

Rəfiqə Əliyeva, Famil Çıraqov, Fətəli Hüseynov

# ANALİTİK KİMYADAN P R A K T İ K U M

Ali məktəblər üçün dərslik

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Elmi-  
Metodik Şurası «Kimya və kimya texnologiyası»  
qəzetinin 22.09.2004-cü il tarixli 01 sayh iclas  
protokolu ilə təsdiqlənmişdir.

Bakı – 2004

UDK 545  
Ə 51

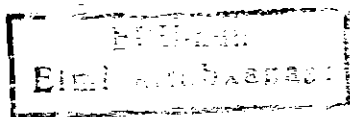
*Elmi redaktor:* f.e.d., prof. Ə.N.Qurbanov  
*Rəyçilər:* k.e.d., prof. N.A.Verdizadə  
a.e.d., prof. Q.B.İsgəndərov

x 543  
264

**R.Ə.Əliyeva, F.M.Çıraqov, F.E.Hüseynov. “Analitik kimyadan praktikum”. Dərslik. Bakı, 2004, 512 s.**

*Kitabda kimyəvi və fiziki-kimyəvi analiz metodlarının qısa nəzəri əsasları ilə yanaşı mühüm təcrübi işlər öz əksini tapmışdır.*

*Dərslik kimya ixtisaslı bakalavr, magistr, Tibb Universitetinin tələbələri, elmi-tədqiqat laboratoriyalarının əməkdaşları və aspirantlar üçün nəzərdə tutulmuşdur.*



Ə  $\frac{1707000000 - 09}{658(07) - 048}$  48 - 2004

© Bakı Universiteti Nəşriyyatı, 2004

## BÖLMƏ I

### VƏSFI KİMYƏVİ ANALİZ METODLARI

*Analitik kimya* – maddələrin vəsfi və miqdarı tərkibini araşdıran elmdir.

Analitik kimyanı üç əsas istiqamətə ayırmaq olar: ümumi nəzəri əsasları, analiz metodlarının işlənməsi, ayrı-ayrı obyektlərin analitik kimyası. Analizin məqsədindən asılı olaraq vəsfi və miqdarı analiz fərqləndirilir. Vəsfi analiz komponentlərin identifikasiyası, maddənin və ya maddələr qarışığının keyfiyyət tərkibinin təyini öyrənir. Miqdarı analiz isə maddənin tərkib hissələrinin miqdarının (miqdar və ya qatılıq) təyini öyrənir.

Analizin vəsfi və miqdarı analizə bölünməsi şərtidir. Maddələrin və elementlərin təmiz vəsfi müəyyən edilməsi analiz obyektinin ümumi xarakteristikası üçün əhəmiyyət kəsb edir. «Müəyyən edilməyib» cavabı düzgün deyildir, sadəcə olaraq təyin olunan maddə seçilmiş metodla müəyyən edilməmişdir. Maddələrin mikromiqdarlarının müəyyən edilməsi zamanı vəsfi xarakteristika öz mənasını itirə bilər. Məsələn, dəmir, alüminium, kalsium, manqan həmişə minerallarda  $n \cdot 10^{-80}\%$  tərtibində olur. Bu zaman  $n$  kəmiyyətinin neçəyə bərabər olduğunu müəyyən etmək lazımdır.

Hansı komponentin müəyyən və ya təyin edilməsindən asılı olaraq izotop analizi, element analizi, qrup-struktur (həmçinin funksional analiz) analizi, molekulyar analizi, faza analizini fərqləndirirlər.

Analitik kimyada ayrılma, təyinat metodlarından və hər iki metodu birləşdirən hibrid metodlardan istifadə olunur. Təyinat metodlarını kimyəvi analiz metodlarına (qravimetrik analiz, titrimetriya), fiziki-kimyəvi analiz metodlarına (elektrokimyəvi, fotometrik, kinetik və s.), fiziki analiz metodlarına (spektral, nüvə-fiziki və s.) və bioloji analiz metodlarına ayırırlar.

## Fəsil 1

### ƏSAS ANLAYIŞLAR

Hər hansı komponentin təyini zamanı adətən *analitik signalın* – çöküntünün əmələ gəlməsi, rəngin dəyişməsi, spektrdə xəttin əmələ gəlməsinin və s. müşahidə olunması qeyd edilir. Məsələn, dəmir(III) xlorid məhluluna kalium heksasianoferrat əlavə etdikdə intensiv göy rəng müşahidə olunur. Rəngin müşahidə olunması analitik signaldır. Digər misal: natrium duzunu əlavə daxil etdikdə alov sarı rəngə boyanır. Bu zaman analitik signal alovun rənglənməsidir.

Analitik kimyada signal almaq üçün müxtəlif tip kimyəvi reaksiyalardan (turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, kompleksəmələgəlmə), müxtəlif proseslərdən, məsələn, çökmə, həllolma, həmçinin maddənin və ya onun reaksiya məhsullarının müxtəlif kimyəvi, fiziki hətta bioloji xassələrindən istifadə edilir. Buna görə də analitik kimya müxtəlif metodlara: kimyəvi, fiziki, fiziki-kimyəvi və bioloji metodlara əsaslanır. Kimyəvi metodlarda kimyəvi reaksiya nəticəsində əmələ gələn signal vizual müşahidə olunur. Fiziki metodlarda analitik signal xüsusi cihazların köməyi ilə alınır və qeyd edilir. Maddələrin təyini üçün ən geniş yayılmış fiziki metod atom-emission spektral analiz metodudur. Fiziki-kimyəvi analizdə isə kimyəvi reaksiya nəticəsində alınan signal xüsusi cihazlarla qeyd edilir.

Fiziki və kimyəvi metodlar arasında heç nişə ciddi sərhəd qoymaq olmaz. Kimyəvi metodlarda signal, adətən reaksiya məhsullarının fiziki xassələrindən istifadə edilməklə qeyd edilir. Məsələn, sirkoniumun akvakompleksi ultrabənövşəyi işığın təsirindən lüminessensiya etmir, ancaq sirkoniumun morinlə kompleksi lüminessensiya qabiliyyətlidir, ona görə də əvvəlcə kimyəvi reaksiya ilə kompleksəmələgəlmə aparılır, sonra isə ultrabənövşəyi şüanın təsirindən kompleksin fiziki xassəsindən istifadə edilir. Maddənin fiziki xassələrinə əsaslanan signalı vizual müşahidə etmək olar.



Analiz üçün istifadə olunan maddə və ya maddələr qarışığının (nümunə) miqdarına görə makro-, yarımmikro-, mikro-, submikro- və ultramikroanaliz metodları mövcuddur.

1955-ci ildə təmiz və təbii kimya üzrə Beynəlxalq birliyin analitik kimya seksiyası «analiz üsullarının təsnifatı»nı qəbul etmiş və onların yeni adlandırılması üsulunu təklif etmişdir (cədvəl 1.1).

Cədvəl 1.1. Analiz üsullarının təsnifatı

Köhnə adı	Yeni adı	Nümunənin kütləsi, q	Məhlulun həcmi, ml
Makroanaliz	Qram-üsul	>0,1	$10^{-10^3}$
Yarımmikroanaliz	Santigram-üsul	0,01-0,1	$10^{-1}-10$
Mikroanaliz	Milligram-üsul	<0,01	$10^{-2}-1$
Ultramikroanaliz	Mikroqram-üsul	$10^{-4}-10^{-3}$	$<10^{-2}$
Submikroanaliz	Nanoqram-üsul	$<10^{-4}$	$<10^{-3}$
Subultramikroanaliz	Pikoqram-üsul	$10^{-12}$	$10^{-10}$

Nümunənin miqdarı əməliyyat xarakterini və analiz aparılma texnikasını müəyyən edir. Bu dərlikdə analiz aparılması üçün yarımmikrometoddan istifadə edilir. Burada məhlulun həcmi 1-2 ml-dən, nümunənin kütləsi 0,1 q-dan çox olmamalıdır.

Maddələrin müəyyən edilməsi üçün istifadə edilən reaksiyaların və analiz metodlarının əsas xarakteristikası təyinat sərhəddi, həssaslıq və seçicilikdir.

Təyinat sərhəddi verilmiş metodla maddənin təyin edilən minimum qatılığı və ya minimum miqdarıdır. Onu  $c_{min,p}$  ilə işarə edirlər, burada, P-inam ehtimalıdır. Həssaslıq qatılığın və ya miqdarın dəyişməsi zamanı analitik siqnalın dəyişməsinə xarakterizə edir və həssaslıq əmsalı (analitik siqnalın təyin olunan maddənin qatılığından xətti asılılığında dərəcəli qrafikin meyl bucağı) ilə ifadə olunur. Daha dəqiq təyinat üçün inam ehtimalı vahidə yaxın olmalıdır. Buna görə də təcrübədə əsasən  $P=0,95$ -də təyinat sərhəddindən istifadə edilir. Bu müəyyən olunan maddənin ən az miqdarıdır, hansı

ki, bu miqdarda signal intensivdir, onu etibarlı hesab etmək olar.

Təyinat sərhəddi xüsusilə nümunələrin analiz nəticələrinin qiymətləndirilməsi üçün əlverişlidir. Məhlulların analizi zamanı təyin olunan həcmdə (V) təyinat sərhəddini göstərmək lazımdır. Verilmiş dərslikdə sınaq şüşəsində icra edilən reaksiyalar üçün təyinat sərhəddi 1 ml həcm üçün, mikrokristalloskopik və damcı reaksiyalarında isə 0.05 ml həcm üçün göstərilmişdir.

Analiz üçün istifadə olunan kimyəvi reaksiyaların təyinat sərhəddi sabit xarakteristika deyildir və reaksiyanın aparılma şəraitindən: mühitin təmizliyindən, reagentin qatılığından, kənar maddələrin iştirakından temperaturdan, müşahidə müddətindən və s. əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

Müasir vəsfi analizdə aşağı təyinat sərhədli çoxlu sayda reaksiyalardan istifadə edilir. Adətən ionların müəyyən edilməsi üçün 1 ml məhlulda  $10^{-7}$  q (0,1 mkq) təyinat sərhədli reaksiyalar tətbiq edilir. Kimyəvi metodlarda təyinat sərhəddini azaltmaq üçün üzvi reaktivlərdən və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələrdən istifadə olunur. Məsələn, məhlulda p-dimetilaminobenzilidenrodaninlə gümüş ionlarının təyin olunan miqdarı 0,02 mkq,  $K_2CrO_4$  ilə reaksiyada isə 2 mkq-dır. Qarışıqlıqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı mərkəzi atomun elektron quruluşu, kompleks molekulunun yükü və simmetriyası dəyişir. Məsələn, nikel ditizonat müxtəlif üzvi əsaslarla koordinasiya da ola bilər. Nikelin koordinasiya sferasına 1,10-fenantrolinin daxil edilməsilə nikel ditizonata nisbətən daha intensiv rəngli qarışıqlıqandlı kompleksin əmələ gəlməsi baş verir.

Fiziki metodlar bərk nümunələrdə elementləri daha kiçik təyinat sərhəddi ilə ( $10^{-15}$  q-dan az) müəyyən etməyə imkan verir. Lazer spektroskopiyası metodu ilə onlarla ayrılmış atomları, elektron mikroskopunun köməyi ilə isə ayrıca atomu müəyyən etmək mümkündür.

Təyin olunma sərhəddini azaltmaq üçün bir neçə misali nəzərdən keçirək.

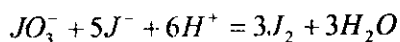
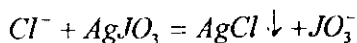
1. *Mikrokristalloskopik analiz.* Maqneziurn ionlarını müəyyən etmək üçün onun  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  şəklində çökdürülməsi reaksiyasından istifadə olunur, təyin olunma sərhəddi 10 mkq-dır. Bu reaksiyanı mikrokristalloskopik metodla apardıqda təyinat sərhəddi 0,6 mkq-a qədər azalır.

2. *Damcı analizi.* Dimetilqlioksim nikel ionları ilə neytral, asetat turşusu və ammoniyak məhlulunda parlaq qırmızı rəngli çöküntü əmələ gətirir. Reaksiyanı filtr kağızında və ya damcı lövhəciyində apardıqda nikelin təyinat sərhəddi 0,16 mkq olur; sınaq şüşəsində 1 ml-də 1,4 mkq nikel müəyyən etmək olar. Əgər analiz olunan məhlul damcıları dimetilqlioksimlə isladılmış filtr kağızına daxil edilərsə, təyinat sərhəddi 0,015 mkq-a qədər azala bilər.

3. *Flotasiya üsulu.* Nikel dimetilqlioksimat çöküntüsü su-izoamil spirti və ya su-dietil efiri fazaları sərhəddində flotasiya edilir. Bu zaman nikelin təyinat sərhəddi 0,002 mkq-a qədər azalır.

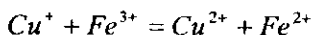
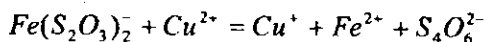
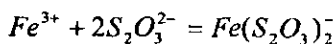
4. *Ekstraksiya üsulu.* Dietilditiokarbaminatlar mis(II) ionları ilə xloroformda və karbon tetraxloriddə yaxşı həll olan qırmızı rəngli daxili kompleks birləşmə əmələ gətirir, misin təyinat sərhəddi 0,01 mkq-dır.

5. *«Artan reaksiya» üsulu.* «Artan reaksiyalar» - ardıcıl reaksiyalardır, nəticədə isə təyin olunan maddənin əvvəlki miqdarından bir neçə dəfə çox olan yeni maddə alınır. Məsələn:



Göründüyü kimi reaksiya nəticəsində ayrılan yodun miqdarı xlorid ionlarının miqdarından 6 dəfə çoxdur. Artım əmsali 6-ya bərabərdir.

6. *Katalitik reaksiya üsulu.* Tiosulfat ionlarının dəmir(III) ionları ilə oksidləşməsi prosesi mis ionları iştirak etdikdə sürətlənir:



Dəmir tiosianatın natrium tiosulfatla rəngsizləşmə müddəti mis olmadıqda 2 dəq-dir. Mis ionları iştirak etdikdə isə məhlul dərhal rəngsizləşir. Misin təyinat sərhəddi 0,02 mkq-dir.

7. *Lüminessent reaksiya.* Neytral və asetat turşusu məhlulunda alüminium ionları morinlə intensiv yaşıl fluoressensiya qabiliyyətli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Alüminiumun təyinat sərhəddi 0,2 mkq-dir. Əgər analiz olunan məhlul damcıları morin məhlulu ilə isladılmış filtr kağızına daxil edilərsə, təyinat sərhəddi 0,005 mkq-a qədər azaldıla bilər. Ləkə *HCl* məhlulu ilə işlənildikdən sonra yaşıl fluoressensiya müşahidə olunur.

8. *Daşıyıcılar üzərində reaksiya.* Hematoksilin məhlulu ilə işlənmiş aniondəyişdirici səthinə germanium ionları daxil edilərsə, bənövşəyi və ya qara rənglənmə müşahidə olunur. Germanium olmadıqda sorbentin səthi sarı rəngə boyanır. Germaniumun təyinat sərhəddi 0,003 mkq-dir.

Təyinat sərhəddi analiz metodunun və reaksiyanın effektivliyinin xarakteristikasıdır. Digər əhəmiyyətli xarakteristika seçicilikdir.

Spesifik və seçici (selektiv) metodları, reaksiyaları və reagentləri fərqləndirirlər. Spesifik metodlar, reaksiyalar və ya reagentlərin köməyi ilə verilmiş şəraitdə ancaq bir maddəni təyin etmək olar; seçici-bir neçə maddənin təyininə imkan verən metodlar, reaksiyalar və reagentlərdir.

Seçiciliyinə görə reagentləri üç qrupa bölmək olar:

1. *Spesifik reagentlər.* Məsələn, nişasta  $J_2$ -un təyini üçün; *NaOH* və ya *KOH*  $NH_4^+$  ionunun təyini üçün; 7 M *HCl*-da mindal turşusu *Zr(IV)*-un təyini üçün.

2. Seçici (selektiv) reagentlər. Məsələn: dimetilqliksim ammoniyaklı bufer məhlulunda *Fe(II)*, *Co(II)*, *Ni(II)*, *Zr(IV)*, *Th(IV)*; turş mühitdə  $H_2O_2$  – *Ti(IV)*, *V(V)*,

*Mo(VI)*; güclü turş mühitdə fenilarsen turşusu – *Zr(IV)*, *Nb(V)*, *Ta(V)*–a təsir edir.

3. Qrup reagentləri, kationlar qarışığının sistemətik analizində istifadə edilir. Məsələn: *Ag(I)*, *Hg(I)*, *Tl(I)*, *Pb(II)* üçün *HCl*; *Ca(II)*, *Sr(II)*, *Ba(II)*, *Pb(II)*, *Ra(II)* üçün *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Cu(II)*, *Zn(II)*, *Cd(II)*, *Sn(II,IV)*, *Sb(III,V)*, *Hg(II)*, *Bi(III)* üçün turş mühitdə *H<sub>2</sub>S*. İonlarla az həll olan birləşmələr əmələ gətirən qrup və seçici reagentlər kationların analitik qruplara ayrılması və bir sıra ionların selektiv çökdürülməsi üçün istifadə edilir. Qrup reagenti ilə çökmə metodunda ionların analitik qruplara ardıcıl ayrılması, tədqiq olunan nümunənin sistemətik vəsfi kimyəvi analizinin ən etibarlı mərhələsidir. Selektiv reagentlərdən istifadə etməklə ionları qruplara ayırmadan kəsrlə təyini mane olan ionların pərdələnməsi, pH-ın dəyişməsi və digər şəraitin yaradılması zamanı mümkündür.

Kəsrlə təyinatda əsas həlledici rolunu üzvi reagentlər oynayır. Əlbəttə ki, hələ də elə bir üzvi reagent yoxdur ki, ancaq bir elementlə qarşılıqlı təsirdə olsun. Aydın ki, bu ideal haldır, bir neçə reaktiv bu hala yaxındır. Məsələn, arsenazo III 8 M *HCl*-də *Zr(IV)* ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, yaşıl rəngli kompleks əmələ gətirir, reaksiyaya ancaq *Th(IV)* və *Ti(IV)* mane olur.

İridiumun(IV) 2 M *CH<sub>3</sub>COOH*-də malaxit yaşılı ilə reaksiyasına ancaq rutenium və qızıl mane olur.

Üzvi reagentlərin geniş imkanları onların çoxşəkili olmaları, yəni uyğun reagentin seçilmə mümkünlüyü, komplekslərin müxtəlif – davamlılıq, həll olma, uçuculuq, rəng, oksidləşmə-reduksiya kimi xassələrinin olması ilə əlaqədardır.

Qarışıqda elementlərin təyini – mürəkkəb analitik məsələdir, çünki təyin olunan ionlar və ona uyğun olan birləşmələr eyni xarici effektli reaksiyada iştirak edə bilər. Uyğun ionların maneçilik təsirini aradan qaldırmaq üçün iki üsuldan istifadə olunur.

1. *Mane olan ionların pərdələnməsi.* Bunun üçün həmin fazada gedən kimyəvi reaksiyalardan istifadə olunur. Pərdələmə və depərdələmə üçün kompleks əmələ gəlmə, turşu-əsas və oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları tətbiq edilir.

2. *Analiz olunan sistemin komponentlərinin iki ayrıla bilən faza arasında seçici paylanması (ayrılma metodları).* Analizdə daha böyük əhəmiyyət kəsb edən çökmə, ekstraksiya və xromatoqrafiya metodlarıdır.

## Fəsil 2

### KİMYƏVİ TƏYİNAT METODLARI

Kimyəvi metodlarla yerinə yetirilən, qeyri-üzvi və üzvi maddələrin vəsfi analizi müəyyən rəngə, forma və xassələrə malik çöküntülərin əmələ gəlmə reaksiyalarına, həll olan maddələr və ya rəngli məhsullarla xarakterizə olunan oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Kimyəvi analiz reaksiyaları icra texnikası, metodikası və müşahidə üsuluna görə fərqləndirilir. Reaksiyalar «yaş» və «quru» üsullarla icra edilə bilər. Çox vaxt «yaş» üsul tətbiq olunur; bunun üçün tədqiq olunan maddəni suda, turşuda və ya qələvidə həll etmək lazımdır. Əgər maddə həll olmur, əvvəlcə onu əritmək (məsələn, qələvidə) sonra isə alınmış ərintini suda və ya turşuda həll etmək lazımdır.

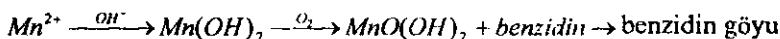
«Quru» üsulla reaksiya bərk maddələrin analizi üçün istifadə olunur.

«Yaş» üsulla icra edilən reaksiyalar sınaq şüşəsində aparılır və reaksiyanın nəticəsi vizual müşahidə olunur. Əgər reaksiya iki qarışmayan həlledicidən ibarət heterogen sistemdə aparılarsa, onda qıf və ya tıxacla kipləşdirilmiş sınaq şüşəsindən istifadə olunur. Əmələ gələn birləşmə çalxalama zamanı həlledicilərdən birinə keçir. Xüsusən rəngli birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə müşahidə olunan reaksiyalardan istifadə edilir. Ekstraksiyanın istifadə olunması daha aşağı təyinat sərhəddinin və seçiciliyin yüksəlməsini təmin edir.

İonların müəyyən edilməsi üçün xarakterik formalı kristallara malik birləşmələr əmələ gətirən reaksiyalardan (mikrokristaloskopik reaksiya) istifadə etmək olar. Mikrokristaloskopik metodla analiz zamanı reaksiya əşya şüşəsində aparılır. Əmələ gəlmiş kristalların rənginə və formasına mikroskop altında baxırlar.

Maddələrin müəyyən olunması üçün həmçinin damcı analizi metodundan istifadə olunur. Əgər bir sıra kimyəvi,

xüsusən rəngli reaksiyalar filtr kağızında icra edilərsə, onda təyinat sərhəddi aşağı olar. Məsələn:



Bu reaksiya kağızda manqanın kiçik miqdarının təyini üçün tətbiq edilə bilər; təyinat sərhəddi – 0,5 mkq-dır. Əgər reaksiya damcı lövhəciyində və ya sınaq şüşəsində aparılırsa, ancaq 3 mkq Mn təyin etmək olar.

## 2.1. REAKSIYALARIN İCRA EDİLMƏ ÜSULLARI

**Sınaq şüşəsində.** Tədqiq olunan məhlul (2-3 damcı) kapilyar pipetlə sınaq şüşəsinə elə daxil edilir ki, pipetin sonluğu sınaq şüşəsinin divarına toxunmasın. Sonra 2-3 damcı reagent məhlulu əlavə olunur. Reaksiyanın xarici effekti müşahidə olunur.

**Mikrokristaloskopik üsul.** Tədqiq olunan məhlul damcıları təmiz və quru əşya şüşəsinə yerləşdirilir, reagent damcıları əlavə olunur və onlar şüşə çubuqla birləşdirilir. Damcı böyük olmamalıdır ( $d=5-10$  mm). Mikroskop altında kristalların forması müşahidə olunur. Məhlulun müxtəlif nöqtələrində kristalların ölçüsü müxtəlifdir. Fəlledici daha çox buxarlanan hissələrdə kristallar ilk növbədə əmələ gəlir. Mərkəzdə, buxarlanma az olan yerdə isə kristallar sonra müşahidə olunur.

**Damcı üsulu.** Reagent məhlulu damcıları kapilyarlarla filtr kağızına daxil edilir. Bunun üçün kapilyarların sonluğu yavaşca kağıza toxundurulur. Ləkə yumru formada olmalıdır ( $d=2-3$  mm). Alınmış ləkənin mərkəzinə analogi şəkildə tədqiq olunan məhlul damcıları əlavə edilir.

**Xırdalanma metodu.** Tədqiq olunan bərk maddənin az miqdarı farfor lövhəsində və ya həvəngdəstədə bərabər miqdarda bərk reagentlə xırdalanır. Əgər tədqiq olunan maddədə təyin olunan elementin ionu iştirak edirsə, xırdalanan qarışıq, bu ionla reagentin təsirindən əmələ gələn



reaksiya məhsulunun rənginə boyanır. Məsələn,  $Fe(III)$  və  $NH_4SCN$  saxlayan mineralın xırdalanması zamanı  $(NH_4)_mFe(SCN)_n$  əmələ gəlməsi hesabına qarışıq qırmızı rəngə boyanır.

**Ekstraksiyadan istifadə etməklə təyinat.** Reaksiya kipləşdirilmiş tıxaclı sınaq şüşəsində aparılır. Təyinat sərhəddini azaltmaq üçün üzvi və su faza bu nisbətlərdə götürülür:  $V_{\text{ü}}:V_{\text{s}}=1:3, 1:4$ . Bir neçə damcı tədqiq olunan məhlulə lazımı reagentlər və üzvi həlledici (5-10 damcı) əlavə edilir, sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1-2 dəq. ərzində çalxalanır. Ayrıldıqdan sonra rəng və ya üzvi həlledici təbəqəsinin lüminessensiyası müşahidə olunur.

**Lüminessent reaksiya.** Lüminessent reaksiya adətən əşya şüşəsində və ya filtr kağızında, bəzən sınaq şüşəsində damcı şəklində aparılır. Bu reaksiyaların icra edilməsi yüksək diqqət tələb edir, belə ki, öz-özünə işıqsaçma (fluoressensiya və ya fosforessensiya) əhəmiyyətli dərəcədə qarışıqların iştirakından, reagentin və təyin olunan maddənin qatılığından, həlledicinin təbiətindən, temperaturdan asılıdır. Lüminessent reaksiyanı icra edən zaman yoxlama təcrübəsi aparmaq lazımdır. Bunun üçün analiz olunan məhlul damcılarını ilə birlikdə, təyin olunan başqa bütün komponentləri saxlayan yoxlama məhlulu damcılarını əlavə edilir. Nəm ləkə havada qurudulur və ultrabənövşəyi işıqda lüminessensiya müşahidə olunur. Lüminessent reaksiyalar (məsələn, vismut(III), qurğuşun(II), stibium(III), misin(II) təyini üçün) aşağı temperaturda aparılır. Belə reaksiyaları aparmaq üçün maye azot lazımdır.

Tədqiq olunan damcılı kağız pinsetlə maye azotlu Düar qabında 20-30 s. (azotun qaynaması kəsənə kimi) saxlanılır. Kağız çıxarılır və dərhal ultrabənövşəyi işıqda baxılır. *Düar qabı ilə ehtiyatlı davranmaq lazımdır!*

## 2.2 CİHAZLAR VƏ ƏSAS ƏMƏLİYYATLARIN İCRA EDİLMƏ METODİKASI

Laboratoriyada hər bir tələbəyə aşağıdakı şüşə və farfor qablar dəsti lazımdır. Dəstdə konusvari və silindrik, tutumu 3-5 ml olan sınaq şüşələri yerləşir. Konusvari sınaq şüşəsi çöküntünün məhluldan ayrılması üçün əlverişlidir. Sınaq şüşələri taxta və ya plastmass ştativə yerləşdirilir.

Stəkanlar və konusvari kolbalar (adətən tutumu 10 ml) böyük həcmli məhlullarla işlədikdə istifadə olunur. Xarakterik rəngli çöküntü və ya məhlulla müşahidə olunan rəngli reaksiyaların icrası üçün diametri 4-5 sm olan saat şüşələrindən istifadə etmək olar. Müstəvi saat şüşələri mikrokristaloskopik reaksiyalar üçündür. Şüşənin ölçüsü 15x75 mm-dir. Tutumu 5-10 ml olan farfor kasalar məhlulların qızdırılması və buxarlandırılması üçündür. Farfor putalar həll olmayan maddələrin əridilməsi üçün tətbiq edilir. Kapilyar pipetlər, qaşqlar, şüşə çubuqlar məhlulların, bərk maddələrin götürülməsi, qarışdırma və s. üçün istifadə edilir. Farfor həvəngdəstə nümunənin xırdalanması üçün tətbiq edilir. Bütün farfor və şüşə qablar təmiz yuyulu olmalıdır. Qablar əvvəlcə soda məhlulu ilə yuyulur, sonra bir neçə dəfə su şirnağı altında və nəhayət distillə suyu ilə yuyulur.

**Qızdırma və buxarlandırma.** Bir çox reaksiyaları aparan zaman qızdırmaq tələb olunur. Açıq lampa alovunun üzərində sınaq şüşəsində məhlulu qızdırmaq olmaz. Buna görə də məhlul olan sınaq şüşəsi qaynar distillə suyu ilə doldurulmuş qabda, yəni, su hamamında qızdırılır. Stəkar da və ya kolbada böyük həcm məhlul qızdırmaq lazımdırsa, stəkan və ya kolba üzərində asbest tor yerləşdirilən qaz lampası da qızdırılır.

Məhlulların qatılaşdırılması və ya quru qalığa qədər buxarlandırılması farfor kasalarda və ya putalarda aparılır. Bu əməliyyatı sorucu şkaft altında qum hamamında və ya elektroqızdırıcıda icra etmək tələb olunur.

**Çökmə.** Çöküntü almaq üçün bir neçə damcı tədqiq olunan məhlula, pipetlə göstərilmiş sayda reagent damcılarını

əlavə edilir. Sonra sınaq şüşəsi diqqətlə qarışdırılır, əgər lazımdırsa su hamamında qızdırılır. Çökmə reaksiyası iki məqsədlə aparılır: maddələrin müəyyən edilməsi və ya məhlulda olan bir maddənin digərindən ayrılması. Birinci halda reaksiyanın tam getməsi vacib deyil. Bir damcı reagent məhlulu kifayətdir ki, bu və ya digər maddənin olub – olmamasını müəyyən etsin. İkinci halda isə əksinə, reaksiyanın axıra kimi getməsi vacibdir. Tam çökməni yoxlamaq üçün sentrafuqalaşdırılmaqla çöküntü ayrıldıqdan sonra şəffaf məhlulə reagent damcısı əlavə edilir. Əgər məhlul şəffaf qalarsa, çökmə təmdir. Əks halda çökmə əməliyyatı təkrar edilir.

**Məhlulun çöküntüdən ayrılması.** Çöküntü məhluldan həmişə elektrik sentifuqanın köməyi ilə sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır. Çöküntünün böyük miqdar məhluldan ayrılması üçün süzmədən istifadə olunur.

**Çöküntünün yuyulması.** Çöküntü məhluldan ayrıldıqdan sonra məhlulun komponentlərindən təmizlənməlidir. Tam ayrılmaya nail olmaq üçün çöküntünü yumaq lazımdır. Adətən distillə suyu tətbiq edilir. Əgər çöküntü kolloid hala keçərsə, onu elektrolit (koadulyator) ilə yuyurlar. Çöküntünü 2-3 dəfə yumaq kifayətdir. Çöküntünü yumaq üçün sınaq şüşəsinə 10-15 damcı yuyucu maye əlavə edilir, qarışıq diqqətlə şüşə çubuqla qarışdırılır və sınaq şüşəsi su hamamına yerləşdirilir. 1 dəq. qızdırdıqdan sonra alınmış qarışıq sentrafuqalaşdırılır və sentrafuqat ayrılır.

### ***Kationların təsnifatının D.İ. Mendeleeyevin dövri sistemi ilə əlaqəsi***

Uzun müddət kationların təsnifatının, ayrı-ayrı qrup reaktivlərinin köməyi ilə onların qruplara bölünməsinin, şərti, yalnız praktiki xarakter daşdığı qeyd olunurdu. Hidrogen sulfid təsnifatının yaradıcılarından biri olan N.A. Menşutkin bu təsnifatı «süni, analizdə istifadə olunan, müəyyən kimyəvi

birleşmələrin xassələrinə və reaksiyalarına əsaslanan» hesab edirdi. Xarici alimlər də kationların təsnifatını duzların spesifik həll olmalarına əsaslanan, kationların ümumi kimyəvi xassələri ilə heç bir əlaqəsi olmayan xalis şərti qruplaşma hesab edirdilər.

İlk dəfə olaraq sovet alimi N.İ.Blok 1952-ci ildə kationların təsnifatının quru, sxolastik bir təsnifat olmadığını, onun D.İ.Mendeleyevin elementlərin dövri sistemi ilə daxilən bağlı olduğunu və vəhdət təşkil etdiyini elmi surətdə sübut etdi.

Bunun ardınca sovet kimyaçıları Y.A.Klyaçko, S.A.Şapiro, B.P.Nadeinski, A.P.Kreşkov və başqaları kationların təsnifatı ilə onların elektron quruluşu və D.İ.Mendeleyevin dövri sistemi arasında üzvi əlaqə olduğunu göstərdilər.

Kationların kimyəvi analitik xassələri onların dövri sistemdəki vəziyyətindən (sıra nömrəsi, qrupu, dövrü, yükü və s.) asılıdır. Hər şeydən əvvəl göstərmək lazımdır ki, elementlərin kimyəvi analitik xassələri onların həm ümumi və həm də fərdi xassələrinə görə onları qrup reaktivinin köməyi ilə birlikdə çökdürüb ayırmağa, fərdi xassələrinə görə isə xüsusi və spesifik reaktivlərin köməyi ilə təyin edilməsinə əsaslanır.

Kationların analitik xassələrini (hidroksidlərin, karbonatların, sulfidlərin və s. əmələ gəlməsini və həll olmasını) onların bu və ya digər kimyəvi xassələri ilə izah etmək və əsaslandırmaq mümkündür.

İ.P.Alimarin göstərir ki, elektron quruluşu uyğun olan ionları müqayisə etmək lazımdır, çünki bu cür ionlar eyni kimyəvi-analitik xassə göstərirlər. A.F.Fersman göstərmişdir ki, kimyəvi elementlərin yer qabığında miqراسiyasını ionlar müəyyən edir. Müxtəlif tərkibli ionlar olan sulfid, sulfit, sulfat tiosulfat, tetrasyonat, peroksidisulfat tamamilə müxtəlif kimyəvi analitik xassə göstərirlər. Lakin bu ionların hamısının tərkibində eyni bir element - müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə olan kükürddür.

Dövri qanun və elementlərin dövri sistemi ionları və elementləri kimyəvi analitik xassələrini bir-birindən ayrılıqda, izolə edilmiş şəkildə yox, onları bir-biri ilə əlaqədə, vəhdətdə götürür ki, bu da ionların və elementlərin ayrılması, təyin olunmasının ümumi qanunauyğunluğunu aşkara çıxarmağa imkan verir. Kation və anionların ümumi kimyəvi analitik xassələri aşağıda göstərilən faktorlardan asılıdır:

1) ionların yükü və radiusundan; 2) elementlərin dövri sistemdəki qrup nömrəsi ilə müəyyən edilən valentliyindən; 3) elementin yerləşdiyi dövrdən; 4) analiz olunan maddənin əsası, amfoterliyi və turşuluğundan; 5) ionun məhluldakı davamlılığından, (o da öz növbəsində onların kimyəvi tərkibindən asılıdır); 6) məhlulun pH-dan; 7) ionların oksidləşmə-reduksiya potensialından; 8) valentlik elektronu saxlayan energetik səviyyələrdən və ion potensialından; 9) ionların kompleks əmələ gətirmə xassəsindən; 10) ionların polyarlaşmasından və onların başqa ionları polyarlaşdırmaq qabiliyyətindən.

Kationların təsnifatı ilə dövri cədvəl arasındakı əlaqəni müəyyən etmək üçün D.İ. Mendeleevin elementlərin dövri cədvəlinin açıq formasına baxmaq və əvvəlcə kationların hidrogen sulfid təsnifatına görə onların qruplara bölünməsi ilə dövri sistem arasındakı qanunauyğunluğu müəyyən edək.

Cədvəldə roma rəqəmi ilə hər bir elementin yanında onun oksidləşmə dərəcəsi, arəb rəqəmi ilə onların elektron quruluşu verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi karbonatlar, hidrokisidlər və sulfidlər şəklində çökən kationlar dövri cədvəldə tamamilə qanunauyğun şəkildə yerləşmişlər. Suda həll olmayan sulfidlər əmələ gətirən kationlar cədvəlin sağında, altıncı qrupdan başlayaraq yerləşirlər, sulfidlər şəklində çökməyən kationlar isə I-V qruplarda, cədvəlin solunda yerləşmişlər. Bu zaman birinci və ikinci qrup kationları cədvəldə də I və II qruplarda yerləşmişlər.

Üçüncü analitik qrup kationlarının ammonium sulfidin təsirindən hidrokisidlər şəklində çökənləri III-V qruplarda, cədvəlin solunda yerləşmişlər.  $(NH_4)_2S$ -in təsirindən sulfidlər

Elmi kitabxana

şəklində çökən kationlar isə dördüncü böyük dövrün ortasında yerləşmişlər.

Bu kationları elektron quruluşuna görə müqayisə etsək, onda görürük ki, birinci və ikinci analitik qrup kationlarının, həmçinin üçüncü qrup hidrokisidlər şəklində çökən kationlarının xarici elektron təbəqələrində təsirsiz qazlardan fərqli olaraq, üçüncü, dördüncü və beşinci qrupların sulfidlər şəklində çökən kationlarının xarici təbəqəsi ya tamamlanmış 18-elektrondan, yaxud tamamlanmamış 8-elektrondan 18-elektrona (böyük dövrlərin ortasında yerləşən elementlər) kimi, yaxud 18+2 elektrondan ibarətdir.

Xarici təbəqəsi tamamlanmış, xaricdən əvvəlki təbəqədə 8-elektron olan elementlər turşularda həll olan sulfidlər (üçüncü qrup kationları) əmələ gətirirlər. Xarici təbəqəsi tamamlanmamış, ondan əvvəlki təbəqədə 18-elektronu olan kationlar isə turşularda həll olmayan sulfidlər əmələ gətirirlər (dördüncü və beşinci qrup kationları).

Bu qanunauyğunluqdan ayrı-ayrı kənarə çıxmalar da vardır. Nəzərə alsaq ki, bu və ya digər kationun bu və ya digər qrupa aid edilməsi bəzi hallarda şərti xarakter daşıyır, onda bu kənarə çıxmaların səbəbi aydın olar. Məsələn,  $Mg^{2+}$  ikinci analitik qrup kationları ilə birlikdə karbonatlar şəklində çöküb ayrılmalı idi, lakin ikinci qrup kationları  $NH_4OH + NH_4Cl$  iştirakı ilə çökürlər və  $MgCO_3$  ammonium duzlarında ( $NH_4Cl$ -da, daha doğrusu pH 9-da) həll olduğundan o birinci qrup kationları ilə birlikdə məhlulda qahr.

$Zn^{2+}$  ionları sulfid şəklində çökdükdə o üçüncü qrup kationlarından fərqlənir və daha qüvvətli turş mühitdə çökür (pH-2). Bu  $Zn^{2+}$  üçün ən xarakterik reaksiyalardan biridir. Bu xassəsinə görə  $Zn^{2+}$  dördüncü və üçüncü qrup kationları arasında aralıq-keçid təşkil edir.

N.İ. Blok göstərmişdir ki, kationların analitik təsnifatı onların energetik xarakteristikası olan «ion potensialı» ilə daha yaxından bağlıdır. İon potensialı ionların yükünün onların radiusuna olan nisbətində deyildir ( $z/R$ ). İon potensialı elementlərin yüksək oksidləşmə dərəcəsinə onların sıra

nömrələrinin dövrü funksiyasıdır.

Blokun tədqiqatları göstərmişdir ki, əgər ion potensialının qiyməti 4-dən kiçikdirsə, onda hidrokسيد-əsasdır, ion potensialının qiyməti 4-6 arasında olduqda hidrokسيد amfoter, əgər ion potensialının qiyməti 6-dan böyükdürsə onda hidrokسيد turşudur. Blok həmçinin müəyyən etmişdir ki, sulfidlərin, hidrokسيدlərin, xloridlərin, oksalatların həll olması onların ion potensialları ilə qanunauyğun surətdə bağlıdır.

K.B.Yasimirski göstərir ki, ionların kimyəvi analitik xassələrini izah etmək üçün minimum iki energetik xassədən istifadə etmək lazımdır.

1) elektrostatik xarakteristika  $z_2/r_i = \varepsilon$ ;

2) ionların məhlulda elektron qohumluğu (k) və ya onların kovalentliliyinin xarakteristikası.

K.B.Yasimirski göstərmişdir ki, bu iki xarakteristikadan istifadə edilməsi ion potensialına nisbətən daha yaxşı nəticə verir. İonlaşma potensialının kvadratının ion radiusuna hasili hər bir yarım qrup elementləri üçün sabit kəmiyyətdir. İonlaşma potensialı voltla, ion radiusu anqstromlə göstərilir. Bu kəmiyyəti  $J_p^2 \cdot r_i = K_i$  göstərirlər. Burada  $J_p$ -ionlaşma potensialı,  $r_i$  -- ion radiusudur. K-onun elektron almasını və ya itirməsini, yaxud ionunun valentliyini xarakterizə edir. Qələvi metallar üçün  $\lg J_p^2 \cdot r_i = \lg K = 1.35 - 1.40$ , halogen ionları üçün  $\lg K = 1.38 - 1.41$ . Deməli, bir elektronun alınb-verilməsi üçün  $\lg K$  eyni qiymətlidir. İon potensialı  $P_i = z/r_i$  bir iondan digərinə keçdikdə dəyişdiyi halda,  $\lg K$ -nın qiyməti dövrü sistemin hər bir yarımqrupu üçün sabit kəmiyyətdir. Qələvi metallar üçün 0,1,40 qələvi-torpaq metalları üçün 2,1-2,2, sulfid qrupu kationları üçün 2,3-2,4-dür və s. Bu kəmiyyət kationların təsnifatını daha yaxşı xarakterizə edir (hər bir analitik qrup daxilində sabit kəmiyyətdir).

$\lg K = \lg J_p^2 \cdot r_i$  kəmiyyətini qələvi metallar üçün hesabladıqda onların birinci ionlaşma potensialını, qələvi-torpaq

metalları üçün – ikinci ionlaşma potensialını, üçvalentli ionlar üçün – üçüncü ionlaşma potensialını götürürlər və s.

Məlumat cədvəllərində verilən ionlaşma potensialının qiyməti maddələrin qaz halındakı vəziyyətinə aiddir və ionların məhlulda hidratlaşmasını nəzərə almır, lakin eyni zamanda solvatlaşma enerjisinin maddələrin reaksiya qabiliyyətinə nə dərəcədə böyük təsir etdiyi məlumdur.

Bütün bu qanunauyğunluqlar onu göstərir ki, ionlaşma potensialı və ion radiusu elementlərin sıra nömrəsinin funksiyasıdır və onların elektron quruluşu ilə bilavasitə bağlıdır. Cədvəl 2.1-də bəzi elementlər üçün bu qanunauyğunluğu xarakterizə edən sabitlərin qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 2.1. İonlaşma potensialı, ion radiusu və  $\lg J_p^2 \cdot r$ , kəmiyyətlərinin elektron quruluşundan asılılığı

Kation	Kationların elektron quruluşu	İonlaşma potensialı $J_p, eV$	İon radiusu $r, A^\circ$	$\lg K = \lg J_p^2 \cdot r$
Be <sup>2+</sup>	2	18,21	0,34	2,14
Mg <sup>2+</sup>	2,8	15,03	0,74	2,14
Ca <sup>2+</sup>	2, 8, 8	11,87	1,04	2,18
Sr <sup>2+</sup>	2, 8, 18, 8	11,03	1,20	2,18
Ra <sup>2+</sup>	2, 8, 18, 32, 18, 8	10,14	1,44	2,20
Mn <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 5	15,64	0,91	2,28
Fe <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 6	16,18	0,80	2,32
Co <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 7	17,05	0,78	2,40
Ni <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 8	18,15	0,74	2,45
Zn <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 10	17,96	0,83	2,43
Al <sup>3+</sup>	2, 8	28,44	0,57	2,66
Sc <sup>3+</sup>	2, 8, 8	24,75	0,83	2,81

Kationların hidrogen sulfid təsnifatına görə analitik qruplara və yarımqruplara bölünməsinin onların elektron quruluşu və yuxarıda göstərilən digər sabitlərlə əlaqəsini göstərən rəqəmlər cədvəl 2.2-də verilmişdir.



**Cədvəl 2.2. Kationların qruplara və yarımqruplara bölünməsinin onların elektron quruluşu, ion radiusu və ion potensialından  $\lg K = \lg J_p^2 \cdot r$ , asılılığı**

Analytik qrup	IgK	Kationlar	Kationun xarici elektron quruluşu	Qrup reaktivı	Çökən maddənin formulu
I	1.38-1.40	<i>Li</i> <i>Na, K, Rb, Cs</i> <i>Fr, Mg<sup>2+</sup></i>	$1s^2$ $s^2p^6$ $s^2p^6$	yoxdur	Çökmürlər
II	2.18-2.20	<i>Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ra<sup>2+</sup></i>	$s^2p^6$	<i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> pH 8-9	<i>MCO<sub>3</sub></i>
III	2,28-2,43	a) Sulfid yarımqrupu <i>VO<sub>2</sub><sup>+</sup></i> -dən <i>Ln<sup>3+</sup></i> kimi <i>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></i> b) Hidroksid yarımqrupu ( <i>Me<sup>2+</sup></i> ) <i>Be<sup>2+</sup></i> <i>Eu<sup>2+</sup></i> -dən <i>Yb<sup>2+</sup></i> - kimi v) Hidroksid yarımqrupu <i>Me<sup>3+</sup></i> , <i>Al<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y, Lu<sup>3+</sup></i> , <i>La<sup>3+</sup>, La<sup>4+</sup>, Cr<sup>4+</sup></i>	$d^1-d^{10}$ $s^2p^6$	<i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S</i> pH 8-9	<i>MS</i>
	2,65-2,84	q) Hidroksid yarımqrupu <i>Me<sup>4+</sup></i> , <i>Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup></i> , <i>Th<sup>4+</sup>, U(IV)</i>	$1s^2$ $s^2p^6$ $s^2p^6$ $s^2p^6$		<i>M(OH)<sub>2</sub></i>  <i>M(OH)<sub>3</sub></i>
	2,97-3,12	d) Hidroksid yarımqrupu <i>Me<sup>2+</sup></i> , <i>Nb(V), Ta(V)</i>	$s^2p^6$		<i>M(OH)<sub>4</sub></i>  <i>MO<sub>2</sub>OH</i>
IV və V qruplar	1,73-2,04	a) Xlorid yarımqrupu <i>Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup></i>	$d^{10}$	<i>H<sub>2</sub>S</i> və ya <i>HCl</i> pH	<i>MCl</i> və ya <i>M<sub>2</sub>S</i> <i>M<sub>m</sub>S<sub>n</sub></i>
	2,43-2,59	6) Sulfid yarımqrupu <i>Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup></i> , <i>Sn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup></i> , <i>Ru<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Pd<sup>4+</sup></i> , <i>As<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup></i>	$d^9d^{10}$ $d^{10}s^2$ $d^5, d^6, d^5$		Əsasi xarakterli sulfidlər və həll olmur
	3,09-3,38	<i>Sn<sup>4+</sup>, As<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup></i> , <i>Hg<sup>2+</sup></i>	$d^{10}s^2$ $d^{10}$		<i>Na<sub>2</sub>S</i> -də həll olan sulfidlər

İndi də kationların turşu – əsas təsnifatı üzrə qruplara bölünməsi və onların D.İ.Mendeleyevin dövrü sistemi ilə əlaqəsinin bəzi qanunauyğunluqları ilə tanış olaq.

Birinci analitik qrup kationlarının duzları rəngsiz maddələrdir. Birinci qrup kationlarının əksər duzları suda həll olurlar. Birinci qrup kationlarının atomlarının xarici elektron təbəqəsində 1s elektronu var; ionlaşma potensialı mini-

mumdur, kationlar sferik simmetriyaya malikdir ki, bu da onların davamlılığını, rəngsizliyini və zəif polyarlaşmasını təmin edir. Burada litium müstəsnalıq təşkil edir, onun atom və ion radiusunun kiçik olması nəticəsində  $Li^+$  polyarlaşma qabiliyyətinə malikdir və bəzi birləşmələrdə kovalent əlaqə üstünlük təşkil edir.  $Li^+$  -  $Fr^+$  istiqamətində ion radiusları 0,068-dən 0,180 nm-ə kimi böyüyür və buna görə də onların ionlaşma potensialı 5,590-dan 3,839 eV-a kimi azalır.

Kationların turşu-əsas təsnifatında ikinci analitik qrupu  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  kationları təşkil edirlər. Bu kationların xloridləri suda həll olmur və  $HCl$  onların qrup reaktividir.  $Cu$ ,  $Au$ ,  $Ag$  - atomlarının xarici orbitlərində isə elektronu vardır və həmin elektronu itirdikdə birvalentli iona çevrilirlər, lakin bu ionlar birinci qrup kationlarından öz kimyəvi analitik xassələrinə görə kəskin fərqlənirlər. Bu onunla izah edilir ki,  $Cu$ ,  $Au$ ,  $Ag$  atomları isə elektronunu itirdikdən sonra onlar  $3d^{10}$ ,  $4d^{10}$ ,  $5d^{10}$  elektron quruluşuna malikdirlər ki, bu da onların kimyəvi xassələrinə - müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərməsini, kompleks əmələ gətirmə xassəsinə malik olmasını müəyyənləşdirir.

Bu kationlara elektron quruluşuna və ion radiusuna görə bir yüklü  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$  və ikiyüklü  $Pb^{2+}$  ionları yaxındırlar.

$Tl^+$  və  $Pb^{2+}$  - ionlarının yükü dövrü sistemdə yerləşdikləri qrupdan iki ədəd azdır; bu onunla izah edilir ki,  $Tl^+$  və  $Pb^{2+}$  - ionlarının xarici orbitində  $s^2$  elektron cütü var ki, bu cütlər inert cüt adlanır, yəni onlar kovalent rabitədə iştirak edə bilmirlər.  $Hg_2^{2+}$ -ni  $Hg^{2+}$ -yə kimi oksidləşdirmək çətindir, çox güman ona görə ki, onun xarici təbəqəsində inert  $6s^2$  elektronu var. Bu elektronlar 4f elektronları tərəfindən az ekranlaşır və deməli nüvə tərəfindən möhkəm cəzb olunurlar.

$Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$  kationları tamamlanmış 18 elektronlu təbəqə,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  isə 18+2 elektronlu təbəqəyə malik olduqları üçün güclü polyarlaşdırıcı təsirə malikdirlər və özləri əhəmiyyətli dərəcədə polyarlaşma bilirlər. Polyarlaşma nəticəsində ionlar arasında məsafə azalır, onlar arasında

rabitə enerjisi artır, ion rəbitəsi polyar rəbitəyə çevrilir. Polyarlaşmış ionlarla ( $Cl$ ,  $Br$ ,  $J$ ,  $CN$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  və s.) reaksiyaya girdikdə zəif polyarlığa malik kovalent birləşmələr əmələ gəlir ki, bu birləşmələr suda pis həll olurlar. Anionun polyarlaşma qabiliyyəti artıqda alınmış birləşmənin həll olması azalır. Məsələn, həllolma  $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$  istiqamətində azalır

Çətin polyarlaşan anionlarla ( $F$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $ClO_4^-$  və s.) ikinci qrup kationları suda həll olan birləşmələr əmələ gətirirlər.

$Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  kationları üçüncü qrupu təşkil edirlər. Bu kationların xarici elektron təbəqələri tamamlanmış 18-elektronlu təbəqədir. Bu onların zəif polyarlaşmasına və birləşmələrdə ion rəbitəsi göstərməsinə səbəb olur.

Üçüncü analitik qrup kationlarının kimyəvi və fiziki xassələri onların atom kütlələri və ion radiusu artdıqda uyğun sürətdə dəyişir. Məsələn, onların ionlaşma potensialı azalır, normal elektrod potensialları artır. Üçüncü qrup kationlarının sulfatlarının, xromatlarının və s. həll olmaları  $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Ra^{2+}$  istiqamətində azalır, yalnız flüoridlərin həll olması əks istiqamətdə dəyişir. Bu kristalın quruluşunun dəyişməsi və deməli kristal qəfəsinin enerjisinin dəyişməsi ilə izah edilir.

Üçüncü qrup kationlarının hidrəksidləri kifayət qədər qüvvətli əsaslardır. Hidrəksidlərin gücü və həll olması  $Ca^{2+}$ -dan  $Ba^{2+}$ -a tərəf artır. Bu kationların hidrəksidlərinin əsasi xassəsi onların xarici elektron təbəqəsində sferik səkkiz elektron olması, az polyarizasiyası, birləşmələrdə ion rəbitə əmələ gətirmələri ilə bağlıdır.

$CaSO_4$ -in həll olma hasili ən çoxdur ( $9,1 \cdot 10^{-6}$ ) və buna görə də o  $H_2SO_4$ -un təsirindən tam çökmür.

$Be^{2+}$  və  $Mg^{2+}$  kationları da üçüncü qrupun başqa kationları kimi eyni qrupda yerləşirlər, lakin onlar üçüncü qrupa daxil deyillər.

$Be^{2+}$  və  $Mg^{2+}$ -kationları kiçik ion radiusuna ( $Be^{2+}$  - 0,034 nm,  $Mg^{2+}$  - 0,074 nm) və nüvələrinin yükünün nisbətən böyük olmasına görə onların kimyəvi xassələri  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ -dan fərqlənir.

$Be(OH)_2$ -amfoter xassəlidir və buna görə də dördüncü qrupa daxil edilir (bu cəhətdən  $Al^{3+}$ -a oxşayır).

Hidroksidləri qələvilərdə həll olan kationlar dördüncü analitik qrupu təşkil edirlər. Amfoter hidroksidləri-atomların xarici təbəqəsində vakant  $p$ - və ya  $d$ -orbitalı olan elementlər daxildir ki, onlar bu təbəqəyə elektron qəbul edə bilirlər.

Dövri sistemdə amfoter elementlər yuxarıdakı sol küncdən aşağıdakı sağ küncə qədər dövrlərdə diaqonal üzrə getsək, orta yerləri tuturlar. Buraya berillium, alüminium, xrom, sink, germanium, qalay və s. elementlər daxildir. Bu elementlərin  $p$ -orbitalları tamamlanmamışdır, istisna təşkil edən xromdur. Onun xarici elektron təbəqəsində  $3d^5 4s^1$  elektron vardır və buna görə də üçüncü qrupun başqa kationları nisbətən yaxşı kompleks əmələ gətiricidir.

Hidratlaşmış xrom hidroksid  $[Cr(OH)_3(H_2O)_3]$  neytral və zəif turş mühitdə akva-ion  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , qələvi mühitdə-xromit  $NaCrO_2$  və ya hidrokso-ion  $[Cr(OH)_6]^{3-}$  əmələ gətirir.

Hidratlaşmış xrom hidroksid öz xassələrinə görə alüminium hidroksidə yaxındır və bununla birlikdə beşinci və altıncı analitik qrup kationlarından ayrılır və dördüncü qrupa daxil edilir.

Stibium və vismut kationlarının hidroksidləri də amfoter xassəlidir, lakin kationların sistemə analizində bu kationlar beşinci qrup kationları ilə çöküntüdə qalırlar. Qələvilər və ammonium hidroksid bismutu hidroksid şəklində çökdürür və sonra tədricən vismut hidroksidə  $BiO(OH)$ -a çevrilir. Vismut duzları asanlıqla hidroliz edir və  $BiOCl$  şəklində çökür.

Stibium  $Sb^{3+}$  ionu sulu məhlulda natrium antimonit şəklində  $Na_3SbO_3$ , turş mühitdə isə kompleks anion şəklində  $[SbCl_6]^{3-}$  olur. Stibium duzu məhlulunu da su ilə durulaşdırdıqda hidroliz edir və çöküntü şəklində ayrılır. Bu çöküntü xlorid turşusunun artığında həll olur, lakin qələvidə

həll olmur və buna görə də çöküntüdə beşinci qrup kationları ilə qalır. Dördüncü qrupun qrup reaktivi  $NaOH$  və ya  $KOH$ -dır.

Beşinci qrupa  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$  və  $Bi^{3+}$  kationları daxildir ki, onların qrup reaktivi qatı  $NH_4OH$  məhluludur. Qrup reaktivinin təsirindən beşinci qrup kationları hidrokksidlər şəklində çökürlər. Göründüyü kimi bu kationlar əsasən keçid elementləridir. Onların hamısı tipik metallardır; çox nadir istisnalarla onlar dəyişən oksidləşmə dərəcəsi göstərilir və onlar üçün oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları xarakterikdir; onların ionu rənglidir; bu ionlar yaxşı kompleks əmələgətiricidirlər.

Beşinci analitik qrupun əsas xarakterik cəhəti odur ki, onların hidrokksidləri qələvinin və  $NH_4OH$ -in artığında həll olurlar (amfoter deyillər və həll olan ammiakatlar əmələ gətirmirlər).

Altıncı analitik qrupa  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  kationları daxildir ki, bunların hidrokksidləri ammonyak məhlulunda həll olub, ammiakatlar əmələ gətirirlər. Bu kationların hamısı keçid elementlərdirlər, onların d-elektron orbitalları tamamlanmamışdır. Bu elementlər donör-akseptor mexanizmi üzrə donör xassə göstərən maddələrlə reaksiyaya girib kompleks əmələ gətirirlər. Məsələn, bu kationların hidrokksidləri  $NH_4OH$ -la reaksiyaya girib ammonyakat kompleksi şəklində məhlula keçirlər:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ . Başqa qrup kationlarından  $Ag^+$  və  $Zn^{2+}$  də belə xassə göstərilir və buna görə də altıncı analitik qrupa daxil edilə bilərlər. Lakin praktiki nöqteyi-nəzərdən kationların sistemə analizində onlar uyğun olaraq ikinci və dördüncü analitik qruplara aid edirlər.

Mis, kobalt, nikel müxtəlif oksidləşmə dərəcələrinə malik olsalar da məhlulda əsasən +2 vəziyyətində olurlar.

Göründüyü kimi, kationların analitik təsnifatı dövrü sistemdəki qruplara görə yerləşdiyi vəziyyətdən fərqlənirsə də bu təsnifat sxemləri bilavasitə elementlərin D.İ.Mendeleyevin

dövri sistemdəki vəziyyəti ilə üzvi surətdə bağlı və onunla əlaqədardır.

### 2.3. KATIONLARIN TƏYİN OLUNMA REAKSİYALARI

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

<i>Qrupun nömrəsi</i>	<i>Kationlar</i>
I	$Li(I), NH_4^+, Na(I), K(I), Mg(II)$
II	$Ca(II), Sr(II), Ba(II)$
III	$Ag(I), Hg(I), Pb(II), W(VI)$
IV	$Zn(II), Al(III), Sn(II, IV), V(V), Cr(III), Mo(VI)$
V	$Ti(IV), Zr(IV), Sb(III, V), Bi(III), Mn(II), Fe(II, III)$
VI	$Ca(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Mg(II)$

$Mg(II)$  kationu praktik olaraq həmişə I və II qrup kationları ilə təsadüf olduğu və analitik xüsusiyyətlərinə görə aralıq vəziyyət tutduğu üçün onun xarakter reaksiyası I qrup kationlarının reaksiyasından sonra öyrənilir.

Təyin etmə reaksiyasını öyrənərkən işin bütün mərhələlərini, laboratoriya jurnalında qeyd etmək lazımdır. Bunun yazılışı aşağıdakı kimidir.

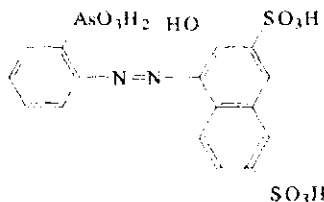
Cədvəl 2.3. Maqnezium ionunun təyin olunma reaksiyası

Reagent	Reaksiyanın tənliyi	Müşahidə	Reaksiyanın aparılma şəraiti
$Na_2HPO_4,$ $NH_3$	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} +$ $+ NH_3 = MgNH_4PO_4 \downarrow$	Ağ kristal çöküntü əmələ gəlir	Reaksiyanı ammoniyaklı bufer məhlulunda aparmaq lazımdır

## 2.3.1. I QRUP KATIONLARI

### Litium

1. **Toron** [1(2--arsonofenilazo)-2-naftol-3,6-disulfoturşu] litium ionları ilə qələvi mühitdə suda həll olan və tərkibindəki komponentlərin nisbəti  $Li:R=1:1$  olan kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Qələvi mühitdə toron narıncı-qırmızı rəngdə, litiumla kompleksi isə sarı rəngdə olur. Kompleksdəki rabitələrin təbiəti məlum deyil. Birləşmə xloroformla, butanolla, amilasetatla ekstraksiya olunmur. Reaksiyanı su-aseton (70% aseton) mühitdə aparmaq olar. Litiumun təyin olunma sərhəddi 2 m $\mu$ q-dır. Litiumun təyininə  $K(I)$ ,  $Na(I)$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , tartarat və sitrat ionları mane olmur.  $Ca(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$  mane olur. Mane olan ionlar EDTA ilə pərdələnərək kənar edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsində 2 damcı toron məhlulu, 2 damcı 30%-li  $NaOH$  məhlulu və 1 damcı analiz olunan maddə məhlulu qarışdırılır, litium ionu olarsa, məhlul sarı rəngə boyanacaq, litium olmasa məhlulun rəngi narıncı-qırmızı rəngdə qalacaq (yoxlama təcrübəsi).

Kənar ionlar olduqda reaksiya belə aparılır: 4-5 damcı məhlula 1-2 damcı EDTA-nın təmiz məhlulu əlavə olunur, bunların da üzərinə 2 damcı 30%-li  $NaOH$  məhlulu, 1-2 damcı toron məhlulu tökülür.

2. **8-oksixinolin (lüminesent reaksiya).** 8-oksixinolin litium ionları ilə qələvi mühitdə mavi-yaşıl flüoresensiya qabiliyyətinə malik kompleks əmələ gətirir. Litiumun təyin olunma sərhəddi 0,2 m $\mu$ q-dır,  $Na(I)$  və  $K(I)$ -un 100 dəfə artıq

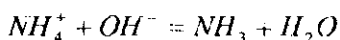
miqdarı mane olmur pH 9-10-da  $Al(III)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Zn(II)$  kationları da 8-oksixinolinlə flüoresensiya qabiliyyətinə malik birləşmələr əmələ gətirir, ona görə də onları kənar edirlər.

**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.** Filtr kağızına tərkibində litium ionu saxlayan məhlul, 2 ml  $KOH$  və ya  $NaOH$  məhlulu damcısı, 0,03%-li etil spirti məhlulunun damcısı əlavə edilir. Ləkə havada qurudulur və ultrabənövşəyi işıqda mavi-yaşıl rəngli şüalanma müşahidə edilir.

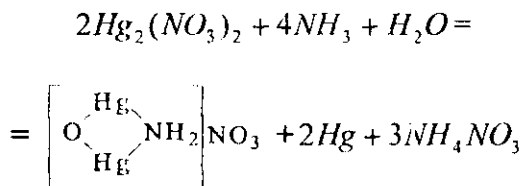
**3. Alovun rənglənməsi.** Litiumun uçucu duzları ( $LiCl$ ,  $LiNO_3$ ) alovu kərpici-qırmızı rəngə boyayır. Spektroskopda baxdıqda xətt 670 nm-də müşahidə olunur.

### Ammonium ionu

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



Ammonyakın ayrılmasını həmçinin  $Hg(I)$  duzu məhlulu ilə isladılmış filtr kağızının rənginin qaralması ilə də müşahidə etmək olar:

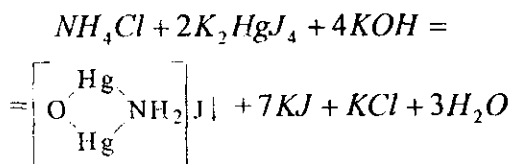


Ammonium ionunun təyin olunma sərhəddi 0,2 mq-dır. Ammonyakın ayrılması ilə  $NH_4^+$  ionunun təyini spesifik hesab olunur.



*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 (lakin elə etmək lazımdır ki, qələvi silindrin yuxarı hissəsinə dəyməsin). Silindrin 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 mühitdə ammonium ionları ilə narıncı çöküntü verir:



Əgər ammonium ionlarının qatılığı azdırsa, onda çöküntü əmələ gəlmir, lakin məhlul narıncı rəngə boyanır. Ammoniumun təyin olunma sərhəddi 0,15 mq-dır. Rəngli, az həll olan hidrokşidləri əmələ gətirən ionlar, adətən KOH və ya NaOH 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

**1. Sink (nikel) oktaasetat-triuranilat (mikrokristalloskopik reaksiya)** pH 7-də natrium ionu ilə qarşılıqlı təsir zamanı tetraedrik və ya oktaedrik kristallar  $NaM(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ , (burada  $M=Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ ) əmələ gətirir (şək. 2.1).

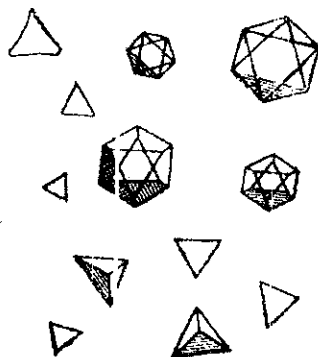
Natriumun təyin olunma sərhəddi 0,1 mkq-dır. Natriumun təyininə reagentlə çöküntü verən  $Li(I)$ ,  $Hg(I)$ ,  $Ag(I)$ ,

*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.

**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.** Əşya şüşəsi üzərinə tərkibində  $Na^+$  ionu olan məhlul damcısı, onun yanına isə reagent məhlulunun damcısını yerləşdirirlər, sonra şüşə çubuq vasitəsilə bu damcılar birləşdirirlər. Əmələ gələn kristallar mikroskop altında müşahidə edilir.

**2. Sink oktaasetat-triuranilat (lüminessent reaksiya).** Natrium nonaasetat-triuranilat sinkat(II) birləşməsi güclü yaşıl rəngli fluoresensiyaya malikdir. Natrium 10 mq olduqda işıqlanma ilə reagent əlavə olunan anda, natriumun miqdarı az olduqda isə 1-4 dəq. sonra əmələ gəlir. Fluoresensiya  $UO_2^{2+}$  ionları ilə bağlıdır, işığın intensivliyi isə birləşmənin aqreqat 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 damcı metodu ilə əşya şüşəsində aparılma yaxşıdır, nəinki filtr kağızında. Çünki filtr kağızı adsorbsiya etdikcə sink oktaasetat-triuranilat fluoresensiya etməyə başlayır, bu da öz növbəsində natriumun təyininə mane olur.

Natriumun təyin olunma sərhəddi 0,03 mq-dır. Reaksiya kifayət qədər selektivdir. Yalnız litium analogi reaksiya verir.  $NH_4^+$ , *K(I)*, *Ca(II)*, *Sr(II)*, *Ba(II)*, *Mg(II)*, *Co(II)*,



Şəkil 2.1.  $Na_2Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_6 \cdot 9H_2O$  kristalları

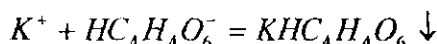
*Ni(II)*, *Mn(II)*, *Cu(II)*, *Cd(II)*, *Hg(I)*, *Al(III)* ionları həttə 5 q/l olduqda belə natriumun təyininə mane olmur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Əşya şüşəsinə tərkibində  $Na^+$  olan məhlul damcısı və sink oktaasetat-triuranilat məhlulunun damcısı yerləşdirilir. Ultrabənövşəyi işıqla işıqlandırdıqda yaşıl rəngli işıqlanma müşahidə olunur.

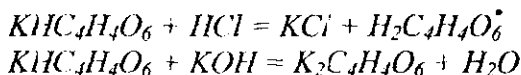
**3. Alovun rənglənməsi.** Natriumun uçucu duzları (*NaCl*) qaz lampasının alovunu sarı rəngə boyayır. Spektroskopda dalğa uzunluğu 590 nm-ə uyğun gəlir.

## Kalium

**1. Natrium hidrotartrat**  $K^+$  ionları ilə pH 4-5-də ağ kristallik çöküntü  $KHC_4H_4O_6$  əmələ gətirir:



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

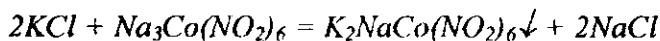


Kaliumun təyin olunma sərhəddi 1,2 mq-dır. Analoji çöküntü əmələ gətirən  $NH_4^+$  ionları təyinatə mane olur. Ağır metallar isə tartrat ionu ilə həll olan kompleks birləşmələr verir.

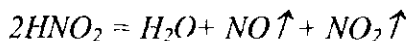
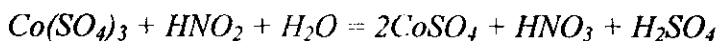
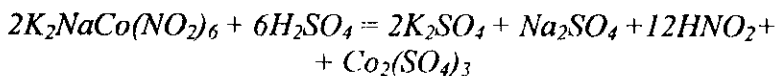
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tərkibində  $K^+$  ionları olan məhlulun 2-3 damcısına 2-3 damcı  $NaHC_4H_4O_6$  məhlulu əlavə olunur və reaksiya çöküntünün əmələ gəlməsi istiqamətində sürətlənsin deyə şüşə çubuqla sınaq şüşəsinin divarları silinir. Ağ kristallik çöküntülər əmələ gəlir.

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

2. **Natrium heksanitrokobaltat (III)**  $K^+$  ionları ilə pH 4-5-də sarı rəngli çöküntü  $K_nNa_mCo(NO_2)_6$ , burada  $n+m=3$ -dür (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 yeni bir zamanda  $Co(III)$  və  $Co(II)$ -ni əmələ gətirir:



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

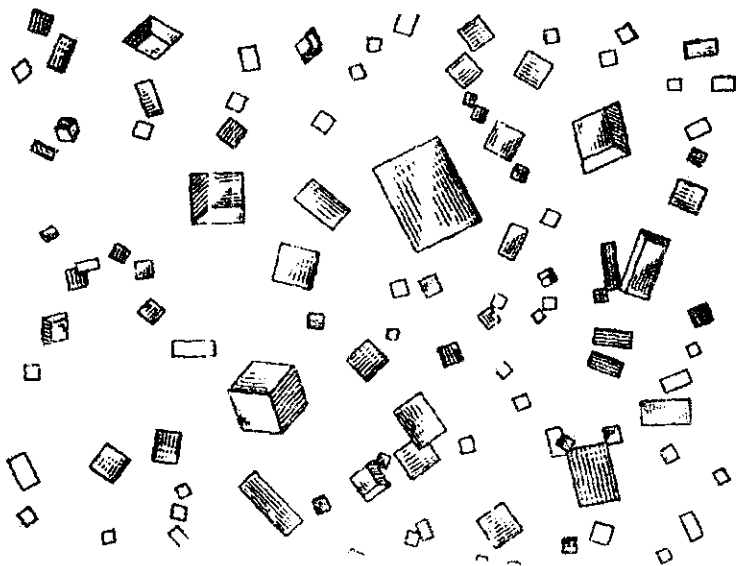


Kaliumun təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır. Əgər reaksiya damcı metodu ilə aparılsa təyin olunma sərhəddi 4 mkq-a qədər aşağı salına bilər.  $NH_4^+$  və  $Li^+$  - ionları mane olur, onlar analogi olaraq sarı çöküntü əmələ gətirirlər. Yodidlər onların nitritlə oksidləşməsindən  $J_2$ -a qədər oksidləşir, onlar da 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.

3. **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 (şək. 2.2).



Şəkil 2.2.  $K_2PbCu(NO_2)_6$  kristalları

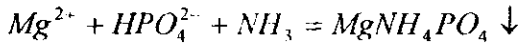
Kaliumun təyin olunma sərhədi 0,15 mkq-dır.  $NH_4^+$  və  $J$  ionları mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Əşya şüşəsinə  $K^+$  ionu olan məhlulun 1 damcısı yerləşdirilir. Onun yanına  $Na_2PbCu(NO_2)_6$  məhlulünün 1 damcısı əlavə olunur. Şüşə çubuqla damcılar qarışdırılır və bir az 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 alovə göy şüşədən və ya xüsusi «indiçə prizması»ndan baxılır. Belə şəraitdə kaliumu natrium iştirak etdikdə belə görmək olar, çünki göy şüşə və ya indiçə məhlulu natriumun sarı şüalarını udur. Kaliumun təyin olunma sərhədi 0,0001 mkq-dır.

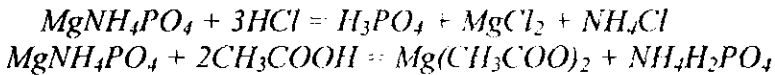
## Maqnezium

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



pH>10 olduqda  $Mg(OH)_2$  və  $Mg_3(PO_4)_2$  də 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:

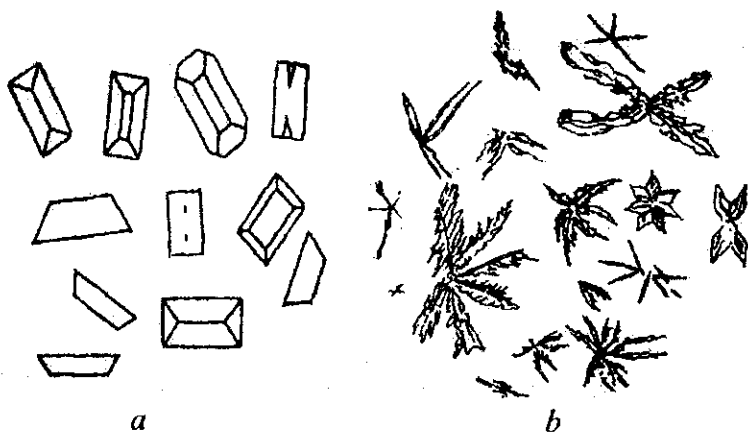


Maqneziumun təyin olunma sərhədi 10 mkq-dır. Az həll olan fosfatlar əmələ gətirən ionlar mane olur,  $NH_4^+$ ,  $K(I)$  və  $Na(I)$  ionları mane olmur.

*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. Qarışdırıldıqca bu qarışıqda ammonyakın iyi əmələ gəlməyə qədər (pH~9) 2 M  $NH_3$  əlavə edilir. Ağ kristallik çöküntü əmələ gəlir.

**2. Natrium hidrofosfat (mikrokristalloskopik reaksiya).** Yavaş kristallaşdırma zamanı (yalnız maqnezium duzu əlavə olunduqda)  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  kristalları (şək. 2.3, a), sürətli kristallaşdırma zamanı isə (maqnezium duzu daha qatı olduqda və ya məhlulda  $NH_4^+$  ionlarının miqdarı çox olduqda) ulduz və ya ağacşəkilli kristallar əmələ gəlir (şək. 2.3, b). Maqneziumun təyin olunma sərhəddi 0,6 mkq-dır.

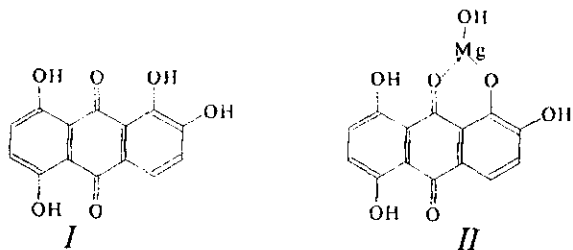
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Əşya şüşəsinə  $Mg^{2+}$  ionu saxlayan məhlul damcısı və reagent ( $Na_2HPO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_3$



Şəkil 2.3. Yavaş (a) və sürətli (b) kristallaşmada əmələ gələn  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  kristalları

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):



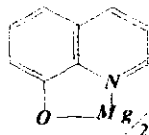
Fərz edirlər ki, xinalizarin boyası adsorbsiya qabiliyyətinə malikdir. Dəyişən tərkibli xelatların əmələ gəlməsi də mümkündür.

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

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

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

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



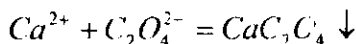
Maqneziumun təyin olunma sərhəddi 0,025 mqq-dır. Maqnezium oksixinolinat ləkəsini  $NH_3$  məhlulu ilə işlədikdə işığın intensivliyi artır.  $Al(III)$ ,  $Zn(II)$  ionları mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Filtr kağızına  $Mg^{2+}$  ionları saxlayan məhlulun damcısı və reagentin etanollu məhlulu damcısı əlavə olunur. Əmələ gələn maqnezium oksixinolinat 10%-li  $NH_3$  məhlulunun damcısı ilə işlənir. İşlədilmiş ləkəyə ultrabənövşəyi şüanın təsiri ilə baxsaq, yaşıl işıqlanma müşahidə edilir.

### 2.3.2. II QRUP KATIONLARI

#### Kalsium

**1. Ammonium 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.

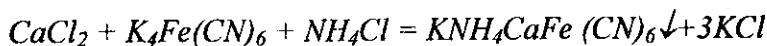


Kalsiumun təyin olunma sərhədi 20 mkq-dır.  $Ba(II)$  və  $Sr(II)$  mane olur, onlar  $(NH_4)_2C_2O_4$  ilə analogi çöküntü verir.  $BaC_2O_4$  və  $SrC_2O_4$  çöküntülərinin fərqli xüsusiyyəti onların sirkə turşusunda həll olmasıdır:



*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 kristallar, burada n və m şəraitdən asılı olaraq 0-dan 2 -yə qədər dəyişə bilər, əmələ gətirir:



Çöküntü  $CH_3COOH$ -da həll olmur. Bu da onu  $SrCO_3$ -dan fərqləndirməyə imkan verir. Kalsiumun təyin olunma sərhədi 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 (şək. 2.4). Kalsiumun təyin olunma sərhədi 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) məhlulunun



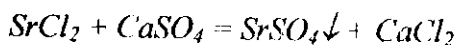
Şəkil 2.4. Duru (a) və qatı (b) turşu məhlullarında əmələ gələn  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  kristalları

damcısı qarışdırılır. Damcılar şüşə çubuqla birləşdirilir, bir az saxlanılır və əmələ gələn kristallara mikroskop altında baxılır (kristallar damcının kənarlarında əmələ gəlməyə başlayır).

**4. Alovun rənglənməsi.** Kalsiumun uçucu duzları ( $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ) 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** ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  doymuş sulu məhlulu) stronsium ionları ilə ağ rəngli kristallik çöküntü əmələ gətirir:



Hərçənd  $CaSO_4$  məhlulunda  $SO_4^{2-}$  ionlarının qatılığı çox olmadığından ( $\sim 4,4 \cdot 10^{-2} M$ ), çöküntü çox tez əmələ gəlmir və az olur (məhlul azca bulanır). Məhlulu qızdırmaqla  $SrSO_4$ -in əmələ gəlməsini sürətləndirmək olar.  $Ba(II)$  və  $Pb(II)$  ionları mane olur, çünki onlar soyuq halda o dəqiqə sulfatla ağ çöküntü verir.  $Pb(II)$  mane olmasını  $PbSC_{4-1}$  qələvidə həll

etməklə aradan qaldırmaq olar.

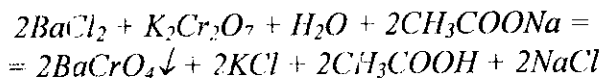
Stronsiumun təyin olunmasını  $SO_4^{2-}$  ilə EDTA-nın iştirakında aparmaq olar.  $SrSO_4$  pH 4,5-də 5%-li EDTA-da həll olur, bu halda  $BaSO_4$  həll olmur.

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

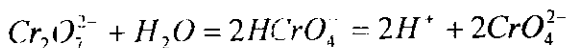
**2. Alovun rənglənməsi.** Stronsiumun uçucu duzları ( $SrCl_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ) qaz lampasının alovunu qırmızı-kərpici rəngə boyayır. Spektroskopda narıncı xətt 605 nm-də, xəttlər qrupu isə 655-688 nm-də müşahidə olunur.

## Barium

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

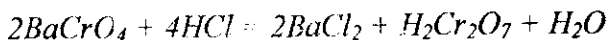


$Cr_2O_7^{2-}$  ionları olan məhlulda turşu-əsas tarazlığı olur:



$$K_a = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = 7,9 \cdot 10^{-13}$$

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

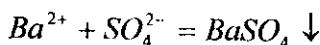


Bariumun təyin olunma sərhəddi 0,15 mq-dır. Rəngli xromatlar əmələ gətirirən  $Hg(I,II)$ ,  $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Bi(III)$  və  $Fe(III)$  təyinatına mane olur;  $Ca(II)$  və  $Sr(II)$  pH < 7-də  $K_2Cr_2O_7$  ilə

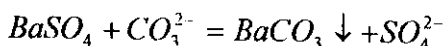
çöküntü əmələ gətirmir və bariumu təyininə mane olmur. Bu reaksiyadan bariumu stronsium və kalsiumdan fərqləndirmək üçün də istifadə edirlər.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $Ba^{2+}$  ionları saxlayan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 3-4 damcı  $CH_3COONa$  məhlulu və 1-2 damcı  $K_2Cr_2O_7$  məhlulu əlavə olunur. Sınaq şüşəsi su hamamında qazdırılır. 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  $H_2SO_4$ -da artır, çünki burada  $HSO_4^-$  əmələ gəlir.  $BaSO_4$ -ı həll etmək üçün onu əvvəlcə  $BaCO_3$ -a çevirirlər:



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

$$\frac{K_{s(BaSO_4)}}{[SO_4^{2-}]} > \frac{K_{s(BaCO_3)}}{[CO_3^{2-}]} \text{ və ya } \frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{K_{s(BaCO_3)}}{K_{s(BaSO_4)}} > \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} > 50$$

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

Bariumu təyin olunma sərhəddi 0,08 mq-dir. 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 metalın sulfatı əlavə edir. Ağ rəngli kristallik çöküntü əmələ gəlir.

