3COOH -da həll olurlar. $FePO_4$, $CrPO_4$ və $AlPO_4$ asetat turşusunda həll olurlar, $BiPO_4$ isə 0,5 M HNO_3 —də həll olmur.

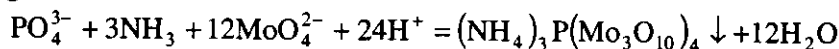
1. Maqnezial qarışıq ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$) fosfat ionu ilə HCl, CH_3COOH -da həll olan, ammoniyakda həll olmayan ağ kristallik çöküntü əmələ gətirir ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).



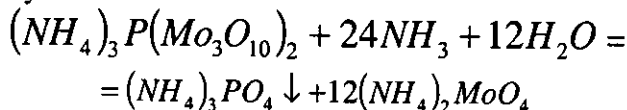
Arsenat- AsO_4^{3-} -də eyni tərkibli və eyni xassəli çöküntü əmələ gətirir.

Reaksiyanın aparılması: 2-3 damcı analiz olunan PO_4^{3-} olan məhlula 4-5 damcı maqnezial qarışıq əlavə edib qarışdırırlar. Ağ kristallik çöküntü alınır.

2. Molibden mayesi ($(NH_4)_2 MoO_4$ -ün HNO_3 -də məhlulu) fosfat ionu ilə sarı rəngli kristallik çöküntü əmələ gətirir.



Çöküntü fosfat ionunun artığında, qələvilərdə və ammoniyakda həll olur.



Fosfatın minimal təyini-0,5 mkq-dır.

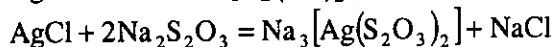
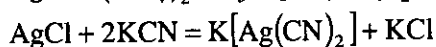
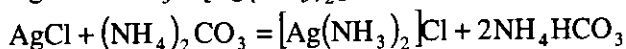
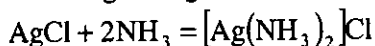
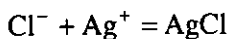
Fosfatın bu metodla təyininə reduksiyaedici anionlar- SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , Cl^- -un böyük miqdarı mane olur. PO_4^{3-} -ü təyin etməzdən əvvəl reduksiyaedici anionları 6 M HNO_3 -ün köməyi ilə oksidləşdirirlər (məhlul qaynadılmalıdır). Silikat ionu da fosfat ionu kimi sarı rəngli çöküntü əmələ gətirir, amma ondan fərqli olaraq nitrat turşusunda həll olur. Arsenat ionu da sarı rəngli çöküntü əmələ gətirir, lakin reaksiya yalnız qızdırıldıqda gedir.

Reaksiyanın aparılması: 1-2 damcı analiz olunan məhlula 3-5 damcı molibden mayesi töküüb zəif qızdırdıqda sarı rəngli kristallik çöküntü alınır.

Xlorid ionunun reaksiyaları.

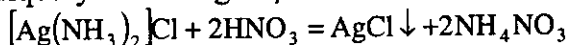
Xlorid turşusu sulu məhlulda qüvvətli turşudur. AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 -dən başqa digər xloridlər suda həll olurlar.

Gümüş nitrat xlorid ionu ilə ağ rəngli çöküntü əmələ gətirir. Çöküntü HNO_3 -də həll olmur, NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KCN və $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -də asanlıqla həll olur.



10 mkq-a qədər xlorid ionunu bu reaksiya ilə təyin etmək olur.

Gümüş ammonyak kompleksini HNO_3 -lə turşulaşdırdıqda yenidən AgCl çöküntüsü alınır.

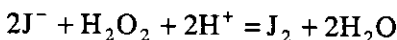


Br^- , I^- , SCN^- , JO_3^- -ionları ilə də AgNO_3 çöküntü əmələ gətirir. AgJO_3 - AgCl -dan fərqli olaraq HNO_3 və H_2SO_4 (1:4)-də həll olur. Bundan başqa AgCl və AgJO_3 həll olmalarına görə fərqlənirlər. AgSCN , AgBr , AgI -

ammonium karbonatda həll olurlar(AgCl-dan fərqli olaraq).

Reaksiyanın aparılma şəraiti: 2-3 damcı xlorid ionu olan məhlulda 2-3 damcı gümüş nitrat məhlulu əlavə edilir. Ağ rəngli çöküntü alınır.

Xlorid ionunu bromid, yodid və rodanid ionlarının böyük qatılığında təyin etmək üçün metodika işlənmişdir. Zəif turş (HNO₃ və ya CH₃COOH) mühitdə H₂O₂ bromid və yodid ionlarını sərbəst Br₂ və J₂-ə kimi oksidləşdirir.



Məhlulda 8-oksixinolin olduqda o bromlaşır və ya yodlaşır.

Turş mühitdə halogenləşmiş 8-oksixinolin AgNO₃-lə reaksiyaya girmir. Rodanid ionu H₂O₂-lə SO₄²⁻-ə qədər oksidləşir və buna görə də Cl⁻ təyininə mane olmur. Bu reaksiya xlorid ionunu təyin etmək üçün spesifik reaksiyadır və bu zaman xlorid ionunun 40 mkq-a qədərini təyin etmək olur.

Reaksiyanın aparılma şəraiti: Sınaq şüşəsinə bir-iki damcı xlorid ionu, o qədər də 2 %-li 8-oksixinolinin asetat turşusunda (1:4) məhlulu və bir damcı 4 %-li H₂O₂-nin 2 M CH₃COOH məhlulu və bir damcı 2 M HNO₃ məhlulu tökülür. Məhlul qarışığını bir neçə dəqiqə qızdırırlar. Sonra bir damcı AgNO₃ məhlulu tökürlər. AgCl çöküntüsü alınır.

Bromid ionunun reaksiyaları.

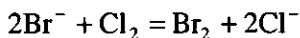
Bromid turşusu xlorid turşusu kimi sulu məhlulda qüvvətli turşudur. Suda həll olmayan duzları-AgBr, Hg₂Br₂, HgBr₂, PbBr₂ və CuBr-dir.

1.AgNO₃-bromid ionu ilə sarı rəngli çöküntü əmələ gətirir (HNO₃-də həll olmur, NH₃-də zəif həll olur,

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -də praktiki həll olmur, KCN və $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -də yaxşı həll olur). 5 mkq-a qədər Br^- təyin etmək olur.

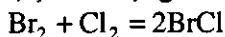
Reaksiyanın aparılması: 2-3 damcı bromid ionu olan məhlulə 2-3 damcı AgNO_3 əlavə edirlər. Sarı rəngli çöküntü alınır. Çöküntünün rəngi bromid-ionunun qatılığından asılıdır. Kiçik qatılıqlarda ağ rəngli çöküntü alınır.

2.Xlorlu su (Cl_2 -nin suda məhlulu) Br^- -ionunu sərbəst bromə (Br_2) qədər oksidləşdirir.



Br_2 alındığı üçün məhlul qonur rəngə boyanır. Üzvi həlledicilər (xloroform, CCl_4) Br_2 -ni həll edirlər və bu zaman məhlul narıncı rəngə boyanır. 50 mkq-a qədər Br^- -təyin etmək olur.

Xlorlu suyun artığında (böyük qatılığında) qonur rəng itir, çünki aşağıdakı reaksiya gedir:

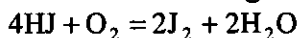


Br^- -un təyininə güclü reduksiyaedicilər- SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} mane olurlar. Anionların analizində Br^- -u AgBr çöküntüsündə axtarırlar.

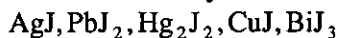
Reaksiyanın aparılması. 1-2 damcı Br olan məhlulə 2-3 damcı 1 M H_2SO_4 və 1-2 damcı xlorlu su əlavə edirlər. Məhlul qonurlaşır. Məhlulə xloroform və ya CCl_4 əlavə etdikdə üzvi təbəqə «çəhrayı» rəngə boyanır.

Yodid ionunun reaksiyaları.

Yodid turşusu sulu məhluldə qüvvətli turşudur. O adi şəraitdə havanın oksigeni ilə oksidləşir:

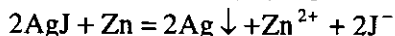


Suda həll olmayan duzları aşağıdakılardır:



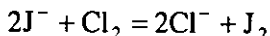
1. AgNO_3 yodid ionu ilə sarı rəngli çöküntü əmələ gətirir. Gümüş-yodid HNO_3 , NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -də həll olmur, KCN və $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -də həll olur. (AgCl , AgBr , AgJ -

bu nöqtəyi nəzərdən müqayisə edin). 1 mkq- J^- -ionunu təyin etmək olur. $AgJ(AgBr-də)$ metallik sinklə 1 M H_2SO_4 -mühitində reaksiyaya girir:



Reaksiyanın aparılması. 2-3 damcı yodid ionu üzərinə 2-3 damcı $AgNO_3$ əlavə edilir. Sarı rəngli çöküntü alınır.

Xlorlu su J^- ionunu sərbəst yoda J_2 kimi oksidləşdirir. Bu zaman məhlulun rəngi qonurlaşır, nişasta əlavə etdikdə isə göyərir. Üzvi həlledicilər ($CHCl_3$, CCl_4) sərbəst yodu ekstraksiya edirlər və bu zaman üzvi təbəqə bənövşəyi-çəhrayı rəngə boyanır.



40 mkq-a qədər yodid ionu bu reaksiya ilə təyin edilə bilər.

Xlorlu suyun sonrakı əlavəsi məhlulun rəngini itirir. Çünki $J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2JO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$ reaksiyası getdiyindən $J_2 - JO_3^-$ -ə kimi oksidləşir. Br^- və J^- olan məhlula tədricən xlorlu su əlavə etdikdə üzvi həlledici təbəqəsi əvvəlcə bənövşəyi-çəhrayı rəngə boyanır, sonra rəngsizləşir və nəhayət Br_2 -nin çəhrayı rəngi müşahidə edilir.

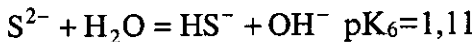
J^- təyininə qüvvətli reduksiyaedicilər (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$) mane olur. Anionların analizinin gedişində J^- ionunu $AgNO_3$ -lə çökdürdükdən sonra çöküntüdə axtarırlar.

Reaksiyanın aparılması. 1-2 damcı yodid ionu olan məhlula 1-2 damcı 1 M H_2SO_4 , 1-2 damcı xlorlu su və 1-2 damcı nişasta əlavə edirlər. Məhlul göy rəngə boyanır.

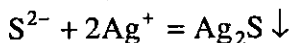
Sulfid ionunun reaksiyaları

Hidrogen sulfidin doymuş sulu məhlulunda 0,1 M H_2S olur (1 atm; 18C). Onun dissosiasiya sabitləri: $pK_1=7,00$; $pK_2=12,89$. Suda yalnız qələvi, qələvi-torpaq

və ammonium sulfidləri həll olur. Sulfid ionu qüvvətli əsası xassə göstərir:



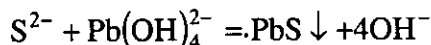
1. $AgNO_3$ sulfid ionu ilə qara rəngli çöküntü əmələ gətirir. Bu çöküntü 2 M HNO_3 məhlulunda həll olur, NH_3 , $Na_2S_2O_3$, KCN -də həll olmur:



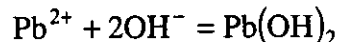
Bu reaksiya ilə S^{2-} -nu bütün anionların iştirakı ilə təyin etmək mümkündür.

Analizin aparılması. 1-2 damcı sulfid ionu üzərinə 1-2 damcı $AgNO_3$ əlavə edirlər. Qara rəngli çöküntü alınır.

2. $Pb(OH)_4^{2-}$ -hidrokompleksi S^{2-} -lə qara rəngli PbS çöküntüsü verir. Çöküntü 2 M HNO_3 -də həll olur.



$Pb(OH)_4^{2-}$ -hidrokompleksini $NaOH$ -in artığı ilə qurğuşun duzlarına təsir etməklə alırlar.



Bu reaksiya ilə S^{2-} -ionunu bütün anionların iştirakı ilə təyin etmək olur.

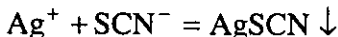
Reaksiyanın aparılması. Süzgəc kağızı üzərinə bir damcı $Pb(OH)_4^{2-}$ məhlulu və onun üzərinə bir damcı S^{2-} məhlulu tökülür. Qara və ya tünd-qonur rəngli ləkə alınır.