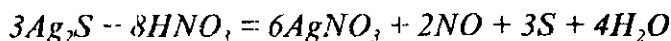
**3. Alovun rənglənməsi.** Bariumun uçucu duzları ( $BaCl_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ), qaz lampasının alovunu sarımtıl-yaşıl rəngə boyayır. Spektroskopda yaşıl xətlər qrupu 510-580 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur.

### 2.3.3. III QRUP KATIÖNLƏRİ

#### 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 yarım-sulfidlərdə,  $HNO_3$  istisna olmaqla yerdə qalan mineral turşularda həll olur:

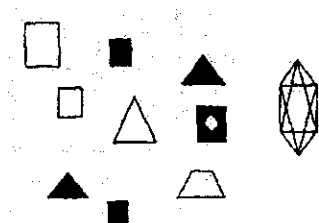


$AgSH$ ,  $Ag(SH_2)^-$  və  $Ag_2S(SH)_2^{2-}$  kompleks birləşmələri əmələri gəldiyincən,  $Ag_2S$ -in mineral turşularda həll olması artır. Gümüşün təyin olunma sərhəddi 1 mq-dır. Qüvvətli turşu məhlullarında sulfidlər əmələ gətirən  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Sn(II,IV)$  ionları mane olur.

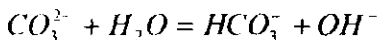
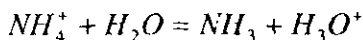
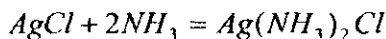
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $Ag^+$  ionu saxlayan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 1-2 damcı 30%-li  $CH_3COOH$  məhlulu və 1-2 damcı  $(NH_4)_2S$  əlavə olunur. Qara rəngli  $Ag_2S$  çöküntüsü əmələ gəlir.

**2. Qələvi metalların xloridləri, bromidləri və yodidləri**  $Ag^+$  ionları ilə sıyığa bənzər  $AgCl$ ,  $AgBr$  və  $AgI$  ağ, sarımtıl və sarı rəngli çöküntülər əmələ gətirir.  $Cl$ ,  $Br$  və  $I$  ionlarının qatılığı artdıqca gümüş hallogenidlərin 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 2.5.  $Ag(NH_3)_2Cl$  kristalları



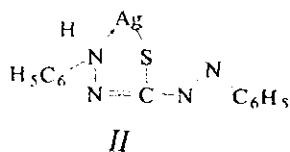
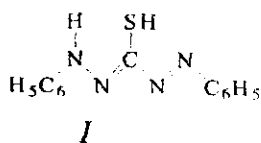
$AgJ$  ammonyakda həll olmur,  $AgBr$  isə qismən həll olur. Gümüşün bütün halogenidləri  $KCN$  və ya  $Na_2S_2O_3$ -da asanlıqla həll olurlar, bu zaman əmələ gələn gümüşün sianid və ya tiosulfat kompleksləri ammonyaklı komplekslərindən davamlı olur.

Ammonyaklı məhluldan yavaş kristallaşma zamanı altıbucaq, üçbucaq və ulduz şəkilli  $Ag(NH_3)_2Cl$  kristalları çökür (şək. 2.5). Gümüşün təyin olunma sərhəddi mikrokristaloskopik reaksiyada 5 mq, reaksiyanı sınaq şüşəsində apardıqda 10 mq-dır.  $Pb(II)$  və  $Hg(I)$  ionları mane olur.

**Reaksiyanın 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 sentrafuqalaşdırılıb sentrifugatın 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 edilir.

2) 2-3 damcı  $HNO_3$ -lə turşulaşdırılmış təyin olunan məhlul üzərinə 2-3 damcı 2 M  $HCl$  əlavə olunur. Ağ amorf çöküntü əmələ gəlir. Çöküntü sentrafuqalaşdırılır, 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:

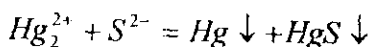


Gümüşün təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır.  $\text{Hg(II)}$  və  $\text{Cu(II)}$  mane olur. EDTA-dan istifadə etməklə  $\text{Cu(II)}$  ionunun mane olmasını aradan qaldırmaq olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Təyin olunan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 2-3 damcı 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  əlavə olunur və ditizonun  $\text{CCl}_4$ -də 0,002%-li məhlulu ilə ekstraksiya edilir. Gümüş olarsa üzvi təbəqə sarı rəngə boyanacaq.

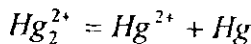
### Civə (I)

**1. Hidrogen-sulfid və ammonium-sulfid.** Civə(I) ionları saxlayan məhlulə sulfid ionu olan məhlul əlavə etdikdə  $\text{HgS}$  və  $\text{Hg}$ -dən ibarət qara çöküntü əmələ gəlir:



Civə +1 oksidləşmə dərəcəsinə  $\text{Hg}_2^{2+}$  şəklində olur.

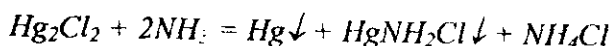
$E_{2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0$  və  $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0$  potensiallarının qiymətləri yaxın olduğundan tarazlıq yaranır:



$\text{Hg}_2^{2+}$  ionunun disproporsionlaşması mümkündür, çünki  $\text{Hg(II)}$  ionu bir çox liqandlarla az həll olan və az dissosiasiya edən birləşmələr əmələ gətirir. Civənin təyin olunma sərhəddi 5 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 3-4 damcı  $\text{Hg(NO}_3)_2$  məhlulu üzərinə 2-3 damcı  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  məhlulu əlavə edilir. Qara çöküntü əmələ gəlir.

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



Civənin təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır.

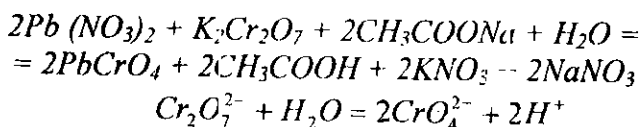
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $Hg_2(NO_3)_2$  məhlulunun 3-4 damcısı üzərinə 3-4 damcı 2 M  $HCl$  əlavə edilir. Ağ  $Hg_2Cl_2$  çöküntüsü əmələ gəlir. Çöküntünü sentrəfuqalaşdırdıqdan sonra, onu 3-4 damcı 25%-li  $NH_3$  məhlulu ilə yuyurlar. Çöküntü o dəqiqə qaralır, çünki  $Hg$  və  $HgNH_2Cl$  qarışığı əmələ gəlir.

3. **Xlorid turşusu (lüminessent reaksiya).** Civəni(I) təyin etmək üçün  $Hg_2Cl_2$  kalomel əmələ gəlməsi reaksiyasından istifadə etmək olar, o ultrabənövşəyi işıqda narıncı-qırmızı rəngdə lüminessensiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Civənin təyin olunma sərhəddi 0,5 mkq-dır.  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Ag(I)$ ,  $Sn(II)$ ,  $Bi(III)$ -un 200 dəfə artıq miqdarı mane olmur.  $Hg(II)$ , metallik cıvə və azot 4-oksit iştirakında kalomelin 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-bixromatı və ya kalium-xromatı qurğuşun duzunun neytral və ya sirkə turşulu məhluluna əlavə etsək, sarı rəngli  $PbCrO_4$  çöküntüsü əmələ gəlir:





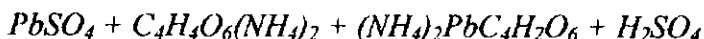
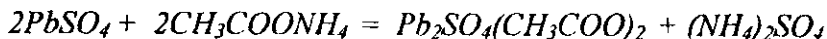
$PbCrO_4$  çöküntüsü durulaşdırılmış  $HNO_3$  və ya  $HCl$ -də az həll olur; ammoniyakda, sirkə turşusunda, asetat və ammonium tartratda isə praktiki olaraq həll olmur.  $NaOH$ -də və qatı  $HNO_3$ -də həll olur. Məsələn:



Bu reaksiya  $NaOH$ -də həll olmayan  $BaCrO_4$ -ı  $PbCrO_4$ -dan ayırmağa imkan verir.

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

Sulfat çöküntülərini asetatda və ya ammonium tartratda qızdırmaqla həll edirlər; qurğuşun isə kompleks birləşmə şəklində məhlulə keçir:



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

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Qurğuşun ionu saxlayan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə 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. Çöküntü 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 edib su hamamında qızdırırlar. Əmələ gələn çöküntü, sentrafuqalaşdırılır, məhluldan ayrılır, su ilə yuyulur və qızdırılma şəraitində 3-4 damcısı 30%-li ammonium asetatla işlənilir. Sentrafuqalaşdırılır, sentrafuqata 2-3 damcı 2 M  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONa$  və  $K_2Cr_2O_7$  əlavə olunur. Sarı çöküntü əmələ gəlir.

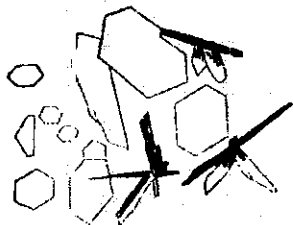
**2. Kalium-yodid.** Qurğuşun ionları yodid ionları ilə sarı rəngli çöküntü  $PbJ_2$  əmələ gətirir, o isə öz növbəsində qızdırıldıqda tez həll olur, soyutduqda isə yenidən çöküntüyə çevrilir. Bu ən gözəl analitik reaksiyalardan biridir. Qurğuşunun təyin olunma sərhəddi 100 mkq-dır.

$KJ$  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 olur. 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 soyudukəh üzərinə  $KJ$  əlavə olunur və sarı çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə olur.

**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.

2) 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 (şək. 2.6).



Şəkil 2.6.  $PbJ_2$  kristalları

**3. Ditizon.** Ditizonun neytral və zəif qələvi məhlulu  $Pb^{2+}$  ionları ilə qırmızı rəngli daxili

kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Qurğuşunun təyin olunma sərhəddi 0,8 mkq-dır. Qurğuşun ditizonat suda həll olmur, üzvi həlledicilərdə isə ( $CCl_4$  və  $CHCl_3$ ) həll olur.

Ditizon həmçinin  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(I,II)$ ,  $Ag(I)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(I)$ ,  $Hg(I,II)$ ,  $Sn(II)$  və s. metal ionları ilə rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Seçiciliyi pərdələyici reagentlərdən istifadə etməklə yüksəltmək olar. 0,1 M sitrat və ya tartrat (həll olmayan metal hidrokksidlərinin əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün) və sianid ionları (pərdələyici reagent kimi) işi irak etdikdə ditizon qurğuşundan başqa ancaq vismutla və qalayla(II) qarşılıqlı təsirdə olur. Vismutu qurğuşundan duru nitrat turşusu ilə (pH 2) reekstraksiya etməklə asanlıqla ayırmaq olar. Vismut ditizonat tamamilə üzvi fazada qalır. Qalayın(II) maneçilik təsirini isə tədricən oksidləşdirmə ilə aradan qaldırmaq olar. Qurğuşunu EDTA və fosfat ionları ilə pərdələyirlər.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsinə 2-3 damcı təyin olunan məhlul, pH 8-10 olana qədər 2 M  $NH_3$  və 2-3 damcı ditizonun  $CCl_4$ -də 0,05%-li məhlulu tökülür. Qarışığı 30sən. müddətində güclü çalxalayırırlar. Qurğuşun iştirakında məhlulun (reagentin) yaşıl rəngi qırmızıya çevrilir. Kənar metal ionları mane olduqda 2-3 damcı təyin olunan maddə məhlulunun üzər nə 0,6%-li  $KCN$  damcısı, 0,3%-li  $Na_2SO_3$  damcısı, pH 8-10 olana qədər 10%-li  $NH_3$  və 2-3 damcı ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu əlavə edilir. Qarışıq çalxalanır. Qurğuşun iştirakında məhlulun yaşıl rəngi qırmızıya çevrilir.

**4. Xlorid turşusu (lüminessent reaksiya).** Xlorid turşusunu yavaş-yavaş qurğuşun duzunun üstünə əlavə etdikdə  $HCl$  artığında həll olaraq  $PbCl_3(H_2O)^-$  və  $PbCl_4^{2-}$  əmələ gətirən ağ rəngli çöküntü  $PbCl_2$  əmələ gəlir. Qurğuşunun xloridturşulu dondurulmuş məhlulunun ( $-196^\circ C$ , maye azot) donu açıldıqda yaşıl rəngə keçən göy lüminessensiyaya malik olur.  $Pb(II)$  ionu  $Sb(III)$  və  $Bi(III)$  kəmi cəvəyəbənzər ionlar sırasına daxildir. Dondurulmuş halda onların halogenid kompleksləri özünəməxsus lüminessensiyaya malikdir.

Qurğuşunun təyini 1-11 M HCl-da da aparmaq olar.

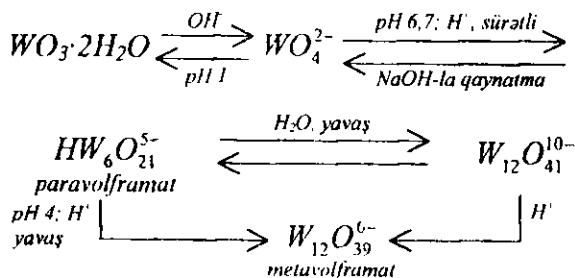
Qurğuşunun təyin olunma sərhəddi 0,04 mkq-dır. Na(I), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K(I), Ba(II), Sr(II), Mg(II), Sn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Al(III), As(III) ionlarının 1000 dəfə artıq miqdarı təyinatə mane olmur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Filtr kağızına Pb<sup>2+</sup> ionu saxlayan məhlul damcısı, 2 M HCl məhlulu damcısı əlavə edilir və qurudulmadan pinsetlə götürülüb maye azotlu Dür kolbasına yerləşdirilir. 20-30 san. sonra filtr kağızı çıxarılır və soyudulma zamanı yaşıla keçən lüminessensiyaya müşahidə edilir.

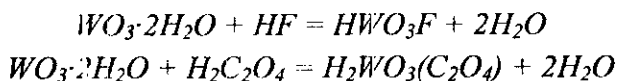
## Volfram

**1. Xlorid, nitrat və sulfat turşuları.** Volfram(VI) məhlullarını otaq temperaturunda turşulaşdırdıqda ağ rəngli volfram turşusu WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O çöküntüsü alınır. Bu birləşmə ayrıca H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> molekulları saxlamır; bütün protonlar su molekulları ilə əlaqələnilib. Qızdırdıqda dihidrat sarı rəngli monohidrata WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O çevrilir. Volfram turşusunun çökməsi pH 5,4-də başlanır (K<sub>S</sub>=2,1·10<sup>-22</sup>). 25°C-də 1 M HCl-da həll olma 1,0·10<sup>-4</sup> M-a bərabərdir.

W(VI) ionlarının müxtəlif formalarının tarazlıq halını aşağıdakı sxem şəklində göstərmək olar:

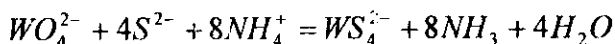


Hidrogen flüorid və üzvi turşular (oksalat, çaxır, limon turşusu və s.) volfram turşusunun çökməsinə mane olur, belə ki, bu zaman davamlı komplekslər əmələ gəlir:

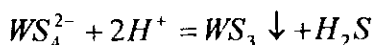


*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Volframat məhlulunun 3-5 damcısı üzərinə 1-2 damcı qatı *HCl* tökülür və 2-3 dəqiqə qızdırılır. Əmələ gələn ağ rəngli  $WO_3 \cdot 2H_2O$  çöküntüsü tədricən sarı rəngli  $WO_3 \cdot 2H_2O$  çöküntüsünə çevrilir.

**2. Hidrogen-sulfid və ammonium-sulfid.** Turş məhlullarda  $H_2S$  volfram turşusuna təsir etmir. Volframatlar məhluluna  $(NH_4)_2S$  əlavə etdikdə isə tioduzlar əmələ gəlir:



Məhlulu turşulaşdırdıqda tioduzlar parçalanaraq sarı rəngli sulfidlər əmələ gətirir:



Volfram turşusu və volfram sulfidin əmələgəlmə reaksiyalarından volfram(VI) digər ionlardan ayırmaq üçün istifadə edirlər.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Volfram(VI) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə 2-3 damcı  $(NH_4)_2S$  və sarı rəngli  $WS_3$  çöküntüsü əmələ gələnə qədər damcı-damcı 1 M *HCl* əlavə olunur.

**3. Metallik sink (alüminium) və qalay(II) xlorid** turş mühitdə volfram turşusunu  $W(VI)$  və  $W(V)$ -dan ibarət olan intensiv göy rəngli birləşmələr əmələ gətirməklə reduksiya edir. Volframın təyin olunma sərhəddi 5 mq/dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsində 2 damcı natrium volframat məhlulu üzərinə 2 damcı qatı *HCl* və bir parça sink əlavə olunur. Məhlul bir az saxlandıqdan sonra intensiv göy rəng müşahidə olunur.

## 2.3.4. IV QRUP KATIONLARI

### Sink

**1. Ammonium tetrarodanomerkurat (II)** sink ionları ilə zəif turş mühitdə ağ kristallik çöküntü  $ZnHg(SCN)_4$  əmələ gətirir:



Çöküntü qüvvətli turşularda həll olur və qələvilərlə parçalanaraq sarı rəngli  $HgO$  çöküntüsü əmələ gətirir. Sinkin təyin olunma sərhəddi 30 mkq-dır.

$Cu(II)$  iştirak etdikdə bənövşəyi rəngli izomorf kristallar əmələ gəlir;  $Co(II)$  olduqda onun qatılığında asılı olaraq mavidən göy rəngə qədər rənglər alınır. Nəzərə almaq lazımdır ki,  $Co(II)$  və  $Cu(II)$  ionları yüksək qatılıqda  $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ -la göy və yaşıl rəngli çöküntülər əmələ gətirirlər. Ona görə də,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  məhlulunun qatılığı 0,02%,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  məhlulunun qatılığı isə 0,1%-dən yüksək olmamalıdır.

Reaksiyaya nikelin və dəmirin(II, III) böyük miqdarı mane olur. Nikel və dəmir(II) yaşıl rəngli,  $Fe(III)$  isə qırmızı rəngli çöküntülər əmələ gətirir. Bundan başqa,  $Fe(III)$  iştirakında qırmızı rəngli  $Fe(SCN)_n^{(3-n)+}$  tərkibli kompleks birləşmələrinin alınması mümkündür. Dəmirin(III) maneçiliyi flüorid, oksalat, fosfatlar əlavə edilməsilə aradan qaldırılır. Sinkin təyininə  $Cd$ ,  $Sn(II)$  mane olur.  $Sn(II)$   $Hg(II)$  ionlarını  $Hg(I)$ -ionlarına kimi reduksiya edir və  $Hg_2Cl_2$  çöküntüsü əmələ gəlir.

Sinkin təyininə az miqdar  $Co(II)$  iştirakında yerinə yetirən zaman sinkin təyin olunma sərhəddi 4 mkq-a (pH 7) və 10 mkq-a (0,5 M  $HCl$ ) kimi aşağı düşür.

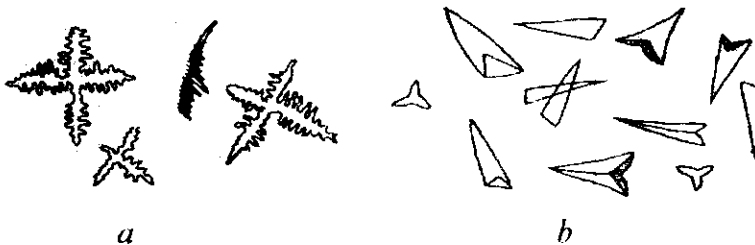
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sink ionu saxlayan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə kobalt duzunun duru məhlulu damcısı və 2-3 damcı reagent məhlulu əlavə olunur. Şüşə cubuqla ehtiyatla sınaq şüşəsinin divarı silinir. Sink

iştirakında mavi çöküntü alınır. Yoxlama təcrübəsi aparmaq tövsiyyə olunur. Kobalt duzunun duru məhlulunu hazırlamaq üçün sınaq şüşəsinə 1-2 damcı 0,1 M kobalt məhlulu tökülür və distillə suyu ilə (3-5 ml) durulaşdırılır.

**2. Ditizon.** Ditizon  $Zn^{2+}$  ionları ilə üzvi həlledicilərdə ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ) yaxşı həll olan daxili kompleks birləşmə əmələ gətirir. Bu birləşmə ditizonun digər kationlarla əmələ gətirdiyi birləşmələrdən fərqli olaraq qələvi mühitdə nəinki üzvi fazanı, həmçinin su fazanı da qırmızı rəngə boyayır. Sinkin təyin olunma sərhəddi 1 mq-dır.  $Ag(I)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Bi(III)$  ionları mane olur. Onları tiosulfatla, sianidlə pərdələyir və yaxud sulfidlər şəklində çökdürürlər.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1)  $Zn^{2+}$  ionları saxlayan məhlulun 3-4 damcısı üzərinə 3-4 damcı 2 M  $NaOH$  məhlulu əlavə olunur. Alınmış qələvi məhlulun damcısı kapilyar vasitəsilə filtr kağızına əlavə olunur. Ləkə kapilyarın periferiyası boyu ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu ilə isladılır. Qırmızı rəngli xarakter həlqə alınır və o yoxlama təcrübəsi ilə müqayisə edilir. Bunun üçün kağız üzərinə 2 M  $NaOH$  məhlulu damcısı yerləşdirilir və yenə də kapilyarına periferiyası boyu ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu ilə isladılır, narıncı ləkə alınır.

2) Tədqiq olunan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 1-2 damcı 20%-li  $Na_2S_2O_3$  məhlulu, 1-2 damcı 10%-li  $KCN$  məhlulu və pH 4-5 olana qədər 20%-li  $CH_3COOH$  məhlulu əlavə olunur və ditizonun  $CCl_4$ -də 0,02%-li məhlulu ilə ekstraksiya olunur. Sink iştirakında üzvi təbəqə qırmızı rəngə boyanır.



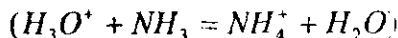
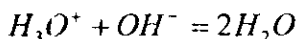
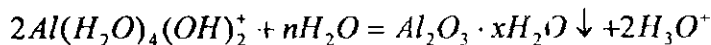
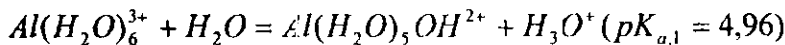
Şəkil 2.7. Adi şəraitdə (a) və mineral turşular iştirakında (b) (və ya çox duru məhlullarında) alınmış  $ZnHg(SCN)_2$  kristalları

**3. Ammonium tetraodanomerkurat (II) (mikrokristaloskopik reaksiya).** Sink ionları zəif turş mühitdə  $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ -lə xarakter xaçşəkili, dendritə oxşar kristallar əmələ gətirir. Sinkin təyin olunma sərhəddi 0,2 mkq (pH 7) və 0,5 mkq-dır (0,5 M HCl).  $Cd(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  və  $Fe(II)$  mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Əşya şüşəsi üzərinə sink ionu saxlayan məhlulun 1 damcısı, onun yanında isə reagent damcısı yerləşdirilir. Damcıları şüşə çubuqla birləşdirirlər. Alınmış kristallara mikroskop altında baxılır

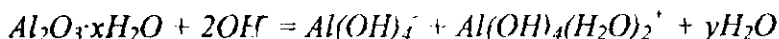
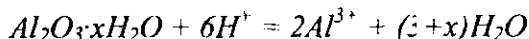
## Alüminium

**1. Natrium (kaliyum) hidrokسيد və ammoniyak alüminium ionları ilə ağ rəngli alüminium-hidrokسيد çöküntüsü əmələ gətirir (pH 4-7,8):**



Bu bərabərliklər qısa şəkildə alüminium hidrokسيدin əmələ gəlmə sxemini göstərir. Zəif turş məhlullarda  $Al_2(OH)_2^{4+}$  və  $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$  ionları üstünlük təşkil edir.

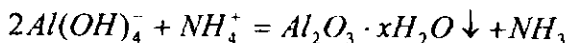
Alüminium hidrokسيد amfoter birləşmədir:



$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ -un tam çökdürülməsi pH~5-də olur. pH>10 olduqda çöküntü hidrokسيدokompleksin əmələ gəlməsi ilə həll olur. Qələvi məhlulda  $NH_4Cl$  əlavə etməklə pH-ı aşağı salıb,



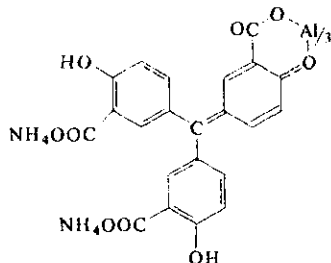
alüminium hidroksidi çökdürmək olar:



Flüorid, oksalat və tartrat ionları olduqda alüminium-hidroksidi çökdürmək olmaz, belə ki, bu zaman davamlı komplekslər  $AlF_6^{3-}$ ,  $Al(C_2O_4)_3^{3-}$ ,  $AlOH(H_4C_4O_6)_2^{6-}$  əmələ gəlir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $Al^{3+}$  ionları saxlayan məhlulun 3-4 damcısına, ağ alüminium-hidroksid çöküntüsü alınana qədər damcılarla 2 M NaOH məhlulu əlavə edilir. Qələvini artıq miqdarda tökdükdə çöküntü həll olur. Əgər bərk  $NH_4Cl$  əlavə edib qızdırsaq, yenidən çöküntü alınır.

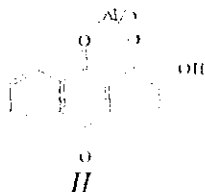
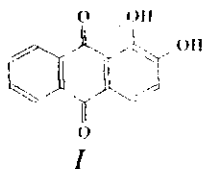
**2. Alüminon** alüminium ionları ilə aşağıdakı quruluşa malik qırmızı rəngli kompleks verir. Kompleks birləşməyə  $NH_3$  və  $(NH_4)_2CO_3$  ilə təsir etdikdə dağılmır. Alüminiumun təyin olunma sərhəddi 2 mkq-dır. Fosfatların, oksalatların və flüoridlərin böyük miqdarları təyin olunma sərhəddini yüksəl-



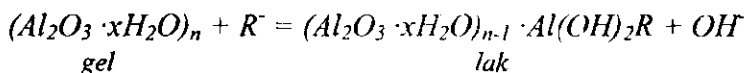
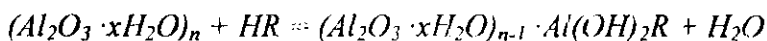
dir: dəmirin(III) maneçilik təsiri onu  $Fe(SCN)_n^{(3-n)+}$  kompleksi şəklində ekstraksiya etməklə aradan qaldırılır. Xrom(II) və ya kalsiumun alüminonla əmələ gətirdiyi lak ammoniyak və ya ammonium karbonat məhlulunda parçalanır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Alüminium ionları olan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə 1-2 damcı alüminon əlavə edib su hamamında qızdırırlar. Sonra iy əmələ gələncə qədər  $NH_3$  və 2-3 damcı  $(NH_4)_2CO_3$  əlavə olunur.

**3. Alizarin qırmızı S (I)**  $Al^{3+}$  ionları ilə qələvi mühitdə parlaq-qırmızı rəngli (boyaq) (II) çöküntü əmələ gətirir:



Fərz edilir ki, çöküntü alüminium hidroksidi və alizarini adsorbəsiyə edir. Birləşmə kimyəvi adsorbəsiyə nəticəsində yaranır, alizarin və ya onun anionu alüminium hidroksid gəli hissəciklərinin səthində alüminium ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olur:



Bu təsirdən  $AlR_3$  ayrıca faza kimi əmələ gəlmir.  $Al^{3+}$  ionları alizarinlə gəlin tərkib hissəsi olaraq birləşir.

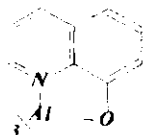
$Fe(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Mn(II)$  alüminiumun təyininə mane olur, belə ki, onlar da alizarin boyaları əmələ gətirirlər. Onları pərdələmək üçün  $K_4[Fe(CN)_6]$ -dan istifadə olunur, belə ki, o kənar ionlarla suda həll olmayan heksasianoferratlar əmələ gətirirlər.

Alüminiumun təyini olunma reaksiyasını həm damcı metodu, həm də sınaq şüşəsində aparmaq olar. Damcı metodu ilə reaksiyanı apardıqda alüminiumun təyini olunma sərhəddi 0,15 mq/dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Filtir kağızına  $K_4[Fe(CN)_6]$  məhlulunun damcısını, sonra damcının mərkəzinə kapilyarın ucu vasitəsilə  $Al^{3+}$  ionları saxlayan məhlul damcısı yerləşdirilir. Daha sonra reagent damcısı yerləşdirilir və ləkə qaz şəkilli ammoniyakla işlənir. Alınmış bənövşəyi ləkə 1 M  $CH_3COOH$  ilə işlənir. Reagentin bənövşəyi rəngi sarı rəngə çevrilir və alüminium lakının qırmızı rəngini müşahidə etmək olar.

2) Sınaq şüşəsinə 2-3 damcı alüminium ionlarının turş məhlulu, onun üzərinə isə 2-3 damcı alizarin məhlulu, zəif turş mühit yaranana qədər bərk halda  $CH_3COONa$  əlavə olunur və qızdırılır. Qırmızı rəngdə pambıqşəkilli çöküntü əmələ gəlir.

4. **8-Oksixinolin** alüminiumla pH 4,5-10-da daxili kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Alüminium oksixinolinat suda az həl olur, üzvi həlledicilərlə yaxşı ekstraksiya olunur ( $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ , spirtlər, ketonlar). Ekstraktlar sarı rəngə boyanır və yaşıl işıqda intensiv flüoresensiya edir.

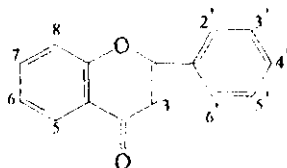
Flüoresent reaksiyanı ekstraksiya etmədən damcı metodu ilə filtr kağızında icra etmək olar. Alüminiumun təyin olunma sərhəddi 0,008 mq-qdır. Alüminium oksixinolinatı xloroformla ekstraksiya etdikdə alüminiumun təyin olunma sərhəddi 0,004 mqq olur. Flüoresensiya edən  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Sn(II)$  ionlarının oksixinolinatları təyinatə mane olur.  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$  ionlarının 100 dəfə artıq miqdarı alüminium-oksixinolinatın flüoresensiyasını söndürür. Alüminiumu digər kationlardan pH 9-da pərdəleyicilərin (çaxır turşusu,  $KCN$ ,  $H_2O_2$  və s.) iştirakı ilə oksixinolinat şəklində ekstraksiya etməklə ayırmaq olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Filtr kağızına  $Al^{3+}$  ionları saxlayan məhlul damcısı, asetat bufer məhlulu (pH 6,5-9,5) damcısı və oksixinolinin etanolda 0,03%-li məhlulu damcısı yerləşdirilir. Alüminium iştirakında yaş ləkə ultrabənövşəyi şüalanmada yaşıl işıqlanma verir.

2) Sınaq şüşəsinə 2-5 damcı alüminium duzu məhlulu töküb üzərinə pH 6,5-9 olan qədər asetat bufer məhlulu, sonra isə 5-6 damcı oksixinolinin xloroformda 1%-li məhlulu əlavə olunur, ağı bağlanılır, 1-2 dəq. ərzində ekstraksiya olunur.

Alüminium iştirakında üzvi fazda sarı rəngə boyanır. Alüminiumun daha dəqiq təyin olunması üçün ekstrakt üzərinə 1-2 damcı alizarin məhlulu tökülür, bu zaman qırmızı rəngli alizarin lakı əmələ gəlir. Ultrabənövşəyi şüada üzvi fazada yaşıl işıqlanma müşahidə olunur.

**3. Morin, kversetin (lüminessent reaksiya).** Alüminiumu təyin etmək üçün təbii boyalardan-flavonun oksitörəmələri



olan morin (3, 5, 7, 2', 4' - pentaoksiflavon) və kversetin (3,5,7, 3', 4' - pentaoksiflavon)-dən istifadə olunur, onlar  $Al^{3+}$  ionları ilə pH 4-6-da sarı-yaşıl flüoresensiya etmək qabiliyyətinə malik komplekslər ( $Al:R=1:1$ ) verir.

Kversetinlə reaksiyanı həm sınaq şüşəsində, həm də filtr kağızında aparmaq olar.

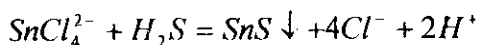
Birinci halda alüminiumun təyin olunma sərhəddi 0,03 mq, ikinci halda isə 0,005 mq-dır. Flüoresensiya qabiliyyətinə malik xelatlar əmələ gətirən  $Zr(IV)$ ,  $Th(IV)$ ,  $Ga(III)$ ,  $In(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Be(II)$ ,  $Sc(III)$  ionları təyinatə mane olur.  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Ti(IV)$  ionlarının 100 dəfə artıq miqdarı alüminiumun kversetinlə əmələ gətirdiyi xelatin şüalanmasını söndürür.

Morin isə kversetindən fərqli olaraq filtr kağızı üzərində daha güclü flüoresensiya edir. Ona görə də morinlə reaksiya sınaq şüşəsində aparılır. Alüminiumun təyin olunma sərhəddi 0,005 mq-dır. Kversetin iştirakında mane olan ionlar, burada da mane olur.

**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.** Filtr kağızına  $Al^{3+}$  ionları saxlayan məhlul damcısı, asetat bufer məhlulu damcısı (pH 4-5) və kversetin etanolda 0,1%-li məhlulu damcısı yerləşdirilir. Yaş ləkə ehtiyatla qurudulur və ultrabənövşəyi şüalanmada sarı-yaşıl flüoresensiya müşahidə olunur.

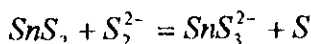
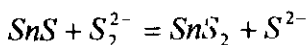
## Qalay (II)

1. **Hidrogen-sulfid** qüvvətli turş mühitdə (2 M *HCl*) qalay(II) ionları ilə qəhvəyi rəngli çöküntü əmələ gətirir:



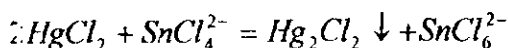
Qalayın təyin olunma sərhəddi 1,5 mkq-dır.

Qalay-sulfid qatı *HCl*-da xloridli komplekslər əmələ gətirməklə həll olur; lakin qələvi metalların və ammoniumun sulfidlərində həl olmur. Bu da onu göstərir ki, *SnS* əsasi xassələrə malikdir. *SnS* ammonium yarım-sulfiddə asan həll olur, əvvəlcə *SnS* *SnS*<sub>2</sub>-yə qədər oksidləşir, sonuncu isə tioduzlar əmələ gətirməklə həll olur:



*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Qalay(II) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə 2-3 damcı 2 M *HCl* əlavə edilir və *H*<sub>2</sub>*S* buraxılır. Qəhvəyi rəngli çöküntü əmələ gəlir. Çöküntünü məhluldan ayıraraq üzərinə bir neçə damcı (*NH*<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*S*<sub>2</sub> əlavə olunur, çöküntü həll olur. Alınmış məhlula turş mühit yaranana qədər 2 M *HCl* əlavə olunur, qızılı-sarı rəngli *SnS*<sub>2</sub> çöküntüsü müşahidə olunur.

2. **Civə (II) xlorid.** Qalay(II) ionları xlorid turşusu mühitində *Hg*(II) ionlarını *Hg*(I)-ə reduksiya edir və bu zaman ağ rəngli kalomel *Hg*<sub>2</sub>*Cl*<sub>2</sub> çöküntüsü əmələ gəlir:



Qalay(II) ionlarının artığında kalomel getdikcə qaralır, belə ki, *Hg*(I) metallik civəyə reduksiya olunur. Qalayın təyin olunma sərhəddi 12,5 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Qalay(II) ionları saxlayan xlorid turşulu məhlulun 2-3 damcısına 1 damcı civə(II) nitrat

məhlulu əlavə olunur. Ağ rəngli ipəyəbənzər  $Hg_2Cl_2$  çöküntüsü əmələ gəlir, o da getdikcə qaralır.

## Qalay (IV)

**1. Metallarla  $Sn(IV)$  ionlarının  $Sn(II)$  ionlarına reduksiyası.** Metallik dəmir  $Sn(IV)$  ionlarını yalnız  $Sn(II)$  ionlarına qədər, metallik  $Mg$  və  $Al$  isə turşu çatışmamazlığı şəraitində  $Sn(IV)$  ionlarını metallik formaya qədər reduksiya edə bilər. Ancaq qatı  $HCl$ -la təsir etdikdə  $Sn(II)$  komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə metallik qalay həll olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Qalay(II) ionları saxlayan xlorid turşulu məhlulun 2-3 damcısı üzərinə 1 damcı qatı  $HCl$ , dəmir yonqarları əlavə olunur və qabarcıqlar əmələ gələndə qədər qızdırılır. Sonra məhlul başqa sınaq şüşəsinə süzülür və üzərinə 2 damcı  $Hg(NO_3)_2$  məhlulu əlavə olunur. Ağ ipəyəbənzər  $Hg_2Cl_2$  çöküntüsü alınır.

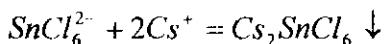
**2. Dimetilqliksim  $Fe(II)$  ionlarının iştirakında qalay(II) və ya qalay(IV) ionları ilə butanolla ekstraksiya olunan qırmızı rəngli qarışıq kompleks birləşmə  $Sn(II)-Fe(II)$ -dimetilqliksim əmələ gətirir.** Qalayın təyin olunma sərhəddi 10 mkq-dır. Təyinatı qələvi və qələvi-torpaq metallarının, həmçinin  $Al(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Hg(I,II)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Sb(III,V)$ -un 50 dəfə artıq miqdarında aparmaq olar.  $Fe(III)$  ionları çox olduqda dəmir yonqarları iştirakında məhlulu rəngsizləşənə qədər qaynatmaq lazımdır. Kobalt ionları qalayın təyininə o zaman mane olur ki, təyin olunan məhlulda onun qatılığı  $Fe(II)$ -in qatılığından çox olsun, qələvi məhlulda isə kobalt dimetilqliksimlə birləşmə əmələ gətirir.  $Fe(II)$ -in qatılığı kobaltın qatılığından çox olduqda qalay çox yaxşı təyin olunur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Təyin olunan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə 3-5 damcı  $HCl$  (1:1) məhlulu, dəmir yonqarları əlavə olunur və hidrogen qabarcıqları əmələ gələndə qədər qızdırılır. Metallik dəmir  $Sn(IV)$ -ionlarını  $Sn(II)$ -

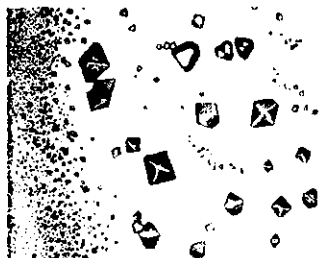
ionlarına reduksiya edir və  $Fe(II)$  ionları məhlula keçir. Məhlul dəmir yonqarlarından təmizlənir, üzərinə 3-5 damcı 1%-li dimetilqlioksim, qələvi mühit yaranana qədər 30%-li  $NaOH$  məhlulu əlavə olunur və n-butanolla ekstraksiya olunur. Qalay iştirakında üzvi faza qırmızı rəngə boyanır.

$Co(II)$  çox olduqda məhlula 2-3 damcı  $FeSO_4$  məhlulu əlavə edilir ki,  $Fe(II)$   $Co(II)$ -dən çox olsun.

**3. Seziyum və ya rubidium xlorid (mikrokristalloskopik reaksiya).** Qalay(IV) ionları saxlayan məhlula bərk  $RbCl$  və ya  $CsCl$  tökdükdə parlaq şəffaf oktaedrik kristallar  $Rb_2SnCl_6$  və ya  $Cs_2SnCl_6$  əmələ gəlir (şək. 2.8).



Qalayın təyin olunma sərhəddi 0,1-0,2 mq-dır.



Şəkil 2.8  $Rb_2SnCl_6$  kristalları

$SnCl_6^{2-}$  belə kristalları həm də ammonium ionları ilə əmələ gətirir.  $(NH_4)_2SnCl_6$  kristalları  $Rb_2SnCl_6$  kristallarından daha düzgün formalı və böyük olurlar. Qalayın təyin olunma sərhəddi 2,5 mq-dır. Qalayın təyini reaksiyası selektivdir. Xlorid ionları ilə çöküntü əmələ gətirən

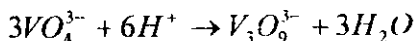
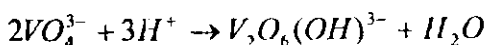
kationları əvvəlcədən kənar edirlər.

**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.** Əşya şüşəsi üzərinə 1 damcı qalay(IV) ionu saxlayan məhlul yerləşdirilir,  $RbCl$  və  $CsCl$  kristalının bir hissəsi əlavə olunur. Kristalın ətrafında ağ çöküntü əmələ gəlir. Mikroskop altında oktaedrik formalı kiçik kristallar müşahidə olunur. Nisbətən iri kristallar çöküntünün kənarlarında əmələ gəlir.

## Vanadium (V)

**1. Turşular.** Vanadiumun (V) sulu məhlulda vəziyyəti hidrogen ionlarının qatılığından asılıdır. Qələvi mühitdə

$VO_4^{3-}$  ionları əmələ gəlir. Məhlulu turşulaşdırdıqda daha mürəkkəb ionlar əmələ gəlir:

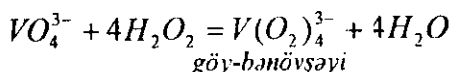
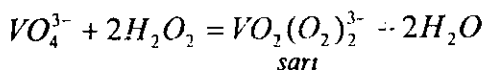


pH 1-2-də  $H_nV_{10}O_{28}^{(6-n)-}$  ionları, qüvvətli turş mühitdə (4 M və yuxarı) isə  $VO_2^+$ ,  $VO^{3+}$  ionları olur. Yüksək pH-da vanadium birləşmələri rəngsizdir, pH-ı aşağı saldıqda polivanadatların əmələ gəlməsi ilə məhlul sarı, daha sonra isə narıncı rəngdə olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Vanadium(V) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə damcı-damcı 1 M  $H_2SO_4$  əlavə olunur. Sarı rənglənmə müşahidə olunur.

**2. Hidrogen peroksid** turş mühitdə (2M  $H_2SO_4$  və yuxarı) vanadium(V) ionları ilə qırmızı-qəhvəyi rəngdə peroksobirləşmə əmələ gətirir:  $VO(O_2)^+$ ,  $V(O_2)^{3+}$ ,  $[V(O_2)]_2(SO_4)_3$ . Peroksid birləşmələrinin rəng intensivliyi komponentlərin nisbəti 1:1 olduqda və məhlulun turşuluğu 1 mol vanadiuma 9 mol  $H_2SO_4$  uyğun gəldikdə maksimum olur. Vanadiumun təyin olunma sərhəddi 50 mkg-dır.  $H_2O_2$  və  $H_2SO_4$  artığından kənar olmaq lazımdır:  $H_2O_2$  artığında sarı rəngli ortoperoksivanadium turşusu  $VO_2(OH)_3$  əmələ gəlir.

Qələvi mühitdə peroksibirləşmələr nüxtəlif tərkib və rəngə malik olurlar;



Dəmir(III) və titanın(IV) maneçilik təsiri, göstərilən ionlarla rəngsiz, davamlı  $Fe(HPO_4)^+$ ,  $FeF_6^{3-}$ ,  $TiF_6^{2-}$  komplekslər əmələ gətirən fosfatların və flüoridlərin əlavə edilməsi ilə aradan qaldırılır.

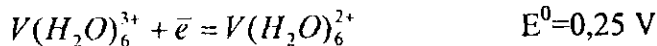
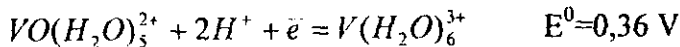
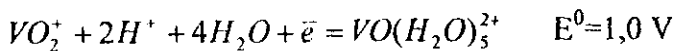


Volfram(VI)  $H_2O_2$  ilə rəngsiz kompleks  $W_2O_{11}^{2-}$  əmələ gətirir. Molibden(VI) ammoniyaklı mühitdə qırmızı rəngli  $Mo_2O_{11}^{2-}$  kompleksi əmələ gətirir ki, o da öz növbəsində turş mühitdə sarı rəng alır. Volfram və molibden ionlarının təsirini azaltmaq üçün oksalat turşusu əlavə edilir. Xromun göy rəngli peroksi birləşmələrini dietil efiri ilə ekstraksiya edirlər. Yodidlər, bromidlər, həmçinin rəngli metal ionları iştirak etdikdə təyinat sərhəddi yüksəlir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Vanadium(V) ionları saxlayan məhlulun 2 damcısına, 2 damcı 4 M  $H_2SO_4$  və 1 dəq. sonra 2 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə olunur. Məhlul qırmızı-qəhvəyi rəngə boyanır.

2) Çini lövhə üzərində təyin olunan məhlul damcısı ilə 20%-li  $H_2SO_4$  məhlulunun damcısı qarışdırılır və 2-3 dəq. sonra 1 damcı 1%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə olunur. Vanadiumun qatılığından asılı olaraq məhlul qırmızı-qəhvəyi və ya açıq-qırmızı rəngdə olur. Vanadiumun az miqdarında yoxlama təcrübəsinin aparılması məsləhət görülür.

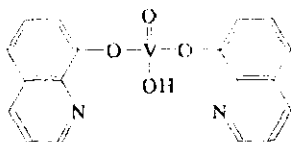
**3. Metallar (Zn, Al, Cd)** turş mühitdə vanadium(V) ionunu mərhələli, özünəməxsus rənglərdə  $V(IV)$ ,  $V(III)$ ,  $V(II)$  ionları əmələ gətirməklə reduksiya edir. Əvvəlcə göy rəngli  $VO(H_2O)_5^{2+}$  ionları əmələ gəlir; daha sonra yaşıl rəngli akvaionlar  $V(H_2O)_6^{3+}$  və sonda bənövşəyi rəngli  $V(H_2O)_6^{2+}$  ionları əmələ gəlir:



Əgər məhlulda eyni zamanda  $V(H_2O)_6^{2+}$  və  $VO(H_2O)_5^{2+}$  ionları olarsa, tərkibində  $VOV^{4+}$  körpücük qrupu olan qəhvəyi rəngli aralıq birləşmə də əmələ gələ bilər.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Vanadium(V) ionu saxlayan məhlulun 2 damcısına, 2 damcı 2 M  $H_2SO_4$  və bir parça sink əlavə olunur. Məhlul bənövşəyi-göy rəngə boyanır.

**4. 8-Oksixinolin** sirkə turşusu mühitində  $VO_3^-$  ionları ilə suda həll olmayan, xloroformda ekstraksiya olunan birləşmə əmələ gətirir. Bu birləşmənin quruluşu digər metal oksixinolinatlarının quruluşundan fərqlənir; ehtimal ki, bu halda 8-oksixinolinin vanadium turşusu ilə efiri əmələ gəlir:

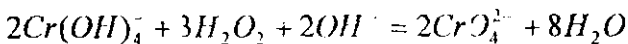


Vanadiumun təyin olunma sərhəddi 2 mkg-d r. *Cu(II)*, *Fe(III)*, *Ti(IV)* ionları təyinatə mane olur; pərdələyici reagent kimi EDTA-dan istifadə etməklə bu elementlərin təsirini aradan qaldırmaq olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Təyin olunan məhlulun 2-3 damcısına 2-3 damcı doymuş EDTA məhlulu əlavə edib məhlulun pH-ı ammonium asetat məhlulu ilə 4-5-ə çatdırılır və 8-oksixinolinin xloroformda 1%-li məhlulu ilə ekstraksiya olunur. Vanadium olduqda üzvi təbəqə qırmızı rəngə boyanır.

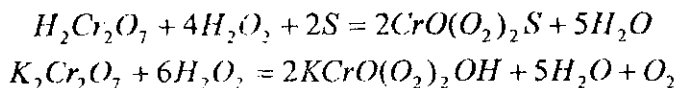
### Xrom (III)

**1. Hidrogen-peroksid** qələvi mühitdə *Cr(III)*-ü *Cr(VI)*-ya qədər oksidləşdirir:

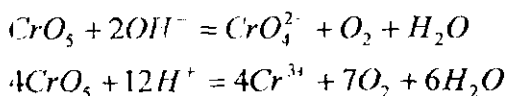


Natrium xromatın sarı rəngli məhlulu alınır. Xromat məhluluna  $H_2O_2$  ilə təsir etdikdə təcrübənin şəraitindən asılı olaraq xromun müxtəlif peroksikompleksləri əmələ gəlir; məsələn: turş mühitdə -- mavi  $CrO(O_2)_2S$  ( $S$  -- su molekulu və ya oksigen saxlayan üzvi həlledici molekuludur) və neytral

mühitdə isə bənövşəyi  $CrO(O_2)_2OH$  olur:



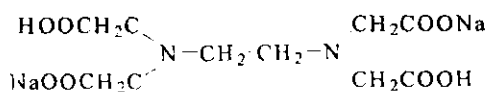
Xromun peroksidli birləşmələri suyu məhlullarda davamlı deyil; üzvi həlledicilərdə isə (dietyl efiri, amil spirti və s.) davamlıdırlar;



Xromun təyin olunma sərhəddi 10 mq-*dır*. Reaksiya praktiki olaraq selektivdir. Vanadium xromun təyininə  $V:Cr=5:1$  olduqda mane olur.

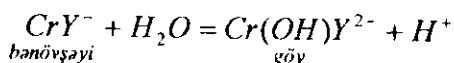
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Xrom(III) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə xrom-hidroksid çöküntüsü əmələ gələndə kimi, sonra isə onun həll olmasına və hidroksokomplekslər əmələ gələndə kimi 2 M  $NaOH$  əlavə olunur. Sonra 1 damcı 30%-li və ya 6-8 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə olunur və qızdırılır. Sarı rəngli xromat məhlulu əmələ gəlir. Alınmış məhlulun bir hissəsi üzərinə soyutduqdan sonra 1 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu, bir neçə damcı efir və çalxalamaqla damcı-damcı  $H_2SO_4$  (1:4) əlavə olunur. Alınmış xrom peroksid birləşməsi efirlə ekstraksiya olunur, efir təbəqəsi göy rəngə boyanır.

**2. Natrium etilendiamintetraasetat (EDTA) xrom(III) ionları ilə pH-4-5-də bənövşəyi rəngdə  $CrY^{4-}$  tərkibli kompleks birləşmə əmələ gətirir.** Burada  $Y^{4-}$  - EDTA anionudur:



Otaq temperaturunda reaksiya çox yavaş gedir, belə ki,  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  aqvakompleksləri inertdir. Xromun heksakomplekslərində su molekullarının yarımmübadilə dövrü  $\tau_{1/2}$  50

saata bərabərdir. Qızdırdıqda reaksiya sürətlənir. pH 7-9-da  $Cr(OH)Y^{2-}$  tərkibli kompleks əmələ gəlir. Məhlulu qələviləşdirdikdə  $CrY$  kompleksinin bənövşəyi rəngi göy rəngə keçir:

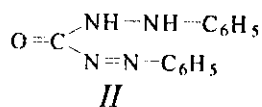
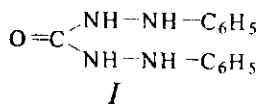


$Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$  və  $Ni(II)$  ionları EDTA ilə rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirdiyindən xromun(III) təyininə mane olurlar.

Belə ki,  $Fe(III)$  EDTA ilə  $CrY$ -dən daha davamlı, açıq-sarı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir, bunun nəticəsində  $CrY$  kompleksinin bənövşəyi rəngi aydın seçilmir.  $Co(II)$  və  $Ni(II)$  ionlarının artıq miqdarında xrom kompleksinin rənginə oxşar bənövşəyi rəngli kompleks birləşmələr əmələ gəlir. Xromun təyininə oksalat və sitrat ionları mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Xrom(III) ionları saxlayan məhlulun 3-4 damcısı üzərinə 3-5 damcı 30%-li  $CH_3COOH$  məhlulu, 12-15 damcı 5%-li EDTA məhlulu (EDTA-nın artığı vacibdir) əlavə olunur, pH yoxlanılır (pH 4-5) və su hamamında qızdırılır. Xrom(III) iştirakında bənövşəyi rənglənmə müşahidə olunur.

**3. Difenilkarbazid (I)**  $Cr(VI)$  ionları ilə güclü turş mühitdə qarşılıqlı təsirdə olur, bu zaman bənövşəyi rənglənmə müşahidə olunur.  $Cr(VI)$  turş mühitdə difenilkarbazidi rəngsiz difenilkarbazona (II) oksidləşdirir, özü isə  $Cr(III)$ -a reduksiya olunur.  $Cr(III)$  ionları difenilkarbozonla qırmızı-bənövşəyi rəngli daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirir:



Xromun təyin olunma sərhəddi 10 mkg-dır. Xrom(III) ionları asanlıqla xrom(VI) ionlarına oksidləşdiyindən ( $Na_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $Br_2+NaOH$ ), difenilkarbazidlə aparılan reaksiya vasitəsilə xrom(VI) və xrom(III) ionlarını təyin etmək olar.

Pərdələyici kimi flüorid ionları və EDTA-dan istifadə etdikdə xromun təyin olınma reaksiyası selektiv olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $Cr(VI)$  ionu saxlayan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 2-3 damcı  $NaF$ -in doymuş məhlulu, 1-2 damcı 5%-li EDTA məhlulu, 1 damcı qatı  $H_2SO_4$  və 1-2 damcı reagentin etanolda 1%-li məhlulu əlavə olunur. İzoamil spirti ilə ekstraksiya edirlər. Xrom olduqda üzvi faza bənövşəyi rəngə boyanır. Əgər analiz olunan məhlulda  $Cr(III)$  varsa, onu  $Cr(VI)$ -ya oksidləşdirirlər. İzoamil spirti ilə ekstraksiya olunur. Xrom iştirakında üzvi faza bənövşəyi rəngə boyanır. Əgər analiz olunan məhlul xrom(III) ionları saxlayarsa, onu əvvəlcədən xrom(VI) ionlarına oksidləşdirirlər.

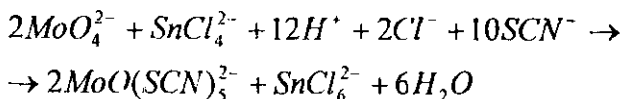
## Molibden (VI)

1. **Turşularla** molibdat məhlullarına təsir etdikdə  $MoO_3 \cdot H_2O$  və  $MoO_3 \cdot 2H_2O$  tərkibli ağ molibden turşusu alınır. Volfram turşusundan fərqli olaraq molibden turşusu  $HCl$  (1:1) artığında həll olaraq  $MoO_2Cl_2$  tərkibli birləşmə əmələ gətirir.

Qələvi mühitdə əsasən  $MoO_4^{2-}$  anionları olur, pH azaldıqca molibdat ionları polimolibdat ionlarına polimerləşir:  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $Mo_8O_{26}^{4-}$  və s.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Molibden(VI) ionları saxlayan məhlulun 5-10 damcısı üzərinə damcı-damcı qatı  $HCl$  əlavə olunur. Ağ rəngli çöküntü əmələ gəlir,  $HCl$  artığında isə bu çöküntü həll olur.

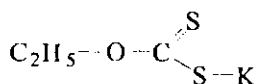
2. **Ammonium tiosianat** qalay(II) ionları iştirakında molibden(VI) ionları ilə intensiv-qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir və eyni zamanda  $Mo(VI)$  ionları  $Mo(V)$  ionlarına reduksiya olunur:



Qatı  $HCl$ -la təsir etdikdə məhlul rəngsizləşir. Molibdenin təyin olunma sərhəddi 2 mkq-dır. Dəmir(III) ionlarını fosfat turşusu ilə pərdələyirlər.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Molibden(VI) ionları saxlayan məhlulun 2 damcısına qatı  $HCl$  damcısı, 1 damcı  $NH_4SCN$  məhlulu, 1-2 damcı  $SnCl_2$  məhlulu və 5-7 damcı izoamil spirti əlavə olunur. İzoamil spirti ilə ekstraksiya olunan intensiv-qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gəlir. Üzvi həlledici təbəqəsi qırmızı rəngə boyanır.

### 3. Kalium etilksantogenat



molibden(VI) üçün spesifik və həssas reagentdir; üzvi həlledicilərdə (benzol, xloroform, izoamil spirti) həll olan intensiv-qırmızı rəngli  $MoO_3 \cdot 2SC(SH)(OC_2H_5)$  tərkibli kompleks birləşmə əmələ gəlir. Molibdenin təyin olunma sərhəddi 4 mkq-dır. Flüorid, oksalat və tartrat ionları təyinatə mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Molibden(VI) ionları saxlayan məhlulun 2 damcısı üzərinə 2 damcı 3 M  $HCl$ , kalium etilksantogenat parçası və 5 damcı xloroform əlavə edilir. Əmələ gəlmiş kompleks birləşmə xloroformla ekstraksiya olunur. Üzvi həlledici təbəqəsi qırmızı-bənövşəyi rəngə boyanır.

## 2.3.5. V QRUP KATIÖNLARI

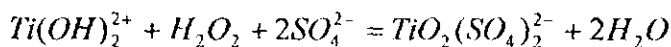
### Titan

1. Qələvi metal hidroksidləri və ammoniyak titan(IV) ionları ilə qatı qələvilərdə yaxşı, əksinə turşularda pis həll olan ağ rəngli  $TiO_2 \cdot xH_2O$  çöküntüsü əmələ gətirir.  $Ti(H_2O)_6^{4+}$  ionları yüksək ion potensialına malik olduğuna görə sulu məhlullarda

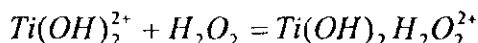
mövcud deyil. Durulaşdırılmış  $H_2SO_4$  və  $HCl$  məhlullarında  $Ti(OH)_x(HSO_4)_n x(H_2O)_y^{(4-x-n)+}$  və  $Ti(OH)_x Cl_n (H_2O)_y^{(4-x-n)+}$  tərkibli hidrosokomplekslər mövcuddur. Titanın qatılığını və pH-ı artırıqda polimer birləşmələr əmələ gəlir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Titan(IV) ionları saxlayan güclü turş məhlulun 1-2 damcısına damcı-damcı  $NH_3$  əlavə olunur. Ağ çöküntü əmələ gəlir.

**2. Hidrogen-peroksid** qüvvətli turş mühitdə titan(IV) ionları ilə sarı rəngli peroksid birləşmələr əmələ gətirir. Fərz olunur ki,  $TiO_2(SO_4)_2^{2-}$  kompleksi aşağıdakı reaksiyadan alınır:



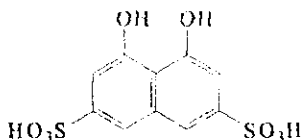
və ya  $Ti(OH)_2 H_2O_2^{2+}$



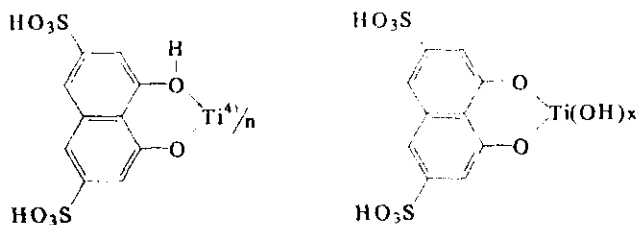
Titanın təyin olunma sərhəddi 80 mkq-dır. Flüorid ionları davamlı, rəngsiz  $TiF_6^{2-}$  kompleksi əmələ gətirməklə reaksiyanı pərdələyir. Asetat, nitrat, xlorid, bromid həmçinin rəngli ionların artıq miqdarı təyinat sərhəddini artırır.  $H_2O_2$  iştirakında dəmir ionları bənövşəyi rəngə boyanır, onları ancaq fosfat turşusu ilə pərdələmək olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Titan(IV) ionları saxlayan məhlulun 2 damcısı üzərinə 2 damcı 1 M  $H_2SO_4$  və 2-3 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə olunur. Titanın sarı rəngli peroksid birləşmələri əmələ gəlir.

### 3. Xromotrop turşusu



hidrogen ionlarının qatılığından asılı olaraq titan(IV) ionları ilə üç kompleks birləşmə verir: pH≥5 olduqda – narıncı xelat, 1 M  $H_2SO_4$ -də – qırmızı rəngli birləşmə, qatı  $H_2SO_4$ -də bənövşəyi rəngli birləşmə. Komplekslər  $HR^-$  və  $R^{2-}$  kimi titanın ion vəziyyətinə  $Ti(OH)_x^{(4-x)+}$  görə fərqlənir. Komplekslərin quruluşu belə fərz olunur:



Xromotrop turşusu bir çox metal ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Qatı  $H_2SO_4$ -də titanın təyininə yalnız böyük miqdar rəngli metal ionları, nitratlar və digər oksidləşdiricilər mane olur. Analiz olunan məhlulda oksidləşdiriciləri qatı  $H_2SO_4$  ilə buxarlandırmaqla tamamilə aradan qaldırmaq olar. Damcı metodu ilə titanın təyin olunma sərhəddi 0,1 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Damcı lövhəsində və ya sınaq şüşəsində titan(IV) ionları saxlayan rəhlul damcıları, qatı  $H_2SO_4$  damcıları və 5 damcı reagentin qatı  $H_2SO_4$ -də 0,1%-li məhlulu qarışdırılır. Yoxlama təcrübəsinin aparılması məsləhət görülür.

**4. 8-Oksixinolin** titan(IV) ionları ilə suda həll olmayan, xloroformla ekstraksiya olunan, sarı rəngli daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Kompleks birləşmələr pH 2,5-9,0 intervalında əmələ gəlir və  $Ti(OH)_2(C_9H_6NC)_2$  tərkibdə olur. Titanın təyin olunma sərhəddi 4 mkq-dır. EDTA, KCN iştirakında titanın təyin olunma reaksiyası se.ektiv olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tədqiq olunan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 1-2 damcı 0,02 M EDTA məhlulu, 1-2 damcı KCN məhlulu, pH 8-9 olana qədər  $NH_3$  məhlulu əlavə olunur və reagentin xloroformda 0,1%-li məhlulu ilə ekstraksiya olunur.



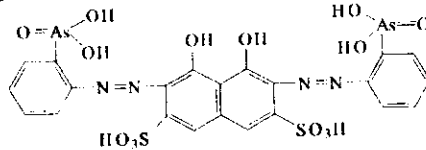
## Sirkonium

1. Qələvi metalların hidrokşidləri və ammonyak sirkonium(IV) ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olub, ağ rəngli  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  tərkibli birləşmə əmələ gətirir ki, bu birləşmə praktiki olaraq qələvilərdə və turşularda həll olmur. Sirkoniumun hidratlaşmış ionları  $Zr(H_2O)_6^{4+}$  mövcud deyil.

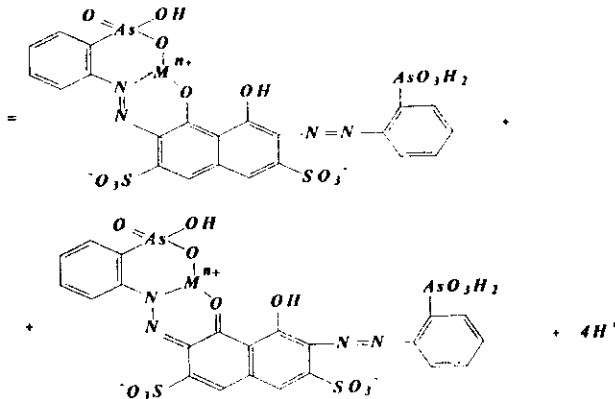
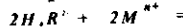
$HClO_4$ -ün duru məhlulunda  $Zr(OH)_x(H_2O)_y^{(4-x)+}$  kompleksi olur. Sirkonium ionlarının qatılığı  $>10^{-3}$  M olduqda polimer birləşmələr  $Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}$ ,  $Zr_4(OH)_8(H_2O)_v^{8+}$  əmələ gəlir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sirkonium ionları saxlayan məhlulun 1-2 damcısına 1-2 damcı  $NH_3$  məhlulu əlavə olunur. Ağ rəngli çöküntü  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  əmələ gəlir.

2. Arsenazo III qüvvətli turş mühitdə sirkonium(IV) ionları ilə yaşıl rəngli  $M:R=1:2$  olan, zəif turş mühitdə isə göy-bənövşəyi rəngli  $M:R=1:2$  olan xelatlar əmələ gətirir:



Məhlulda arsenazo III-ün protonlaşmış formalarının tautomer tarazlığı və iki kompleksin iştirakı mümkündür:



Sirkonium ionlarını reaksiyaya girmək qabiliyyətinə malik formaya çevirmək üçün onu qatı *HCl*-da qızdırırlar. Reagent turşu mühitdə moruğu rəngə malik olur.

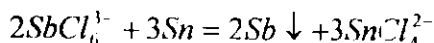
6-8 M *HCl* mühitində arsenazo III sirkonium üçün yüksək həssaslı və selektiv reagent hesab olunur. Sirkoniumun təyin olunma sərhəddi 0,001 mkq-dır. Yalnız torium ionu və  $SO_4^{2-}$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$  anionlar mane olur, sonuncu isə reagenti parçalayır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sirkonium ionları saxlayan məhlulun 1-2 damcısı üzərinə 1-2 damcı qatı *HCl* tökülür və 1-2 dəqiqə müddətinə su hamarında qızdırılır. Sonra üzərinə 1-2 damcı reagentin suda 0.05%-li məhlulu əlavə edilir. Yaşıl rəngli xelatın əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

### **Stibium (III,V)**

1. Gərginlik sırasında stibiumdan solda yerləşən **metallar** xlorid turşusu məhlulunda stibiumu(III,V) qara məsaməli metallik stibium çöküntüsünə qədər reduksiya edirlər.

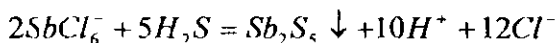
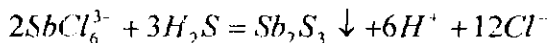
Əgər reduksiyaedici kimi metallik qalaydan istifadə edirlərsə reaksiyanın seçiciliyi artır:



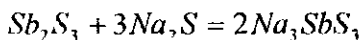
Stibiumun təyin olunma sərhəddi 0,2 mkq-dır. Həmçinin metala qədər reduksiya olunan arsen(III,V) ionları təyinatə mane olur. Arsendən fərqli olaraq metallik stibium *NaBrO* məhlulunda həll olmur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Qalaylanmış folqaya stibium ionları saxlayan xlorid turşusu məhlulu yerləşdirilir və məhlul sakit buraxılır. *NaBrO*-də həll olmayan qara ləkəli metallik stibium əmələ gəlir.

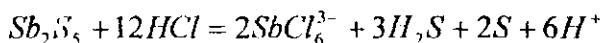
2. **Hidrogen-sulfid və ya qələvi metalların sulfidləri** 6 M *HCl*-də narıncı rəngli stibium sulfidlərindən ibarət çöküntü əmələ gətirir:



Çöküntülər qızdırılma şəraitində natrium-sulfid artığında və ya *NaOH*-də həl. olurlar:



Stibium sulfidlərini(III,V) qatı *HNO<sub>3</sub>* ilə qızdırdıqda ağ çöküntü şəklində metastibium turşusu *HSbO<sub>3</sub>* ayrılır. Arsen sulfidlərindən(III,V) fərqli olaraq *Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>* və *Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>* qızdırıldıqda qatı *HCl*-də həll olur, ammonium-karbonatda isə həll olmur:



Stibiumun təyin olunma sərhəddi 0,25 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Stibium ionları saxlayan 2 damcı məhlulə qatı *HCl* və natrium-sulfid məhlulu damcıları əlavə edilir. Narıncı çöküntü əmələ gəlir.

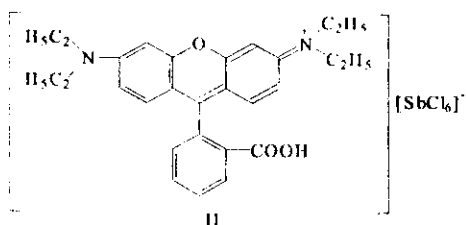
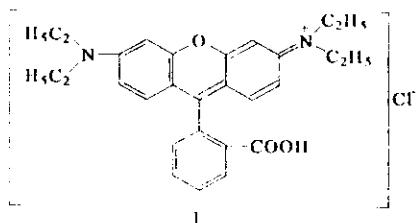
**3. 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN)** güclü turş məhlulda *SbCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>* ilə berzolda ekstraksiya olunan qırmızı-bənövşəyi birləşmə əmələ gətirir. Birləşmənin təbiəti məlum deyil. Təyinatə mis(II) ionları mane olur. Onun təsirini aradan qaldırmaq üçün tiomoçevinə əlavə edilir. Tiomoçevinə stibium(V) ionlarını stibium(III) ionlarına, mis(II) ionlarını isə mis(I) ionlarına kimi reduksiya edir və axırncı ilə davamlı, suda həll olan rəngsiz kompleks əmələ gətirir.

PAN ilə stibiumun birləşməsini bütün reagentlər əlavə edildikdən 1-2 dəq. sonra benzolla ekstraksiya etmək tövsiyyə olunur. Üzvi faza intensiv qırmızı-bənövşəyi, su faza isə sarı rəngə boyanır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Stibium ionları saxlayan məhlulun 1-2 damcısına, 5 damcı 4 M *HCl*, əmələ gələn çöküntü həll olana kimi tiomoçevinə, qaşığın ucunda *KBr*

kristalları, 2-3 damcı PAN-ın etanolda 0,1%-li məhlulu və benzol əlavə edilərək qarışdırılır. Stibium iştirakında üzvi faza qırmızı-bənövşəyi rəngə boyanır. Yoxlama təcrübəsi aparmaq lazımdır.

**4. Rodamin S (tetraetilrodamin) (I) və digər trifenilmetan boyları xlorid turşusu məhlulunda suda az həll olan bənövşəyi rəngli ion assosiatları şəklində stibium(V) xlorid kompleksi əmələ gətirir (II).**



Kompleks birləşmələr benzolla ekstraksiya olunurlar. Stibiumun(III) oxşar assosiatlar əmələ gətirməməsi üçün, onu əvvəlcədən kalium-nitritlə stibiuma(V) kimi oksidləşdirirlər. Stibiumun təyin olunma sərhəddi 10 mq-dır. Analoji olaraq rodamin S ilə qarşılıqlı təsirdə olan *Fe(III)*, *Hg(II)*, *Bi(III)*, *W(VI)*, *Mo(VI)*-in xlorid kompleksləri təyinatına mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Reaksiya eyni zamanda iki sınaq şüşəsində aparılır. Sınaq şüşələrindən birinə stibium(III) ionları saxlayan məhlul damcıları, digərinə 2M *HCl* damcıları yerləşdirilir. Hər iki sınaq şüşəsinə 2 damcı qatı *HCl*, stibium(III) ionlarını stibium(V) ionlarına kimi oksidləşdirmək üçün bir az bərk natrium (kalium) nitrit, rodamin S məhlulu damcıları və 5-7 damcı benzol əlavə edilir. Sınaq şüşələri tıxacla bağlanılır və 2-3 dəq. çalxalanır. Stibium

iştirakında üzvi faza qırmızı-bənövşəyi rəngə boyanır. Yoxlama təcrübəsi aparılan sınaq şüşəsində benzol təbəqəsinin rəngi zəif-çəhrayıdır.

**5. Hidrogenbromid turşusu (lüminessent reaksiya).** *HBr*-in qatılığından asılı olaraq stibium(III) ionları müxtəlif tərkibli kompleks birləşmələr əmələ gətirə bilər. 0,5-3 M *HBr* məhlulunda  $SbBr_4^-$  və  $SbBr_4(H_2O)_2^-$ ; 3-8 M-da isə  $SbBr_5^{2-}$  və  $SbBr_6^{3-}$  mövcud olur.  $-196^\circ\text{C}$ -də soyudulmuş halda (maye azot) stibium(II') məhlulu 1-9 M *HBr*-da stibiumun(V) hesabına narıncı-qırmızı rəngdə lüminessensiya qabiliyyətinə malikdir. Bu stibiumun oksidləşmə dərəcəsini təyin etməyə və stibium(V) iştirakında stibiumu(III) müəyyənləşdirməyə imkan verir. Reaksiya filtr kağızında aparılır. Stibiumun təyinat sərhəddi 0,003 mq-q-dır. Reaksiya kifayət qədər seçicidir. *Na(I), K(I), NH\_4^+, Ba(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Cu(II), Sn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Al(III), As(III)* ionlarının 1000 dəfə artıq miqdarı təyinatə mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Filtr kağızına stibium(III) ionları saxlayan məhlul və 4 M *HBr* əlavə edilir. Qatı ləkəli kağız pinsetlə maye azotlu Dyüar qabında 20-30 san. saxlanılır. Soyudulmuş ləkəyə ultrabənövşəyi işıq altında baxılır. Narıncı-qırmızı lüminessensiya stibiumun(III) iştirakını sübut edir.

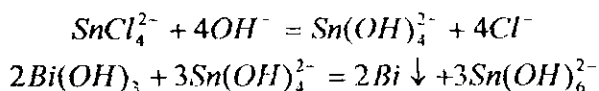
2) Vismut(III) iştirakında stibiumu(III) 4 M *HBr* mühitində  $-196^\circ\text{C}$ -də (maye azot) onun narıncı-qırmızı lüminessensiyasına əsasən damcı metodu ilə asan müəyyənləşdirmək olar. Bunun üçün filtr kağızına analiz olunan məhlul damcıları, 4 M *HBr* damcıları əlavə edilir və nəm ləkə maye azotda yuxarıda göstəriləyi kimi soyudulur. Soyudulmuş ləkənin narıncı-qırmızı lüminessensiyası stibiumun(III) iştirakını sübut edir.

3) Stibium(III) iştirakında vismut(III) aşağıdakı şəkildə təyin olunur. Ayırıcı qıfda analiz olunan məhlula bərabər həcmdə 6 M *HCl* əlavə edilir və stibiumun xloridli kompleksləri heksil və ya amil spirtində ekstraksiya edilir. Üzvi faza

ayrılır. Su fazasından bir neçə damcı filtr kağızına yerləşdirilir, maye azotda soyudulur və ultrabənövşəyi işıqda baxılır. Mavi işıqsızca vismutun iştirakını sübut edir.

### Vismut (III)

**1. Qalay(II) xlorid** qələvi mühitdə vismutu(III) metallik vismuta qədər (qara rəngli çöküntü) reduksiya edir:



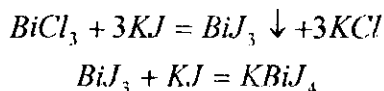
Qatı qələvinin artmasının və qızdırmanın qarşısını almaq lazımdır, belə ki, bu şəraitdə qalay(II) hidrosokompleksinin parçalanması hesabına qara çöküntü şəklində metallik qalay əmələ gələ bilər.



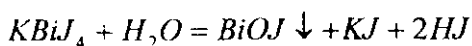
Əgər qələvinin artığı çox azdırsa, sakit halda qara çöküntü şəklində qalay oksid əmələ gələ bilər. Vismutun təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Qalay(II) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısı üzərinə qalay(II) hidrosid çöküntüsü alınana və həll olana kimi damcılarla 30%-li *NaOH* məhlulu əlavə edilir. Alınmış məhlula vismut nitrat məhlulu damcıları əlavə edilir. Qara çöküntü əmələ gəlir.

**2. Kalium-yodid** turş mühitdə vismut(III) ionları ilə  $\text{BiJ}_n^{(3-n)+}$  tərkibli kompleks birləşmələr əmələ gətirir, burada  $n=1-6$ ;  $\text{BiJ}_3$  –qara rəngli çöküntüdür, *KJ* artığında həll olur.



$\text{BiJ}_4^-$  saxlayan məhlulu durulaşdırdıqda, narıncı *BiOJ* duzu çöküntüsü alınır.



Bismutun təyin olunma sərhəddi 0,5 mkq-dır.

8-oksixinolin  $BiJ_4^-$  kompleks ionu ilə suda həll olmayan, narıncı-qırmızı  $OxHBiJ_4$  birləşməsi əmələ gətirir. Məhlulda  $J$  ilə çöküntü verən  $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Hg(I)$ , həmçinin  $J$  ionunu  $J_2$ -a kimi reduksiya edən oksidləşdiricilər, adətən  $Cu(II)$  və  $Fe(III)$  olmamalıdır. Oksidləşdiricilərin maneçilik təsiri  $Na_2S_2O_3$  və ya  $SnCl_2$  əlavə etməklə aradan qaldırılır. Reaksiyanı damcı metodu ilə yerinə yetirmək olar. Vismutun təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Vismut(III) ionları saxlayan 3-5 damcı məhlula damcılarla  $KJ$  məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün əmələ gəlməsi və onun  $KJ$  artığında həll olması müşahidə olunur, bu zaman məhlul narıncı rəngə boyanır.

2) Filtr kağızına vismut ionları saxlayan məhlul damcıları, reagent (1:1 kütlə nisbətində 8-oksixinolin və  $KJ$  qarışığı) məhlulu damcıları əlavə edildikdən sonra  $SnCl_4^{2-}$  məhlulu ilə isladılır. Qırmızı-narıncı ləkənin əmələ gəlməsi vismutun iştirakını göstərir.

**3. Ditizon** pH 3-10 intervalında vismut(III) ionları ilə daxilikompleks birləşmə əmələ gətirir. Vismut ditizonat  $CHCl_3$  və  $CCl_4$ -də yaxşı həll olur, məhlul narıncı rəngə boyanır. Vismutun təyin olunma sərhəddi 0,5 mkq-dır.  $KCN$  iştirakında ancaq  $Pb(II)$  və  $Sn(II)$  mane olur.  $Sn(II)$ -in maneçilik təsiri onun  $Sn(IV)$ -a oksidləşməsi ilə aradan qaldırılır. Qurğuşun pH 3-4-də ekstraktın asetat bufer məhlulu ilə reekstraksiya olunur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tədqiq olunan məhlulun 1-2 damcısına, 2-3 damcı  $KCN$  məhlulu, pH 9-a kimi ammoniyak məhlulu əlavə edilir və ditizonun  $CCl_4$ -də 0,02%-li məhlulu ilə ekstraksiya olunur.

**4. Xlorid turşusu (lüminessent reaksiya).** Vismut(III)  $HCl$  ilə  $BiCl_5^{2-}$  (1-8 M  $HCl$ -da) və  $BiCl_6^{3-}$  (8-11 M  $HCl$ -da)

kompleks ionları əmələ gətirir. Vismut(III) ionları saxlayan *HCl*-un soyudulmuş məhlulu aşağı temperaturda xüsusi mavi rəngli lüminessensiyaya malik olur. Bu işıqsəçmə *Bi(III)* ionlarının civəyəoxşar elektron quruluşu ilə əlaqədardır. Vismutun təyini filtr kağızında damcı üsulu ilə aparıla bilər. Vismutun təyin olunma sərhəddi 0,03 mq-q-dır. Qələvi və qələvi-torpaq metal ionları, həmçinin 1000 dəfə artıq miqdar *Mg(II)*, *Ni(II)*, *Co(II)*, *Sn(II)*, *Cd(II)*, *Cu(II)*, *Al(III)*, *Cr(III)*, *Fe(III)*, *As(III)* təyinatına mane olmur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Filtr kağızına vismut(III) ionları saxlayan məhlul damcıları və 2 M *HCl* damcıları əlavə edilir. Nəm ləkəli kağız pinsetlə maye azotlu Dyüar qabında 20-30 san. saxlanılır. Vismut iştirakında filtr kağızında soyudulmuş ləkə göy-mavi rəngdə lüminessensiya edir.

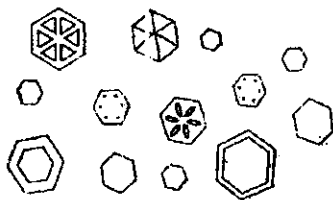
#### 5. Seziyum və ya rubidium yodid (mikrokristalloskopik reaksiya).

*BiJ<sub>5</sub><sup>2-</sup>* kompleks ionu *Cs(I)* və *Rb(I)* ionları ilə qırmızı-narıncı rəngli altıbucaqlı kristallar əmələ gətirir (şək. 2.9). Birləşmənin tərkibi  $M_2BiJ_5 \cdot 2,5H_2O$ -dur.

Vismutun təyin olunma sərhəddi 0,13 mq-q-dır.

Oxşar kristalları *Sb(III)* ionları da əmələ gətirir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Əşya şüşəsində vismut(III) ionları saxlayan məhlul damcıları üzərinə 2 M *HCl* damcısı, *KJ* məhlulu damcısı və kristallik *CsCl* və ya *RbCl* əlavə edilir. Mikroskop altında qırmızı-narıncı kristallar müşahidə edilir.



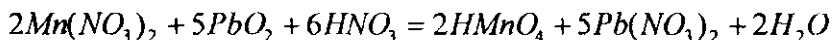
Şəkil 2.9.  $CsBiJ_5 \cdot 2,5H_2O$  kristalları

## Manqan (II)

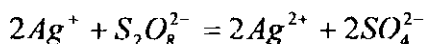
1. Natrium-vismutat, qurğuşun (IV) oksid, ammonium persulfat nitrat turşusu mühitində qızdırıldıqda manqan(II)



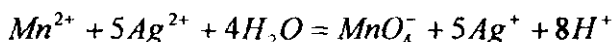
ionları asanlıqla xarakterik qırmızı-bənövşəyi rəngə malik permanqanat turşusuna  $HMnO_4$  oksidləşir:



Ammonium persulfatın oksidləşməsi katalizator-gümüş(I) ionları iştirakında aparılır, bu zaman gümüş(I) ionları ammonium persulfatın təsirindən gümüş(II) ionlarına oksidləşir:



Sonra  $Ag(II)$  ionları manqan(II) ionlarını permanqanat ionlarına kimi oksidləşdirir, bu zaman gümüş(I) ionları regenerasiya olunur:



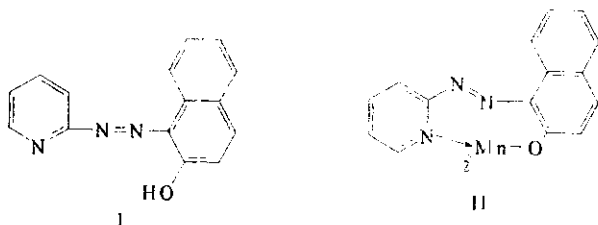
Natrium vismutat digər oksidləşdiricilərdən fərqli olaraq qızdırılmadan manqan(II) ionlarını oksidləşdirir. Manqanın təyin olunma sərhəddi 2 mq/dır. Reduksiyaedicilər, xlorid ionu və  $Mn(II)$  mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Manqan sulfat və ya manqan nitrat məhlulu damcılarına qatı  $HNO_3$  damcıları, 3-4 damcı su və az miqdarda natrium vismutat əlavə edilir. Məhlul moruğu rəngə boyanır.

2) 5-6 damcı  $(NH_4)_2S_2O_8$  məhlulunun üzərinə 2 M  $H_2SO_4$  damcıları, 1-2 damcı qatı  $H_3PO_4$ , 1-2 damcı  $AgNO_3$  məhlulu əlavə edilir və qızdırılır. Qızdırılmış oksidləşdirici qarışıqdan şüşə çubuğun köməyiylə  $Mn(II)$  ionları saxlayan, ancaq xlorid ionları saxlamayan məhlulun az miqdarına əlavə edilir, qarışdırılır və məhlulun qırmızı-bənövşəyi rəngi müşahidə olunur.

2. 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) (I) pH 7-10-da manqan(II) ionları ilə suda az həll olan qırmızı-bənövşəyi rəngli  $Mn(PAN)_2$  tərkibli kompleks birləşmə (II) əmələ gətirir. Kompleks  $CHCl_3$ ,  $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ , spirtlərdə ekstraksiya

olunur. Manqanın təyin olunma sərhəddi 0,05 mkq-dır. Həmçinin PAN ilə bu şəraitdə rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirən *Fe(III)*, *Co(II)*, *Ni(II)*, *Zn(II)* və digər kationlar təyinatə mane olur.



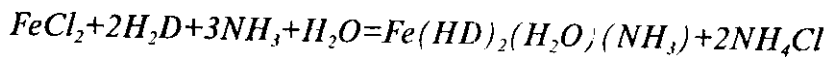
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Manqan(II) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısına, 5-7 damcı su, 4-5 damcı PAN-in etanolda 0,1%-li məhlulu, pH 10-a kimi ammoniyak əlavə edilir və xloroformla ekstraksiya olunur. Üzvi faza qırmızı rəngə boyanır. Manqan(II) olmadıqca üzvi faza sarı rəngə boyanır.

## Dəmir (II)

1. **Kalium heksasianoferrat (III)** dəmir(II) ionları ilə «turnbul göyü» adlanan  $MFeFe(CN)_6$  (burada, *M-K(I)*, *Na(I)*), tərkibli göy çöküntü əmələ gətirir. Çöküntü turşuda həll olmur, ancaq *Fe(II,III)* hidrokksidləri ayırmaqla qələvidə parçalanır. Dəmirin təyin olunma sərhəddi 0,02 mkq-dır. Reaksiya spesifikdir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Dəmir(II) ionları saxlayan zəif turş məhlulun 1-2 damcısına, 1-2 damcı reagent məhlulu əlavə edilir. Göy çöküntü əmələ gəlir.

2. **Dimetilqliksim** ammoniyak məhlulunda dəmir(II) ionları ilə qırmızı rəngli davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirir:



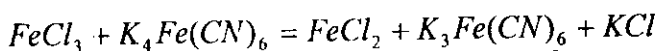
burada,  $H_2D$  – dimetilqliksimdir.

Dəmirin(II)  $H_2D$  ilə kompleks birləşməsi suda yaxşı həll olur. Dəmirin təyin olunma sərhəddi 8 mkq-dır. Qırmızı rəngli suda həll olmayan nikel dimetilqlioksimat əmələ gətirən nikel(II) ionları mane olur. Ammonyak mühitində rəngli hidrokسيد əmələ gətirən dəmirin(III) maneçilik təsiri limon, oksalat və ya çaxır turşusu əlavə edilməklə aradan qaldırılır.

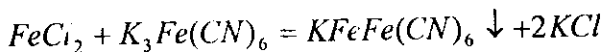
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Dəmir(II) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısına 20%-li çaxır turşusu məhlulu, 1 damcı dimetilqlioksim və qələvi reaksiyaya qədər damcılarla ammonyak məhlulu əlavə edilir. Məhlul qırmızı rəngə boyanır.

### Dəmir (III)

1. **Kalium heksasianoferrat(III)** dəmir(III) ionları ilə tünd-göy rəngli çöküntü «berlin göyü»  $MFeFe(CN)_6$ , əmələ gətirir.  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,76V > E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 = 0,36V$  olduğundan, əvvəlcə oksidləşmə–reduksiya reaksiyası gedir:



Sonra reaksiya məhsulları öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olaraq tünd-göy çöküntü «berlin abısı» əmələ gətirir:



«Berlin abısı» və «turnbul göyü»nün rəng və xassələrindəki fərq onunla izah olunur ki, çöküntülərin tərkibi tamamilə yuxarıdakı formullarla üst-üstə düşür. «Berlin abısı» çöküntüsü güclü turşuların və reagentin artığının əlavə edilməsi zamanı həll olur. Dəmirin təyin olunma sərhəddi 0,2 mkq-dır. Kalium heksasianoferratla(III) rəngli çöküntülər əmələ gətirən metal ionlarının böyük miqdarı mane olur.  $Fe(III)$  ilə davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirən flüoridlər və oksalatlar mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $Fe(III)$  ionları saxlayan və pH-ı 1-3 olan məhlulun 1-2 damcısına, 1-2 damcı reagent əlavə edilir. Tünd-göy rəngli «berlin abısı» çöküntüsünün əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

**2. Ammonium (kalium) tiosianat** zəif turş mühitdə  $Fe(III)$  ionları ilə tünd-qırmızı rəngli  $Fe(SCN)_3^{(3-n)+}$ , burada,  $n=1-6$ , kompleks birləşmə əmələ gətirir.  $Fe(SCN)_3$  və  $HFe(SCN)_4$  kompleksləri efridə və izoamil spirtində ekstraksiya olunur. Dəmirin təyin olunma sərhəddi 0,5 mkq-dır.  $Fe(III)$  ilə davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirən fosfatlar, arsenatlar, oksalatlar, sitratlar, tartratlar, flüoridlər təyinatə mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Dəmir(III) ionları saxlayan məhlulun 1-2 damcısına  $NH_4SCN$  məhlulu damcısı əlavə edilir. Məhlul tünd-qırmızı rəngə boyanır. Bir neçə damcı izoamil spirti və ya efir əlavə edilir və çalxalanır. Üzvi faza qırmızı rəngə boyanır.

## 2.3.6. ALTINCI QRUP KATIÖNLƏRİ

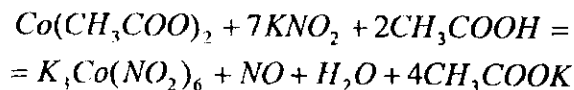
### Kobalt

**1. Ammonium (kalium) tiosianat** kobalt(II) ionları ilə asetat turşusu məhlulunda pH 4-5-də ümumi formulu  $Co(SCN)_n^{(2-n)+}$ , burada  $n=1, 2, 3, 4$ , olan müxtəlif tərkibli göy rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Oksigen saxlayan həlledicilər (efir, aseton, izoamil spirti) kobaltın tünd-göy rəngli az davamlı kompleksini  $Co(SCN)_4^{2-}$  şəklində ekstraksiya edir. Kompleks birləşmələrin dissosiasiyasını azaltmaq üçün tiosianatın artığını əlavə etmək lazımdır.

Kobaltın təyin olunma sərhəddi 3 mkq-dır. Flüorid ionlarının əlavə edilməsilə pərdələnən dəmir(III) ionları təyinatə mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Kobalt(II) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısına bərk ammonium (kalium) tiosianat, bərk ammonium-flüorid, 5-7 damcı izoamil spirti əlavə edilir və çalxalanır. İzoamil spirti təbəqəsi göy rəngə boyanır.

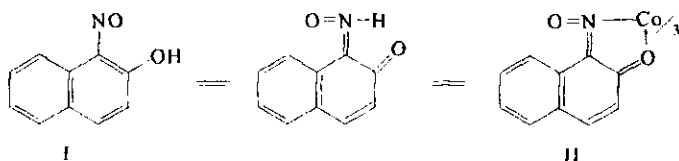
**2. Kalium nitrit** kobalt(II) ionları ilə asetat turşusu məhlulunda pH 4-5-də sarı rəngli çöküntü əmələ gətirir, bu birləşmədə kobalt III oksidləşmə dərəcəsi göstərir:



Durulaşdırılmış məhlullarda qızdırılma zamanı və sakit halda saxladıqda çöküntü əmələ gəlir. Bu reaksiyadan kobaltı kənar ionlardan ayırmaq üçün istifadə edilir. Kobaltın təyin olunma sərhəddi 0,4 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Kobalt(II) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısına 2 damcı 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 damcı  $\text{CH}_3\text{COONa}$  məhlulu və bərk  $\text{KNO}_2$  əlavə edilir. Qarışıq bir neçə dəq. su hamamında qızdırılır. Sarı çöküntü əmələ gəlir.

**3. 1-Nitrozo-2-naftol (I)** və onun izomeri **2-nitrozo-1-naftol** kobalt ionu ilə üzvi həlledicilərdə, məsələn, xloroformda və benzolda yaxşı həll olan qonur-qırmızı çöküntü əmələ gətirir. Əmələ gəlmiş daxilikompleks birləşmədə (II) kobaltın oksidləşmə dərəcəsi üçdür:



$\text{Co(II)}$ -nin  $\text{Co(III)}$ -ə oksidləşməsi reagentin təsiri ilə baş verir. Havanın oksigeni ilə də oksidləşmə ola bilər. Reaksiya pH 3-10 intervalında gedir.

Zəif turş və ya neytral məhlulda kobaltın təyin olunma sərhəddi 1 mq-qdır. Qələvi məhlulda isə 1 ml-də 0,6 mq-q-a qədər kobaltı təyin etmək olar. Flüorid ionları və limon turşusu iştirakında reaksiya seçicidir. Bundan başqa, həmçinin nitrozonaftolla ekstraksiya olunan çoxlu kənar elementlər 2 M *HCl*-la reekstraksiya olunmaqla kənarlaşdırıla bilər, belə ki, kobalt kompleksi mineral turşularda parçalanmır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 2-3 damcı tədqiq olunan məhlulda bir az bərk *NaF*, 1-2 damcı 10%-li limon turşusu məhlulu, pH 4-ə kimi *NH<sub>3</sub>* məhlulu, 1-2 damcı 3%-li *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, 1-2 damcı 50%-li *CH<sub>3</sub>COOH* məhlulunda 1%-li reagent məhlulu əlavə edilir və 5-10 dəq. ərzində xloroformla ekstraksiya olunur. Ekstrakt ayrılır, reagentin artığını kənar etmək üçün əvvəlcə 2 M *HCl* ilə, sonra isə 2 M *NaOH* ilə çalxalanır. Kobalt iştirakında üzvi faza narıncı rəngə boyanır.

**4. Ammonium tetrarodanomerkurat(II) (mikrokristalloskopik reaksiya).** Kobalt(II) duzu məhlulu (~ 0,5 M *HCl*-da) ilə *(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>* məhluluna təsir etdikdə parlaq-göy rəngli az həll olan *CoHg(SCN)<sub>4</sub>* parlaq-göy kristallart əmələ gəlir (şək. 2.10).



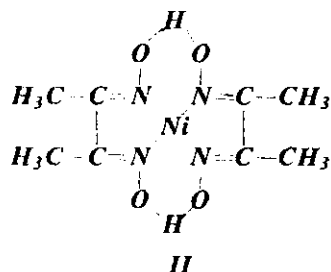
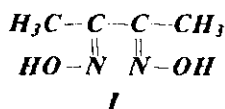
Şəkil 2.10. *CoHg(SCN)<sub>4</sub>* kristalları

Sink ionları iştirakında  $ZnHg(SCN)_4$  və  $CoHg(SCN)_4$  izomorf kristallarının əmələ gəlməsi hesabına kobaltın təyin olunma sərhəddi aşağı düşür. Kobaltın təyin olunma sərhəddi 0,1 mkq-dır.  $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Sn(II)$  ionları reagentlə çökür, ancaq kobalt birləşməsinin göy iynəvari kristalları hətta kənar ionların kifayət qədər artıq miqdarının iştirakında mikroskop altında fərqləndirilir. Dəmir(III) ionları flüorid ionları ilə pərdələnir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Əşya şüşəsinə kobalt və sink ionları saxlayan məhlul damcıları, yanında isə reagent məhlulu damcıları yerləşdirilir, damcılar şüşə çubuqla birləşdirilir və kristallara mikroskop altında baxılır.

## Nikel

1. Dimetilqliksim (I) nikel(II) ionları ilə pH 5-10 intervalında suda az həll olan al-qırmızı rəngli kompleks birləşmə(II) əmələ gətirir:



Nikelin təyin olunma sərhəddi 3,2 mkq-dır.

Nikel dimetilqliksimat müstəvi kvadrat konfigurasiyaya malikdir. Kompleksdə dimetilqliksimin hər iki molekulu öz aralarında molekul daxili hidrogen rabitəsində olub, stabilləşmiş xelat əmələ gətirir. Bu pilləli dissosiasiya sabitlərinin anomal nisbət ilə  $K_1 < K_2$  izah olunur, buna görə də hətta reagentin az miqdar artığında miqdarı olaraq  $ML_2$  kompleksi əmələ gəlir.  $CHCl_3$ -də  $ML_2$ -nin həllolması maksimumdur, bu xloroform molekulu ilə kompleksin azot və oksigen atomu

arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi hesabına baş verir.

Nikel dimetilqlioksimatın suda az həll olması onunla əlaqədardır ki, nikelin koordinasiya sferasında kompleks hidratlaşmır.

Həmçinin dimetilqlioksimlə  $Cu(II)$  (nəhrinci-sarı),  $Fe(II)$  (qırmızımtıl),  $Co(II)$  (qırmızı-qəhvəyi rəngdə) kompleks birləşmələr əmələ gətirir.  $ML_2$ -nin davamlılığı bu sıra üzrə dəyişir  $Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$ ; uyğun olaraq  $lg\beta_2 = 16$  (25%-li dioksan); 17,0; 17,4; 19,2.  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$  və  $Cu(II)$  dimetilqlioksimatları suda yaxşı həll olur, nəinki  $NiL_2$ , buna görə də göstərilən ionların böyük qatılığında nikelin təyin edilməsi çətinləşir. Əgər əvvəlcədən  $Fe(II)$  ionu  $Fe(III)$ -ionuna və  $Co(II)$  ionu  $Co(III)$ -ionuna oksidləşdirilsə, bu elementlərin 200 dəfə artıq miqdarında nikelini təyin etmək olar. Metal ionlarının iştirakında ammoniyaklı məhlulda nikelin təyini zamanı rəngli hidrokسيدlər əmələ gəlir, hidrokسيدlərin çökməsinin qarşısını almaq üçün sitratlar və tartratlar əlavə edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Nikel(II) ionları saxlayan məhlulun 1-2 damcısına 1-2 damcı dimetilqlioksimin etanolda 1%-li məhlulu və 1-2 damcı 2 M  $NH_3$  əlavə edilir. Al-qırmızı xarakterik çökür təmələ gəlir.

2)  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$  və  $Cu(II)$  ionları iştirakında təyinat. Kağıza dimetilqlioksim hopdurulur, ardıcıl olaraq tədqiq olunan məhlulun damcıları, natrium tartratın doymuş məhlulunun damcıları əlavə edilir. Sonra kağız ehtiyatla durulaşdırılmış ammoniyak məhluluna salınır. Rəngli kobalt və mis dimetilqlioksimat həll olur, kağızda nikel dimetilqlioksimatın qırmızı ləkəsi qalır.

3) 1-2 damcı tədqiq olunan məhlulə 1-2 damcı kalium-natrium tartratın 20%-li məhlulu, kristallik natrium tiosulfat, 1-2 damcı 10%-li hidrogenxloridli hidrokسيدlərin məhlulu və pH 9-a kimi  $NH_3$  məhlulu əlavə edilir. Reagentin doymuş məhlulu  $CHCl_3$  ilə ekstraksiya olunur. Nikel iştirakında üzvi faza sarı rəngə boyanır.



## Mis

1. **Kalium heksasianoferrat(II)** mis ionları ilə  $\text{pH} \leq 7$ -də mis ammiakat əmələ gətirməklə ammoniyakda həll olan qırmızı-qonur çöküntü  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  əmələ gətirir. Reagentlə rəngli çöküntülər əmələ gətirən  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  ionları təyinatə mane olur. Buna görə də onlar əvvəlcə ayrılır və ya həll olan davamlı kompleks birləşmələrə çevrilir. Misin çox az qatılığında çöküntü alınmır, ancaq məhlul cəhrayı rəngə boyanır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Mis(II) ionları saxlayan məhlulun ( $\text{pH} \leq 7$ ) 2-3 damcısına, 1-2 damcı reagent məhlulu əlavə edilir. Qonur-qırmızı çöküntü əmələ gəlir.

2. **Ammonyak** mis ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda reagentin artığında asan həll olan yaşıl rəngli, dəyişən tərkibli əsası duz çökür.  $\text{pH} > 9$ -da intensiv-göy rəngli misin ammoniyaklı kompleksləri əmələ gəlir:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ; ...;  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ; beşinci və altıncı  $\text{NH}_3$  molekulunun daxil edilməsi çətindir. Misin təyin olunma sərhəddi 40 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Mis(II) ionları saxlayan məhlulun 2-3 damcısına,  $\text{pH} > 9$ -a kimi ammoniyak məhlulunun artığı əlavə edilir. İntensiv-göy rəngin alınması misin iştirakını göstərir.

3. **Ammonium tetrarodanomerkurat(II) (mikrokristaloskopik reaksiya).**  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  asetat turşusu mühitində  $\text{Zn(II)}$  iştirakında  $\text{Cu(II)}$  ilə bənövşəyi rəngli  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$  və  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  izomorf kristalları əmələ gətirir (şək. 2.11). Bu reaksiyanın qarşısını almaq üçün mis duzunun çox durulaşdırılmış məhlulundan istifadə etmək lazımdır, əvvəlcə bənövşəyi rəng əvəzinə sarı-yaşıl  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$  çöküntüsü ayrılır. Misin təyin olunma sərhəddi 2 mkq-dır. Reagentlə rəngli birləşmələr əmələ gətirən  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  təyinatə mane olur. Mikrokristaloskopik metodla misin təyin olunma sərhəddi 5 mkq-dır.



Şəkil 2.11.  $CuHg(SCN)_4$  (a),  $CuHg(SCN)_4$  və  $ZnHg(SCN)_4$  izomorf kristalları (b)

**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.** 1) Əşya şüşəsində (və ya sınaq şüşəsi) mis(II) ionu saxlayan məhlulun 1-2 damcısına, 2-3 damcı 1%-li sink asetat və ya sulfat və 1-2 damcı reagent məhlulu əlavə edilir. Qarışıq şüşə çubuqla qarışdırılır. Mis iştirakında bənövşəyi çöküntü əmələ gəlir.

2) Əşya şüşəsində mis duzu məhlulunun damcılarında 30%-li  $CH_3COOH$  məhlulu damcıları və reagent məhlulu damcıları əlavə edilir. Mikroskop altında görünən, sarı-yaşıl rəngli xarakterik kristallar  $CuHg(SCN)_4$  əmələ gəlir.

**4. Natrium dietilditiokarbaminat  $Cu(II)$  ilə** pH 4-11 intervalında qarşılıqlı təsirdə olaraq,  $CHCl_3$  və  $CCl_4$ -də ekstraksiya olunan, qırmızı rəngli mis dietilditiokarbaminat əmələ gətirir. Misin təyin olunma sərhəddi 0,2 mkq-dır. Limon və ya çaxır turşusu və EDTA iştirakında pH 8-9-da reagent mis üçün seçicidir.

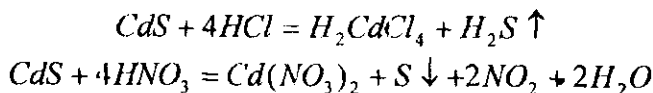
**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.** 1-2 damcı analiz olunan məhlulə 1-2 damcı 20%-li limon turşusu məhlulu, 2-3 damcı 10%-li EDTA məhlulu, pH 8-9-a kimi  $NH_3$ -r. sulu məhlulu, 1-2 damcı reagentin 1%-li məhlulu əlavə edilir və  $CCl_4$ -lə ekstraksiya edilir. Mis iştirakında üzvi təbəqə qəhvəyi-sarı rəngə boyanır; vismut təyinatına mane olur.

5. **Ditizon** pH 1-4-də  $Cu(II)$  ilə  $CHCl_3$  və  $CCl_4$ -də ekstraksiya olunan qırmızı-bənövşəyi rəngli daxili kompleks birləşmə əmələ gətirir. Misin təyin olunma sərhəddi 0,1 mkq-dır.  $Ag(I)$  və  $Hg(II)$  mane olur. Əgər pH 1-2-də pərdələyici reagent kimi  $KJ$  istifadə edilərsə, onda misi başqa metal ionları iştirakında ditizonla maneəsiz təyin etmək olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* pH-ı 1-2 olan analiz edilən məhlulun 1-2 damcısına, 5-6 damcı 5%-li  $KJ$  məhlulu əlavə edilir və reagentin  $CCl_4$ -də 0,02%-li məhlulu ilə ekstraksiya olunur. Mis iştirakında üzvi faza qırmızı-bənövşəyi rəngə boyanır.

## Kadmium

1. **Hidrogen sulfid** və ya qələvi metalların sulfidləri pH~0.5-də kadmium ionları ilə sarı rəngli kadmium sulfid çöküntüsü əmələ gətirir. Çöküntü natrium sulfiddə və natrium hidrosiddə həll olmur, ancaq qatı  $HCl$  və  $HNO_3$ -də həll olur:



Kadmiumun təyin olunma sərhəddi 10 mkq-dır. Bu şəraitdə həll olmayan sulfidlər əmələ gətirən metal ionları təyinatə mane olur:  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Sn(II,IV)$ ,  $Sb(II,V)$  və s.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1-2 damcı kadmium ionları saxlayan məhlula, natrium sulfid məhlulunun damcıları əlavə edilir; sarı çöküntü alınır.

2. **Difenilkarbazid** neytral və zəif turş məhlulda kadmium ionları ilə göy-bənövşəyi və ya qırmızı-bənövşəyi çöküntü əmələ gətirir. Bu zaman difenilkarbazonla kompleks birləşmə əmələ gəlir. Kadmiumun təyin olunma sərhəddi 10 mkq-dır.  $Mis(II)$ ,  $civə(II)$ , qurğuşun ionlarının maneçilik təsiri  $KJ$  və ya  $KSCN$  əlavə edilməklə aradan qaldırılır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Filtr kağızına difenilkarbazidin doymuş məhlulu, tədqiq olunan məhlulun damcıları yerləşdirilir və 2-3 dəq. şüşə altında qatı ammoniyak məhlulunda saxlanılır, göy-bənövşəyi rənglənmə müşahidə olunur. Mane olan ionlar iştirakında reagentin etanolda doymuş məhluluna əvvəlcədən doyana kimi bərk  $KSCN$  və  $KJ$  əlavə edilir. Bu məhlul filtr kağızına hopdurulur və qurudulur. Sonra reaksiya yuxarıdakı kimi həyata keçirilir.

**3. Ditizon** pH 6,5-14 intervalında kadmium ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq,  $CHCl_3$  və  $CCl_4$ -də ekstraksiya olunan qırmızı rəngli daxilikompleks birləşmə əmələ gətirir. Kadmiumun təyin olunma sərhəddi 0,5 mkq-dır; metal ionlarının maneçilik təsiri tartrat və dimetilqlioksim əlavə edilməklə aradan qaldırılır. Bu zaman ancaq  $Ag(I)$ ,  $Hg(II)$  və  $Cu(II)$  mane olur, onlar pH 1-2-də ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu ilə ekstraksiya edilməklə əvvəlcədən aradan qaldırılır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 2-3 damcı tədqiq olunan məhlula pH 1-2-yə kimi 2 M  $HCl$  əlavə edilir və ditizonun  $CCl_4$ -də doymuş məhlulu ilə ekstraksiya edilir. Üzvi faza su fazasından ayrıldıqdan sonra 2-3 damcı 20%-li kalium-natrium tartrat məhlulu, 1-2 damcı 1%-li dimetilqlioksim məhlulu, pH 9-10-a kimi 30%-li  $NaOH$  məhlulu əlavə edilir və  $CCl_4$ -də reagentin 0,002%-li məhlulu ilə ekstraksiya olunur. Kadmium iştirakında üzvi təbəqə qırmızı rəngə boyanır.

## Civə (II)

**1. Hidrogen sulfid və ya qələvi metalların sulfidləri** turş mühitdə (6-7 M  $HCl$ ) civə(II) ionları ilə qara  $HgS$  çöküntüsü əmələ gətirir.  $HgS$ -in üç modifikasiyası məlumdur: qırmızı-kinovar mineralına oxşar,  $Hg-S-Hg$  ziqzaqvarı zəncirli  $NaCl$  qəfəsinin çevrilmiş forması; qara forma-sink yalançısı strukturuna malik metasianobarit mineralı şəklində rast gəlinir; natrium-tiosulfat ilə civə(II) xloridin neytral məhlulunun təsirindən əmələ gələn  $\beta$ -kinovar.

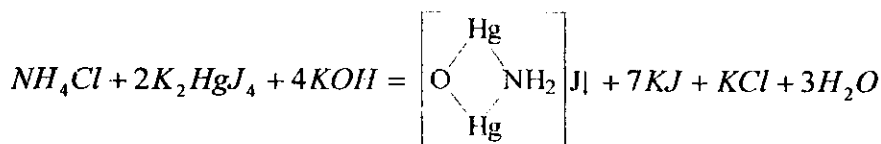
Civə duzunun turş məhlulundan yavaş sürətlə  $H_2S$  buraxdıqda ağ, toz, sarı və qonur rəngli  $Hg_mCl_nS_x$  ( $Hg_3Cl_2S_2$ ) tərkibli aralıq məhsulların əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Adətən civə duzu turş məhluldan  $HgS$  qara çöküntüsü şəklində çökür.  $HgS_{qara}$ -in həll olma əmsalı  $1,5 \cdot 10^{-52}$ -yə bərabərdir.  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $Hg(OH)^+$  və  $Hg(OH)_2$  birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə gedən əlavə reaksiyaların hesabına çöküntü kifayət qədər həll olur. Qara  $HgS$  çöküntüsü qızdırılma və ya polisulfidlərin qələvi məhlulunun təsirindən qırmızı formaya keçir; civə sulfid çar arağında;  $HCl$  və  $H_2O_2$ ;  $HCl$  və  $KJ$  qarışığında həll olur.

Qüvvətli turş məhlulda civənin təyin olunma sərhəddi 10 mq-qdır. 6-7 M  $HCl$ -da civə ilə birlikdə arsen(V) və mis(II) sulfidləri də çökür.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Civə(II) ionları saxlayan 2-3 damcı məhlula, 3-4 damcı qatı  $HCl$ , 3-4 damcı ammonium sulfat məhlulu damcılarını əlavə edilir və su hamamında qızdırılır. Qara  $HgS$  çöküntüsü əmələ gəlir. Çöküntü sentrifugalasdırılır, başqa sınaq şüşəsinə keçirilir və çar arağında həll edilir; çöküntünün qalan hissəsi  $HCl$  və  $KJ$  qarışığında həll olur.

**2. Kalium yodid** civə(II) ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq qırmızı  $HgJ_2$  çöküntüsü əmələ gətirir.  $HgJ_2$  iki modifikasiyaya malikdir: qırmızı və sarı.  $150^\circ C$ -ə qədər qızdırdıqda qırmızı modifikasiya sarıya keçir. Civə yodid  $HgL_n^{(2-nm)^+}$  ion tipli davamlı kompleks əmələ gətirməklə  $KJ$  artığında, tiosulfatda və ya sianiddə ( $L^m$ ) həll olur. Civənin yüksək miqdarında məhlulda çöxüvəli kompleks birləşmə əmələ gəlir. Əgər məhlulda müxtəlif təbiətli bir neçə anion iştirak edərsə, onda  $HgX_nY_n$  qarışıqlıqandlı komplekslər məsələn,  $HgClBr$ ,  $HgBr_2J$ ,  $HgJ_2Br_2^{2-}$  və s. əmələ gəlir.

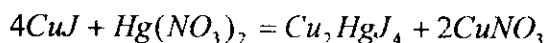
$NH_3$  və ya ammonium ionları və qatı qələvi məhlulunun təsirindən  $HgJ_4^{2-}$  kompleks ionu saxlayan xarakterik qırmızı-qonur çöküntü əmələ gəlir:



Bu reaksiya Nessler reaksiyası adlanır,  $Hg(II)$  və  $NH_4^+$  ionunun təyini üçün istifadə edilir. Civənin təyin olunma sərhəddi 5 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Civə(II) ionları saxlayan 1-2 damcı məhlulə,  $HgJ_2$  çöküntüsü əmələ gələnə, çöküntü həll olana və  $HgJ_4^{2-}$  əmələ gələnə kimi damcılarla  $KJ$  əlavə edilir. Alınmış məhlulə 1-2 damcı  $NH_4Cl$  məhlulu və 1-2 damcı 30%-li  $KOH$  məhlulu əlavə edilir. Qırmızı-qonur çöküntü əmələ gəlir.

**3. Mis(I) yodid.** Civə(II) ionlarını təyin etmək üçün aşağıdakı reaksiyadan istifadə etmək olar.



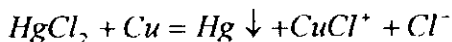
Civənin təyin olunma sərhəddi 2 mkq-dır. Mane olan maddələrin təsiri asan aradan qaldırılır.  $Ag(I)$  və  $Hg(I)$  ionları  $HCl$ -lə çökdürülməklə aradan qaldırılır.  $CuJ$  ilə qarşılıqlı təsir zamanı göy rəngli oksidlər əmələ gətirən molibdatlar və volframatlar flüorid ionları əlavə edilməklə aradan qaldırılır.  $CuJ$ -in  $Fe(III)$  ionları ilə oksidləşməsi dəmirin fosfat və ya flüorid ionları vasitəsilə pərdələnməsi ilə aradan qaldırılır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Damcı lövhəciyinə və ya filtr kağızına kapilyar ilə damcılarla 5%-li  $KJ$  məhlulu, 20%-li  $Na_2SO_3$  məhlulu, sonra 5%-li  $CuSO_4$ -ün 1 M  $HCl$ -da məhlulu damcıları və analiz olunan məhlulun 1 M  $HCl$  və ya  $HNO_3$ -də məhlulu əlavə edilir. Civənin miqdarından asılı olaraq qırmızı və ya narıncı rənglənmə meydana çıxır.

**4.  $Hg(II)$  ionunun  $Hg(I)$  ionuna və metallik civəyə qədər reduksiyası.**  $Hg(II)$ -ionunu reduksiya etmək üçün  $Al$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Fe$  və digər metallar,  $Sn(II)$ ,  $Fe(II)$  ionları, qliserin, qarışqa

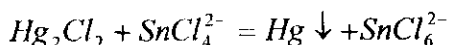
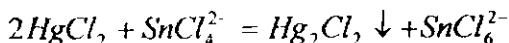
turşusundan istifadə edilir. Cıvə(I,II) ionları az həll olan və həll olan kompleks birləşmələr əmələ gətirməyə meyilli olduqlarına görə,  $Hg(II)/Hg(I)$ ,  $Hg(I)/Hg$ ,  $Hg(II)/Hg$  sistemlərinin potensialı məhlulda anionun təbiətindən güclü dərəcədə asılıdır.

Cıvə(II) ionlarına metalların təsirindən metallik cıvə ayrılır:



Cıvənin təyin olunma sərhəddi 200 mkq-dır.  $Ag(I)$  mane olur; vismut(III) ionları mane olmur.

Xlorid turşusu məhlulunda  $Sn(II)$  ionları iştirakında reaksiya aşağıdakı tənliklə verilə bilər:



*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 3-4 damcı cıvə(II) ionları saxlayan məhlula, 2-3 damcı 4 M  $HCl$  və 2-3 damcı qalay(II) xlorid məhlulu damcılarını əlavə edilir. Qaldıqca tündləşən parlaq ağ  $Hg_2Cl_2$  çöküntüsü əmələ gəlir.

**5. Difenilkarbazid.** Cıvə(II) ionlarının difenilkarbazidlə qarşılıqlı təsirindən göy-bənövşəyi daxili kompleks birləşmə əmələ gəlir.  $Hg(NO_3)_2$  şəklində götürülmüş cıvənin təyin olunma sərhəddi 2 mkq ( $HNO_3$  əlavə etmədən), 4 mkq (0,1 M  $HNO_3$ ) və 20 mkq (0,2 M  $HNO_3$ )-dir.

Neytral və ya zəif turş məhlulda bir sıra ağır metalların ionları ( $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $No$ ,  $Pb$ ,  $Ag$  və s.) cıvənin təyininə mane olur. Xüsusilə reagent ilə intensiv rəngli birləşmə əmələ gətirən  $Cr(VI)$  güclü mane olur.  $CN$ ,  $Br^-$ ,  $J$  və böyük miqdar  $Cl^-$  anionları mane olur. Xromatlar və molibdatlar olmadıqda 0,2 M nitrat turşusu məhlulunda cıvənin difenilkarbazidlə təyini seçicidir. Xromatları difenilkarbazidlə qarşılıqlı təsirdə olmayan  $Cr^{3+}$  ionlarına kimi  $H_2SO_3$  və ya  $H_2O_2$  ilə reduksiya etmək olar. Molibden(VI) oksalat turşusu ilə pərdələnir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) 3-4 damcı cıvə(II) ionları saxlayan məhlulda, 3-4 damcı 0,2 M  $HNO_3$  və 2-3 damcı difenilkarbazidin etanolda 1%-li məhlulu əlavə edilir. Cıvənin qatılığından asılı olaraq bənövşəyidən göy rəngə kimi çöküntü əmələ gəlir.

2) Filtr kağızına reagentin etanolda 1%-li məhlulu damcıları və analiz olunan məhlulun damcıları əlavə edilir. Bənövşəyi rəngdən göy rəngə kimi boyanmış ləkə əmələ gəlir.

**6. Ditizon** mineral turşuların məhlulunda  $Hg(II)$  ionları ilə narıncı rəngli,  $CCl_4$  və  $CHCl_3$ -də ekstraksiya olunan daxilikompleks birləşmə əmələ gətirir. Cıvənin təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır. Gümüş ionları mane olur. Onların kənar edilməsi üçün ekstrakt 1 M  $HCl$ -da çalxalanır

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1-2 damcı tədqiq olunan məhlulda 1-2 damcı 6 M  $H_2SO_4$  əlavə edilir və reagentin  $CCl_4$ -də 0,002%-li məhlulu ilə ekstraksiya olunur. Cıvə(II) iştirakında üzvi təbəqə narıncı rəngə boyanır. Əgər analiz olunan məhlulda  $Ag(I)$  iştirak edərsə, üzvi faza 1 M  $HCl$ -da çalxalanılır.

## 2.4. ANİONLARIN TƏYİNİ REAKSİYALARI

Anionlar p-elementlərindən, yəni dövrü sistemin IV-VII qrupunun 2, 3, 4 və bəzən də 5 və 6-cı dövrünün elementlərindən əmələ gəlir. Məhlulda anion şəklində bor – 2-ci dövr III qrup elementi və yüksək oksidləşmə dərəcəsində keçid elementlərinin (d-elementləri) ionları ola bilər. Eyni bir element fərqli xassələrə malik bir neçə anion əmələ gətirə bilər, məsələn,  $Cl$ ,  $ClO$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_4^-$  :

Anionların təsnifatı onların oksidləşdirici–reduksiyaedici xassələrinə, anionların  $Ag(I)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Ca(II)$ -ionları ilə münasibəti, turşuların təsirindən qazabənzər maddələr əmələ gətirmə qabiliyyəti və s. görə aparılır. Aşağıda barium və gümüş duzlarının müxtəlif həll olmalarına görə anionların təsnifatı vermişdir.

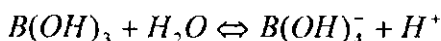


Grup nömrəsi	Anionlar
I	$B(OH)_4^-$ , $CO_3^{2-}$ , $SiO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $AsO_3^{3-}$ , $AsO_4^{3-}$ $SO_4^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $F^-$
II	$S^{2-}$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $J^-$ , $JO_3^-$ , $SCN^-$
III	$NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $CH_3COO^-$

## 2.4.1. BİRİNCİ QRUP ANİONLARI

### Borat

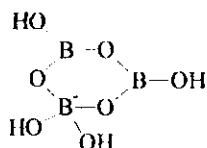
Borat turşusu  $H_3BO_3 - B(OH)_3$  struktur vahidinə malik, bir-birilə öz aralarında hidrogen rabitəsi hesabına heksaqonal simmetriyaya malik təbəqələr əmələ gətirən, ağ kristallik maddədir. O suda yaxşı həll olur. Çox zəif turşudur:  $pK_{a,1}=9,24$ . Məhlulda belə tarazlıq olur:



$H_3BO_3$ -un qatılığı  $\leq 0,025$  M olduqda, ancaq məhlulda  $B(OH)_3$  və  $B(OH)_4^-$  iştirak edir.  $H_3BO_3$ -un yüksək qatılığında polimer hissəciyin əmələ gəlməsi hesabına turşuluq artır  $pK_a=6,84$ :

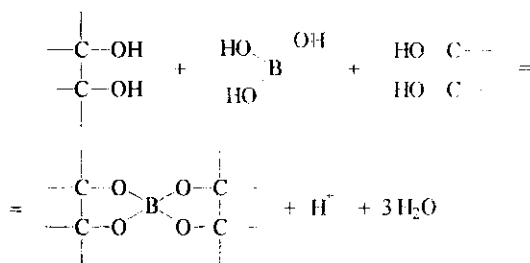


$B_3O_3(OH)_4^-$  birləşməsi tsiklik polimerdir.

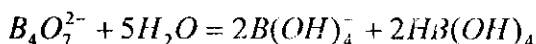


Borat turşusunun gücünü polioksobirləşmələrin (qliserin, mannit) əlavə edilməsilə artırmaq olar; bu zaman

ortoborat turşusunun tsiklik efiri-xelat əmələ gəlir:



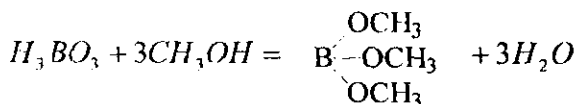
Hidratlaşmış boratlar, məsələn  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , kristalda polianionlar saxlayır.  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  anionu su ilə qarşılıqlı təsirdə olur:



Suda ancaq qələvi metalların boratları həll olur. Suda həll olmayan boratlar turşularda həll olur. Gümüş-borat  $\text{NH}_3$ -da həll olur.

**1. Alovun boyanması.** Borun uçucu birləşmələri ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  efirləri) qaz lampası alovunu yaşıl rəngə boyayır.

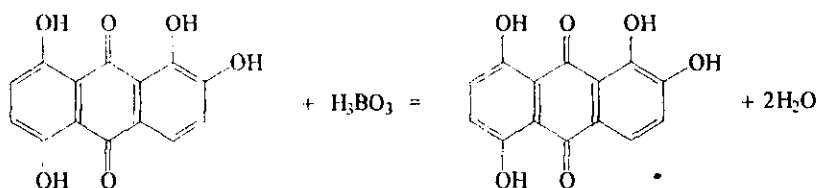
Boratların çoxu uçucu  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ayırmaqla qatı  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -də parçalanır. Reaksiya platin və ya nixrom məftildə aparılır. Borun təyin olunma sərhəddi 0,2-0,3 mq-q-dur. *Ba*, *Cu* və *Tl* duzları, həmçinin fosfatlar və molibdatlar təyinatına mane olur.  $\text{PO}_4^{3-}$  iştirakında  $(\text{BO})\text{PO}_3$  qeyri-uçucu birləşmə əmələ gəlir. Molibdatlar qeyri-uçucu 12-molibdoborat əmələ gətirir.  $\text{CaF}_2$  və  $\text{H}_2\text{SO}_4$  və ya  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  iştirakında boratlar asanuçucu bor triflüorid  $\text{BF}_3$  (qay. t.  $101^\circ\text{C}$ ) əmələ gətirir. Borun borat turşusunun etil və ya metil efirinə keçirilməsi borun təyini reaksiyasının seçiciliyini kifayət qədər artırmağa imkan verir. Quru natrium boratın qatı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  və etanolla (və ya metanol) qarşılıqlı təsirdən borat turşusunun etil efiri (borat turşusunun metil efiri) əmələ gəlir (ər.t.  $29^\circ\text{C}$ , qay.t.  $69^\circ\text{C}$ ):



Borun təyin olunma sərhəddi 7,6 mq-dır. Bütün anionlar iştirakında borat ionunu təyin etmək olar. Əgər tədqiq olunan məhlulda *Ba(II)* və ya *Cu(II)* iştirak edərsə borat ionu soda ekstraktında təyin edilir. Alovun yaşıl rəngə boyanması  $BO_2$  radikalının iştirakını göstərir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Farfor kasada borat ionları saxlayan 5-6 damcı məhlul buxarlandırılır. Quru qalıq 1-2 damcı (çox olmaz) qatı  $H_2SO_4$  ilə qarışdırılır, bir neçə damcı etanol və ya metanol əlavə edilir, şüşə çubuqla qarışdırılır və yandırılır. Alov kənarından yaşıl rəngə boyanır.

**2. Xinalizarin** qatı  $H_2SO_4$  iştirakında borat turşusu ilə göy rəngli birləşmə əmələ gətirir:

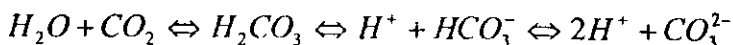


Boratın təyin olunma sərhəddi 0,06 mq-dır. Rəngli ionlar (*Fe(III)*, *Cu(I)*, *Ni(II)*, *Cr(III)* və s.), *Sb(III)* (belə ki, xinalizarinlə analogi birləşmə əmələ gətirir) və böyük miqdar *J* qonur rəngli  $J_2$  ayırmaqla təyinatə mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Farfor kasaya bərk borat və ya borat ionları saxlayan məhlulun buxarlanmasından alınan quru qalıq yerləşdirilir, 2-3 damcı xinalizarin məhlulu və 5-6 damcı qatı  $H_2SO_4$  əlavə edilir. Göy rənglənmə və ya göy çöküntü müşahidə olunur. Xinalizarinin qatı  $H_2SO_4$ -də məhlulu bənövşəyi rənglidir.

## Karbonat

Karbonat turşusu  $H_2CO_3$  ancaq sulu məhlulda mövcuddur. Normal şəraitdə (1 atm, 18°C) doymuş sulu məhlulda 0,04 M  $CO_2$  olur. Sulu məhlulda aşağıdakı tarazlıqlar mövcuddur:



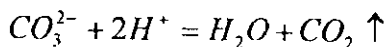
$H_2CO_3$  gücünü ( $pK_{a,1}=6,35$ ;  $pK_{a,2}=10,30$ ) qiymətləndirərkən nəzərə almaq lazımdır ki, məhlulda  $H^+$  ionunun qatılığı həll olmuş  $CO_2$ -nin ümumi miqdarından asılıdır.  $CO_2$ -nin böyük hissəsi zəif hidratlaşmışdır.

$$K = \frac{[CO_2]}{[H_2CO_3]} \approx 600$$

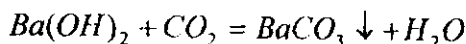
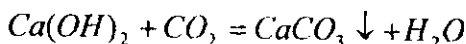
Bu hesablama ilə  $pK_{a,1}=3,70$ .

Ammonium karbonat, qələvi metalların karbonatları, qələvi və qələvi-torpaq metallarının hidrokarbonatları suda həll olur. Az həll olan  $Li_2CO_3$  müstəsnaıq təşkil edir. Suda həll olmayan karbonatlar asetat və mineral turşularda həll olur.

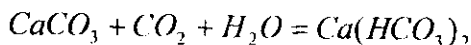
**Turşular**, həmçinin  $CH_3COOH$  karbonatları  $CO_2$  ayırmaqla parçalayır:



Karbon qazı  $Ca(OH)_2$  və  $Ba(OH)_2$ -in doymuş məhlulunu bulandırması ilə təyin edilir:



Çoxlu miqdar  $CO_2$ -nin buraxılması ilə çöküntü həll ola bilər:

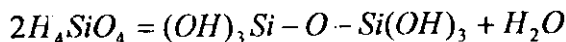


Məhlulun turşulaşdırılması zamanı  $SO_2$  ayıran  $SO_3^{2-}$  və  $S_2O_3^{2-}$  ionları  $CO_3^{2-}$  ionunun təyininə mane olur, hansı ki, əhəng və barium suyu ilə  $CaSO_3$ ,  $BaSO_3$  çöküntüləri əmələ gətirir. Ona görə də hidrogen-peroksidlə qızdırılma şəraitində  $SO_3^{2-}$  və  $S_2O_3^{2-}$  ionları  $SO_4^{2-}$  ionuna kimi əvvəlcədən oksidləşdirilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsinə 5-6 damcı  $Na_2CO_3$  məhlulu və 5-6 damcı 2 M  $HCl$  əlavə edilir. Sonluğunda kürəcik olan şüşə çubuqlu tıxacla sınaq şüşəsi bağlanır. Kürəcik əhəng və ya bar.t suyuna toxunmalıdır. Sınaq şüşəsinin qızdırılması zamanı bulanma müşahidə olunur.

## Silikat

Sərbəst silikat turşusu suda həll olmur, ancaq asanlıqla kolloid məhlul əmələ gətirir. Kolloid məhlulun parçalanmasından  $nSiO_2 \cdot mH_2O$  silikat turşusunun geli çökür,  $n$  və  $m$  çökmə şəraitindən asılıdır. Aşağıdakı turşular mövcuddur: metasilikat  $H_2SiO_3$ , bimetasilikat  $\cdot H_2Si_2O_5$  və ortosilikat  $H_4SiO_4$ . Məhlulda turşular əsasən  $H_2SiO_4$  şəklində mövcud olur. Polimer kondensləşmə nəticəsində polisilikat turşusu əmələ gələ bilər. Məsələn:



$H_4SiO_4$ -ün turşuluq sabitlərinin qiymətləri:  $pK_{a,1}=9,90$ ;  $pK_{a,2}=11,80$ .

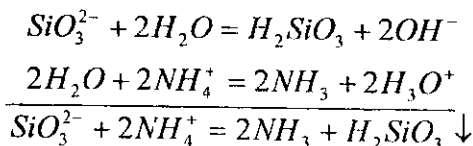
Suda ancaq qələvi metalların silikatları həll olur: Həll olmayan silikatlar turşularla işlənilməklə və ya  $Na_2CO_3$ -lə əridilməklə məhulda keçirilir.

**1. Durulaşdırılmış turşular** natrium silikat məhluluna yavaş-yavaş əlavə edildikdə ağ həlməşik çöküntü (gel) silikat turşusu  $nSiO_2 \cdot mH_2O$  ayrılır. Turşunun sürətlə əlavə edilməsilə

çöküntü ani alınmır. Silikat turşusunun tamamilə çökməsi üçün məhlul qatı  $HCl$ -la quru qalıq alınana kimi bir neçə dəfə buxarlandırılır. Silikat turşusu turşularla işləndikdə çökür. Bu şəkildə silikat ionunu bütün anionlar iştirakında təyin etmək olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 2-3 damcı silikat ionları saxlayan məhlula, damcılarla 2 M  $HCl$  əlavə edilir və qızdırılır. Ağ həlməşik çöküntü əmələ gəlir.

**2. Ammonium duzları** turşulara nisbətən silikat məhlulundan silikat turşusunu asan ayırır:



Bu reaksiya ilə bütün anionlar iştirakında silikat ionunu təyin etmək olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Silikat ionları saxlayan 4-5 damcı məhlula, 3 damcı  $NH_4Cl$  məhlulu əlavə edilir və qızdırılır. Ağ həlməşik çöküntü əmələ gəlir.

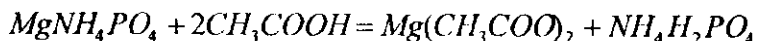
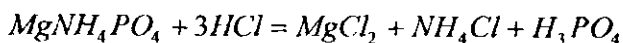
## Fosfat

Fosfat turşusu qatı məhlulda hidrogen rabitəsi ilə əlaqələnmiş tetraedrik  $PO_4$  qrupları saxlayır. 50%-dən aşağı qatılıqlı məhlulda fosfat ionları suya nisbətən öz aralarında daha davamlı hidrogen rabitəsi yaradır. Ortofosfat turşusu üçəsaslıdır:  $pK_{a,1}=2,15$ ;  $pK_{a,2}=7,21$ ;  $pK_{a,3}=12,33$ . Fosfat ionları bir sıra metal ionları ilə komplekslər əmələ gətirir, məsələn:  $FeHPO_4^+$ ,  $AlH_2PO_4^{2+}$  və s.

Ammonium və qələvi metalların duzları, həmçinin qələvi-torpaq metallarının dihidrofosfatları suda həll olur.  $Li_3PO_4$  az həll olur. Suda az həll olan fosfatlar  $HCl$  və

$CH_3COOH$ -da olur.  $FePO_4$ ,  $CrPO_4$ ,  $AlPO_4$  və  $BiPO_4$   $CH_3COOH$ -da həll olmur;  $BiPO_4$  0,5 M  $HNO_3$ -də həll olmur.

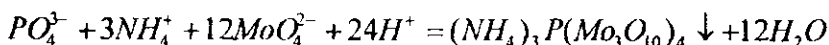
**1. Maqnezial qarışığı ( $MgCl_2$ ,  $NH_4Cl$  və  $NH_3$  saxlayan məhlul)** fosfat ionları ilə  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ -da həll olan,  $NH_3$ -də həll olmayan ağ kristallik  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  çöküntüsü əmələ gətirir:



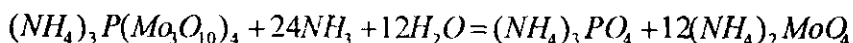
Arsenat ionu da oxşar çöküntü  $MgNH_4AsO_4$  verir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Fosfat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlula, 4-5 damcı maqnezial qarışığı əlavə edilir və qarışdırılır. Ağ kristallik çöküntü əmələ gəlir.

**2. Molibden mayesi ( $HNO_3$ -da  $(NH_4)_2MoO_4$  məhlulu)** fosfat ionları ilə sarı kristallik çöküntü ammonium 12-molibdofosfat çöküntüsü əmələ gətirir:



Çöküntü fosfat artığına, qələvidə və  $NH_3$ -də həll olur:



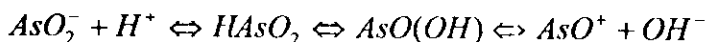
Fosfatın təyin olunma sərhəddi 0,5 mq-q-dır.  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ , böyük miqdar  $Cl^-$  təyinatına mane olur, belə ki, bu ionlar  $P(Mo_3O_{10})_4^{3-}$  ionlarını molibden göyünə kimi reduksiya edirlər. Fosfat ionlarının təyininə əvvəl reduksiyaedicilər qaynadılmaqda 6 M  $HNO_3$  ilə oksidləşdirilir. Reaksiyanın aparılması üçün molibden mayesinin artığı lazımdır. Bərk ammonium nitratın əlavə edilməsi fosfat ionlarının təyin olunma sərhəddini aşağı salır. Bu şəraitdə silikat ionu ammonium 12-molibdofosfatdan fərqli olaraq  $HNO_3$ -də həll olan sarı rəngli ammonium 12-molibdosilikat  $(NH_4)_4Si(Mo_3O_{10})_4$  əmələ gətirir. Arsenat ionu ancaq

qızdırılma zamanı sarı  $(NH_4)_3As(Mo_3O_{10})_4$  çöküntüsü əmələ gətirir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Fosfat ionları saxlayan 1-2 damcı məhlulda, 3-5 damcı molibden mayesi əlavə edilir və ehtiyatla qızdırılır. Sarı kristallik çöküntü əmələ gəlir.

### Arsenit və arsenat

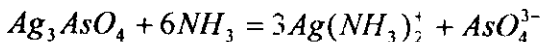
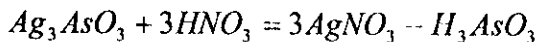
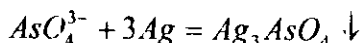
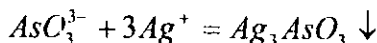
Arsenit turşusu zəif turşudur:  $pK_{a,1}=8,10$ ,  $pK_{a,2}=12,10$  və  $pK_{a,3}=13,40$ . O, həmçinin zəif əsasi xassə göstərir:  $pK_{b,1}=14,30$ ; sulu məhlulda olan tarazlıq aşağıdakı sxemlə verilə bilər:



Arsenat turşusu qüvvətli turşudur, nəinki arsenit:  $pK_{a,1}=2,19$ ;  $pK_{a,2}=6,94$ ;  $pK_{a,3}=11,50$ .

Ammonium və qələvi metalların arsenit və arsenatları suda həll olur. Suda həll olmayan duzlar turşularda həll olur.

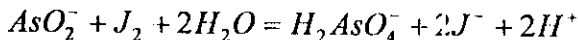
**1. Gümüş nitrat** neytral mühitdə arsenit ionları ilə sarı  $Ag_3AsO_3$ , arsenat ionları ilə isə qəhvəyi  $Ag_3AsO_4$  çöküntüsü əmələ gətirir. Hər iki çöküntü  $HNO_3$  və  $NH_3$ -də həll olur:



Arsenitin təyin olunma sərhəddi 0,15 mkq-dır. Arsenatın təyin olunma sərhəddi 2 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Arsenit (arsenat) ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulda, 2-3 damcı  $AgNO_3$  məhlulu əlavə edilir. Sarı (qəhvəyi) çöküntü əmələ gəlir.

**2. Yod məhlulu** neytral və zəif qələvi mühitdə  $AsO_3^{3-}$  ionunu  $AsO_4^{3-}$  ionuna kimi oksidləşdirir:



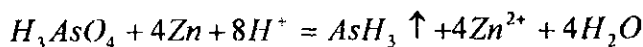
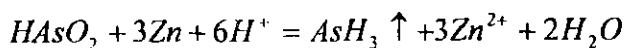


Tarazlığın sağa yerdəyişməsi üçün məhlulda  $\text{NaHCO}_3$  əlavə edilir, yodun qonur rəngi itir. Arsenitin təyin olunma sərhəddi 5 mkq-dır. Turş mühitdə  $\text{KJ}$  arsenat ionlarını  $\text{J}_2$ -a kimi oksidləşdirir, yəni əks reaksiya gedir. Bir neçə damcı nişasta əlavə etmək olar; göy rənglənmə meydana çıxır və ya  $\text{J}_2$  üzvi həlledicilərlə – benzolla,  $\text{CHCl}_3$  və ya  $\text{CCl}_4$ -lə ekstraksiya olunur. Üzvi həlledici təbəqəsi bənövşəyi-çəhrayı rəngə boyanır.  $\text{AsO}_4^{3-}$  ionunun təyininə  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  və  $\text{NO}_2^-$  mane olur.

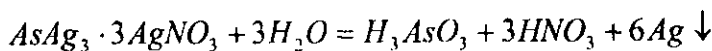
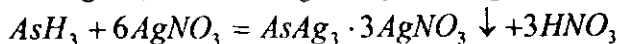
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Arsenit ionu saxlayan məhlulun 2-3 damcısına, bir neçə  $\text{NaHCO}_3$  kristalları və yod məhlulu damcıları əlavə edilir. Yodun qonur rəngi itir.

Arsenat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulda, 1-2 damcı qatı  $\text{HCl}$ , 2-3 damcı  $\text{KJ}$ , bir neçə damcı nişasta əlavə edilir. Göy rəngin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Nişasta ilə birlikdə bir neçə damcı benzol,  $\text{CHCl}_3$  və ya  $\text{CCl}_4$  əlavə edilir və qarışdırılır. Üzvi həlledici təbəqəsi bənövşəyi-çəhrayı rəngə boyanır.

**3. Arsenit və arsenat ionlarının  $\text{AsH}_3$ -ə kimi reduksiyası** metallik  $\text{Mg}$  və ya  $\text{Zn}$ -in 2 M  $\text{HCl}$  və ya 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -da məhlulunda aparılır:



$\text{AsH}_3$ -in təyininə  $\text{AgNO}_3$ -la rəngli birləşmənin əmələ gəlməsilə də aparmaq olar. Əvvəlcə sarı rəngli  $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$  çöküntüsü əmələ gəlir, hansı ki,  $\text{Ag}$ -ə keçməklə qaralır.

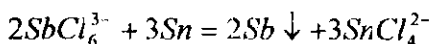


Arsenin təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır.

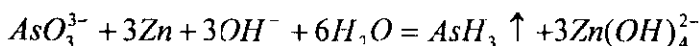
$\text{AgNO}_3$  əvəzinə  $\text{HgBr}_2$  və ya  $\text{HgCl}_2$  istifadə etmək olar.  $\text{HgBr}_2$ -lə sarı rəngli  $\text{AsH}(\text{HgBr})_2$ , qəhvəyi rəngli  $\text{AsH}(\text{HgBr})_3$ , qara rəngli  $\text{As}_2\text{Hg}_3$  əmələ gəlir.  $\text{HgCl}_2$  ilə xlormerkürarsinlər

$AsH_2$ ,  $AsH(HgCl_2)$ ,  $As(HgCl)_3$  əmələ gəlir.

Arsenin təyininə  $Sb$  ( $AsH_3$ -ə oxşar, qazsəkilli  $SbH_3$  əmələ gəlir), sulfid ionu ( $AgNO_3$ ,  $HgBr_2$  və  $HgCl_2$  ilə qara rəngli çöküntü verən  $H_2S$  əmələ gəlir) mane olur.  $Sb(III)$  iştirakında reduksiya üçün  $Mg$  və ya  $Zn$  əvəzinə  $Sn$  tətbiq edilir. Bu zaman  $Sb(III)$   $SbH_3$ -ə yox,  $Sb$ -a kimi reduksiya olunur:

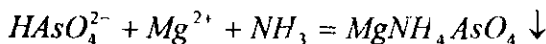


Arseni qələvi mühitdə metallik  $Al$  və ya  $Zn$  ilə də reduksiya etmək olar. Qələvi mühitdə  $AsH_3$ -ə kimi ancaq  $AsO_3^{3-}$  reduksiya olunur.



*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Arsenit və ya arsenat ionları saxlayan 3-4 damcı məhlulə, 2-3 kəşik xırdalanmış  $Zn$ , bir neçə damcı 4 M  $HCl$  əlavə edilir. Sınaq şüşəsi  $AgNO_3$  məhlulu ilə isladılmış filtr kağızı ilə örtülür. 1-3 dəq. sonra kağızda əvvəlcə sarı, sonra qara ləkə meydana çıxır.

**4. Maqnezial qarışığı** ( $MgCl_2$ ,  $NH_4Cl$  və  $NH_3$  saxlayan məhlul) arsenat ionu ilə ağ rəngli kristallik  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  çöküntü əmələ gətirir, hansı ki,  $HCl$  və  $CH_3COOH$ -da həll olur, ancaq  $NH_3$ -də həll olmur:

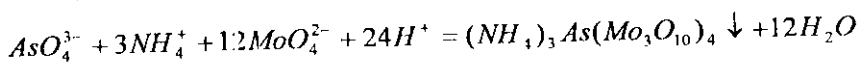


Fosfat ionları maqnezial qarışıqla analogi reaksiyaya girir. Arsenit ionları maqnezial qarışıqda çökmür.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Arsenat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulə, 2-3 damcı maqnezial qarışıq əlavə edilir. Ağ kristallik çöküntü əmələ gəlir.

**5. Molibden mayesi** ( $(NH_4)_2MoO_4$ -ün  $HNO_3$ -də məhlulu) arsenat ionları ilə ammonium 12-molibdoarsenat  $(NH_4)_2As(Mo_3O_{10})_4$  sarı kristallik çöküntü əmələ gətirir. Çöküntü qələvilərdə,  $NH_3$  və arsenatın artığında həll olur,

ancaq  $HNO_3$ -də həll olmur.



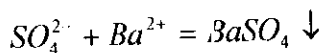
Arsenatın təyin olunma sərhəddi 10 mqq-dır. Təyin olunma sərhəddi bərk  $NH_4NO_3$ -in əlavə edilməsilə aşağı düşür. Molibden mayesinin artığını əlavə etmək və məhlulu qızdırmaq lazımdır. Reduksiyaedici:lər  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  və  $S^{2-}$  təyinatə mane olur. Bu şəraitdə fosfat ionu sarı  $(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4$  çöküntüsü əmələ gətirir. Silikat ionu  $HNO_3$ -də həll olan sarı rəngli ammonium 12-molibdosilikat  $(NH_4)_3Si(Mo_3O_{10})_4$  əmələ gətirir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Arsenat ionu saxlayan 1-2 damcı məhlula, 5-10 damcı molibden mayesi, bir neçə  $NH_4NO_3$  kristalları əlavə edilir və qızdırılır. Sarı kristallik çöküntü əmələ gəlir.

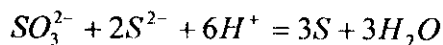
## Sulfat

Sulu məhlulda  $H_2SO_4$ -un dissosiasiyası birinci mərhələdə praktiki olaraq tam gedir;  $pK_{a,2}=1,92$ . Sulfatların və hidrosulfatların çoxu suda yaxşı həll olur, ancaq hidrosulfatlar sulfatlardan yaxşı həll olur. Az həll olan sulfatları  $Pb(II)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ca(II)$ ,  $Ag(I)$ ,  $Hg(I)$  ionları əmələ gətirir.

1. **Barium xlorid** sulfat ionları ilə praktiki olaraq turşularda həll olmayan ağ kristallik  $BaSO_4$  çöküntüsü əmələ gətirir:



Təyinatə  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$  və  $SO_3^{2-}$  anionları qarışığı mane olur.  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  və  $S^{2-}$  qarışığı saxlayan məhlulun turşulaşdırılması zamanı turşularda həll olmayan ağ kükürd çöküntüsü alınır:



Anionlar qarışığının analizi zamanı  $SO_4^{2-}$ , tədqiq olunan məhlulə stronsium-nitrat məhlulu ilə təsir etdikdə alınan çöküntüdə təyin edilir. Barium-sulfat EDTA-da həll olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sulfat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlul, bir neçə damcı 2 M  $HCl$ -lə turşulaşdırılır, 1-2 damcı  $BaCl_2$  məhlulu əlavə edilir. Ağ çöküntü əmələ gəlir.

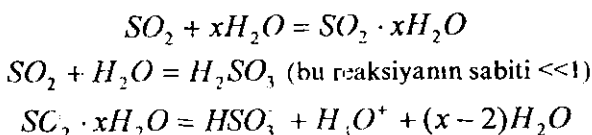
**2.  $KMnO_4$  iştirakında barium xlorid  $SO_4^{2-}$  ionları ilə açıq-qırmızı və ya açıq-qırmızı-bənövşəyi rəngli izomorf kristallar ( $BaSO_4$  və  $KMnO_4$ ) əmələ gətirir.** Məhlulə çöküntülərlə birlikdə reduksiyaediciyərin –  $H_2O_2$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $NH_2OH$  əlavə edilməsi ilə çöküntü rəngli qalır. Əgər çöküntülü məhlulə 3-5 damcı efir əlavə edilərsə, çöküntü fazaların bölgü sərhəddində flotasiya olunur. Sulfatın təyin olunma sərhəddi 50 mkq-dır.

Reaksiya  $SO_4^{2-}$  üçün spesifik deyildir, belə ki,  $KMnO_4$  bütün kükürd saxlayan anionları ( $S^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  və s.)  $SO_4^{2-}$  ionuna kimi oksidləşdirə bilər.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 2 M  $HCl$  ilə turşulaşdırılmış, sulfat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulə, bərabər həcmdə 0,002 M  $KMnO_4$  və 2-3 damcı  $BaCl_2$  məhlulu əlavə edilir. Çöküntülü məhlul qızdırılır, sentrafuqalaşdırılır və bir neçə damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə edilir. Məhlul rəngsizləşir, çöküntü isə açıq-qırmızı və ya açıq-qırmızı-bənövşəyi rəngli qalır.

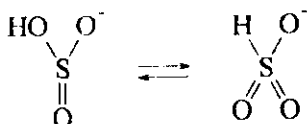
## Sulfit

$SO_2$ -in sulu məhlulu turşu xassəsi göstərir ( $pK_{a,1}=1,89$ ;  $pK_{a,2}=7,17$ ).  $H_2SO_3$  molekulları məhlulda az miqdarda mövcuddur. Suda həll olma zamanı aşağıdakı tarazlıq mümkündür:



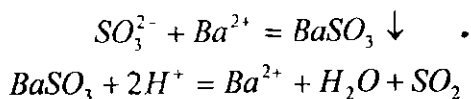
Məhlulun qaynadılması zamanı  $SO_2$  tam kənarlaşdırıla bilər. Soyudulma zamanı  $SO_2 \cdot 7H_2O$  kristalhidrat çöküntüsü alınır. Sulfitlərin çoxu suda həll olmur, ancaq  $HCl$ -da həll olur. Suda ancaq ammonium və qələvi metalların sulfitləri və hidrosulfitləri həll olur.

Hidrosulfitlər məhlulda 2 tautomer formada mövcuddur:



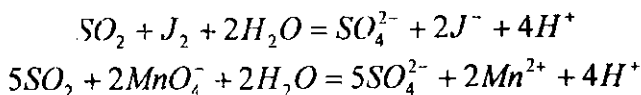
Sulu məhlulda  $SO_3^{2-}$  yavaş-yavaş  $SO_4^{2-}$  ionuna oksidləşir.

**1. Barium xlorid** sulfid ionları ilə turşularda həll olan ağ çöküntü  $BaSO_3$  əmələ gətirir:



*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sulfid ionları saxlayan 2-3 damcı məhlula 2-3 damcı  $BaCl_2$  əlavə edilir. Ağ çöküntü əmələ gəlir.

**2. Mineral turşular** suda həll olan və həll olmayan sulfitləri  $SO_2$  ayırmaqla parçalayır,  $SO_2$  reduksiyaedici olduğundan  $J_2$  və  $KMnO_4$  məhlulunu rəngsizləşdirir.



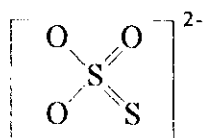
$SO_3^{2-}$  təyininə  $S_2O_3^{2-}$  və  $S^{2-}$  mane olur: turşulardırılma zamanı  $S_2O_3^{2-}$  ionu  $SO_2$ ;  $S^{2-}$  ionu isə  $H_2S$  əmələ gətirir, hansı

ki,  $J_2$  və  $KMnO_4$  məhlulunu rəngsizləşdirir. Anionlar qarışığının analizi zamanı tədqiq olunan məhlula stronsium nitratla təsir etməklə alınan çöküntüdə  $SO_3^{2-}$  təyin edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sulfid ionları saxlayan 2-3 damcı məhlula, 2-3 damcı 1 M  $H_2SO_4$  və 1-2 damcı duru  $KMnO_4$  məhlulu əlavə edilir. Qızdırıldıqdan sonra  $KMnO_4$  məhlulu rəngsizləşir.  $KMnO_4$  əvəzinə bir neçə damcı nişasta əlavə edilmiş  $J_2$  məhlulundan istifadə etmək olar. Göy rənglənmənin itməsi müşahidə olunur.

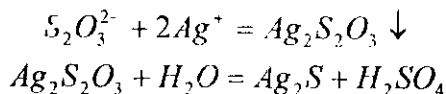
### Tiosulfat

Tiosulfat turşusu  $H_2S_2O_3$  sulu məhlulda davamlı deyil və  $SO_2$  və  $S$  ayırmaqla parçalanır. O, birinci mərhələdə tamamilə dissosiasiya edir,  $pK_{a,2}=1,70$ .  $S_2O_3^{2-}$  ionunun quruluş formulu belə verilə bilər:



Qələvi metalların,  $Sr$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mn$  və  $Fe(II)$  duzları yaxşı həll olur. Az həll olan  $Ag(I)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Bi(III)$  tiosulfatları sulfidlər əmələ gətirməklə su ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

**1. Gümüş nitrat** tiosulfat ionları ilə yavaş-yavaş  $Ag_2S$ -ə keçən ağ çöküntü  $AgS_2O_3$  əmələ gətirir; çöküntü tez saralır, qonurlaşır və qara qalır (proses qızdırılma nəticəsində sürətlənir):



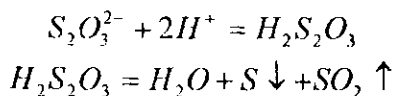
Qara  $Ag_2S$  çöküntüsü qızdırılma zamanı duru  $HNO_3$ -da həll olur:



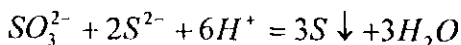
$S_2O_3^{2-}$  ionlarının böyük qatılığında  $AgS_2O_3^-$ ,  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  və  $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$  kompleks anionları əmələ gələ bilər. Onlarla tarazlıqda həmçinin iki və çoxnüvəli komplekslər, məsələn,  $Ag_2(S_2O_3)_3^{4-}$ ,  $Ag_6(S_2O_3)_8^{10-}$  ola bilər. Buna görə də  $AgNO_3$ -ün artığını götürmək lazımdır.  $S_2O_3^{2-}$  ionunun təyininə  $S^{2-}$  mane olur, belə ki, o qara  $Ag_2S$  çöküntüsü əmələ gətirir. Anionlar qarışığının analizi zamanı  $S_2O_3^{2-}$  ionunun təyini, asetat turşusu mühitində qurğuşun və ya neytral mühitdə kadmiumla  $S^{2-}$  çökdürüldükdən sonra həyata keçirilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tiosulfat ionu saxlayan 2-3 damcı məhlulda, 3-5 damcı  $AgNO_3$  məhlulu əlavə edilir, qızdırılır və qarışdırılır. Alınan ağ çöküntü saralır, qonurlaşır və qara qalır.

**2. Turşular** tiosulfat turşusu ayırmaqla tiosulfatları parçalayır. Tiosulfat turşusu isə  $SO_2$  və  $S$ -ə parçalanır.

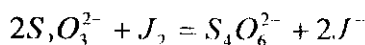


Məhlulda kükürdün ağ bulantısı müşahidə olunur. Bu reaksiya ilə bütün anionlar iştirakında  $S_2O_3^{2-}$  ionunu təyin etmək olar.  $SO_3^{2-}$  və  $S^{2-}$  eyni vaxtda iştirak etməməlidir, belə ki, turşulaşdırma zamanı reaksiya gedir.

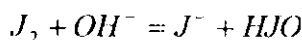


*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tiosulfat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulda 2-3 damcı 2 M  $HCl$  əlavə edilir. Kükürdün ayrılması hesabına məhlul bulanır.

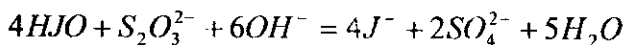
**3. Yod məhlulu** turş, neytral və zəif qələvi ( $pH < 8$ ) mühitdə  $S_2O_3^{2-}$  ionunu tetrasyonat ionuna oksidləşdirir.



Qələvi məhlulunda (pH 8-9)  $J_2$  disproporsionlaşır:



sonra

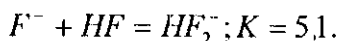
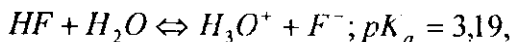


$S_2O_3^{2-}$  ionunun təyininə  $SO_3^{2-}$  və  $S^{2-}$  mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 2-3 damcı yod məhluluna 1 damcı nişasta, 3-5 damcı tiosulfat ionlar saxlayan məhlul əlavə edilir. Göy məhlul rəngsizləşir.

## Flüorid

*HF* durulaşdırılmış sulu məhlulda turşu xassəsi göstərir. Sulu məhlulda aşağıdakı tarazlıq müəyyən olunur:



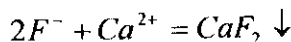
*H* atomu mərkəzdə olmaqla  $HF_2^-$  anionu xətti quruluşa malikdir. 5-15 M məhlulda  $H_3O^+$ ,  $HF_2^-$  və daha mürəkkəb  $H_2F_3^-$ ,  $H_3F_4^-$  anionlarının əmələ gəlməsilə dissosiasiya gedir, buna görə də *HF* güclü turşu olur. Bu anionlar maye hidrogen flüoriddə çox davamlıdır. Maye *HF* çox güclü turşudur.

Ammonium, gümüş və qələvi metalların flüoridləri suda həll olur. Qurğuşun, mis, sink və qələvi torpaq metallarının flüoridləri praktiki olaraq suda həll olmur.

Flüorid ionu davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir, məsələn:  $AlF_6^{3-}$ ,  $FeF_6^{3-}$ ,  $ZrF_6^{2-}$  və s.



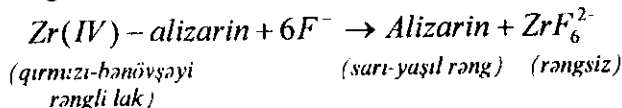
1. **Kalsium xlorid  $CaCl_2$**  flüorid ionları ilə mineral turşularda çətin həll olan, asetat turşusunda həll olmayan ağ  $CaF_2$  çöküntüsü əmələ gətirir.



Flüoridin təyin olunma sərhəddi 40 mkq-dır.  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  təyinatə mane olur; onlar  $CaCl_2$  ilə neytral və ya zəif qələvi mühitdə turşularda, həmçinin  $CH_3COOH$ -da həll olan çöküntülər verir.  $Al(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $B(III)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Si(IV)$  ionları iştirakında flüorid komplekslərinin əmələ gəlməsi hesabına  $CaF_2$ -in həll olması kifayət qədər artır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Flüorid ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulda, 3-4 damcı  $CaCl_2$  məhlulu əlavə edilir. Ağ çöküntü əmələ gəlir.

2. **Sirkonium-alizarin lakı** xlorid turşusu mühitində flüorid ionları artığının təsirindən parçalanır. Reaksiyanı sxematik belə göstərmək olar:



Flüoridin təyin olunma sərhəddi 20 mkq-dır. Təyinatə  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  ionlarının böyük miqdarı mane olur, onlar sirkonium-alizarin lakını parçalayır.  $PO_4^{3-}$  və  $C_2O_4^{2-}$  iştirakında əvvəlcədən  $F^-$  qələvi və ya neytral məhlulda kalsium fosfat və kalsium oksalatla birlikdə  $CaF_2$  şəklində çökdürülür. Çöküntü qızdırılır, duru turşu ilə işlənir, həll olmayan qalıqda  $F^-$  təyin edilir.  $SO_4^{2-}$  iştirakında xlorid turşulu benzidin məhlulu əlavə edilir və sonra sirkonium-alizarin lakı ilə reaksiya aparılır. Sirkonium-alizarin lakı  $HCl$  iştirakında kalsium flüoriddə parçalanır, lakın qırmızı-bənövşəyi rəngi itir. 200-dəfə artıq miqdar  $BaSO_4$  iştirakında 10 mkq  $CaF_2$  təyin etmək olar.

Sirkonium-alizarin lakı amil spirtində həll olur. Bu

məhlulu flüoridin sulu məhlulu ilə birlikdə çalxaladıqda üzvi həlledici təbəqəsi yaşıl rəngə boyanır.

Alizarinin əvəzinə xinalizarin, purpurin, ksilenol-narınçı, erioxromsianin də götürülə bilər.

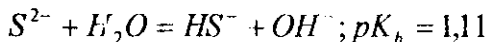
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Alizarin məhlulu damcısına sirkonium(IV) ionları saxlayan məhlulun damcıları əlavə edilir və qarışdırılır. Qırmızı-bənövşəyi çöküntü əmələ gəlir. Çöküntülü məhlula flüorid ionları saxlayan 5-6 damcı məhlul əlavə edilir. Qırmızı-bənövşəyi rəng itir, məhlul yaşıl-sarı rəngə boyanır.

2) Kağızın kənarına sirkonium-alizarin lakı hopdurulur, qurudulur, 50%-li  $CH_3COOH$  məhlulu damcıları ilə ısladılır və quru ləkəyə flüorid ionları saxlayan neytral məhlulun damcıları əlavə edilir. Kağızda sarı ləkə meydana çıxır. O xüsusən kağızın əks tərəfində yaxşı müşahidə olunur. Əgər flüorid azdırsa, reaksiyanı sürətləndirmək üçün kağızı isti suda saxlamaq lazımdır.

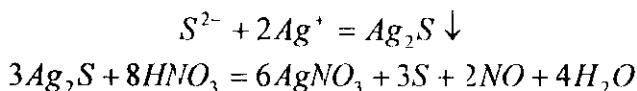
## 2.4.2. İKİNCİ QRUP ANİONLARI

### Sulfid

Hidrogen-sulfidin doymuş sulu məhlulu 0,1 M  $H_2S$  (1 atm, 18°C) saxlayır.  $H_2S$ -in turşuluq sabiti:  $pK_{a,1}=7,00$ ;  $pK_{a,2}=12,89$ . Ammonium, *Mg, Ca, Sr, Ba* və qələvi metalların sulfidləri suda həll olur. Sulfid ionu güclü əsasdır:



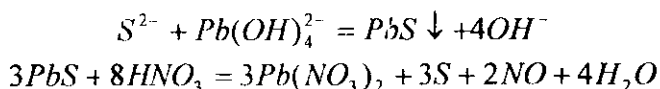
**1. Gümüş nitrat** sulfid ionları ilə  $NH_3$ ,  $Na_2S_2O_3$  və  $KCN$ -də həll olmayan, ancaq qızdırılma zamanı 2 M  $HNO_3$ -də həll olan qara  $Ag_2S$  çöküntüsü əmələ gətirir:



Bütün anionlar iştirakında qara  $Ag_2S$  çöküntüsünün əmələ gəlməsi ilə  $S^{2-}$  ionunu təyin etmək olar.

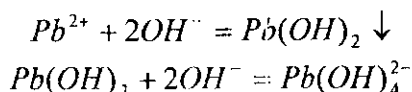
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sulfid ionları saxlayan 1-2 damcı məhlulə, 1-2 damcı  $AgNO_3$  məhlulu əlavə edilir. Qara çöküntü əmələ gəlir.