Rodanid ionunun təyini reaksiyaları

Rodanid turşusu – $HSCN$ – sulu məhlulda qüvvətli turşudur. Rodanidlər iki formada olur: $R-S-C-N$ və $R-N=C=S$. Rodanid ionu öz xassələrinə görə halogenid

ionlarına oxşayır. Suda həll olmayan rodanidlər-
 Ag^+ , Hg_2^{2+} , $\text{Cu}(1)$ -duzlarıdır.

1. AgNO_3 -rodanid ionu ilə ağ rəngli çöküntü verir. Çöküntü NH_3 -də zəif həll olur, HNO_3 və $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -də həll olmur.



Analizin aparılması. 2-3 damcı rodanid ionu məhlulu üzərinə 2-3 damcı AgNO_3 əlavə etdikdə ağ rəngli çöküntü alınır.

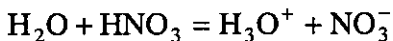
2. Üçvalentli dəmir duzları rodanid ionu ilə qan qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Onun tərkibi $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ kimi göstərilir: burada $n=1-6$; Üzvi həlledicilər (amil spirti, dietil efiri) dəmir rodanid kompleksini ekstraksiya edirlər. Bu reaksiya rodanid ionunun ən həssas reaksiyasıdır və onun köməyi ilə 6 mkq-a qədər rodanid ionu təyin edilir. Təyinat oksalat, çaxır, limon turşuları, PO_4^{3-} və F^- -ionları Fe^{3+} -ü davamlı kompleksə çevirdikləri üçün mane olurlar. CH_3COO^- və J^- -ionları da mane olur. Birinci Fe^{3+} -lə qırmızı rəngli asetat kompleksi əmələ gətirir, ikinci halda isə yodid ionu Fe^{3+} -ün təsirindən sərbəst J_2 -a kimi oksidləşir.

Analizin aparılması. 1-2 damcı rodanid ionu olan məhlula 1-2 damcı 1 M H_2SO_4 və 1-2 damcı FeCl_3 məhlulu əlavə etdikdə tünd-qırmızı rəng alınır. SCN^- – miqdarı az olduqda çəhrayı rəng alınır. Bu zaman məhlulun üzərinə üzvi həlledici əlavə edib qarışdırdıqda üzvi təbəqə qırmızı rəngə boyanır.

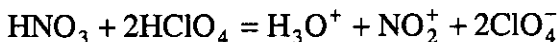
Üçüncü qrup anionları (nitrat, nitrit, asetat ionları) Nitrat ionunun reaksiyaları.

Susuz nitrat turşusunda aşağıdakı tarazlıq halları olur:

$3\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^+$
(nitronium kationu). Mühitə su əlavə etdikdə tarazlıq sola tərəf sürüşür və adi dissosiasiya reaksiyası gedir.

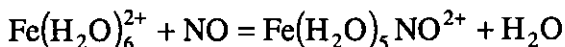
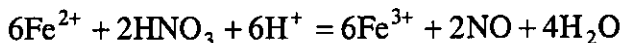


Nitrat turşusu susuz HF, HClO₄ və H₂SO₄ mühitində əsasi xassə göstərir:



0,1 M HNO₃ məhlulunda dissosiasiya 93 %-dir. Bütün nitratlar (əsasi Bi və Hg-dən başqa) suda yaxşı həll olurlar.

1. FeSO₄ qatı H₂SO₄-ün iştirakında NO₃⁻-ü NO-ya qədər reduksiya edir ki, o da Fe²⁺-nin artığında qonur rəngli [Fe(H₂O)₅NO]²⁺ – tərkibli kompleks əmələ gətirir.



NO₃⁻-ün təyininə NO₂⁻-mane olur (eyni reaksiya verir); J⁻ və Br⁻-ionları da qatı H₂SO₄-ün təsirindən sərbəst J₂ və Br₂-a oksidləşdiyindən mane olurlar. Bu reaksiya ilə NO₃⁻-ü I və II qrup anionlarını çökdürüb ayırdıqdan sonra NO₂⁻ və ClO₃⁻-anionları olmadıqda təyin etmək olur.

Analizin aparılması. Əşya şüşəsinin üzərinə bir damcı nitrat ionu olan məhlul, FeSO₄ kristalı, ehtiyatla bir damcı qatı H₂SO₄ əlavə edirlər. Məhlulu qarışdırmaq olmaz. Kristalın ətrafında qonur həlqə əmələ gəlir.

2. Difenilamin nitrat turşusu ilə oksidləşərək əvvəlcə rəngsiz N,N-difenilbenzidon I, sonra difenilbenzidin bənövşəyi II alınır. 0,5 mkq-a qədər NO_3^- təyin edilir. N,N'-difenilbenzidindən reaktiv kimi istifadə etmək olar və bu zaman 0,07 mkq-a qədər NO_3^- -ü təyin edirlər.

Təyinat

NO_2^- , ClO_3^- , JO_3^- , Fe^{3+} , Sb(V) , CrO_4^{2-} , MnO_4^- və başqa oksidləşdiricilər mane olur. NO_2^- -dən başqa bütün anionları turş mühitdə sulfidlə reduksiya etmək olar.

Analizin aparılması. Əşya şüşəsinə 2-3 damcı qatı H_2SO_4 -də difenilamin və 1-2 damcı NO_3^- məhlulu tökdükdə intensiv göy rəng alınır.

Nitrit ionunun təyini reaksiyaları.

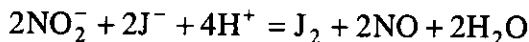
Nitrit turşusu yalnız durulaşmış sulu məhlullarda mövcuddur. Zəif turşudur: $\text{pK}_a=3,21$. Nitrit turşusu üçün 2 quruluş mümkündür; biri digərinə keçə bilər.

Hər iki quruluş üçün üzvi törəmələr məlumdur:

R-O-N=O nitritlər; R- NO_2 -nitrobirləşmələr. Bu tip kompleks birləşmələr də məlumdur. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ - nitroizomer, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ -nitritoizomer.

Aktiv metalların nitritləri I quruluş, az aktiv metallar II quruluş üzrə düzülür. Müəyyən edilmişdir ki, AgNO_2 iki formada mövcuddur: AgONO və AgNO_2 . Bütün nitritlər suda yaxşı həll olurlar.

1.KJ mineral və ya asetat turşusu mühitində nitrit ionunun təsirindən J_2 -yə kimi oksidləşir.

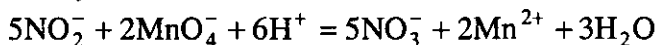


0,1 mkq-a qədər nitriti təyin etmək olar. Təyinatda oksidləşdiricilər (JO_3^- , ClO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^-) və qüvvətli reduksiyaedicilər (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-}) mane olurlar.

Anionların analizinin gedişində NO_2^- -ni bu reaksiya ilə I-II qrup anionlarını çökdürdükdən sonra ClO_3^- -olmaıqda təyin etmək olar. Reaksiyanı sınaq şüşəsində və ya damcı metodu ilə aparmaq olar.

Analizin aparılması. 2-3 damcı nitrit ionu olan məhlulə 1-2 damcı 2 M HCl məhlulu (yaxud CH_3COOH və 2-3 damcı KJ əlavə edirlər). Məhlul qonur rəngə boyanır. Nişasta tökdükdə göyərir.

2. KMnO_4 sulfat turşusu mühitində NO_2^- -ni NO_3^- -ə kimi oksidləşdirir:



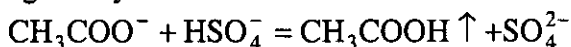
Bu zaman KMnO_4 rəngsizləşir. Reduksiyaedici anionlar mane olur. I və II qrup anionlarını qrup reaktivləri ilə çökdürdükdən sonra bu reaksiya ilə NO_2^- -ni təyin etmək olar.

Analizin aparılması. 2-3 damcı KMnO_4 -ün üzərinə 2-3 damcı 1 M H_2SO_4 bir neçə damcı nitrit ionu olan məhlul əlavə etdikdə KMnO_4 rəngsizləşir.

Asetat ionunun reaksiyaları.

Sirkə turşusu zəif turşudur ($\text{pK}_a=4,75$). Onun bütün duzları suda həll olur (CH_3COOAg və $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}_2$ -dən başqa).

1.Bərk Na və ya K hidrosulfatları bərk haldakı asetatlarla əzdikdə uçucu CH_3COOH əmələ gəlir ki, onu da iynə görə təyin etmək olar.



Cl^- , Br^- , J^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ün böyük miqdarları mane olur, çünki KHSO_4 və ya NaHSO_4 -lə əzildikdə uyğun olaraq HCl, Br_2 , J_2 yaxud SO_2 alınır. Asetat ionunu bu halda bu anionları çökdürdükdən sonra təyin etmək olar.

Analizin aparılması. Həvəng dəstəyə bərk asetat ionu (məhlulu buxarlandırmaqla da qurutmaq olar) və bərk KHSO_4 (NaHSO_4) töküb əzdikdə sirkə turşusunun iyi alınır.

2. FeCl_3 neytral mühitdə asetat ionu ilə suda həll olan qırmızı-qonur rəngli $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ tərkibli kompleks əmələ gətirir ki, bu birləşməni su ilə durulaşdırdıqda və ya qızdırdıqda parçalanaraq $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OH}$ tərkibli əsasi asetat duzu əmələ gətirir.

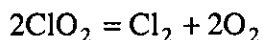
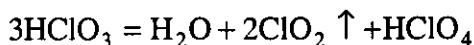
Cr^{3+} -də eyni tərkibli birləşmə əmələ gətirir. Fe^{3+} -lə çöküntü verən anionlar CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} və s. mane olurlar. I-II qrup anionları qrup reaktivi ilə çökdürüldükdən sonra bu reaksiya vasitəsi ilə asetat ionunu təyin etmək olur.

Analizin aparılması. 1-2 damcı analiz olunan məhlula (CH_3OO^- olan) 2-3 damcı FeCl_3 əlavə edirlər. Qırmızı-qonur rəng alınır.

3. Etanol qatı H_2SO_4 -ün iştirakında CH_3COOH -la xoş iyli etilsirkə efiri əmələ gətirir. Təyinatda Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} mane olur, çünki qatı H_2SO_4 iştirakında kəskin iyli qazlar alınır. CH_3COO^- -ionunu I və II qrup anionlarını qrup reaktivi ilə çökdürdükdən sonra təyin etmək olur.

Analizin aparılması. Bir neçə damcı asetat ionu olan məhlula 3-4 damcı etanol və qatı H_2SO_4 töküb qızdırırlar. Sonra bu qarışığı soyuq su olan stəkana tökdükdə xoş iy müşahidə olunur.

Xlorat ionunun reaksiyaları. Xlorat turşusu yalnız məhlulda mövcuddur. Sulu məhlulda xlorat turşusu tam dissosiasiya edir. Bu turşu davamsızdır və turş mühitdə asanlıqla parçalanır:



QRAVİMETRİK ANALİZ

Kristal barium xloriddə ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Kristallaşma suyunun təyini

Su bərk maddədə hiqroskopik və kristallik şəkildə ola bilər. Maddədə hiqroskopik suyun miqdarı maddənin xırdalanma dərəcəsi və ətraf mühitin nəmliyindən asılı olaraq dəyişir. Rütubətliyin təyini – hiqroskopik suyun miqdarının təyini.

Kristallaşma suyu saxlayan maddələr kristalhidratlar adlanır. Bir sıra kristalhidratlar quru havada saxlanıldıqda kristallaşma suyunu itirə bilər. Digər kristalhidratlar isə nəmli havadan rütubəti udur. Kristalhidratların öz tərkiblərini dəyişməməsi üçün onları kipləşdirilmiş tıxaclı bankalarda saxlayırlar.

Kristalhidratda kristallaşma suyunun təyini üçün əvvəlcə bilmək lazımdır ki, bu maddə hansı temperaturda öz kristallaşma suyunu itirir. Məsələn, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -da kristallaşma suyunun miqdarı $120\text{-}125^\circ\text{C}$ -də təyin edilir.

Təyinatın yerinə yetirilməsi. 1. Büks yaxşı yuyulur, qurudulur və 30-40 dəq. müddətində $120\text{-}125^\circ\text{C}$ -də quruducu şkafda saxlanılır. İsti büks eksikatora soyudulur.