**2.  $Pb(OH)_4^{2-}$  hidrosikompleksi** sulfid ionları ilə qızdırılma zamanı 2 M  $HNO_3$ -də həll olan qara  $PbS$  çöküntüsü əmələ gətirir:



Sulfidin təyin olunma sərhəddi 1,8 mkq-dır.

$Pb(OH)_4^{2-}$  məhlulu qurğuşun duzu məhluluna  $NaOH$ -in artığı ilə təsir edilməklə alınır:



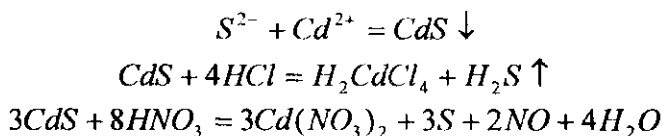
Bütün anionlar iştirakında qara  $PbS$  çöküntüsünün əmələ gəlməsi ilə  $S^{2-}$  ionunu təyin etmək olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Filtr kağızına  $Pb(OH)_4^{2-}$  məhlulu damcıları və  $S^{2-}$  saxlayan məhlul damcıları əlavə edilir. Qara və ya tünd-qonur ləkə alınır.

**3. Durulaşdırılmış turşular ( $H_2SO_4$  və ya  $HCl$ )** suda həll olan və az həll olan sulfidləri  $H_2S$  ayırmaqla parçalayır.  $H_2S$  xarakterik lax yumurta iyinə və ya qurğuşun asetat və ya qurğuşun hidrosokompleks məhlulu ilə isladılmış filtr kağızını qaraltmasına görə təyin etmək olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Qaz kamerasına sulfid ionları saxlayan məhlulun bir neçə damcısı və ya az miqdar bərk sulfid və bir neçə damcı 2 M  $HCl$  və ya 1 M  $H_2SO_4$  əlavə edilir. Kamera qurğuşun asetat və ya qurğuşun hidrosokomplekslə isladılmış filtr kağızı ilə təchiz edilmiş şüşə ilə örtülür. Kağız qaralır.

**4. Kadmiyum duzları** sulfid ionları ilə qatı  $HCl$  və ya duru  $HNO_3$ -da həll olan sarı rəngli  $CdS$  çöküntüsü əmələ gətirir:

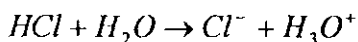


Sulfid ionunu bütün anionlar iştirakında təyin etmək olar.  $S^{2-}$  ionunun  $CdS$  şəklində çökdürülməsindən  $S^{2-}$  ionunun digər kükürdsaxlayan anionlardan ayrılması üçün istifadə edilir.  $S^{2-}$  ionunun çökməsi üçün az həll olan kadmiyum duzundan –  $CdCO_3$  istifadə etmək əlverişlidir, bu zaman  $SO_3^{2-}$  məhlulda qalır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sulfid ionları saxlayan 1-2 damcı məhlula, 1-2 damcı  $CdSO_4$ ,  $CdCl_2$  məhlulu və ya az miqdar  $CdCO_3$  əlavə edilir. Sarı çöküntü əmələ gəlir.  $CdCO_3$ -dan istifadə etdikdə ağ  $CdCO_3$  çöküntüsü yavaş-yavaş saralır.

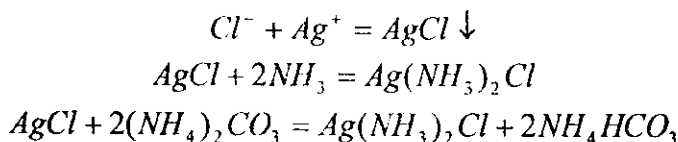
## Xlorid

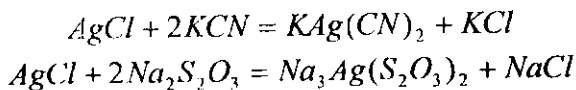
Sulu məhlulda  $HCl$  xlorid ionları və hidratlaşmış proton əmələ gətirməklə tam dissosiasiya edir:



Xloridlərin çoxu suda yaxşı həll olur. Stibium, vismut, qalay xloridləri,  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $Cu_2Cl_2$  az həll olur.

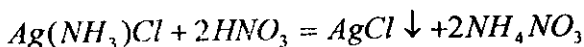
**1. Gümüş nitrat** xlorid ionları ilə  $HNO_3$ -də həll olmayan, ancaq  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $KCN$  və  $Na_2S_2O_3$ -də həll olan ağ kəsmikvari  $AgCl$  çöküntüsü əmələ gətirir:



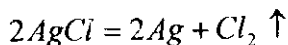


Xloridin təyin olunma sərhəddi 10 mkq-dır.

$Ag(NH_3)_2Cl$  saxlayan məhlulun  $HNO_3$  ilə turşulaşdırılması zamanı yenidən  $AgCl$  çökür.



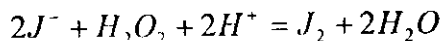
$AgCl$  çöküntüsü gümüş ayırmaqla tündləşir:



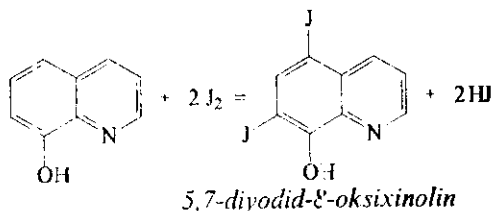
Həmçinin gümüş nitrat  $SCN^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  və  $JO_3^-$  ionları ilə az həll olan  $AgSCN$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$  və  $AgJO_3$  çöküntüləri əmələ gətirir.  $AgJO_3$  çöküntüsü  $AgCl$  həll olan reagentlərdə həll olur.  $AgCl$ -dən fərqli olaraq  $AgJO_3$  çöküntüsü  $HNO_3$  və  $H_2SO_4(1:4)$ -də həll olur.  $AgCl$ -dən fərqli olaraq  $AgSCN$ ,  $AgBr$  və  $AgJ$  ammonium karbonat məhlulunda həll olmur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Xlorid ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulə, 2-3 damcı  $AgNO_3$  məhlulu əlavə edilir. Ağ kəsmikvari çöküntü əmələ gəlir.

$Br^-$ ,  $J^-$  və  $SCN^-$  ionlarının yüksək miqdarı iştirakında  $Cl^-$  ionunun təyini metodikası təklif edilmişdir. Asetat turşusu məhlulunda  $Br^-$  və  $J^-$   $H_2O_2$  ilə oksidləşir:



Əgər məhlulda 8-oksixinolin iştirak edərsə, o bromlaşır və ya yodlaşır:



Turş məhlulda halogenləşmiş 8-oksixinolin  $AgNO_3$  ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Tiosianat ionu  $H_2O_2$  ilə  $SO_4^{2-}$  və ya  $(CNS)_2$  kimi oksidləşir və təyinatə mane olmur. Bu metodika ilə  $Cl$  ionunun təyini spesifik hesab edilə bilər. Xloridin təyin olunma sərhəddi 40 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsinə analiz olunan məhlul damcıları, 8-oksixinolin  $CH_3COOH$ -da (1:4) 2%-li məhlulu damcıları,  $H_2O_2$ -in 2 M  $CH_3COOH$ -da 4%-li məhlulu damcıları və 2 M  $HNO_3$  damcıları əlavə edilir. Bir neçə dəq. qızdırılır. Sonra  $AgNO_3$  məhlulu damcılarla əlavə edilir. Çöküntü və ya  $AgCl$  bulantısı müşahidə olunur.

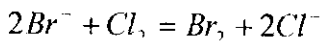
## Bromid

$HCl$  kimi hidrogen bromid turşusu da məhlulda güclü turşudur.  $AgBr$ ,  $Hg_2Br_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $PbBr_2$  və  $CuBr$  az həll olur.

**1. Gümüş nitrat** bromid ionu ilə  $HNO_3$ -da həll olmayan,  $NH_3$ -da az həll olan,  $(NH_4)_2CO_3$ -da praktiki həll olmayan,  $KCN$  və  $Na_2S_2O_3$ -da yaxşı həll olan zəif-sarı  $AgBr$  çöküntüsü əmələ gətirir. Bromidin təyin olunma sərhəddi 5 mkq-dır.

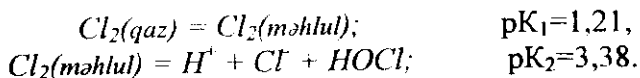
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Bromid ionu saxlayan 2-3 damcı məhlula, 2-3 damcı  $AgNO_3$  məhlulu əlavə edilir. Zəif-sarı çöküntü əmələ gəlir. Çöküntünün rəngi hissəciklərin ölçüsündən asılıdır. Həmişə ağ çöküntülü məhlul alınır.

**2. Xlorlu su** ( $Cl_2$ -un suda məhlulu)  $Br^-$  ionunu  $Br_2$ -a kimi oksidləşdirir:

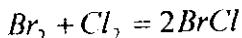


Sərbəst  $Br_2$  ayrılması hesabına məhlul qonurlaşır. Üzvi həlledicilər –  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  narıncı rəngli məhlul əmələ gətirməklə  $Br_2$ -u ekstraksiya edirlər. Bromidin təyin olunma sərhəddi 50 mkq-dır.

Xlorun doymuş sulu məhlulu (1 atm., 25°C) 0,091 M  $Cl_2$  saxlayır. Məhlulda aşağıdakı tarazlıqlar müəyyən olunur:



Beləliklə, xlorlu suda  $Cl_2$ -un tarazlıq qatılığı 0,061 M-a,  $HOCl$  isə 0,030 M-a bərabərdir. Buna görə də nəzərə almaq lazımdır ki,  $Br^-$  sərbəst xlorla oksidləşir. Xlorlu suyun artığında məhlulun qonur rəngi itir, belə ki,  $Br_2$   $BrCl$ -a kimi oksidləşir:

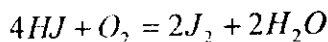


$Br^-$  ionunun təyininə güclü reduksiyaedicilər— $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$  mane olur. Anionlar qarışığının analizi zamanı  $Br^-$ , tədqiq olunan məhlula  $AgNO_3$ -la təsirdən alınan çöküntüdə təyin edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Bromid ionları saxlayan 1-2 damcı məhlula, 2-3 damcı 1 M  $H_2SO_4$  və 1-2 damcı xlorlu su əlavə edilir; məhlul qonurlaşır. Bir neçə damcı  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  əlavə edilir və çalxalanır. Üzvi həlledici təbəqəsi narıncı rəngə boyanır.

## Yodid

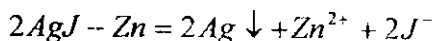
Sulu məhlulda yodid turşusu tamamilə dissosiasiya edir. Yodid turşusu adi temperaturda havanın oksigeni ilə oksidləşir, işıq bu prosesi sürətləndirir:



$AgJ$ ,  $PbJ_2$ ,  $Hg_2J_2$ ,  $HgJ_2$ ,  $Cu_2J_2$ ,  $BiJ_3$  suda az həll olan duzlardır.

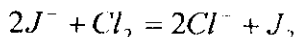
**1. Gümüş nitrat** yodid ionları ilə  $HNO_3$ ,  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ -da həll olmayan, ancaq  $KCN$  və  $Na_2S_2O_3$ -da yaxşı həll olan sarı  $AgJ$  çöküntüsü əmələ gətirir. Yodun təyin olunma sərhəddi 1 mkq-dır.

$AgBr$  kimi, gümüş yodid 1 M  $H_2SO_4$  iştirakında sinklə qarşılıqlı təsirdə olur:



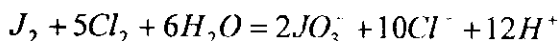
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Yodid ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulə, 2-3 damcı  $AgNO_3$  məhlulu əlavə edilir. Sarı çöküntü əmələ gəlir.

**2. Xlorlu su  $J^-$  ionunu  $J_2$ -a kimi oksidləşdirir.** Bu zaman məhlul qonurlaşır, nişastanın əlavə edilməsi zamanı isə göy rəngdə olur. Üzvi həlledicilər ( $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ) yodu bənövşəyi-çəhrayı rəngə boyamaqla ekstraksiya edir.



Yodidin təyin olunma sərhəddi 40 mkq-dır.

Xlorlu suyun sonrakı əlavə edilməsilə rəng itir, belə ki,  $J_2$  yodat ionuna kimi oksidləşir.



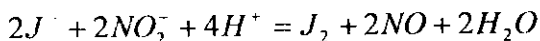
$Br^-$  və  $J^-$  birlikdə iştirak etdikdə onları təyin etmək mümkündür.  $Br^-$  və  $J^-$  saxlayan məhlulə yavaş-yavaş xlorlu su əlavə etdikdə üzvi həlledici təbəqəsi əvvəlcə bənövşəyi-çəhrayı rəngə ( $J_2$ ) boyanır, sonra rəngsizləşir və nəhayət narıncı rəng ( $Br_2$ ) əmələ gəlir.

$J^-$  ionunun təyininə güclü reduksiyaedicilər— $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$  mane olur. Anionlar qarışığının analizi zamanı  $J^-$  ionu tədqiq olunan məhlulə  $AgNO_3$  ilə təsir etdikdə alınan çöküntüdə təyin edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Yodid ionları saxlayan 1-2 damcı məhlulə, 2-3 damcı 1M  $H_2SO_4$ , 1-2 damcı xlorlu su və 1-2 damcı nişasta məhlulu əlavə edilir. Göy rənglənmə əmələ gəlir. Nişasta əvəzinə bir neçə damcı  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  və ya  $C_6H_6$  əlavə edilir və çalxalanılır. Üzvi həlledici təbəqəsi bənövşəyi – çəhrayı rəngə boyanır.

**3. Kalium (natrium) nitrit sulfat, xlorid və ya asetat turşusu mühitində  $J^-$  ionunu  $J_2$ -a qədər oksidləşdirir.**





Bu şəraitdə  $Br^-$  nitritlə oksidləşmir.  $J^-$  ionunun təyininə  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$  ionları mane olur.

Reaksiyanı damcı metodu ilə sınaq şüşəsində və şüşə lövhədə aparmaq olar.  $J^-$ -ionunu  $J_2$ -a qədər nitrat turşusu ilə oksidləşdirmək olar. Yodidin təyin olunma sərhəddi 0,3 mkq-dır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Filtr kağızına 1 damcı nişasta məhlulu, 2 M  $CH_3COOH$ , yodid və  $KNO_2$  əlavə edilir. Göy ləkə və ya həlqə müşahidə olunur.

2) 2-3 damcı  $KJ$  məhluluna, 1-2 damcı 1 M  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  və ya  $CH_3COOH$ , 2-3 damcı  $KNO_2$  və ya  $NaNO_2$  məhlulu, bir neçə damcı benzol əlavə edilir və çalxalanır. Benzol təbəqəsi bənövşəyi-çəhrayı rəngə boyanır. Benzol əvəzinə 1-2 damcı nişasta əlavə etmək olar. Göy rənglənmə müşahidə edilir.

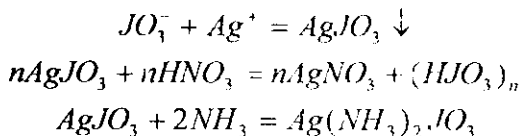
3) Şüşə lövhəcikdə 1-2 damcı turşulaşdırılmış  $KJ$  məhlulu, nişasta məhlulu və nitrit məhlulu damcıları ilə qarışdırılır. Göy rənglənmə meydana çıxır.

4) Filtr kağızına yodid ionları saxlayan məhlul damcıları əlavə edilir və 1 dəq. qatı  $HNO_3$ -da saxlanılır. Sonra nişasta məhlulu damcıları əlavə edilir; ləkə göyərir.

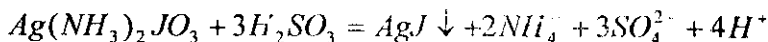
## Yodat

Yodat turşusu qüvvətli turşudur:  $pK_a=0,17$ . Turşunun qatılığı 0,1 M-dan çox olduqda, o assosiasiya olunur –  $(HJO_3)_n$ , burada,  $n=2$  və ya 3-dür. Yodat turşusunu suda asan həll olan kristallar şəklində ayırmaq olar. Nadir elementlərin,  $Ce$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Th$  və  $Ag$  yodatları az həll olur.

**1. Gümüş-nitrat** yodat ionları ilə  $NH_3$ ,  $KCN$  və  $Na_2S_2O_3$ -da həll olan ağ kəsmikvari  $AgJO_3$  çöküntüsü əmələ gətirir. Çöküntü  $AgCl$ -dən fərqli olaraq  $(HJO_3)_n$  əmələ gətirməklə  $HNO_3$  və  $H_2SO_4$ -da (1:4) həll olur:

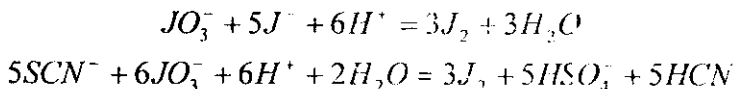


$Ag(NH_3)_2JO_3$  saxlayan məhlulə  $H_2SO_3$  əlavə etdikdə  $AgJ$  çökür:

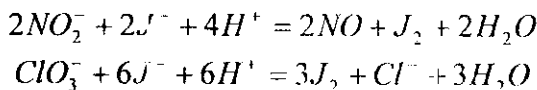


*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Yodat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulə, 2-3 damcı  $AgNO_3$  məhlulə əlavə edilir. Ağ kəsmikvari çöküntü əmələ gəlir.

**2. Kalium yodid** turş mühitdə (hətta asetat turşusu)  $JO_3^-$  ionunu  $J_2$ -a kimi reduksiya edir; həmçinin kalium tiosianat  $JO_3^-$  ionunu  $J_2$ -a kimi reduksiya edir:



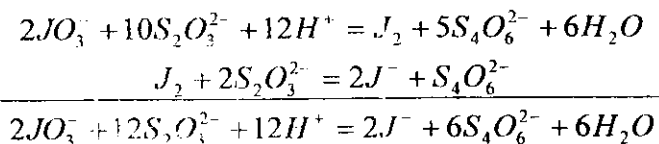
Yodanın təyin olunma sərhəddi 80 mkg-*dır*.  $NO_2^-$  və  $ClO_3^-$  ionları təyinatə mane olur, belə ki, asetat turşusu mühitində  $NO_2^-$ , mineral turşular mühitində isə  $ClO_3^-$   $J$  ionunu  $J_2$ -a kimi reduksiya edir:



Anionlar qarışığının analizi zamanı  $JO_3^-$  ionu, tədqiq olunan məhlulə  $AgNO_3$  ilə təsirdən alınan çöküntüdə təyin edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Yodat ionları saxlayan 1-2 damcı məhlulə, 5-6 damcı  $KJ$  və 2-3 damcı 2 M  $CH_3COOH$  əlavə edilir. Yodun ayrılması hesabına məhlul qonurlaşır. Nişastanın əlavə edilməsi zamanı göy rənglənmə meydana çıxır.

3. Natrium tiosulfat  $JO_3^-$  ionunu  $J_2$ -a,  $S_2O_3^{2-}$  artığında isə  $J$  ionuna kimi reduksiya edir:

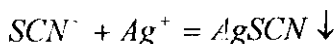


*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Yodat ionları saxlayan 2-3 damcı məhlulə, damcılarla 2 M  $CH_3COOH$ , nişasta məhlulu və  $Na_2S_2O_3$  əlavə edilir. Məhlul göy rənglədir. 2-4 damcı  $Na_2S_2O_3$  məhlulünün əlavə edilməsilə məhlul rəngsizləşir.

### Tiosianat

Tiosianat turşusu  $HSCN$  qüvvətli turşudur:  $pK_a=0,40$ . Turşu və onun törəmələri iki formada olur:  $R-S-C\equiv N$  və  $R-N=C=S$ . Tiosianat ionu xassələrinə görə halogen ionlarına oxşardır.  $Ag(I)$ ,  $Hg(I)$ ,  $Cu(I)$  tiosianatları suda az həll olur.

1. **Gümüş nitrat** tiosianat ionları ilə duru  $HNO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ -da həll olmayan,  $NH_3$ -də zəif həll olan ağ rəngli  $AgSCN$  çöküntüsü əmələ gətirir.



*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tiosianat ionu saxlayan 2-3 damcı məhlulə, 2-3 damcı  $AgNO_3$  əlavə edilir. Ağ çöküntü əmələ gəlir.

2. **Dəmir(III) duzları** tiosianat ionları ilə üzvi həlledicilərdə (arnil spirti, dietil efiri) ekstraksiya olunan tünd-qırmızı rəngli kompleks  $Fe(SCN)_n^{(3-n)+}$ , burada  $n=1-6$ , əmələ gətirir.  $Fe(III)$  ionları ilə reaksiya  $SCN^-$  ionları üçün çox həssas reaksiyadır. Tiosianatın təyin olunma sərhəddi 6 mkg-dır. Oksalat, limon, çaxır turşusu,  $PO_4^{3-}$  və  $F^-$  ionları təyinatə mane olur, belə ki, onlar  $Fe(III)$  ilə davamlı komplekslər

əmələ gətirir;  $CH_3COO^-$  ( $Fe(III)$ ) ilə qırmızı rəngli kompleks əmələ gətirir);  $J$  ( $Fe(III)$ ) ilə  $J_2$ -ə kimi oksidləşir, bu zaman məhlul qonurlaşır).

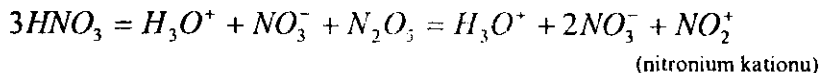
Anionlar qarışığının analizi zamanı  $SCN^-$ , tədqiq olunan məhlulə  $AgNO_3$  məhlulu ilə təsir etdikdə alınan çöküntüdə təyin edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tiosianat ionu saxlayan 1-2 damcı məhlulə, 1-2 damcı 1 M  $H_2SO_4$  və 1-2 damcı  $FeCl_3$  məhlulu əlavə edilir. Tünd-qırmızı rənglənmə meydana çıxır. Əgər məhlulun rəngi açıq-qırmızıdırsa ( $SCN^-$  qatılığı az olduqda), 8-10 damcı amil spirti və ya dietil efiri əlavə edilir və çalxalanır. Üzvi həlledici təbəqəsi qırmızı rəngə boyanır.

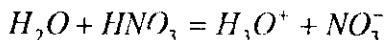
### 2.4.3. ÜÇÜNCÜ QRUP ANİONLARI

#### Nitrat

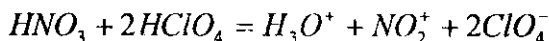
Susuz  $HNO_3$  aşağıdakı tarazlıqda olur:



Su ilə durulaşdırdıqda tarazlıq sağa yönəlir və adi dissosiasiya gədir:



$HNO_3$ -un əsas funksiyası onun susuz  $HF$ ,  $HClO_4$  və  $H_2SO_4$  ilə qarşılıqlı təsirdən üzə çıxır.

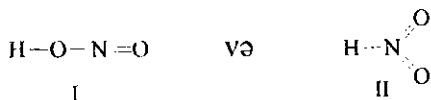


0,1 M məhlulda  $HNO_3$ , 93% dissosiasiya edir. Vismut və civa nitratlarından başqa bütün nitratlar suda yaxşı həll olur.

**1. Dəmir(II) sulfat** qatı  $H_2SO_4$  iştirakında  $NO_3^-$  ionunu  $NO$ -ə kimi reduksiya edir, hansı ki,  $Fe(II)$  artığı ilə qonur

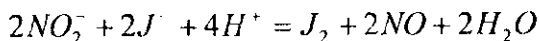
## Nitrit

Nitrit turşusu ancaq duru sulu məhlullarda mövcuddur. Bu zəif turşudur:  $pK_a=3,21$ .  $HNO_2$  bir-birinə keçə bilən iki quruluşda ola bilər:



Aktiv metalların nitritləri (I) quruluşuna, az aktiv metalların nitritləri (II) quruluşuna uyğun gəlir.  $AgNO_2$  iki formada mövcuddur:  $AgONO$  və  $AgNO_2$ . Bütün nitritlər suda yaxşı həll olur.  $AgNO_2$  suda az həll olur ( $K_1=2,5 \cdot 10^{-4}$ ).  $NO_2$  saxlayan bir neçə kompleks duzlar suda az həll olur, məsələn,  $K_2NaCo(NO_2)_6$ .

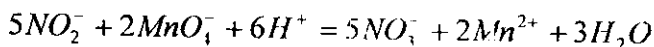
1. **Kalium yodid** duru  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  və asetat turşusu mühitində nitritlə  $J_2$ -a kimi oksidləşir.



Nitritin təyin olunma sərhəddi 0,1 mkq-dır. Oksidləşdiricilər ( $JO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ) və güclü reduksiyaedicilər ( $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ) təyinatə mane olur. Anionlar qarışığının analizi zamanı  $NO_2^-$ , I və II qrup anionları çökdürüldükdən və  $ClO_3^-$  kənarlaşdırıldıqdan sonra təyin edilir. Reaksiyanı sınaq şüşəsində və damcı metodu ilə aparmaq olar.

**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.** 1) Nitrit ionları saxlayan 2-3 damcı məhlula, 1-2 damcı 2 M  $HCl$  və ya  $CH_3COOH$  və 2-3 damcı  $KJ$  məhlulu əlavə edilir.  $J_2$  ayrılması hesabına məhlul qonurlaşır. 1-2 damcı nişasta məhlulunun əlavə edilməsi ilə tünd-göy rənglənmə müşahidə olunur. 2) Filtr kağızına ardıcıl olaraq nişasta məhlulu, 2 M  $CH_3COOH$  məhlulu damcıları və  $KJ$  məhlulu damcıları daxil edilir. Damcı rəngsiz qalmalıdır. Nitrit ionları saxlayan məhlul damcıları əlavə edilir. Göy rənglənmə müşahidə olunur.

**2. Kalium permanqanat** sulfat turşusu mühitində  $NO_2^-$  ionlarını  $NO_3^-$  ionuna kimi oksidləşdirir.



Bu zaman  $KMnO_4$  məhlulu rəngsizləşir. Reduksiyaedicilər ( $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $NCS^-$ ,  $J^-$ ,  $Br^-$ ) və böyük miqdar  $Cl^-$  mane olur. Anionlar qarşığının analizi zamanı  $NO_2^-$  I və II qrup anionları çökdürüldükdən sonra təyin edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 2-3 damcı  $KMnO_4$  məhluluna, 2-3 damcı 1 M  $H_2SO_4$ , bir neçə damcı nitrit ionları saxlayan məhlul əlavə edilir və zəif qızdırılır. Məhlul rəngsizləşir.

**3. Benzidin və 8-oksixinolin** asetat turşusu mühitində (pH~3) nitrit ionu ilə parlaq-qırmızı rənglənmə və ya çöküntü verir. Benzidin nitrat turşusunda diazolaşır, əmələ gələn diazonium 8-oksixinolinlə qarşılıqlı təsirdə olaraq qırmızı rəngli azoboya əmələ gətirir. Nitritin təyin olunma sərhəddi 14 mqq-dır. Ancaq pH<3-də  $J^-$  ionları (nitrit icnu ilə  $J_2$ -a kimi oksidləşir) təyinatə mane olur, bu zaman məhlul qonurlaşır.

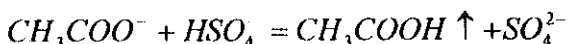
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Benzidinin asetat turşusunda məhlulu damcısına, nitrit ionları saxlayan məhlul damcısı, pH 3-ə kimi 2 M  $CH_3COOH$ , bir neçə damcı 8-oksixinolinin etanolda və ya asetat turşusunda məhlulu və pH 5-7-yə kimi bir neçə damcı  $CH_3COONa$  məhlulu əlavə edilir. Parlaq-qırmızı rəng və ya çöküntü meydana çıxır.

### Asetat

Asetat turşusu zəif turşudur:  $pK_a=4,75$ .  $CH_3COOAg$  ( $K_s=2,0 \cdot 10^{-3}$ ) və  $(CH_3COO)_2Hg_2$ -dan ( $K_s=3,0 \cdot 10^{-15}$ ) başqa bütün duzları suda yaxşı həll olur. Bir neçə əsasi asetatlar, məsələn  $Fe_3O(CH_3COO)_5OH$  suda az həll olur

**1. Bərk kalium və ya natrium hidrosulfatı** bərk asetatla

toz halına salan zaman iyinə görə təyin olunan uçucu  $CH_3COOH$  ayrılır.



$KHSO_4$  və ya  $NaHSO_4$  ilə toz halına salınma zamanı  $HCl$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$  və ya  $SO_2$  əmələ gətirən  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $SO_3^{2-}$  və  $S_2O_3^{2-}$  ionlarının böyük miqdarı  $CH_3COO^-$  ionunun təyininə mane olur. Bu zaman  $CH_3COO^-$  ionu bu anionların qrup reagentləri ilə çökdürülməsindən sonra təyin edilir.

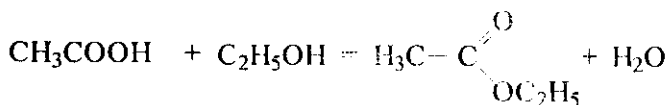
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $CH_3COO^-$  saxlayan məhlul buxarlandırıldıqdan sonra alınan quru qalıq kiçik həvəngdəstəyə yerləşdirilir, bərk  $KHSO_4$  ( $NaHSO_4$ ) əlavə edilir, yaxşı qarışdırılır və toz halına salınır. Asetat turşusunun iyi müşahidə edilir.

**2. Dəmir(III) xlorid** asetat ionları ilə neytral mühitdə su ilə durulaşdırma və qızdırma zamanı əsasi asetat  $Fe_3O(CH_3COO)_6OH$  çöküntüsünə parçalanan, suda həll olan qırmızı-qonur rəngli  $Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+$  kompleks birləşmə əmələ gətirir.

$Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+$  kompleksi çoxnüvəlidir. Dəmir atomları mərkəzdə oksigen atomları olmaqla bərabər tərəfli düzgün üçbucaq quruluşlu kompleks əmələ gətirir. Üçbucağın hər bir tərəfi boyunca iki  $CH_3COO^-$  körpücük qrupları yerləşir. Bundan başqa, hər bir dəmir atomu bir molekul su ilə koordinasiya olur, yəni, özü daxilə oksigen atomlarından təhrif olunmuşdur. Əsasi nitratın oxşar quruluşunu həmçinin  $Cr(III)$  əmələ gətirir.  $CH_3COO^-$  ionunun təyininə,  $Fe(III)$  ilə az həll olan birləşmələr əmələ gətirən  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $S^{2-}$  və s. ionlar mane olur. Anionlar qaşığının analizi zamanı  $CH_3COO^-$  I və II qrup anionları çökdürüldükdən sonra məhlulda təyin edilir.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.*  $CH_3COO^-$  saxlayan 1-2 damcı məhlula (pH 7), 2-3 damcı  $FeCl_3$  məhlulu əlavə edilir və su hamamında qızdırılır. Qırmızı-qonur rənglənmə müşahidə olunur.

**3. Etanol qatı  $H_2SO_4$  iştirakında  $CH_3COOH$  ilə xoşagələn iyə malik etilasetat efiri əmələ gətirir:**



$Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$  mane olur, belə ki. qatı  $H_2SO_4$  ilə təsir zamanı kəskin iyli qaz ayrılır. Anionlar qarışığının analizi zamanı I və II qrup anionları çökdürüldükdən sonra  $CH_3COO^-$  təyin olunur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi  $CH_3COO^-$  saxlayan bir neçə damcı məhlula, 3-4 damcı etanol, qatı  $H_2SO_4$  əlavə edilir və qızdırılır. Sonra sınaq şüşəsi soyuq sulu stəkana salınır. Etilasetat efinin iyi müşahidə edilir.*

## 2.5. ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏYİNİ

Qeyri-üzvi birləşmələrdə kation və ya anionların təyini kimi üzvi birləşmələrdə funksional qrupları. təyini aparılır. Bir çox funksional qrupları uyğun reagentlərlə birbaşa aparılan reaksiyadan əmələ gələn maddənin xarakterik həllolmasına, ultrabənövşəyi işıqda təyin edilən rənginə və ya onların identifikasiyası üçün digər xassələrinə görə bilavasitə kimyəvi metodlarla təyin etmək olar. Adətən elə maddələr götürmək lazımdır ki, kondensləşmə, oksidləşmə və s. reaksiyalardan sonra əmələ gələn maddələr öz növbəsində uyğun reagentin köməyiylə asan təyin etmək olsun.

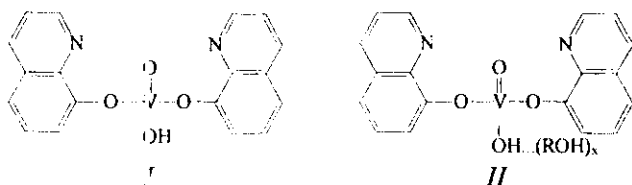
Molekulun funksional qruplar saxlayan qalan hissəsi, birləşmənin və onun su və ya üzvi həlledicilərlə reaksiyasından alınan məhsulların həllolmasına, reaksiyanın sürətlə və tamamilə getməsinə, reaksiya məhsullarının rənginə və s. xassələrinə təsir edə bilər. Beləliklə, bu və ya digər reaksiyanın təyinat sərhəddi, birləşmələrin eyni şəraitdə tədqiqi zamanı güclü dəyişir.



Tipik funksional qruplara malik üzvi maddələrin kimyəvi tədqiqinə başlamaq tövsiyyə olunmur. İlk növbədə qeyri-üzvi vəsfi analizdə olduğu kimi, bu və ya digər funksional qrupun varlığı haqqında təxmini məlumatlar almaq üçün ilk tədqiqatlar aparmaq lazımdır. Üzvi vəsfi analizdə ilkin tədqiqatın əsas məqsədi bir neçə elementlərin təyini, tədqiq edilən maddənin turşu və ya əsasi xarakterinin müəyyən edilməsi, onun oksidləşdirici və reduksiyaedici xassələri, rəngi, iyi, əriməsi, həllolması və s. xassələrinin müəyyən edilməsidir. Məsələn, əgər sadə ilkin tədqiqatla azotun olmaması müəyyən olunarsa amino-, nitro-, nitrozo-, oksiamino- və başqa azotsaxlayan qrupların tədqiqini aparmaq lazım deyil. Bundan başqa funksional qrupların təyini zamanı həmişə yoxlama təcrübələri aparmaq tövsiyyə olunur. Bunun üçün verilmiş funksional qruplar saxlayan birləşmənin müxtəlif qatılıqlarında təcrübələr aparılır. Verilmiş funksional qrupların təyini üçün bir neçə üsullar mövcuddursa, bir nümunə ilə kifayətlənmək lazım deyil.

## 2.5.1. SPİRTLƏR

**1. Vanadium(V) 8-oksixinolinat (I).** Qırmızı rəngli vanadium oksixinolir at solvatlarının (II) əmələ gəlməsilə suda həll olan aşağı və benzolda həll olan ali spirtləri təyin etmək olar.



Su ilə qarışmayan həlledicilərdə, məsələn, benzolda, toluolda, trixloretiləndə (I) birləşməsi boz-yaşıl rəngə boyanır. Birli, ikili və ya üçlü spirtlərin əlavə edilməsi zamanı yaşıl rəng qırmızıya çevrilir.

Bu şəraitdə fenollar, ketonlar, sadə efirlər, tiospirtlər və aminlər uyğun olaraq boz-yaşıl, yaşıl və sarı rənglənmə verir və spirtlərin təyininə mane olurlar.

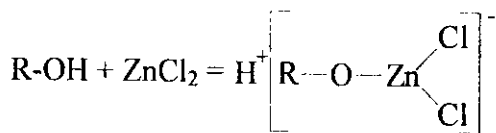
Bu reaksiya ilə təyin etmək olar (mkq-la):

Metil spirti .....	20	Amil spirti .....	5
Etil spirti .....	20	Setil spirti .....	6,5
İzopropil spirti .....	20	Benzil spirti .....	5
n-Butil spirti .....	20	Tksiloheksanol .....	10

1 ml-də 1 mq vanadium (V) saxlayan məhlul, 6%-li asetat turşusunda 8-oksixinolinin 1 ml 25%-li məhlulu ilə işlənilməklə *reagent* hazırlanır, sonra alınmış qarışıq 30 ml benzolda çalxalanır. Reagentin benzolda məhlulu sutka ərzində davamlıdır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan sulu, benzollu və ya toluollu məhlul damcısına 4 damcı reagent əlavə edilir. Qarışıq dövrü çalxanılmaqla 60°C-də su hamamında qızdırılır; 2-8 dəq. sonra reagent məhlulunun boz-yaşıl rənginin qırmızıya dəyişdiyi müşahidə olunur.

**2. Lukas reaktivi.** Öyrənilən maddədə birli, ikili və ya üçlü spirtlərin olmasını müəyyənləşdirmək üçün Lukas reaktivindən istifadə olunur. Əgər spirt birlidirsə, Lukas reaktivi ilə təsir etdikdə analiz olunan məhlul şəffaf qalır, ikili spirtə – məhlul bulanır, spirt üçlüdürsə alkilhalogenidin yağlı təbəqəsi əmələ gəlir. Birli spirtin  $ZnCl_2$  ilə təsiri zamanı uyğun spirtə nisbətən güclü turşuluq xassəsinə malik birləşmə alınır:



İkili spirtin sink xloridlə analogi birləşməsi suda az həll olur.

*Lukas reaktivi* 1,0 q susuz sink xloridin 100 ml qatı HCl-də həll edilməsilə hazırlanır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 3 damcı analiz olunan məhlula 0,5 ml Lukas reaktivi əlavə edilir, qarışıq çalxalanır

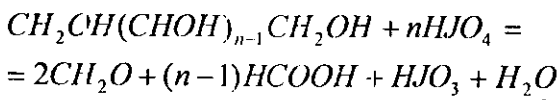
və 1-2 dəq. sakit saxlanılır. Təyin olunan spirt üçün xarakter olan vəsfi reaksiya müşahidə olunur.

**3. Ammonium heksanitrat-serat(IV).**  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  ilə birli, ikili və üçlü spirtlər reaksiya verir. Bu zaman serium kompleksinin spirtlə təsiri zamanı məhlulun sarı rəngi qırmızıya çevrilir.

40 q  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  100 ml 2 M  $HNO_3$ -də həll edilməklə reagent hazırlanır. Suda həll olan spirtlər üçün sudan, əks halda isə su-aseton qarışığından istifadə etməklə reaksiya aparılır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 0,5 ml reaktiv məhluluna 1 ml su və ya dioksan və 1-2 damcı aralız olunan məhlul əlavə edilir. Spirt iştirakında məhlulun sarı rəngi qırmızı rəngə çevrilir.

**3. Kalium peryodat.** Bir-birilə əlaqədar  $-OH$  qruplarına malik çoxatomlu spirtlər, məsələn, qlikol, qliserin, eritrit, mannit və s. soyuq yodat turşusunda parçalanır, formaldehid və qarışıq turşusu əmələ gəlir.



Polioksibirləşmələri təyin etmək üçün tədqiq olunan maddə peryodatla işlənir və sonra təyin edilir, məsələn, formaldehid fuksinulfid turşusu ilə reaksiyada.

Aşağıda bir neçə polioksibirləşmələrin təyin olunma sərhədlərinin (mq) qiymətləri verilmişdir:

Etilenqlikol .....	5	Levuleza .....	12,5
Qliserin .....	2,5	Laktoza .....	25
Mannit .....	5	Saxaroza .....	25
Qlükoza .....	2,5		

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsində təyin olunan maddəni 1 suda və ya etanolda məhlulu damcıları, 5%-li kalium peryodat məhlulu damcıları və 10%-li  $H_2SO_4$  damcıları ilə qarışdırılır və qarışıq 5 dəq. sakit saxlanılır. Yodat turşusunun artığı  $SO_2$ -in doymuş sulu məhlulunun bir

neçə damcısı ilə reduksiya edilir, sonra nümunə fuksinsulfit turşusu damcıları ilə işlənir. Bir azdan sonra qırmızıdan göyə keçən rənglənmə müşahidə olunur.

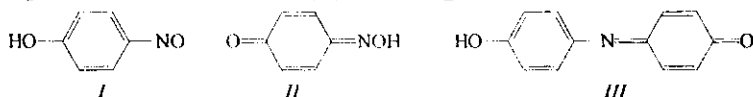
Fuksinsulfit turşusu 0,1%-li fuksin məhlulu rəngsizləşənə kimi  $SO_2$  buraxılmaqla hazırlanır.

## 2.5.2. FENOLLAR

**1. Dəmir(III) xlorid.** Fenolların məhluluna  $Fe(III)$  ilə təsir etdikdə pH-dan asılı olaraq müxtəlif tərkibli kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi nəticəsində məhlul göy və ya bənövşəyi rəngə boyanır. Fenol törəmələri komplekslərinin rəngi əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənə bilər. Məsələn, fenolsulfoturşu qırmızı və ya tünd-qırmızı, p-oksibenzoy turşusu sarı, hidroxinon göy-qara, pirokatexin törəmələri və 2-naftol yaşıl rəng verir. Metaəvəzli fenollarının rəngi dəmir xlorid əlavə etdikdə az intensiv olur, bəzən isə ümumiyyətlə müşahidə olunmur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 3-5 damcı tədqiq olunan məhlula, 2-3 damcı  $FeCl_3$ -in 0,1 M  $HCl$ -da 1%-li məhlulu əlavə edilir və rəng əmələ gəlmə müşahidə olunur.

**2. Nitrit turşusu (Lieberman reaksiyası).** Bir çox fenollar nitrit turşusu ilə p-xinoidoksimə (II) izomerləşən, sonra  $H_2SO_4$  (qatı) iştirakında fenolun artığı ilə indofenola (III) keçən p-nitrozoəvəzedicini (I) əmələ gətirir.



Paraəvəzolunmuş fenollar və nitrofenollar nitrit turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olmur.

*Reaksiyanın y.c.inə yetirilməsi.* Mikroputada analiz olunan maddənin efrində məhlulu quru qalıq alınana kimi buxarlandırılır, quru qalıq təzə hazırlanmış reagentin ( $NaNO_2$ -in qatı  $H_2SO_4$ -da 1%-li məhlulu) damcıları ilə işlənir və bir neçə dəq. saxlanılır. Sonra qarışıq ehtiyatla su damcıları ilə

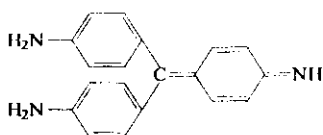
durulaşdırılır. Bəzən əmələ gələn rəng bu zaman qaralır. Qarışığın 4 M NaOH məhlulu ilə qələviləşdirilməsindən sonra rəngin yenidən dəyişməsi baş verir (cədvəl 2.2).

Cədvəl 2.2. Fenolların Liberman reaksiyası ilə təyini

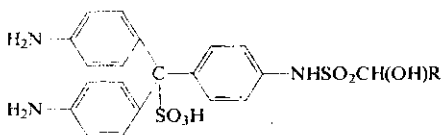
Fenol	Formul	Turş və qələvi məhlulda rənglənməsi	C <sub>min</sub> , mtkq
Fenol	$C_6H_5OH$	Göy → qırmızı → yaşıl	1
Rezorsin	$1,3-C_6H_4(OH)_2$	Qırmızı → göy	5
Pirokatexin	$1,2-C_6H_4(OH)_2$	Yaşıl → qırmızı → tünd qırmızı	5
Hidroksinon	$1,4-C_6H_4(OH)_2$	Yaşıl → qırmızı	10
Piroqallol	$1,2,3-C_6H_3(OH)_3$	Bənövşəyi → qonur	10
Orsin	$3,5-C_6H_3(CH_3)(OH)_2$	Sarı → qırmızı → al-qırmızı	5
Floroqlisin	$1,3,5-C_6H_3(OH)_3$	Qan-qırmızı	10
Timol	$1,5,3-C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$	Yaşıl → qırmızı → göy	5
Fenilsalisilat (salol)	$1,2-C_6H_4(OH)(COOC_6H_5)$	Yaşıl → qırmızı → göy	4
1 - naftol	$C_{10}H_7OH$	Yaşıl	—
2 - naftol	$C_{10}H_7OH$	Tünd-yaşıl	—

### 2.5.3. ALDEHİDLƏR

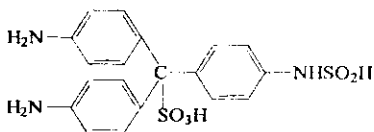
1. Fuksinsulfat turşusu və ya malaxit yaşılı. Parafuksin (I) sulfit turşusunda xinoid quruluşun dağılması və N-sulfın leykosulfoturşu (II) əmələ gəlməsi hesabına rəngsizləşir. Rəngsiz məhlula aldehid əlavə etdikdən sonra bənövşəyi və ya göy rənglənmə meydana çıxır. Aldehidin əlavə edilməsilə əvvəlcə rəngsiz məhsul (III) əmələ gəlir, sonra karbon atomu ilə əlaqəli sulfoqrup ayrılır və açıq-qırmızı rəngli xinoid boya (IV) əmələ gəlir:



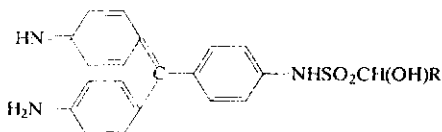
I (qırmızı)



III (rəngsiz)



II (rəngsiz)



IV (narıncı)

Oxşar dəyişikliklərə başqa trifenilmetan boya arı da uğrayır.

Aldehid və fuksin (variant I) və ya malaxit yaşılı (variant II) arasındakı reaksiyanı damcı reaksiyası şəklində farfor lövhəsində və ya filtr kağızında icra etmək olar.

**Reagentlər.** 1. Fuksinsulfat turşusu 0,1%-li fuksin məhlulundan rəngsizləşənə kimi  $SO_2$  buraxmaqla hazırlanır. 2. Malaxit yaşılı hopdurulmuş indikator kağızı. 0,8 q malaxit yaşılı 6 ml su ilə qarışdırılır, 3 q natrium sulfit əlavə edib qızdırmaqla məhlula keçirilir. Sonra daha 2 q natrium sulfit əlavə edilir və məhlul filirləşdirilir. Soyuq sarımtıl filtrat nazik filtr kağızına yerləşdirilir və havada qovulur.

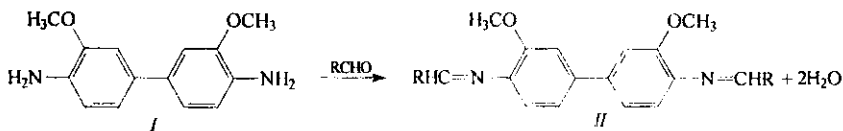
**Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Variant I.** Tədqiq olunan maddənin suda və ya etanolda məhlulu sulfit turşusu damcıları və fuksinsulfat turşusu məhlulu damcıları ilə işlənir. 20-30 dəq. sonra iştirak edən aldehidin miqdarından asılı olaraq bənövşəyi və ya göy rənglənmə müşahidə olunur. Bu üsulla aşağıdakı aldehidlərin təyin olunma sərhəddini (mkq) müəyyənləşdirmək olar:

Formaldehid .....	1	m-Nitrobenzaldehyd .....	40
Asetaldehid* .....	20	o-Oksibenzaldehid .....	100
Benzaldehid* .....	30	m-Oksibenzaldehid .....	50
o-Nitrobenzaldehyd* .....	40	p-Oksibenzaldehid .....	1000
		Anis aldehidi* .....	1000
		Darçın aldehidi* .....	8

(\* işarə edilmiş aldehidlər təzə distillə edilənləndirlər).

**Variant II.** Neytral aldehid məhlulu damcıları malaxit yaşılı hopdurulmuş indikator kağızına yerləşdirilir. Bu zaman yaşıl ləkə əmələ gəlir.

**2. o-Dianizidin (I).** Birli aromatik aminlər asetat turşusu mühitində alifatik və ya aromatik aldehidlərlə kondensləşir. Bu zaman öz növbəsində rəngli olan kondensləşmə məhsulu-Şiff əsasları əmələ gəlir. Rəngli Şiff əsaslarının (II) əmələ gəlməsi üçün xüsusən o-dianizidin əhəmiyyətlidir.

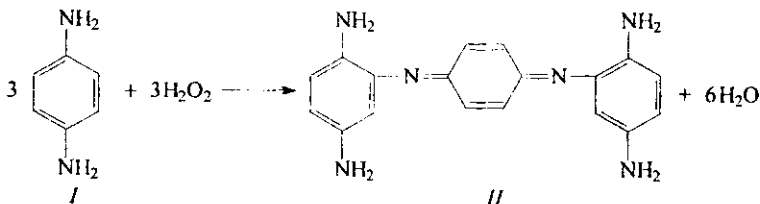


*o*-Dianizidinin əvəzinə bir neçə aldehidlərlə daha çox parlaq rəng əmələ gətirən 2,7-diaminofluorendən istifadə etmək olar.

Ketonlar az aktiv olduqlarından adətən bu reaksiyalara mane olmur. Ancaq bir sıra ketonların böyük miqdarının iştirakı, xüsusilə qızdırılma zamanı sarı, yaşıl və ya qəhvəyi rəngli məhsullar alınır: rəng ketoimid izlərinin əmələ gəlməsilə əlaqədardır. Bu məhsullar aldehidlərin çox az miqdarının təyininə mane olur.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlulun damcıları 3-4 damcı *o*-dianizidinin asetat turşusunda doymuş məhlulu ilə qarışdırılır. Hətta soyuqda az rənglənmə müşahidə olunur. Reaksiyanı həmçinin filtr kağızında aparmaq olar.

**3. *p*-Fenilendiamin (I) (katalitik reaksiya).** Hidrogen peroksid turş və ya neytral mühitdə (I) birləşməsinə Bandrovski əsası adı ilə məlum qara rəngli xinoid birləşməyə (II) oksidləşdirir.



Cədvəl 2.3. Aldehidlərin *o*-dianizidinlə reaksiyada təyini

Aldehid	Formul	Rəng		C <sub>min</sub> , mkq
		soyuqda	qızdırdıqda	
Formaldehid	HCHO	zəif-sarı	qonur-narıncı	50
Asetaldehid	CH <sub>3</sub> CHO	narıncı	tünd-qonur	30
Paraldehid	(CH <sub>2</sub> CHO) <sub>3</sub>	sarı-yaşıl	qırmızı-qonur	4
Akrolein	CH <sub>2</sub> =CHCHO	qırmızı-qonur	bənövşəyi-qonur	0.1
Kroton	CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	tünd-qırmızı	qonur-qırmızı	2
Propion	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	sarı-yaşıl	qırmızı	20
Enant	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO	qırmızı-qonur	qırmızı	9
Anis	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(OCH <sub>3</sub> )	tünd-narıncı	qırmızı	2
Benzaldehid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	narıncı	qırmızı-narıncı	3
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(NO <sub>2</sub> )	yaşıl-qonur	qırmızı-qonur	5
Furfurol	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O(CHO)	qırmızı-bənövşəyi	göy-bənövşəyi	0.02
Salisil	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)(OH)	narıncı	narıncı	5

Oksidləşmə aldehydlərin iştirakında kifayət qədər sürətlənir. Bu reaksiya aldehydlərin təyini üçün istifadə edilə bilər. Neytral məhlulda bütün aldehydlər qara rənglənmə və ya qara çöküntü əmələ gətirir.

Aromatik aldehydlər az aktivdir. Turş məhlulda alifatik aldehydlər özlərini aromatik aldehydlər kimi aparır, belə ki, aromatik aldehydlərin çoxu davamlı sarı çöküntü və ya sarı rəng əmələ gətirir. Alifatik və aromatik aldehydlər arasındakı bu xüsusiyyətlər onları fərqləndirməyə imkan verir.

**Cədvəl 2.4. Katalitik reaksiya ilə p-fenilendiaminin bi-rogen peroksidlə oksidləşməs ilə aldehydlərin təyini**

Aldehid	Formul	Məhlulda rəngi dəyişməsi		Cmm, mkg
		turş	neytral	
Formaldehid	$HCHO$	yaşıl→qara	qıra	0.02
Asetaldehid	$CH_3CHO$	həmin	həmin	0.01
Propion	$C_2H_5CHO$	qonur→qara	qonur→qara	35
Enant	$CH_3(CH_2)_3CHO$	yaşıl→qara	bənövşəyi→qara	0.3
Qliserin	$CH_2(OH)CH(OH)CHO$	bənövşəyi→qara	yaşıl→qara	12
Kroton	$CH_3CH=CHCHO$	parl.q qonur→qara	qonur→qara	0.12
Benzaldehid	$C_6H_5CHO$	sarı	həmin	3.5
Ftal	$1,2-C_6H_4(CHO)_2$	həmin	qıra	4
Salisil	$C_6H_4(CHO)(OH)$	narıncı→sarı	sarı→qara	0.7
o-Nitrobenzaldehyd	$C_6H_4(CHO)(NO_2)$	bənövşəyi	bənövşəyi→qara	0.6
Anis	$1,4-C_6H_4(CHO)(OCH_3)$	parlaq→sarı	qonur	5
Vanilin	$4,3-C_6H_4(CHO)(OH)(OCH_3)$	sarı	qonur→qara	2
Darçın	$C_6H_5CH=CHCHO$	narıncı	bənövşəyi→qara	0.2

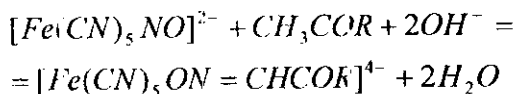
*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Dənci lövhəsində p-fenilendiaminin etanolda təzə hazırlanmış 2%-li məhlulu damcıları, 2 damcı 2 M asetat turşusu, 2 damcı 3%-li hidrogen peroksid məhlulu və analiz olunan məhlul damcıları qarışdırılır. Aldehydlərin böyük miqdarında sürətlə, az miqdarında isə müəyyən vaxt ərzindən sonra rəng meydana çıxır. Turş məhlulda sarı rəngin əmələ gəlməsi aromatik aldehydlərin iştirakını göstərir.

**Qeyd:** İki yoxlama təcrübəsi aparmaq tövsiyyə olunur: birinci – su damcılar ilə, ikinci – asetat turşusu olmadıqda.



## 2.5.4. KETONLAR

1. **Natrium nitroprussid.** Metilketonlar qələvi mühitdə natrium nitroprussid ilə, asetat turşusu ilə turşulaşdırıldıqda cəhrayı-bənövşəyi rəngə keçən, intensiv qırmızı-sarı rənglənmə verir:



Verilmiş reaksiyanın mexanizminə görə nitroprussidin *NO* qrupunun metilketonla qarşılıqlı təsirindən izonitrozobirləşmə əmələ gəlir; eyni vaxtda *Fe(III)* *Fe(II)*-yə reduksiya olunur. Bu şəraitdə nitroprussidin qələvi məhlulu rəngsizləşir.

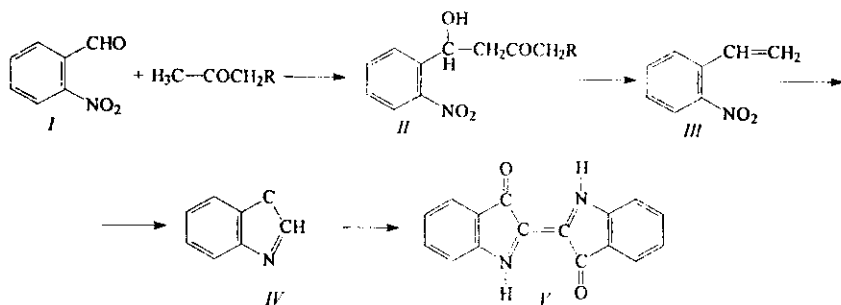
Metil və ya metilen qrupları olmayan, *CO* qrupları ilə əlaqələnmiş ketonlar bu reaksiyanı vermir. Metilketonların nitroprussidlə reaksiyası selektiv deyildir, belə ki, bu reaksiyanı aktivləşdirilmiş metilen qrupu saxlayan bütün birləşmələr verir. Belə birləşmələrə inden, pirrol, indol, rezorsin və s. aiddir. Göründüyü kimi, darçın aldehidi *C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCHO* yeganə aldehiddir ki, bu reaksiyanı verir. Cədvəl 2.5-də bu reaksiya ilə alınan birləşmələrin uyğun rəngi və təyinat sərhəddi verilmişdir.

Cədvəl 2.5. Natrium nitroprussidlə reaksiyada ketonların təyini

Birləşmə	Rəng	<i>c</i> <sub>min</sub> , mkq
Asetofenon	Göy	2
Aseton	Açıq-qırmızı	10
Metiletilketon	Açıq-qırmızı	10
Metilheptanon	Qonur-bənövşəyi	10
Metilstearilketon	Qırmızı	10
Asetilaseton	Al-qırmızı	2
Asetoasetat efiri	Narıncı	4
Diasetil	Açıq-qırmızı	10
Piroüzüm turşusu	Qələvi mühitdə qırmızı, turş mühitdə boz-qonur	15
Asetondikarbon turşusu	Bənövşəyi	15

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlulun suda və ya etanolda damcıları, 5%-li natrium nitroprussid məhlulu damcıları və 30%-li NaOH məhlulu damcıları ilə qarışdırılır. Zəif rənglənmə əmələ gəldikdən bir az sonra, 1-2 damcı buzlu asetat turşusu əlavə edilir. Qırmızı və ya göy rənglənmə metilketonun iştirakını göstərir.

**2. o-Nitrobenzaldehyd (I).** Qələvi məhlulda o-nitrobenzaldehydin metilketonlarla qarşılıqlı təsirindən indiqo əmələ gəlir. Sxematik göstərmək olar ki, əvvəlcə o-nitrostirola (III) çevrilən o-nitrofenillaktiketon (II) əmələ gəlir; daxili molekulyar kondensasiya nəticəsində o-nitrostirol indiqoya (V) polimerləşən indolona (IV) çevrilir:



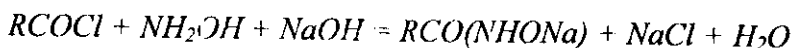
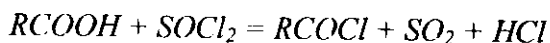
Bu reaksiya ilə aşağıdakı metilketonları təyin etmək olar (mqq-la):

Aseton .....	100	Asetilaseton .....	200
Metiletilketon .....	150	Diasetil .....	40
Metilheptanon .....	150	Asetoasetat efiri .....	300
Asetofenon .....	50	Asetaldehid .....	100

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tədqiq olunan məhlul damcılarına o-nitrobenzaldehydin 2 M NaOH-da doymuş məhlulu damcıları əlavə edilir, su hamamında zəif qızdırılır və soyudulmuş qarışıq 2-3 damcı xloroformda çalxalanır. Xloroform təbəqəsinin göy rənglənməsi metilketonun iştirakını göstərir. Metilketonların spirtdə məhlulu bəzən xloroform təbəqəsinin yerinə göy-qırmızı rənglənmə verir, buna görə də onlardan kənar olmaq lazımdır.

## 2.5.5. KARBON TURŞULARI

**1. Hidroksilamin hidroxlorid.** Karbon turşuları və turşu anhidridləri asanlıqla hidrokсам turşusuna  $RCO(NHOH)$  çevrilir. Zəif turş mühitdə bütün hidrokсам turşuları  $Fe(III)$  ilə qarşılıqlı təsirdə qırmızı və ya bənövşəyi rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Karbon turşularını bilavasitə hidroksilaminlə təsirdən hidrokсам turşularına çevirmək olmaz. Əvvəlcə tionilxloridlə təsirdən turşunun xloranhidridi alınır, hidroksilamin və qələvi ilə işlədikdə hidrokсам turşusunun duzu əmələ gəlir. Reaksiya aşağıdakı sxemlə gedir:



*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Tədqiq olunan məhlulun damcılarını mikroputada quru qalıq alınana kimi buxarlandırılır və ya tədqiq olunan maddə 2 damcı tionilxloridlə işlənir. Qarışıq quru qalığa qədər buxarlandırılır, sonra 2 damcı hidroksilamin hidroxloridin etanolda doymuş məhlulu və qələvi mühitə qədər 0,5 M  $NaOH$ -in etanolda məhlulu damcılarını əlavə edilir və yenidən qızdırılır. Soyudulduqdan sonra qarışıq bir neçə damcı 0,5 M  $HCl$  ilə turşulaşdırılır və  $FeCl_3$ -in suda 1%-li məhlulu əlavə edilir. Qonur-qırmızı rəng tünd-bənövşəyiyə keçir.

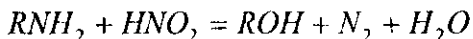
Cədvəl 2.6. Karbon turşularını hidrokсамlara çevirməklə onların təyini

Turşu	Formul	$Fe(III)$ kompleksinin rəngi	$C_{min}$ , mkg
Asetat	$CH_3COOH$	bənövşəyi-qırmızı	100
Monoxlorasetat	$ClCH_2COOH$	bənövşəyi	12
Dixlorasetat	$Cl_2CHCOOH$	qırmızı-bənövşəyi	11
1-Aminoasetat	$F_2NCH_2COOH$	bənövşəyi	15
Palmitin	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	qonur-bənövşəyi	16
Stearin	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	qonur-bənövşəyi	20
Kroton	$CH_3CH=CHCOOH$	bənövşəyi	33
Olein	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-COOH$	qırmızı-bənövşəyi	11

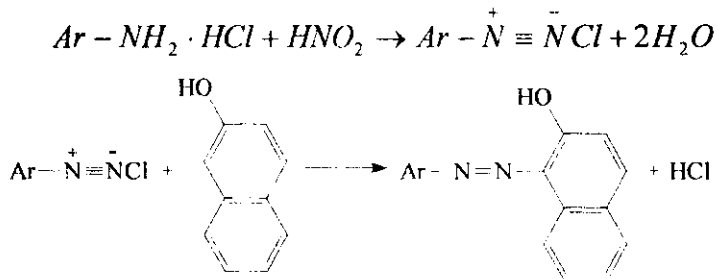
Kəhrəba	$HOOCCH_2CH_2COOH$	bənövşəyi	11
Limon	$HOOCCH_2C(OH)(COOH)-CH_2COOH$	bənövşəyi-qırmızı	-
Fenilasetat	$C_6H_5CH_2COOH$	qırmızı-bənövşəyi	11
Darçın	$C_6H_5CH=CHCOOH$	bənövşəyi	
Antronil	$1,2-C_6H_4(NH_2)(COOH)$	tünd bənövşəyi	12
Tioasetat	$CH_3COSH$	bənövşəyi-qırmızı	-

## 2.5.6. AMİNLƏR

**1. Nitrit turşusu.** Birli (alifatik və ya aromatik), ikili və ya üçlü aromatik aminləri nitrit turşusu ilə reaksiyada müəyyənləşdirmək olar. Əgər tədqiq olunan aminin xlorid turşusunda  $-5^{\circ}C$ -yə qədər soyudulmuş məhlulu  $NaNO_2$  məhlulu ilə işlənildikdə qaz ayrılırsa, maddə birli alifatik amindir, bu aminlər nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq azot ayırır

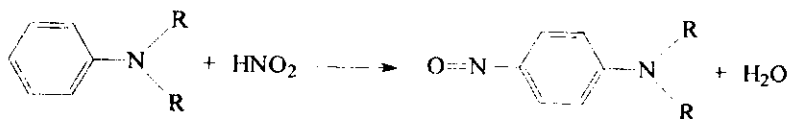


Göstərilmiş şəraitdə natrium nitrit məhlulunun əlavə edilməsi zamanı heç bir xarici dəyişmə baş vermirsə, ancaq alınmış məhlula 1-naftolun zəif qələvi məhlulu əlavə edən zaman rəngli çöküntü əmələ gəlirsə, bu birli aromatik amindir. Bu zaman rəngin müşahidə olunması azoboyaların əmələ gəlməsi ilə izah olunur:



Xlorid turşulu aminin soyudulmuş məhluluna natrium nitrit əlavə edən zaman yaşıl rəng əmələ gələrsə, amini üçlü hesab etmək olar, belə ki, bu şəraitdə axırncı rəngli

p-nitrozoazotörəmə əmələ gətirməklə para vəziyyətdə nitrozolaşır:



Bu vəsfi reaksiya ancaq o vaxt müşahidə olunur ki, aromatik nüvədə para vəziyyət sərbəst olsun.

Amində aromatik quruluşun iştirakını quru xloroformda aromatik aminə susuz  $\text{FeCl}_3$ -lə təsirdən əmələ gələn rəngə əsasən müəyyən etmək olar.

Əgər bütün yazılan yoxlamalar mənfi nəticələr verirsə, tədqiq olunan maddəni nitrit turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan üçlü alifatik aminlərə aid etmək olar.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Filtr kağızına tədqiq olunan maddənin  $\text{HCl}$ -də 1%-li məhlulu, 3 dəq. sonra  $\text{NaNO}_2$ -in 1%-li məhlulu damcılarını və 3 dəq. sonra 1-naftolun 1 M  $\text{KOH}$ -də 0,2%-li təzə hazırlanmış məhlulu damcılarını əlavə edilir. Birli aromatik amin iştirakında rəng müşahidə olunur, məsələn, anilin iştirakında qırmızı rəng.

**2. p-Dimetilaminobenzaldehyd.** Birli alifatik, aromatik və heterotsiklik aminlər p-dimetilaminobenzaldehydlə Şiff əsasları əmələ gətirməklə kondensləşirlər:

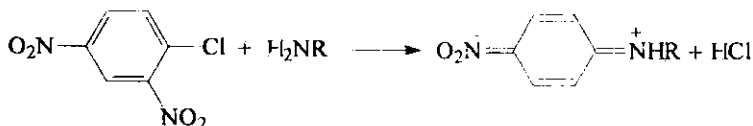


Monoaminlərlə sarı rəngli, di- və poliaminlərlə narıncı rəngli Şiff əsasları əmələ gəlir. Yəqin ki, bu zaman bir neçə amin qrupu kondensləşir. Təyinat sərhəddi 0,2-2,5 mkq intervalında dəyişir, məsələn:

Anilin .....	0,2	Benzidin .....	0,02
1-Naftilamin .....	1	o-Fenilendiamin .....	0,5
Benzilamin .....	1	2-Aminopiridin .....	1,7

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* p-Dimetilaminobezaldehydin doymuş sulu məhlulu damcıları filtr kağızına yerləşdirilir, sonra tədqiq olunan aminin efrdə məhlulu və ya onun duzunun suda məhlulu damcıları və natrium asetat buferi əlavə edilir. Filtr kağızı 100°C-də 3 dəq. quruducu şkafta saxlanılır. Müsbət reaksiyadan rəngli ləkə əmələ gəlir.

**3. 2,4-Dinitroxlörbenzol.** Birli, ikili və ya üçlü alifatik və aromatik aminlər praktiki olaraq rəngsiz 2,4-dinitroxlörbenzolla sarı rəngli kondensasiya məhsulları əmələ gətirməklə kondensləşirlər. Birli aminlər üçün aşağıdakı reaksiyanı göstərmək olar:



Oxşar reaksiyalar ikili və üçlü aminlərlə gedir. Göstərmək olar ki, kondensasiyada əmələ gələn məhsullar özünü xinoid svitter-ion kimi göstərir, onların intensiv sarı rəngini, xloroformda həll olmasını və duru turşularla təsirdən əmələ gələn davamlı birləşmələri təmin edir.

Birli və ikili aminlərlə reaksiyada hidrogen-xlorid əmələ gəlir. Ola bilər ki, qeyri-tsiklik üçlü aminlərdə *HCl* əvəzinə aril və ya alkilhalogenidlər əmələ gəlsin. Piridin və onun əvəz olunmuş törəmələri həmçinin sarı rəngli kondensasiya məhsulları verir, ancaq bu zaman qlutakon aldehidi əmələ gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, kondensasiya ancaq turşu və qələvi iştirak etmədən ancaq sərbəst əsasla gedir.  $-\text{SO}_3$  və  $-\text{COOH}$  qrupları saxlayan alifatik aminturşular və aromatik aminlər bu reaksiyanı vermir. Bu əsasları karboksil və ya sulfoqrup saxlayan aminturşu və aromatik aminlər iştirakında təyin etmək olar.

Aşağıda bir neçə xarakterik birləşmələrin təyinat sərhəddi (mkq-la) verilmişdir:

Benzilamin .....	1,6
Etilendiamin .....	6
Anilin .....	1,6
1-Naftilamin .....	1,7

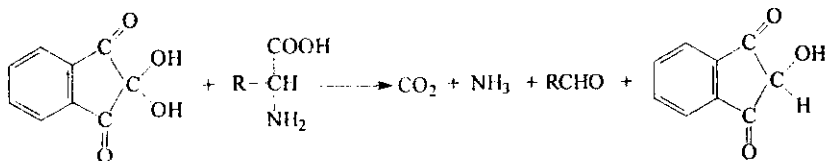
Piperidin .....	3,3
Difenilamin .....	1,6
Dietilanilin .....	1,7
İzoxinolin .....	5

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* 1) Damcı lövhəciyində analiz olunan efirli məhlul damcılarına 1%-li 2,4-dinitroxlörbenzolun efirdə məhlulu əlavə edilir. Efir buxarlandıqdan sonra sarı və ya qonur rənglənmə müsbət reaksiyanı göstərir.

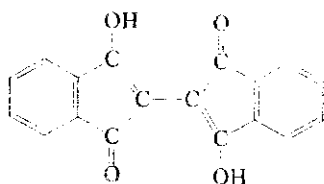
2) Uçucu aminlərin duzlarının (xloridlər, sulfatlar və s.) tədqiqi zamanı, mikrosınaq şüşəsində analiz olunan məhlul damcılarına 20%-li *NaOH* məhlulu damcılarını əlavə edilir. Açıq sınaq şüşəsi 2,4-dinitroxlörbenzolun efirdə 1%-li məhlulu ilə isladılmış filtr kağızı ilə bağlanır. Sonra sınaq şüşəsi quruyana qədər buxarlandırılır. Amin iştirakında filtr kağızında sarı ləkə müşahidə olunur.

## 2.5.7. AMİNKARBON TURŞULARI

**1. Ninhidrin.** Zülalların parçalanma məhsulları olan birli və ya ikili aminturşular ninhidrinlə qızdırılma zamanı tünd-göy rənglənmə müşahidə olunur. Bu reaksiyanın mexanizmi müxtəlif əlavə reaksiyaların getməsi hesabına mürəkkəbdir. 1-Aminturşuya ninhidrinlə təsir etdikdə əvvəlcə ninhidrinin reduksiyası ilə müşayiət olunan, aminturşunun oksidləşməsi gedir:

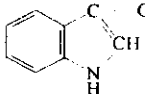


Müşahidə olunan rənglənmə başlanğıc aminturşunun təbiətindən asılıdır. Bütün hallarda bənövşəyi rəngli bis-1,3-diketoidenil alınır:



Üçlü alifatik aminlər bütün aromatik aminlər kimi ninhidrinlə reaksiyaya daxil olmur. Qlükoza və askorbin turşusu ninhidrinlə qırmızı-qonur ləkə və ya həlqə əmələ gətirməklə rəngli reaksiya verir. Askorbin turşusunu aminturşulardan onun  $NaNO_2$  ilə müxtəlif reaksiyalarına görə fərqləndirmək olar. Bu turşunun neytral və ya turş məhlulunda 0,5%-li  $NaNO_2$ -in əlavə edilməslə aminturşular parçalanır.

Cədvəl 2.7. Ninhidrinlə reaksiyada aminturşuların təyini

Aminturşu	Formul	C <sub>min</sub> , mkq
Qlikoqol	$H_2NCH_2COOH$	0,4
$\alpha$ -Alanin	$CH_3CH(NH_2)COOH$	0,8
$\beta$ -Alanin	$H_2NCH_2CH_2COOH$	0,9
Serin	$HOCH_2CH(NH_2)COOH$	0,5
Leysin	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	0,6
Izoleysin	$C_2H_5CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	0,6
Arginin	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	1,0
Sistin	$HOOCCCH(NH_2)CH_2SCH_2CH(NH_2)COOH$	1,2
Tirozin	$HO-C_6H_4-CH_2CH(NH_2)COOH$	0,9
Triptofan	 $CH_2CH(NH_2)COOH$	1,0

**Reagentlər 1.** Sitrət bufer məhlulunda ninhidrinin 0,1%-li məhlulu.

**2.** Bufer məhlul (pH 5): 21,0 q limon turşusu 200 ml 1 M  $NaOH$ -da həll edilir və 1 l-ə kimi su ilə durulaşdırılır.

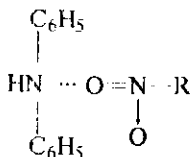
Maksimal həssaslığa çatmaq üçün ninhidrinin 0,1%-li sulu məhlulundan istifadə etmək olar.



*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* İki damcı ninhidrin məhlulu filtr kağızına yerləşdirilir və 100-105°C-də quruducu şkafda buxarlandırılır. Sonra 2 damcı tədqiq olunan məhlul əlavə edilir və kağız yenidən həmin temperaturda 5-10 dəq. qurudulur. Aminturşular iştirakında göy, bənövşəyi və ya qırmızı ləkə əmələ gəlir.

## 2.5.8. NİTROBİRLƏŞMƏLƏR

**1. Difenilamin.** Nitrobirləşmələri difenilaminə əlavə etdikdə və 100°C-də əriməyə qədər qızdırıldıqda narıncı-qırmızı boyanma müşahidə edilir. Bu rəngli reaksiyanın mexanizmi molekulyar birləşmənin əmələ gəlməsi ilə başa çatır:



Bu məhsullar başlanğıc durulaşdırılmış məhsullarda həll olur. Polinitrobirləşmələrin molekulyar birləşmələri mononitrobirləşmələrin törəmələrinə nisbətən intensiv rəngli və daha stabildirlər.

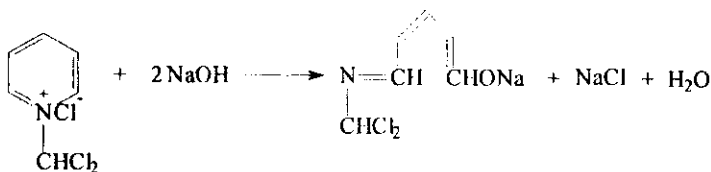
Aşağıda bir sıra nitrobirləşmələrin təyinat sərhəddi verilmişdir (mkq-la):

Nitrometan .....	50	o-Nitrobenzalhid .....	1
Tetranitrometan .....	0,5	o-Nitroberizoy turşusu .....	3
Nitrobenzol .....	0,8	2,4-Dinitroxlörbenzol .....	0,1
p(o)-Dinitrobenzol .....	1	2,4-Dinitrofenol .....	0,2
1-Nitronaftalin .....	1	2,4-Dinitrorezorsin .....	0,1

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsinə tədqiq olunan maddəni efrdə və ya benzolda məhlulu damcıları, difenilaminin benzolda 5%-li məhlulu damcıları əlavə edilir və su hamamına yerləşdirilir. Hər iki sınaq şüşəsində həlledici buxarlandıqdan sonra sarı rəngli ərinti qalır, rəngin intensivliyi iştirak edən nitrobirləşmənin miqdarından asılıdır.

## 2.5.9. POLİHALOGENƏVƏZLİ ALİFATİK BİRLƏŞMƏLƏR

**1. Piridin və natrium hidroksid.** Polihalogenəvəzli alifatik birləşmələri (məsələn, xloroform, bromoform, karbon tetraxlorid və s.) piridin və *NaOH* məhlulu ilə qızdırdıqda qırmızı rəng müşahidə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, iki halogen atomunun bir karbon atomu ilə əlaqəli birləşmələri çox aktivdir. Suda həll olan reaksiya məhsulları özünü qlutakon aldehidinin Şiff əsası kimi apara bilər. Onlar azot atomuna polihalogen əvəzedicilər birləşdikdən sonra piridin həlqəsinin açılması ilə əmələ gəlir. Xloroform üçün reaksiyanı aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Bu reaksiya ilə aşağıdakı polihalogenəvəzli birləşmələrin təyinat sərhəddini (mkq-la) müəyyənləşdirmək olar:

Xloroform .....	1	Xloralhidrat .....	0,5
Bromoform .....	5	Triqlorasetat turşusu .....	0,5
Yodoform .....	50	Karbon tetraxlorid .....	4,5

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Sınaq şüşəsində analiz olunan məhlul damcılarını, 2 damcı piridin və 5 M *NaOH* damcılarını ilə işlənir. Suda həll olmayan birləşmələri tədqiq edən zaman asetonlu məhluldan istifadə etmək tövsiyyə olunur. Sınaq şüşəsi su hamamına yerləşdirilir. Bir neçə dəqiqə və ya saniyə ərzində tədqiq olunan maddənin miqdarından asılı olaraq, piridin təbəqəsi qırmızı və ya açıq-qırmızı rəngə boyanır. Sonrakı qızdırılma ilə əlaqədar olaraq rəngin zəifləməsi və ya onun qonur və ya sarı rəngə keçməsi baş verir. Benzidin hidroxloridin əlavə edilməsi və qarışığın duru asetat turşusu ilə turşulaşdırılmasından sonra bənövşəyi rənglənmə və ya çöküntü müşahidə olunur.

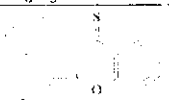
## 2.5.10. TIOKETONLAR VƏ MERKAPTANLAR

### 1. Yod-azid məhlulu (katalitik reaksiya).

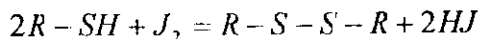


Bu oksidləşmə-reduksiya reaksiyası çox yavaş gedir, qeyri-üzvi sulfidlər və tiosulfatlar,  $=C=S$  və ya  $\text{>}C-SH$  qrupları saxlayan bərk və həll olan üzvi birləşmələr reaksiyanın katalizatorlarıdır. Katalitik yod-azid reaksiyası tioketonlar və merkaptanlar üçün spesifikdir və bu birləşmələrin çox kiçik miqdarının təyininə imkan verir.

Cədvəl 2.8. Yod-azid məhlulu ilə reaksiyada tioturşuların, tioketonların və merkaptanların təyini

Adı	Formul	Həlləddici	$C_{min}$ , mkg
Tioasetat turşusu	$CH_3CO-SH$	Aseton + su	0,003
Metilksantogen turşusunun metil efri	$CH_3OC(S)SCH_3$	Aseton + su	0,03
Etilksantogenat	$C_2H_5OC(S)SK$	Su	0,04
Rodanin	$\begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{---} \quad \text{C=O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{---} \quad \text{C} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	Aseton+su	0,003
Fenilizotiosianat	$C_6H_5-N=C=S$	Aseton + su	0,25
4-Tio- $\alpha$ -naftoflavon		>>	0,02
Difeniltiokarbonat	$C_6H_5OC(S)OC_6H_5$	>>	1
Tiomoçevina	$H_2NC(S)NH_2$	Su	0,005
Difeniltiokarbazon (ditizon)	$\begin{array}{c} H_3C_6-N=N-C=S \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ H_3C_6-NH-NH \end{array}$	Aseton+su	2,5
Ditiooksamid (rubcanovodorod turşusu)	$H_2NC(S)C(S)NH_2$	Aseton + su	0,03
Tioqlikol turşusu	$HSCH_2COOH$	Su	0,05

Tioketonlar və merkaptanlar bir-birindən fərqlənə bilər, belə ki, merkaptanlar yodla uyğun disulfidlərə kimi oksidləşir:



Disulfidlər yod-azid məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Tioketonlar yodla qarşılıqlı təsirdə olmur. Natrium asetat saxlayan yodun etanolda məhlulu qızdırılır və soyudulduqdan sonra yod-azid məhlulu ilə reaksiya müsbətdirsə, bu tioketonların iştirakını göstərir.

*Reagent.* Yod-azid məhlulu 3 q natrium azidin 100 ml 0,05 M yodda həll edilməsilə hazırlanır.

*Reaksiyanın yerinə yetirilməsi.* Öyrənilən maddənin suda və ya üzvi həlledicilərdə məhlulu damcılarını saat şüşəsində yod-azid məhlulu damcılarını ilə qarışdırılır və azot qabarcıqlarının ayrılması müşahidə olunur. Həlledici kənarlaşdırıldıqdan sonra bərk maddə və ya qalığı bilavasitə tədqiq etmək olar. Bu zaman müsbət effekt maddənin çox kiçik miqdarında da bürüzə verir.