Büks qapaqla birlikdə analitik tərəzidə çəkilir. Birinci çəkilmədən sonra büks yenidən həmin temperaturda 20-30 dəq. quruducu şkafda saxlanılır. Büks eksikatora soyudulur və yenidən çəkilir. Əgər büksün kütləsi dəyişməyibsə və ya az dəyişibsə ($0,0002$ q-dan az), qurudulma bitmiş hesab olunur.

2. Qurudulmuş və çəkilmiş büksə 2-3 q kristallik barium xlorid yerləşdirilir, büksün kütləsi maddə ilə çəkilir.

3. Büks açılır və 1,5-2 saat quruducu şkafda saxlanılır.

Bu vaxt şkafda temperatur 120-125°C olmalıdır. Daha yüksək temperaturda $BaCl_2$ parçalanır, daha aşağı temperaturda isə kristallaşma suyunun hamısı ayrılır.

4. Büks bağlanılır, eksikatora soyudulur və çəkilir.

Qurudulma həmin şəraitdə 30 dəq. ərzində təkrar edilir və soyudulduqdan sonra büks maddə ilə yenidən çəkilir. Büksün $BaCl_2$ ilə birlikdə kütləsi sabit olmayınca qurudulma təkrar edilir.

Aşağıda təcrübənin nəticələrinə aid misal verilmişdir:

Qurudulmaya kimi barium xloridin çəkilməsi.

Birinci qurudulmadan sonra büksün kütləsi – 24,3240 q.

İkinci qurudulmadan sonra büksün kütləsi – 24,3238 q.

Büksün sabit kütləsi – 24,3238 q.

Nümunə ilə büksün kütləsi – 27,0141 q.

Barium xloridin kütləsi – 2,6903 q.

Qurudulmadan sonra barium-xloridin çəkilməsi.

Birinci qurudulmadan sonra nümunə ilə büksün kütləsi – 26,6172 q.

İkinci qurudulmadan sonra nümunə ilə büksün kütləsi – 26,6165 q.

Üçüncü qurudulmadan sonra nümunə ilə büksün kütləsi – 26,6161 q.

Büksün barium xloridlə birlikdə sabit kütləsi – 26,6161 q.

Hesablama. Kristallaşma suyunun kütləsi

$27,0141 - 26,6161 = 0,3980$ q.

Kristallaşma suyunun miqdarını faizlə hesablamaq üçün tənəsüb qururlar:

$2,6903$ nümunə – $0,3980$ q H_2O saxlayır.

100 q - x q

$$\chi = \frac{0,3980 \cdot 100}{2,6903} = 14,79\%$$

Alınmış nəticəni kimyəvi formula əsasən hesablanmış kristallaşma suyunun miqdarı ilə müqayisə edirik:

$244,28$ q $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ – $36,03$ q H_2O

100 q $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ – x q H_2O

$$\chi = \frac{36,03 \cdot 100}{244,28} = 14,75\%$$

Nəticələrə əsasən təyinat səhvini hesablamaq olar:

$14,79 - 14,75 = 0,04\%$

Nisbi səhv belə olacaqdır:

$14,75 - 0,04$

$100 - x$

$$\chi = \frac{0,04 \cdot 100}{14,75} = 0,27\%$$

Hiqroskopik su

Bərk maddələr öz səthi ilə havadan su buxarını adsorbsiya edir. Adsorbsiya olunan su buxarı hiqroskopik su adlanır. Hər maddədə hiqroskopik suyun miqdarı sabit olmadığından onun miqdarını kimyəvi formulaya daxil etmək olmur.

Səthi böyük olan maddələr daha çox miqdarda suyu özünə adsorbsiya edir. Hiqroskopik su havada olan su buxarı ilə həmişə dinamiki tarazlıqda olur. Ona görə

maddəni quru mühitdə saxladıqda hiqroskopik su hissə-hissə kənar olunur.

Hiqroskopik suyun tam kənar edilməsi və onun miqdarı təyini kristallik suyun təyini kimi aparılır, yəni maddəni sabit çəki alınana qədər 105-130°C temperaturada qızdırılır. Təyinatı aparmaq üçün byüks təmizyuyulduqdan sonra 105-130°C temperaturda quruducu peçdə sabit çəki alınana qədər qızdırılır. Bundan sonra xırdalanmış təyin edilən maddədən 2-5 q byuksə əlavə edilərək 105-130°C temperaturda sabit çəki alınana qədər qurudulur. Sonra fərqi əsasən hiqroskopik suyun miqdarı faizlərlə hesablanır.

Göstərilən üsulla hiqroskopik suyun miqdarı təyini həmişə düzgün nəticə vermir. 105-130°C temperaturda maddəni qurutduqda nəinki hiqroskopik su, bir çox qazlarla yanaşı kristallaşma suyu da kənar edilir. Hətta qızdırılma zamanı hava oksigenin təsiri ilə maddə oksidləşə də bilir ki, bu da hesablama zamanı müəyyən çətinliklər yaradır.

Temperaturanın dəyişilməsi və havada olan su buxarının təzyiqindən asılı olaraq hiqroskopik suyun da miqdarı müxtəlif olur. Hiqroskopik suyun miqdarının dəyişilməsi maddənin tərkibində olan digər maddələrin faizlərlə miqdarının dəyişilməsinə səbəb olur. Ona görə də hiqroskopik su tam kənar edildikdən sonra verilmiş maddənin quru halından istifadə edilir.

Verilmiş maddənin tərkibində hər hansı elementin miqdarı p %, hiqroskopik suyun miqdarı h% isə, 100 q təyin edilən nümunədə maddənin quru halda miqdarı (100-h) q edər.

(100-h) q quru maddədə elementin miqdarı p q isə
100 q x q edər.

$$\chi = \frac{100}{100 - h} \%$$

Ona görə də maddənin mütləq quru çəkisini tapmaq üçün təyin edilən elementin (p) faizlərlə miqdarı

$$\frac{100}{100 - f} \text{ kəmiyyətinə vurulmalıdır.}$$

Dəmirin təyini

Dəmir ən geniş yayılmış və istifadə olunan elementlər sırasındadır. Dəmir həm sərbəst halda, həm də birləşmələr şəklində ərinti, mineral, silikat və s. tərkiblərinə daxildir. Dəmirin təyini üçün yüzlərlə metodika təklif edilmişdir.

Dəmirin qravimetrik təyini metodları arasında ən çox tətbiq ediləni onun hidroksid şəklində çökdürülərək təyin edilməsidir. Çökdürücü kimi ammonium-hidroksiddən istifadə edilir. Dəmiri hidroksid şəklində çökdürdükdə onunla birlikdə aliminyum, titan, xrom və s. çökürələr və belə təyinatlarda əsasən bu elementlərin cəmi təyin edilir. Aydın ki, dəmirin təyində bu elementləri məhluldan ayırmaq lazımdır. Bundan əlavə dəmiri ammonium hidrokssidlə çökdürdükdə Mn^{2+} -də təyinata mane olur. Mn^{2+} -az miqdarda olduqda məhlulda qalaraq təyinata mane olmur, lakin onun qatılığı artdıqda zəif qələvi mühitdə oksidləşərək qismən çöküntünün tərkibinə keçir.

Dəmiri ammonium hidrokssidlə çökdürdükdə məhlulda kobalt, nikel və sink ionlarının olması da analizin nəticələrinə mənfi təsir göstərir.

$Fe(III)$ -ü qələvilərlə çökdürdükdə qələvilər çöküntü tərəfindən adsorbsiya olunur və bu da analizin düzgünlüyünə təsir göstərir. Buna görə də qələvilərdən $Fe(III)$ -ü $Fe(OH)_3$ - şəklində çökdürmək üçün istifadə edirlər.

Ammonium hidrokssidlə yalnız $Fe(III)$ miqdarı olaraq çökür, ona görə də dəmir təyin edilən obyektlərdə onu əvvəlcədən üç valentli hala keçirmək lazımdır.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ün həll olması çox kiçik olduğundan onu tam çökdürmək üçün ammonium hidroksidin çox cuzi miqdarı kifayətdir. Ammonium hidroksidin $\text{Fe}(\text{III})$ -ü tam çökdürmək lazım olan miqdarı dəmir hidroksidin həll olma hasilinin qiymətinə görə hesablanır:

$$\text{hh}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{hh}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-36}}{10^{-6}}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

yaxud

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-4}$$

Deməli, artıq zəif turş mühitdə ($\text{pH}=4$) dəmir $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şəklində tam çökür. Bu mühiti yaratmaq üçün isə ammonium hidroksidin kiçik miqdarı (10^{-10}M) kifayətdir və reaktivin artığından istifadə etməyə ehtiyac qalmır.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ün həll olması çox kiçik olduğundan onu su ilə yumaq olar və bu zaman həll olmasından narahat olmağa dəyməz (hətta qaynar su ilə də yumaq olar). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorf çöküntü olduğu üçün onu su ilə yox (bu zaman çöküntü kolloid məhlul halına keçir) adətən duru ($\approx 1\%$ -li) ammonium nitrat duzu məhlulu ilə yuyurlar.

Dəmiri ammonium hidroksidlə çökdürdükdə məhlulda qliserin, çaxır turşusu və bu kimi kompleks əmələ gəldiyindən çöküntü alınmır.

Çöküntünün təmizliyi. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorf çöküntü olduğu üçün güclü adsorbsiya qabiliyyətinə malikdir və bu xassə çöküntünün səthinin sahəsindən asılıdır. Buna görə də çökmə prosesi elə aparılmalıdır ki, çöküntünün səthinin sahəsi kiçik olsun. Bununla birlikdə çöküntünün səthi kənar ionlarla çirklənir və bu çirklənmə məhlulda olan kənar ionlardan və çökmə şəraitindən asılıdır. Buna görə də çökmə prosesi elə aparılmalıdır ki, çöküntünün səthinin sahəsi kiçik olsun. Bununla birlikdə çöküntünün səthi kənar ionlarla çirklənir və bu çirklənmə məhlulda olan

kənar ionlardan və çökmə şəraitindən asılıdır. Çökmə zəif turş mühitdə gedirsə, çöküntü hidrogen ionu, o da öz növbəsində məhlulda olan anionları adsorbsiya edir.

$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{H}^+$ anion

Qələvi mühitdə əksinə, hidroksil anionu adsorbsiya olunur və o da öz növbəsində məhlulda olan kationları adsorbsiya edir:

$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{H}^-$ kation

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorf çöküntü olduğundan çökmə şəraiti amorf çöküntülər üçün nəzərdə tutulan şəraitə uyğun olmalıdır. Çökmə zamanı məhlulun həcmi az olmalı (10-15 ml) və çökmə qızdırmaqla qaynar məhlulda aparılmalıdır. Bu çöküntünün səthinin sahəsini kiçildir. Dəmir duzları asan hidroliz etdiyi üçün məhlula çökdürücü əlavə etməzdən əvvəl və qızdırmaqdan qabaq məhlulu turşulaşdırmaq lazımdır (10-20 damcı qatı HNO_3)

Nitrat turşusunun əlavə edilməsi eyni zamanda adsorbsiyanı azaldır. Nitrat anionu ammonium hidroksiddə ammonium duzu əmələ gətirir. Ammonium duzları çöküntünün səthinə adsorbsiya olunmuş kationları sıxışdırıb çıxarır və onların yerini tutur. Çöküntünü közərdikdə isə ammonium duzlarından istifadə olunur.

Çəki forması. 900-1000°C-də çöküntünü közərdikdə çöküntü təmiz Fe_2O_3 formasına keçir ki, bu formada da onu çəkirlər. Çöküntünü birinci dəfə 40-50 dəq., sonra 15 dəq. yenidən közərdib daimi çəki alırlar. Közərtmə zamanı mufel peçinə oksigen (hava) axınının getməsinə təmin etmək (peçin ağzını açıb örtmək) lazımdır ki, əlavə reduksiya reaksiyaları getməsin.

Analizin gedişi. Dəmir duzu olan məhlulu (10-15 ml) 0,5-1,0 ml qatı HNO_3 məhlulu ilə turşulaşdırıldıqdan

sonra məhlulu qaynayana qədər qızdırırlar (qaynatmaq olmaz, çünki məhlulun buxarlanması və dəmir duzlarının uçması nəticəsində itki ola bilər) və məhlulun üzərinə ammonyak iyi alınana qədər qatı ammonyak əlavə edirlər. Sonra çöküntü aparılan stəkanın üzərinə 80-90 ml qaynar su əlavə edib qarışdırırlar və 3-5 dəq. gözləyirlər (çöküntünün stəkanın dibinə çökməsi üçün) və bu vaxt ərzində çöküntünü filtr kağızından süzüb ayırmağa hazırlaşirlar.

Filtrlənmə. Ağ və ya çəhrayı lentalı filtr kağızından istifadə olunur. Filtrlənmə zolağını əvvəlcə məhlulun şəffaf hissəsi süzülür, sonra çöküntünün üzərinə 10-15 ml qaynar su əlavə edilir, şüşə çubuqla qarışdırılır, çöküntü məhluldan ayrıldıqdan sonra yenidən şəffaf hissə süzülür. Bu əməliyyatı 2-3 dəfə təkrar edirlər. (Bu zaman təkcə çöküntünü məhluldan ayrılması getmir, eyni zamanda çöküntünü yuyularaq təmizlənməsi gedir).

Bundan sonra çöküntü tamamilə filtr kağızına keçirilir (əgər çöküntünün tam keçməsi təmin olunmursa, onda stəkana filtr kağızının qırıntılarını töküüb şüşə çubuqla stəkanın divarlarını təmizləmək lazımdır. Filtr kağızının qırıntılarını da filtrə əlavə edib tam filtrlənməyə nail olurlar). Sonra filtr kağızında çöküntünü 5-8 dəfə isti su (ən yaxşısı duru ammonium nitrat duzu məhlulu) ilə yuyur və tam yumanı yoxlayırlar. Tam yuma sonuncu dəfə yuduqda çöküntünü tərkibində dəmir duzu anionu (hansı duz formasında götürüldüyündən asılı olaraq) qalmadığını sübut etməklə həyata keçirilir.

Çöküntünün qurudulması və közərdilməsi. Çöküntü yuyulub qurtardıqdan sonra onu əvvəlcə 1 saat müddətində 110-120°C-də quruducu şkafta qurutmaq, sonra isə tiqelə keçirib mufel peçində közərtmək lazımdır. Közərtməni sabit çəki alınana qədər davam etdirmək lazımdır. Bundan sonra alınan çəkiyə əsasən dəmirin miqdarı hesablanır.

Hesablama. İşin məqsədi dəmirin miqdarını təyin etməkdir. Lakin nəticədə biz dəmiri sərbəst halda yox, Fe_2O_3 formasında təyin etmişik.

Qravimetrik analizın çökmə metodunda hesablama aparmaq üçün qravimetrik faktor (hesablama faktoru) anlayışından istifadə edilir. Qravimetrik faktor (F), təyin edilən maddənin (atomun) mol kütləsinin (atom kütləsinin) çəki formasının mol kütləsinə olan nisbətine deyilir:

$$F = \frac{\text{təyin edilən maddənin mol (atom) kütləsi}}{\text{çəki formasının mol kütləsi}}$$

Qravimetrik faktor hesablanan zaman təyin edilən maddənin atomlarının sayı kəsrin sürət və məxrəcində eyni olmalıdır. Məs., dəmir üçün F hesablandıqda

$$F = \frac{2\text{Fe (atom kütləsi)}}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (mol kütləsi)}}$$

olduğundan kəsrin sürətində və dəmir atomlarının sayını ikiye vurmaq lazımdır.

Təyin edilən maddənin qramlarla miqdarı $a=y \cdot F$ düsturu ilə hesablanır. Burada a- təyin edilən maddəni q-la miqdarı, y- çəki formasının q-la miqdarı.

Təyin edilən maddənin faizlə miqdarını hesablamaq üçün nümunə çəkisini (g) miqdarı bilinməlidir.

$$g - 100 \\ a - x; \quad x = \frac{a \cdot 100}{g} = \frac{y \cdot F}{g} \cdot 100$$

TİTRİMETRİK ANALİZ TURŞU-ƏSAS METODU

Standart məhlulların hazırlanması.

Turşu-əsas metodunda standart məhlul kimi qüvvətli turşu və qələvi məhlullarından istifadə edilir.

1. 0,1000 N turşu məhlulunun hazırlanması

Müəllimdən tapşırıq almalı: hansı turşunun və hansı qatılıqda məhlulunu hazırlamalı.

Standart turşu məhlulları məlum sıxlıqlı və qatılıqlı qatı turşulardan hazırlanır.

Əvvəlcə göstərilən turşunu qatılığı təxminən 0,1000 N olan məhlulu hazırlanır və onun qatılığı digər maddə məhlulu ilə titrlənməklə dəqiq təyin edilir(məs: bura). Buna görə də verilmiş turşunun 0,1000 N qatılıqlı məhlulunu hazırlamaq üçün neçə ml qatı turşu məhlulu götürmək lazım gəldiyini hesablamaq lazımdır.

Hesablama nümunəsi

500 ml 0,1000 N HCl məhlulu hazırlamaq üçün neçə ml qatı HCl lazımdır? ($d=1,01$; 2,14%).

a) 1 l 0,1000 N məhlul hazırlamaq üçün ($E_{HCl}=0,1$) qram HCl lazımdır. Onda 500 ml məhlul hazırlamaq üçün 2 dəfə az HCl tələb olunacaqdır.

$$\frac{E_{HCl} \cdot 0.1}{2} \text{ yəni } \frac{36.1 \cdot 0.1}{2} = 1,828g$$

b) Götürülmüş xlorid turşusunun qatılığı 2,14 % olduğundan lazım olan miqdarı belə hesablamaq olar.

100 q HCl məhlulunda - - - - - 2,14 q HCl olarsa

X q HCl məhlulunda - - - - - 1,828 q HCl olar.

$$X=100 \cdot 1,828:2,14=76 \text{ q HCl}$$

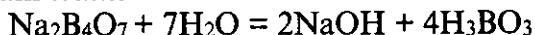
v) Tapılmış çəki miqdarını həcmə ifadə etmək üçün $V=m:d$ formulundan istifadə etmək, yəni çəki miqdarını turşunun sıxlığına bölmək lazımdır.

$$76:1,01=75,2 \text{ ml}$$

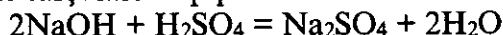
Menzurka vasitəsi ilə əvvəlcədən içərisinə həcmnin 1/4- i qədər su tökülmüş kolbaya göstərilən həcm qədər turşu əlavə edilir və qalan hissə su ilə doldurulur. Sonra kolbanın ağız bağlanır və hazırlanan məhlul yaxşı qarışdırılır.

2. Bura məhlulunun hazırlanması

Standart turşu məhlullarının normallığı və titri adətən natrium-tetraborat (bura) və yaxud natrium – karbonatla (soda) təyin edilir. Bura həllolma zamanı aşağıdakı tənlik üzrə hidroliz olunur.



hidroliz nəticəsində zəif turşu – ortoborat turşusu və qüvvətli əsas – NaOH əmələ gəldiyindən bura məhlulu qüvvətli qələvi reaksiyaya malik olur və ondan istifadə etməklə turşuları dəqiq titrləmək olar.



Yazılmış iki tənliyin cəmi aşağıdakı kimi olacaqdır.



250 ml-lik ölçü kolbasında bura məhlulunun hazırlanmasına baxaq. Bir qram-molekul (381,4 q) bura bir qram- molekul H_2SO_4 -lə qarşılıqlı təsirdə olur, yəni 2 q-ion hidrogeni qarşılıqlı təsir zamanı əvəz edir, onda onun q-ekvivalenti $381,2/2=190,7$ q olacaq. 1 l 0,0500 N bura məhlulu hazırlamaq üçün 9,535 q duz tələb olunur, onda 250 ml üçün $9,535/4$, yəni 2,3838 q olar.

Əvvəlcə texniki tərzidə 2-3 q bura çəkilir. Sonra «saat şüşəsi» bura ilə birlikdə analitik tərzidə dəqiq çəkilir. Duz (bura) ehtiyatla quru qıfı tökülür və diqqətlə kolbaya yuyulub axıdılır. «Saat şüşəsi» buranın qalan tozu ilə birgə yenidən analitik tərzidə çəkilir və iki çəkinin fərqinə görə kolbaya tökülmüş buranın kütləsi tapılır. İsti su axınında bura qıfdan diqqətlə yuyulur (bura soyuq suda pis həll olur).

Kolbaya təxminən $2/3$ hissəsi qədər isti su əlavə edilir və bura tam həll olana qədər yaxşı qarışdırılır. Sonra məhlul otaq temperaturuna qədər soyudulur və su ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır. Məhlulun temperaturu yüksək olduqda genişləndiyindən kolbanın cizgisini düzgün təyin etmək olmur. Kolba yenidən bağlanır və diqqətlə qarışdırılır. Buranın götürülən kütləsi və hazırlanan məhlulun həcmi bilməklə buranın titri və normallığı hesablanır.

3. 0,1000 N qələvi məhlulunun hazırlanması

Məhlulda olan müxtəlif turşuları təyin etmək üçün digər əsas standart məhlul qələvi məhlulları, məsələn, NaOH hazırlamaq lazımdır. NaOH-ın işçi məhlulu birinci hissədə yazıldığı kimi qatı qələvi məhlulundan hazırlanır.

Standart məhlulların titrlənməsi

1. Turşu məhlullarının qatılığının təyini.

Titrləmə aparmaq üçün aşağıdakı qablar lazımdır: büret, pipet və 3 təmiz kolba – ikisi titrləmək, biri isə «kor» təcrübə üçün. Büret diqqətlə yuyulur və hazırlanmış turşu məhlulu ilə iki dəfə yaxalanır. Bundan sonra büret doldurulur və buruncuq hissə məhlul ilə təyin edilir ki, burada hava qalmasın.

Pipet (adətən 15 ml-lik pipetdən istifadə edilir) əvvəlcə bura ilə yaxalanır və standart bura məhlulu götürülərək təmiz kolbaya əlavə edilir.

Bura məhlulu üzərinə bir-iki damcı metiloranj əlavə edilir. Digər kolbada «kor» təcrübə məhlulu hazırlanır. Bunun üçün götürülən buranın həcminə bərabər su götürülür, bir-iki damcı metiloranj və büretdən bir damcı turşu əlavə edilir. Məhlul zəif çəhrayı rəngli olacaq və titrlənən məhlula nisbətən rəngini tez dəyişir. Bundan sonra büretdə turşu məhlulu sıfır nöqtəsinə uyğun tənzimlənir. İçərisində bura məhlulu olan kolba təmiz kağız üzərinə qoyulur, yavaş-yavaş turşu məhlulu əlavə edilir və kolbadakı məhlul daim qarışdırılır. Əlavə edilən

bir damcı turşunun təsiri ilə təmiz sarı rəngli məhlulun rənginin «kor» təcrübə məhlulunun rəngi kimi bir az çəhrayı rəngə boyandığı anı tutmaq lazımdır. Bu anı birinci titrləmədə tutmaq çətindir, ona görə də titrləmə yavaş-yavaş aparılmalı, turşu məhlulu damcı-damcı əlavə edilməlidir. Damcının təsirindən rəngin dəyişdiyi anı millilitrin 1/100 hissəsi hesaba alınmaqla yazılmalıdır.

Dəqiq titrləmə aparmaq üçün proses üç dəfə müxtəlif məhlul porsiyası götürməklə təkrar olunur. Hesablamalarda fərq 0,1 ml-dən böyük olmamalıdır, əgər böyük fərq alınarsa titrləmə üç yaxşı nəticə alınana qədər təkrar edilir və orta qiymət götürülür. Alınan bütün nəticələr laboratoriya jurnalında bu şəkildə yazılır.

Titrləmənin №-si	Buranın ml-lə miqdarı	Turşunun ml-lə Miqdarı
1		
2		
3		
4		

Titrləmənin nəticələrinə görə hazırlanmış turşu məhlulunun titri ekvivalentlər qanununa əsasən aşağıdakı kimi hesablanır.

$$E_{\text{bura}} - E_{\text{tur}}$$

$$V_{\text{bura}} T_{\text{bura}} - V_{\text{tur}} T_{\text{tur}}$$

$$T_{\text{tur}} = \frac{E_{\text{tur}} \cdot V_{\text{bura}} \cdot T_{\text{bura}}}{E_{\text{bura}} \cdot V_{\text{tur}}}$$

Titrin alınmış qiymətindən istifadə etməklə turşunun normallığını da hesablamaq olar.

2. Qələvi məhlulunun normallığının təyini

Qələvi məhlullarının titri turşu məhlullarını titrləməklə təyin edilir.