### ELEMENTLƏRİN AYRILMA METODLARI

Analiz üçün hazırlanmış nümunə özünü müxtəlif nisbətlərdə bir neçə komponentin iştirak etdiyi eyni fazalı, bircinsli sistem kimi göstərir. Spesifik reaksiyalardan istifadə etməklə nümunənin ayrıca hissəsində bir neçə maddəni kəsrli metodla təyin etmək olar. Selektivliyi artıran müxtəlif üsulları tətbiq etməklə təyin olunan komponentləri əhəmiyyətli dərəcədə geniş intervalda müəyyənləşdirmək olar. Ancaq bir çox maddələrin kəsrli reaksiya ilə təyini çox etibarlı deyil və ya sadəcə qeyri-mümkündür. Bu zaman ilkin olaraq komponentləri qarışıqdan ayırmaq lazımdır. Bunun üçün çökmə, qoşaçökmə, ekstraksiya, xromatoqrafiya, elektroliz, elektrofarez, distillə, sublimasiya, zonalı əritmə, flotasiya və s. metodlardan istifadə edilir.

Ayrırma metodlarının əsas prinsipi ona əsaslanır ki, analiz olunan nümunənin komponentlərinin iki ayrılma fazasında paylanması seçici olsun. Qarışıqdakı komponent bu fazalardan birində təyin edilə bilər.

Vəsfli analizdə maddələrin ayrılması üçün daha çox çökmə, ekstraksiya, kağız xromatoqrafiyası və ion dəyişmədən istifadə edilir. Bu ayrılma metodları kation və anionlar qarışığının sistemətik analizinə əsaslanır. Sistemətik analiz ionların qrup reaktivləri ilə ayrılmasına və növbəti kəsrli təyininə əsaslanır. Kation və anionlar qarışığının sistemətik analizinin bir neçə sxemi var. Praktikada elementlər qarışığının analizi üçün kəsrli və sistemətik analizlərin birləşməsindən istifadə edirlər.

#### 3.1. ÇÖKMƏ

Çökmə metodu ilə ayrılma ayrılan ionların spesifik və ya qrup reagentləri ilə təsirindən alınan birləşmələrin həll olmalarının müxtəlifliyinə əsaslanır. Çökmənin seçiciliyini

artırmaq üçün məhlulun pH-ı tənzimlənir, kompleksmələgəlmə, elementlərin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsindən və s. istifadə edilir. Çökdürücünün və çökmə şəraitinin düzgün seçilməsilə istənilən kationlar və anionlar qarışığını praktiki olaraq ayırmaq mümkündür.

Kationların ayrılması üçün qrup reaktivləri kimi qeyri-üzvi (cədv. 3.1-3.4) və üzvi çökdürücülərdən (8-oksixinolin, dimetilqlioksim, kupferen) istifadə edilir. Anionları ayırmaq üçün müxtəlif həll olmalara malik barium və gümüş duzlarından istifadə edilir. Qrup reagentinin köməyi ilə kationlar qarışığı qrup və yarımqruplara ayrılır, sonra isə hər bir ion xarakterik reaksiya ilə təyin edilir.

Sistematik analizin adı və kationların analitik qruplarının tərkibi qrup reaktivləri ilə müəyyən edilir. Qrup kationlarının tərkibi qrup reaktivlərinin dəyişməsi ilə dəyişir.

Kationların ayrılması üçün daha çox hidrogen-sulfid, ammonium-fosfat və turşu-əsas analiz sxemləri məlumdur.

**Hidrogen-sulfid analiz** sxemi metalların sulfidlərinin, xloridlərinin, hidroksidlərinin və karbonatlarının həllolmalarının müxtəlifliyinə əsaslanır (cədv. 3.1). Bu sxem hazırkı dövrdə hidrogen sulfidin zəhərli olması hesabına öz əhəmiyyətini itirmişdir.

**Ammonium-fosfat analiz** sxemi metalların fosfatlarının və xloridlərinin (cədv. 3.2) müxtəlif həllolmalarına əsaslanır. Bu sxemdən adətən fosfat ionu saxlayan obyektlərin (torpaq, kübrə və s.) analizi üçün istifadə edilir. Digər analiz sxemlərində fosfat ionunu ayırmaq lazımdır. Bu məqsədlə onu ya sirkonium fosfat şəklində çökdürürlər ya da iondəyişmə metodu ilə ayırırlar.

**Turşu-əsas analiz** sxemi kationların xloridlərinin, sulfatlarının və hidroksidlərinin mineral turşularda, natrium hidrosiddə və ammoniyakda (cədv. 3.3) həll olmalarının müxtəlifliyinə əsaslanır.

İstənilən sxem üzrə qrupların ayrıca analizi zamanı çökdürücülərlə ayırma əvəzinə ekstraksiya və xromatoqrafiyadan istifadə etmək olar.

### 3.1.1. TURŞU-ƏSAS METODU İLƏ KATIONLAR QARIŞIĞININ ANALİZİ

*HCl*, *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *NaOH* və *NH<sub>3</sub>* (cədv. 3.3) qrup reagentləridir. Metod xloridlərin, sulfatların, hidrokسيدlərin suda müxtəlif həll olmalarına, bir neçə metalların hidrokسيدlərinin amfoterlik xassəsi və həll olan ammoniyaklı kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsinə əsaslanır. Analiz olunan nümunə bərk duzlar qarışığı (oksidlərin iştirakı ola bilər), məhlul və ya çöküntülü məhlul şəklində ola bilər. Nümunənin yarısı ayrılır və analizin sonuna kimi saxlanılır. Bu analizin təkrar edilməsi zamanı istifadə olunur.

Sistematik analizə başlamazdan əvvəl bir neçə ilkin yoxlama həyata keçirilir. Təsir edən ionları pərdələməklə, spesifik və selektiv reaksiyalardan istifadə edərək kationlar kəsrli metodla təyin edilir.

**İlkin yoxlama.** 1. Nümunənin rənginə fikir verilir və rəngli kationun olub-olmamasının mümkünlüyü haqqında ilkin nəticə əldə edilir.

2. Universal indikatorun köməyiylə pH təyin edilir (əgər məhlul analiz olunursa).

3. Nümunənin turşu və qələvilərə qarşı təsiri yoxlanılır. Bunun üçün sınaq şüşəsinə bir az bərk nümunə və ya 1-2 damcı çöküntülü məhlul və 2-3 damcı 6 M *HCl* əlavə edilir. Əgər çöküntü tamamilə həll olursa onun tərkibi kationların karbonat və hidrokسيدlərindən ibarətdir.

Əgər tam həll olma baş verməzsə *SbOCl*, *BiOCl*, *PbCl<sub>2</sub>*, *AgCl*, *BaSO<sub>4</sub>* və *PbSO<sub>4</sub>* iştirak edə bilər.

Oxşar olaraq nümunənin 2 M *NaOH* və ya *KOH* artığı ilə təsiri yoxlanılır. Əgər çöküntü həll olursa onun tərkibinə alüminium, sink, xrom, qurğuşun və qalay hidrokسيدləri daxildir.

Analiz olunan nümunə sınaq şüşəsinə yerləşdirilir və az miqdar 2 M *HCl*-da həll edilir. Alınmış məhlulun ayrıca hissəsində kationlar kəsrli metodla təyin edilir.

Cədvəl 3.1. Hidrogen sulfid analiz sxemi ilə kationların təsnifatı

Qrup nömrəsi	Kationlar	Qrup reagenti	Əmələ gələn birləşmələr	Qrupun xarakteristikası
I	$NH_4^+$ , $Na(I)$ , $Mg(II)$ , $K(I)$	Yoxdur		Sulfidlər və karbonatlar suda həll olur; əsasi maqnezium karbonat ammonium duzları məhlulunda həll olur.
II	$Ca(II)$ , $Sr(II)$ , $Ba(II)$	$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$ , $SrCO_3$ , $BaCO_3$	Sulfidlər suda həll olur; karbonatlar suda həll olmur.
III	$Al(III)$ , $Cr(III)$ , $Mn(II)$ , $Fe(II)$ , $Fe(III)$ , $Co(II)$ , $Ni(II)$ , $Zn(II)$	$H_2S$ (pH≥7)	$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ , $MnS$ , $Fe_2S_3$ , $FeS$ , $CoS$ , $NiS$ , $ZnS$	Sulfidlər (və ya hidroksidlər) suda həll olmur, duru turşularda həll olur.
IV	1-ci yarımqrup: $Cu(II)$ , $Cd(II)$ , $Hg(II)$ , $Bi(III)$ 2-ci yarımqrup: $As(III)$ , $As(V)$ , $Sb(III)$ , $Sb(V)$ , $Sn(II)$ , $Sn(IV)$	$H_2S$ (pH 0,5)	$CuS$ , $CdS$ , $HgS$ , $Bi_2S_3$ , $As_2S_3$ , $Sb_2S_3$ , $SnS$ , $SnS_2$	Sulfidlər duru turşularda həll olmur; 2-ci yarımqrup kationlarının sulfidləri tioanionlar əmələ gətirməklə polisulfidlərdə həll olur
V	$Ag(II)$ , $Hg(I)$ , $Pb(II)$	$HCl$	$AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ , $PbCl_2$	Xloridlər və sulfidlər suda və duru turşularda həll olmur.



Cədvəl 3.2. Ammonium-fosfat analiz sxemi ilə kationların təsnifatı

Qrup nömrəsi	Kation	Qrup reagenti	Əmələ gələn birləşmələr	Qrupun xarakteristikası
I	$NH_4^+$ , $Na(I)$ , $Mg(II)$ , $K(I)$	Yoxdur		Fosfatlar suda həll olur
II	1-ci yarımqrup: $Mg(II)$ , $Ca(II)$ , $Mn(II)$ , $Fe(II)$ , $Sr(II)$ , $Ba(II)$  2-ci yarımqrup: $Al(III)$ , $Cr(III)$ , $Fe(III)$ , $Bi(III)$	$(NH_4)_2HPO_4$ $NH_3$	$MgNH_4PO_4$ , $CaHPO_4$ , $MnNH_4PO_4$ , $FeHPO_4$ , $SrHPO_4$ , $BaHPO_4$ , $AlPO_4$ , $CrPO_4$ , $FePO_4$ , $BiPO_4$	Fosfatlar suda və $NH_3$ -da həll olmur. 1-ci yarımqrup kationlarının fosfatları $CH_3COOH$ -da həll olur. 2-ci yarımqrup fosfatları $CH_3COOH$ -da həll olmur, $HCl$ -da həll olur
III	$Co(II)$ , $Ni(II)$ , $Cu(II)$ , $Zn(II)$ , $Cd(II)$ , $Hg(II)$	$NH_3$	$Co(NH_3)_6^{2+}$ , $Ni(NH_3)_6^{2+}$ , $Cu(NH_3)_4^{2+}$ , $Zn(NH_3)_4^{2+}$ $Cd(NH_3)_4^{2+}$ , $Hg(NH_3)_4^{2+}$	Fosfatlar $NH_3$ -da həll olur.
IV	$As(III)$ , $As(V)$ , $Sb(III)$ , $Sb(V)$ , $Sb(II)$ , $Sn(IV)$	$HNO_3$	$HSbO_3$ , $H_2SnO_3$ , $H_3AsO_4$	Metastibiat və metastannat turşusu suda həll olmur və arsenat turşusunu adsorb-siya edir.
V	$Ag(I)$ , $Hg_2(I)$ , $Pb(II)$	$HCl$	$AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ , $PbCl_2$	Xloridlər suda və duru turşularda həll olmur.

Cədvəl 3.3. Turşu-əsas analiz sxemi ilə kationların təsnifatı

Qrup nömrəsi	Kationlar	Qrup reagenti	Əmələ gələn birləşmələr	Qrupun xarakteristikası
I	$NH_4^+$ , $Na(I)$ , $K(I)$ , $(Mg(II))$	Yoxdur		Xloridlər, sulfatlar, hidrokisidlər suda həll olur.
II	$Ca(II)$ , $Sr(II)$ , $Ba(II)$	$H_2SO_4$	$SrSO_4$ , $BaSO_4$ , $(CaSO_4)$	Sulfatlar suda və duru turşularda həll olmur.
III	$Ag(I)$ , $Hg(I)$ , $Pb(II)$	$HCl$	$AgCl$ , $Hg_2Cl_2$	Xloridlər suda və duru turşularda həll olmur.
IV	$Zn(II)$ , $Al(III)$ , $Sn(II, IV)$ , $Cr(III)$	$NaOH$ , $H_2O_2$		Hidrokisidlər qələvi artığında həll olur.
V	$Sb(III, V)$ , $Bi(III)$ , $Mn(VI)$ , $Fe(II, III)$	$NH_3$ , $H_2O_2$	$HSbO_3$ , $Bi_2O_3 \cdot xH_2O$ , $MnO(OH)_2$ , $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$	Hidrokisidlər ammoniyak artığında həll olmur.
VI	$Co(II)$ , $Ni(II)$ , $Cu(II)$ , $Cd(II)$ , $Hg(II)$ , $(Mg(II))$	$NH_3$ , $H_2O_2$	$Co(NH_3)_6^{3+}$ , $Ni(NH_3)_6^{2+}$ , $Cu(NH_3)_4^{2+}$ , $Cd(NH_3)_4^{2+}$ , $Hg(NH_3)_2^+$ , $Mg(II)$	Hidrokisidlər ammoniyak artığında həll olur; maqnezium-hidrokisid ammonium duzu məhlulunda həll olur.

### **Kəsrli metolla kationların təyini. 1. $NH_4^+$ ionunun təyini.**

Analiz olunan qarışığa qrup reagenti ilə təsirdən ammonium ionu ayrılı bilər, buna görə də o ilkin olaraq təyin edilir.

$NH_4^+$  ionunu təyin etmək üçün qələvi ilə təsirdən ammoniyak ayrılan spesifik reaksiyadan istifadə edilir. Reaksiyanı Nessler reaktivi ilə aparmaq olar, qeyd etmək lazımdır ki, bu reaksiya çox həssasdır və adətən  $NH_4^+$  ionunun iştirakını sübut etmək üçün tətbiq edilir.

2.  $K(I)$  təyini.  $Na_3Co(NO_2)_6$  ilə reaksiyadan və  $Na_2PbCu(NO_2)_6$  ilə mikrokristalloskopik reaksiyadan istifadə edilir. Mane olan ionlar əvvəlcə karbonatlar şəklində çökdürülür, ammonium ionu isə kənarlaşdırılır və ya pərdələnir.

1-2 damcı analiz olunan məhlulə qələvi reaksiyaya kimi doymuş  $Na_2CO_3$  məhlulu əlavə edilir (fenolftaleinin və ya indikator kağızı qızarana kimi). Çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır. Sentrafuqat 2 M  $CH_3COOH$  ilə pH 4-6-ya kimi turşulaşdırıldıqdan sonra  $K(I)$  təyin edilir. Əgər məhlulda  $NH_4^+$  müəyyən olunarsa, onu kənarlaşdırırlar. Bunun üçün sentrafuqat farfor kasaya keçirilir, bir neçə damcı qatı  $HNO_3$  əlavə edilir və quruyana kimi (soruğu şaf altında) buxarlandırılır.  $HNO_3$ -lə buxarlanma  $NH_4^+$  ionu tam kənarlaşdırılana kimi təkrar edilir. Tamamilə kənarlaşdırmanı voxlamaq üçün məhlul damcısı əşya şüşəsinə və ya sınaq şüşəsinə keçirilir, Nessler reaktivinin damcıları əlavə edilir. Mənlü reaksiya ammonium ionunun tam kənarlaşdığını göstərir.

Məhlul çini kasada 2 M  $CH_3COOH$  ilə pH 4-6-ya kimi (indikatorla) turşulaşdırılır və  $K(I)$  təyin edilir.  $NH_4^+$  ionunu pərdələmək üçün formaldehiddən istifadə olunur. 2-3 damcı analiz olunan məhlulə bərabər həcmdə 40%-li formaldehid məhlulu və fenolftalein damcıları əlavə edilir. Davamlı qırmızı rəngə kimi  $Na_2CO_3$ -in doymuş məhlulu əlavə edilir. Çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır. Sentrafuqat 2 M  $CH_3COOH$

ilə turşulaşdırılır və  $Na_3Co(NO_2)_6$  ilə reaksiyada  $K(I)$  təyin edilir.

3. *Na(I) təyini.* Mikrokristaloskopik və  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$  ilə lüminessent reaksiyadan istifadə edilir. Mane olan ionlar karbonatlar şəklində kənarlaşdırılır. 1-2 damcı analiz olunan məhlula fenolftalein damcısı və doymuş  $K_2CO_3$  məhlulu əlavə edilir. Çöküntü sentrafuqalaşdırılaraq ayrılır. Sentrafuqata pH 4-6-ya kimi 2 M  $CH_3COOH$  əlavə edilir və  $Na(I)$  təyin edilir.

4. *Ca(II) təyini.*  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  gips əmələgəlmə mikrokristaloskopik reaksiyasından istifadə edilir.

II qrup kationları və  $Pb(II)$  az həll olan sulfatlar əmələ gətirir ki, bunlar kalsiumun təyini üçün çətinləşdirir. Buna görə də əvvəlcə mane olan ionlar sulfatlar şəklində ayrılır.

2-3 damcı analiz olunan məhlula  $H_2SO_4$  (1:4) məhlulu damcıları əlavə edilir. Çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır. Sentrafuqat damcısı əşya şüşəsinə yerləşdirilir, ağ haşiyə əmələ gələnə kimi buxarlandırılır və mikroskop altında baxılır.  $Ca(II)$  iştirakında gipsin iynəvari kristalları əmələ gəlir.

5. *Fe(III) və Fe(II) təyini.*  $Fe(II)$  və  $Fe(III)$  başlanğıc məhlulda təyin etmək lazımdır, çünki onların oksidləşmə dərəcəsi analizin gedişində dəyişir.

$Fe(III)$  təyini üçün  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $Fe(II)$  təyini üçün isə  $K_3[Fe(CN)_6]$  ilə reaksiyadan istifadə edilir.

6. *Co(II) təyini.* 2-3 damcı analiz olunan məhlula bərk  $NH_4F$  (əgər  $Fe(II)$  və  $Fe(III)$  təyin edilibsə), bərk  $NH_4SCN$  və 3-4 damcı izoamil spirti əlavə edilir. Qarışıq bir neçə saniyə ərzində çalxalanır.  $Co(II)$  iştirakında üzvi faza mavi rəngə boyanır.

7. *Mn(II) təyini.*  $MnO_2$ -ə kimi oksidləşmə reaksiyasından istifadə edilir.  $Fe(III)$ -un böyük miqdarında məhlulun sarı rəngi 1-2 damcı  $H_3PO_4$  əlavə edilməklə aradan qaldırılır,  $Fe(III)$  rəngsiz kompleksə keçir.

8. *Ni(II) təyini.* 1-2 damcı analiz olunan məhlula, 2-3 damcı çaxır turşusu məhlulu, 2 damcı dimetilqlioksimin etanolunda məhlulu və iy hiss olunana kimi ammoniyak əlavə

edilir.  $Ni(II)$  iştirakında al-qırmızı çöküntü əmələ gəlir. Reaksiyaya  $Fe(II)$  mane olur. Əgər  $Fe(II)$  müəyyən olunarsa, 1-2 damcı qatı  $HNO_3$  əlavə edilib qızdırılmaqla o  $Fe(III)$  ionuna kimi oksidləşdirilir.

9.  $Cr(III)$  təyini. Xrom asetat turşusu məhlulunda EDTA ilə reaksiyada təyin edilir.

10.  $Mg(II)$  təyini. 10 damcı analiz olunan məhlula bir az metallik sink tozu əlavə edilir, qarışdırılır, qızdırılır, 5 damcı doymuş  $(NH_4)_2SO_4$  məhlulu (II qrup kationları və qurğuşun sulfatlarının çökməsi üçün) əlavə edilir və yenidən qızdırılır. Reduksiya olunmuş metallar və sulfatlar sentrafuqalaşdırılaraq ayrılır və atılır. Sentrafuqata 5 damcı doymuş ammonium-karbonat və ammonium-oksalat məhlulu, qələvi mühitə kimi qatı  $NH_3$ , 3-5 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə edilir, qarışdırılır və 1 dəq. qaynayan su hamamında qızdırılır. Çöküntü sentrafuqalaşdırılaraq ayrılır və atılır. Sentrafuqatda I qrup kationları,  $Mg(II)$  və  $CrO_4^{2-}$  ionu və  $Mg(II)$ -un təyininə mane olmayan kobalt, nikel, sink, kadmiumun ammonyaklı kompleksləri qalır. Məhlula 5 damcı  $NH_4Cl$ ,  $Na_2HPO_4$  və pH 8-9-a kimi  $NH_3$ -in sulu məhlulu əlavə edilir. Ağ kristallik çöküntü  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  əmələ gəlir.

### Sistematik analizin gedişi

Sistematik analizin gedişini ifadə edən zaman kationlar qarışığının analitik qruplara və hər bir qrupun daxili qruplara ayrılmasını nəzərə almaq lazımdır. Kationlar qarışığının analiz gedişinin ümumi sxemi cədvəl 3.4-də verilmişdir. Məhlulların və çöküntülərin nömrəsi və tərkibi cədvəl 3.4 və aşağıdakı mətnlə üst-üstə düşür.

Sınaq şüşəsində 1-2 damcı analiz olunan məhlula (çöküntülü) 3-4 damcı 6 M  $HCl$  və 1 M  $H_2SO_4$  (turşuların artığı III qrup kationlarının xloridləri və qurğuşun sulfatı hissə-hissə həll edir) əlavə edilir. Çöküntülü məhlul qarışdırılmaqla azca su hamamında qızdırılır, soyudulur.

*Məhlul 1* (I, IV, V, VI qrup kationları və  $Ca(II)$ ) çöküntü 1-dən ( $AgCl$ ,  $PbCl_2$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $BiOCl$ ,  $SbOCl$ ) ayrılır.  $Ca(II)$ -un məhlulda vəziyyətinə diqqət etmək lazımdır.  $CaSO_4$ -in suda kifayət qədər həll olması hesabına  $Ca(II)$  tam çökmür və məhlulda qalır.  $CaSO_4$ -in tam çökməsi üçün bir neçə damcı etanol əlavə etmək olar. Çöküntü 1 2-3 damcı 2 M  $HCl$  saxlayan ( $PbCl_2$ -in həll olmasını azaltmaq üçün) 1-2 ml soyuq su ilə yuyulur.

### *Çöküntü 1-in analizi*

*Qurğuşunun təyini və  $PbCl_2$ -in ayrılması.* Çöküntü 1-ə 10 damcı su əlavə edilir və su hamamında qızdırılır. Qurğuşun xlorid isti suda yaxşı həll olur və məhlula keçir. Çöküntü sentrafuqalaşdırılaraq ayrılır.  $Pb(II)$  sentrafuqatda  $K_2CrO_4$ ,  $KJ$  ditizonla reaksiyada təyin edilir. Əgər  $Pb(II)$  müəyyən olunarsa,  $PbCl_2$  tam yox olana kimi çöküntü isti su ilə işlənir ( $K_2CrO_4$ -la mənfəi reaksiya).

*$Hg(I)$  təyini və  $Hg_2Cl_2$ -in ayrılması.*  $PbCl_2$  kənarlaşdırıldıqdan sonra çöküntü hissəsinə 1-2 damcı qatı  $NH_3$  məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün qaralması  $Hg(I)$ -in iştirakını göstərir. Ancaq bu zaman bütün çöküntüyə bir neçə damcı 0,5 M  $HCl$  və bromlu su əlavə edilir. Civə(I) xlorid  $HgCl_2$  əmələ gətirməklə həll olur. Çöküntü sentrafuqalaşdırılaraq ayrılır.  $Hg(II)$   $SnCl_4^{2-}$  ilə reaksiyada sentrafuqatda təyin olunur.

*$Ag(I)$  təyini və  $AgCl$ -in ayrılması.*  $PbCl_2$  və  $Hg_2Cl_2$  ayrıldıqdan sonra çöküntüyə 6-8 damcı amr onyak əlavə edilir və qarışdırılır. Gümüş xlorid  $Ag(NH_3)_2^+$  əmələ gətirməklə həll olur. Çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır. Sentrafuqat hissəsinə turş reaksiyaya kimi qatı  $HNO_3$  və 1-2 damcı artığı əlavə edilir.  $Ag(I)$  iştirakında ağ çöküntü və ya  $AgCl$ -in bulantısı əmələ gəlir.

Sentrafuqatın digər hissəsinə bir neçə damcı  $KJ$  məhlulu əlavə edilir.  $Ag(I)$  iştirakında  $AgJ$  çökür.

*SbOCl* və *BiOCl*-in ayrılması. *AgCl* ayrıldıqdan sonra çöküntüyə bir neçə damcı 6 M *HCl* əlavə edilir və qarışdırmaqla qızdırılır. Çöküntü məhluldan sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır.  $SbCl_6^{3-}$  və *Bi(III)* saxlayan sentrafuqat məhlul ilə birləşdirilir (bax: cədvəl 3.4).

*PbSO<sub>4</sub>*-in ayrılması və *Pb(II)* təyini. III qrup xloridləri kənarlaşdırıldıqdan sonra çöküntü bir neçə damcı 2 M *NaOH*-la qızdırılmaqla işlənir. Çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır.  $Pb(OH)_4^{2-}$  saxlayan sentrafuqat turş reaksiyaya kimi (indikatorla) *CH<sub>3</sub>COOH* ilə turşulaşdırılır və *Pb(II)* *K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* və ya *KJ*-lə reaksiyada təyin edilir. Əgər *Pb(II)* aşkar olunarsa, *NaOH*-la işlənilməklə *PbSO<sub>4</sub>* çöküntüdən ayrılır.

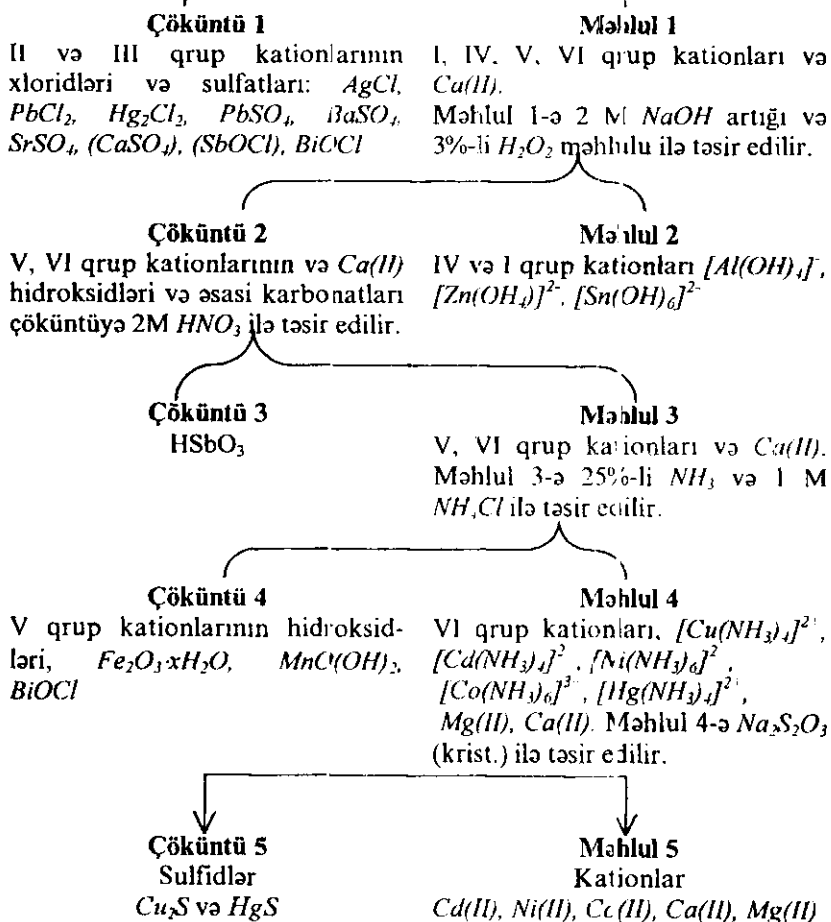
*II qrup sulfatlarının məhlulə keçirilməsi.* Ancaq II qrup sulfatları saxlayan çöküntü, sulfatları turşularda həll olan karbonatlara çevirmək üçün *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*-in doymuş məhlulu ilə işlənir. Bunun üçün çöküntüyə 20 damcı doymuş *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* məhlulu əlavə edilir və bir neçə dəqiqə qarışdırılmaqla qızdırılır. Çöküntü məhluldan sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır, sentrafuqat atılır. Barium sulfatın (kalsium və stronsium sulfatın karbonatlara çevrilməsi üçün bir dəfə işlənilmə kifayətdir) tamamilə karbonata çevrilməsi üçün işlənilmə 2-3 dəfə təkrar edilir. Çöküntüyə 3-5 damcı 2 M *CH<sub>3</sub>COOH* əlavə edilir və qızdırılır. Əgər çöküntü tam həll olmur, *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*-in doymuş məhlulu ilə yenidən işlənir, sentrafuqalaşdırılır və çöküntüyə 2-3 damcı *CH<sub>3</sub>COOH* əlavə edilir.

*Ba(II)* təyini və ayrılması. Bir neçə damcı asetat turşusu məhluluna bir neçə damcı *CH<sub>3</sub>COONa* və *K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* məhlulu əlavə edilir. *Ba(II)* iştirakında *CH<sub>3</sub>COOH*-da həll olmayan sarı çöküntü əmələ gəlir.

Əgər *Ba(II)* aşkar edilərsə, o ayrılır, bütün məhlulə pH 4-5-ə kimi *CH<sub>3</sub>COONa* məhlulu və *BaCrO<sub>4</sub>* tam çökənə kimi damcılarla *K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* əlavə edilir. Çöküntülü məhlul 1-2 dəq. qızdırılır və sentrafuqalaşdırılır.

**Cədvəl 3.4. Qrup reagentlərinin təsiri ilə kationların qruplara ayrılması sxemi**

I-VI qrup kationları saxlayan məhlulə və ya çöküntülə məhlulə 6 M  $HCl$  və 1 M  $H_2SO_4$  ilə təsir edilir.



*Sr(II)* təyini və ayrılması. 2-3 damcı sentrafuqata bir neçə damcı gips suyu əlavə edilir və su hamamında qızdırılır. *Sr(II)* iştirakında bir neçə dəq. sonra ağ bulantı əmələ gəlir.

Əgər *Sr(II)* aşkar edilərsə, sentrafuqatın digər hissəsinə



doymuş  $(NH_4)_2SO_4$  məhlulu əlavə edilməklə stronsium  $SrSO_4$  şəklində çökdürülür və sentrafuqalaşdırılır.

*Ca(II) təyini.*  $Ca(II)$ -u təyin etmək üçün  $(NH_4)_2C_2O_4$  ilə reaksiyadan və gipsin əmələ gəlməsi mikrokristaloskopik reaksiyadan istifadə edilir.

### *Məhlul 1-in analizi*

Məhlul 1-ə (IV-VI qrup kationları,  $Ca(II)$ ) qələvi reaksiyaya kimi (indikatorla) və 10 damcı artıq 2 M  $NaOH$  əlavə edilir. Yavaş-yavaş qarışdırılmaqla 4-5 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə edilir. Şiddətli reaksiya qurtardıqdan sonra bir neçə dəq. su hamamında qızdırılır. Sentrafuqalaşdırılmaqla çöküntü 2 (V, VI qrup kationları və  $Ca(II)$  hidrosidləri, əsas karbonatları) məhlul 2-dən (IV və I qrup kationları) ayrılır.

### *Məhlul 2-nin analizi*

*Alüminium və qalay hidrosidlərinin ayrılması.* Məhlul 2-yə (IV və I qrup kationları) qarışdırmaqla doyana kimi bərk  $NH_4Cl$  əlavə edilir və qızdırılır. Sentrafuqalaşdırılmaqla məhlul çöküntüdən ayrılır.  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  və  $CrO_4^{2-}$  saxlayan sentrafuqat aşığıda yazılan kimi analiz olunur.  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  və  $SnO_2 \cdot xH_2O$  saxlayan çöküntüyə həll olana kimi qızdırmaqla 2 M  $HCl$  əlavə edilir. Alınmış məhlulda  $Sn(IV)$  və  $Al(III)$  müəyyən olunur.

*$Sn(IV)$  təyini və ayrılması.*  $Sn(IV)$ -in təyini üçün  $Hg(NO_3)_2$  ilə reaksiyadan və mikrokristaloskopik reaksiyadan istifadə edilir. Həmçinin  $(NH_4)_2SnCl_6$  kristalları almaq olar. Əşya şüşəsinə məhlul damcıları yerləşdirilir və 1 M  $NH_3$  məhlulu əlavə edilir. Əgər bulantı əmələ gələrsə 2 M  $HCl$  damcıları əlavə edilir. Həşiyə müşahidə olunana kimi məhlul buxarlandırılır və mikroskop altında baxılır.  $SnCl_6^{2-}$  iştirakında rəngsiz oktaedrik kristallar əmələ gəlir.

Əgər  $Sn(IV)$  aşkar olunarsa, 1 ml məhlulda bir az metallik sink əlavə edilir və çalxalanır. Məhlulun bulanması zamanı şəffaflaşana kimi 2 M  $HCl$  damcıları əlavə edilir. Alınmış metallik qalay və sink artığı sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır.  $Al(III)$  sentrafuqatda təyin edilir.

$Al(III)$  təyini. Sınaq şüşəsində və ya damcı metodu ilə icra edilən alizarin qırmızı S-lə reaksiyadan istifadə edilir.

$CrO_4^{2-}$  təyini. Əgər başlanğıc məhlulda  $Cr(III)$  iştirak edərsə,  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  və  $CrO_4^{2-}$  saxlayan sentrafuqat sarı rəngə boyanır.  $CrO_4^{2-}$  ionlarının iştirakını sübut etmək üçün peroksokompleks əmələ gəlmə reaksiyasından və benzidinlə reaksiyadan istifadə edilir.

$Zn(II)$  təyini. Ditizonla  $Na_2S$ -lə reaksiyadan və mikrokristalloskopik reaksiyadan istifadə edilir. Bunun üçün ammonyaqlı məhlul hissəsi ammonyak tamamilə kənarlaşdırılana kimi doymuş  $Na_2CO_3$  (əgər sonra  $K(I)$  təyin olunarsa) və ya  $K_2CO_3$  (əgər  $Na(I)$  təyin olunarsa) məhlulu ilə qızdırılır. Çökən əsasi sink karbonat sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır və kalium karbonat və ya natrium karbonatın duru məhlulu ilə yuyulur.  $Zn_2(OH)_2CO_3$  2 M  $HCl$ -da həll edilir və  $Zn(II)$  təyin edilir.

$Na(I)$  və  $K(I)$  təyini. Əgər  $Na(I)$  və  $K(I)$ -un kəsrli təyininin nəticələri şübhə yaradırsa,  $Zn(II)$  çökdürüləndən sonra alınan sentrafuqatda məlum reaksiyalardan istifadə etməklə təyinat təkrar edilir.

### Çöküntü 2-nin analizi

$HSbO_3$ -in V, VI qrup kationlarından və  $Ca(II)$ -dan ayrılması. Hidroksidlər, V, IV qrup kationlarının və  $Ca(II)$ -un əsasi karbonatlarını saxlayan çöküntü 2 2 M  $NaOH$ -lə yuyulur, 2 ml 2 M  $HNO_3$  və 2-3 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə edilir. Su hamamında qızdırılır və sentrafuqalaşdırılmaqla çöküntü 3 ( $HSbO_3$ ) məhlul 3-dən (V, VI qrup kationları,  $Ca(II)$ ) ayrılır.

### Çöküntü 3-ün analizi

*Sb təyini.*  $HSbO_3$  çöküntüsü 2 M  $HNO_3$  ilə yuyulur və 5-6 damcı qatı  $HCl$ -də həll edilir. Alınmış məhlul 2 dəfə su ilə durulaşdırılır və stibium(III)  $Na_2S$ -lə, PAN-la, lüminessent reaksiya ilə təyin edilir.

### Məhlul 3-ün analizi

*V qrup kationlarının hidrokksidlərini ayırmaq üçün,* V, VI qrup kationları və  $Ca(II)$  saxlayan məhlul 3-ə, qələvi reaksiyaya kimi qatı  $NH_3$  məhlulu, bir neçə damcı  $NH_4Cl$  məhlulu və 1-2 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə edilir. Qarışdırılmaqla qızdırılır, çöküntü 4 ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ,  $BiOCl$ ,  $MnO(OH)_2$ ) məhlul 4-dən (VI qrup kationları,  $Ca(II)$ ) ayrılır.

### Çöküntü 4-ün analizi

*$MnO(OH)_2$ -nin ayrılması və  $Mn(II)$  təyini.* Çöküntü 4-ə ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ,  $MnO(OH)_2$ ,  $BiOCl$ ) 5-6 damcı 2 M  $HNO_3$  məhlulu əlavə edilir.  $MnO(OH)_2$  saxlayan çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla məhluldən ayrılır.  $Fe(III)$  və  $Bi(III)$  saxlayan sentrafuqatda ancaq vismut təyin edilir. Çöküntü 2 M  $HNO_3$  və 2-3 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulunda həll edilir.  $H_2O_2$  artığı su hamamında qızdırılmaqla aradan qaldırılır. Alınmış məhlulda  $Mn(II)$   $NaBiO_3$ -lə reaksiyada təyin edilir.

*$Bi(III)$  təyini.*  $Na_2Sn(OH)_4$  ilə reaksiyadan, həmçinin lüminessent reaksiyadan istifadə edilir. Əgər  $Fe(III)$  aşkar edilməyibsə, 8-oksixinolinlə  $BiJ_4^-$  ion assosiatları əmələ gətirən damcı reaksiyasını icra etmək olar. Filtir kağızına tədqiq olunan məhlul damcısı yerləşdirilir. Ləkənin ətrafına kapilyarla  $KJ$  məhlulu, sonra isə 8-oksixinolin məhlulu daxil edilir.  $Bi(III)$  iştirakında bənövşəyi həlqə əmələ gəlir.

### Məhlul 4-ün analizi

Mis və nikelin ammoniyaklı kompleks birləşmələri göy rəngə, kobalt(III) isə qonur rəngə boyanır. Məhlulun rənginə görə göstərilən kationların olub-olmamasını müəyyən etmək olar.

*Cu(II) və Hg(II)-nin VI qrupun digər kationlarından və Ca(II)-dan ayrılması.* Məhlul 4-ə turş reaksiyaya kimi 2 M  $H_2SO_4$  əlavə edilir, məhlul farfor kasaya keçirilir və nitrat ionlarının kənarlaşdırılması üçün qum hamamında quru qalığa qədər buxarlandırılır. Quru qalığa bir neçə damcı su əlavə edilir, sınaq şüşəsinə keçirilir və bir neçə  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  kristalları daxil edilir. Su hamamında qızdırılır. *Çöküntü 5* ( $Cu_2S$ ,  $HgS$ ), məhlul 5-dən  $Cd(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$  ayrılır.

### Çöküntü 5-in analizi

*HgS,  $Cu_2S$  çöküntülərinin analizi.* Sulfidlər çöküntüsü qızdırılmaqla 5-6 damcı 3 M  $HNO_3$  ilə işlənir. Məhlulda  $Cu(II)$   $NH_3$ -la və  $K_4Fe(CN)_6$  ilə reaksiyada,  $Hg(II)$  isə çöküntüdə təyin edilir.

*Hg(II) təyini.*  $HgS$  çöküntüsü 5-6 damcı çar arağında işlənir və  $HCl$ ,  $HNO_3$ -ün kənarlaşdırılması üçün məhlul su hamamında buxarlandırılır. Bir neçə damcı su ilə durulaşdırılır və  $Hg(II)$   $KJ$ ,  $SnCl_2$  və difenilkarbazidlə reaksiyada təyin edilir.

### Məhlul 5-in analizi

*Ca(II)-un ayrılması və təyini.* Məhlula iy əmələ gələnə kimi 20%-li  $NH_3$  məhlulu, çöküntü həll olana kimi  $NH_4Cl$  məhlulu və  $(NH_4)_2CO_3$  məhlulu əlavə edilir. Çöküntülü məhlul qızdırılır, çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır, bir neçə damcı 2 M  $CH_3COOH$ -da həll edilir,  $(NH_4)_2C_2O_4$  məhlulu və

Cəvdəl 3.5. Kationlar qarışığının analizi

Tədqiq olunan obyekt	Reagent	Müşahidə	Nəticə	Ayrıldıqdan sonra fazaların tərkibi	
				Çöküntü	Məhlul
Başlangıç nümunənin məhlulu	$HCl + H_2SO_4$	Ağ çöküntü	I və III qrup kationlarının sulfatları və xloridlərini saxlayır.	çöküntü 1: $AgCl$ , $PbCl_2$ , $Hg_2Cl_2$ , $PbSO_4$ , $BaSO_4$ , $SrSO_4$ , $CaSO_4$ , $(BiOCl)$ , $SbOCl$	məhlul 1: I, IV, V, VI qrup kationları və $Ca(II)$
Çöküntü 1	İsti su	Çöküntünün qismən həll olması	$Pb(II)$ iştirak edə bilər	Çöküntü 2: $AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ , $PbSO_4$ , $BaSO_4$ , $SrSO_4$ , $CaSO_4$ , $(BiOCl)$ , $SbOCl$	məhlul 2: $PbCl_2$
Məhlul 2	$K_2Cr_2O_7$ asetat bufer məhlulu	Sarı çöküntü	$Pb(II)$ iştirak edir		
Çöküntü 2	$NH_3$ (qatı)	Çöküntünün qaralması	$Hg(I)$ iştirak edir		
Çöküntü 2	$HCl + Br_2 + H_2O$	Çöküntünün qismən həll olması	>>	Çöküntü 3: $AgCl$ , $PbSO_4$ , $BaSO_4$ , $SrSO_4$ , $CaSO_4$ , $(BiOCl)$ , $SbOCl$	məhlul 3: $HgCl_2$
Məhlul 3		Ağ kəsmikvari çöküntü	>>		
Çöküntü 3	$NH_3$ (qatı)	Çöküntünün qismən həll olması	$Ag(I)$ iştirak edir	Çöküntü 4: $PbSO_4$ , $BaSO_4$ , $SrSO_4$ , $CaSO_4$ , $(BiOCl)$ , $SbOCl$	məhlul 4: $Ag(NH_3)_2^+$
Məhlul 4	$HNO_3$ (qatı)	Ağ çöküntü	>>		

pH 8-9-a kimi  $NH_3$ -in sulu məhlulu (1:1) əlavə edilir. Kalsium oksalatın ağ çöküntüsü əmələ gəlir.

*Mg(II) ayrılması və təyini.* Sentrafuqata ( $CaCO_3$  çökdükdən sonra) bir az  $NH_4Cl$ ,  $Na_2HPO_4$  və  $NH_3$ -in sulu məhlulu əlavə edilir. Ağ kristallik  $MgNH_4PO_4$  çökür. Setrafuqalaşdırılmaqla çöküntü məhluldan ayrılır. Məhlulda  $Cd(II)$ ,  $Ni(II)$  və  $Co(II)$  təyin edilir (kağız xromatoqrafiyası metodundan istifadə etmək olar).

*Cd(II) təyini.* Bir neçə damcı sentrafuqata güclü turş reaksiyaya kimi 2 M  $H_2SO_4$  və 1-2 damcı  $Na_2S$  məhlulu əlavə edilir. pH 0,5-1,0-ə kimi (indikatorla) damcılarla 10%-li  $NH_3$  məhlulu əlavə edilir.  $Cd(II)$  iştirakında sarı  $CdS$  çökür.

*Ni(II) və Co(II)-in təyini.* Kəsrli təyində olan reaksiyalardan istifadə edilir.

## I, II, III qrup kationlar qarışığının sistematik analizi

Analiz olunan nümunə məhlul və ya məhlul və çöküntüdən ibarət ola bilər. Məhlulda  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  və  $Hg_2^{2+}$  ionları ola bilər.  $Mg^{2+}$  öz xassəsinə görə  $Ca^{2+}$  və  $Sr^{2+}$ -a çox yaxın olduğu üçün analizin gedişində o I-III qrup kationları ilə birlikdə olur.

Analiz üçün verilən məhlulun yarısını ayıraraq analizin sonuna kimi saxlamaq lazımdır.

Analizin nəticəsi düzgün alınmadıqda və ya başqa səbəb üzündən təkrar analiz aparmaq lazım olduqca bu məhluldan istifadə edilir.

Sistematik analiz aparmamışdan əvvəl bəzi ilkin tədqiqatlar aparmaq lazımdır ki, bu tədqiqatlar analizin nəticələrinin təhlilində mühüm rol oynayır. Bəzi kationları kəsrli yolla mane olan ionların pərdələnməsi vasitəsi ilə analiz edirlər. İlkin tədqiqatları və kəsrli analizi ümumi məhluldan müəyyən həcm götürməklə aparırlar. Bu zaman kationların analizinin ardıcılığının heç bir əhəmiyyəti yoxdur. Bu mənada

yalnız  $NH_4^+$ -ionu istisnadır.  $NH_4^+$  – ionunu ilk növbədə təyin etmək lazımdır, əks halda  $K^+$  - ionunu kəsrli metodla təyin etmək olmaz.

*İlkin tədqiqatlar.* 1. Analiz olunan məhlulun pH-nın universal indikator vasitəsi ilə təyini.

2. Məhlul çöküntülü olduqda çöküntünün turşu və qələvilərə münasibəti öyrənilir. Bunun üçün məhlul qarışdırılır və pipet vasitəsi ilə iki sınaq şüşəsinin hər birinə 2-3 damcı bulanıq məhluldan əlavə edilir. Birinci sınaq şüşəsinə 3-4 damcı 2 M  $HCl$  əlavə edirlər. Çöküntü həll olarsa I 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 2 M  $NaOH$  əlavə edirlər. Çöküntü həll olması  $Pb(OH)_2$  olmasını göstərir.

*Kationların kəsrli üsulla təyini.* 1.  $NH_4^+$ -ün təyini. Ammonium ionu qrup reaktivi vasitəsi ilə analiz olunan məhlula əlavə edildiyi üçün onu analizə başlamazdan əvvəl təyin etmək lazımdır.

$NH_4^+$  ionunun təyin edilməsi onun qələvinin təsirindən parçalanaraq spesifik iyli ammonyak ayırması ilə gedən reaksiyaya əsaslanır.

Nessler reaktivdən də istifadə etmək olar, lakin bu reaktiv  $NH_4^+$ -təyin etmək üçün yox, əsasən varlığını təsdiq etmək üçün istifadə olunur.

1.  **$NaOH$ .** Sınaq şüşəsinə 1-2 damcı analiz olunan məhlul və o qədər də 2 M  $NaOH$  məhlulu töküb su hamamında qızdırırlar. Sınaq şüşəsinin ağzına islanmış indikator kağızı tutduqda onun rəngi göyerməlidir.

2. **Nessler reaktivi.** 3-4 damcı analiz olunan məhlul üzərinə 1-2 damcı Nessler reaktivi əlavə etdikdə 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  $NH_4^+$ -ün təyininə maneçilik təsirini aradan qaldırmaq üçün məhlulda əvvəlcədən 2-3 damcı 2 M  $NaOH$  və ya  $KOH$  tökülür, alınan çöküntü süzülərək (sentrafuqalaşdırılaraq) ayrılır və məhlulda  $NH_4^+$  ionu 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  $Na_3PbCu(NO_2)_6$  ilə mikrokristalloskopik reaksiyasından istifadə edilir. Məne olan ionları əvvəlcədən karbonatla çökdürürlər, ammonium ionunu isə ya pərdələyir, ya da qovmaqla ayırırlar.

1-2 damcı analiz olunan məhlulda  $Na_2CO_3$ -ün doymuş məhlulunu tökürlər (qələvi mühit yaranmalıdır). Çöküntünü sentrafuqalaşdırır və məhlulda  $K^+$ -u təyin edirlər. Əgər analiz olunan məhlulda  $NH_4^+$  varsa, onu qovmaqla ayırırlar. Bunun üçün çöküntüdən ayrılmış məhlulu farfor kasaya keçirirlər, üzərinə qatı  $HNO_3$  əlavə edib quru kütlə alınana qədər qızdırırlar. Bu əməliyyatı  $NH_4^+$  ionu tam ayrılana 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  $NH_4^+$ -ün varlığını yoxlayırlar.  $NH_4^+$  qurtardıqdan sonra məhlulu 2 M  $CH_3COOH$ -la turşulaşdırırlar (pH 4-6).

1.  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . 2-3 damcı turş məhlul üzərinə eyni həcm natriumheksanitrokobaltat məhlulu əlavə edib su hamamında azca qızdırırlar.  $K^+$ -varsa sarı rəngli çöküntü alınmalıdır.

**Mikrokristalloskopik üsul.** Analiz olunan məhluldan əşya şüşəsi üzərinə töküb azca buxarlandırırlar (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 dəq. sonra mikroskop altında müşahidə edirlər.  $K^+$ -olduqda qara kristallar müşahidə olunur.  $NH_4^+$ -ün maneçilik təsirini onu



formaldehidlə pərdələməklə də aradan qaldırmaq olar.

2-3 damcı analiz olunan məhlulə eyni həcmdə 40%-li formaldehid məhlulu və bir damcı fenolftalein tökürlər. Qırmızı rəng alınana kimi doymuş  $Na_2CO_3$  əlavə edirlər. Çöküntünü sentrafuqalaşdırmaqla ayırırlar. Məhlulu 2 M  $CH_3COOH$ -la turşulaşdırıb  $K^+$ -u təyin edirlər.

3.  $Na^+$ -un təyini.  $Na^+$ -un təyini üçün onun sink uranilasetatla mikrokristalloskopik və lüminessent reaksiyalarından istifadə olunur. Mane olan ionlar  $Na_2CO_3$ -lə çökdürülərək ayrılır. Analizin aparılma qaydası yuxarıda  $K^+$ -un təyində verildiyi kimidir.

1. Alınması; məhluldan və  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_6$ -dən bir damcı əşya şüşəsinin üstünə qoyub şüşə çubuqla birləşdirirlər.  $Na^+$  iştirakında oktaedrik kristallar müşahidə edilir.

2. Lüminessent üsul. Əşya şüşəsinin üzərinə bir damcı analiz olunan məhlul və bir damcı sinkuranilasetat məhlulu əlavə edilir. Ultrabənövşəyi işıqda 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 mikrokristalloskopik 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) tökürlər. 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 kationlarının sistematik analizində II və III qrup kationlarını sulfatlar və xloridlər şəklində çökdürürlər, I qrup kationları isə məhlulda qalır.

Analiz olunan məhlul çöküntülü və ya çöküntüsüz olmasından asılı olmayaraq 1-2 ml analiz olunan məhlulun

üzərinə (sınaq şüşəsində) 3-4 damcı 6 M  $HCl$  və 1 M  $H_2SO_4$  məhlulu tökürlər (turşunun artığından istifadə etmək olmaz). Məhlulu çöküntü ilə birlikdə su hamamında azca qızdırırlar, qarışdırırlar, soyudurlar və sentrafüqalaşdırmaqla çöküntünü məhluldan ayırırlar. Çöküntü 1-də  $PbCl_2$ ,  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $BaSO_4$  və qismən  $CaSO_4$  olur.

Məhlul 1-də  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  və qismən də  $Ca^{2+}$  olur.  $CaSO_4$  suda qismən yaxşı həll olduğu üçün onu həm çöküntü 1-də, həm də məhlul 1-də axtarmaq lazımdır.  $CaSO_4$ -in tam çökməsi üçün məhlula bir neçə damcı etanol tökmək lazımdır.

Çöküntü 1-i 1-2 ml soyuq su ilə (oraya 2-3 damcı 2 M  $HCl$  əlavə etmək lazımdır ki,  $PbCl_2$ -nin həll olması azalsın) yuduqdan sonra aşağıda göstərilən qayda üzrə analiz edirlər.

1.  $Pb^{2+}$ -nin təyini və  $PbCl_2$ -nin ayrılması. Çöküntü 1-ə 1-damcı su əlavə edib su hamamında qızdırırlar.  $PbCl_2$  qaynar suda yaxşı həll olduğu üçün məhlula keçir. Çöküntünü sentrafüqalaşdırıb ayırırlar. Məhlulda  $Pb^{2+}$  ionunu  $K_2CrO_4$ ,  $KJ$  və ya ditizonla təyin edirlər. Əgər  $Pb^{2+}$  varsa, çöküntünü qaynar su ilə işləyib onu tam ayırırlar (yuyucu məhlulda  $K_2CrO_4$ -lə yoxlandıqda sarı rəngli çöküntü alınmamalıdır).

2.  $Hg_2^{2+}$  ionunun təyini və  $Hg_2Cl_2$ -nin ayrılması.  $PbCl_2$  ayrıldıqdan sonra qalan çöküntüdən 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 0,5 M  $HCl$  və bromlu su tökülür. Bu zaman  $Hg_2Cl_2$   $HgCl_2$ -ə çevrilərək suda həll olur. Çöküntünü sentrafüqalaşdıraraq ayırırlar. Məhlulda  $Hg^{2+}$ -ni onun  $SnCl_4^{2-}$ -lə reaksiyasının köməyi ilə təyin edib bir daha çöküntüdə  $Hg_2^{2+}$ -nin olmasını təsdiq edirlər.  $Hg_2^{2+}$ -nin ayrılması yalnız  $Hg_2^{2+}$ -nin varlığı təyin edildikdən sonra aparılmalıdır.

3.  $Ag^+$ -un 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 sentrafuqalaşdırıb 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 ola bilər.  $AgCl$  çöküntüsünü ayırdıqdan sonra yerdə qalan çöküntünün üzərinə bir neçə damcı 6 M  $HCl$  məhlulu töküüb qarışdırmaqla qızdırırlar. Bu zaman stibium və vismut ionları məhlula keçir və bu məhlulu IV-VI qrup kationlarının məhlulu ilə birləşdirirlər.

4.  $PbSO_4$  ayrılması və  $Pb^{2+}$ -nin 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. Məhlula  $Pb(OH)_4^{2-}$  keçir, ona turş mühit alınana kimi (indikator kağızı ilə yoxlamaq)  $CH_3COOH$  məhlulu töküüb  $Pb^{2+}$ -ni  $KJ$  və ya  $K_2CrO_4$ -lə təyin edirlər.  $Pb^{2+}$  aşkar olduqda  $PbSO_4$ -ü tamamilə ayırırlar. Bunun üçün çöküntünü  $Pb^{2+}$ -nin mənfi reaksiyasına qədər  $NaOH$ -la işləyirlər.

#### 5. II qrup sulfatlarının məhlula keçirilməsi.

Yalnız sulfatlar olan çöküntünü  $Na_2CO_3$ -ün 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 dəq. qızdırırlar. Çöküntünü ayıraraq məhlulu atırlar. Bu əməliyyatı 2-3 dəfə təkrar etməklə  $BaSO_4$  tamamilə karbonata çevirirlər ( $CaSO_4$  və  $SrSO_4$  asanlıqla karbonata çevrilir). Alınmış karbonat çöküntüsünü 3-5 damcı 2 M  $CH_3COOH$ -da həll edirlər və qızdırırlar. Əgər çöküntü tam həll olmur, onu yenidən  $Na_2CO_3$ -ün doymuş məhlulu ilə işləyib həll olana qədər bu əməliyyatı davam etdirirlər.

6.  $Ba^{2+}$ -un 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 olduqda onda bütün məhlulun üzərinə pH 4-5 alınana kimi  $CH_3COONa$  məhlulu və damcı-damcı  $K_2Cr_2O_7$ -dən  $Ba^{2+}$ -u tam çökdürənə kimi əlavə edirlər, 1-2 dəq. qızdırıb çöküntünü ayırırlar.

7.  $Sr^{2+}$ -nin təyini və ayrılması. 2-3 damcı məhluldan götürüb onun üzərinə gips suyu ( $CaSO_4$ -ün doymuş məhlulu) əlavə edib qızdırırlar.  $Sr^{2+}$  olduqda bir neçə dəq. sonra ağ rəngli çöküntü alınır.  $Sr^{2+}$  aşkar edilərsə məhlulun yerdə qalan hissəsi üzərinə əlavə edib  $Sr^{2+}$ -u çökdürməklə ayırırlar.

8.  $Ca^{2+}$ -nin təyini. Məhlulda  $Ca^{2+}$ -ni təyin etmək üçün onun  $(NH_4)_2C_2O_4$ -lə 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 reaksiyadan da istifadə etmək olar. Bunun üçün bir damcı  $Ca^{2+}$  saxlayan məhlula bir damcı 1 M  $H_2SO_4$  əlavə edib buxarlandırsa, mikroskop altında müşahidə edilən iynəvari kristallar alınır.

1. Məhlulun analizi. Məhlul 1-də birinci qrup kationları  $Ca^{2+}$  və  $Mg^{2+}$  olur. Buradan  $Ca^{2+}$ -u ayırmaq üçün məhlula qələvi mühit alınana kimi  $NH_3$  töküb pH=9 yaradırlar (lazım olarsa  $NH_4Cl$  əlavə edirlər). Məhlulu su hamamında  $70^\circ C$  kimi qazdırıb üzərinə bir neçə damcı  $(NH_4)_2CO_3$  əlavə edib qarışdırır və 1-2 dəq. qazdırırlar. Çöküntü məhluldan ayırırlar. Çöküntüdə  $CaCO_3$  olur.

a)  $Ca^{2+}$ -un təyini. Çöküntünü bir neçə damcı 2 M  $CH_3COOH$ -da həll edib,  $Ca^{2+}$ -u ammonium oksalatla təyin edirlər.

b)  $Mg^{2+}$ -un təyini.  $NH_4^+$ -u ayırdıqdan sonra qalan məhluldan 1-2 damcı götürüb orada  $Mg^{2+}$ -u  $NaH_2PO_4$ -lə təyin edirlər.

q)  $K^+$  və  $Na^+$ -un təyini ilkin yoxlamalarda olduğu kimi aparılır.

#### IV, V, VI qrup kationlarının analizi

Analiz olunan nümunə məhlul halında, yaxud çöküntülü-məhlul halında ola bilər. Məhlulda  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb(III, V)$ ,  $Sn(II, I, IV)$  ionları ola bilər. Çöküntüdə  $Sb$  və  $Bi$ -un oksixloridləri, həmçinin kationların karbonatları və hidrosidləri ola bilər.

*İlkin tədqiqatlar.* 1. Məhlulun rənginə əsasən bu və ya digər kationun olma ehtimalını müəyyənləşdirmək lazımdır.

2. Məhlulun pH-ni 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 6 M  $HCl$  əlavə edirlər. Əgər çöküntü tam həll olursa, onda çöküntüdə əsasən karbonatlar və hidrosidlər olduğu güman edilir. Əgər çöküntü tam həll olmur, onda çöküntüdə  $Sb$  və  $Bi$ -un oksixloridlərinin olma ehtimalı vardır. Başqa bir sınaq şüşəsində nümunə götürüb üzərinə 2 M  $KOH$  və ya  $NaOH$  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 2 M  $HCl$ -da həll edirlər və bu məhluldan müəyyən həcm götürməklə ayrı-ayrı kationları kəsrli üsulla təyin edirlər.

#### Kationların kəsrli metodla təyini.

1.  $Fe^{3+}$ -ün təyini.  $Fe^{3+}$ -ü təyin etmək üçün onun sarı qan duzu ilə reaksiyasından istifadə olunur. 1-2 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə o qədər 2 M  $HCl$  və  $K_4[Fe(CN)_6]$  əlavə edirlər.  $Fe^{3+}$ -olduqda göy rəngli çöküntü alınır.

2.  $Fe^{2+}$ -nin təyini.  $Fe^{2+}$ -ni 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.  $Co^{2+}$ -nin 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 spirtli əlavə edilib qarışdırılır.  $Co^{2+}$  olduqda üzvi təbəqə yaşıl rəngə boyanır.

4.  $Mn^{2+}$ -nin təyini.  $Mn^{2+}$ -ni təyin etmək üçün onun  $MnO_4^-$ -ə qədər oksidləşmə reaksiyasından istifadə olunur. 1-2 ml analiz olunan məhlulə bir neçə damcı su, 1-2 damcı qatı  $HNO_3$  və bir qədər  $NaBiO_3$ -ün quru kütləsi tökülür, qarışdırılır və sentrafuqalaşdırılır.  $Mn^{2+}$ -varsa o,  $MnO_4^-$ -ə çevrildiği üçün məhlul bənövşəyi-moruğu rəngə boyanır.

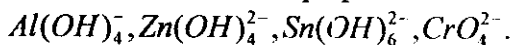
5.  $Ni^{2+}$ -nin təyini. 1-2 damcı analiz olunan məhlulun üzərinə 2-3 damcı çaxır turşusu, 2 damcı dimetilqliksimin spirtdə məhlulu və ammonyak iyi gələnə kimi  $NH_3$  tökülür.  $Ni^{2+}$  olduqda al-qırmızı çöküntü alınır.  $Fe^{2+}$  təyinatına mane olur, əgər məhlulda  $Fe^{2+}$  aşkar edilibsə, məhlulun üzərinə 1-2 damcı qatı  $HNO_3$  əlavə edib qızdırmaqla onu  $Fe^{3+}$ -ə kimi oksidləşdirirlər.

6.  $Cr^{3+}$ -ün 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.  $Co^{2+}$  olarsa bənövşəyi rəng alınır.

**Sistematik analizin gedişi.** IV, V, VI qrup kationlarının ayrılması IV qrupun hidrokisidlərinin amfoterlik, V qrupun hidrokisidlərinin isə ammonyakda həll olma xassələrinə əsaslanmışdır.

1. *IV qrup kationlarının ayrılması.* Analiz olunan məhlul üzərinə qələvi reaksiya alınana kimi  $NaOH$  və onun daha 10 damcı artığını əlavə etmək lazımdır. Məhlulu qarışdırmaqla üzərinə 4-5 damcı 3%-li  $H_2O_2$  əlavə edirlər. Sürətlə gedən reaksiya qurtardıqdan sonra qarışıq su hamamında qızdırılır, sonra sentrafuqalaşdırılaraq çöküntü 2-ni məhlul 2-dən ayırırlar.

Məhlul 2-də IV-grupunun hidrokisikompleksləri olur:



Çöküntü 2-də, V və VI qrupunun hidrokisidləri və əsasi karbonatları olur, onu  $NaOH$ -in duru məhlulu ilə yuyub analiz edirlər.

*Məhlul 2-nin analizi.* Məhlulun üzərinə qarışdırmaqla bərk  $NH_4Cl$  (doyana 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 2 M  $HCl$  töküb qızdırırlar (tam həll olana kimi). Məhlulda  $Al^{3+}$  olur ki, oraja  $Sn(IV)$  təyin edilir.

3. *Sn(IV) təyini və ayrılması.*  $Sn(IV)$ -ü təyin etmək üçün onun  $Hg(NO_3)_2$ -lə və mikrokristaloskopik reaksiyadan istifadə edilir. Əgər  $Sn(IV)$  aşkar edilərsə, 1 ml məhlula bir qədər metallik sink əlavə edib qarışdırırlar. Əgər məhlul bulanarsa, 2 M  $HCl$  töküb şəffəfləşdirirlər. Alınan metallik qalayı və sinkin artığını sentrafüqalaşdırmaqla ayırırlar. Məhlulda  $Al^{3+}$ -ü təyin edirlər.

4.  *$Al^{3+}$ -ün təyini.* 1-2 damcı  $Al^{3+}$  saxlayan məhlula 2-3 damcı alizarin S və qələvi mühit alınana qədər 2 M  $NH_3$  əlavə edirlər.  $Al^{3+}$  olduqda pambıqvari qırmızı rəngli çöküntü alınır. 2 M  $CH_3COOH$  əlavə etdikdə məhlul sarı rəngə boyanır, çöküntü isə dəyişməz qalır.

5.  *$CrO_4^{2-}$ -ün təyini.* Əgər ilkin məhlulda  $Cr^{3+}$  varsa, məhlul 2 sarı rəngə boyanmalıdır ( $CrO_4^{2-}$  alındığı üçün).  $CrO_4^{2-}$ -ün varlığını sübut etmək üçün onun peroksikompleksini almaq lazımdır. Bunun üçün bir neçə damcı  $CrO_4^{2-}$  - olan məhlulun üzərinə 1-2 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu, bir neçə damcı dietil efiri və qarışdırmaqla damcı-damcı  $H_2SO_4$  (1:4) əlavə edilir. Üzvi təbəqənin göy rəngə boyanması  $CrO_4^{2-}$ -ün olduğunu göstərir.

6.  *$Zn^{2+}$ -nin təyini.*  $Zn^{2+}$ -ni təyin etmək üçün onun  $Na_2S$ -lə reaksiyasından və mikrokristaloskopik reaksiyadan istifadə olunur.

Bir neçə damcı analiz olunan məhlula 5-6 damcı  $Na_2S$  məhlulu əlavə etdikdə, məhlulda  $Zn^{2+}$  ionları varsa ağ rəngli çöküntü alınır.

7.  *$HSbO_3$ -ün ayrılması və  $Sb(V)$ -in təyini.* Çöküntü 2-yə 2 ml 2 M  $HNO_3$  və 2-3 ml 3%-li  $H_2O_2$  əlavə edirlər, su

hamamında qızdırıb məhlulu çöküntüdən ayırırlar. Məhlul 3-də V və VI qrup kationları olur. Çöküntünü isə 2 M  $HNO_3$ -lə yuyurlar və 5-6 damcı qatı  $HCl$ -da həll edirlər. Məhlulu su ilə iki dəfə durulaşdıraraq  $Sb(V)$ -i  $Na_2S$ ,  $PAN$  və lüminessent reaksiyalarla təyin edirlər.

8. V qrup kationlarının hidrosidlərinin ayrılması.

Məhlul 3-ə qələvi reaksiya alınana kimi qatı  $NH_3$ , bir neçə damcı  $NH_4Cl$  və 1-2 damcı 3%-li  $H_2O_2$  töküüb, qarışdırmaqla qızdırırlar və çöküntünü məhluldan ayırırlar. Çöküntü 3-də  $Fe(OH)_3$ ,  $MnO(OH)_2$ ,  $BiOCl$ , məhlulda isə VI qrup kationlarının ammiakatlari olur (Məhlul 4).

9.  $MnO(OH)_2$ -nin ayrılması və  $Mn^{2+}$ -nin təyini.

Çöküntü 3-ə 5-6 damcı 2 M  $HNO_3$  əlavə edirlər.  $Fe(OH)_3$  və  $BiOCl$  həll olaraq məhlula keçir,  $MnO(OH)_2$  isə çöküntüdə qalır. Çöküntünü məhluldan ayıraraq 2 M  $HNO_3$ -də və 2-3 damcı 3%-li  $H_2O_2$ -də həll edirlər.  $H_2O_2$ -nin artığını alınmış məhlulu su hamamında qızdırmaqla çıxarırlar və həmin məhlulda  $Mn^{2+}$ -ni  $NaBiO_3$ -lə təyin edirlər.

10.  $Bi^{3+}$ -ün təyini.  $Bi^{3+}$ -ü təyin etmək üçün onun  $NaSn(OH)_4$ -lə reaksiyasından istifadə edirlər. Bunun üçün  $Fe^{3+}$  və  $Bi^{3+}$  saxlayan məhlula bərk çaxır turşusu,  $NaCl$  və qələvi reaksiya alınana kimi ammoniyak tökürər.  $Bi^{3+}$  olduqda ağ rəngli çöküntü alınır. Çöküntünü ayırıb onun üzərinə təzə hazırlanmış  $Na_2Sn(OH)_4$  məhlulu əlavə edirlər. Çöküntü qaralır.  $Na_2Sn(OH)_4$  məhlulunu  $SnCl_2$  məhlulu üzərinə damcı-damcı 2 M  $NaOH$  məhlulu əvvəlcə ağ çöküntü alınana kimi əlavə edilir və sonra bu çöküntü həll olaraq kimi davam etdirilir.

11.  $Cu_2S$  və  $HgS$ -in ayrılması. Məhlul 4-ün (V qrup kationlarını ayırdıqda alınan məhlul) üzərinə 2 M  $H_2SO_4$  (turş mühitə kimi) tökürlər, məhlulu çini kasaya keçirirlər və nitrat ionu çıxıb qurtarana qədər buxarlandırırlar. Qalıq bir qədər distillə suyunda həll edilib sınaq şüşəsinə keçirilir və üzərinə bir neçə  $Na_2S_2O_8 \cdot 5H_2O$  kristalı əlavə edilir, su hamamında qızdırılıb çöküntü məhluldan ayrılır. Çöküntüdə  $Cu_2S$  və  $HgS$  olur. Məhlulda  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  olur.



12.  $Cu^{2+}$ -nin təyini.  $Cu_2S$  və  $HgS$ -i 5-6 damcı 3 M  $HNO_3$ -lə işləyirlər (qızdırmaqla). Çöküntüdə  $HgS$ , məhlulda  $Cu^{2+}$  olur.  $Cu^{2+}$ -ni  $NH_3$ -lə,  $K_4[Fe(CN)_6]$ -lə təyin edirlər.

13.  $Hg^{2+}$ -nin təyini.  $HgS$  çöküntüsünün bir hissəsini çar arağı ilə işləyib, sonra  $HCl$  və  $HNO_3$  çıxıb qurtarana qədər qızdırırlar. Bir neçə damcı su ilə durulaşdırıb  $Hg^{2+}$ -ni  $KJ$ ,  $SnCl_2$  ilə təyin edirlər.

14.  $Cd^{2+}$ -nin təyini.  $Cd^{2+}$ -ni  $Na_2S$ -lə təyin edirlər.  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  və  $Co^{2+}$  olan məhlula qüvvətli turş mühit alınana kimi 2 M  $H_2SO_4$  və 1-2 damcı  $Na_2S$  əlavə edirlər. pH 0,5-1,0 alınana kimi  $NH_3$  əlavə edirlər və  $Cd^{2+}$  varsa sarı rəngli çöküntü alınır.

15.  $Co^{2+}$  və  $Ni^{2+}$ -nin təyini. Bu kationları məlum reaksiyalarla təyin edirlər.

### 3.1.2. ANİONLAR QARIŞIĞININ ANALİZİ

Anionların sistemətik analizi barium və gümüş duzlarının suda və duru mineral turşularda həll olmasının müxtəlifliyinə əsaslanır (cədv. 3.6). Qrup reagentləri barium xlorid və gümüş nitratdır.

Cədvəl 3.6. Anionların təsnifatı

Qrup nömrəsi	Anionlar	Qrup reagenti	Qrupların xarakteristikası
I	$B(OH)_4^-$ , $CO_3^{2-}$ , $SiO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ $AsO_3^{3-}$ , $AsO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ $S_2O_3^{2-}$ , $F^-$	$BaCl_2$	Barium duzları suda həll olmur, gümüş duzları turşularda həll olur.
II	$S^{2-}$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $IO_3^-$ , $SCN^-$	$AgNO_3$	Gümüş duzları suda və duru nitrat turşusunda həll olmur.
III	$NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $CH_3COO^-$	yoxdur	Barium və gümüş duzları suda həll olur.

Kationlar qarışığının analizi kimi, sistemətik analizin gedişində ilkin yoxlamalar həyata keçirilir. Anionların çoxunu

analiz olunan məhlulun ayrıca hissəsində və ya kəsrlı metodla bərk maddədə təyin etmək olar. Anionların təyininə kalium, natrium və ammonium ionları mane olmur. Əgər analiz olunan məhlulda başqa kationlar iştirak edərsə, onlar natrium karbonatla qaynadılmaqla və ya ion dəyişmə metodu ilə aradan qaldırılır.

**İlkin yoxlamalar.** 1) Məhlulun pH-nın təyini. Turş mühitdə  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $S^{2-}$  ionları olmur. Turş mühitdə eyni vaxtda  $J$  və  $NO_2^-$ ,  $SCN^-$  və  $JO_3^-$ ,  $J$  və  $JO_3^-$  ionları ola bilməz. Qələvi mühitdə bütün anionlar iştirak edə bilər.  $JO_3^-$  və  $S^{2-}$  eyni vaxtda ola bilməz.

2. Oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər bir yerdə iştirak etdikdə yoxlanılma. 3-4 damcı analiz olunan məhlula turş reaksiyaya kimi 2 M  $CH_3COOH$  əlavə edilir.  $J$  və  $NO_2^-$  və ya  $JO_3^-$  və  $J$  birlikdə olduqda ayrılan yodun hesabına məhlul qırmızı-qonur rəngdə boyanır (nişastanın əlavə edilməsi zamanı göy rəng müşahidə olunur). Məhlulun 2-3 damcısına turş reaksiyaya kimi 2 M  $HCl$  əlavə edilir.  $J$  və  $ClO_3^-$  ionlarının birlikdə iştirakı zamanı yod ayrılır.  $S_2O_3^{2-}$  və ya  $SO_3^{2-}$  və  $S^{2-}$  ionları qarışığı iştirakında məhlul yavaş-yavaş bulanır.

3. Anion-reduksiyaedicilərin iştirakının yoxlanılması. Analiz olunan məhlulun 2-3 damcısına 2 M  $NaOH$  damcısı və 1-2 damcı  $KMnO_4$ -ın durulaşdırılmış məhlulu əlavə edilir. Su hamamında qızdırılır. Reduksiyaedici-anionlar  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $J^-$ ,  $SCN^-$  iştirakında qonur çöküntü əmələ gəlir. Əgər reduksiyaedici anionlar müəyyən olunarsa, analiz olunan məhlulun digər hissəsində 2 M  $H_2SO_4$  və 1-2 damcı  $J_2$  məhlulu əlavə edilir.  $SO_3^{2-}$  və  $S_2O_3^{2-}$  ionları iştirakında yodun qonur rəngi itir.

4. Oksidləşdirici – anionların iştirakının yoxlanılması. 3-4 damcı analiz olunan məhlula turş reaksiyaya kimi 2 M

$H_2SO_4$ , bir neçə damcı benzol və ya xloroform və  $KJ$  əlavə edilir. Qarışıq çalxalanır. Oksidləşdirici-anionlar iştirakında üzvi təbəqə çəhrayı-bənövşəyi rəngə boyanır.

5. Qazların ayrılmasının yoxlanılması. Bir neçə damcı analiz olunan məhlulə (və ya bir neçə hissə bərk maddəyə) 1-2 damcı 2 M  $H_2SO_4$  əlavə edilir və qızdırılır.  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  ionları iştirakında qaz ayrılır. Qazların xassələrinə diqqət etmək lazımdır:  $CO_2$ -rəngsiz, iysiz qazdır, əhəng suyunu ( $Ca(OH)_2$ -in doymuş məhlulu) bulandırır,  $SO_2$ -rəngsiz, yanmış kükürd iyli qazdır, əhəng suyunu bulandırır,  $NO_2$ -kəskin iyli qonur qazdır,  $H_2S$ -xarakterik iyli rəngsiz qazdır,  $Pb(NO_3)_2$  məhlulu ilə isladılmış kağızı qaraldır.

6. I qrup anionlarının iştirakının yoxlanılması. Bir neçə damcı analiz olunan məhlulə (pH 7-9) 2-3 damcı  $BaCl_2$  məhlulu əlavə edilir. I qrup anionlarının iştirakında çöküntü əmələ gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki,  $F^-$ ,  $BO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $JO_3^-$  ionları ancaq kifayət qədər qatı  $BaCl_2$  məhlulunda çökür.

7. II qrup anionlarının iştirakının yoxlanılması. 2-3 damcı analiz olunan məhlulə 2-3 damcı  $AgNO_3$  məhlulu və 2-3 damcı 2 M  $HNO_3$  əlavə edilir. II qrup anionlarının iştirakında çöküntü əmələ gəlir.

**Kəsrli metolla anionların təyini. 1.  $CO_3^{2-}$  təyini.** Karbonat ionu əhəng və ya barit suyunu bulandırmasına görə təyin edilir. Reaksiyaya əhəng suyunu bulandıran  $S_2O_3^{2-}$  və  $SO_3^{2-}$  ionları mane olur.  $SO_3^{2-}$  ionlarının kənarlaşdırılması üçün məhlulə 2-3 damcı 3%-li  $H_2O_2$  məhlulu əlavə edilir.

Quru maddədə  $CO_3^{2-}$  təyin etmək üçün əşya şüşəsinə bir neçə dənəcik yerləşdirilir və digər şüşə ilə örtülür. Şüşələrin ayrılma sərhəddindən 2 M  $HCl$  damcıları əlavə edilir.  $CO_3^{2-}$  iştirakında qaz qabarcıqları müşahidə olunur. Reaksiyaya  $NO_2^-$  mane olur. Digər anionlar, həmçinin  $SO_3^{2-}$  təyinatına mane olmur.

Bu üsulla  $CO_3^{2-}$  ionunu məhlulda təyin etmək olar. Bunun üçün analiz olunan məhlul damcıları əşya şüşəsində buxarlandırılır və sonra təyinat yuxarıda yazılan kimi davam etdirilir.

2.  $PO_4^{3-}$  təyini.  $PO_4^{3-}$  ionu iştirakında molibden mayesi sarı kristallik çöküntü əmələ gətirir.

3.  $B(OH)_4^-$  ionunun təyini. Quru maddə dənəcikləri farfor kasaya yerləşdirilir, 1-2 damcı qatı  $H_2SO_4$  ilə isladılır, 8-10 damcı metanol və ya etanol əlavə edilir və qarışıq yandırılır.  $B(OH)_4^-$  iştirakında alov yaşıl rəngə boyanır. Əgər  $H_2SO_4$  əlavə edilməsi zamanı qonur buxarlar ( $J_2$ ,  $Br_2$ ,  $NO_2$ ) ayrılarsa, qonur qazın ayrılması kəsilənə kimi qarışıq ehtiyatla qızdırılır, soyudulur, spirt əlavə edilir və yandırılır.

$B(OH)_4^-$  ionunu məhlulda təyin etmək üçün farfor kasaya 5-6 damcı məhlul yerləşdirilir, quru qalığa kimi buxarlandırılır, soyudulur və təcrübə yuxarıda yazılan kimi davam etdirilir.

4.  $CH_3COO^-$  ionununun təyini. Bir az bərk maddə farfor həvəngdəstəyə yerləşdirilir və bərk  $KHSO_4$  və ya  $NaHSO_4$ -la xırdalanır.  $CH_3COO^-$  iştirakında asetat iyi müşahidə olunur. Əgər xırdalanma zamanı kəskin iyli qazlar ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $HCl$ ,  $SO_2$ ) ayrılarsa,  $CH_3COO^-$  ionlarınınun təyini I və II qrup anionları ayrıldıqdan sonra həyata keçirilir. Məhlulda  $CH_3COO^-$  təyin etmək üçün bir neçə damcı məhlul farfor kasada quruyana kimi buxarlandırılır, sonra isə təcrübə yuxarıda yazılan kimi davam etdirilir.

5.  $SCN^-$  təyini. Tiosianat ionu  $Fe(III)$  duzları ilə reaksiyada təyin edilir.

6.  $F^-$  təyini.  $CaCl_2$ -lə və sirkonium alizarin lakla reaksiyalardan istifadə edilir. Axırıncı reaksiya eyni vaxtda yoxlama təcrübəsi aparmağa imkan verir.  $PO_4^{3-}$  və  $S_2O_3^{2-}$  təyinatına mane olur.

7.  $SiO_3^{2-}$  təyini. Silikat ionu ammonium duzları ilə reaksiyada təyin edilir.

## Sistematik analizin gedişi

Qarışıqın sistematik analizini həyata keçirməzdən əvvəl  $SiO_3^{2-}$  və  $S^{2-}$  ionlarını kənarlaşdırmaq lazımdır. Bunun üçün 1-2 ml analiz olunan məhlulə çöküntü ayrılması kəsənə kimi  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  məhlulu əlavə edilir. Sentrafuqalaşdırılır və çöküntü atılır. Sentrafuqat sistematik analizin aparılması üçün istifadə edilir.  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  saxlayan məhlul hazırlamaq üçün, sink duzu məhluluna çöküntü əmələ gələndə kimi damcılarla 10%-li  $NH_3$  məhlulu əlavə edilir; alınmış məhlul su ilə yuyulur və bir neçə damcı 10%-li  $NH_3$  məhlulunda həll edilir.

**I qrup anionlarının çökdürülməsi.** 60-70°C-ə kimi su hamamında (neytral və ya zəif qələvi mühitdə) qızdırılmış 15-20 damcı analiz olunan məhlulə çöküntünün ayrılması kəsənə kimi doymuş  $Sr(NO_3)_2$  məhlulu əlavə edilir. 25-30 dəq. sakit buraxılır. Çöküntü 1  $SrSO_4$ ,  $SrCO_3$ ,  $SrSO_3$ ,  $SrHPO_4$  saxlayır. Məhlul 1 ( $F^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $B(OH)_4^-$  II və III qrup anionları) analiz edilmir.

$SO_4^{2-}$  təyini. Çöküntü 1 hissəsinə  $SrSO_4$ -ın  $BaSO_4$ -a çevrilməsi üçün bir neçə damcı  $BaCl_2$  məhlulu əlavə edilir. Turş reaksiyaya kimi 2 M  $HCl$  əlavə edilir. Əgər çöküntü həll olursa, analiz olunan məhlulda  $SO_4^{2-}$  ionları iştirak edir.

$SO_3^{2-}$  təyini. Çöküntü 1 hissəsinə bir neçə damcı 2 M  $HCl$  və damcılarla  $J_2$  məhlulu əlavə edilir.  $SO_3^{2-}$  iştirakında yod rəngsizləşir. Çöküntünün digər hissəsinə 2-3 damcı 2 M  $H_2SO_4$  və damcılarla duru  $KMnO_4$  məhlulu əlavə edilir.  $SO_3^{2-}$  iştirakında  $KMnO_4$ -ın çəhrayı rəngi itir.

**II qrup anionların çökdürülməsi.** 1-2 ml analiz olunan məhlulə çöküntü ayrılması dayanana qədər 2 M  $HNO_3$  ilə turşulaşdırılmış  $AgNO_3$  məhlulu damcıları əlavə edilir və sentrafuqalaşdırılır. Çöküntü 2  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ,  $AgJO_3$ ,  $Ag_2S_2O_3$ ,  $AgSCN$  saxlayır; məhlul 2 (I və II qrup anionları)

Cədvəl 3.7. II qrup anionlarının (çöküntü 2) analiz sxemi

Bütün qrup anionlarının qarışığına $AgNO_3$ və $HNO_3$ məhlullarının əlavə edilməsi			
Çöküntü: $AgCl$ , $AgBr$ , $AgJ$ , $AgSCN$ , $AgJO_3$ , $Ag_2S_2O_3$ ( $Ag_2S$ ). $SCN$ təyin edilməsi. $H_2SO_4$ məhlulu ilə işlənməsi.			
Çöküntü: $AgCl$ , $AgBr$ , $AgJ$ , $AgSCN$ , $Ag_2S$ $(NH_4)_2CO_3$ məhlulunun əlavə edilməsi			Məhlul: $JO_3^-$ $JO_3^-$ təyini
Çöküntü: $AgCl$ , $AgJ$ , $AgSCN$ , $Ag_2S$ , $Zn$ və $H_2SO_4$ əlavə edilməsi		Məhlul: $Ag(NH_3)_2Cl$ $Cl^-$ təyini	
Çöküntü: $Ag$ , $Ag_2S$ analiz edilmir.	Məhlul: $Br^-$ , $J^-$ Xlorlu suyun və benzolun əlavə edilməsi.		
	Ekstraktı: $J_2$	Məhlul. $Br^-$ $Br^-$ təyini	

analiz olunmur.

Çöküntü 2-nin sistematik analizinin sxemi cədvəl 3.7-də verilmişdir. Əgər analiz olunan məhlul  $S_2O_3^{2-}$  saxlayarsa, çöküntü 2  $Ag_2S_2O_8$ -dən  $Ag_2S$  əmələ gəlməsi hesabına qaralır.

*SCN təyini.* Çöküntü 2 hissəsi əşya şüşəsinə yerləşdirilir,  $H_2SO_4$  (1:4) damcıları və  $FeCl_3$  məhlulu damcıları əlavə edilir.  $SCN$  iştirakında açıq-qırmızı rənglənmə meydana çıxır.

*$JO_3^-$  təyini və ayrılması.* Çöküntü 2-nin əsas kütləsinə 5-6 damcı  $H_2SO_4$  (1:4) əlavə edilir, qarışdırılır, su hamamında qızdırılır və sentrafuqalaşdırılır. Çöküntü  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ,  $AgSCN$ , sentrafuqat isə  $JO_3^-$  saxlayır.

$JO_3^-$  ionunu təyin etmək üçün sinklə və xlorlu su ilə reaksiyadan istifadə edilir. Sentrafuqat bərabər həcmdə su ilə durulaşdırılır və bir neçə sink parçası əlavə edilir. 5-10 dəq. sonra məhlul ayrılır və ona 5-6 damcı xlorlu su və bir neçə damcı benzol əlavə edilir. Əgər analiz olunan məhlulda  $JO_3^-$  varsa, üzvi təbəqə bənövşəyi rəngə boyanır.

*$Cl$  təyini və  $AgCl$ -in ayrılması.*  $JO_3^-$  ayrıldıqdan sonra çöküntü 2 dəfə su ilə yuyulur, 10%-li  $(NH_4)_2CO_3$  məhlulu əlavə edilir və qarışdırılır. Sentrafuqalaşdırılmaqla çöküntü məhluldan ayrılır. Çöküntü  $AgBr$ ,  $AgJ$  və  $AgSCN$  saxlayır. Sentrafuqatda  $Cl$  və  $Ag(NH_3)_2^+$  olur. 3-4 damcı məhlula turş reaksiyaya kimi 2 M  $HNO_3$  əlavə edilir.  $Cl$  iştirakında bulantı müşahidə olunur.  $HNO_3$  əvəzinə 3-4 damcı  $KBr$  məhlulu əlavə etmək olar.  $Cl$  iştirakında ağ çöküntü əmələ gəlir.

*$AgBr$  və  $AgJ$ -in həll olması.*  $AgCl$  ayrıldıqdan sonra çöküntüyə bir neçə damcı 2 M  $H_2SO_4$  və bir neçə sink parçası əlavə edilir. Qaz ayrılması tam qurtarana kimi 15-20 dəq. sorucu şkaflın altında sakit saxlanılır.  $Br^-$  və  $J$  saxlayan məhlul ayrılır. Çöküntü metallik gümüş və  $Ag_2S$  saxlayır, analiz olunmur.

*$Br^-$  və  $J$  təyini.*  $J$  ionunun təyini üçün  $KNO_2$  və xlorlu su ilə reaksiyadan istifadə edilir.  $Br^-$  təyini üçün xlorlu su ilə

reaksiyadan istifadə olunur.

1)  $KNO_2$ -lə reaksiya. 3-4 damcı məhlulə bir neçə damcı  $KNO_2$  məhlulu, 2-3 damcı 1 M  $H_2SO_4$  məhlulu və 1-2 damcı nişasta məhlulu əlavə edilir.  $J_2$  iştirakında məhlul göy rəngə boyanır.

2) Xlorlu su ilə reaksiya. 3-4 damcı məhlulə bir neçə damcı xloroform və ya  $CCl_4$  və çalxalamaqla yavaş-yavaş damcılarla təzə hazırlanmış xlorlu su əlavə edilir.  $J_2$  iştirakında üzvi faza bənövşəyi rəngə boyanır. Xlorlu suyun əlavə edilməsi davam etdirilsə bənövşəyi rəng itir. Bir neçə damcı xlorlu su yenidən əlavə olunur.  $Br_2$  iştirakında üzvi faza sarı-narıncı rəngə boyanır.

**III qrup anionlarının ayrılması.** III qrup anionları I və II qrup anionlarının gümüş duzları şəklində çökdürülməsi yolu ilə ayrılır. 1 ml analiz olunan məhlulə (pH~8) çöküntü ayrılması qurtarana kimi damcılarla doymuş  $Ag_2SO_4$  məhlulu əlavə edilir. Sentrafuqalaşdırılmaqla məhlul çöküntüdən ayrılır. Məhlul III qrup anionları saxlayır. Çöküntü analiz olunmur.

*Anion-oksidləşdiricilərin iştirakının yoxlanılması.* Anion-oksidləşdiricilərin təyini üçün difenilaminlə reaksiyadan istifadə olunur. Farfor kasaya III qrup kationlar saxlayan 3-4 damcı məhlul yerləşdirilir və 1-2 damcı difenilamin məhlulu əlavə edilir. Anion-oksidləşdiricilər iştirakında intensiv göy rənglənmə meydana çıxır.

*$NO_2^-$  təyini və aradan qaldırılması.*  $NO_2^-$  ionunun təyini üçün  $KMnO_4$  və  $KJ$  ilə reaksiyadan istifadə olunur.

1)  $KMnO_4$  ilə reaksiya. 3-4 damcı məhlulə turş mühitə kimi 2 M  $H_2SO_4$  məhlulu və 1-2 damcı durulaşdırılmış  $KMnO_4$  məhlulu əlavə olunur.  $NO_2^-$  iştirakında açıq-qırmızı rəng itir və ya zəifləyir. Yoxlama təcrübəsi aparmaq tələb olunur.

2)  $KJ$  ilə reaksiya. 3-4 damcı məhlulə bir neçə damcı  $KJ$  məhlulu və turş reaksiyaya kimi 2 M  $CH_3COOH$  məhlulu əlavə olunur.  $NO_2^-$  iştirakında məhlul qonurlaşır. Bir neçə damcı



nişasta əlavə edilməsi zamanı göy rənglənmə meydana çıxır. Reaksiyaya  $ClO_3^-$  ionu mane olur.

$NO_2^-$  ionunun aradan qaldırılması üçün  $NH_4Cl$  ilə reduksiyadan istifadə olunur.  $NO_2^-$  saxlayan 4-5 damcı məhlulə doyana kimi bərk  $NH_4Cl$  əlavə olunur və qızdırılır.  $KJ$  ilə reduksiyada  $NO_2^-$  ionunun tam ayrılması yoxlanılır.

$NO_3^-$  təyini.  $NO_3^-$  ionu  $Zn$  və  $FeSO_4$  ilə reaksiyada təyin olunur.

1)  $Zn$  ilə reaksiya.  $NO_2^-$  kənarlaşdırıldıqdan sonra 5-6 damcı məhlulə, 5-6 damcı 30%-li  $NaOH$  məhlulu, bir az sink əlavə edilir və azca qızdırılır. Sınaq şüşəsinə lakmus kağızının kəsiyi yerləşdirilir. Əgər məhlulda  $NO_3^-$  olarsa, lakmus kağızı göyərir.

2)  $FeSO_4$  ilə reaksiya. Bir neçə damcı məhlulə doyana kimi bərk  $FeSO_4$  əlavə olunur və qarışdırılır. Sınaq şüşəsinə qatı  $H_2SO_4$  əlavə edilir.  $NO_3^-$  iştirakında qonur həlqə əmələ gəlir.

$CH_3COO^-$  təyini.  $CH_3COO^-$  ionunun təyini üçün  $KHSO_4$  və etanolla reaksiyadan istifadə olunur.

1)  $KHSO_4$  ilə reaksiya. Bunun üçün III qrup anionları saxlayan 8-10 damcı məhlul farfor kasada quru qalığa kimi buxarlandırılır, soyudulur və bərk  $KHSO_4$  və ya  $NaHSO_4$  ilə xırdalanır.  $CH_3COO^-$  iştirakında asetat iyi hiss olunur.

2) Etanol ilə reaksiya. Bir neçə damcı məhlulə, 3-5 damcı etanol və qatı  $H_2SO_4$  əlavə edilir.  $CH_3COO^-$  iştirakında etilasetatın iyi hiss olunur.

### 3.2. EKSTRAKSİYA

Ekstraksiya – maddələrin ayrılma və qatılaşdırma metodu olub, maddənin iki qarışmayan faza arasında paylanmasına əsaslanır. Adətən bu fazalardan biri kimi

sudan, digər faza kimi isə üzvi həlledicilərdən istifadə olunur. Ayrılmanın ekstraksiya metodu universallığına görə fərqlənir, belə ki, o praktik olaraq bütün elementlərin ayrılması və qatılaşdırılması üçün istifadə olunur. Digər ayrılma metodları ilə müqayisədə ekstraksiyanın üstünlüyü komponentlərin individual və qrup ilə ayrılması, böyük sürətlə fazalararası tarazlığa çatmaqla bir fazanın digər fazadan tez ayrılması, həmçinin soekstraksiyada mane olan elementlərin az olması ilə əlaqədardır.

### 3.2.1. ƏSAS ANLAYIŞLAR MİQDARI XARAKTERİSTİKALAR. EKSTRAGENTLƏR

**Əsas anlayışlar.** Ekstraksiya olunan birləşmələrin əmələ gəlməsinə imkan verən birləşmələr (adətən, üzvi fazada) *ekstragent* adlanır. Xloroform, karbon tetraxlorid, benzol kimi inert üzvi həlledicilər ekstragentin fiziki və ekstraksiya xassələrini artırmaq üçün istifadə edilir və *durulaşdırıcılar* adlanır. Su fazadan ayrılmış və ekstraksiya olunmuş birləşmə saxlayan üzvi faza *ekstrakt* adlanır. Maddənin üzvi fazadan su fazasına keçirilməsi *reekstraksiya*, reekstraksiya üçün istifadə olunan məhlul isə *reekstragent* adlanır.

**Miqdari xarakteristikalar.** Praktikada hər bir maddənin məhdud qarışan iki faza arasında paylanması paylanma əmsalı ilə xarakterizə olunur və maddənin bütün formalarının üzvi fazada ümumi qatılığının, maddənin bütün formalarının su fazada ümumi qatılığına olan nisbət ilə ifadə olunur:

$$D = \frac{c_{(u)}}{c_{(s)}}$$

Paylanma əmsalının qiyməti ekstraksiya şəraitindən asılıdır. Birdəfəlik ekstraksiyanın effektivliyi çıxarılma dərəcəsi  $R$  ilə xarakterizə olunur.  $R$ — maddənin üzvi fazada miqdarının  $Q$ , maddənin sistemdə ümumi miqdarına olan nisbətinə bərabərdir:

$$R = \frac{Q_{(u)}}{Q_{(s)} + Q_{(u)}}$$

Çıxarılma dərəcəsi paylanma əmsalı, üzvi və su fazanın həcmindən asılıdır və faizlə ifadə olunur:

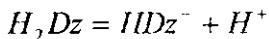
$$R, \% = \frac{100D}{D + \frac{V_{(s)}}{V_{(u)}}}$$

Maksimal ekstraksiya dərəcəsinə çatmaq üçün ardıcıl ekstraksiyaların sayı 5-6-dan çox olmamalıdır. Ayrılma zamanı ekstraksiya şəraiti elə seçilir ki, iki A və B maddələrinin ayrılma əmsallarının qiyməti yüksək olsun  $\alpha_{A/B} = D_A/D_B$  və  $D_A/D_B \approx 1$ . Elementlərin ayrılmasını yaxşılaşdırmaq üçün ekstraksiya pərdələyici maddələr iştirakında aparılır.

**Ekstragentlər.** Ekstraksiya üçün daha çox metal ionları ilə daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirən polidentat üzvi reagentlər tətbiq edilir. Nəzərə alınmaq lazımdır ki, daxili kompleks birləşmə əmələ gətirən reagent ən azı mütəhərrik hidrogen atomlu bir aktiv qrup saxlamalıdır ki, kompleksməhləgəlmə prosesində metal ionu ilə əvəz olunma getsin. Əmələ gələn kompleks birləşmə suda az həll olur, ancaq üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur.

Aşağıda bir sıra ekstragentlərin – ditizon, natrium-dietilditiokarbaminat, 8-oksixinolin və asetilasetonun xassələri verilmişdir.

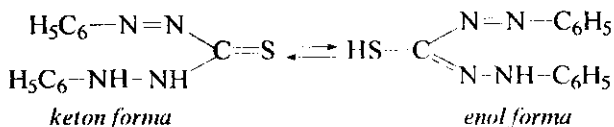
**Ditizon.** Analitik praktikada ditizonun  $CHCl_3$  və ya  $CCl_4$ -də məhlulundan demək olar ki, müstəsna hallarda istifadə edilir. Onun üzvi həlledicilər və su arasında paylanma əmsalı böyükdür:  $\lg D = 4,04$  ( $CCl_4$ ) və  $\lg D = 5,3$  ( $CHCl_3$ ). Ditizon praktiki olaraq suda (50 mq/l) və mineral turşularda həll olmur. Qələvi məhlulunda həll olur və bu zaman tamamilə dissosiasiya edir:



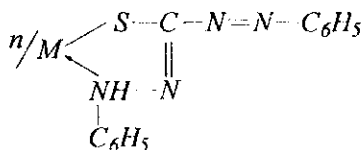
burada,  $H_2Dz$  – ditizonundur.

$pK_a=4,49$ . İkinci protonun ayrılması  $pH>12$ -də baş verir. Ditizon difenilkarbodiazon əmələ gətirməklə asan oksidləşir.

Ditizon həm keto-, həm də enol formada qarşılıqlı təsirdə ola bilər:



Buradan görmək olar ki, metal ionları iki tip kompleks əmələ gətirir.  $ML_n$  tipli birli ditizonatları keto-forma əmələ gətirir. Birli ditizonatlar aşağıdakı quruluşa uyğun gəlir



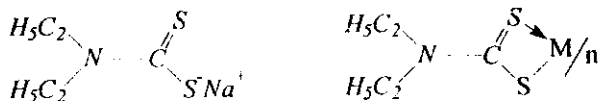
Qələvi mühitdə və ya reagentin az miqdarında enol formanın törəmələri olan ikili ditizonatlar  $ML_{n/2}$  əmələ gəlir. İkili ditizonatlar özünü iki əsaslı tridentat liqand – ditizondan əmələ gəlmiş çoxnüvəli kompleks kimi aparır.

Ditizonun enol tautomerinin komplekslərinin quruluşu dəqiq aydınlaşmamışdır.

Ditizonatlar suda həll olmur, ancaq üzvi həlledicilərdə ( $CH_2Cl_2$  və  $CCl_4$ ) həll olur. Birli ditizonatlar daha çox analitik əhəmiyyət kəsb edir, belə ki, onlar ikili ditizonatlardan daha çox davamlıdırlar və yaxşı həll oladırlar. Ditizonatlar şəklində o elementlər ekstraksiya olunur ki, onlar kükürdə hərisdir və sulfidlər əmələ gətirir. Onlara keçid  $d$ -elementləri aiddir. Mineral turşuların məhlullarından  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Ag(I)$ ,  $Bi(III)$ ,  $pH$  5-7 olan məhluldan isə  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$  ekstraksiya olunur. Məhlulun  $pH$ -nı dəyişməklə və pərdələyici

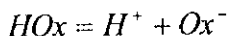
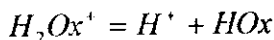
reagentlər əlavə etməklə ditizondan elementlərin seçici ayrılması üçün istifadə etmək olar.

*Natrium dietilditiokarbaminat* ağ kristallik maddə olub, suda həll olur. Sərbəst turşu ( $pK_a=3,4$ ) sulu məhlulda parçalanır, ancaq üzvi həlledicilərdə böyük davamlılığa malikdir. Üzvi həlledicilər kimi  $CHCl_3$  və  $CCl_4$  (turşu şəklində reagent üçün uyğun olaraq  $lgD=2,39$  və  $lgD=3,37$ ) istifadə olunur. Metal ionları ilə əmələ gələn kompleks birləşmələrin quruluşunu aşağıdakı şəkildə göstərmək olar:

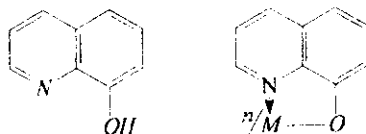


*Natrium dietilditiokarbaminat* (DEDTK) çoxlu elementlərlə qarşılıqlı təsirdə olur. Reagentin seçiciliyini pərdəəyici maddələrdən—EDTA, KCN, üzvi oksitürşulardan istifadə etməklə artırmaq olar.

**8-oksixinolin**—ağ kristallik maddə olub, soyuq suda pis həll olur, turşularda, qələvilərdə və üzvi həlledicilərdə (etanol, xloroform, benzol, toluol və s.) həll olur. Reagentin paylanma əmsalı xloroform üçün  $lgD=2,81$ , benzol üçün 2,60-dır. Sulu məhlulda hidrogen ionlarının qatılığından asılı olaraq turşu—əsas tarazlığı ola bilər.



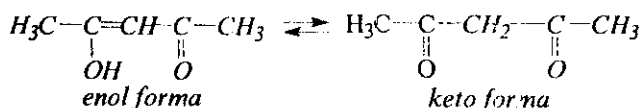
Metallar  $MOx_n$  tərkibli komplekslər şəklində ekstraksiya olunurlar, ancaq bəzi metallar  $MOx_n \cdot mHOx$  tərkibli ekstraksiya olunan komplekslər əmələ gətirirlər.



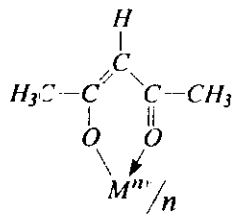
Ekstraksiya üçün 8-oksixinolinin üzvi həlledicilərdə (xloroform, etanol) məhlulundan istifadə edilir.

8-oksixinolin ən universal qrup reagentlərindən biridir. O hidrokso- və ammonyaklı komplekslər əmələ gətirən elementlərlə yanaşı, digər elementləri yaxşı ekstraksiya edir. 8-oksixinolinlə metal ionlarının reaksiyasının selektivliyini artırmaq məqsədilə pərdələyici maddələrdən – KCN, EDTA, tartrat və sitratdan istifadə olunur. EDTA saxlayan ammonyaklı məhlulda (pH>8) 8-oksixinolin  $Al(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $V(V)$ , pH 4-5,5- də EDTA iştirakında  $Sn(II)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $V(V)$ ,  $W(VI)$  ekstraksiya edir.

**Asetilaseton-β-diketonların** mühüm nümayəndəsidir. Enol forma reaksiya qabiliyyətlidir.



Sulu məhlulda reagent zəif birəsaslı turşu ( $pK_a=8,89$ ) kimi təsir edir. Asetilaseton rəngsiz maye olub, üzvi həlledicilərlə yaxşı qarışır. 50-dən çox elementlə  $MA_n$  və ya  $MA_n \cdot mHA$  tipli daxili kompleks birləşmə əmələ gətirir. Əmələ gələn birləşmələrin quruluşu:



Çoxlu sistemlər üçün ekstraksiya tarazlığı yavaş yaranır. Seçiciliyin artırılması üçün pərdələyici maddələr kimi EDTA, sianidlər, tartratlar və sitratlar tətbiq edilir. Asetilaseton həmişə durulaşdırıcısız tətbiq edilir; həmçinin onun  $CHCl_3$  ( $lgD=1,36$ ),  $CCl_4$  ( $lgD=0,52$ )-də məhlulundan istifadə olunur.

**Üzvi həlledicilər (durulaşdırıcılar).** Üzvi maddələri və elementlərin koordinasiya birləşmələrini ekstraksiya etmək üçün müxtəlif təbiətli üzvi həlledicilərdən istifadə olunur:

karbohidrogenlər–heksan, tsikloheksan, benzol, toluol;  
karbohidrogenlərin xlorlu törəmələri–xloroform,  
dördxlorlu karbon, xlorbenzol;

spirtlər–izoamil, n-butil, izobutil, tsikloheksanol;

sadə və mürəkkəb efirlər–dietil efiri, amilasetat,  
butilasetat;

ketonlar–metilizobutilketon, metiletilketon, tsiklohek-  
sanon.

Üzvi həlledicilərin təbiəti əhəmiyyətli dərəcədə ekstrak-  
siyaya təsir edir. Bunlar həlledicinin dielektrik nüfuzluğu,  
onun solvatlaşdırma qabiliyyəti, turşu–əsas qarşılıqlı təsirində  
iştirak etmə qabiliyyəti ilə müəyyən olunur.

Ekstraksiya üçün üzvi həlledicinin seçilməsi birləşmənin  
tərkibindən asılıdır. Əgər birləşmənin tərkibinə su molekulu  
daxil olursa (koordinasion doymuş birləşmələr, məsələn,  
almüminium 8-oksixinolinat ( $AlC_9H_6NO$ )<sub>3</sub>), onda üzvi  
həlledicinin təbiəti ekstraktsiyaya az təsir edir və müxtəlif üzvi  
həlledicilərdən: xloroform, benzol, spirtlər və s. istifadə etmək  
olar. Əgər birləşmənin bərkibinə su molekulu daxil olarsa,  
yeni koordinasion yer su molekulu ilə tutularsa (məsələn,  
maqnezium 8-oksixinolinat  $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ ), onda belə  
daxilikompleks birləşmələr ancaq ya su molekulunu əvəz edə  
bilən, ya da onu təcrid edə bilən yüksək solvatlaşdırıcı  
qabiliyyətə malik həlledici ilə ekstraksiya oluna bilər. Belə  
həlledicilərə oksigensaxlayan həlledicilər: spirtlər, ketonlar,  
efirlər daxildir. Həlledicilər qarışığından istifadə etmək olar:  
məsələn, xloroformun spirtlə qarışığı maqnezium  
oksixinolinati ekstraksiya edə bilər.

**Praktiki tövsiyələr.** Ekstraksiya bölgülü qıfda həyata  
keçirilir. Bütün lazımi reagentlər və ekstragent daxil  
edildikdən sonra bölgülü qıf şüşə tıxacla bağlanılır, tıxac  
şəhadət barmaqla tutulmaqla adətən 2-3 dəq. çalxalanır.

Əgər üzvi həlledicinin sıxlığı suyun sıxlığından  
böyükdürsə, üzvi faza (xloroform, karbon tetraxlorid) aşağıda  
yerləşir, əgər üzvi həlledicinin sıxlığı suyun sıxlığından azdırsa,  
üzvi faza (benzol, dietil efiri, metilizobutilketon) yuxarıda

yerləşir. Fazalar laylandıqdan sonra kranın köməyi ilə ayrılır və hər bir faza ilə ayrıca işlənir. Əgər su fazada digər elementlərin ekstraksiyasını aparmaq lazımdırsa, onu bölgülü qıfa yerləşdirirlər. Əgər su fazası aşağı təbəqədirsə, onu kran vasitəsilə başqa bölgülü qıfa boşaldırlar. Əgər su fazası yuxarı təbəqədirsə, üzvi faza boşaldılır, su fazası isə həmin qıfda saxlanılır.

Maddələrin üzvi fazadan çıxarılması üçün reekstraksiyadan istifadə olunur. Bölgülü qıfda üzvi fazaya reekstragent əlavə edilir, qıf tıxacla bağlanılır və müəyyən vaxt ərzində çalxalanır. Laylandıqdan sonra fazalar ayrılır və reekstraktda axtarılan element təyin edilir.

Reekstraksiya üzvi fazada olan elementlərin ayrılması üçün istifadə edilə bilər. Bunun üçün selektiv reekstragentlərdən istifadə olunur.

### 3.2.2. EKSTRAKSIYA METODU İLƏ KATIONLARIN AYRILMA SXEMİ

#### İş 1

#### *Cu(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II)* kationlarının qarışığı

Analizin sxemi cədvəl 3.8-də verilmişdir

1. *Cu(II)* təyini və ayrılması. Tədqiq olunan məhlulun 3-5 damcısına, 2-3 damcı 0,2 M  $HNO_3$ , 1-2 damcı 1%-li DEDTK-nin sulu məhlulu, 5 damcı  $CHCl_3$  əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1 dəq. çalxalanır. Mis iştirakında üzvi faza sarı-qəhvəyi rəngə boyanır.

Əgər *Cu(II)* aşkar olunarsa, o *Hg(II)*, *Zn(II)*, *Cd(II)*-dan ayrılır, çünki *Cu(II)* axırncıların təyininə mane olur. Bunun üçün bölgü qıfında 20-30 damcı tədqiq olunan məhlula, pH 1-2-yə kimi 1-2 damcı 2 M  $HNO_3$  və 20 damcı asetilaseton əlavə olunur. Qıf tıxacla bağlanılır və 1 dəq. çalxalanır. Laylandıqdan sonra fazalar ayrılır, ekstraksiyanı təkrar etmək



üçün su fazası (aşağı təbəqə) ikinci bölgülü qıfa boşaldılır. Ona 10 damcı asetilaseton əlavə olunur və 1 dəq. çalxalanır. Laylandıqdan sonra fazalar ayrılır. Su fazası (aşağı təbəqə) bölgülü qıfa boşaldılır. Su fazası  $Hg(II)$ ,  $Zn(II)$  və  $Cd(II)$  saxlayır. Birinci və ikinci qıflarda olan üzvi faza mis asetilasetonat saxlayır və tədqiq edilmir.

2.  $Hg(II)$  təyini və ayrılması.  $Cu(II)$  ayrıldıqdan sonra sulu məhlulda hamısından əvvəl  $Hg(II)$  təyin edilir, çünki  $Hg(II)$   $Zn$  və  $Cd$ -un təyininə mane olur. Bunun üçün 2-3 damcı su fazası sınaq şüşəsinə (pH 1-2) keçirilir, 5 damcı  $CCl_4$  və ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcısı əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 2 dəq. çalxalanır.  $Hg(II)$  iştirakında üzvi faza narıncı-qırmızı rəngə boyanır.

Əgər  $Hg(II)$  iştirak edirsə, bütün su fazasına 7-8 damcı  $CCl_4$ , 2-3 damcı ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu əlavə edilir. Qıf tıxacla bağlanılır və 2 dəq. çalxalanır.  $Hg(II)$  iştirakında üzvi

Cədvəl 3.8. Mis, cıvə, sink və kadmium kationları qarışığının analiz sxemi

1. $Cu(II)$ ionlarının təyini.		
2. pH 1-2-də asetilasetonla ekstraksiya.		
Üzvi faza: mis asetilasetonat	Su faza: $Hg(II)$ , $Zn(II)$ , $Cd(II)$ ionları	
$Cu(II)$ -in üzvi fazada təyini	3. $Hg(II)$ ayrılması və pH 1-2-də ditizonun $CCl_4$ -də məhlulu ilə ekstraksiya	
	Üzvi faza: narıncı rəngli cıvə ditizonat $Hg(II)$ -nin təyini	Su faza: $Zn(II)$ , $Cd(II)$ ionları
	4. pH 4-də $Na_2S_2O_3$ iştirakında ditizonun $CCl_4$ -də məhlulu ilə ekstraksiyada $Zn(II)$ və $Cd(II)$ ayrılması.	
	Üzvi faza: qırmızı rəngli sink ditizonat	Su faza: $Cd(II)$ ionları $Cd(II)$ -un təyini

faza narıncı-qırmızı rəngə boyanır. Laylandıqdan sonra fazalar ayrılır, üzvi faza başqa qıfa, su fazası isə kolbaya boşaldılır.

**Qeyd.**  $Hg(II)$ -in iştirakını təsdiq etmək üçün 20 damcı 1 M  $KJ$  və 3-4 damcı 1 M  $H_2SO_4$  olan üzvi fazada onu 1-2 dəq. ərzində reekstraksiya edirlər. Reekstraktda cıvə ditizonla reaksiyada təyin edilir. 4-5 damcı reekstrakta pH 8-ə kimi  $NH_3$  məhlulu, 5 damcı  $CCl_4$ , ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcıları əlavə edilir və 1-2 dəq. çalxalanır. Üzvi fazanın narıncı-qırmızı rəngi cıvə ditizonatın iştirakını göstərir.

3.  $Zn(II)$  təyini və ayrılması.  $Zn(II)$  və  $Cd(II)$  saxlayan 3-5 damcı su fazasına,  $CH_3COONa$  (pH 4-5) məhlulu damcıları,  $Cd(II)$ -un kompleks birləşməsinin əmələ gəlməsi üçün bərk  $Na_2S_2O_3$ , 5 damcı  $CCl_4$  və ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcıları əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1-2 dəq. çalxalanır. Sink iştirakında üzvi faza moruğu-qırmızı rəngə boyanır. Əgər sink varsa, qıfda bütün su fazası üzərinə pH 4-5-ə kimi  $CH_3COONa$  məhlulu, bərk  $Na_2S_2O_3$  (1/2 qaşığı), 7-8 damcı  $CCl_4$  və 3-5 damcı ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu əlavə edilir. Qıf tıxacla bağlanılır və 3 dəq. çalxalanır. Laylandıqdan sonra fazalar ayrılır. Üzvi faza sink ditizonat saxlayır. Su faza  $Cd(II)$ -un  $S_2O_3^{2-}$  ionu ilə kompleks birləşməsini saxlayır.

4.  $Cd(II)$  təyini. 1) Bir neçə (3-5) damcı su fazası sınaq şüşəsinə keçirilir, 2 M  $HCl$  damcıları, pH 3-ə kimi 2 M  $NH_3$ , 5 damcı  $CCl_4$  və ditizonun  $CCl_4$ -də damcıları əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1-2 dəq. çalxalanır. Kadmium iştirakında üzvi faza qırmızı rəngə boyanır. Alınmış rəng aşağıdakı şəkildə hazırlanmış yoxlama təcrübəsi ilə müqayisə edilir: bir neçə damcı suya 2 M  $HCl$ , pH 5-ə kimi  $CH_3COONa$  məhlulu damcıları, bərk  $Na_2S_2O_3$ , pH 8-ə kimi  $NH_3$  məhlulu, 5 damcı  $CCl_4$  və ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcıları əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1-2 dəq. ərzində çalxalanılır.

2) 3-5 damcı su fazası sınaq şüşəsinə keçirilir, pH 8-10-a kimi 2 M  $NH_3$  və 2-3 damcı reagentin etanolda 0,01%-li

məhlulu əlavə edilir. *Cd(II)* iştirakında ultrabənövşəyi işıqda sarı-yaşıl fluoressensiya müşahidə edilir.

## İş 2

### *Cu(II)*, *Hg(II)*, *Co(II)*, *Ni(II)*, *Cd(II)* kationlarının qarışığı

Analizin sxemi cədvəl 3.9.-da verilmişdir.

Cədvəl 3.9. Mis, civə, kadmium, kobalt, nikel kationları qarışığının analiz sxemi

1. İlk yoxlama: <i>Cu(II)</i> , <i>Co(II)</i> , <i>Ni(II)</i> -in təyini.		
2. pH 1-2-də asetilasetonla ekstraksiya.		
Üzvi faza: mis asetilasetonat	Su faza: <i>Hg(II)</i> , <i>Cd(II)</i> , <i>Co(II)</i> , <i>Ni(II)</i> ionları	
<i>Cu(II)</i> -in üzvi fazada təyini	3. <i>Hg(II)</i> ayrılması və pH 1-2-də ditizonun $CCl_4$ -də məhlulu ilə ekstraksiya	
	Üzvi faza: narıncı rəngli civə ditizonat <i>Hg(II)</i> -nin təyini	Su faza: <i>Cd(II)</i> , <i>Co(II)</i> , <i>Ni(II)</i> ionları
	4. pH 2-3-də <i>Cd(II)</i> , <i>Ni(II)</i> -in DEDTK-nin $CHCl_3$ -də məhlulu ilə ekstraksiyası.	
	Üzvi faza: nikel, kobalt kadmium dietilditiokarbaminatları	Su fazası tədqiq edilmir.
	5. <i>NaCl</i> və <i>HCl</i> məhlulu ilə reekstraksiya	
	Üzvi faza: nikel, kobalt kadmium dietilditiokarbaminatları analiz olunmur	Su faza: <i>Cd(II)</i> ionları. Sulu məhlulda <i>Cd(II)</i> -un təyini

1) *Co(II)* təyini. 5 damcı tədqiq olunan məhlula quru  $NaF$  və  $NH_4SCN$ , 5-7 damcı izoamil spirti əlavə edilir və çalxalanır. *Co(II)* iştirakında üzvi faza göy rəngə boyanır.

2. *Ni(II)* təyini. 5 damcı tədqiq olunan məhlulə, 20%-li kalium-natrium tartrat məhlulu damcıları, 10%-li xlorid turşulu hidrosilamin məhlulu damcıları, dimetilqliksimin etanolda məhlulu damcıları, pH-a kimi 10%-li  $NH_3$  məhlulu (5 damcı) əlavə edilir. Məhlul 1 dəq. sakit buraxılır. *Ni(II)* iştirakında qırmızı çöküntü əmələ gəlir.

3. *Cu(II)* təyini və ayrılması. 5 damcı tədqiqat olunan məhlulə, 5 damcı 2 M  $HCl$ , DEDTK məhlulu damcıları və 5 damcı  $CHCl_3$  əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1 dəq. çalxalanır.

*Cu(II)* iştirakında üzvi təbəqə sarı-qəhvəyi rəngə boyanır. Rəng bütün kationları (*Cu(II)*-dən başqa) və bütün reagentləri saxlayan yoxlama təcrübəsi ilə müqayisə edilir. *Cu(II)* olmadıqda üzvi təbəqə zəif yaşılımtıl-sarı rəngli olur. *Cu(II)* təyin olunduqdan sonra onu aradan qaldırmaq lazımdır, belə ki, *Cu(II)*, *Hg(II)* və *Cd(II)*-un təyininə mane olur. Mis asetilasetonla ekstraksiya edilməklə aradan qaldırılır. Bunun üçün bölgülü qıfda 20 damcı tədqiq olunan məhlulə, 1-2 damcı 2 M  $HNO_3$  (pH 1-2), 20 damcı asetilaseton əlavə edilir. Qıf tıxacla bağlanılır və 1 dəq. çalxalanır. Laylandıqdan sonra fazalar ayrılır, su fazası (aşağı təbəqə) yenidən ekstraksiya üçün ikinci bölgülü qıfa keçirilir. 10 damcı asetilaseton əlavə edilir və 1 dəq. çalxalanır. Fazalar laylandıqdan sonra ayrılır. Su fazası *Hg(II)*, *Co(II)*, *Ni(II)* və *Cd(II)* kationları saxlayır. Birinci və ikinci qıflarda olan üzvi faza mis asetilasetonat saxlayır və sonra tədqiq edilmir.

4. *Hg(II)* təyini və ayrılması. 2-3 damcı su fazasında *Hg(II)*-ni təyin etmək üçün (pH 1-2 olmalıdır) 5 damcı  $CCl_4$  və ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcıları əlavə edilir. Sınaq şüşəsi bağlanılır və 2 dəq. çalxalanır. *Hg(II)* iştirakında üzvi faza narıncı-qırmızı rəngə boyanır.

Əgər *Hg(II)* varsa, onu ayırmaq üçün bölgü qıfında (pH 1-2) su fazaya 7-8 damcı  $CCl_4$ , 2-3 damcı ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu əlavə edilir. Qıf tıxacla bağlanılır və 2 dəq. çalxalanır. *Hg(II)* iştirakında üzvi faza narıncı-qırmızı rəngə boyanır. Fazalar laylandıqdan sonra ayrılır, üzvi faza başqa qıfa, su

fazası isə kolbaya süzülür.

Üzvi fazanı yoxlamaq üçün ikinci qıf əvvəlcə su ilə yuyulur, sonra isə 20 damcı 1 M  $KJ$ -ə 3-4 damcı 1 M  $H_2SO_4$  əlavə edilmiş məhlulla cıvə reekstraksiya edilir. Məhlul 1-2 dəq. çalxalanır. Reekstraktda cıvə ditizonla təyin edilir. Bunun üçün sınaq şüşəsində reekstraktın üzərinə pH 8-ə kimi  $NH_3$  məhlulu, 5 damcı  $CCl_4$ , ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcıları əlavə edilir və 1-2 dəq. çalxalanır. Üzvi fazanın narıncı-qırmızı rəngi cıvə ditizonatın iştirakını göstərir. Kolbada olan su faza  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cd(II)$  ionları saxlayır.

5.  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cd(II)$ -un ekstraksiyası. Bölgülü qıfda  $Ca(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cd(II)$  saxlayan su fazasına pH 2-3-ə kimi  $CH_3COONa$  məhlulu, çöküntü əmələ gəlməsi dayanana kimi DEDTK-ın 1%-li sulu məhlulu (10 damcı) və 10-20 damcı  $CHCl_3$  əlavə edilir. Qıf tıxacla bağlanılır və 1 dəq. çalxalanır. Fazalar laylandıqdan sonra ayrılır,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  və  $Cd(II)$  dietilditiokarbaminatları saxlayan üzvi faza başqa bölgülü qıfa boşaldılır.

6. Reekstraksiya və  $Cd(II)$  təyini. Kadmiumu reekstraksiya etmək üçün məhlul hazırlanır: 20-30 damcı 1 M  $NaCl$ -ə, bərk  $NaCl$  (1/2 qaşığı) və 7-8 damcı 2 M  $HCl$  əlavə edilir. Hazırlanmış məhlul bölgülü qıfda üzvi fazaya əlavə edilir və 1-2 dəq. çalxalanır. Laylandıqdan sonra fazalar ayrılır. Ekstraktda kadmium xloridli kompleks birləşmə şəklində olur.  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  dietilditiokarbaminatları üzvi fazada qalır. Üzvi faza tədqiq edilmir.

1)  $Cd(II)$ -u təyin etmək üçün 3-5 damcı reekstrakt sınaq şüşəsinə keçirilir, pH 5-ə kimi 2 M  $NH_3$ , 5 damcı  $CCl_4$  və ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcıları əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1 dəq. çalxalanılır.  $Cd(II)$  iştirakında üzvi faza qırmızı rəngə boyanır.

2) Kadmiumu difenilkarbazidlə reaksiyada müəyyən etmək olar: 5 damcı reekstrakta pH 5-6-ya kimi 2 M  $NH_3$  məhlulu və 3 damcı difenilkarbazid əlavə edilir. Kadmium iştirakında bənövşəyi çöküntü əmələ gəlir.

3) Lüminessent reaksiya. Reekstrakt (3-5 damcı) sınaq

şüşəsinə keçirilir, pH 8-10-a kimi 2 M ammonyak məhlulu və 2-3 damcı reagentin etanolda 0,01%-li məhlulu əlavə edilir. *Cd(II)* iştirakında sarı-yaşıl fluoresensiya müşahidə olunur.

### İş 3

#### *Cu(II), Zn(II), Mg(II), Al(III)* kationlarının qarışığı.

Analizin sxemi cədvəl 3.10-da verilmişdir.

1. *Cu(II)* təyini və ayrılması. Sınaq şüşəsində 2-3 damcı tədqiq olunan məhlulə 2-3 damcı 2 M *HCl*, 1-2 damcı DEDTK məhlulu və 5 damcı *CHCl<sub>3</sub>* əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanır və 1 dəq. çalxalanır. Mis iştirakında üzvi faza qəhvəyi-sarı rəngə boyanır.

Əgər mis iştirak edirsə, onu aşağıdakı reaksiya ilə ayırırlar. Bunun üçün 20-30 damcı tədqiq olunan məhlulə 20 damcı 2 M *HCl*, çöküntü ayrılması kəsənə kimi bir neçə damcı (~20 damcı) DEDTK-ın suda 1%-li məhlulu, 20-30 damcı *CHCl<sub>3</sub>* əlavə edilir, qıf tıxacla bağlanılır və 2-3 dəq. çalxalanır. Fazalar laylandıqdan sonra ayrılır, üzvi faza süzülür, həmin bölgülü qıfda ekstraksiyanı təkrar etmək üçün su fazasına 2-3 damcı DEDTK məhlulu və 10 damcı *CHCl<sub>3</sub>* əlavə edilir. Məhlul 2-3 dəq. çalxalanır və fazalar laylandıqdan sonra ayrılır. Su fazası *Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III)* kationları saxlayır.

2. *Mn(II)* təyini. 1-dən alınmış 5 damcı su fazasına pH 5-6-ya kimi 2 M *NH<sub>3</sub>* əlavə edilir, bu zaman məhlulda bulantı müşahidə oluna bilər (ola bilər ki, müşahidə olunmasın). DEDTK məhlulu damcıları, 5 damcı xloroform və aseton qarışığı əlavə edilir. Məhlul 2-3 dəq. çalxalanır. *Mn(II)* iştirakında üzvi faza qəhvəyi-bənövşəyi rəngə boyanır.

3. *Zn(II)* və *Mn(II)*-in *Mg(II)* və *Al(III)*-dən ayrılması. *Cu<sup>2+</sup>* ayrıldıqdan sonra bölgülü qıfda 2 damcı su fazasına pH 5-6-ya kimi damcılarla 2 M *NH<sub>3</sub>*, 2-3 damcı DEDTK məhlulu, 20 damcı xloroform-aseton qarışığı əlavə edilir və 2-3 dəq.

çalxalanır. Fazalar laylandıqdan sonra ayrılır, üzvi faza başqa bölgülü qıfa, su fazası isə kolbaya boşaldılır. Üzvi faza  $Zn(II)$  və  $Mn(II)$  dietilditiokarbaminatları, su fazası isə  $Mg(II)$  və  $Al(III)$  ionları saxlayır.

4.  $Zn(II)$  və  $Mn(II)$ -in ayrılması. Bölgülü qıfda  $Zn(II)$  və  $Mn(II)$  saxlayan üzvi fazaya  $Zn(II)$ -i ekstraksiya etmək üçün 5 ml 1 M  $HCl$  əlavə edilir və 2-3 dəqiqə çalxalanır. Fazalar laylandıqdan sonra ayrılır. Üzvi faza qəhvəyi-bənövşəyi rəngə boyanır və manqan dietilditiokarbaminat, reekstrakt isə  $Zn(II)$  ionları saxlayır.

5.  $Zn(II)$  təyini. Bir neçə damcı reekstrakta pH 5-6-ya kimi 2 M  $NH_3$ -in sulu məhlulu, 5 damcı  $CCl_4$  və ditizonun  $CCl_4$ -də məhlulu damcıları əlavə edilir. Sınaq şüşəsi tıxacla bağlanır və 2-3 dəq. çalxalanır. Sink iştirakında üzvi faza moruğu-qırmızı rəngə boyanır.

Cədvəl 3.10. Mis, sink, maqnezium, alüminium, manqan kationları qarışığının analiz sxemi

1. İlk yoxlama: $Cu(II)$ , $Mg(II)$ ionlarının yoxlanılması.			
2. Xloroformla dietilditiokarbaminatların güclü turş məhluldan ekstraksiyası			
Üzvi faza: mis dietilditiokarbaminat	Su faza: $Zn(II)$ , $Mg(II)$ , $Mn(II)$ , $Al(III)$ ionları.		
3. pH 5-də xloroformda DEDTK ilə $Zn(II)$ və $Mg(II)$ -un ekstraksiyada ayrılması.			
Üzvi faza: sink və manqan dietilditiokarbaminatları		Su faza: $Mg(II)$ , $Al(III)$ ionları	
4. $Zn(II)$ və $Mn(II)$ -in 1 M $HCl$ məhlulu ilə reekstraksiyada ayrılması		5. pH 5-də $CHCl_3$ -də 8-oksixinolin ilə ekstraksiyada $Al(III)$ və $Mg(II)$ -un ayrılması	
Üzvi faza: manqan dietilditiokarbaminat $Mn(II)$ -in təyini	Su faza: $Zn(II)$ ionları $Zn(II)$ -in təyini	Üzvi faza: alüminium-oksixinolinat. $Al(III)$ -un təyini	Su faza: $Mg(II)$ ionları $Mg(II)$ -un sulu məhlulda təyini

6.  $Al(III)$  təyini və ayrılması.  $Mg$  və  $Al$  saxlayan su fazasında əvvəlcə  $Al(III)$ -u təyin etmək lazımdır. Bunun üçün 2-3 damcı su fazası sınaq şüşəsinə keçirilir, pH-ın 5-6 olması yoxlanılır, 5-6 damcı 8-oksixinolinin  $CHCl_3$ -də məhlulu əlavə edilir, sınaq şüşəsi tıxacla bağlanılır və 1-2 dəq. çalxalanır.

*Al(III)* iştirakında UB işıqda sarı-yaşıl fluoresensiya müşahidə olunur. Əgər *Al(III)* varsa, onu *Mg(II)*-dan aşağıdakı reaksiya ilə ayırırlar.

Su fazası bölgülü qıfa yerləşdirilir, pH-ın 5-6 olması yoxlanılır, 20 damcı 8-oksixinolinin  $CHCl_3$ -la məhlulu əlavə edilir və 2 dəq. çalxalanır. Üzvi faza boşaldılır, su fazaya isə yenidən 10 damcı 8-oksixinolinin xloroformda məhlulu əlavə edilir və yenidən 2-3 dəq. çalxalanır. Ekstraksiya *Al(III)* üçün mənfi reaksiyaya kimi təkrar edilir (UB işıqda üzvi fazanın luminessensiya etməməsi). Fazalar laylandıqdan sonra ayrılır; su fazada *Mg(II)* təyin edilir.

7. *Mg(II)* təyini. Su fazası (3-5 damcı) sınaq şüşəsinə keçirilir, xinalizarin məhlulu damcıları və 2 M *NaOH* əlavə olunur. *Mg(II)* iştirakında göy rənglənmə müşahidə edilir, bu isə yoxlama təcrübəsində reagentin bənövşəyi rəngindən fərqlənir. Yoxlama təcrübəsində reagent aşağıdakı şəkildə hazırlanır: sınaq şüşəsində 5 damcı suya xinalizarin məhlulu damcıları və 2-3 damcı 2 M *NaOH* əlavə edilir.

### 3.3. XROMATOQRAFİK METODLAR

Vəsfli analizdə kation və anionların ayrılması və müəyyən edilməsi üçün müstəvi xromatoqrafiyadan (kağız və nazik təbəqəli) və kolonkada ion dəyişmədən istifadə edilir.

Xromatoqrafiyanın müstəvi variantlarının üstünlükləri –sadəlik, ekspresslik, tam ayrılma, xromatoqrafik zonanın asan müəyyən edilməsi, mikroobyektləri (maddənin az miqdarı) analizinin mümkünlüyüdür.

Kolonkada ion dəyişmədən mürəkkəb tərkibli obyektlərdə (qarışıqlarda) kationların anionlardan ayrılması üçün istifadə edilir.



### MÜƏYYƏN OBYEKTŁƏRİN ANALİZİ

Analizi icra etməzdən əvvəl ayrıca hissəciyin forma və rənginə diqqət etməklə nümunəyə mikroskop altında baxmaq lazımdır. Bəzən bu nümunənin cynicinsliliyi və onda olan komponentlərin sayı haqqında ilkin məlumat almağa imkan verir.

Vizual axtarışı qurtarıb nümunəni analizə hazır edirlər. Bərk maddələr aqat və ya farfor həvəngdəstədə toz halına salınmaqla xırdalanır, çünki xırdalanmış maddələr asan həll olur. Bundan başqa, əgər analiz olunan obyekt maddələr qarışığı və ya təbii obyektlərdən (mineral, filiz) ibarətdirsə, xırdalanma zamanı obyektin bütün hissələrinin bərabər dərəcədə qarışmasına nail olunur. Ərinti parçası kiçik mişarın və ya burğunun köməyiylə yonqar və ya taxta kəpəyi halına salınır. Xırdalanmış nümunə üç hissəyə (bu halda ərintilər və ya metallar - ikiyə) bölünür. Onlardan biri ilkin yoxlamanın aparılması üçün, artıq qalan isə analizin təkrarlanması üçün saxlanılmaqla işifadə edilir. Yerdə qalan hissədə kation və anionlar müəyyən edilir.

Analizi icra etmək üçün hansı miqdar nümunə götürmək lazımdır? Çoxlu maddə götürmək olmaz, çünki, bu nümunənin bu və ya digər həlledicidə həll olması ilə təhrif olunmuş (kobud səhf) informasiyanın alınmasına gətirib çıxarır. Analiz olunan nümunədən daha az maddə də götürmək olmaz, çünki bu zaman bir neçə ion çətin təyin olunur. Əgər nümunənin həll olmasından sonra məhlulun həcmi təqribən 1 ml-ə kimdirsə 25 mq optimal çəkini təmin edir.

#### 4.1. BƏRK MADDƏLƏRİN (DUZLARIN VƏ YA OKSİDLƏRİN) SÜNİ QARIŞIĞININ ANALİZİ

**İlkin yoxlamalar.** 1) Alovu rəngləmə qabiliyyəti ilə kationların müəyyən edilməsi. Analiz olunan qarışığın az

miqdarı əşya şüşəsi və ya sınaq şüşəsində yerləşdirilir, qatı  $HCl$  ilə isladılır, diqqətlə təmizlənmiş nixrom məftillə götürülür, qaz lampası alovuna daxil edilir və alovun rəngi müşahidə edilir.

Cədvəl 4.1. Qaz lampası alovunun rənglənməsi

Rəng	İştirak edə bilər
Alova göy şüşə ilə baxan zaman itən, sarı rəng.	Na
Alova göy şüşə ilə baxan zaman bənövşəyi və ya tünd-qırmızı rəng	K
Açıq-qırmızı	Ca
Al-qırmızı	Sr
Sarı-yaşıl	Ba
Yaşımtıl-mavi	Cu, Pb

2) Turşularla təsir zamanı uçucu məhsullar əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik anionların müəyyən edilməsi. Analiz olunan bərk maddələr qarışığına turşu ilə təsir edən zaman turşunun qatılığından və təbiətindən asılı olaraq aşağıdakılara ayrıla bilər:  $CO_2$ ,  $SO_2$  (2 M  $CH_3COOH$ );  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  (2 M  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ );  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $J_2$ ,  $NO_2$  (qatı  $H_2SO_4$ );

Əgər analiz olunan qarışığı turşu ilə işləyən zaman qaz ayrılması müşahidə olunarsa, onu identifikasiya etmək üçün anionların xarakterik təyinat reaksiyalarından istifadə edilməlidir.

3) Oksidləşdiricilərin müəyyənləşdirilməsi. Qüvvətli turşularla işləyən zaman qarışıqda oksidləşdiricilər olarsa (məsələn,  $MnO_2$ ,  $PbO_2$  və halogenid-ionları)  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$ -un ayrılması müşahidə olunur.

4) Bir neçə ionun müəyyənləşdirilməsi. Qarışıqda bilavasitə növbəti ionları müəyyən etmək vacibdir: ammonium ionu qaz kamerasında ammoniyakın ayrılması reaksiyası ilə, borat ionu boretin efirinin əmələ gəlməsi reaksiyası ilə, asetat ionu bərk kalium-hidrosulfat ilə reaksiyada.

**Analiz olunan nümunənin həll edilməsi.** Analiz olunan qarışıqın hansı birləşmələrdən təşkil olunması sualına cavab vermək üçün verilmiş nümunəni tamamilə həll edən həlledici tapmağa çalışmaq lazım deyil. *Ayrı-ayrı ekstrakt metodundan* istifadə etmək tövsiyə olunur, yəni analiz olunan obyektin ardıcıl olaraq su, 2 M  $CH_3COOH$ , 2 M  $HCl$ , qatı  $HNO_3$  ilə işlənməsi həyata keçirilir.

Bəzi hallarda  $HNO_3$ -də həll olmayan qalıq qatı  $NH_3$ , qatı qələvi,  $(NH_4)_2CO_3$ -ün doymuş məhlulu ilə işlənib bilər.

*Ekstraktın hazırlanması* – məsuliyyətli əməliyyatdır, hansı ki, sonrakı işlərdə alınan nəticələrin düzgünlüyü bundan asılıdır.

2 M  $HCl$ -lə təsir zamanı alınanlardan başqa, ekstraktlardan hər biri ayrıca tədqiq edilir. Ekstrakt analizinin ümumi sxemi: xarakterik reaksiyalarla kationların kəsrli aşkar edilməsi aparılır, sonra qrup reagentinin köməyi ilə kationların ayrı qrupları müəyyən edilir və turşu-qələvi sxemi üzrə qruplarla ayrılır. Ayırmadan sonra alınmış çöküntüdə və ya məhlulda elə kationlar müəyyən edilir ki, onları kəsrli metodla aşkar etmək mümkün olmayıb. Eyni zamanda kəsrli metodla müəyyən edilən kationların iştirakı yoxlanılır. Kağız xromotoqrafiya metodundan istifadə etmək məqsəduyğundur. Hər bir ekstrakt üzərində ayrıca dayanaq.

*Sulu ekstrakt.* Az miqdar analiz olunan qarışıq qızdırılmaqla və qarışdırılmaqla su ilə işlənir. Əgər tam həllolma getmirsə, çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır, 2-3 damcı şəffaf sentrafuqat əşya şüşəsində quru qalığa qədər buxarlandırılır və quru qalığın miqdarı 2-3 damcı distillə suyunun buxarlanmasından sonra alınan qalıqla müqayisə edilir. Qarışıqın həll olmasının etibarlı əlaməti həmçinin sulu məhlulun rənginin dəyişməsinin meydana çıxması və suyun pH-ı ilə müqayisədə pH-ın dəyişməsi ilə müəyyən olunur.

Əgər analiz olunan qarışıq tamamilə suda həll olursa, nümunənin lazımi miqdarı götürülür, 25-30 ml suda qızdırılmaqla həll edilir. Analiz olunan qarışıqın qismən suda həll olması zamanı onu təmiz pərsiya ilə o vaxta qədər

işləyirlər ki, sentrafuqatın buxarlanması zamanı alınan qalıq, suyun buxarlanmasından alınan qalıqdan fərqlənməsin.

Birləşdirilmiş sulu ekstrakt qum hamamında farfor kasada az həcmə qədər buxarlandırılır və sınaq şüşəsinə keçirilir. Alınmış sulu məhlulun rənginə və pH-na diqqət yetirilir. Bu rəngli kationların ( $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cr(III)$ ) və anionların ( $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ), həmçinin zəif turşu (əgər  $pH > 7$ ) anionlarının iştirak edib-etməməsi haqqında ilkin məlumatlar verir.

Əgər sulu ekstrakt da  $CrO_4^{2-}$  və ya  $Cr_2O_7^{2-}$  iştirak edirsə, onlar  $HCl$  iştirakında formaldehidlə reduksiya olunur. Formaldehidin artığını kənarlaşdırmaq üçün məhlulu qaynatmaq lazımdır. Sulu ekstraktan suda həll olan maddələrdən əmələ gələn kation və anionların kifayət qədər böyük miqdarı çıxarıla bilər, buna görə də ayrıca kationların təyini üçün onları analitik qruplara ayırmaq lazımdır. Qeyd etmək lazımdır ki,  $K(I)$ ,  $Na(I)$ ,  $NH_4^+$  kationları və  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  anionları ancaq sulu ekstrakt da tapıla bilər.

Sulu ekstrakt da anionlar ya alınmış məhlulda bilavasitə, ya da doymuş  $Na_2CO_3$  məhlulu ilə ağır metal kationları çökdürüldükdən sonra təyin edilir. Çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır, sentrafuqat ehtiyatla neytral reaksiyaya kimi  $CH_3COOH$ -la neytrallaşdırılır.

*Asetat turşusu ekstraktı.* Suda həll olmayan qalıq (və ya başlanğıc qarışıq, əgər suda həllolma getmirsə) 2 M  $CH_3COOH$ -la qızdırılmaqla işlənir. Bütün kationların karbonatları (diqqətlə qaz qabarcıqlarının ayrılmasını izləyin), ikiyüklü kationların fosfatları məhlulda keçir. Həmçinin stronsium-xromat, maqnezium və sink oksidləri həll ola bilər. Kationlar yuxarıda verilmiş sxem üzrə təyin edilir. Anionlardan ancaq karbonat- və fosfat- ionlarının təyini əhəmiyyət kəsb edir.

*Xlorid turşusu ekstraktı.*  $CH_3COOH$ -la işləndikdən sonra qalıq 2 M  $HCl$ -la qızdırılmaqla işlənir. Bu şəraitdə üçyüklü kationların fosfatları, manqan, sink, dəmir(II) sulfidləri,

dəmir, nikel, kobalt qurğuşun (qurğuşunun iştirakı zamanı soyutduqda yaranan və qızdırıldıqda itən ağ çöküntü) oksidləri həll olur. Mis və vismut oksidləri, qurğuşun və gümüş xromatları qismən həll olur.

Həll olmayan qalıq qatı  $HCl$ -la qızdırılmaqla işlənir. Kadmium, qalay, arsen sulfidləri ( $H_2S$  ayrılmasını izləyin), manqan və qurğuşun dioksidləri ( $Cl_2$  ayrılmasını izləyin) məhlulə keçir. Ağ çöküntünün əmələ gəlməsi qaynama zamanı həll olan qurğuşun ionlarının iştirakını sübut edir.

Hər iki xlorid turşusu ekstraktı birləşdirilir və kationların müəyyən olunmasında istifadə edilir. Əgər ekstrakt rənglidirsə, anionlardan ancaq sulfid-, fosfat- və xromat- ionlarının təyini məqsədəuyğundur. Əgər sonra  $HNO_3$ -lə işləmək lazımdırsa,  $HCl$ -da həll olmayan qarışıq su ilə yaxşı yuyulub, təmizlənməlidir.

*Nitrat turşusu ekstraktı.* Əgər analiz olunan qarışıq  $HCl$ -la işləndikdən sonra qara rəngli çöküntü qalarsa, bu zaman nitrat turşusu ekstraktı hazırlanır. O, nitrat turşusunda həll olan kobalt, nikel, mis, vismut, qurğuşun sulfidlərindən təşkil oluna bilər. Suda yaxşı yuyulduqdan sonra qalıq qatı  $HNO_3$ -lə qızdırılmaqla işlənir, alınmış məhlul quruyana kimi buxarlandırılır, qalıq suda həll edilir, sentrafuqa ilə ayrıldıqdan sonra kationların müəyyən edilməsi üçün istifadə olunur. Alınmış sulu məhlulda sulfat ionları təyin edilir, bu onu sübut edir ki, qarışıqda kationlar sulfidlər şəklində olur. Digər anionlar müəyyən edilmir.

Bəzən reagentlə işləndikdən sonra qırmızı və ya ağ çöküntü qalır. Onda aşağıdakı kimi hərəkət edirlər.

Əgər  $HNO_3$ -də həll etdikdən sonra qırmızı rəngli çöküntü qalarsa, *çar arağı ilə* ( $3HCl + HNO_3$ ) işlənilmə aparılır. Bu civə-sulfid ola bilər. Alınmış məhlul quruyana kimi buxarlandırılır, 2 M  $HCl$ -də həll edilir və civə(II) ionunun müəyyən edilməsi üçün istifadə olunur. Əgər ağ çöküntü qalarsa, demək olar ki, onda barium, stronsium və qurğuşun sulfatları və ya gümüş bromid, xlorid və ya yodid var.

**Qələvi ekstraktı.** Qalıqın 30%-li  $K(Na)OH$  ilə qızdırılması zamanı  $PbSO_4$  məhlulə keçir. Məhlul turşulaşdırılır, qurğuşun və sulfat ionlarının müəyyən edilməsi üçün istifadə edilir.

**Ammonyak ekstraktı.** Əgər ağ qalıq həll olursa və ya qələvidə qismən həll olursa, o 25%-li  $NH_3$  məhlulu ilə işlənir. Bu zaman  $AgCl$  və qismən  $AgBr$  məhlulə keçir.

**Natrium-karbonatın doymuş məhlulu ilə işlənmə.** Ammonyaklı ekstraktdan qalan ağ çöküntü  $BaSO_4$  və ya  $SrSO_4$  ola bilər. Onun həll olması üçün çöküntü doymuş  $Na_2CO_3$  məhlulünün yeni hissəsi ilə bir neçə dəfə işlənir. Alınmış karbonat çöküntüləri  $CH_3COOH$ -da həll edilir və analiz olunur.

## 4.2. ƏRİNTİLƏRİN ANALİZİ

Ərintinin həll edilməsi üçün üsulun seçilməsi və kationların ardıcıl müəyyən edilməsi ərintinin tipi ilə təyin edilir.

**Alüminium ərintiləri.** Ərintinin kiçik hissəsi (və ya tozu, yonqarları) sınaq şüşəsinə yerləşdirilir, bir neçə damcı 30%-li  $NaOH$  məhlulu əlavə edilir. Əgər ərinti alüminium saxlayırsa, az bir zamandan sonra çoxlu qaz qabarcıqları ayrılmağa başlayır. Bu reaksiya ancaq alüminium ərintiləri üçün xarakterikdir.

**Maqnezium ərintiləri.** Ərintinin kiçik hissəsi  $H_2SO_4$ -lə turşulaşdırmaqla 3%-li dəmir(III) sulfat məhlulünün 2 damcısı ilə işlənir. Əgər ərinti maqnezium saxlayırsa, tezliklə qaz ayrılmağa başlayır və 2-5 dəqiqə sonra dəmir(III) sulfat əsasında parlaq – ağ çöküntü əmələ gəlir.

**Dəmir ərintiləri.** Ərinti hissəsi 2-3 damcı qatı  $HCl$  ilə qızdırılmaqla işlənir, 6 M  $HNO_3$  və 10%-li  $NH_4SCN$  məhlulu damcıları əlavə edilir. Parlaq-qırmızı rəng dəmirin iştirakını müəyyən edir.

**Əlvan metalların ərintiləri.** Əlvan metalların ərintiləri ilk əvvəl mis (bürünc, tunc), qalay və qurğuşun (bobbit), qalay, arsen, qurğuşun ərintilərinə bölünür.

Ərintinin bir neçə dənəcikləri 2-3 damcı qatı  $HNO_3$  ilə qızdırılır. Əgər məhlul göy rəngə boyanarsa analiz olunan ərinti özünü bürünc və ya tunc kimi təqdim edir. Yoxlama üçün məhlul damcısına 2-3 damcı 25%-li  $NH_3$  məhlulu əlavə edilir. Göy rəngin əmələ gəlməsi misin iştirakını göstərir. Əgər nitrat turşusu ilə təsir zamanı ağ çöküntü ayrılırsa, ərinti qalay və ya arsen saxlaya bilər. Çöküntü ayrılaraq sentrafuqalaşdırılır, filtrat damcısına 2-3 damcı su və 1-2 damcı 2 M  $H_2SO_4$  əlavə edilir. Çoxlu miqdar ağ çöküntünün əmələ gəlməsi qurğuşunun iştirakını göstərir.

**Alüminium ərintilərinin analizi.** Ərintinin yonqarları və ya tozu sınaq şüşəsində 30%-li  $NaOH$ -ın 10 damcısı əlavə edilərək soyutmaqla həll edilir, sonra isə ehtiyatla su hamamında qızdırılır. Kalsiumun çökməsi üçün 2-3 damcı doymuş  $Na_2CO_3$  məhlulu əlavə edilir.

**Çöküntünün analizi.** Çöküntü (hidroksidlər və əsasi karbonatlar və ya  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  karbonatları) sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır, su ilə yuyulur və 10-15 damcı  $HNO_3$ -də (1:1) həll edilir. Alınmış məhlulun ayrıca hissəsində mis(II) (qatı  $NH_3$  və ya  $K_4Fe(CN)_6$  və  $NH_3$  ilə reaksiyada), dəmir(III) ( $NH_4SCN$  ilə reaksiyada), manqan(II) ( $NaBiO_3$  və ya  $PbO_2$  ilə reaksiyada) və nikel (dimetilqlioksimlə reaksiyada) müəyyən edilir. Artıq qalmış məhlula natrium və ya ammonium sulfid məhlulu əlavə edilir, çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mn$  və  $Ni$  sulfidləri ayrılır və atılır; filtratda kalsium (gips əmələ gəlmə reaksiyası ilə) və maqnezium (8-oksixinolin ilə reaksiyada) müəyyən olunur.  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Mn(III)$  və  $Ni(II)$  ionlarını kağız xromatografiyası metodu ilə müəyyən etmək əlverişlidir.

**Qələvi məhlulünün analizi.** Məhlulda  $Al(OH)_4^-$ -dən başqa  $Zn(OH)_4^{2-}$  və  $Sn(OH)_4^{2-}$  ola bilər. Məhlul kationlar qarışığının turşu-əsas sxemi üzrə analiz edilir.

**Maqnezium ərintilərinin analizi.** Ərinti tozu və ya yonqarı sınaq şüşəsində  $HCl$  (1:1) ilə həll edilir. Qazın ayrılması başa çatdıqdan sonra misin həll olması üçün 1-2 damcı qatı  $HNO_3$  əlavə edilir, tam həllolana və azot-oksidinin ayrılması dayanana qədər qızdırılır, 1-2 ml su ilə durulaşdırılır. Silikat turşusu qalığı atılır.

Maqnezium ərintiləri adətən 7%-ə qədər  $Al$ , 3%-ə qədər  $Zn$ , həmçinin bir neçə on faizə qədər  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Cu$  və  $Si$  saxlayır.  $Fe$ ,  $Mn$  və  $Cu$ -in müəyyən edilməsi üçün alüminium ərintisinin analizində göstərilən reaksiyalardan istifadə etmək olar.  $Al(III)$  və  $Zn(II)$  ionlarını turşu-əsas sxemi üzrə kationları ayırdıqdan sonra təyin etmək olar.

**Dəmir ərintilərinin analizi.** Polad və çuqunda adətən  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Al$  və nadir metallar  $Ti$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $W$  təyin olunur. Göstərilən elementlərin miqdarı böyük deyil, ona görə də məhlul hazırlamaq üçün nümunənin az miqdarını götürmək olmaz.

Ərinti qum hamamında qızdırılmaqla  $H_2SO_4$ -də (1:5) həll edilir. Əgər qeyri-metalların ( $C$ ,  $P$ ,  $Si$ ,  $S$ ) təyini tələb olunmursa, qara çöküntünü (qrafit, silisium, karbidlər) atmaq olar. Hidrogenin ayrılması təmiz qurtardıqdan sonra qatı  $HNO_3$  əlavə edilir və qara nöqtə (karbidlər) itənə qədər qızdırılır. Çöküntülü məhlul sınaq şüşəsinə keçirilir və sentrafuqalaşdırılmaqla volframat turşusu çöküntüsü ayrılır.

**Çöküntünün analizi.** Çöküntü isti su ilə yuyulur, yuyulmuş çöküntüyə 1-2 damcı qatı  $HCl$  və metallik sink parçası və ya 2-3 damcı qalay(II) xlorid məhlulu əlavə edilir. Volframat göyünün əmələ gəlməsi volframın iştirakını göstərir.

**Məhlulun analizi.** Volframat turşusu çöküntüsü ayrıldıqdan sonra məhlul  $Fe$  ionlarından başqa həmçinin  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Al$ ,  $Cu$ ,  $Ti$ ,  $Mo$  və  $V$  saxlaya bilər. Məhlulə çox ehtiyatla  $Na_2S$  və ya  $(NH_4)_2S$  əlavə edilir, qızdırılır və sentrafuqalaşdırılmaqla mis və molibden sulfidlərinin çöküntüləri ayrılır. Çöküntü 3-5 damcı 6 M  $HNO_3$ -də həll edilir və məhlul farfor kasada 2-5 damcı 4 M  $H_2SO_4$  ilə qum



hamamında ağ buxarlar əmələ gələndə kimi buxarlandırılır. Soyudularaq sınaq şüşəsinə keçirilir, su ilə durulaşdırılır və məhlulun ayrı hissəsində mis(II) (qatı  $NH_3$ -lə reaksiyada) və molibden(VI) (qalay(II)-xlorid və  $NH_4SCN$ -lə damcı reaksiyasında) müəyyən edilir.

Mis və molibden sulfidləri ayrıldıqdan sonra məhlul 2 damcı 6 M  $HNO_3$  və 4 damcı 4 M  $H_2SO_4$  ilə turşulaşdırılır, qum hamamında ağ buxarların əmələ gəlməsinə qədər buxarlandırılır; soyutduqdan sonra sınaq şüşəsinə keçirilir, 5-10 damcı su ilə durulaşdırılır. Alınmış məhlula qələvi reaksiyasına qədər və 4-5 damcı artıq 30%-li  $NaOH$  məhlulu əlavə edilərək qızdırılır, çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır.  $VO_3^-$  və  $Al(OH)_4^-$  saxlayan sentrafuqata pH 3-5 alınana kimi 4 M  $HCl$  əlavə edilir və məhlulun ayrıca hissəsində vanadium (V) ( $H_2O_2$  ilə reaksiyada) və alüminium (hidroksid əmələ gəlməsi reaksiyası ya da alizarin və ya alüminon ilə reaksiyada) müəyyən edilir.

*Ti, Mn, Cr, Ni, Co* və *Fe* saxlayan çöküntü 10 damcı 4 M  $H_2SO_4$ -də həll edilir ( $MnO_2 \cdot xH_2O$  həll olması üçün bir neçə  $KNO_3$  kristallarının əlavə edilməsi tələb olunur). Məhlulun ayrıca hissəsindən götürməklə titan(IV) (fosfat turşusu iştirakında  $H_2O_2$  ilə reaksiyada), manqan(II) ( $NaBiO_3$  və ya  $PbO_2$  ilə reaksiyada), xrom(III) (xrom peroksokompleksinin əmələ gəlməsi reaksiyası ilə), kobalt(II) ( $NaF$  iştirakında  $NH_4SCN$  ilə reaksiyada) müəyyən edilir.

**Əlvan metalların ərintilərinin analizi. Mis ərintiləri.** Misin əsas ərintiləri – bürünc (misin sinklə ərintisi) və tuncdur (misin qalayla ərintisi). Onları  $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$  ilə damcı reaksiyasının köməyi ilə fərqləndirmək olar. Ərinti dənəcikləri bir neçə damcı  $HNO_3$ -də (1:1) həll edilir, üzərinə bərk  $CH_3COONa$  və  $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$  məhlulu əlavə olunur. Əgər ərinti bürüncdirsə,  $CuZnHg(SCN)_4$ -ün izomorf kristallarından ibarət tünd-bənəvşəyi çöküntü əmələ gəlir. Tunc olduqda yəni sinkin az miqdarında  $CuHg(SCN)_4$ -dən ibarət yaşıl çöküntü əmələ gəlir.

Bürüncdə *Sn*, *Pb*, *Fe*, *Mn*, *Al* (cəmi 6%-ə qədər), tuncda isə *Zn*, *Al*, *Fe*, *Ni* (cəmi 10%-ə qədər) qarışığı saxlanıla bilər.

Ərintinin yonqarları və ya tozu farfor kasada 10 damcı 6 M  $HNO_3$  porsiyalarla əlavə edilərək, qum hamamında qızdırılmaqla həll edilir. Qazın ayrılması qurtarana yaxın 20-25 damcı qatı  $HNO_3$  əlavə edilir və ərinti həll olana kimi qızdırılır. Əgər ərinti *Sb* və *Sn* (və ya bu metallardan birini) saxlayırsa, əmələ gələn ağ çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır və isti  $NH_4Cl$  məhlulu ilə yuyulur.

**Çöküntünün analizi.** Çöküntü bir neçə damcı qatı  $HCl$  ilə qızdırılmaqla həll edilir və məhlulun ayrıca hissəsində stibium (1-(2-piridilazo) naftol və ya lüminessent reaksiyada) və qalay (qalay(IV) qalay(II)-yə metallik dəmir və ya maqneziumla reduksiya olunduqdan sonra civə(II) xloridlə) müəyyən edilir.

**Məhlulun analizi.** Ərintinin nitrat turşulu məhlulu çöküntü ayrıldıqdan sonra farfor kasada qum hamamında buxarlandırılır, 2-3 damcı  $H_2SO_4$  (1:1) əlavə edilir, ağ buxarlar əmələ gələndə qədər buxarlandırılır, soyudulur, ehtiyatla 20-30 damcı su əlavə edilir və sınaq şüşəsinə keçirilir. Əgər ağ çöküntü alınarsa, o sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır,  $CH_3COONH_4$ -də həll edilir və  $KJ$  və ya  $K_2Cr_2O_7$  ilə reaksiyada qurğuşunun iştirakı müəyyənləşdirilir. Qurğuşun sulfat çöküntüsü ayrıldıqdan sonra məhlul  $Cu(II)$ -dən başqa  $Cd(II)$ ,  $Al(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Fe(III)$  və  $Ni(II)$  saxlaya bilər. Məhlulun ayrıca hissəsində dəmir(III) ( $NH_4SCN$ -lə reaksiyada) və manqan(II) ( $NaBiO_3$  və ya  $PbO_2$  ilə reaksiyada) müəyyən edilir. Digər kationların təyini reaksiyaları turşu-əsas və ya hidrogen-sulfid sxemi üzrə analitik qruplara ayrıldıqdan sonra icra edilir.

**Qalay və qurğuşun ərintiləri.** Ərintinin yonqarları və ya tozu farfor kasada 10-15 damcı 6 M  $HNO_3$  ilə qum hamamında qızdırılmaqla həll edilir. Şiddətli qaz ayrıldıqdan sonra 5 damcı su, 5 damcı  $NH_4NO_3$  məhlulu əlavə edilir və təmiz həllolana qədər qızdırılır. Əgər qalay və stibium turşuları əsasında çöküntü əmələ gələrsə, o sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır və misin ərintisində göstərilən

kimi analiz olurur. Sentrafuqata 10 damcı 4 M  $H_2SO_4$  əlavə edilir, qurğuşun sulfat çöküntüsü ayrılır, o ammonium asetatda həll edilir və qurğuşunun iştirakı  $KJ$  və ya  $K_2Cr_2O_7$  ilə reaksiyada müəyyənləşdirilir.

$PbSO_4$  çöküntüsü ayrıldıqdan sonra məhlul  $Zn(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$  ionları saxlaya bilər. Dəmir(III) ( $NH_4SCN_4$  ilə reaksiyada) və misin(II) (qatı  $NH_3$  ilə reaksiyada) kəsrli təyinatından sonra kationlar turşu – əsas sxemi üzrə analitik qruplara ayrılır və sink, kadmium müəyyənləşdirilir.

Analizin gedişində alınmış nəticələri yoxlamaq üçün  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Fe(III)$  və  $Cu(II)$  ionlarını xromatografik müəyyənləşdirmək olar.

### 4.3. MİNERALLARIN ANALİZİ

Mineralın məhlula keçirilməsi usulunun seçilməsi üçün və analizin sxemini yaratmaq üçün əvvəlcə mineralın tipini və onun suda, 2 M  $HCl$  və qatı  $HNO_3$ -də həll olma qabiliyyətini təyin etmək məqsədəuyğundur. Mineralın tipini müəyyənləşdirən zaman aşağıdakıları təxminən əldə rəhbər tutmaq olar:

1) mineral suda həll olur – ehtimal ki, bu təbii duzdur.

2) mineral  $CO_2$ -nin ayrılması ilə 2 M  $HCl$ -də həll olur – bu karbonatdır.

3) mineral 2 M  $HCl$ -də həll olur, ancaq  $CO_2$  ayrılmır – bu fosfat və ya borat ola bilər.

4) mineral  $H_2S$  ayrılması ilə qatı  $HCl$ -də həll olur – bu sulfiddir.

5) mineral kükürdün ayrılması ilə qatı  $HNO_3$ -də həll olur – bu sulfiddir.

6) mineral qatı  $HNO_3$ -də həll olmur – bu sulfat (adətən parlaq rəngli mineral) və ya sulfid (qara mineral, məsələn,  $HgS$  və  $FeS_2$ ) ola bilər.

Sonra  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $BO_2^-$  və ya  $S^{2-}$  ionlarının xarakterik

reaksiyaları ilə onların iştirakı müəyyənləşdirilir.

Karbonat ionu barit suyu ilə reaksiyada təyin edilir.

Fosfat ionlarını müəyyənləşdirmək üçün molibdofosfatın əmələ gəlmə reaksiyasından istifadə etmək əlverişlidir. Nümunənin xırdalanmış hissəsinə qaynama kəsilənə kimi ammonium–molibdatın nitrat turşusunda məhlulu əlavə edilir. Mineralın cüzi hissəsi hesabına sarı dənəciklərin əmələ gəlməsi fosfat ionlarının iştirakını göstərir.

Borat ionlarını müəyyənləşdirmək üçün boretin efirinin əmələ gəlməsi reaksiyasından, xinalizarinlə reaksiyadan,  $BF_3$ -in alovu rəngləmə reaksiyasından istifadə etmək olar. Xırdalanmış nümunə  $CaF_2$  və  $K_2S_2O_7$  ilə qarışdırılır və nixrom çubuğun üzərində qızdırılır. Borun iştirakında qazın alovu yaşıl rəngə boyanır.

Sulfid ionu qara rəngli  $PbS$  çöküntüsünün əmələ gəlməsi reaksiyası ilə müəyyənləşdirilir. Bunun üçün qurğuşun duzu məhlulu ilə isladılmış filtr kağızı mineralın 2 M  $HCl$ -da həll edildiyi sınaq şüşəsində 1-2 dəqiqə saxlanılır. Qaralma sulfid ionunun iştirakını göstərir.

**Təbii duzların analizi.** Təbii duzlar duz layları şəklində kristallaşırlar və yer altından çıxan duz süxur laylarını əmələ gətirirlər. Onlar əsasən xloridlər və sulfatlar, bəzi hallarda natrium, kalium və maqnezium nitratları şəklində olurlar. Onların tərkibi individual halda sadə ola bilər ( $K_2SO_4$  arkanit,  $NaCl$  qalit,  $KCl$  silvin,  $Na_2SO_4$  tenardit,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  epsomit,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  mirabilit) və ikiqat olduqda kifayət qədər mürəkkəb ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  karnallit,  $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$  qlauberit) və ya üçlü ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$  poliqalit) mineralları. Əsas qarışıqlar  $Ca$ ,  $Na$ ,  $Fe$ ,  $SO_4$ -dür.