Əvvəlcədən turşu məhlulu ilə yaxalanmış kolbaya pipet vasitəsilə turşu məhlulu töküb üzərinə bir-iki damcı

fenoftalein əlavə edilir və büretdəki qələvi məhlulu ilə titrlənir. Titrleməni yavaş və 30 saniyə qarışdırıqda itməyən çəhrayı rəng alınana qədər aparmaq lazımdır.

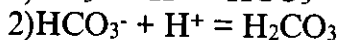
Məhlulun rəngi daim havadan karbon qazının udulması hesabına itir.

Titrləmənin nəticəsinə görə qələvi məhlulunun titri və normallığı yuxarıda göstərilən kimi hesablanır.

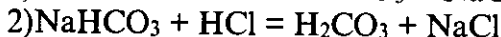
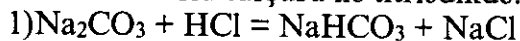
Karbonatın miqdarının təyini.

Soda məhlulu qələvi mühitdə hidroliz olduğundan (0,1000 N Na_2CO_3 məhlulu üçün $\text{pH}=11,5$), onu turşu məhlulu ilə titrləmək olar.

Soda ilə turşu arasında reaksiya iki mərhələdə gedir:



Məsələn: xlorid turşusu ilə titrlədikdə.



Birinci mərhələdə karbonatın tamamilə bikarbonata çevrilməsi hesabına məhlulun pH -ı 8,31-ə qədər azalır. İkinci mərhələdə isə bikarbonatın karbonat turşusuna çevrilməsi hesabına pH 3,84-ə qədər azalır.

Na_2CO_3 məhlulunu turşu ilə titrlənməsi zamanı titrləmə əyrisində indikatorla tutula bilən iki ekvivalent nöqtəsi müşahidə edilir.

Birinci ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün fenoftaleindən istifadə edilir. O, Na_2CO_3 -ın NaHCO_3 -a ($\text{pH}=8,31$) çevrilməsi zamanı solğun qırmızı rəngə çevrilir. Bundan sonra məhlula əlavə edilən metiloranj onu sarı rəngə boyayır. Sonrakı titrləmədə NaHCO_3 -in H_2CO_3 -a çevrilməsi ($\text{pH}=3,84$) zamanı məhlulun rəngi çəhrayı rəngə keçir və bu titrləmə əyrisində ikinci ekvivalent nöqtəsini göstərir.

Na_2CO_3 -in metiloranj və fenoftalein iştirakında HCl-la titrlənməsindən qələvilərin və karbonatların (NaOH və Na_2CO_3), onların qarışığının, eləcə də karbonat və bikarbonat qarışığının miqdarı təyini üçün istifadə etmək olar.

Karbonat məhlulunun titrlənməsində ancaq metiloranjdan istifadə etdikdə bilavasitə ikinci ekvivalent nöqtəni təyin etmək olur ki, ($\text{pH}=3,84$) bu da, məhlulda karbonatların ümumi miqdarını təyin etməyə imkan verir.

1. Soda məhlulunda Na_2CO_3 -in miqdarının təyini

Metiloranj iştirakında titrlədikdə Na_2CO_3 -in qram-ekvivalenti onun molyar kütləsinin yarısına bərabərdir.

Laborantdan ölçü kolbasında soda məhlulu alınır və cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Kolbanın ağız bağlanır və məhlul diqqətlə qarışdırılır.

Yuyulmuş pipet soda məhlulu ilə yaxalanır və sonra məhlul onunla titrləmə kolbasına tökülür. Üzərinə bir-iki damcı metiloranj tökülür və turşunun standart məhlulu ilə titrlənir.

Titrləmə iki-üç dəfə təkrar olunur və nəticələr ml-rin 1/100 dəqiqliyi ilə laboratoriya jurnalına yazılır.

Hesablama üçün titrləmənin orta qiyməti götürülür. Titrləmənin nəticəsinə görə ekvivalentlər qanununa əsasən aşağıdakılar hesablanır.

1) Soda məhlulunun titri

$$E_{\text{HCl}} - E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$T_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{HCl}} T_{\text{HCl}}}{E_{\text{HCl}} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

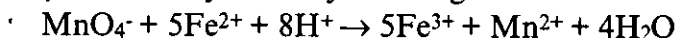
2) Analiz olunan məhlulda Na_2CO_3 -in qramlarla miqdarı $a_{qr \text{ Na}_2\text{CO}_3} = T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

Əgər laborant tərəfindən verilmiş Na_2CO_3 məhlulunun həcmi tapmaq lazım gələrsə, onda məhlulun titri əvvəlcədən verilməlidir. Bu halda məhlulun həcmi yuxarıdakı tənəsübdən istifadə etməklə hesablanır.

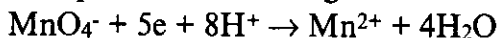
OKSIDLƏŞMƏ-REDUKSIYA METODLARI

Permanqanatometriya

Permanqanatometrik metod KMnO_4 -in oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına əsaslanır. Oksidləşməni həm turşu və həm də əsasi mühitdə aparmaq olar. Turş mühitdə oksidləşmə KMnO_4 -in Mn^{2+} -yə qədər reduksiya olunması ilə davam edir. Məs, Fe(II) -in iştirakı ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyası belə gedir:



MnO_4^- ün Mn^{2+} -a qədər reduksiya olunması 5 elektronun qəbul olunması ilə gedir:



Nernst tənliyinə görə:

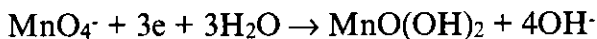
$$E_x = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0.058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Onda KMnO_4 -in qram-ekvivalenti:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158.03}{5} = 31.61\text{q}$$

$$\text{və } E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}} = 1.51\text{B}$$

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyasını qələvi və ya neytral mühitdə apardıqda ağ rəngli $\text{MnO}(\text{OH})_2$ çöküntüsü alınır:



Onda KMnO_4 -in qram-ekvivalenti:

$$E = \frac{158.03}{5} = 52.68\text{q}$$

Onda: $E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}} = 0.59B$ olar.

Beləliklə, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ cütünün standart potensialı $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ cütünün standart potensialından çox olduğu üçün oksidləşmə-reduksiya reaksiyası turş mühitdə aparılır.

Eyni zamanda turş mühitdə titrləmə apardıqda rəngsiz Mn^{2+} alınırsa, qələvi və ya neytral mühitdə titrləmə zamanı tünd qonur rəngli MnO_2 çöküntüsü alınır ki, bu da ekvivalent nöqtənin təyin olunmasını çətinləşdirir.

KMnO_4 standart məhlulunun hazırlanması

Adətən KMnO_4 -in tərkibində qarışıqlar, daha çox su və üzvi birləşmələr olduğundan onun standart məhlulunu hazırlamaq üçün hesablanmış miqdardan 5-10 faiz çox KMnO_4 duzu götürülməli və məhlul istifadəyə (titrləməyə) 5-7 gün qalmış hazırlanmalıdır. Məhlul hazırlamaq üçün hesablanmış miqdar (5-10 faiz çox olmaq şərti) texniki tərzidə çəkilir və tələb olunan miqdarda distillə suyunda həll edilir.

Həll olma prosesi yavaş getdiyindən daim qarışdırılma aparılır. Nümunə tam həll olduqdan sonra məhlulun ağzı bağlanır və qara kağıza sarınıb 5-7 gün saxlanılır (KMnO_4 -in rəngi tündləşir).

Bu müddətdə məhlulda olan qarışıqlar oksidləşir. Çökən manqan-4-oksidi (MnO_2) və yaxud H_2MnO_3 məhluldan qıf və sifon vasitəsilə süzülərək ayrılır.

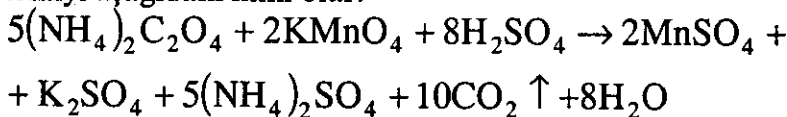
KMnO₄ məhlulunun normallığının və titrinin təyini

KMnO₄-in titrini təyin etmək üçün müxtəlif standart maddələrdən istifadə olunur. Məsələn: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, metallik dəmir və s. Oksalat turşusu və onun duzlarından istifadə etmək əlverişlidir. Bunun üçün istifadə olunan maddələr kimyəvi təmiz olmalı və öz formuluna cavab verməlidir.

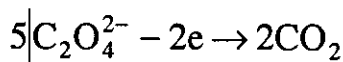
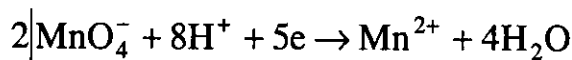
Götürülmüş maddə ilə KMnO₄ arasında reaksiya turş mühitdə aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Əgər $(NH_4)_2C_2O_4$ -dən istifadə olunarsa reaksiya tənliyi aşağıdakı kimi olar.



Hər iki halda



KMnO₄-in titri oksala t turşusu duzunun əvvəlcədən hazırlanmış məhlulu və yaxud quru duz kütləsini götürməklə təyin edilir. Oksalat turşusunun duru məhlulunu H_2SO_4 iştirakı ilə titrlədikdə T_{KMnO_4} səh.246-da göstərilən düsturla hesablanır. Əgər titrləmə üçün quru oksalat turşusu duzu götürülərsə hesablamada onun titrinin həcminə vurma hasilini nümunə çəkisi (a) ilə əvəz

edilir: $a = T_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} \cdot V_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O}$

Titrləmə üçün lazım olan oksalat turşusu duzu nümunəsinin kütləsi aşağıdakı kimi hesablanır.

Nümunənin hesablanması. Maddə nümunəsi götürərkən hesab edilir ki, titrləməyə təxminən 10 ml-dən 20 ml-ə qədər KMnO_4 sərf olunacaqdır. Maddələr ekvivalent miqdarda qarşılıqlı təsirdə olduğundan, titrləmə zamanı 15 ml 0,1000N KMnO_4 məhlulunu, yəni 1 q-ekv. KMnO_4 -ı titrləmək üçün 1 q-ekv oksalat turşusu və yaxud onun duzunu götürmək lazımdır.

Əməliyyat adətən aşağıdakı kimi yerinə yetirilir. Texniki tərəzidə «saat şüşəsi» ilə birlikdə hesablanmış miqdarda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çəkilir. Sonra «saat şüşəsi» duzla birlikdə analitik tərəzidə çəkilir. Bu fərq nümunə çəkisini (a) verir. Nümunəni həll etmək üçün onun üzərinə 10-15 ml distillə suyu əlavə edilir.

Titrləmə: Buret KMnO_4 məhlulu ilə doldurulur və sıfır nöqtəsinə tənzimlənir. Nəticələr tünd rəngli məhlulun yuxarı cizgisi ilə hesablanır.

Titrləmə kolbasına pipet vasitəsilə 10-15 ml oksalat duzu məhlulu tökülür və üzərinə (və yaxud hazırlanmış məhlul üzərinə) təxminən 10 ml 2,0000 N H_2SO_4 əlavə edilir. Məhlulu qarışdırılır və 70-80°C-ə qədər qızdırılır (qaynayana qədər qızdırmaq olmaz, çünki oksalat turşusu və onun duzu qaynadıqda parçalanır).

Titrləmə yavaş-yavaş isti oksalat məhluluna damcı-damcı KMnO_4 əlavə etməklə aparılır. Hər bir damcı əvvəlki damcının rəngi itdikdən sonra əlavə edilir. İlk damcı çox yavaş əlavə edilir. Çünki əmələ gələn az miqdar Mn^{2+} ionu sonrakı titrləmə üçün katalizator rolunu oynayır. Sonrakı damcılar isə nisbətən sürətlə əlavə edilir. Burada məhlulu tutqun çəhrayı rəngə boyayan KMnO_4 damcısı əlavə edilən anı tutmaq lazımdır.

Tutqun-çəhrayı rəngin əmələ gəlib itmədiyi an titrləmənin sonunu göstərir. Laboratoriya jurnalına

birinci titrləməyə sərf olunan KMnO_4 -in həcmi qeyd edilir. Titrlemə üç yaxın nəticə alınana qədər təkrar edilir. KMnO_4 -in titri aşağıdakı kimi hesablanır.

$$E_{\text{KMnO}_4} - E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{E_{\text{KMnO}_4} \cdot T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}$$

Əgər titrləmə üçün quru oksalat turşusu duzu götürülsə hesablamada onun titrinin həcminə vurma hasili nümunə çəkisi (a) ilə əvəz edilir. Hesablanma zamanı alınmış qiymətlər bir-birindən 0,0005-dən çox fərqlənməməlidir. KMnO_4 -in titrini bilməklə onun normallığını hesablamaq olar.

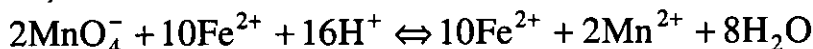
KMnO_4 -in məhlulunun $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ məhlulu ilə titrləməklə normallığının təyini

Məhlulların normallığının təyin etmək üçün $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ və ya onun duzunun dəqiq qatılıqlı məhlullarından istifadə edirlər.

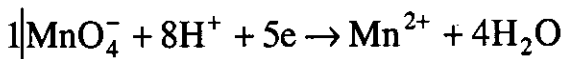
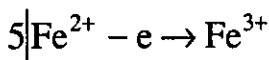
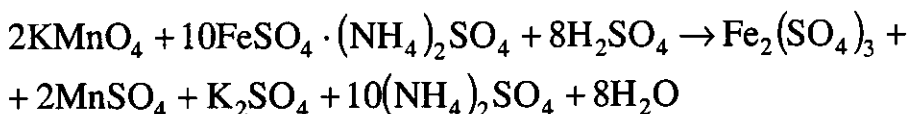
Kolbaya müəyyən dəqiq həcmə malik oksalat turşusu tökülür, üzərinə 10 ml 2,0000 N sulfat turşusu əlavə edilir, 70-80° C-yə qədər qızdırılır və yuxarıdakı metodika ilə KMnO_4 məhlulu ilə titrlənir. Titrlemə üç dəfədən az olmayaraq təkrar edilir və yaxın nəticələrin orta qiyməti götürülür (onlar arasında fərq 0,1 ml-dən böyük olmamalıdır). Kalium-permanqanatın normallığı məlum düsturdan istifadə etməklə hesablanır.

**Permanqanatometrik metodla Mor duzunda
(FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O) dəmirin təyini**

Dəmirin titrimetrik təyini üçün permanqanatometriya metodu geniş tətbiq olunur. Metodun mahiyyəti aşağı oksidləşmə dərəcəsinə malik dəmirin KMnO₄-la titrlənərək oksidləşməsinə əsaslanır. İkivalentli dəmir ionu turş mühitdə titrlənir.



Dəmirin Mor duzunda təyini reaksiyası bu tənliklə ifadə olunur.



a) Mor duzu məhlulunda dəmirin qramla miqdarının təyini

Laborantdan ölçü kolbasında Mor duzu məhlulu alınır, distillə suyu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır, kolbanın ağzı bağlanır və diqqətlə qarışdırılır.

Pipet Mor duzu məhlulu ilə yaxalandıqdan sonra dəqiq ölçülü Mor duzu məhlulu götürüb titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə təqribən 10 ml 2,0000 N H₂SO₄ məhlulu əlavə edilir və bir damcı KMnO₄ məhlulunun təsirindən tutqun-çəhrayı rəng alınan qədər titrlənir.

Mor duzu məhlulunun titrlənməsi soyuq mühitdə aparılır: çünki ikivalentli dəmir qızdırıldıqda asanlıqla havanın oksigeni ilə oksidləşir. Titrləmə iki-üç dəfə təkrar

edilir, nəticələr jurnala yazılır və yaxın nəticələrin orta qiyməti götürülür.

Əvvəlcə Mor duzu məzlulunun normallığı hesablanır.

$$E_{KMnO_4} - E_{Mor\ duzu}$$

$$V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4} - V_{Mor\ duzu} \cdot T_{Mor\ duzu}$$

$$T_{Mor\ duzu} = \frac{E_{Mor\ duzu} \cdot V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4} \cdot V_{pip}}{E_{KMnO_4} \cdot V_{Mor\ duzu} \cdot V_{kol}}$$

Sonra isə məhlulda dəmirin miqdarı qram və yaxud faizlə hesablanır.

b) Mor duzu məhlulunda dəmirin (yaxud FeO, FeSO₄) faizlə miqdarının təyini (müxtəlif nümunələr metodu)

Titrlənməsinə kalium-permanqanatın 10-20 ml həcmi sərf olunan Mor duzu nümunəsi məhlulu götürülür.

Nümunənin kütləsi aşavğıdakı kimi hesablanır.

$$E_{KMnO_4} - E_{Mor\ duzu}$$

$$V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4} - a_{q\ Mor\ duzu}$$

$$a_{q\ Mor\ duzu} = \frac{V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4} \cdot E_{Mor\ duzu}}{E_{KMnO_4}}$$

Nümunənin miqdarını aşağıdakı formul ilə də hesablamaq olar.

$$a_{q\ Mor\ duzu} = 0.001 \cdot N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot E_{Mor\ duzu}$$

Təyinatın gedişi. Laborantdan Mor duzu nümunəsi alınır və iki nümunə çəkisi qədər texniki tərəzidə çəkilir. Nümunə «saat şüşəsi» ilə birlikdə yenidən analitik tərəzidə çəkilir, birinci yarısı kolbaya tökülür və qalan duz «saat şüşəsi» ilə birlikdə yenidən çəkilir.

Birinci və ikinci çəkinin fərqi birinci nümunənin dəqiq çəkisini verir. Nümunələr az miqdar suda həll edilir,

üzərinə 10-15 ml 2,0000 N H_2SO_4 əlavə edilir və permanınat məhlulu ilə titrlənir.

Titrlənmənin nəticələrinə görə aşağıdakı hesablamaları aparmaq olar.

1) Mor duzunda dəmir-2-oksidin faizlə miqdarı

$$\%FeO = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot E_{FeO}}{a \cdot 10}$$

2) Mor duzunda $FeSO_4$ -in faizlə miqdarı

$$\%FeSO_4 = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot E_{FeSO_4}}{a \cdot 10}$$

2) $FeSO_4$ -ün susuz Mor duzunda faizlə miqdarı

$$\%FeSO_4 = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot E_{(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4}}{a \cdot 10}$$

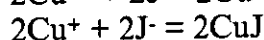
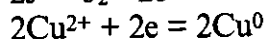
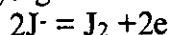
3) Mor duzunun təmizliyi %-lə

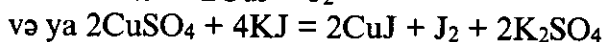
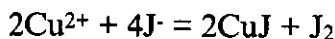
$$\%Morduzu = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot E_{Mor\ duzu}}{a \cdot 10}$$

Yodometrik metodla misin təyini

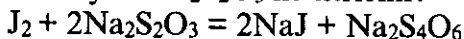
Misin yodometrik metodla təyini elektrolitik analiz metodundan sonra ən geniş yayılan dəqiq analiz metodudur. Bu analiz metodunun ən üstün cəhətlərindən biri də odur ki, elektroliz zamanı kənar elektrolitlər iştirak etdikdə, onlar da katodun üstündə mislə birlikdə toplanırlar. Bundan başqa yodometrik metod elektrolitik analiz metoduna nisbətən sürətlidir.

Mis sulfat üzərinə KJ məhlulu əlavə etdikdə belə reaksiya gedir:





Nəticədə CuJ çöküntüsü ilə birlikdə sərbəst J₂ alınır. Sonra yod Na₂S₂O₃ ilə titrlənir:



Sonra titrləməyə sərf edilən Na₂S₂O₃-in həcminə görə misin miqdarı hesablanır.

Cu²⁺/Cu⁺-un normal potensialı E_{Cu²⁺/Cu⁺} = 0.16B olduğu halda J₂/2J⁻ normal

potensialı E_{J₂/2J⁻} = 0.54B -dur. Deməli yodun oksidləşmə

potensialı misin oksidləşmə potensialından çox olduğu üçün reaksiya sola doğru getməlidir. Bu reaksiyanın sağa getməsi onunla izah edilir ki, reaksiya zamanı az həll olan CuJ çöküntüsü alındığından Cu⁺-in qatılığı Cu²⁺-in qatılığından çox-çox az olur. Nəticədə sistemin oksidləşmə potensialları da dəyişilir. Onda

$$E_x = E_0 + 0.06 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$hh_{\text{CuJ}} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{J}^-] = 10^{-12}$$

$$[\text{Cu}^+] = \frac{hh_{\text{CuJ}}}{[\text{J}^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11}$$

$$E_x = 0.16 + 0.06 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-11}} = 0.16 + 0.60 = 0.76\text{B}$$

Nəticədə, Cu²⁺/Cu⁺ cütünün oksidləşmə potensialı çox olduğu üçün CuSO₄ ilə KJ arasında gedən reaksiya sağa doğru yönəlmiş olur. Reaksiyanı turş mühitdə apardıqda onun sürəti daha da artmış olur.

CuSO₄ məhlulunun hazırlanması və onun titrinin təyini

Tərkibində 0,1q mis məhlulu göy rəng alınana qədər NH₄OH məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Sonra göy rəng itənə qədər məhlulun üzərinə qatı CH₃COOH məhlulundan bir neçə damla əlavə edilir. Kənarda 3-4 q KJ məhlulunu hazırlayıb CuSO₄-in hazırlanmış məhlulu üzərinə əlavə edilir. Stəkanda olan bu qarışıq məhlulu 3-4 dəq. qaranlıq mühitdə saxlandıqdan sonra büretdəki 0,1N Na₂S₂O₃ məhlulu ilə titrlənir. Titrlemə açıq sarı rəng alınana qədər davam etdirilir. Sonra üzərinə 2-3 ml nişasta (1%-li) məhlulu əlavə edərək, alınan göy rəng sarımtıl rəngə keçənə qədər titrləmə davam etdirilir. Bu əməliyyatı 3-4 dəfə təkrar etdikdən sonra sərf edilən Na₂S₂O₃ məhlulunun orta həcmi tapılır və verilmiş CuSO₄-ün həcmi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$V_{\text{CuSO}_4} = \frac{E_{\text{CuSO}_4} \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{orta}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}}{E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot T_{\text{CuSO}_4}} \cdot \frac{V_{\text{kolba}}}{V_{\text{pipet}}} = F \cdot V_{\text{orta}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

Na₂S₂O₃-in orta həcmi tapıldıqdan sonra verilmiş nümunə çəkisində misin faizlərlə miqdarını da hesablamaq olar:

$$\% \text{Cu} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot E_{\text{Cu}}}{q \cdot 10}$$

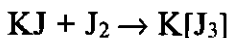
E_{cu}- misin qram-ekvivalentlə miqdarı, q
q- nümunə çəkisi, q

**Yod və tiosulfatın standart məhlullarının
hazırlanması**

Yodametrik analizdə reaksiyaların həssas olması üçün adətən 0,1000 N-a qədər qatılıqlı məhlullardan istifadə edilir.

a) Yod məhlulunun hazırlanması

Yod suda pis həll olduğundan onun işçi məhlulunu hazırlamaq üçün həlledici kimi qatı kalium-yodid məhlulundan istifadə edilir, həllolmanı aşağıdakı tənliklə göstərmək olar.



J_3 - ionu məhlulda J_2 -un xassələrinə malik olur.

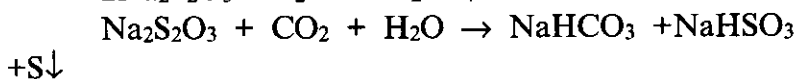
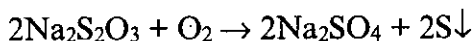
Yodun işçi məhlulunu onun kimyəvi təmiz preparatının dəqiq nümunəsindən hazırlamaq olar. Lakin təmiz yod böyük uçuculuğa malikdir: bu da onun analitik tərəzidə çəkilməsi zamanı müəyyən çətinliklər yaradır. Yodun uçuculuğu ilə əlaqədar çəkmə zamanı səhvləri aşağıdakı kimi aradan qaldırmaq olar. Büks və ya şüşə qaba 10-15 faizli KJ məhlulu hazırlamaq üçün nümunə çəkilib tökülür və 40-50 ml suda qarışdırılmaqla həll edilir. Büks və ya şüşə qab bundan sonra tərəzidə çəkilir.

Sonra texniki tərəzidə saat şüşəsində təmiz yod nümunəsi çəkilir və KJ məhluluna əlavə edilir, şüşə qab yenidən tərəzidə çəkilir. İki çəkinin fərqinə görə J_2 nümunəsinin dəqiq çəkisi müəyyən edilir. Sonra qarışıq ölçü kolbasına keçirilir və cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır.