Süxur duzlarının analizi mineralları təşkil edən  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $K(I)$ ,  $Na(I)$ ,  $Cl$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ionlarının təyininə imkan verir. Təyin edilmə həll olmayan çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrıldıqdan sonra mineralın sulu məhlulunda aparılır.

Əgər həllolmayan qalıq kifayət qədər çoxdursa, sulu ekstrakt məqsədəuyğun deyil, mineralı məhlula keçirmək üçün

2 M *HCl*-dan istifadə olunur. Bu zaman mineralın az miqdarının suda həll edilməsindən alınan ayrıca nümunədə xlorid ionları müəyyən edilir.

Bir neçə kationlar toplusu müstəsna olmaqla, analizin sxemi sadədir: kalsium ionu gips əmələ gəlmə reaksiyası ilə müəyyən edilir, əgər o  $CaCO_3$  şəklində iştirak edirsə ammoniyak və ammonium-xlorid iştirakında ammonium-karbonatın köməyi ilə kalsium ayrılır. Sonra  $NH_4^+$  ayrılır və quru qalıqın sulu məhlulunun ayrıca hissəsində  $K(I)$ ,  $Na(I)$  və  $Mg(II)$  müəyyən edilir. Təbii duzların analizi zamanı pirokimyəvi reaksiyalardan istifadə etmək əlverişlidir.

Qrup reagentləri ilə kationlar müəyyən olunduqdan sonra  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ionlarının yoxlama reaksiyaları icra edilir.

**Karbonatların analizi.** Təbiətdə ən çox rast gəlinən karbonatlar – kalsit  $CaCO_3$ , dolomit  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  və maqnezitdir  $MgCO_3$ . Bu minerallar, xüsusən kalsit və dolomit qarışığı karbonat süxurlarının qalın yığınlarını əmələ gətirir. Qarışıq kimi *Fe*, *Mn*, *Zn*, *Sr* karbonatları və  $SiO_2$  saxlanıla bilər. Digər karbonatlardan viterit  $BaCO_3$  ( $PbSO_4$  qarışığı saxlayır), smitsonit  $ZnCO_3$  (*Fe*, *Mn*, *Mg*, *Cu*, *Cd*), rodokrozit  $MnCO_3$  (*Fe*, *Al*, *Mg*), ankerit  $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$  serussit  $PbCO_3$ , siderit  $FeCO_3$  (*Pb*, *Cu*, *Mn*, *Si*) məlumdur.

Demək olar ki, bütün karbonatlar turşularda asan həll olur. Turşularla qarşılıqlı təsir sürəti müxtəlifdir və temperaturun yüksəlməsi, turşunun qatılığı və mineralın xırdalanması ilə həllolma artır. Bərabər şəraitdə həllolma sürəti maqnezitdən, dolomitə və kalsitə keçdikcə artır. Bu təqribi təyinat üçün istifadə oluna bilər:

kalsit - durulaşdırılmış mineral turşularda və qızdırılma zamanı  $CH_3COOH$ -da asan həll olur.

dolomit - durulaşdırılmış mineral turşularda və soyuq  $CH_3COOH$ -da zəif və qızdırılma zamanı asan həll olur.

maqnezit – qızdırılma zamanı mineral tuşularda zəif həll olur.

Kifayət miqdarda silikatlar və ya sulfidlər saxlayan (məsələn, siderit) karbonatlar çətin həll olur. Belə mineralların analizi zamanı 2 M HCl-da həll olduqdan sonra çöküntü atılır. Alınmış məhlulda əsas elementlər və qarışıqlar müəyyən edilir.

**Fosfatların analizi.** Yer qabığında olar fosforun demək olar ki, 95%-i kalsiumla əlaqədardır və təbiətdə apatit mineralı şəklində  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Na, F, Cl)_2$  rast gəlinir. Kalsium bəzi hallarda *Mn, Fe(II), Mg* ilə qisnən əvəz olunur. bəzi hallarda vivianit  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  və onun oksidləşmə məhsulu olan kerçenitə  $(FeOH)_2 \cdot (Mn, Ca, Mg)(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  rast gəlinir.

Analiz olunan fosfat 2 M HCl-da qızdırmaqla həll edilir. Həll olmayan qalıq (silikatlar) atılır.

Xarakterik reaksiyaların köməyi ilə başlanğıc elementlərin hansının (*Ca* və ya *Fe*) iştirak etdiyi müəyyənləşdirilir; əgər analiz olunan mineral apatitdirsə *Mn, Fe, Mg, vivianit* və ya kerçenitdirsə *Mn, Ca* və *Mg*-un iştirakı müəyyənləşdirir.

**Boratların analizi.** Borun daha çox yayılmış mineralları hidroborasit  $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ , uleksit  $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$  inoit  $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$  və kaliboritdir  $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$ . Hidroborasit az miqdarda *Na* və *K*, uleksit isə *K, Mg* və *Fe* saxlaya bilər.

Borun bütün mineralları praktiki olaraq suda həll olmur, xüsusən qızdırıldıqda 2 M HCl-da asan həll olur. Alınmış məhlulda bu mineralların tərkibinə daxil olan I və II analitik qrup kationları müəyyən edilir.

**Sulfidlərin analizi.** Təbii sulfidlər xarakterik rəngə malikdirlər: kinovar *HgS*-parlaq-qırmızı, qələnit *PbS* açıq gümüşüdən qaraya qədər, sfalerit *ZnS* (*Fe, Mn, Cd*) - hamısı qara, xalkopirit  $CuFeS_2$  (*Mn, Sb, As*) – bürüncü-sarı, pirit  $FeS_2$ -qızılı, arsenopirit  $FeAsS_2$  (*Co, Ni*) –qalayı-ağ, xalkozin  $Cu_2S$  (*Ag, Fe*) – boz-qurğuşun, kovellin  $CuS$  (*Ag, Fe*) –indiqo-göyü. Mötərizədə göstərilmiş qarışıqların miqdar 1-9% arasında dəyişir.

Sulfidlər çətin həll olan birləşmələrdir, buna görə də qatı turşularda qızdırmaqla həll edilir. Qatı  $HCl$ -da sfalerit asan həll olur. Bir çox sulfidlərin həll olması üçün  $HNO_3$ , daha çətin həll olanlar (kinovar) üçün isə çar arağından istifadə edilir.

**Sulfatların analizi.** Qələvi metalların sulfatlarından başqa barit  $BaSO_4$ , gips  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , selestin  $SrSO_4$  və melanteritə  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  rast gəlinir. Melanterit istisna olmaqla bu mineralların hamısı turşularda çətin həll olur.

Təbii sulfatları  $Na_2CO_3$  məhlulunda qaynama yolu ilə məhlulə keçirmək çətindir. Bu uzun müddət qaynadılma ilə mümkündür. Ərinti suda yuyulur. Suda həll olmayan çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır, 2%-li  $Na_2CO_3$  məhlulu və 2-3 dəfə su ilə yuyulur. Çöküntü ayrıldıqdan sonra sentrafuqatda sulfat-ionlarının iştirakı yoxlanılır. Karbonatlar çöküntüsü qızdırılmaqla 2 M  $CH_3COOH$ -da həll edilir və alınmış məhlulda  $Ca(II)$ ,  $Ba(II)$  və ya  $Sr(II)$  müəyyən edilir.

#### 4.4. FİLİZLƏRİN ANALİZİ

**Manqan filizləri.** Manqan filizinin əsas mineralları: pirolyuzit  $MnO_2$  (qara), qausmanit  $Mn_3O_4$  (qara), rodonit  $(Mn, Ca)SiO_3$  (qara), rodoxrozit  $MnCO_3$  (bənövşəyi). Bu filizlərin tərkibində həmçinin  $SiO_2$ ,  $Al$ ,  $Fe$  oksidləri,  $Ca$ ,  $Mg$  karbonat və silikatları və bəzən barit  $BaSO_4$  olur.

Göstərilmiş minerallar və  $Mn$  oksidləri qatı  $HCl$ -da həll olur, bu zaman manqan aşağı oksidləşmə dərəcəsinə keçir və xlor ayrılır. Xlorid turşusu həmçinin dəmir oksidlərini və qarışıqda olan elementlərin karbonatlarını asan həll edir.

Əgər qatı  $HCl$  ilə təsir etdikdən sonra çöküntü böyük deyilsə, o atılır və alınmış məhlul analiz olunur. Əgər çoxlu qara çöküntü qalarsa, onu filtrləşdirirlər və yuduqdan sonra  $Na_2CO_3$  ilə əridirlər. Ərinti duru  $HCl$ -da parçalanır,  $SiO_2 \cdot nH_2O$  ayrılması üçün buxarlandırılır, filtrləşdirilmiş çöküntü və filtrat xlorid turşusu məhlul ilə birləşdirilir. Bu məhlulda kəsrli metodla  $Fe(III)$ ,  $Ca(II)$  və  $Mg(II)$  təyin edilir. Xlorid

turşulu məhlul  $Mn(II)$  ionlarının təyini üçün əlverişli deyil, buna görə də onu bir neçə dəfə  $HNO_3$  (1:1)-də xlor tamamilə ayrılana kimi buxarlandırılır, sonra  $Mn(II)$  müəyyən olunur.

**Xrom filizləri.** Xrom filizləri ümumi formulu  $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4$  olan xromitlərdən (xromşipinelidlərdən) ibarətdir. Onlar 18-62%  $Cr_2O_3$ , 0-18%  $FeO$ , 6-16%  $MgO$ , 0-33%  $Al_2O_3$ , 2-30%  $Fe_2O_3$  saxlaya bilər.

Xromitlər turşularda çətin parçalanır.  $H_3PO_4$  və ya  $HClO_4$  və  $H_2SO_4$  qarışığından istifadə etmək olar. Daha çox əlverişli üsul  $Na_2O_2$  və  $KNaCO_3$  ilə əritməklə xromitlərin ayrılmasıdır. Xromitlərin ayrılması praktiki olaraq qaz alovunda tamamilə qızdırılmaqla həyata keçirilir. Ayrılma prosesində xrom tamamilə  $Cr(VI)$ -ya oksidləşir və ərintinin su ilə işlənməsi zamanı  $Fe(III)$ ,  $Al(III)$  və  $Mg(II)$ -dan ayrılaraq məhlulə keçir. Alınmış sulu məhlul  $Cr(VI)$ -nın təyini üçün istifadə olunur. Hidroksidlər çöküntüsü  $HCl$  (1:4)-də həll edilir və məhlulda  $Fe(III)$ ,  $Al(III)$  və  $Mg(II)$  təyin olunur.

**Titan filizləri.** Bu filizlərin əsas mineralları titanomaqnetit, qismən bərk məhlul, qismən ilmenit  $FeO \cdot TiO_2$  və maqnetitin  $Fe_3O_4$  mexaniki qarışığıdır. Miqdarı:  $TiO_2$  - 12-14%,  $Fe$  - 45-51%. Həmçinin  $Al_2O_3$  (4,6%),  $MgO$  (4-5%) və  $SiO_2$  (3-9%) iştirak edə bilər.

Titan filizləri və mineralları  $HCl$  və  $HNO_3$ -də pis həll olur. Yüksək miqdarda  $Fe$  saxlayan titanomaqnetit xüsusən  $(NH_4)_2SO_4$  iştirakında qatı  $H_2SO_4$ -da asan həll olur.

Daha tez və asan parçalanma  $K_2S_2O_7$  və ya  $NaOH + Na_2O_2$  ilə əridilmə zamanı gedir.

Yüksək miqdarda  $SiO_2$  saxlayan titan filizini parçalamaq üçün  $HF$  və  $H_2SO_4$  qarışığından istifadə etmək lazımdır.

**Dəmir filizləri.** Ən qiymətli dəmir filizləri susuz oksidlər saxlayan maqnetit  $Fe_3O_4$  (72,36%  $Fe$ ) və hematitdir  $Fe_2O_3$  (69,96%  $Fe$ ). Əsas qarışıqlar  $SiO_2$  (15%-ə qədər) və  $TiO_2$ -dir.

Dəmirin ikinci qiymətli filizi hidratlaşmış oksid saxlayan (~59%  $Fe$ ) boz dəmirdir. Bu filizin əsas mineralları



hidrohematit  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n < 1$ ), hetit  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , hidrohetit  $3Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ , limonitdir  $3Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Əsas qarışıqlar:  $SiO_2$  (10%-ə qədər),  $Al_2O_3$  (7%-ə qədər) və  $MgO$  (3%-ə qədər).

Dəmirin bütün filizləri  $HCl$ -da (1:1) qızdırılma zamanı həll olur. Həllolmanın sürəti  $HCl$ -un qatılığının və temperaturun artması ilə yüksəlir. Silikatlarla yanaşı dəmirsaxlayan filizləri  $SO_3$  buxarlarının alınmasına kimi qızdırıldıqda  $HCl$  və  $H_2SO_4$  qarışığında asanlıqla həll olur.

#### 4.5. HAVANIN ANALİZİ

Şəhərlərin hava hövzəsini çirkləndirən əsas komponentlər yanma məhsullarının tərkibinə daxildir. Onlara aşağıdakılar aiddir: küllər, yanacaqların bərk hissəcikləri, mexaniki qarışıqlar, qurğuşun, azot, kükürd oksidləri, dəm qazı, yanacaqların natamam yanma məhsulları. Müasir istehsal proseslərinin əksəriyyətində texnoloji qurğular tullantıları təmizləməyə qadir deyildir. İl ərzində dünyada bərk maddələrin havaya tullantıları 100 mln. t,  $SO_2$  – 150 mln. ton,  $CO$  - 300 mln. ton, azot oksidləri – 50 mln. tona qədər olur. Bərk və maye yanacaqlar yandırıldıqda kancerogen aromatik karbohidrogenlər əmələ gəlir. Bunların içərisində ən güclü kancerogen maddə 3,4-benzpirendir  $C_{20}H_{12}$ . Onun torpaqda, havada və suda yol veribə bilən qatılığı 0,00015 kq/dm<sup>3</sup> olmalıdır. Kimya sənayesinin atmosfer tullantılarının tərkibinə əsasən aşağıdakı komponentlər daxildir:  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $HF$ , kübrələrin tozu,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $Hg$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_2$ , dıdca,  $CS_2$ ,  $CH_3COH$ ,  $CH_3COOH$  və b. Hava hövzəsinin çirklənməsini azaltmaq üçün yanacağın tam yanmasına şərait yaradılmalıdır. Bu məqsədlə yanacaq yüksək temperaturda yandırılır. Sobadan çıxan çirklə hava yenidən sobaya verilsə bu havanın çirklənməsini azaldır. Havada olan qaz qarışıqları müxtəlif kimyəvi metodlarla təyin oluna bilər. Reaktiv kağızların köməyiylə qazların havada vəsfi təyini cədvəl 4.1-də verilmişdir.

Orqanometrik metod insan tərəfindən qaz qatışıqlarının iynə və rənginə görə təyin olunmasına əsaslanır. Bu metod qatışıqların tərkibi haqqında təxmini təsəvvür yaradır. Hidrogen-sulfid, xlor, ammonyak, kükürd 4-oksidi, fosfor oksidləri, karbohidrogenlər və çoxlu üzvi maddələr (efir, spirt, sirkə turşusu, qarışqa turşusu, merkaptanlar, aminlər və b.) xarakterik iyə malikdir. Flüor, xlor, azot 4-oksidi xarakterik rəngə malikdirlər.

**Reaktiv kağızları.** Reaktiv kağızları hazırlamaq üçün müvafiq kimyəvi reagentin məhlulu süzgəc kağızına hopdurulur. Belə reaktiv kağızlar atmosferdə qazların təyin olunmasında indikator kimi müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur (cədvəl 4.1).

**Maye və məsaməli uducuların köməyi ilə indikasiya.** Analiz olunan hava reaktivlərlə işlənmiş xüsusi maye ilə doldurulmuş qabdan və ya bərk uducular təbəqəsindən (pəmza, silikagel) buraxılır. Rəng dəyişməsinin və bulantının müşahidə olunması havada qatışıqın olmasını göstərir. Havada olan qatışıqların miqdarını da təyin etmək olar.

Cədvəl 4.1. Reaktiv kağızların rənglərinin dəyişməsi

Kağız	Qazlar	Rəng
Qırmızı lakmus	$NH_3$	Göy rəngə boyanır
Qırmızı lakmus	$NO, HCl, H_2S, SiF_4, SO_2, CO_2$	Rəngi dəyişmir
Göy lakmus	$NH_3$	Rəngi dəyişmir
Göy lakmus	$HCl, H_2S, NO_2, NO, SiF_4, SO_2, CO_2$	Qırmızı rəngə boyanır
Qırmızı və göy lakmus	$Cl_2$	Rəngsizləşir
Yod-nişasta	$NO, NO_2, Cl_2$	Göyür
Qurğuşun-asetat hopdurulmuş kağız	$H_2S$	Qaralır

**Qravimetrik metod** kimyəvi reaksiya aparmaqla qazın tərkib hissəsinin çöküntü şəklində ayrılmasına əsaslanır. Çöküntü süzülüb ayrılır, yuyulur, qurudulur və közərdilir. Alınan kütləyə görə analiz olunan hava nümunəsində qatışıqın miqdarı təyin edilir. Məsələn, bu üsulla havada olan  $CO_2, SO_2, NO_2$  və b. qazların miqdarını təyin etmək olar.

**Titrimetrik metod.** Burada neytrallaşma, oksidləşmə-reduksiya, çökdürmə və kompleksməhləgəlmə reaksiyalarından istifadə olunur. Məsələn, havada olan karbon qazını təyin etmək üçün analiz olunan hava nümunəsi titri və həcmi məlum olan *NaOH* məhlulundan buraxılır. Sonra məhlul qatılığı dəqiq məlum olan xlorid turşusu məhlulu ilə titrlənir. Karbon qazının miqdarı reaksiyaya daxil olmuş qələvinin miqdarına görə müəyyən edilir. Bunun əsasında havada olan karbon qazının miqdarı hesablanır.

Havada olan hər hansı bir komponenti təyin etmək üçün nümunə çəkisinin düzgün götürülməsi olduqca vacibdir. Havanın tərkibində hər hansı bir təyin olunan qaz varsa, havanın nümunəsinin dəqiq həcmi uducu maye təbəqəsindən buraxılır. Havanın tərkibində olan qatışıq mayədə həll olur. Təyin olunan maddə maye olarsa bərk uduculardan istifadə olunur. Qazların böyük həcmələrini analizə götürmək üçün kalibrlanmış qazometrlərdən istifadə olunur. Çox halda havadan nümunə götürmək üçün avtomatlaşdırılmış cihazlardan istifadə olunur. İş yerində havada olan müxtəlif maddələrin yol verilmiş qatılıqları həddi dövlət standartı (DÖST) ilə müəyyən edilmişdir. Cədvəl 4.2-də havada olan maddələrin yol verilən miqdarı verilmişdir.

Cədvəl 4.2.

Maddələr	Yol verilmiş miqdar, mq/m <sup>3</sup>
Aseton	200
Benzin-həllədicisi	300
Yanacaq benzini	100
Metal civə	0,01
Qurğuşun və onun ceyri-üzvi duzları	0,01
Sulfat turşusu	1
Karbon 2-oksidi	20
Qələvilər	0,5
Silisiyum 4-oksidi miqdarı 70% olan tozlar	1
Formaldehid	0,5
Fenol	0,3

Havadan nümunə 20-30 dəq. müddətində götürülməlidir. Çirkləndirici mənbədən 3 km aralı havadan nümunə götürmək Rixterin maye uducusunun (model 7 R) köməyiylə 4-5 dəqiqə müddətində yerinə yetirilir. Burada aspirasiya sürəti 20 dm<sup>3</sup>/dəq. olmalıdır.

Çirkləndirici mənbədən 10 km məsafədə yerləşən atmosfer havasından 2-3 dəqiqə müddətində nümunə götürmək üçün Rixterin uducu cihazının 10R modeli tətbiq olunur. Aspirasiya sürəti 50 l/dəq. olmalıdır.

Tədqiq olunan maddə nümunədə ehtiva etdiyi miqdarda olmalıdır ki, verilmiş metodla onu təyin etmək mümkün olsun. Analiz üçün lazım olan nümunənin həcmi verilmiş formulə hesablanır:

$$V = \frac{aV_0}{c_0V_1}$$

burada,  $V_0$ -normal atmosfer təzyiqində, 0°C-də havanın həcmi, m<sup>3</sup>;  $a$ -verilmiş metodun həssaslığı olub standart şkalanın birinci sınaq şüşəsindəki maddənin miqdarına uyğun gəlir, mq;  $V$ -nümunənin ümumi həcmi, ml;  $V_1$ -analiz üçün götürülmüş nümunənin həcmi, ml;  $c_0$ -analiz olunan maddənin yol verilə bilən qatılıq həddinin 1/2-dir, mq/m<sup>3</sup>.

$V_0$  Boyl-Mariott və Gey-Lyüesak qanununa əsasən hesablanır:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}$$

burada,  $V_t$  - tədqiq olunan havanın həcmi, l;  $P$ -nümunə götürülən zamanda barometrik təzyiq, Pa;  $t$ -nümunə götürülən zamanda havanın temperaturudur, °C.

#### 4.6. TORPAĞIN ANALİZİ

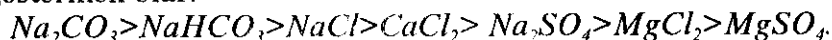
Topağın kimyəvi analizinin əsas məqsədi kənd təsərrüfatının nəzəri və praktik məsələlərini həll etməkdən

ibarətdir. Torpağın kimyəvi xarakteristikasının öyrənilməsi aqrotexnik tədbirlərin hazırlanmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Torpaqda radionuklidlərin, pestisidlərin, herbisidlərin və s. zərərli maddələrin olmasının müəyyən edilməsi ətraf mühitin mühafizəsi nöqtəyi nəzərindən də böyük əhəmiyyətə malikdir.

Analiz məqsədilə tədqiq olunan birləşmələrin torpaqdan hasil edilməsi müxtəlif həlledicilərlə, məhlullarla (su, duz, turşu və ya qələvi) ekstraksiya etməklə yerinə yetirilir. Bir sıra hallarda torpağı karbonatların azacıq nümunə çəkisi ilə əritməklə, hidrogen flüorid turşusu ilə işləməklə və ya turşularla ( $HCl+HNO_3$ ;  $H_2SO_4+HNO_3$ ) yaş halda yandırmaqla parçalayırlar. Analizlərin əksəriyyətində havaya görə quru, həvəngdə əzilmiş və diametri 1 mm olan ələkdən keçirilmiş torpaqdan istifadə olunur.

Su ilə ekstraksiya etdikdə torpaqda olan qələvi və qələvi torpaq metallarının xloridləri və suda asanlıqla həll olan üzvi maddələr məhlulə keçir. Suda həll olan duzlar zərərli də ola bilər. Zərərlik dərəcəsinə görə onları aşağıdakı sıra ilə göstərmək olar:



Duzlu torpaqda  $Na_2CO_3$ -in azacıq miqdarı olduqda belə bitkiləri məhv edir. Turş bataqlıqlı və torflu-bataqlıqlı torpaqlarda dəmirin(II), manqanın, alüminiumun suda həll olan birləşmələri bitkilər üçün olduqca zərərliyə malikdir. Torpaq sularını analiz etməklə də torpağın şorlaşmasının səbəbini tapmaq olar. Toksik duzların torpaqdakı miqdarına görə torpaqların təsnifatı cədvəl 4.3-də verilmişdir.

Cədvəl 4.3. Şoranlaşmaya görə torpaqların təsnifatı

Şoranlaşma dərəcəsi	Şoranlaşmanın tipi, kütlə payı, %			
	Xloridli	Sulfatli-xloridli	Sodali-xloridli və xloridli-sodali	Sodali-sulfatli və sulfatli-sodali
Şoranlaşmış	0,03	0,05	0,1	0,15-
Zəif şoranlaşmış	0,10-0,30	0,05-0,12	0,10-0,15	0,15-0,20
Orta şoran	0,10-0,30	0,12-0,35	0,15-0,30	0,25-0,35

Güclü soranlaşmış	0,30-0,60	0,35-0,70	0,30-0,50	0,35-
Həddindən çox soranlaşmış	0,6	0,7	0,5	0,60 0,6

**Torpaqlarda ümumi qələviliyin təyiri.** Ümumi qələvilik ( $HCO_3^-$ -nin miqdarı) titrimetrik üsulla təyin edilir. Tədqiq olunan torpaqdan duzlar su ilə ekstraksiya olunur və 0,01 N  $H_2SO_4$  ilə titrlənir. İndikator kimi metiloranjdan istifadə olunur (cədvəl 4.5). Ümumi qələvilik aşağıdakı formullarla hesablanır:

$$\omega = 0,00061 \cdot V \cdot K \cdot 20,$$

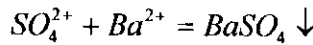
$$x = \frac{\omega \cdot 1000}{61} = 0,2 \cdot V \cdot K_{ek} \cdot HCO_3^-$$

burada,  $\omega$ –təyin olunan maddənin kütlə payı %;  $x$ –100 q torpaqda təyin olunan maddənin miqdarı, mqkv;  $V$ –25 sm<sup>3</sup> su ekstraktına sərf olunmuş 0,01 N  $H_2SO_4$  məhlulunun həcmi;  $K$ – $H_2SO_4$  məhlulu titrinin düzəliş əmsəlidir

Cədvəl 4.5. Analizin yerinə yetirilməsi

Əməliyyat	Reaktiv	Metod
Titrləməyə hazırlıq	Metiloranj	Həcmi 100 sm <sup>3</sup> olan iki konusşəkilli kolbanın hər birinə 25 sm <sup>3</sup> tədqiq olunan torpağın su ekstraktı tökülür. Hər bir kolbaya 1-2 damcı indikator əlavə olunur.
Titrləmə	0,01N $H_2SO_4$	Kolbanın birində olan ekstrakt $H_2SO_4$ məhlulu ilə zəif qızıl gül rəngi alınana qədər titrlənir (F.əng ikinci kolbada olan məhlulun rəngi ilə müqayisə edilir).

**Sulfat ionunun qravimetrik üsulla təyini.** Sulfat ionunun təyini çökmə reaksiyasına əsaslanır (cədvəl 4.6)



$SO_4^{2-}$  ionunun miqdarı aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$\omega = m \cdot 0.414 \cdot 10 \cdot K_{H_2O}$$

burada,  $m$ — $BaSO_4$  çöküntüsünün kütləsi, q; 0,414— $BaSO_4$  görə hesablama faktorudur;  $\omega$ — $SO_4^{2-}$  ionunun kütlə payı %;  $K_{H_2O}$ —quru torpağa görə hesablanmış əmsaldır.

100 q torpaqda olan  $SO_4^{2-}$  ionunun miqdarını mqekv-lə aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$x = \frac{\omega \cdot 1000}{48,03}$$

#### 4.7. SUYUN ANALİZİ

Suyun təmizliyinin mühafizəsi son illər birinci dərəcəli problemə çevrilmişdir. Kənd təsərrüfatında herbisidlərin, kübrələrin və s. geniş tətbiqi yeraltı və çay sularının çirklənməsi üçün zəmin yaratmışdır. Bundan başqa sənayedə istifadə olunan sular həddindən çox çirklənir. Bütün tullantı suları dənizlərə və çaylara axıdılır. Beləliklə, böyük su hövzələrinin, dənizlərin, okeanların çirklənməsi təhlükəsi ortaya çıxır. Bütün bunlar ekoloji dəyişikliklərə səbəb olur. Kimya, neft, neft emalı sənayesi su hövzələrini çirkləndirən başlıca mənbələr sayılır.

Suları dörd mühüm qrupa ayırmaq olar: içməli sular, təbii sular, sənaye suları və çirkab suları.

İçməli suların yararlılığı müxtəlif analizlər aparmaqla müəyyən edilir. Təbii sular heç bir vaxt təmiz olmur. Onların tərkibində həmişə müxtəlif qatışıqlar olur. Bəzən bu qatışıqların miqdarı o qədər çox olur ki, təbii sulardan sənaye məqsədləri üçün istifadə etmək mümkün olmur. Təbii suların

sənayə üçün yararlı olmasını müəyyən etmək üçün onların xassələrini təyin etmək vacibdir.

**Quru qalıq.** Suda həll olan və 100-200°C temperaturda uçucu olmayan üzvi və qeyri-üzvi maddələrin ümumi miqdarı quru qalıqla xarakterizə olunur. Quru qalıq mq/l-lə ifadə olunur və çay sularının əksəriyyəti üçün bu 100-600 mq/l-dir.

Cədvəl 4.6. Analizin yerinə yetirilməsi

Əməliyyat	Reaktiv	Metod
Nümunənin seçilməsi		10 q torpaq götürüb onu su ilə ekstraksiya edirlər. ekstr.ktdan pipetlə 50 sm <sup>3</sup> götürüb həcmi 200 sm <sup>3</sup> olan stəkana keçirirlər.
Məhlulun neytrallaşdırılması və turşulaşdırılması	10%-li $NH_4OH$ ; 10%-li $HCl$ , metil qırmızı	Aromonyak məhlulu ilə neytrallaşdırılır. $HCl$ ilə qızılgül rəngi alınana qədər turşulaşdırılır (metil qırmızısına görə), sonra yenə də 1 sm <sup>3</sup> $HCl$ məhlulu əlavə edilir.
Çökmə	10%-li $BaCl_2$	Turşulaşdırılmış filtrat qaynadılır, qaynar $BaCl_2$ məhlulu əlavə etməklə çökdürülür. Çökmə prosesi aparılarkən məhlul qarışdırılır.
Çöküntünün formalaşması		Çöküntü olan stəkan saat şüşəsi ilə örtülür, 2-3 dəqiqə qaynadılır və 2 saat isti yerdə saxlanılır.
Yuma	$H_2O$ 10%-li $HCl$ , 10%-li $H_2SO_4$	Çöküntü qalın süzgəc kağızından süzülür, azacıq 10%-li $HCl$ -lə turşulaşdırılmış qaynar su ilə yuyulur.
Çöküntünün közdəldilməsi və çökilməsi		Qıfda süzgəc kağızı çöküntü ilə birlikdə qurudulur, çəkisi dəqiq məlum olan farfor putaya keçirilir, yandırılır, sonra farfor puta müfəl sobasında 20-25 dəq. müddətində 600-700°C saxlanılır. Farfor puta müfəl sobasından çıxarılır, eksikatora saxlamaqla otaq temperaturuna gətirilir, analitik təzəzidə çəkilir.

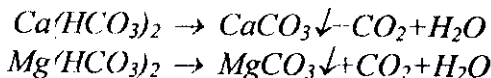
**Suyun codluğu.** Cod sulardan sənayedə istifadə edildikdə buxar qazanlarının divarında ərp əmələ gəlir. Bu da sənaye aparatlarında istilikkeçməni azaldır və sərf edilən yanacağın miqdarını 25-40% artırır. Müəyyən edilmişdir ki, 1 mm ərp təbəqəsi 20 mm metal təbəqəsinin qalınlığı qədər müqavimət yaradır.

Suyun codluğu onda olan maqnezium və kalsium ionlarının miqdarı ilə xarakterizə olunur. Suda bu ionların



qatılıqları cəmi ümumi codluq adlanır. Bundan başqa karbonatlı və karbonatsız codluq da vardır.

Karbonatlı codluq suda kalsium və maqnezium bikarbonatların və karbonatların olması ilə əlaqədardır. Suyu qaynatdıqda bikarbonatlı codluq azalır:



Kalsium və maqnezium hidrokarbonatların suda olması müvəqqəti codluq yaradır. Karbonatsız codluq suda aşağıdakı duzların olması ilə əlaqədardır:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Bu duzlar olan suyu qaynatdıqda codluq azalmır. Elə buna görə bu tip codluq daimi codluq adlanır.

Codluq mq-ekv/l-lə ölçülür, 1 mq-ekv/l=20,04 mq/l kalsium ionları və ya 12,16 mq/l maqnezium ionları, məsələn, suda 150,3 mq/l kalsium və 30,4 mq/l maqnezium ionları vardır. Suyun ümumi codluğunu hesablayın:

$$C_{um} = \frac{150,3}{20,04} + \frac{30,4}{12,16} = 7,5 + 2,5 = 10 \text{mq} - \text{ekv/l}$$

Suyun codluğunu kompleksometrik üsulla da təyin edirlər.

Suyun duzluluğu suda  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  və  $\text{MgCl}_2$  duzlarının olması ilə əlaqədardır. Onların suda miqdarı mq/l-lə ölçülür. Xloridlər bütün sulara vardır. Dəniz sularında onların miqdarı 3%-ə çatır. Duzluluq korreziya proseslərini sürətləndirir.

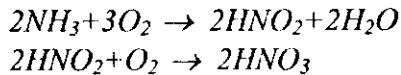
Bromidlər və yodidlər buruq sularını xarakterizə edir.

Sulfatlarda suların tərkibində olanları natrium, kalsium və maqnezium sulfatlarıdır. Suların tərkibində sulfatların miqdarı 100 mq/l və daha çox olarsa, belə suların metalları və metal konstruksiyalarını korroziyaya uğratması çoxalır.

Silikatlar suda olduqda onlar detalın səthində ərp təbəqəsinin sıxlığını artırır.

Boratlara ( $Na_2B_4O_7$ ,  $(NH_4)_2B_4O_7$ ) bir sıra buruq sularında rast gəlmək olur.

Azotlu birləşmələr –  $NH_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $H_2N-NH_2$  və b. müxtəlif mənbələrdən çaylara, göllərə və başqa su hövzələrinə daxil olur. Aqrokimyəvi qaydalara əməl edilmədikdə su hövzələrinin azotlu kübrələrlə çirklənməsi baş verir və olduqca təhlükə törədir. Bütün zülalların və azotlu təbii birləşmələrin suda parçalanmasından ammoniyak alınır. Sonuncu mikroorqanizmlərin və oksigenin təsiri altında nitrit və nitrat turşularına qədər oksidləşir:



Nitritlər və nitratlar su hövzələrində yığılaraq bütün canlılar üçün böyük təhlükə törədir. Nitrit və nitrat ionlarının bitki hüceyrələrində toplanması artıq çoxlu eksperiment və faktlarla təsdiq edilmişdir.

**Üzvi maddələr.** Su hövzələrinin üzvi maddələrlə çirklənməsi halları da müşahidə olunur.

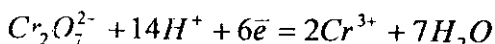
Suda üzvi maddələrin miqdarının ölçüsü suyun oksidləşmə qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur. Çox vaxt suyun oksidləşmə qabiliyyətinin ölçüsü kimi oksigenin kimyəvi sərf edilməsi (OKS) götürülür.

Tədqiq olunan su nümunəsində olan üzvi maddələrin tam oksidləşməsinə sərf olunan oksigenin kütləsinə (oksigenə görə hesablanmış oksidləşdiricinin kütləsi) OKS deyilir.

Üzvi maddələrdə olan karbon, hidrogen, kükürd, fosfor oksidlərə çevrilir, azot isə ammonium duzları əmələ gətirir. Oksidləşən maddələrin tərkibindəki oksigen oksidləşmə prosesində, hidrogen isə reduksiya prosesində iştirak edir.

OKS-in təyini suyu xarakterizə edən ən mühüm kəmiyyətdir. Aşağıda suyun oksidləşməsinin dixromat arbitraj metodu ilə təyini verilmişdir.

**Suyun oksidləşmə qabiliyyətinin bixromat arbitraj metodu ilə təyini.** OKS-in təyini metodunun mahiyyəti suda olan üzvi maddələrin kalsium-bixromatla oksidləşməsindən ibarətdir.



Gümüş sulfat əlavə etdikdə üzvi maddələrin oksidləşməsi sürətlənir (cədvəl 4.7). Xlorid və nitrat ionları analizə maneçilik törədir.

Cədvəl 4.7. Analizin yerinə yetirilməsi

Əməliyyat	Reaktiv	Metod
Sudan nümunə götürmək		Cl <sup>-</sup> ionunun miqdarı 40 mq olmamaq şərtində nümunə götürülür (suyun həcmi), distillə edilmiş su əlavə etməklə həcm 50 sm <sup>3</sup> -ə çatdırılır və həcmi 300 sm <sup>3</sup> olan yumrudiv kolbaya keçirilir.
Suyun oksidləşməsi	HgSO <sub>4</sub> (a-y-t), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d=1,84), 0,25 N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 q HgSO <sub>4</sub> və 5 sm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> əlavə edilir. HgSO <sub>4</sub> həll olana qədər qarışdırılır. 25,0 sm <sup>3</sup> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> standart məhlulu, kiçik porsiyalarla 70 sm <sup>3</sup> ehtiyatla H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sonra 0,4-0,5 q Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> əlavə olunur, pemza əlavə etdikdən sonra kolba tıxacla bağlanır və okssoyuducu ilə birləşdirilərək zəif qaynayana qədər qızdırılır və 2 saat qaynadılır.
Məhlulun titrlənməyə hazırlanması	H <sub>2</sub> O, ferroin məhlulu*, N-fenilantranil turşusu**	Kolbadən bütün məhlul həcmi 500 sm <sup>3</sup> olan konusşəkilli kolbaya keçirilir. Konusşəkilli kolbada məhlulun həcmi 350 sm <sup>3</sup> olmalıdır. Əgər həcm az olarsa distillə edilmiş su əlavə olunur. Məhlula 3-4 damcı ferroin məhlulu əlavə edilir (10-15 damcı fenilantranil turşusu).
Titrləmə	0,025 N Mor duzu məhlulu	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -nin artıq, göy-yaşıl rəng qırmızı-qəhvəyi rəngə keçənə qədər Mor duzu məhlulu ilə titrlənir.
Yoxlama təcrübəsi		Çirkab su əvəzinə 50 sm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O (dist.) götürülür və analiz təkrar edilir.

\*Ferroin (1,485 q), fenantrolin (1,10 q) və FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,695 q) suda həll edilir və distillə edilmiş su əlavə etməklə həcm 100 sm<sup>3</sup>-ə çatdırılır.

\*\*Fenilantranil turşusu: 0,25 q turşu 12 sm<sup>3</sup> 0,1 N NaOH məhlulunda həll edilir və alınan məhlul 250 sm<sup>3</sup>-ə qədər durulaşdırılır.

Hesablama: 1 dm<sup>3</sup> çirkab suya sərf olunan oksigenin miq-larla miqdarı (OKS) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$OKS = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c_N \cdot 1000 \cdot 8}{V}$$

burada,  $V_1$ – yoxlama təcrübədə titrləməyə sərf olunan Mor duzu məhlulunun həcmi, sm<sup>3</sup>;  $V_2$  – nümunənin titrlənməsinə sərf olunan Mor duzu məhlulunun həcmi, sm<sup>3</sup>;  $c_N$ -Mor duzu məhlulunun qatılığı, V – analiz olunan çirkab suyun həcmi; 8–oksigenin ekvivalentidir.

## BÖLMƏ II

### MİQDARI ANALİZ

#### Fəsil 1

#### 1.1. ANALİTİK SİQNALIN ÖLÇÜLMƏSİ

Kimyəvi analizin birinci mərhələsi – nümunə seçmək və nümunəni analizə hazırlamaqdır. Bu iki mərhələdən sonra komponentin qatılığı və ya miqdarı təyin edilir. Bunun üçün komponentin miqdarı ilə funksional əlaqədə olan fiziki kəmiyyət - *analitik signal* ölçülür. Bu cərəyan şiddəti gücü, sistemin EHQ-si, optiki sıxlıq, şüa intensivliyi və s. ola bilər.

Hər hansı maddəni müəyyən edən zaman analitik signalın əmələ gəlməsi qeyd edilir, maddənin miqdarını təyin edən zaman isə signalın qiyməti ölçülür.

Analitik signal – miqdar ( $y=f(c)$ ) funksional asılılığı hesablama və ya təcrübi yolla müəyyən edilir və formul, cədvəl və ya qrafik şəklində verilə bilər. Bu zaman miqdar müxtəlif cür – molla (mol, mmol, mkmol), kütlə vahidi ilə (q, mq, mkq, nq, pq) və ya molyarla (M, mM, mkM), qatılıq faizi və həcmdə kütləyə görə qatılıq ilə (q/l, mq/l, mq/l, mq/ml, mkq/ml və s.) ifadə oluna bilər.

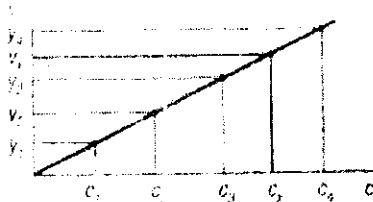
Bu zaman ölçülən analitik signalı fonun analitik signalı arasındakı fərqə bərabər analitik signalı qeyd etmək vacibdir. *Fonun analitik signalı* – təyin edilən komponentin qarışıqlarının, həmçinin təyinatə mane olan komponentlərin analitik signalıdır. Fonun analitik signalı özündə cihazın «şum»unu da birləşdirir. Analitikin qarşısında duran əsas məsələ odur ki, fonun analitik signalını maksimum aşağı endirsin və onun dəyişməsinə stabil və minimal etsin.

Çox hallarda fonun analitik signalı *yoxlama təcrübəsi* («kor təcrübə») aparılmaqla nəzərə alınır.

Analitik signal ölçülür və funksional asılılıqdan təyin olunan komponentin miqdarı tapılır.

Adətən bu zaman üç metoddan biri: dərəcəli qrafik metodu, standartlar metodu, əlavə etmə metodu tətbiq edilir.

Daha çox *dərəcəli qrafik metodu* tətbiq edilir. Bu metodda təyin olunan komponentin müxtəlif və dəqiq məlum qatılıqlı müqayisə nümunələrindən istifadə etməklə analitik signal-komponentin qatılığı koordinatlarında qrafik qurulur. Sonra, analiz olunan nümunənin analitik signalının qiyməti ölçülür və dərəcəli qrafikdən təyin olunan komponentin məlum olmayan miqdarı tapılır (şək. 1.1).



Şəkil 1.1. Dərəcəli qrafik metodu

Qeyd edək ki, burada və sonra *müqayisə nümunəsindən* istifadə edilir. Bu məlum tərkibli, davamlı, kimyəvi təmiz maddələrdən (standart maddələr) hazırlanmış nümunələr ola bilər. Onda təyin olunan komponentin miqdarı standart maddənin kimyəvi formuluna əsasən hesablanır.

Komponentlərin naməlum qatılığını təyin etmək üçün digər metod «*standartlar metodu*»dur. Bu zaman müqayisə nümunəsində və analiz olunan nümunədə analitik signalın qiyməti ölçülür. Analitik signal təyin olunan komponentin miqdarı ilə düz mütənasib olduğundan, yazmaq olar:  $y_s = S c_s$  və  $y_x = S c_x$ , burada,  $S$  – mütənasiblik əmsəlidir. Əgər  $S$  kəmiyyəti əvvəlcədən məlumdursa, hesablamaları bu formula əsasən aparmaq olar:  $c_x = y_x / S$ . Adətən bu asılılıqdan istifadə olunur.

$$y_s / y_x = c_s / c_x$$

buradan

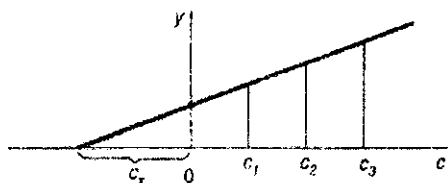
$$c_x = y_x c_s / y_s$$

Nümunə matrisası analitik signalın qiymətinə təsir etdikdə, onun təsirini aradan qaldırmaq üçün *əlavə etmə*

*metodundan* istifadə edilir. Təcrübədə əlavə etmə metodunun qrafiki variantı tətbiq edilir.

Bu zaman komponenti qrafiki metodla təyin etmək üçün analiz olunan nümunənin  $n$  alikvotu götürülür: 1, 2, 3...  $n$ .

2, 3, ...,  $n$  alikvotlarına təyin olunan komponentin



Şəkil 1.2. Əlavə etmə metodu

məlum, artan miqdar əlavə edilir. Bütün alikvotlarda analitik siqnal ölçülür və analitik siqnal təyin olunan komponentin miqdarı koordinatlarında qrafik qurulur. Əlavə olunmayan alikvotda (aliquot

1) təyin olunan komponentin miqdarı sıfır qəbul edilir. Alınmış xəttin absis oxuna kimi ekstrapolyasiyasından alınmış kəsik təyin edilən komponentin axtarılan miqdarına ( $c_x$ ) uyğun gəlir (şək. 1.2).

## 1.2. ANALİTİK METODLARIN METROLOJİ ƏSASLARI

Analitik ölçmələrin metroloji xarakteristikaları analiz metodunun keyfiyyət göstəriciləri olub, əsasən aşağıdakı anlayışlardan ibarətdir: səhv, dəqiqlik, təkrarlanma, düzgünlük, minimum sərhəd (həssashıq), təyin olunan miqdarın aşağı və yuxarı sərhədi, metodların müqayisəsi və s.

**Səhvlərin əsas mənbəyi.** Miqdarı analizdə alınan nəticə, bir qayda olaraq həmin təyin olunan maddənin həqiqi miqdarından fərqlənir. Deməli ölçmələrin nə dərəcədə diqqətlə və səliqə ilə aparılmasından asılı olmayaraq səhvə yol verilir. Öz xarakterinə görə bu səhvlər sistematik, təsadüfi və kobud səhvlərə bölünür.

**Sistematik səhvlər** səbəbi məlum olan səhvlərdir. Belə səhvlər müəyyən səbəblər üzündən yaranaraq artma və ya azalma istiqamətində analizin nəticəsinə təsir göstərir.

Sistematik səhvlərin aşağıdakı növləri vardır: metodik səhvlər, cihazların və reaktivlərin tətbiqindən asılı olan səhvlər, əməliyyat səhvləri və fərdi səhvlər.

Metodik səhvlər istifadə olunan analiz metodlarının xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bu növ səhvlər miqdarı analizin nəticələrinə ciddi təsir göstərir ki, onları da aradan qaldırmaq çətinlik törədir. İkinci qrup sistematik səhvlər analizdə istifadə olunan cihazların, ölçü qablarının və analitik tərəzilərin lazımı dərəcədə dəqiq olmaması ilə əlaqədardır. Bundan başqa analizdə istifadə olunan məhlulların və reaktivlərin təmizlik dərəcəsi də sistematik xəta törədir.

Əməliyyat səhvləri analitik əməliyyatları dəqiq yerinə yetirmədikdə ortaya çıxır, məsələn, çöküntünü lazımı qədər yumadıqda və ya onu həddindən çox yuduqda.

Fərdi səhvlər analitikin fərdi bacarığından asılıdır. Məsələn, titrləmə zamanı indikatorun rənginin dəyişməsi dəqiq qeyd olunmazsa sistematik səhvə yol verilmiş olur.

**Təsadüfi səhvlər.** Belə səhvlər analitik əməliyyat apardıqda havanın temperaturunun, nəmliyin və nümunə çəkisinin miqdarının dəyişməsi nəticəsində ortaya çıxıb bilər. Analitik ölçmələrdə kimyaçı kobud səhvlərə də yol verir.

Metodun səhvini tapmaq çətindir. Sistematik səhvləri aşağıdakı yollarla müəyyən etmək olur.

*Standart nümunələrin analizi.* Metodun sistematik səhvlərini müəyyənləşdirmək üçün standart nümunə analiz olunur. Standart nümunə elə hazırlanmalıdır ki, onun tərkibində təyin olunan komponentin miqdarı dəqiq məlum olsun. Standart nümunələri hazırlamaq çox asan deyildir. Dövlət Standartları Xidməti (DÖST) müxtəlif analiz məqsədləri üçün standart nümunələr hazırlayır və təsdiq edir.

*Sərbəst metodlarla analiz.* Məlum dərəcədə təmizliyi olan nümunələr olmadıqda, analizi dəqiqliyi məlum olan başqa metodla aparmaq xüsusən vacibdir.

Bundan başqa, sistematik səhvləri müəyyənləşdirmək üçün yoxlama təcrübəsindən və nümunənin miqdarını dəyişmək üsulundan istifadə olunur. Təsadüfi səhvləri tapmaq



mümkün deyildir. Ancaq paralel təyinetmələrin sayını artırmaqla təsadüfi səhvləri xeyli azaltraaq olar.

**Miqdari ölçmələrin əsas metroloji göstəricilərinin hesablanması.** Nümunədə maddənin miqdarı məhdud sayda ( $\geq 3$ ) paralel təcrübə aparmaqla müəyyənləşdirilir. Təyinetmələrin səhvinə hesablamaq üçün müasir riyazi statistikanın metodlarından istifadə olunur. Adətən kimyaçı nümunənin analizini 2-5 dəfə təkrar edir. Tutaq ki, analitik  $n$  sayda paralel ölçmələr aparmaqla nümunədə təyin olunan kəmiyyət üçün  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  nəticələr almışdır. Təyin olunan kəmiyyətin həqiqi qiyməti  $\mu$ -yə bərabərdir. Burada nəticələrin orta ədədi qiyməti ( $\bar{x}$ )  $\mu$ -yə daha yaxın olacaqdır.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \bar{x} \approx \mu \quad (1.1)$$

**Analizin nəticələrinin dəqiqliyi və düzgünlüyü.** Düzgünlük və dəqiqlik analizin keyfiyyət xarakteristikası olub nəticələrin həqiqi qiymətə yaxınlığını əks etdirir. Çox hallarda nəticənin dəqiqliyi onun təkrarlılığı kimi də başa düşülür və ayrı-ayrı ölçmələr sırasının səpələnməsi ilə xarakterizə olunur. Analizin yaxşı dəqiqliyinə onun düzgünlüyünü sübut edən dəlil kimi baxmaq olmaz. Analizin dəqiqliyinə görə onun düzgünlüyünü qəbul etmək yalnız sistemətik səhvlər aradan qaldırıldıqdan sonra ola bilər.  $x(n \rightarrow \infty)$  qiymətinin ölçülməsinin çoxdəfəli təkrarı ölçmənin nəticələrinin ümumi çoxluğunu verir. Bu çoxluğun orta qiyməti və orta kvadratik səhvi  $\sigma_x$  müvafiq (1.1) və (1.2) tənlikləri ilə hesablanır.

$$\sigma_x = \sqrt{\sum (x_i - \mu)^2 / n} \quad \mu = \sum x_i / n \quad (1.2)$$

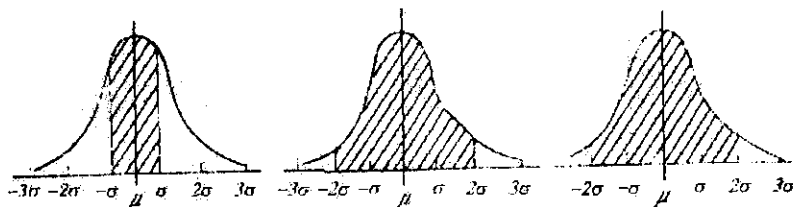
Analitik əməliyyatlarda nəticələrin nisbi ehtimalı əksər hallarda Gauss funksiyası şəklində verilir. Sistemətik səhvlər olmazsa orta qiymət ( $\bar{x}$ ) tədqiq olunan nümunədə  $x$ -in həqiqi qiymətinə uyğun olur.  $\sigma$  metodun təsadüfi səhvinə xarakterizə edir. Əgər  $n_A$  paralel təyinetmələrin orta qiymətlərinin

çoxluğu ( $x$ ) olarsa, onda ( $x$ ) dəyişməz qalar, ancaq nəticələrin səpələnməsi (1.3.) tənliyinə uyğun olaraq  $\sqrt{n_A}$  dəfə azalar.

$$\sigma_\mu = \sigma / \sqrt{n_A} \quad (1.3.)$$

Qauss funksiyasının inteqrallanması Gauss inteqralının səhvinə verir.

Qauss funksiyasının  $-\infty < x < +\infty$  intervalında inteqrallanmasından alınan sahə vahidə bərabərdir.



Şəkil 1.3. Gauss funksiyasının  $\mu \pm \sigma_i$  intervalında inteqrallanması

İnteqrallanma  $-\sigma_i$ -dən  $+\sigma_i$ -dək hüdudlarda aparılırsa həmin sahənin bir hissəsi tapılır. Onda bu hüdudların daxilində ölçmənin sonsuz sayda nəticələrindən  $100 \cdot P\%$  yerləşir. Burada hər bir ayrı-ayrı nəticə üçün  $P$  kəmiyyəti eyni zamanda ehtimaldır.  $P=0,683, 0,95$  və ya  $0,997$ . Orta ədəd üçün  $P_A$  sayda paralel ölçmələrdən nəticələrin səpələnməsi aşağıdakı ifadə ilə verilir:

$$\mu - \frac{\sigma_i}{\sqrt{n_A}} < \bar{x} < \mu + \frac{\sigma_i}{\sqrt{n_A}} \quad (1.4)$$

Başqa yolla  $x = \mu \pm \frac{\sigma_i}{\sqrt{n_A}}$  kəmiyyəti etibarlı interval adlanır. (1.4) tənliyinə görə bu kəmiyyət orta nəticənin verilmiş hüdudlarda olması ehtimalıdır.

**Ümumi çoxluq və seçmə.** Sonsuz sayda ölçmələrin nəticələrinə ümumi çoxluq deyilir. Praktikada ölçmələr

aparıldıqda həmişə məhdud sayda nəticələr alınır ki, bunlar seçmə adlanır. Məhdud sayda nəticələrdən  $x_1, x_2 \dots, x_i$  (1.1) tənliyinə görə orta ədəd  $\bar{x}$  hesablanıb tapılır. Orta ədəd təyin olunan kəmiyyətin həqiqi qiymətinə yaxın olur. Bu fərq  $d = x_i - \bar{x}$  kənara çıxma adlanır. Alınan orta qiymətdən  $|x|$  ayrı-ayrı təcrübələrin nəticəsi  $|x^i|$  - az və ya çox meyl edir (kənara çıxır). Orta ədədlə hər bir nəticə arasındakı fərq  $|d|$  təcrübənin səhvi adlanır.

$d$ -nin qiymətinə görə dispersiya ( $S^2$ ) (1.5) düsturu ilə hesablanır:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (1.5)$$

Kimyəvi analiz nəticələrinin təkrarlığı verilmiş metodla alınmış nəticələrin bir-birinə yaxınlıq dərəcəsini əks etdirir. Başqa sözlə analiz nəticələrinin təkrarlanması buraxılan təsadüfi səhvlərin ölçüsüdür. Bu göstəriciyə görə biz analiz metodlarını müqayisə edə bilərik. Təkrarlıq analitik kimyaçının işinə nəzarət etməyə imkan verir. Təyinetmənin təkrarlığının qiymətləndirilməsi Q- və t- kriteriyaları vasitəsilə yerinə yetirilir. Q-kriteriyasına görə orta ədədin ehtimallı sərhədləri və kobud səhvlər müəyyənləşdirilir.

Analiz nəticələrinin təkrarlanmasının əsas ölçüsü standart meylidir  $[S]$ . Bu kəmiyyətin qiymətini (1.6) düsturu ilə hesablayırlar:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \left[ \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (1.6)$$

$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$  - cəminin elektron hesablama maşını ilə hesablanması xeyli çətindir.  $\bar{x}$  məlum olarsa, onda (1.6) ifadəsi sadələşdirilə bilər:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2 \quad (1.7)$$

(1.7) tənliyini hesablama üçün əlverişli formul şəklinə sala bilərik:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - n(\bar{x})^2 \quad (1.8)$$

Misal. Cədvəl (1.2)-də mis ionlarının fotometrik üsulla təyini zamanı 10 paralel təcrübədən alınan optiki sıxlıqlar verilmişdir. Standart meyli hesablayın.

Cədvəl 1.2. Analiz nəticələrinin riyazi işlənilməsi

№	İlk işlənilmə				Təkrar işlənilmə			
	A	$\bar{A}$	d·10 <sup>2</sup>	d·10 <sup>4</sup>	A	$\bar{A}$	d·10 <sup>2</sup>	d·10 <sup>4</sup>
1	0,27		-10	100	-	-	-	-
2	0,34		-3	9	0,34		-3	9
3	0,34		-3	9	0,34		-3	9
4	0,36		-1	1	0,36		-1	1
5	0,36	0,37	-1	1	0,36	0,37	-1	1
6	0,37		0	0	0,37		0	0
7	0,38		+1	1	0,38		+1	1
8	0,39		+2	4	0,39		+2	4
9	0,40		+3	9	0,40		+3	9
10	0,47		+10	100	-		-	-
Cəmi	3,68			234				34

(1.1) düsturundan istifadə edərək orta ədəd hesablanır. Alınan orta qiymətdən  $x=A=0,37$  ayrı-ayrı nəticələr az və ya çox meyl edir. Meylətmənin d·10<sup>2</sup> qiymətinə görə dispersiya S<sup>2</sup> (1.5) düsturu ilə hesablanır. (1.6) düsturu ilə standart meyl |S| hesablanır:

$$S^2 = \frac{234 \cdot 10^{-4}}{9} = 26 \cdot 10^{-4};$$

$$S = \sqrt{26 \cdot 10^{-4}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$$

Səhvlərin riyazi nəzəriyyəsi yeni bir kəmiyyətin təyini tələb edir ki, o da birbaşa ölçmənin dəqiqliyidir ( $\varepsilon_\alpha$ ).

$$\varepsilon_\alpha = t_{\alpha f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (1.9)$$

burada,

$$d = A_i - \bar{A}$$

Müşahidə olunan nəticənin qiymətilə həqiqi nəticənin qiyməti arasındakı fərqə mütləq səhv deyilir. Məsələn, barium-xloriddə təcrübi olaraq 14,70% kristallaşma suyu tapılmışdır. Doğrudan da, nəzəri olaraq  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  tərkibinin 14,75%-ni kristallaşma suyu təşkil edir. Onda mütləq səhv  $|\Delta y|$  aşağıdakı kimi tapılır:

$$|\Delta y| = 14,70 - 14,75 = 0,05\%$$

**Nisbi səhv.** Mütləq səhvin qiymətini daha düzgün götürülən həqiqi qəbul olunmuş kəmiyyətin qiymətinə bölsək, nisbi səhvi alarıq. Çox zaman nisbi səhv faizlə ifadə olunur. Odur ki, göstərilən nisbət 100-ə vurulur. Verilən misalda nisbi səhv  $|\Delta y_{\text{nis}}|$  aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\Delta y_{\text{nis}} = \frac{0,05}{14,75} \cdot 100 = 0,34\%$$

həqiqi qiymətlər məlum olmadığı üçün çox vaxt kəmiyyətin ölçülmüş qiymətlərinə əsasən hesablanmış orta qiymətindən istifadə olunur. Burada  $\alpha$ -etibarlı ehtimal,  $t_{\alpha f}$  normallaşdırılmış meylin əmsalı və yaxud student kriteriyası,  $f$  – sərbəstlik dərəcəsinin sayıdır. Student kriteriyası  $\alpha$  və  $f=n-1$  kəmiyyətlərindən asılı olaraq xüsusi cədvəldən tapılır. Bir çox hallarda fiziki-kimyəvi və analitik ölçmələrdə  $\alpha=0,95$  və yaxud  $\alpha=0,99$  kəmiyyətləri götürülür. Yəni bütün ölçmələr üçün etibarlı ehtimal hədd 95% və 99%-dir.

Cədvəl 1.3.-də 0,95 və 0,99 etibarlı əmsallara müvafiq olan qiymətlərin normallaşdırılmış meyl əmsalları verilmişdir. Cədvəl 1.3.-ə görə  $f=n-1$ ;  $f=10-1=9$ .

$$\sqrt{n} = \sqrt{10} \approx 3,2$$

Cədvəl 1.3. Normallaşdırılmış meylin student əmsalı

	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	9,93	5,84	4,60	4,03	3,61	3,50	3,35	3,25	3,17

$t=0,95 \dots 9=2,26$  (cədvəl 1.3.-ə bax)

Onda,

$$\varepsilon_{\alpha, f} = 2,26 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2}}{3,2} = 3,5 \cdot 10^{-2}$$

Alınan nəticəyə görə təyin olunan səhv kifayət qədər böyükdür. Cədvəl 1.3.-də verilmiş 1-ci ( $A=0,27$ ) və onuncu ( $A=0,47$ ) təcrübələrin nəticəsi o birilərindən çox fərqlənir. Bu ola bilsin ki, analizin icrası zamanı buraxılmış kobud səhvdır. Riyazi səhvlər nəzəriyyəsi bu cür kobud səhvləri üç kriteriyanın köməyi ilə təyin edə bilər:

1. Standart meylə görə:

$$d_{kobud} > 3 \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$

2. Birbaşa ölçmələrin dəqiqliyinə görə

$$d_{kobud} > \varepsilon_{\alpha, f} \sqrt{Z}$$

3. Q-kriteriyasına görə yuxarıdakı səhvlər aşağıdakı düstürlə hesablanır:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}$$

burada, R–qiymətlər diapazonu, seçmənin ən böyük və ən kiçik qiymətlərinin fərqi.

Q-kriteriyası, sərbəstlik dərəcəsi  $f$  və  $\alpha$  etibarlı kəmiyyətlərin asılılığı üçün cədvəlləşmişdir ki, bu da kobud səhvləri tez müəyyən edir. Bu kriteriyanın qiymətləri cədvəl 1.4.-də verilmişdir.

Cədvəl 1.4. Q – kriteriyasının qiyməti

$\alpha/f$	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46	0,45
0,99	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58	0,53	0,48

Birinci və ikinci kriteriya bir qədər dəqiq olsa da, ayrı-ayrı müşahidələrdən alınan nəticələrin tam hesablanması tələb olunur. Bu cür riyazi işlənmə çox vaxt aparır. Lakin Q kriteriyada analiz nəticələrinin riyazi işlənməsi vaxtı müəyyən qədər ixtisara düşür. Həmin kriteriyaları cədvəl 1.2.-yə tətbiq etsək, aşağıdakıları almış olarıq:

I kriteriya:

$$d_{kobud} > \frac{3,5 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{10}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$$

II kriteriya:

$$d_{kobud} > 3,5 \cdot 10^{-2} \approx 4,9 \cdot 10^{-2}$$

Q – kriteriya

$$Q = \frac{0,47 - 0,40}{0,47 - 0,27} = 0,25$$

Burada, I və II kriteriyalardan alınan nəticələrdən kobud səhvin buraxılması görünür. Q – kriteriyada da kobud səhvin buraxılması görünür.

Deməli, 1-ci və 10-cu nəticələr (cədvəl 1.2) təyin edildikdə kobud səhvə yol verilmişdir.

Bu halda cədvəl 1.2.-dən 1-ci və 10-cu nəticələri kənara ataraq cədvəl 1.2.-nin sağ tərəfində verilmiş «Təkrar işlənmə» hissəsi üzrə yenidən riyazi hesablama aparılır:

$$f=8-1=7 \quad \bar{S} = \sqrt{5 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\alpha, f} = 2,37 \cdot \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2,8} \approx 2 \cdot 10^{-2} \quad S^2 = \frac{34 \cdot 10^{-4}}{7} = 5 \cdot 10^{-4}$$

Deməli,  $A = 0,37 \pm 0,02$

Buradan görünür ki, kobud səhvlərin qiymətini kənar etdikdə, ölçmənin dəqiqliyi müəyyən qədər artmışdır. Beləliklə, standart meyl ( $S$ ) və həmçinin birbaşa ölçmənin dəqiqliyi ( $\epsilon$ ), müşahidələrin nəticələrinin dəqiqliyini karakterizə edir.

Bəzən eyni nümunəni müxtəlif metodlarla analiz edirlər. Belə hallarda nəticələr arasındakı fərqi statistik əhəmiyyətə malik olmasını müəyyən etmək vacibdir. Bu məsələni araşdırdıqda əvvəlcə müqayisə olunan qiymətlərin dispersiyaları fərqi nə qədər əhəmiyyətli olması aydınlaşdırılır. Yoxlama  $F$  -kriteriyasının köməyiylə yerinə yetirilir:

$$F = S_1^2 / S_2^2$$

burada,  $S_1^2 > S_2^2$  olduğu üçün həmişə  $F > 1$  olur.

Cədvəl 1.5-də  $F$  kriteriyasının ədədi qiymətləri verilmişdir. Verilmiş ehtimalda ( $P=0,95$ ) hesablanmış nisbətə görə  $F$  kriteriyasının qiyməti cədvəldə göstərilən qiymətdən böyük olarsa, onda dispersiyalar arasında statistik əhəmiyyətli fərq olur. Məsələn, dörd təyinetmədən ibarət bir analiz seriyasında qalayın bürüncdə miqdarı 0,01032 dispersiya ilə alınmışdırsa, başqa altı paralel seriyada dispersiya 0,0284 – olur. Onda,

$$F = \frac{0,0284}{0,0132} = 2,15$$

$f_1=6-1=5$ ,  $f_2=4-1=3$  qiymətlərində ( $P=0,95$ ).

Cədvəl 1.5-dən  $F_{0,95; 5; 3}=9,01$  tapırıq.



Beləliklə, F kriteriyasının hesablanmış qiyməti cədvəldəki qiymətdən kiçik olduğu üçün hər iki kəmiyyəti eyni seçməyə aid etmək olar. Deməli, dispersiyalar arasındakı fərq statistik əhəmiyyətli deyildir. Dispersiyaların statistik əhəmiyyətsiz fərqində ölçülmüş dispersiyanı tapırıq:

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot S_{x_1}^2 + (n_2 - 1) \cdot S_{x_2}^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

və t kriteriyasını hesablayırıq

$$t = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{S^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

F kriteriyasının qiyməti  $|f|$  ilə n kəmiyyətlərinin qiymətlərindən asılılığı cədvəl 1.5-də verilmişdir.

Cədvəl 1.5. F-kriteriyasının statistik qiyməti

$f_2$	2	3	4	5	6	8	10
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39
3	9,5	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78
4	6,91	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68
6	6,14	4,76	4,63	4,39	4,28	4,15	4,00
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91

t-nin hesablanmış qiyməti onun cədvəldən tapılmış qiymətindən böyük olarsa, onda  $x_1$  və  $x_2$  aralarındakı fərq əhəmiyyətli olar. Qalayın yuxarıda iki metodla təyin olunmuş miqdarlarının dispersiyalarına əsaslanaraq t-ni hesablayaq:

$$S^2 = \frac{3 \cdot 0,0132 + 5 \cdot 0,0284}{4 + 6 - 2} = 0,0227$$

$$t = \frac{4,94 - 4,72}{0,151} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot 6}{4 + 6}} = 2,26$$

## Fəsil 2

### QRAVİMETRİK METODLAR

#### 2.1. ƏSAS ANLAYIŞLAR

Qravimetriya sadə və dəqiq olsa da, uzunmüddətli analiz metodudur. Qravimetriyanın mahiyyəti belədir: analiz olunan maddənin təyin olunan tərkib hissəsi ya təmiz şəkildə, ya da müəyyən tərkibli birləşmə şəklində ayrılır və sonra çəkilir. Qravimetrik metodları qovma və çökdürmə metodlarına ayırırlar. Sonuncu daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Bu metodda təyin olunan komponent az həll olan çöküntü şəklində ayrılır, sonra müəyyən əməliyyatlardan (məhluldan ayrılma, yuyulma, qurudulma və közərdilmə) sonra çəkilir. Çökdürüldə həmişə çökdürücünün artığını götürmək lazımdır. Çəkilən maddənin tərkibi (qravimetrik forma) mütləq müəyyən kimyəvi formula cavab verməlidir.

Qravimetriyada çökdürülmə belə aparılır: durulaşdırılmış qaynar məhlul üzərinə qarışdırmaqla asta-asta çökrüdücü məhlul əlavə olunur. Çökdürmədən əvvəl məhlula elə maddələr əlavə olunur ki, onlar çöküntünün həll olmasını yüksəldir (əgər kristallik çöküntülər çökdürülürsə), və ya kolloid məhlulları koagulyasiya edir (o halda ki, amorf çöküntülər çökdürülür). Kristal çöküntülərin analitik çökdürülməsi zamanı çöküntü tez formalaşdığına görə müxtəlif ölçülü kristallar əmələ gəlir. Kristal çöküntülərin struktur quruluşunu yaxşılaşdırmaq üçün çöküntünün qocalmasından istifadə edirlər, yəni çöküntü ana məhlulda saxlanılır. Bu zaman kristalların böyüməsi hesabına çöküntünün ümumi səthi azalır və kristallar formalaşır.

Amorf çöküntüləri ana məhlulda saxladıqda yalnız bir neçə həftədən sonra onların kristallik hala keçməsi müşahidə olunur. Ancaq belə çöküntülərin ümumi böyük səthi praktik olaraq azalmır. Bu çöküntülər tez çirkləndiyinə görə onları filtrləməzdən əvvəl ana məhlulda saxlayırlar, çökdürüldəndən

sonra isə tez filtrəyirlər.

Qravimetrik təyinatın nəticələri mütləq kəmiyyətlərlə və ya faizlə göstərilir. Məsələn, əgər silikatda olan  $\text{SiO}_2$ -nin miqdarı təyin olunursa, onda hesablama üçün aşağıdakı formuldan istifadə olunur:

$$\text{SiO}_2, \% = \frac{\text{SiO}_2 \text{ çöküntüsünün kütləsi}}{\text{nümunənin kütləsi}} \cdot 100$$

belə ki, qravimetrik forma təyin olunur: maddəyə uyğun gəlir.

Lakin çox zaman təyin olunan komponentin kütləsi bilavasitə çəkilmir. Məsələn, sulfat ionları təyin edildikdə barium sulfat çöküntüsü çəkilir. Ona görə də, çöküntünün kütləsini hesablamaq üçün təyin olunan komponentin kütləsinə qravimetrik faktor  $F$  daxil edilir:

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{\text{təyin olunan maddənin molyar kütləsi}}{\text{qravimetrik formanın molyar kütləsi}}$$

burada,  $a$  və  $b$  – tam ədədlərdir, onlar molyar kütlələrə vurulur ki, surətdə və məxrəcdə molların sayı kimyəvi ekvivalent olsun.

Məsələn, əgər qravimetrik forma  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -dirsə, onda  $\text{MgO}$  hesablamaq üçün  $F=2\text{MgO}/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  istifadə olunur.

Bir təyinat yerinə yetirmək üçün nümunə çəkisinin miqdarı aşağıdakı formulla hesablanıla bilər:

$$g = \frac{mF}{P} \cdot 100$$

burada,  $g$ –axtarılan miqdar, q-la;  $m$ –qravimetrik formanın kütləsi;  $F$ –qravimetrik faktor;  $P$ –təyin olunan komponentin miqdarı, %-lə.

Qravimetrik formanın kütləsi bir tərəfdən tərəzinin səhvi, digər tərəfdən isə çökdürülən formanın optimal kütləsi ilə təyin edilir. Adı analitik tərəzilərin səhvi  $1 \cdot 10^{-4}$  q-a bərabər olur. Çünki, təyinatın nisbi səhvi 0,1%-dən böyük olmur. Tərəzinin səhvi isə qravimetrik formanın minimal kütləsinin 0,1%-dən böyük olmamalıdır. Buradan,

$$m \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} \cdot 100, \quad \text{yəni} \quad m \geq 0,1q$$

Çöküntünün quruluşundan asılı olaraq, çökdürülən formanın kütləsi aşağıdakı intervallarda dəyişə bilər (q-la).

amorf ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ və s.) .....	0,07-0,1
kristallik, yüngül ( $CaCO_3$ və s.) .....	0,1-0,15
kristallik, ağır ( $BaSO_4$ və s.) .....	0,2-0,4
kristallik, çox ağır ( $PbSO_4$ və s.) .....	0,5-ə qədər

Bu misallar qravimetrik formanın və nümunənin kütləsini qiymətləndirməyə əsas verir.

Məsələn, nikelin dimetilqliksimat şəklində təyini üçün tərkibində təqribən 0,5% nikel olan poladın hansı miqdarını götürmək lazımdır?

Nikel dimetilqliksimat – xırda kristallik çöküntü olub, ilk baxımdan amorf bənzəyir, ona görə də çökmə formasının kütləsini 0,1 q-a bərabər qəbul etmək olar. Bu halda qravimetrik və çökmə forması üst-üstə düşür və  $m=0,1$  q-a bərabərdir, qravimetrik faktor isə  $F=0,2032$ -yə bərabərdir. Buradan nümunənin çəkisi:

$$g = \frac{0,1 \cdot 0,2032}{0,5} \cdot 100 = 0,4q$$

**Qeyd.** Hər bir tələbənin içərisində işin bütün mərhələləri və eksperimental nəticələr göstərilən jurnalı olmalıdır. Jurnalda mütləq göstərməlidir: 1) analizin başlama vaxtı; 2) işin adı; 3) metod və metodikanın qısa mahiyyəti; 4) aparılan ölçmələrdən ardıcıl qeydlər.

## 2.2. İŞİN TEXNİKASI

**Dəqiq çəkinin götürülməsi.** Miqdari analizdə əsas cihazlardan biri maddənin kütləsini təyin edən analitik

tərəzidir. Adətən onlar kütləni 0,001 q dəqiqliklə təyin etməyə imkan verir. Çəki və kütlə bir-biri ilə aşağıdakı kimi əlaqələnilir:

$$F=mg$$

burada,  $F$ -çəki, cismin yer tərəfindən cəzb olunma qüvvəsi;  $g$ -sərbəst düşmə təcili olub coğrafi enlikdən və dəniz səviyyəsinin hündürlüyündən asılıdır;  $m$ -cismin kütləsi olub yer kürəsinin bütün nöqtələrində sabit kəmiyyətdir.

Tərəzilər maddənin naməlum kütləsini onu məlum kütləli çəki daşları ilə müqayisə etməklə tapmağa imkan verir.

Analitik tərəzi ilə davranma qaydaları.

1. Tərəzinin gözüne yüklənmə verilmiş tərəzi sistemi üçün göstərilən sərhəddi keçməməlidir;

2. Çəkilən əşya və çəki daşları yalnız tərəzi bağlı olduqda yerləşdirilə və çıxarıla bilər;

3. Çəkilən maddənin temperaturu ilə ətrafdakı havanın temperaturu eyni olmalıdır (isti maddələri çəkmək olmaz!).

4. Çəkilən maddə mütləq təmiz, quru qabda (bükslər, butalar, saat şüşəsi və s.) olmalıdır. Maddəni tərəzinin gözüne bilavasitə yerləşdirmək olmaz. Uçucu və hiqroskopik maddələri yaxşı bağlanmış qablarda çəkmək lazımdır.

5. Çəkilmə zamanı tərəzinin qapaqları bağlı olmalıdır.

6. Verilmiş analiz üçün bütün çəkilmələr eyni tərəzidə aparılmalıdır.

Tərəzi xüsusi təmiz yerlərdə saxlanılmalıdır, üzərinə hər hansı bir maddə tökülərsə, onu xüsusi fırça ilə təmizləmək lazımdır. Tərəzi düzgün işləmədikdə müəllimə müraciət etmək lazımdır.

Analiz, analiz olunacaq maddənin dəqiq çəkisinin götürülməsi ilə başlanır. Ümumi halda götürülən miqdar nə çox böyük, nə də çox kiçik olmalıdır. Nümunənin ölçüsü çökmə formasından asılıdır. Çöküntü elə miqdarda ayrılmalıdır ki, onu asanlıqla filtirləmək və yumaq mümkün olsun. Ona görə də əgər söhbət kristallik çöküntülərdən gedirsə ( $BaSO_4$  timsalında), onda elə çəki götürmək lazımdır ki, qravimetrik formanın kütləsi  $\sim 0,3-0,5$  q olsun. Əgər həcmi

amorf çöküntü ayrılırsa (məsələn,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ), onda nümunənin çəkisi elə olmalıdır ki qravimetrik formanın kütləsi  $\sim 0,1-0,2$  q olsun. Bu və ya digər analiz olunan maddənin götürülən miqdarı seçilmiş analiz metodundan asılı olaraq müxtəlif ola bilər. Əgər alüminium hidrokسيد şəklində çökdürülsə (amorf çöküntü), onda götürülən miqdar bir kəmiyyət, bu element 8-oksixinolinlə çökdürülsə (kristallik çöküntü) – onda başqa kəmiyyət olmalıdır.

Bərk maddələrin dəqiq çəkilən miqdarını adətən bükslərdə, şüşə stəkanlarda, saat şüşələrində götürürlər. Bükslərdən hiqroskopik və uçucu maddələri çəkən zaman istifadə edirlər.

Dəqiq nümunə çəkisinin götürülməsinin iki əsas metodu var.

1. Analitik tərəzidə (0,0001 q dəqiqliklə) təmiz quru büks (stəkan, saat şüşəsi) çəkilir. Sonra onu texniki tərəziyə yerləşdirirlər, sonra analiz olunan maddəni ora töküb, çəkirlər (0,01 q dəqiqliklə). Sonra maddə ilə birlikdə büks analitik tərəzidə çəkilir (0,0001 q dəqiqliklə). Analitik tərəzidə iki çəki arasındakı fərq götürülən maddənin kütləsini verir. Çəkilən maddə ehtiyatla kimyəvi stəkana tökülür (və ya quru qıfda kolbaya), daha sonra büksdə və qıfda qalan maddə artığı su ilə yuyularaq stəkana tökülür.

2. Texniki tərəzidə büks boş, sonra isə analiz olunan maddə ilə birlikdə çəkilir. Maddə ilə birlikdə büks analitik tərəziyə qoyulur çəkilir (0,0001 q dəqiqliklə) və kolbaya tökülür. Büks maddənin qalan hissələri ilə yenidən analitik tərəzidə çəkilir. Analitik tərəzidə aparılan ik. çəki arasındakı fərqə əsasən maddənin kütləsi tapılır. Bu metod «nümunənin ayrı-ayrılıqda götürülməsi» adlanır və çox zaman qravimetriyada istifadə edilir.

Analiz üçün maye maddələr də ayrı-ayrılıqda götürülür və bu zaman da bükslərdən istifadə edilir.

**Nümunənin məhlulə keçirilməsi.** Analizin əsas mərhələsi analiz olunan maddəni həll etmək üçün həlledicinin seçilməsidir. Bəzi maddələr suda həll olur, bəziləri isə başqa

həllədicilərdə həll olur, ona görə də həllədicini elə seçmək lazımdır ki, həllolma tam getsin. Həllədicinin seçilməsində mütləq analiz olunan maddənin kimyəvi tərkibi də nəzərə alınmalıdır. Məsələn, əgər analiz olunan obyektə arsen, cıvə(II) varsa, onda xlorid turşusundan istifadə etmək məsləhət deyil, çünki həll olma zamanı bu elementlərin xloridləri uçucu olduğu üçün hissə-hissə itki ola bilər. Çox vaxt həllədiçi kimi turşulardan ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) və ya onların qarışığından, az hallarda isə qələvi metalların hidrokksidlərinin məhlullarından istifadə edilir.

Nümunənin həll edilməsi tutumu 200-500 ml olan kimyəvi stəkanda aparılır, bu zaman diqqət yetirmək lazımdır ki, maddənin hissələri itkiyə getməsin. Bunun üçün stəkan mütləq saat şüşəsi ilə elə örtülməlidir ki, onun qabarıq hissəsi stəkanın içərisinə doğru olsun. Həllədicini yavaş-yavaş, az hissələrlə stəkanın daxili divarı ilə tökmək lazımdır.

Bəzən həll etməni sürətləndirmək üçün stəkan qızdırılır. Qızdırmaq üçün su, qum hamamı, həmçinin termotənzimləyici elektrotmənbələrdən istifadə edilir. Qızdırılma tədricən və bərabər olmalıdır. Həllolma qurtardıqdan sonra saat şüşəsi və stəkanın divarı su ilə yuyulmalı və maddə olan stəkana tökülməlidir. Bəzən həllolmadan sonra məhlul böyük həcmə malik olur. Bu zaman onu buxarlandırmaq lazımdır. Məhlulu qaynatmaq olmaz, çünki bu zaman məhlulun sıçraması hesabına itki ola bilər.

Bəzi maddələri məhlul halına maye həllədicilərlə keçirmək olmur. Bu zaman əritmədən istifadə edilir. Analiz olunan maddənin tərkibinin turşuluq və əsaslıq xarakterindən asılı olaraq əridici kimi natrium və kalium karbonatlardan (ərimənin temperaturunu aşağı salmaq üçün çox vaxt onların qarışığından istifadə edilir), hidrosulfatlardan, kalium və ya natrium piro-sulfatlardan, natrium peroksidən və s. istifadə edilir.