İşçi məhlul qaranlıqda və yaxud tünd şüşə qabda saxlanılır. Bu zaman yod KJ məhlulunda yuxarıda göstəriləyi çevrilməyə məruz qalır.

b) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ – natrium-tiosulfat məhlulunun hazırlanması

Tiosulfatın işçi məhlulunu bilavasitə dəqiq çəkili $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ kristalından hazırlamaq olmaz. Natrium-tiosulfat qızdırıldıqda parçalandığından susuz tiosulfatı almaq olduqca çətinidir. Bundan başqa tiosulfat sulu məhlulda oksigen və karbon qazının təsirindən parçalanır.



Ayrılan kükürd məhlulun rəngini bulandırır, sonra isə çöküntü şəklində ayrılaraq məhlulun rəngini dəyişdirir.

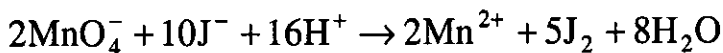
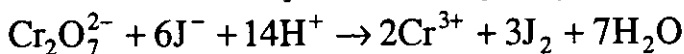
Tiosulfatın parçalanmasına habelə məhlula düşən mikroorqanizmlər də təsir göstərərək onun titrini tez dəyişdirir. Buna görə də davamlı tiosulfat məhlulu təzə qovulmuş distillə suyunda həll edilməklə və 0,01 q tiosulfata nisbətən 0,4-0,5 q soda (Na_2CO_3) antiseptika kimi əlavə etməklə hazırlanır.

Hazırlanmış tiosulfat məhlulu tünd qabda saxlanılır və 8-10 gündən sonra onun normallığı (titri) təyin edilir.

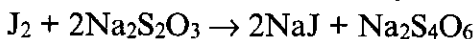
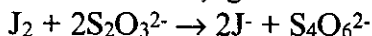
Tiosulfat işçi məhlulunun normallığının təyini

Tiosulfat məhlulunun normallığını aşağıdakı maddələrdən hər hansı biri ilə titrləməklə təyin etmək olar: KJO_3 (kalium-yodat), KBrO_3 (kalium-bromat), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (kalium-bixromat), KMnO_4 (kalium-permanqanat) və s.

Tiosulfatla göstərilən maddələrin – oksidləşdiricilərin hər hansı biri arasında reaksiya tiosulfatın müəyyən olunmuş həcminə sərf olunan oksidləşdiricinin miqdarı təyinatda itməsinə səbəb olur. Buna görə də titrləmə bilavasitə oksidləşdirici ilə aparılır. Köməkçi məhlul kimi isə kalium-yodid məhlulundan istifadə edilir. Oksidləşdirici KJ-un artıq miqdarı üzərinə əlavə edilir. Yodid ionunun oksidləşdirici ilə qarşılıqlı təsirindən ekvivalent miqdarda sərbəst yod ayrılır.



Ayrılan yod kraxmaldan indikator kimi istifadə edilməklə tiosulfatın işçi məhlulu ilə titrlənir. Titrlemə zamanı yodla tiosulfat arasında aşağıdakı reaksiya gedir.



Reaksiya nəticəsində tiosulfat ionu ($S_2O_3^{2-}$) tetrasyonat ionuna ($S_4O_6^{2-}$) qədər oksidləşir.

Yuxarıdakı reaksiya tənliyindən görüldüyü kimi $K_2Cr_2O_7$ yaxud $KMnO_4$ -in titrini (normallığını) bilməklə tiosulfat məhlulunun titrini (normallığını) təyin etmək olar.

$$N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = N_{J_2} \cdot V_{J_2} = N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}$$

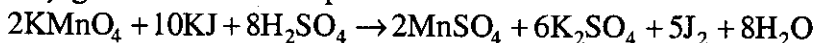
Tiosulfatın yodametrik təyini turş mühitdə aparılmalıdır. Çünki, $pH > 9$ olduqda tiosulfatla yod arasında aşağıdakı reaksiya gedir.



Güclü turş mühitdə isə tiosulfat ionu aşağıdakı tənlik üzrə parçalanır.



Oksidləşmə üçün 2,0000 N H_2SO_4 məhlulundan istifadə edilir. H_2SO_4 -in titrləmə üçün tələb olunan həcmi aşağıdakı tənlikdən tapılır.



Buradan görüldüyü kimi 1 mol $KMnO_4$ üçün 4 mol H_2SO_4 yaxud 4000 ml 1,0000 M (2,0000N) H_2SO_4 tələb olunur.

160 q $KMnO_4$ – 4000 ml H_2SO_4

Nümunə q – X ml

Məsələn, $KMnO_4$ -in nümunə çəkisi 0,06 q olarsa

$$X = \frac{0.06 \cdot 40000}{160} = 1.5 \text{ ml}$$

Praktikada adətən turşunun cuzi artıq miqdarı götürülür. Bu reaksiyanın tam getməsinə təmin edir.

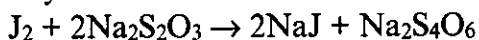
a) KMnO_4 məhlulu ilə titrləməklə tiosulfat məhlulunun normallığının təyini

Titrləmə üçün götürülmüş kolbaya ardıcıl olaraq 15-20 ml KMnO_4 məhlulu, 8 ml 2,0000 N sulfat turşusu məhlulu və 3 ml 10 faizli KJ məhlulu tökülür. Kolba yaxşı qarışdırılır, ağzı bağlanır və 4-5 dəqiqə qaranlıq yerdə saxlanılır. Sonra qarışıq 30 ml su ilə durulaşdırılır və tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Əvvəlcə titrləmə indikatorsuz şəraitdə boz rəngin açıq-sarı rəngə keçməsinə qədər aparılır (Belə ki, böyük qatılıqda yod kraxmalla çətin seçilən adsorbsiyaedici maddə əmələ gətirir). Bundan sonra açıq-sarı rəngli məhlul üzərinə 2-3 ml kraxmal əlavə edilir, məhlul tünd göy rəngə boyanır və titrləmə davam etdirilir. İntensiv göy rəng tədricən zəifləyir və ekvivalent nöqtəsində tamam solğunlaşır.

Bəzən titrlənən məhlul 10-18 dəqiqə sonra yenidən göyərir, bu da KJ-un havadan oksidləşməsi ilə əlaqədardır. Titrləmə 2-3 dəfə təkrar edilir və tiosulfat məhlulu üçün normallığın orta qiyməti götürülür.

Yodun işçi məhlulunun normallığının təyini

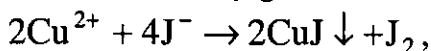
Təyinat titri məlum tiosulfat məhlulu ilə aparılır.



Titrləmə kolbasına 15,00-20,00 ml yod məhlulu tökülür və ilkin halda indikator əlavə etmədən natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlulu samanı-sarı rəngə çevrildikdə 2-3 ml kraxmal məhlulu əlavə edilir və titrləmə məhlul solğunlaşana qədər davam etdirilir. Yod məhlulunun qatılığını hesablamaq üçün ən azı üç dəfə titrləmə təkrar edilir. Yodun işçi məhlulunun normallığı ekvivalentlər qanununa əsasən hesablanır.

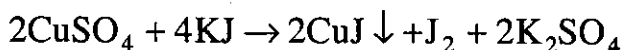
Oksidləşdiricilərin təyini Cu (II)-in yodametrik təyini

Misin yodametrik metodla təyini ən dəqiq metodlardan biri olub aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır.



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}} = 0.86\text{B}$$

Yaxud



Bu reaksiya misə ekvivalent miqdarda yodun və bir valentli misin az həll olan birləşməsi olan CuJ-nin ($h_{\text{CuJ}} = 1 \cdot 10^{-12}$) alınması hesabına tamamilə sağa yönəlir. Burada misin və mis sulfatın qram ekvivalenti müvafiq olaraq onların qram atomlarına və qram- mollarına bərabərdir.

Reaksiya nəticəsində alınan Cu^{2+} -in hidroliz etməməsi üçün zəif turş mühit yaratmaq (bu həmçinin $\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}$ sisteminin potensialını artırır) və kalium-yodidin artıq miqdarını götürmək lazımdır (yodun həll olması və $\text{J}_2/2\text{J}^-$ cütünün potensialını aşağı salmaq üçün).

Təyinatın metodikası. Büret $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulu ilə doldurulur. 100 ml-lik ölçü kolbasında laboratoriyadan alınmış CuSO_4 məhlulu distillə suyu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır və qarışdırılır. Sonra pipet vasitəsi ilə bu məhluldan 10-15 ml götürüb titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə 8 ml 10%-li KJ məhlulu və 3 ml 2N CH_3COOH məhlulu əlavə edilir. Kolba qarışdırıldıqdan sonra qaranlıq mühitdə 5-6 dəq. saxlanılır. Sonra məhlul sarı rəng alınana qədər tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Bundan sonra isə 2-3 ml kraxmal məhlulu əlavə edilir və göy rəng itənə qədər titrləmə davam etdirilir. Alınmış nəticələrə əsasən misin miqdarı hesablanır.

KOMPLEKSONOMETRİYA (XELATOMETİRYA)

Suyun codluğunun təyini

Suyun codluğu kalsium və maqneziumun miqdarından asılıdır. Cod su suda sabunu köpükləndirmir, çünki bu zaman kalsium və maqneziumun həll olmayan duzları alınır. Cod suyun təyin edilməsinin sənaye və texnikada böyük əhəmiyyəti vardır.

Suyun codluğu müvəqqəti və daimi olmaqla 2 yerə bölünür. Müvəqqəti codluq dedikdə $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, və bir çox hallarda $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, olduğu nəzərdə tutulur.

Karbonatlı cod suyu qaynatdıqda suda həll olmayan karbonatlar, oksikarbonatlar və hidrokisidlər əmələ gəlir:



Daimi cod suda kalsium və maqneziumun sulfatlı və xloridli duzları olur ki, bunları isə qaynatdıqda parçalanırlar. Müvəqqəti və daimi codluğun cəmi ümumi codluq adlanır. Codluq Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının 1 mq.ekv/l miqdarı ilə xarakterizə olunur, yəni 1 l-də kalsiumun $40,08/2=20,04$ mq və maqneziumun $24,305/2=12,15$ mq miqdarı nəzərdə tutulur. Deməli, 40,08 və 24,305 uyğun olaraq kalsium və maqneziumun mol. kütləsi, 20,04 və 12,15 isə onların ekvivalent miqdarlarıdır. Suyun iki növ codluğunu müxtəlif növ üsullarla təyin etmək olur:

1) Suyun HCl məhlulu vasitəsilə titrləməklə müvəqqəti codluğu və 2) Kompleksonometrik üsulla isə ümumi codluğu təyin edirlər.

Müvəqqəti codluğun təyini. Titrlemə kolbasına 100 ml təyin edilən məhlul əlavə edərək, üzərinə 2-3 damcı metiloranj indikatoru tökülərək büretdəki 0,1 N HCl məhlulu ilə narıncı rəng alınana qədər üç dəfə titrləmə aparılaraq sərf edilən HCl-un orta həcmi hesablandıqdan sonra müvəqqəti codluq aşağıdakı düsturla tapılır:

$$M \cdot C = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{100} = N_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 10mq \cdot ekv/l$$

Triton B məhlulu qatılığının təyini

Triton B ikinci növ standart məhluldur. Buna görə də onun standart məhlulu müvafiq miqdar nümunə çəkisini distillə suyunda həll edərək hazırlandıqdan müəyyən müddət sonra qatılığı birinci növ standartlarla dəqiqləşdirilir və yalnız bundan sonra ondan standart məhlul kimi istifadə etmək olar.

Trilon B-nin molekul kütləsi – 372,2

Qram-ekvivalenti – 186,1 q

Adətən titrləmədə trilon B-nin 0,1 və ya 0,05 N məhlullarından istifadə edilir. Titrlemədə kalsium və ya maqneziumun dəqiq hazırlanmış məhlulu götürülür. Məs: trilon B-nin qatılığını fiksonaldan hazırlanmış $MgSO_4$ ilə titrləməklə təyin etmək olar. Bunun üçün pipet vasitəsilə hazırlanmış məhluldan 15 ml götürülür, su ilə durulaşdırılır, 15 ml ammonyak məhlulu, bir neçə damla erixrom qara T indikatoru əlavə edilir və büretdəki trilon B məhlulu ilə qırmızı rəng göy rəngə keçənə qədər üç dəfə titrləmə aparıb sərf edilən trilon B-nin orta həcmi tapılır və trilon B-nin qatılığı ekvivalentlər qanununa əsasən hesablanır.

$$N_{Tr \cdot B} \cdot V_{Tr \cdot B} = N_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}$$

$$N_{Tr \cdot B} = \frac{N_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{Tr \cdot B}}$$

Suyun ümumi codluğunun təyini

Suyun codluğu II suda həll olan kalsium və maqneziumun qram-ekvivalentlərinin sayı ilə ifadə olunur. İndikator kimi tünd-göy-xrom turşusu və ya xromogen qara T indikatorlarından istifadə edilir. Titrlemə prosesi əvvəlki işlərdə göstərilən təyinatlara analoji qaydada aparılır. Bunun üçün, analiz olunan su titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə bir neçə damla indikator və ammonium-asetat bufer qarışığı (5 ml) əlavə edilir. Məhlulun rəngi qırmızıdan göyə keçənə qədər üç dəfə trilon B-nin standart məhlulu ilə titrlənir, sərf edilən trilon B-nin orta həcmi tapılaraq suyun ümumi codluğu aşağıdakı formuladan istifadə etməklə hesablanır:

$$C_{\text{um}} = \frac{N_{\text{tr-B}} \cdot V_{\text{tr-B}} \cdot 1000}{V_{\text{su}}} (\text{mq} \cdot \text{ekv/l})$$

Kompleksonometrik üsulla məhlulda nəinki Ca^{2+} və Mg^{2+} -un birlikdə ümumi qatılığını hesablamaq olur, hətta bu elementlərin ayrılıqda qatılığını da hesablamaq olur. Bunun üçün əvvəlcə ümumi qatılıq yuxarıda göstəriləndiyi kimi tapılır, sonra digər həcmli suda yalnız Ca^{2+} -ın qatılığı tapılır, bunun üçün titrləmədə mureksid indikatorundan istifadə edilir:

Bu indikator $\text{pH} > 9$ qiymətində göy-bənövşəyi, $\text{pH} < 9$ qiymətində isə qırmızı-bənövşəyi rəngli olur. Titrlemə qələvi mühitində aparılır, bu zaman mureksid indikatorun Ca^{2+} ilə kompleksi qırmızı rəngə boyanır.

Titrləməni aparmaq üçün müəyyən həcm təyin edilən məhlul üzərinə 6-8 ml 2N NaOH məhlulu, bir neçə damla mureksid indikator məhlulu əlavə edərək Trilon B məhlulu ilə indikatorun rəngi dəyişilənə qədər titrləmə davam etdirilir. Nəticədə erixrom qara T ilə titrləmədə tapılan ümumi codluğun qiymətindən, mureksid indikatoru ilə titrləmədə tapılan kalsiumun miqdarı çıxılır və maqneziumun qatılığı tapılır.

Ədəbiyyat

1. B.H.Alekseyev. Vəsfı kimyəvi yarım mikroanaliz kursu. Bakı Universiteti nəşriyyatı. 1998
2. R.Ə.Əliyeva, F.M.Çıraqov, F.E.Hüseynov. Analitik kimyadan praktikum. Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2004
3. R.Ə.Əliyeva (Tərcüməçi). Analitik kimyanın əsasları. Bakı Universiteti nəşriyyatı, kitab 2, 2007
4. R.Ə.Əliyeva, Ə.H.Qurbanov. Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəzəri əsasları, Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2001
5. D.H.Qəmbərov, F.M.Çıraqov, X.C.Nağıyev. Titrimetrik analiz. Bakı, 2001
6. A.Ə.Verdizadə, N.A.Verdizadə. Analitik kimya (vəsfı yarım mikro kimyəvi analiz). Bakı, 2002
7. F.M.Çıraqov, Ə.Q.Babayev, R.Ə.Abdullayev. Titrimetrik analizdən laboratoriya işləri. Bakı, «Elm», 1997
8. D.H.Qəmbərov, H.C.Xəlilova. Qravimetrik analiz, Bakı, 1997
9. V.N.Alekseev. Koliçestvennyy analiz M., iz-vo «Химия», 1972
10. A.P.Kreşkov. Osnovi analitiçeskoıy ximii, T.2. M., iz-vo «Химия», 1976
11. D.H.Qəmbərov, F.M.Çıraqov, X.C.Nağıyev. Fotometrik analiz, Bakı, 1999
12. M.İ.Bulatov, İ.P.Kalinkin. Praktiçeskoie rukovodstvo po fotokolorimetriçeskim i spektrofotometriçeskim metodam analiza. L. iz-vo «Химия», 1968
13. D.Skuq, D.Uest «Основы аналитической химии», M., «Mir», 1979, m.1.
14. P.R.Вонçев «Введение в аналитическую химию», L., «Химия», 1978*

15. D.Peters i dr. «Химическое разделение и измерение» М., «Химия», 1978. М. 1.
16. Ə.L.Şabanov. Analitik kimyanın əsasları. Bakı, «Maarif» 1997.
17. S.A.Şapiro, Ə.A.Qurviç. Analitiçeskə ximiə., M., «Высшая школ»

Ön söz.....	3
+ Analitik kimyanın predmeti, metodları. Homogen sistemlərdə tarazlıq.....	4
+ Vəsfı və miqdari analiz.....	5
+ Reaksiya şəraitinin öyrənilməsi. Reaksiyanın seçiciliyi və həssalığı.....	7
+ Kütlələrin təsiri qanunu.....	13
+ Homogen sistemlərdə tarazlıq. Dissosiasiyavə ionlaşma dərəcəsi. Qüvvətli və zəif elektrolitlər.....	15
+ Zəif elektrolitlərin ionlaşma sabitləri.....	16
+ Aktivlik. Aktivlik əmsalı.....	18
+ Turşu və əsaslar haqqında nəzəriyyələr.....	20
+ Heterogen sistemlərdə tarazlıq. Həll olma hasili...	22
+ Bufer sistemlər.....	27
+ Suyun ion vurma hasili.....	29
+ Kompleks birləşmələr.....	31
+ Kompleksin davamlılığı.....	32
+ Daxili kompleks birləşmələr.....	35
+ Kompleks birləşmələrin əhəmiyyəti.....	37
+ Kolloid sistemlər.....	38
+ Qravimetrik analiz metodu.....	41
+ Çökmə formasına verilən tələbatlar.....	43
+ Çəki formasına verilən tələbatlar.....	44
+ Çöküntünün təmizliyi.....	51
+ Çəki formasının alınması.....	54
+ Qravimetrik analizdə çökdürücülər.....	56
+ Titrimetrik analiz.....	58
+ Titrimetrik analizdə istifadə edilən məhlullar.....	58
+ Ekvivalent nöqtənin təyini.....	60
Titrimetrik analizdə hesablamalar.....	60
Turşu-əsas metodu.....	62
Turşu-əsas indikatorları.....	63

İndikatorların rəng vermə səbəbləri.....	64
Qüvvətli turşuların qüvvətli əsaslarla titrlənməsi...	66
Oksidləşmə-reduksiya metodları.....	68
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Qalvanik elementlər.....	69
Standart və real elektrod potensialları.....	72
Oksidləşmə-reduksiya metodunun təsnifatı.....	73
Permanqanometriya.....	74
Yodometriya.....	75
Bixromatometriya.....	76
Oksidləşmə-reduksiya metodunda indikatorlar.....	77
Titrləmə ayrılması.....	79
Kompleksonometriya.....	82
Metalloxrom indikatorları.....	87
Fiziki – kimyəvi analiz metodları. Fotometrik analiz.....	92
Optiki analiz metodları.....	93
Fotometrik analizdə tətbiq olunan birləşmələrin udma spektri.....	94
Fotometrik reaksiyaların kontrastlığı.....	95
Elektromaqnit şüalarının udulması. Optiki sıxlıq (Ber qanunu).....	96
Molyar udma əmsalı.....	99
Elektromaqnit şüalarının udulması qanunundan kənara çıxmalar.....	99
Optiki sıxlığın dalğa uzunluğundan və pH-dan asılılığı.....	100
Bioloji analiz meitodları.....	103
Mikroorqanizmlər analitik indikatorlar kimi.....	105
Onurğasızların indikator orqanizmi kimi tətbiqi...	108
Elementlərin mikromiqdarlarının təyini üçün onurğalılarda tətbiqi.....	109
Təcrübi hissə	
Analizdə istifadə olunan maddənin miqdarı və ona uyğun olan analiz metodları.....	110

Elementlərin təyini metodları.....	111
Vəsfi analiz	
Kationların təyin olunma reaksiyaları.....	120
I Qrup kationları	
Ammonium ionu.....	122
Natrium.....	124
Kalium.....	126
Maqnezium.....	129
II Qrup kationları	
Kalsium.....	132
Stronsium.....	134
Barium.....	135
III Qrup kationları	
Gümüş.....	137
Civə.....	140
Qurğuşun.....	141
IV Qrup kationları	
Alüminium.....	144
Xrom.....	146
Sink.....	147
Qalay(II)	149
Qalay(IV)	150
V Qrup kationları	
Dəmir(II)	151
Dəmir(III)	153
Manqan(II)	155
Bismut(III)	156
Stibium(III, V)	158
VI Qrup kationları	
Mis(II)	159
Kadmium(II)	161
Kobalt(II)..	162
Nikel(II)	163
Civə(II)	165
I-II-III qrup kationlarının sistematik analizi.....	167

IV-V-VI qrup kationlarının sistematik analizi.....	175
Anionların qarışığının analizi.....	180
Anionların kəsirli üsulla təyini.....	182
Anionların təsnifatı.....	188
Sulfat ionunun təyini reaksiyaları.....	191
Sulfit ionunun təyini reaksiyaları.....	192
Tiosulfat ionunun təyini reaksiyaları.....	193
Karbonat ionunun təyini reaksiyaları.....	194
Fosfat ionunun təyini reaksiyaları.....	196
Xlorid ionunun reaksiyaları.....	197
Bromid ionunun reaksiyaları.....	198
Yodid ionunun reaksiyaları.....	199
Sulfid ionunun reaksiyaları.....	200
Rodanid ionunun reaksiyaları.....	201
Üçüncü qrup anionları (nitrat, nitrit, asetat ionları).....	203
Nitrat ionunun reaksiyası.....	203
Nitrit ionunun reaksiyası.....	204
Asetat ionunun reaksiyaları.....	205

Qravimetrik analiz

Kristal barium xloriddə ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)	
Kristallaşma suyunun təyini.....	207
Hiqroskopik su.....	209
Dəmirin təyini.....	211

Titrimetrik analiz

Turşu-əsas metodu

Standart məhlulların hazırlanması.....	216
Standart məhlulların titrlənməsi.....	217
Qələvi məhlullarının normallığının təyini.....	219
Karbonatın miqdarının təyini.....	220
Soda məhlulunda Na_2CO_3 -ün miqdarının təyini.....	221

Oksidləşmə-reduksiya metodları

Permanqanometriya.....	222
$KMnO_4$ standart məhlulunun hazırlanması.....	223
$KMnO_4$ məhlulunun normallığının və titrinin	

təyini.....	223
KMnO ₄ məhlulunun H ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O məhlulu ilə titrləməklə normallığının təyin.....	226
Permanqanatometrik metodla Mor duzunda (FeSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O) dəmirin təyini.....	226
Mor duzu məhlulunda dəmirin qramla miqdarının təyini.....	227
Yodometrik metodla misin təyini.....	229
Mis məhlulunun hazırlanması və titrlənməsi.....	230
Yod və tiosulfatın standart məhlullarının hazırlanması.....	231
Tiosulfat işçi məhlulunun normallığının təyin.....	233
KMnO ₄ məhlulu ilə titrləməklə tiosulfat məhlulunun normallığının təyini.....	235
Oksidləşdiricilərin təyini	
Cu(II)-in yodometrik təyini.....	236
Kompleksonometriya (xelatometriya) Syun codluğunun təyini.....	237
Trilon B məhlulunun qatılığının təyini.....	238
Suyun ümumi codluğunun təyini.....	239
Ədəbiyyat.....	240
Mündəricat.....	242

R.Ə.ƏLİYEV,
F.M.ÇİRAQOV,
Ə.A.MƏLİKOV.

ANALİTİK KİMYA

(Biologiya fakultəsinin tələbələri üçün)

Çapa imzalanıb: 11.09.2009.
Formatı: 60x84 1/16. Ofset çapı. Həcmi: 15,5
Sifariş № 105. Tiraj: 500.



mətbəəsində çap olunmuşdur