Əgər analiz olunan maddəni əritmək tələb olunursa, onda o həvəngdəstdə xırdalanır: əritmək üçün çini, kvarts, platin, dəmir, nikel putalardan istifadə edilir. Sonra putaya

kiçik qaşıq və ya şüşə çubuqla qarışdırmaqla əridicinin 5-8 dəfə artıq miqdarı əlavə olunur, əridicinin sonuncu hissəsi ilə qaşıq və ya şüşə çubuq yuyulur. Puta qapaqla bağlanır, farfor ucbucağa qoyulur və bir neçə dəqiqə müddətində kiçik alovda zəif qızdırılır. Sonra lazımi temperaturda (300-1200°S) ərimə qaz lampasında və ya elektrik peçində davam etdirilir. Ərimə qurtardıqda puta yavaş-yavaş soyudulur, puta maqqaşla götürülür və ehmalca tərpədilir, ərinti nazik təbəqə əmələ gətirir və asanlıqla putadan ayrılır, bundan sonra puta kəskin soyudulur, soyuq su olan qaba yerləşdirilir. Soyudulmuş puta çini və ya platin stəkana yerləşdirilir, ərinti isə məhlulə keçirilir su və ya turşu ilə işlənir. Ərintini putadan tam ayırdıqdan sonra o şüşə çubuq vasitəsilə qabdan çıxarılır və su ilə yuyularaq çökdürmə aparılacaq stəkana tökülür.

Ərimədən çox istifadə olunmur, çünki onun bir çox nöqsanları var, ilk növbədə axtarılan məhlul (ərimə nəticəsində alınan məhlul) kənar maddələrlə çox çirklənir, çünki əridicilər, yuxarıda deyildiyi kimi çox miqdarda götürülür.

**Çökdürmə.** Qravimetriyada müxtəlif çökdürücülər tətbiq olunur. Bunlar qeyri-üzvü reagentlər, məsələn, xlorid və sulfat turşusu ( $Ag^+$  və  $Ba^{+2}$  ionlarını çökdürmək üçün),  $BaCl_2$  (sulfat ionlarını çökdürmək üçün),  $NH_3$ -in sulu məhlulu (hidroksidləri çökdürmək üçün) və s. götürülür. Üzvi çökdürücülər daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Çox zaman 8-oksixinolin, dimetilqlioksim 1-nitrozo-2-naftol, tertrafenilborat natrium və s. istifadə edilir. Çökdürmə tutumu 200-400 ml olan kimyəvi stəkanda aparılır. Qaynar məhlulə çökdürücü, yəni reagent məhlulunu dayanmadan qarışdırmaqla tökürlər.

Hər şeydən əvvəl çökdürücü-məhlulun təxmini həcmi hesablaşmaq lazımdır. Bu elə aparılmalıdır ki, qalıq az olsun (~10%). Nümunə çəkisindən hazırlanmış məhlulun həcmi və təqribən onun tərkibindəki təyin olunmuş komponentin miqdarı hesablanılır. Çökdürücü məhlulun hesablanmış miqdarı büretə tökülür və ştativə bərkidilir (bəzən çökdürücü məhlulə büretdən deyil, pipetdən tökülür, bu isə əlverişli



deyil). Tədqiq olunan məhlul lazımi həcmə qədər durulaşdırılır və üzərinə lazımi köməkçi reagentlər əlavə edilir, stəkan azbest toru üzərində qaz lampasına və ya termotənzimləyici elektrik pilyetində yerləşdirilərək qaynamaya qədər qızdırılır (ona görə qaynatmırlar ki, sıçrayış nəticəsində itki olmasın).

Stəkana rezin sonluqlu şüşə çubuq elə yerləşdirilir ki, sonluq çöldə qalsın, (şüşə çubuq qraviasiyada ən vacibli alətdir, ondan məhlul qarışdırıcı kiini, mayeləri filtirləmək üçün, onları bir kolbadan digərinə keçirmək üçün istifadə olunur; bu çubuqların dimaetri 4-6 mm olub bir tərəfi rezinlə qurtarır, şək. 2.1). Stəkan büretin altına elə yerləşdirilir ki, büretin ucu stəkanın içində olsun, sonra yavaş-yavaş damcıdamcı, çökdürücü məhlul çubuqla qarışdırmaqla çökdürülən məhlulə tökülür (çubuq stəkanın divarına dəyməməlidir). Çökdürücü məhlul stəkanın divarı ilə süzülməlidir, damcı ilə ortasına düşməməlidir. Çökdürücünün hesablanmış miqdarı töküldükdən sonra əmin olmaq lazımdır ki, tam çökdürülmə gedib. Bunun üçün çöküntü stəkanın dibinə tam çökdükdən sonra aydınlaşmış məhlulə çökdürücünün bir neçə damcısı da əlavə edilir və müşahidə olunur ki, damcıların düşdüyü yerlərdə bulantı əmələ gəlir, ya yox. Əgər əmələ gəlmirsə, deməli onda çökdürmə tam gedib.

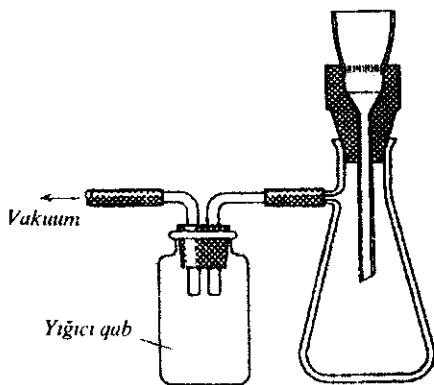
**Çöküntünün filtrlənməsi və yuyulması.** Kristal çöküntülər ana məhlulunda bir neçə saat saxlandıqdan sonra filtrlənir. Şüşə çubuq çıxarılmadan stəkan saat şüşəsi ilə bağlanır və saxlanılır. Amorf çöküntülər isə çökdürmədən 5-10 dəq. sonra, çöküntü stəkanın dibinə çökən kimə filtrlənir. Çöküntünü məhluldan ayırmaq üçün xüsusi filtrləyici putalardan və ya filtr kağızından istifadə olunur. Filtrləyici putalar 2 cür olur: çini və şüşə. Birincilər hamar olmayan məsaməli səthə malikdir, onlar bir-birindən diblərinin ölçülərindən asılı olaraq nömrələri ilə fərqlənirlər və müxtəlifdispersli çöküntülərin filtrlənməsində istifadə edilir. Şüşə putaların dibi şüşə plastinkaya bənzəyir; onlar da filtrləyən plastinkalardan asılı olaraq nömrələrinə görə fərqlənirlər. Çini putalar 500°S-

yə qədər davamlıdır, şüşə putalarda isə qurudulma  $150^{\circ}\text{C}$ -də aparılır.

İşdən əvvəl puta turşu ilə ( $\text{HCl}$  və ya  $\text{HNO}_3$ ), bəzən isə ammoniyak məhlulu ilə təmiz yuyulur ( $\text{AgCl}$  çöküntüsündən təmizləmək üçün). Sonra onlar kran suyu ilə bir neçə dəfə və sonda distillə suyu ilə yuyulur. Putaların yuyulması və onlarda çöküntülərin filtirlənməsi vakuumda mayenin sorulması ilə gedir. Bunun üçün puta deşilmiş rezin tıxacı keçirilir, bu tıxacı içərisində mayenin sorulması aparılacaq kolbanın ağızı bağlanır, bu kolba isə öz növbəsində su nasosu olan qoruyucu şüşə qab ilə birləşdirilir (şək. 2.2).



Şəkil 2.1. Rezin sonluqlu şüşə çubuq



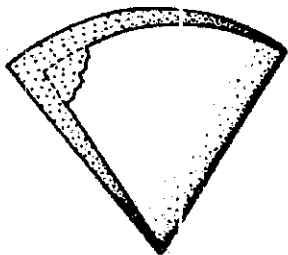
Şəkil 2.2. Vakuum filtirləməsi üçün qurğu

Filtreləyici putalarda filtreləmənin texnikası filtreləyici kağızda olduğu kimidir; filtreləyici putanı sabit kütləyə gətirmək, adi putanı sabit kütləyə gətirməklə analojidir.

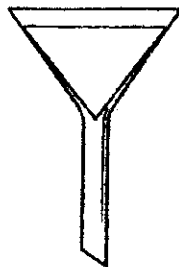
Çox vaxt qravimetriyada filtreləyici putalar əvəzinə kağız filtrelərdən istifadə olunur. Çöküntünü filtrelə birlikdə çəkmək olmur, çünki kağız hiqroskopik olur. Ona görə də filtr, çöküntü ilə birlikdə çini və ya platin putaya yerləşdirilir və yandırılır. Filtrlər qravimetriyada zolsuzlar adlanır. Filtr yandırıldıqda isə zol qalır, onun kütləsi isə çox az olur və əvvəlcədən məlum olur ( $0,1 \text{ mq}$ ) və çəkiddə bunu çox asan

düzəltmək olur. Zolsuz filtrlər müxtəlif məsələlilik dərəcəsinə görə buraxılır, bu isə filtr dəstinin üzərində xüsusi lentlə göstərilir. Göy lentli filtrlər fərqləndirilir qeyd edilir («göy lent») – bunlar çox sıx filtrlər olduqları üçün, onların üzərində kiçik kristallik çöküntülər məsələn,  $BaSO_4$  filtrləridir. «Ağ lentli» filtrlər orna dispersli çöküntüləri məsələn,  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  filtrləmək üçündür. «Qırmızı lentli» filtrlər az sıxdır, onların üzərində iri kristallik və amorf çöküntülər filtrlənir. Beləliklə, filtrlər çöküntünün xüsusiyyətinə görə seçilir. Filtrlər müxtəlif ölçüdə olur, çox vaxt isə diametri 6, 9 və 12 sm olan filtrlərdən istifadə edilir. Filtrin ölçüsü filtrlənən mayenin həcminə deyil, çöküntünün həcminə uyğun olmalıdır. Çöküntü filtdən hazırlanmış konusun yarısında olmalıdır.

Filtrləmə uzunmüddətli prosesdir, əgər aşağıda göstərilən işləmə qaydalarına əməl olunmasa proses daha da ləng gedər. Filtrləmə üçün məsələləri və ölçüsü ilə uyğun gələn filtr seçilir. Ehtiyatla, təmiz, quru əllərlə, diametrin yarısı qədər əyilir, sonra alınmış yarımdayrə yenidən yarıdan qatlanır. Qıraqlar bir-birindən 3-5 mm aralı olmalıdır. Aşağı qırağın küncü qoparılır (şək. 2.3) (kağızın belə düzəldilməsi onun qıfın içərisinə kəp oturtmağa imkan verir). Filtr çevrilir ki, konus əmələ gəlsin (qoparılan künc konusun çölündə qalmalıdır), sonra o qıfın içərisinə yerləşdirilib su ilə azacıq isladılır və barmaqla ehməlcə qıfın divarlarına yapışdırılır. Qıfa filtrin düzgün yerləşdirilməsi şəkil 2.4 göstərilmişdir.



Şəkil 2.3. Düzgün hazırlanmış filtr



Şəkil 2.4. Qıfa düzgün yerləşdirilmiş filtr

Filtrin ucu qıfıdan 5-8 ml aşağı olmalıdır. Qıfı filtrlə birlikdə ştativin halqasına birləşdirirlər (qıf ştativə bərk birləşməlidir), qıfın altında təmiz sətkan qoyulur ki, filtrat ora tökülsün, qıfın borusu stəkanın daxili divarına söykənir və bundan sonra filtrləmə başlanır. Çöküntü stəkanın dibinə çökməlidir və o çalxalanmamalıdır.

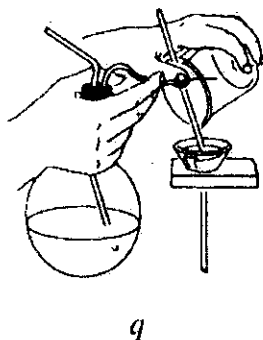
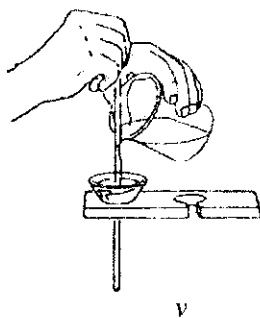
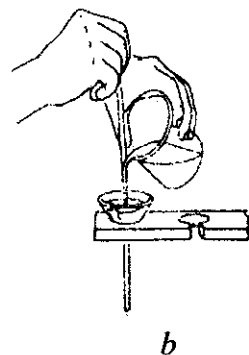
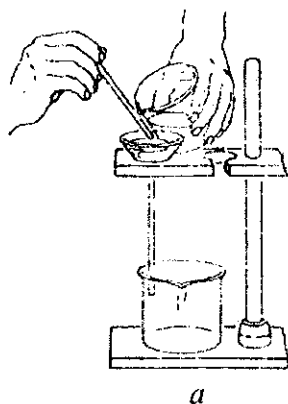
Çöküntü olan stəkan sağ ələ götürülür, qıfa yaxınlaşdırılır, astaca sol əllə çubuq stəkandan çıxarılır, şaquli vəziyyətdə qıf qoyulur, ucu isə qıfın dibinə 2 sm qalmışa qədər saxlanılır (çubuq filtrə toxunmamalıdır), stəkanın burnu çubuğa yaxınlaşdırılır, maye filtrə tökülür. Filtirdəki mayenin səviyyəsi ondan 4-5 mm aşağı olmalıdır (şəkil 2.5). Əgər maye filtrdən tez keçirsə onda stəkan elə əyilmiş vəziyyətdə saxlanılır və dayanmadan maye tökülür. Əgər maye filtrdən gec keçirsə, onda tökməni dayanmaqla aparırlar.

Maye tamamilə çöküntüdən süzüləndə filtrata diqqətlə, baxmaq lazımdır ki, çöküntü ora keçməsin.

Əgər maye tamamilə şəffafdırsa və o birisi işlərə lazım deyilsə atılır və qıfın altına boş stəkan qoyulur. Bəzən filtrdən keçirdikdə çöküntü də keçir. Bu halda filtrati həmin filtrdən bir daha filtrləmək lazımdır. Məhlulun az hissəsini filtrləmək əlverişlidir. Bundan sonra çöküntü dekantasiya ilə yuyulur. Onu çox vaxt su ilə, qurutduqda və közərtəndə isə asanlıqla uçduğuna görə elektrolitlərin doymuş məhlulu ilə yuyurlar.

Dekantasiya ilə yuma onunla nəticələnir ki, çöküntü yuyucu maddə ilə bulandırılır, çubuqla qarışdırılır, bir neçə dəqiqə saxlanılır və şəffaflaşmış maye çubuqla filtrə süzülür, çöküntünün əsas hissəsi stəkanda qalır. Bu əməliyyatı 2-3 dəfə təkrarlayırlar. Çöküntünün müəyyən hissələri stəkanın divarları və şüşə çubuqda qalır. Çubuq və stəkan yuyucudakı su ilə yaxalanır, zolsuz filtrlə qurudulur. Bu filtr hissəciyi də o biri filtrin üzərinə qoyulur.

Çöküntünü filtrə keçirdikdən sonra diqqətlə baxmaq lazımdır ki, stəkanın divarında çöküntü qalıqları qalmasın. Filtrdəki çöküntü 3-4 dəfə yuyulur və maye tamamilə axıdılır.

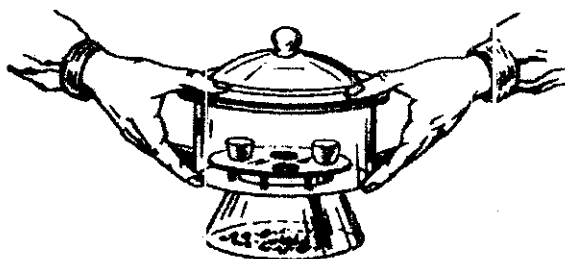


Şəkil 2.5. Filtrləmə əməliyyatı. Dekantasiya üsulları (a, b, v) və çöküntünün keçirilməsi (q)

Sonra uyğun reagentin köməyiylə çöküntünün tam yuyulması yoxlanılır. Məsələn, əgər onun xlorid-ionlarından yuyulması yoxlanılırsa, onda filtratın bir neçə damcısı üzərinə 2 M  $HNO_3$  mühitində  $AgNO_3$  məhlulu tökülür. Çöküntü yuyulduqdan sonra yuyucu maye tamamilə axıdılır və çöküntü filtrlə birlikdə qurudulur. Bunun üçün qıf filtrlə birlikdə az müddətə 100-150°C temperaturda quruducu şkafa yerləşdirilir (qıf şaquli vəziyyətdə konik kolbanın boğazına qoyulur ki, yığılmasın). Qurudulduqda filtr azca nəm olmalıdır; əgər o tamamilə qurusa, onda o bərkilər və onu itki vermədən çöküntü ilə birlikdə putaya keçirmək mümkün olmaz.

Filtr çöküntü ilə birlikdə qurudulduqdan sonra qıfdan çıxarılır. Nazik metallik qaşiq ilə filtrin qırağı qıfın divarlarından aralanır və bükülür. Çöküntülü bağlama qıfdan çıxarılır və putaya yerləşdirilir. Filtr çöküntü ilə birlikdə yandırıldıqda sonra puta ilə birlikdə çəkilir, bu kütlə sabit və dəqiq olmalıdır. Lakin, çox vaxt közərdi dikdə puta öz kütləsini hiqroskopikliyindən dəyişir. buna görə də qravimetrik analizdə əsas əməliyyat putanın sabit çəkiyə gətirilməsidir. Bu əməliyyat uzunmüddətli olduğuna görə o biri əməliyyatlarla paralel aparılır.

**Putanın sabit çəkiyə gətirilməsi. Çöküntülərin qurudulması və ya közərdilməsi.** Təmiz yuyulmuş puta çöküntü qurudulan temperaturda bir saat müddətinə qədər qurudulur və ya közərdilir. Sonra puta pinsetlərin köməyi ilə eksikatora (o xüsusi qab olub havadakı rütubətin udulmasının qarşısını alır) yerləşdirilir. Eksikatorun aşağısında quruducu maddə olur. Eksikator qapaqla örtülür; onu açıb bağlamaq üçün qapaq vazelinlə yağlanır və sürüşdürməklə açılır (şək. 2.6). Əgər



Şəkil 2.6. Eksikatorun daşınma üsulu

eksikatora çox qaynar puta qoyulursa, onda qapağı azca aralı qoymaq lazımdır ki, hava çıxsın, sonra isə bərk bağlamaq lazımdır. Puta eksikatora otaq temperaturuna kimi soyudulur. Sonra putanın qızdırılması 15 dəq. davam edir və soyumaq üçün yenidən eksikatora qoyulur və yenidən çəkilir. Əməliyyatı o vaxta qədər davam etdirirlər ki, iki çəki arasındakı fərq 0,2 mq-dan çox olmasın (analoji olaraq filtirləyici puta da sabit çəkiyə gətirilir).

İş prosesində putalar ya qızdırıcı cihazda, ya eksikatora, ya da tərəzinin qabında olmalıdır. Onu havada saxlamaq olmaz!

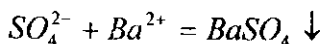
Sabit çəkiyə gətirilmiş putaya çöküntülü filtr yerləşdirilir, onu çini üçbucağa qoyub, ştativə bərkidirlər və tədricən qaz qızdırıcısında vaxt odna qızdırırlar (putanın dibi alovdan 10 sm aralı olmalıdır). Güclü və tez qızdırmaq məsləhət görülmür, çünki çöküntü yaş olduqda onun hissəciklərinin kənara sıçraması baş verə bilər. Sonda alov gücləndirilir ki, filtr tədricən yanıb külə dönsün. Əgər yanma baş veribsə, onda tez alovu uzaqlaşdırmaq, putanı qapaqla örtmək, sonra isə yenidən açmaq lazımdır. Kağız tamamilə külə çevrildikdən sonra, çöküntü də həmin temperaturda metodikada göstərilən vaxta qədər gözərdilir. Közərdildikdən sonra puta eksikatora otaq temperaturuna kimi soyudulur, çəkilir və sabit çəkiyə gələnə qədər közərmə prosesi davam etdirilir.

## Təcrübi iş

### İş 1

#### Kükürdün həll olan sulfatlarda təyini ( $NaCl+Na_2SO_4$ qarışığında)

Həll olan sulfatlardan təşkil olunan maddələrdə kükürdün təyini,  $BaSO_4$ -ün kristallik çöküntüsünün çökdürülməsinə əsaslanır:



Çöküntü qızdırılmış zəif turşu məhlulundan ayrılır. Çöküntü  $800^\circ S$ -yə yaxın temperaturda közərdilir (qaz qızdırıcı). Qravimetrik forma  $BaSO_4$ -dür. Qravimetrik faktor  $SO_4^{2-}$  kütləsinin hesablanması üçün  $F_{SO_4^{2-}} = 0,4116$ , kükürdün kütləsi üçün isə  $F_S = 0,1374$ -ə bərabərdir.

## Reagentlər

2 M xlorid turşusu,  $HCl$ , məhlulu  
5%-li barium xlorid,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , məhlulu  
1%-li gümüş nitrat,  $AgNO_3$ , məhlulu  
2 M nitrat turşusu,  $HNO_3$ , məhlulu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analitik tərəzidə analiz olunan maddənin dəqiq miqdarı çəkilir (0,3-0,4 q) və içərisində şüşə çubuq olan 300-400 ml tutumlu stəkana keçirilir, suda həll edilir və 150-200 ml-ə kimi məhlul durulaşdırılır, ora 2-3 ml 2 M  $HCl$  əlavə edilib qaynayana qədər qızdırılır və üzərinə büretdən damcı-damcı  $BaCl_2$  məhlulu tökülür. Çökdürücünün miqdarı təmiz  $Na_2SO_4$ +10% artığı ilə hesablanır. Çökdürücü tökülməzdən əvvəl məhlul çubuqla qarışdırılır. Çöküntü stəkanın dibində toplandıqda çökmənin tamlığını yoxlamaq üçün ora bir neçə damcı çökdürücü əlavə olunur. Əgər çökmə tam getməyibsə, onda bir neçə ml  $BaCl_2$  əlavə edilir. Şüşə çubuğu çıxartmadan stəkan saat şüşəsi ilə bağlanır və 12 saat saxlanılır. Çöküntünün əmələ gəlməsini sürətləndirmək üçün çökdürmədən əvvəl məhlula 2-3 ml 1%-li pikrin turşusu tökülür. Belə olduqda filtrləmədən əvvəl çöküntülü məhlulu 1-2 saat isti yerdə saxlamaq lazımdır (məsələn, su hamamında).

Çöküntü «göy zolaqlı» filtr üzərində süzülür, əvvəlcə filtrə şəffaf maye tökülür və filtrat təmiz stəkana yığılır. Filtratın bir hissəsində çökmənin tamlığını yoxlamaq lazımdır. Şəffaf mayenin çox hissəsi filtrdən keçdikdə və çöküntü stəkanda qaldıqda filtrat atılır və qıfın altına boş stəkan qoyulur. Sonra çöküntü stəkanda soyuq distillə suyu ilə 2-3 dəfə yuyulur, çöküntü filtr üzərinə kiçik porsiyalarla keçirilir. Çöküntünün qalan hissələri rezin çubuqla təmizlənir. Çöküntünü tamamilə filtrə keçirdikdən sonra o 3-4 dəfə su ilə yuyulur. Sonra qıf filtrlə birlikdə bir neçə dəqiqəliyə quruducu şkafa yerləşdirilir, filtr çöküntü ilə birlikdə qurudulur, filtrin kənarı mərkəzə qatlanır, azca nəm olan çöküntülü filtr sabit çəkiyə gətirilmiş çini putaya yerləşdirilir



(puta qaz qızdırıcıda güclü alovda gözərdilir). Puta üçbucağa qoyulur, zəif alovda filtr qurudulur. Sonra alov gücləndirilir, putalı üçbucaq alov üzərində 10-15 dəq. közərdilir və çəkilir. 10 dəqiqəlik közərdilmə sabit kütləyə gətirilənə qədər (0,2 mq) təkrar edilir. Sulfat ionlarının və ya kükürdün nümunədəki miqdarı faizlə hesablanır.

## İş 2

### Suda həll olan maddələrdə bariumun təyini ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O + NaCl$ qarışığında)

#### Reagentlər

2 M sulfat turşusu,  $H_2SO_4$ , məhlulu

2 M xlorid turşusu,  $HCl$ , məhlulu

1%-li gümüş nitrat,  $AgNO_3$ , məhlulu

2 M nitrat turşusu,  $HNO_3$ , məhlulu

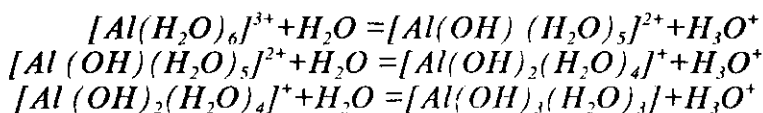
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Barium sulfat ionlarının yuxarıda göstərilmiş təyini metodikası ilə təyin olunur. Bu halda da çökdürücü kimi  $H_2SO_4$ -dər istifadə edilir. Barium sulfatı çökdürmək üçün onun 2 M məhlulundan istifadə etmək lazımdır, bu zaman hesab olunur ki,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O + 100\%$  artığı olur.  $H_2SO_4$ -ün millilitrlərlə tapılan miqdarı 12-15 ml-ə qədər su ilə durulaşdırılır, büretə keçirilir və çökdürmə aparılır, alınan  $BaSO_4$  çöküntüsünün filtrlənməsi və közərdilməsi əvvəlki işdə olduğu kimi aparılır. Qravimetrik faktor  $F_{Ba} = 0,5884$ .

## İş 3

### Alüminiumun təyini

Alüminiumun təyininin qravimetrik metodlarından birində o hidrokسيد şəklində çökdürülür və sonra közərtildikdə

çöküntü oksidə çevrilir. Uyğun əsasların əlavə edilməsi nəticəsində ( $NH_3$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  və s.) tarazlıq alüminium duzları məhlullarından hidrokksidlərin ayrılması istiqamətə yönəlir:



Alüminium hidrokksidin çökdürülməsi zamanı onun amfoterliyi nəzərə alınaraq, çökmə pH-in yoxlanılmış qiymətində aparılmalıdır (izoelektrik nöqtə pH 6,5-7,5 intervalında yerləşir).  $Al(OH)_3$  çöküntüsü, daha doğrusu  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  yalnız közərmə 1200°C temperaturda və ya ondan yuxarı temperaturda aparıldıqda suyunu itirir və hiqroskopik olmur. Qravimetrik forma  $Al_2O_3$ -dür, qravimetrik faktor  $F_{Al} = 0,5292$ .

### Reagentlər

Kristallik ammonium xlorid,  $NH_4Cl$ ,

Qatı xlorid turşusu,  $HCl$ ,  $\rho = 1,17$  q/ml

Ammonyak məhlulu,  $NH_3$ , 1:1

1%-li gümüş nitrat,  $AgNO_3$ , məhlulu,

2%-li ammonium nitrat,  $NH_4NO_3$ , məhlulu.

2%-li nitrat turşusu,  $HNO_3$ , məhlulu.

60%-li etanolda 0,1%-li metil qırmızı indikatoru məhlulu

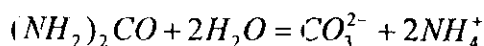
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tədqiq olunan məhlul su ilə 200 ml-ə qədər durulaşdırılır. 4-5 q  $NH_4Cl$  (və ya 5 ml qatı  $HCl$ ) tökülür, bir neçə damcı metil qırmızı əlavə edilir, məhlul qaynayana qədər qızdırılır və üzərinə qırmızı rəngdən sarı rəngə keçənə kimi büietdən damcı-damcı  $NH_3$  (1:1) məhlulu tökülür.  $NH_3$  əlavə edilən zaman məhlul qarışdırılmalıdır. Məhlul 1-2 dəq. qızdırılır, sonra çöküntü 5 dəq. ərzində saxlanılır və «qırmızı zolaqlı» filtdən filtrlənir. Çöküntü 3-4 dəfə dekantasiya yolu ilə yuyulur, sonra filtr üzərinə qaynar

$NH_4NO_3$  məhlulu tökülür. Yuyulmanın tamlığını yoxlamaq üçün gümüş nitratin 2 M nitrat turşusu ilə turşulaşdırılmış məhlulundan istifadə edirlər. Qıfı filtrlə birlikdə quruducu şkafa yerləşdirib çöküntünü azca qurudurlar. Sonra çöküntü ilə birlikdə filtr 1200°C temperaturda sabit çəkiyə gətirilmiş putaya qoyulur. Filtr astaca qızdırıcıda kömürləşdirilir, daha sonra puta mufel peçinə yerləşdirilərək 1 saat ərzində 1200°C temperaturda közərdilir. Alüminium oksidin közərdilməsi sabit çəki alınana qədər davam etdirilir.

#### İş 4

#### Alüminium hidroksidin karbamid ilə çökdürülməsi (homogen çökmə)

Karbamidin sulu məhlulunu qızdırdıqda aşağıdakı reaksiya gedir:



$CO_3^{2-}$  ionları tədricən əmələ gəlir, məhlulun neytrallaşması çox yavaş gedir, nəticədə alüminium hidroksid yaxşı koaqulyasiya olunan, kompakt çöküntü şəklində əmələ gəlir.

#### Reagentlər

Kristallik ammonium xlorid,  $NH_4Cl$ .

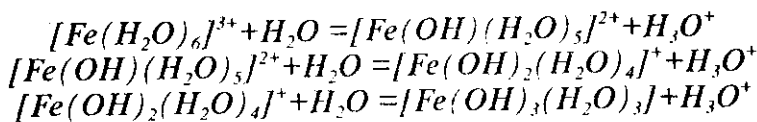
Kristallik moçevina,  $(NH_2)_2CO$ .

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Alüminium duzunun analiz olunan məhlulu su ilə 100 ml-ə kimi durulaşdırılır, üzərinə 5 q  $NH_4Cl$ , 15 q moçevina töküb stəkanın ağzı saat şüşəsi ilə bağlanılır və qaynayan su hamamında saxlanılır. Məhlul 1 saat müddətində su hamamında saxlanılır, sonra çöküntü filtrlənir və bütün əməliyyatlar yuxarıdakı metodika ilə aparılır.

## İş 5

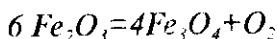
### Dəmirin (III) təyini

Dəmir sulu hidrokسيد şəklində çökdürülür. Məhlulə ammoniyak əlavə etdikdə protolitik reaksiya sağa yönəlir:



Dəmirin hidrokسيد qızdırıcıda 800°C-də  $Fe_2O_3$ -ə kimi közərdilir, qravimetrik faktor  $F_{Fe} = 0,6994$ .

Çöküntünün 1200°C-yə yaxın temperaturda közərdilməsi təyinatı aşağıdakı reaksiya hesabına səhvə gətirə bilər



Əgər analiz olunan məhlulda  $Fe(II)$  varsa, onda o əvvəlcədən nitrat turşusu ilə oksidləşdirilir.

#### Reagenlər

2 M qatı nitrat turşusu,  $HNO_3$ , məhlulu,  $\rho = 1,40$ .

Qatı xlorid turşusu,  $HCl$ ,  $\rho = 1,17$ .

Ammonyak,  $NH_3$ , məhlulu 1:1.

1%-li gümüş nitrat,  $AgNO_3$  məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlul 5 ml qatı  $HNO_3$ -lə durulaşdırılır, məhlul qum hamamında qızdırılır və 3-5 dəq. ərzində zəif qaynadılır. Məhlul 150 ml-ə qədər su ilə durulaşdırılır, qaynaya qədər qızdırılır və üzərinə qarışdırma-qarışdırma iv gələne qədər  $NH_3$  məhlulu tökülür. Çöküntü stəkanın dibinə toplandıqdan sonra onu «qırmızı zolaqlı» filtirlə filtirləyirlər. Çöküntü 3-4 dəfə dekantasiya yolu ilə qaynar 1%-li  $NH_4NO_3$  məhlulu ilə yuyulur, filtrə keçirilir, stəkanın divarlarında qalan çöküntü artıqları rezin sonluqlu çubuqla təmizlənir. Filtrdəki çöküntü qaynar 1%-li  $NH_4NO_3$

məhlulu ilə yuyulur, yuyulmanın tamlığını yoxlamaq üçün  $AgNO_3$ -ün 2 M  $HNO_3$ -lə turşulaşdırılmış məhlulundan istifadə edilir. Qıfı filtrlə birlikdə quruducu şkafa yerləşdirirlər, çöküntü qurudulur, filtrlə birlikdə sabit çəkiyə gətirilmiş putaya qoyulur. Filtr ehtiyatla kömürləşdirilir və çöküntü qızdırıcının güclü alovunda közərdilir. Közərdilmə (10-15 dəq.) sabit çəki alınana qədər davam etdirilir.

## İş 6

### Dəmir və alüminium birlikdə olduqda onların təyini

#### Reagentlər

2 M qatı nitrat turşusu,  $HNO_3$ , məhlulu,  $\rho=1,40$ .

Qatı xlorid turşusu,  $HCl$ ,  $\rho=1,17$ .

Ammonyak,  $NH_3$ , məhlulu 1:1.

1%-li gümüş nitrat,  $AgNO_3$ , məhlulu

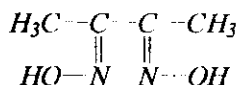
60%-li etanolda 0,1%-li metil qırmızı indikator məhlulu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tədqiq olunan məhlula (durulaşana qədər) 5 ml qatı  $HCl$  və 1-1,5 ml qatı  $HNO_3$  tökülür. Məhlul qum hamamında qızdırılır və 3-5 dəq. zəif qaynadılır, sonra məhlul 150-200 ml-ə kimi su ilə durulaşdırılır, qaynayana qədər qızdırılır, üzərinə bir neçə damcı metil qırmızı və qarışdır-aqarışdır-a büretdən ammonyak məhlulu (1:1) o vaxta qədər tökülür ki, rəng qırmızıdan sarıya dəyişsin (və ya zəif  $NH_3$  iyi gəlsin). Çöküntülü məhlul 1-2 dəq. qızdırılır, çöküntü dibdə tamamilə toplandıqda «qırmızı zolaqlı» filtrlə fitrlənir. Çöküntü 2-3 dəfə dekantasiya yolu ilə qaynar  $NH_4NO_3$  məhlulu ilə yuyulur. Stəkanda qalan çöküntü hissəcikləri təmizlənir və çöküntü filtdə yuyulur. Yuyulmanın tamlığı  $AgNO_3$ -ün 2 M  $HNO_3$ -lə turşulaşdırılmış məhlulu ilə yoxlanılır. Qıf çöküntü ilə birlikdə qurudulur və onlar sabit çəkiyə gətirilmiş putaya qoyulur,

filtr qızdırıcının zəif alovunda kömürləşdirilir, sonra çöküntü mufel peçində 1000-1050°C temperaturda közərdilir. Közərdilmə sabit çəkiyə gətirilənə qədər təkrar edilir.

## İş 7

### Nikelin poladda təyini



Dmetilqlioksim nikeli zəif ammoniyak məhlullarında al-qırmız rəngli, kristallik çöküntü şəklində çökdürməyə imkan verir. Çöküntü 120°C-də qurudulur. Qravimetrik forma  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  şəklindədir. Əgər tədqiq olunan məhlulda nikelin çökməsi zamanı hidrosidlər əmələ gətirən elementlər iştirak edərsə, onları əvvəlcədən depərdələmək lazımdır. Məsələn, *Fe(III)*-ü çaxır və ya limon turşusu ilə pərdələyirlər. Qravimetrik faktor  $F_{\text{Ni}}=0,2032$ .

### Reagentlər

2 M nitrat turşusu,  $\text{HNO}_3$ , məhlulu

Xlorid turşusu,  $\text{HCl}$ , məhlulu 1:1

Kristallik çaxır turşusu,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,

Dimetilqlioksimin ammoniyakda 1%-li məhlulu.

10%-li ammoniyak,  $\text{NH}_3$  məhlulu.

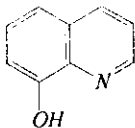
1%-li gümüş nitrat,  $\text{AgNO}_3$ , məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tərkibindəki nikelin miqdarından asılı olaraq 0,1-1 q polad çəkilib və 300 ml-lik stəkana qoyulur, üzərinə 30 ml su, 25 ml  $\text{HCl}$ , 5 ml  $\text{HNO}_3$  (1:1) tökülür, stəkan saat şüşəsi ilə örtülür və qum hamamına yerləşdirilir. Zəif qaynama şəraitində nümunə həll edilir və azot oksidləri kənarlaşdırılır. Əgər poladı həll etdikdən sonra

məhlulü bulanlıq qalarsa (silikat turşusu, karbon və s.), həll olmayan çöküntü «ağ zolaqlı» filtrlə filtrlənir, filtrat yığılır və həmçinin su ilə yuyulan yuyuntular da (həll olmayan çöküntü qaynar su ilə yuyulur) 400-500 ml-lik tutumu olan stəkana toplanır. Əgər məhlul poladı həll etdikdən sonra şəffaf olarsa, o tutumu 400-500 ml olan stəkana keçirilir. Şəffaf məhlul su ilə 200 ml-ə qədər durulaşdırılır, üzərinə 6-8 q çaxır turşusu (poladın çəkisindən asılı olaraq) tökülür və 60-70°C-yə kimi qızdırılır. Qızdırdıqdan sonra məhlula 35 ml dimetilqlioksim və qarışdırmaqla zəif iy əmələ gələnə qədər büretdən damcıdamcı  $NH_3$  məhlulu əlavə olunur. Stəkanın içindəkilər qaynayana qədər qızdırılır və 30-60 dəq. otaq temperaturunda saxlanılır. Sonra çöküntü təxminən sabit çəkiyə gətirilmiş şüşə filtrləyici putada filtrlənir. Stəkanda qalan çöküntü qalıqları isti su ilə yuyulub filtrlərin üzərinə tökülür. Çöküntü qaynar su ilə o vaxta qədər yuyulur ki, filtratda xlorid ionlarına reaksiya mənfi olsun (yoxlama gümüş nitratın 2 M nitrat turşusu ilə turşulaşdırılmış məhlulu ilə aparılır). Filtratda çökmənin tamlığını yoxlamaq üçün ora bir neçə damcı dimetilqlioksim tökülür. Çöküntülü puta quruducu şkafda 110-120°C-də sabit çəkiyə gələnə qədər qurudulur.

## İş 8

### Maqneziumun 8-oksixinolinlə təyini



8-oksixinolin pH 9,5-12,7-də maqneziumu sarı kristallik maqnezium-oksixinolinat  $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$  şəklində çökdürür. Bu birləşmə, əgər çöküntü 105°C-də qurudularsa, onda qravimetrik forma ola bilər. 130°C-də qurutduqda çöküntü suyunu itirir və qravimetrik forma  $Mg(C_9H_6NO)_2$

olur. Maqneziumu çökdürərkən məhlulda qələvi metallardan başqa bütün elementlər iştirak etməməlidir. Qravimetrik faktor  $F_{Mg}=0,0778$  ( $130^{\circ}S$ ).

### *Reagentlər*

Qatı xlorid turşusu,  $HCl$ ,  $\rho=1,17$ .

2 M sirkə turşusunda 5%-li 8-oksixinolin məhlulu.

Ammonyak,  $NH_3$ , məhlulu 1:1.

60%-li etanolda 0,1%-li fenolftalein indikatoru məhlulu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Maqnezium duzunun tədqiq olunan məhlulu su ilə 150 ml-ə durlaşdırılır, üzərinə 5 ml  $HCl$ , 5-7 damcı fenolftalein tökülür və  $80^{\circ}C$ -yə kimi qızdırılır, üzərinə 15 ml 8-oksixinolin məhlulu və büretdən qarışdırmaqla damcı-damcı  $NH_3$  məhlulu xüsusi iy əmələ gələnə qədər əlavə edilir (məhlul açıq qırmızı rəngə boyanır). Çöküntülü məhlul su hamamında 30-40 dəqiqə qızdırılır. Sonra çöküntü şüşə filtrləyici putada filtrlənir, çöküntü filtrat rəngəsizləşənə qədər qaynar su ilə yuyulur. Çöküntü puta ilə birlikdə quruducu şkafda  $130^{\circ}C$ -də sabit çəkiyə gətirilənə qədər qurudulur.

## İş 9

### Sinkin 8-oksixinolinlə təyini

8-oksixinolin sirkə(II) sirkə turşusu və qələvi məhlullarında (tartrat ionlarının iştirakınca) pH 4,5-13,5 intervalında sarı kristalilik çöküntü şəklində çökdürür. Sink oksixinolinat  $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot xH_2O$ ,  $100-105^{\circ}C$ -də qurudulduqda bu birləşmə tərkibində 1,5 mol su sax ayır,  $130-140^{\circ}C$ -də isə tamamilə suyunu itirərək qravimetrik formaya  $Zn(C_9H_6NO)_2$  çevrilir; qravimetrik faktor 0,1850-yə bərabərdir. Sink-oksixinolinat sirkə turşusu mühitində çökdürüldükdə qələvi və qələvi torpaq elementləri



kənarlaşdırılır; tərkibində tartrat-ionları olan qələvi məhlullarında sinkin çökdürülməsinə  $Al(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Sb(V)$ ,  $As(V)$ , həmçinin  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  və  $Mn(II)$ , əgər onların miqdarı 100 ml məhlulda 50 mq-dan artıq deyilsə mane olmur. Sinki maqneziumdan sirkə turşusu məhlullarda çökdürmə ilə ayırmaq olar. Mis tiomoçevina ilə yaxşı pərdələnir. Belə ki, sinkin 8-oksixinolinatının həll olması çox aşağı olduğu üçün bu reagentdən sinkin mikroqravimetrik təyində istifadə etmək olar. Sinkin təyində nəzəri hesablanmış qravimetrik faktor 0,1850 əvəzinə empirik qravimetrik faktordan 0,1861 istifadə etmək yaxşı nəticələr verir.

### *Reagentlər*

8-oksixinolinin, 3%-li etanol, aseton və ya sirkə turşusu məhlulu.

Kristallik natrium asetat,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ .

3%-li sirkə turşusu,  $CH_3COOH$ , məhlulu.

2 M natrium hidroksid,  $NaOH$ , məhlulu.

Kristallik çaxır turşusu,  $H_2C_4H_4O_6$ .

60%-li etanolda 0.1%-li fenolftalein indikatoru məhlulu

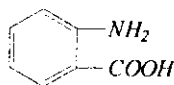
*Təyinatın yerinə yetirilməsi. Qələvi mühitdə.* Tərkibində 15-20 mq sink olan tədqiq olunan məhlula 45 q çaxır turşusu, 5-7 damcı fenolftalein məhlulu və qarışdırmaq şərti ilə məhlulun rəngi açıq qırmızı olana qədər büretdən damcı-damcı  $NaOH$  tökülür. 10-15 ml  $NaOH$  məhlulu töküldükdən sonra su ilə 100 ml-ə kimi durulaşdırılır və çökdürmə soyuqda 8-oksixinolinin asetonlu və ya etanollu məhlulu açıq sarı rəngə qədər tökülməsi ilə aparılır. Sinkin miqdarı 10 mq-a qədər olarsa, çöküntü bir neçə dəqiqədən sonra əmələ gəlir. Çöküntülü məhlul su hamamında 30-40 dəq. qızdırılır, alınan çöküntü filtrləyici dibi olan şüşə putada filtirlənir və qaynar su ilə rəngsiz filtrat alınana qədər yuyulur. Çöküntü puta ilə birlikdə quruducu şkafda 130-140°C temperaturda sabit

çəkiyə gətirilənə qədər qurudulur.

*Sirkə turşusu mühitində.* Tərkibində 15-20 mq sink olan neytral və ya zəif turş məhlulda 1-5 q natrium asetat və 5 ml sirkə turşusu tökülür. Məhlul 60°C-yə qədər qızdırılır, 8-oksixinolinin sirkə turşulu məhlulu tökülür və qaynayan su hamamında çöküntü kooqulyasiya olunana qədər saxlanılır. Çöküntü filtrləyici dibi olan şüşə putada filtrlənir, qaynar su ilə filtrat rəngsiz olana qədər yuyulur və quruducu şkafta 130-140°C-də sabit çəkiyə gətirilənə qədər qurudulur.

## İş 10

### Sinkin antranil turşusu ilə təyini



Antranil turşusu sinki neytral və zəif turşu məhlullarında (pH 4,5-7,0) ağ kristallik  $Zn(C_7H_6NO)_2 \cdot xH_2O$  tərkibli çöküntü şəklində çökdürür. 110°C-də sabit çəkiyə gələnə qədər qurudulduqda çöküntünün tərkibi  $Zn(C_7H_6NO)_2$  olur, bu formanın qravimetrik faktoru isə sinkə görə hesablandıqda 0,1937-ə bərabər olur. Əgər çökdürmə qaynar məhlulda aparılırsa, onda empirik hesablanmış faktordan 0,1924 istifadə etmək əlverişlidir. Həllolma hasili  $5,9 \cdot 10^{-10}$ -a bərabərdir. Qələvi və qələvi-torpaq metalları istisna olmaqla, yerdə qalan bütün kationlar, həmçinin ammonium ionları sokin təyininə mane olur.

### Reagentlər

3%-li antranil turşusu məhlulu. 3 q antranil turşusu çini həvəngdəstdə yaxşıca xırdalanır, sonra 22 ml 1 M NaOH məhlulunda həll edilir (məhlul lakmusa görə zəif turş olmalıdır). Alınan məhlul filtrlənir və 100

ml-ə kimi su ilə durulaşdırılır. Çöküntünü yumaq üçün 0,15%-li məhlul hazırlanır; 5 ml başlanğıc məhlul su ilə 100 ml-ə kimi durulaşdırılır.  
3%-li sirkə turşusu,  $CH_3COOH$ , məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tərkibində 10-100 mq sink olan analiz olunan məhlul su ilə 100-150 ml-ə kimi durulaşdırılır, üzərinə 1-2 ml sirkə turşusu (pH~5) əlavə edilir, qaynayana qədər qızdırılır və üzərinə antranil turşusunun 3%-li məhlulu damcı-damcı tökülür. Məhlul çöküntü ilə birlikdə 15-20 dəq. saxlanılır. Çöküntülü məhlul otaq temperaturuna qədər soyudulur və filtrləyici dibi olan şüşə putadan filtrlənir. Çöküntü 0,15%-li antranil turşusu ilə yuyulur, sonra bir daha su ilə və 7-10 ml etanolla yuyulur, 100-110°C-də sabit çəkiyə gələnə qədər qurudulur. Sink az olduqda sink antronilat çöküntüsü reagent töküləndən 15-20 dəq. sonra əmələ gəlir.

## İş 11

### **Kristal barium xloriddə ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) 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. Rütubətiyin təyini-hiqroskopik suyun miqdarının təyini.

Kristallaşma suyu saxlayan maddələr kristallhidratlar adlanır. Bir sıra kristallhidratlar quru havada saxlanıldıqda kristallaşma suyunun bir hissəsini itirə bilər. Digər kristallhidratlar isə nəmli havadan rütubəti udur. Kristallhidratların öz tərkiblərini dəyişməməsi üçün onları kipləşdirilmiş tıxaclı bankalarda saxlayırlar.

Kristallhidratda kristallaşma suyunun təyini üçün əvvəlcə bilmək lazımdır ki, bu maddə hansı temperaturda öz

kristallaşma suyunu itirir. Məsələn,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ -da kristallaşma suyunun miqdarı 120-125°C-də təyin edilir.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 1. Büks yaxşı yuyulur, qurudulur və 30-40 dəq. müddətində 120-125°C-də quruducu şkafta saxlanılır. İsti büks eksikatora soyudulur.

Büks qapaqla birlikdə analitik tərəzidə çəkilir. Birinci çəkilmədən sonra büks yenidən həmin temperaturda 20-30 dəq. quruducu şkafta 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 şkafta saxlanılır.

Bu vaxt şkafta 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. Kistallaşma suyunun kütləsi

$$27,0141 - 26,6161 = 0,3980 \text{ q.}$$

Kristallaşma suyunun miqdarını faizlə hesablamaq üçün tənəsüb qururlar:

$$\begin{array}{rcl} 2,6903 \text{ nümunə} & - & 0,3980 \text{ q } H_2O \text{ saxlayır.} \\ 100 \text{ q} & & x \text{ q} \end{array}$$

$$x = \frac{0,3980 \cdot 100}{2,6903} = 14,79\%_{su}$$

Alınmış nəticəni kimyəvi formula əsasən hesablanmış kristallaşma suyunun miqdarı ilə müqayisə edirik:

$$\begin{array}{rcl} 244,28 \text{ q } BaCl_2 \cdot 2H_2O & - & 36,03 \text{ q } H_2O \\ 100 \text{ q } BaCl_2 \cdot 2H_2O & - & x \text{ q } H_2O \end{array}$$

$$x = \frac{36,03 \cdot 100}{244,28} = 14,75\%$$

Nəticələrə əsasən təyinatın səhvini hesablamaq olar:

$$14,79 - 14,75 = 0,04\%$$

Nisbi səhv belə olacaqdır:

$$\begin{array}{rcl} 14,75 & - & 0,04 \\ 100 & - & x \end{array}$$

$$x = \frac{0,04 \cdot 100}{14,75} = 0,27$$

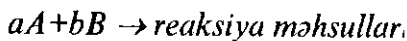
## Fəsil 3

# TİTRİMETRİK METODLAR

## 3.1 GİRİŞ

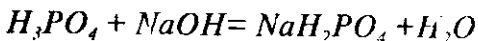
Titrimetrik analizdə maddənin miqdarı, öz aralarında reaksiyaya daxil olan iki maddə məhlulunun həcmninin dəqiq ölçülməsi ilə təyin edilir. Reagent təyin olunan maddəyə ekvivalent miqdarda götürülür. Titrimetrik analiz metodlarını təsnif etmək olar, məsələn, maddənin təyin olunmasına əsaslanan, kimyəvi reaksiyaların xarakterinə görə bu reaksiyalar müxtəlif tiplərə—ion birləşmələrlə reaksiya və oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına bölünür. Bunlara uyğun olaraq titrimetrik təyinat aşağıdakı əsas metodlara ayrılır: turşu-əsas titrləmə metodu, kompleksometrik və oksidləşmə-reduksiya titrləmə metodları.

Maddələr öz aralarında ekvivalent miqdarda ( $n_1=n_2$ ) reaksiyaya daxil olurlar. Ekvivalent - turşu-əsas reaksiyalarında bir hidrogen ionu əvəz edən, ayıran, birləşdirən və ya oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında bir elektrona ekvivalent olan şərti və ya real miqdardır. Əgər təyin olunan A maddəsi B titrantla bu tənlik üzrə reaksiyaya daxil olursa,



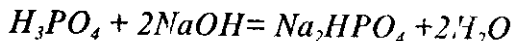
bu tənlikdən görmək olar ki, bir A hissəciyi B maddəsinin  $b/a$  hissəciyinə ekvivalentdir.  $b/a$  nisbəti ekvivalentlik faktoru adlanıb,  $f_{ekv}$  ilə işarə olunur.

Məsələn,



turşu-əsas reaksiyası üçün

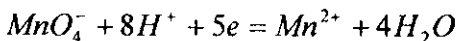
$$f_{ekv}(H_3PO_4) = 1,$$



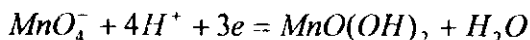
reaksiyası üçün isə

$$f_{ekv}(H_3PO_4) = 1/2.$$

Oksidləşmə-reduksiya yarımreaksiyasında



$$f_{ekv}(KMnO_4) = 1/5,$$



yarımreaksiyasında isə

$$f_{ekv}(KMnO_4) = 1/3.$$

Maddənin molyar ekvivalent kütləsi, bu maddənin bir mol ekvivalentinin kütləsi adlanır və maddənin molyar kütləsinin ekvivalentlik faktoruna vurma hasilinə bərabərdir. Belə ki, reaksiyada iştirak edən maddənin ekvivalentlərinin sayı  $n=cV \times 10^{-3}$ -ə bərabərdir ( $c$ -molyar ekvivalent qatılığı,  $V$ -həcm). İki stexiometrik qarşılıqlı təsirdə olan maddələr üçün aşağıdakı bərabərlik doğrudur:

$$c_1V_1 = c_2V_2$$

Əgər bir maddənin molyar qatılığı məlumdursa, onda reaksiyaya daxil olan maddələrin həcmi ölçməklə ikinci maddənin məlum olmayan qatılığını hesablamaq olar.

Molyar qatılıq  $c$ - həll olan maddənin mollarının sayının həcmə olan nisbətidir. Məsələn,  $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$  və ya  $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1 \text{ M}$ ; bu göstərir ki, 1 l məhlul  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,1$   $1/2 H_2SO_4$  şərti hissəciyi saxlayır və ya 1 l-də 4,9 q  $H_2SO_4$  həll olunub.

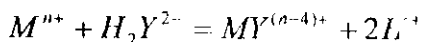
Məsələn,  $Ba(OH)_2$  məhlulu 0,1280 M  $HCl$  məhlulu ilə standartlaşdırılmışdır. 46,25 ml turşu məhlulunu titrləmək üçün 31,76 ml əsas məhlulu lazım olmuşdur. Onda,

$$c(1/2 Ba(OH)_2) = (46,25 \cdot 0,1280) / 31,76 = 0,1864 \text{ M}$$

və

$$m = cMf_{ekv} = 0,1864 \cdot 171,34 \cdot 1/2 = 15,97 \text{ q/l}$$

Maddələr üçün kompleksmələgəlmə reaksiyalarında molyar ekvivalent kütlə anlayışını təyin etmək çox çətindir. Məsələn, kompleksometriyada kationun yükündən asılı olmayaraq aşağıdakı tənlik üzrə reaksiya gedir:



### *Titrimetrik analizdə istifadə olunan məhlullar*

Titrimetrik analizdə məlum qatılıqlı reagent məhlulları tətbiq edilir. Bu məhlullar standartlar (və ya titrlənmişlər) adlanır.

Birinci və ikinci növ standart məhlullar fərqləndirilir. Birinci növ standart məhlullar reagentin dəqiq çəkisinin həll edilməsindən və təyin olunmuş həcmə kimi məhlulun durulaşmasından alınır, yəni, məhlul məlumi dəqiq qatılıqda hazırlanır. Belə məhlulları hazırlamaq üçün aşağıdakı tələbatları ödəyən standart maddələrdən istifadə oluna bilər: 1) kimyəvi təmiz olmalıdırlar; 2) kimyəvi formula tam cavab verməlidirlər; 3) həm bərk halda, həm də məhlulda davamlı olmalıdırlar.

#### **Birinci növ standart məhlulların hazırlanması qaydası.**

Birinci növ standart məhlullar ölçü kolbalarında hazırlanır. Kolba dəqiq yuyulur və distillə suyu ilə yaxalanır. Kolbanın daxili səthində maye damcıları olmamalıdır, maye kolbanın divarını bərabər təbəqədə islada bilər. Kolbanın boğazına quru təmiz qıf yerləşdirilir. Quru büks (və ya çəki stəkani) analitik tərəzidə çəkilir, texniki tərəziyə keçirilir və standart maddənin hesablanmış miqdarı çəkilir. Götürülmüş çəkinin dəqiq hesablanmış çəkiyə cavab verməsi üçün maddə əlavə etmək lazım deyil, onun başlanğıc qiymətini bilmək vacibdir ki, asanlıqla alınmış məhlulun qatılığını təyin etmək olsun. Məsələn, 1 / 0,1000 M natrium karbonat məhlulu hazırlayan



zaman onun hesablanmış miqdarı 0,5299 q əvəzinə 0,5400 q çəkilməmişdir. Alınmış məhlulun molyar qatılığını (M) nisbətdən asan tapmaq olar:

$$\begin{array}{r} 0,1000 - 0,5299 \\ M - 0,5400 \\ M = \frac{0,5400 \cdot 0,1000}{0,5299} = 0,1020 \end{array}$$

Çəkilmiş maddə ehtiyatla qıfdan kolbaya keçirilir, bir neçə dəfə büksün divarı və qıf yuyulur. Başqa üsuldən də istifadə etmək olar. Kolbaya su əlavə olunur (kolbanın 2/3 həcmi qədər) və maddə tamamilə həll edilir. Bütün maddə məhlulə keçdikdən sonra su ilə məhlulun həcmi cizgiyə çatdırılır. Bundan sonra kolba tıxacla bağlanılır və bir neçə dəfə çevirməklə və çalxalamaqla məhlul qarışdırılır (tıxaclə şəhadət barmaqla tutulmalıdır).

**İkinci növ standart məhlullar** (və ya titri müəyyən edilmiş məhlullar) titrimetriyada tətbiq olunan maddələrin həll edilməsindən hazırlanır. Bu məhlulları hazırlayan zaman maddənin dəqiq çəkisini götürmək lazım deyil, belə ki, dəqiq çəki götürən zaman məlum qatılıqlı məhlul almaq olmur. Məsələn, qələvilər həmişə qeyri-məlum miqdarda su və karbonat saxlayır. Buna görə də ikinci növ standart məhlulları hazırlayan zaman maddə texniki tərzədə çəkilir, həll edilir və məhlul təyin olunan həcmə qədər durulaşdırılır. İkinci növ standart məhlulların dəqiq qatılığı uyğun birinci növ standart məhlulun köməyi ilə titrləməklə müəyyən olunur.

İkinci növ standart məhlulun qatılığının birinci növ standart məhlullə titrlənməsi ilə müəyyən edilməsi məhlulun standartlaşdırılması adlanır. Standartlaşdırma bürətdən bir məhlulun digərinə əlavə edilməsidir. Bürətdən məhlulun əlavə edilməsi uyğun indikatorun rənginin dəyişməsinə qədər aparılır.

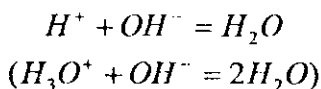
Bu və ya digər maddənin təyini və məhlulların standartlaşdırılması zamanı titrləmə 3 dəfədən az olmayaraq aparılır. Titrləmələr arasında fərq 0,10 ml-dən böyük

olmamalıdır. Nəzərə almaq lazımdır ki, işdən əvvəl büret və pipet ona doldurulan məhlulla yaxalanır.

## Təcrübi iş

### 3.2. SULU MƏHLULDA TURŞU-ƏSAS TİTRLƏMƏSİ

Turşu-əsas titrləməsi metodu aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır.

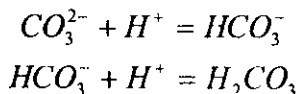


Bu metodun köməyiylə turşular, əsaslar, bir sıra duzlar, üzvü birləşmələrdə azot, kükürd və s. təyin edilir.

#### İş 1

#### Natrium karbonatla xlorid turşusunun standartlaşdırılması

$CO_3^{2-}$  ionu əsasi xassəlidir və ardıcıl olaraq proton birləşdirə bilər:



Məhlulda ya  $HCO_3^-$  ( $NaHCO_3$ ), ya da  $H_2CO_3$  əmələ gələnə kimi turşu ilə titrləmək olar. Birinci halda natrium-karbonatın yarısı, ikinci halda isə hamısı titrlənir. Əgər  $NaHCO_3$ -a qədər titrlənsə (bu məhlulun pH-ı 8,34-ə bərabərdir, buna görə də titrləmə fenolftalein iştirakında aparılır) tədqiq olunan məhlulda  $Na_2CO_3$ -in miqdarını hesablamaq üçün titrləməyə

sərf olunan xlorid turşusunun millilitrlərinin sayını iki dəfə artırmaq lazımdır. Əgər  $H_2CO_3$ -a qədər (məhlulun pH-ı 4,25-ə bərabərdir) titrlənsə, indikator kimi metil narıncısı tətbiq edilir və bütün natrium karbonat titrlənir.

### *Reagentlər*

0,1 M xlorid turşusu,  $HCl$ , məhlulu

0,1 M standart natrium karbonat,  $Na_2CO_3$ , məhlulu

Metil narıncısı indikatorunun 0,1%-li sulu məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büretə  $HCl$  məhlulu doldurulur. Pipet ilə 10,00 ml standart natrium karbonat məhlulu götürülür, titrləmək üçün tutumu 100 ml olan konusvari kolbaya keçirilir, 1 damcı metil narıncısı, 20 ml distillə suyu əlavə edilir və məhlulun rəngi sarıdan narıncıya dəyişənə kimi xlorid turşusu ilə titrlənir.

Metil narıncısı ilə titrləmə zamanı «kor» təcrübədən istifadə etmək əlverişlidir. «Kor» təcrübə aparmaq üçün titrləmə üçün tutumu 100 ml olan konusvari kolbaya ölçü silindri ilə 40 ml distillə suyu, bir damcı metil narıncısı və narıncı rəng müşahidə olunana kimi 1-2 damcı 0,1 M turşu məhlulu daxil edilir.

## **İş 2**

### **Xlorid turşusu ilə natrium hidroksid məhlulunun standartlaşdırılması**

Titrləmə əyrisində böyük pH intervalı və ekvivalent nöqtəsi pH-7-yə uyğun gələn güclü turşuları güclü əsaslarla pT kəmiyyətinin qiyməti  $pH < 7$  və  $pH > 7$  intervalında olan indikatorlar iştirakında titrləmək olar.

### *Reagentlər*

0,1000 M standart xlorid turşusu məhlulu.

0,1 M natrium hidrokسيد məhlulu.

İndikatorlar: metil narıncısının 0,1%-li sulu məhlulu, 60%-li etanolda 0,1 %-li fenofalein məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi. 1. Metil narıncısı ilə titrləmə.*

Natrium hidrokسيد məhlulu ilə yuyulmuş və yaxalanmış büretə natrium-hidrokسيد məhlulu doldurulur və büretə natron əhəngli tıxacla bağlanılır. Pipet HCl məhlulu ilə yaxalanır, pipet ilə bu məhluldan 10,00 ml götürülür, titrləmə üçün tutumu 100 ml olan konusvari kolbaya keçirilir, ölçü silindri ilə 20 ml distillə suyu, 1 damcı metil narıncısı əlavə edilir və məhlulun rəngi qırmızıdan narıncıya ondan isə təmiz sarıya dəyişənə kimi natrium-hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir. Titrləmə 3 dəfədən az aparılmamalıdır. Üç titrləmənin nəticələri bir-birindən 0,10 ml-dən çox fərqlənməməlidir.

*2. Fenofaleinlə titrləmə.* Titrləmə üçün olan kolbaya pipet ilə 10,00 ml standart HCl məhlulu, 2-3 damcı fenofalein yerləşdirilir və 30 san. ərzində davamlı olan açıq-qırmızı rəngə kimi natrium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir. Titrləmə tez aparılmalıdır və məhlul  $CO_2$  udmaması üçün intensiv qarışdırılmamalıdır.

### İş 3

#### **Karbonat və hidrokarbonat ionları və ya karbonat ionları və qələvi bir yerdə olduqda onların təyin**

Karbonat ionu ikiasanlı əsas kimidir və əsaslıq sabitləri  $K_{b,1}=2,1 \cdot 10^{-4}$  və  $K_{b,2}=2,2 \cdot 10^{-8}$ -ə bərabərdir.  $K_{b,1}:K_{b,2}=10^4$ -dür, onda karbonat ionlarının turşu ilə titrləmə əyrisində bir-birindən fərqli iki titrləmə sıçrayışı müşahidə olunur: birinci ekvivalent nöqtəsində (pH 8,34) karbonat ionları hidrokarbonat ionlarına keçir; ikinci ekvivalent nöqtəsində (pH 4,25) hidrokarbonat ionu karbonat turşusuna keçir.

Əgər  $CO_3^{2-}$  və  $HCO_3^-$  ionlarının qarışığı fenoftalein ( $pT=9,0$ ) iştirakında  $HCl$  məhlulu ilə rəngsizləşənə ( $V_1$ ) kimi titrlənsə,  $CO_3^{2-}$  ionu  $HCO_3^-$  ionuna [ $f_{ekv}(CO_3^{2-})=1$ ] kimi titrlənmiş olar. Onda,

$$c(HCO_3^-) = \frac{c_{HCl} V_1}{V_{qar}}$$

Fenolftaleinlə titrlənmiş məhlula metil narıncısı ( $pT=4,0$ ) əlavə edilir və turşu ilə titrləmə ( $V_2$ ) məhlulun rənginin sarıdan narıncıya dəyişməsinə qədər davam etdirilir. Bu zaman əvvəldən qarışıqda iştirak edən və  $CO_3^{2-}$  ionundan əmələ gələn bütün  $HCO_3^-$  ionları titrlənir. Onda,

$$c(HCO_3^-) = \frac{c_{HCl} (V_2 - V_1)}{V_{qar}}$$

Fenoftalein ( $V_1$ ) və metil narıncısı ( $V_3$ ) indikatorlarından istifadə etməklə ayrıca alikvotu titrləmək olar. Onda,

$$c(HCO_3^-) = \frac{c_{HCl} (V_3 - 2V_1)}{V_{qar}}$$

Analoji olaraq  $NaOH$  və  $Na_2CO_3$  qarışığını titrləmək olar. Fenolftaleinlə ( $V_1$ ) isə  $NaHCO_3$ -ü karbonat turşusuna kimi titrləmək olar. Onda  $Na_2CO_3$ -in titrlənməsinə sərf edilən  $HCl$  məhlulunun həcmi  $2V_2$ ,  $NaOH$ -in titrlənməsinə sərf olunan turşunun həcmi isə  $V_1 - V_2$  olar.

### Reagentlər

0,1000 M standart xlorid turşusu məhlulu.

İndikatorlar: metil narıncısının 0,1 %-li sulu məhlulu;

60%-li etanolda 0,1%-li fenolftalein məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 1. *Karbonat ionlarının təyini.* Tutumu 50 ml olan ölçü kolbasında  $CO_3^{2-}$  və  $HCO_3^-$  qarışığı məhlulu cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Tutumu 200-250 ml olan konusvari kolbaya pipet ilə 10,00 ml məhlul, 20 ml su, 5 damcı fenolftalein əlavə edilir və məhlul rəngsizləşənə kimi  $HCl$  məhlulu ilə büretdər titrlənir.  $HCl$ -un həcmi ( $V_1$ ) ölçülür.

2. *Hidrokarbonat ionlarının təyini.* Fenolftaleinlə titrlənmiş məhlula 2 damcı metil narıncısı daxil edilir və rəngin sarıdan narıncıya dəyişməsinə kimi  $HCl$  məhlulu ilə titrlənir.  $HCl$ -un həcmi ( $V_2$ ) ölçülür.

İonların miqdarı ( $q$ ) aşağıdakı formullardan hesablanır.

$$m(CO_3^{2-}) = \frac{c(CO_3^{2-})60,0 \cdot V}{1000}; \quad m(HCO_3^-) = \frac{c(HCO_3^-)61,0 \cdot V}{1000}$$

burada, 60,0 və 61,0 - uyğun olaraq  $CO_3^{2-}$  və  $HCO_3^-$  ionlarının molyar ekvivalent kütləsi;  $V$ - məhlul analiz olunan ölçü kolbasının həcmidir.

## İş 4

### Fosfat turşusunun təyini

Fosfat turşusu üçəsəli turşudur.  $K_{a,1}; K_{a,2}$  və  $K_{a,2}; K_{a,3}$  nisbətləri  $10^4$ -dən böyükdür, buna görə də üç hidrogen ionundan hər birini nəzəri olaraq titrləmək olar: ancaq  $K_3$  çox kiçikdir, praktiki olaraq ancaq birinci iki hidrogen ionunu titrləmək olar, yəni  $H_3PO_4$  və  $H_2PO_4^-$  ionuna uyğun gələn indikatorlar metil narıncısı və timolftaleindir.

#### *Reagentlər*

0,1000 M standart natrium-hidroksid məhlulu.

0,033 M natrium dihidrofosfat məhlulu.

İndikatorlar: metil narıncısının 0,1 %-li sulu məhlulu;  
timolftaleinin 90%-li etanolda 0,1%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büretə standart natrium hidroksid məhlulu əlavə olunur və büret natron əhəngli tıxacla bağlanılır.  $H_3PO_4$ -nu  $H_2PO_4^-$  ionuna kimi titrləmək üçün pipetlə fosfat turşusunun analiz olunan məhlulundan 10,00 ml götürülür, silindrlə 10 ml distillə suyu, 1 damcı metil narıncısı əlavə edilir və məhlulun rəngi açıq-qırmızıdan təmiz sarıya dəyişənə kimi natrium hidroksid məhlulu ilə titrlənir. «Kor» təcrübədə 0,033 M  $NaH_2PO_4$  məhlulu tətbiq edilir. «Kor» təcrübə hazırlamaq üçün konusvari kolbaya ölçü silindri ilə 30 ml  $NaH_2PO_4$  məhlulu və 1 damcı metil narıncısı əlavə olunur.

$H_3PO_4$  turşusunu  $H_2PO_4^-$  ionuna kimi titrləmək üçün pipetlə 10,00 ml analiz olunan fosfat turşusu məhlulu götürülür, 10 damcı timolftalein əlavə olunur və zəif-mavi rəng əmələ gələnə kimi natrium hidroksid məhlulu ilə titrlənir.

Hesablama aşağıdakı formula görə aparılır:

$$m(H_3PO_4) = (V_1cV_2M)/(V_3 \cdot 1000)$$

burada,  $V_1$ -titrləməyə sərf olunan natrium hidroksid məhlulunun həcmi;  $c$ -natrium hidroksid məhlulunun qatılığı;  $V_2$ -fosfat turşulu ölçü kolbasının həcmi;  $M$ - fosfat turşusunun molyar ekvivalent kütləsi;  $V_3$  - pipetin həcmi;  $m$ - $H_3PO_4$ -ün miqdarı (q). Metil narıncısı və timolftalein iştirakında titrləmə zamanı fosfat turşusunun molyar ekvivalent kütləsi uyğun olaraq 98,0 və 49,0-a bərabərdir.

## İş 5

### İki indikatorla xlorid və borat turşusu bir yerdə olduqda onların təyini

Güclü və zəif turşular qarışığının titrlənməsi zaman iki hala rast gəlinir: 1) zəif turşunun turşuluq sabiti çox kiçikdir

(<10<sup>-7</sup>); 2) zəif turşunun turşuluq sabiti 10<sup>-5</sup>-ə yaxındır. Axırncı halda zəif turşunun ionlaşması ekvivalent nöqtəsinə çatmamışdan əvvəl başlayır. Sulu məhlulda belə turşuları ayrı-ayrılıqda titrləmək mümkün deyil. Əksinə, nə vaxt ki, güclü və  $K_a$  təqribən 10<sup>-7</sup> olan zəif turşu qarışığı titrlənir, onda titrləmənin başlanğıcına qədər hidrogen ionlarının qatılığı praktiki olaraq güclü turşunun qatılığına bərabər olacaq, belə ki, onun iştirakında zəif turşunun ionlaşması praktiki olaraq tam aradan qalxır. Buna görə də əvvəlcə praktiki olaraq bütün güclü turşu titrlənir, sonra isə zəif turşu titrlənir. Borat turşusu çox zəif turşudur ( $K_a=6,4 \cdot 10^{-10}$ ), onu bilavasitə titrləmək olmaz. Əgər məhlula bir sıra üzvü maddələr (mannit, qliserin və s.) əlavə edilsə, onlar borat turşusu ilə daha güclü kompleks turşular əmələ gətirir ki, fenolftalein iştirakında titrləmək olar.

### *Reagentlər*

0,1000 M standart natrium hidroksid məhlulu.

Qliserin (əvvəlcədən fenolftaleinlə neytrallaşdırılmış)

İndikatorlar: metil narıncısının 0,1%-li sulu məhlulu, 90%-li etanolda 0,1%-li fenolftalein məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büretə standart natrium hidroksid məhlulu doldurulur və natron əhəngli tıxacla bağlanılır. Xlorid və borat turşuları saxlayan məhlul tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir, su ilə cizgiyə qədər duruluşaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Sonra bu məhluldan 10,00 ml pipetlə götürülür, tutumu 100 ml olan konusvari kolbaya keçirilir, 1 damcı metil narıncısı məhlulu əlavə olunur və məhlulun rəngi qırmızıdan-sarıya dəyişənə kimi natrium hidroksid məhlulu ilə titrlənir. Xlorid turşusunun titrlənməsinə sərf olunan natrium-hidroksid məhlulunun həcmi qeyd olunur. Sonra titrlənən məhlula 10 ml qliserin əlavə olunur, yaxşı qarışdırılır, 6-7 damcı fenolftalein məhlulu əlavə edilir və rəngin sarıdan narıncı-qırmızıya dəyişməsinə kimi natrium hidroksid məhlulu ilə titrləmə davam etdirilir.

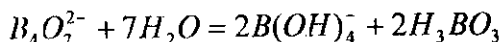


Yenidən 5 ml qliserin əlavə olunur, əgər narıncı-qırmızı rənglənmə itərsə, narıncı-qırmızı rənglənmə müşahidə olunana kimi natrium hidroksid məhlulu ilə titrləmə davam etdirilir. Fenolftalein iştirakında titrləməyə sərf olunan natrium hidroksid məhlulunun həcmi, verilmiş alikvot hissədə borat turşusunun miqdarına uyğundur.

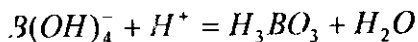
## İş 6

### Natrium tetraboratın (bura) təyini

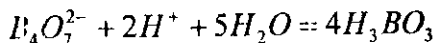
Natrium tetraboratın  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  suda həll edilməsi zamanı reaksiya baş verir:



yəni, natrium tetraboratın durulaşdırılmış məhluluna güclü əsasla yarısı titrlənmiş (turşu məhlulu və onun qoşulmuş əsasıdan, bufer məhlul) borat turşusu məhlulu ( $K=6,4 \cdot 10^{-10}$ ) kimi baxmaq olar. Natrium tetraborat məhluluna turşu əlavə edən zaman protolitik reaksiya gedir.



və tarazlıq turşunun əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlir. Tetraboratın turşu ilə ümumi titrlənməsini aşağıdakı tənliklə vermək olar:



Ekvivalent nöqtəsində məhlulun pH-ı borat turşusunun iştirakı ilə təyin edilir.

### Reagentlər

0,1000 M standart xlorid turşusu məhlulu.

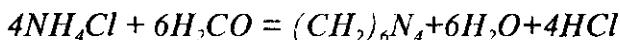
**İndikator:** metil narıncısının suda 0,1%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büretə *HCl* turşusunun standart məhlulu doldurulur. Pipetlə 10,00 ml natrium tetraborat məhlulu götürülür və tutumu 100 ml olan konusvarı titrləmə kolbasına keçirilir. 20 ml distillə suyu, 1 damcı metil narıncısı əlavə edilir və rəngin sarıdan narıncıya dəyişməsinə kimi turşu ilə titrlənir. «Kor» təcrübə hazırlamaq üçün tutumu 100 ml olan konusvarı kolbaya 40 ml distillə suyu, 1 damcı metil narıncısı və indikator rəngini dəyişənə kimi 1-2 damcı 0,1 M xlorid turşusu məhlulu əlavə edilir.

## İş 7

### Formaldehid metodu ilə ammonium duzlarının təyini

Ammonium duzlarının ən dəqiq təyini metodlarından biri formaldehid metodudur. O, aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



Reaksiya nəticəsində əmələ gələn turşu fenolftalein iştirakında natrium hidroksid məhlulu ilə titrlənir. Ekvivalent nöqtəsi  $pH > 7$ -də olduğundan bu indikatoru tətbiq etmək əlverişlidir. Belə ki, yuxarıda göstərilən reaksiya nəticəsində zəif əsas-heksametilentetraamin (urotropin) əmələ gəlir. Bundan başqa formaldehid həmişə qarışqa turşusu ilə çirkələnmiş olur və natrium hidroksidlə titrləmə zamanı natrium formiat əmələ gətirməklə, qələvi reaksiyaya malik olur.

#### *Reagentlər*

0,1000 M standart natrium hidroksid məhlulu.

20%-li formaldehid məhlulu.

İndikator: 90%-li etanolda 0,1%-li fenolftalein məhlulu.

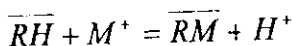
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Pipetlə 10,00 ml analiz olunan məhlul götürülür, tutumu 100 ml olan konusvari kolbaya keçirilir, sonra büretdən 5,00 ml formaldehid məhlulu əlavə olunur və 1-2 dəq saxlanılır, 2-3 damcı fenolftalein əlavə olunur və 30 san. ərzində davamlı olan açıq-qırmızı rəng müşahidə olunana kimi natrium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir.

**Qeyd.** Titrlemənin nəticələrinə görə formaldehidə qarışqa turşusunun miqdarını aydınlaşdırmaq lazımdır. Bunun üçün titrləmə kolbasına büretdən 10,00 ml formaldehid məhlulu daxil edilir, 2-3 damcı fenolftalein əlavə olunur və alınmış məhlul natrium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir. Titrleməyə sərf olunan natrium hidrokسيدin həcmi 2-yə vurulur və tədqiq olunan məhlulun titrlənməsinə sərf olunan həcmdən çıxılır.

## İş 8

### **İon dəyişmə tətbiq etməklə natrium və ammonium xloridlərin birlikdə təyini**

Metodun mahiyyəti odur ki, kationdəyişdiricidən keçirilmiş məhlul hissəsində ümumi duzun qatılığı təyin edilir. Bu zaman məhlulun kationları ilə güclü turşu xassəli kationdəyişdiricinin hidrogen ionları arasında dəyişmə baş verir:



Götürülmüş duzlara ekvivalent miqdarda ayrılmış turşu fenolftalein və ya metil narıncısı iştirakında natrium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir. Məhlulun digər hissəsində ammonium duzu formaldehid üsulu ilə təyin olunur (bax yuxarı). Götürülmüş ammonium duzuna ekvivalent miqdarda əmələ gəlmiş turşu fenolftalein iştirakında natrium hidrokسيد

məhlulu ilə titrlənir. Natrium xloridin miqdarı kation dəyişdirici kolonkadan keçirildikdən sonra ayrılan turşunun titrlənməsi ilə (metodika «a») ammonium duzunun titrlənməsi (metodika «b») nəticələri arasında olan fərqlə müəyyən olunur.

### *Reagentlər*

0,1000 M standart natrium hidroksid məhlulu  
20%-li formaldehid məhlulu.

İndikatorlar: universal indikator hopdurulmuş filtr kağıdı, 90%-li etanolda 0,1%-li fenolftalein məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* a) H-formalı kationdəyişdirici kolonkaya (kationdəyişdirici sütunun hündürlüyü 20-25 sm olmalıdır) yerləşdirilir, kolonka distillə suyu ilə universal indikatora görə pH 5-ə qədər yuyulur. Bundan sonra kolonkada suyun səviyyəsi kationdəyişdiricinin yuxarı səviyyəsinə kimi buraxılır. Pipetlə 10,00 ml tədqiq olunan məhlul götürülür, kolonkaya daxil edilir və 1,5-2 ml/dəq aşağı sürətlə məhlul kolonkadan keçirilir. Kolonkadan çıxan məhlul tutumu 100 ml titrləmə kolbasına yığılır. Sonra kolonkaya 2-3 ml su əlavə olunur (hər dəfə suyun səviyyəsi kationdəyişdiricinin səviyyəsinə çatdırılır), kolonkadan həmin sürətlə keçirilir (cəmi 20-25 ml) və məhlul həmin kolbaya yığılır. Axırınıcı hissədə universal indikatorla pH yoxlanılır. Məhlulun pH-ı ~5 olmalıdır. Əgər o azdırsa, onda kolonkanın su ilə yuyulması davam etdirilir. Alınmış məhlula 2-3 damcı fenolftalein əlavə olunur və 30 s. ərzində davamlı olan açıq-qırmızı rəngə kimi natrium hidroksid məhlulu ilə titrlənir. Təyinat 2-3 dəfə aparılır.

b) Tutumu 100 rıl olan titrləmə kolbasına pipetlə 10 ml analiz olunan məhlul, büretdən 5,00 ml formaldehid məhlulu daxil edilir, 1-2 dəq saxlanılır, 2-3 damcı fenolftalein əlavə olunur və 30 s ərzində davamlı olan açıq-qırmızı rəngin

müşahidə olunmasına qədər natrium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir. Titrlemə 3 dəfə aparılır.

Duzların miqdarı (q) aşağıdakı formullardan hesablanır:

$$m = (NH_4Cl) = (V_1 V_k c M_1) / (V_2 1000);$$

$$m(NaCl) = (V_3 - V_1) V_k c M_2 / (V_2 1000)$$

burada,  $V_1$ -«b» metodikası ilə titrlənməyə sərf olunan natrium hidrokسيدin həcmi;  $V_k$ -kolbanın həcmi;  $c$ - natrium hidrokسيد məhlulunun qatılığı;  $V_2$ -pipetin həcmi;  $M_1$ - $NH_4Cl$ -in molyar kütləsi;  $V_3$ -«a» metodikası ilə titrlənməyə sərf olunan  $NaOH$  -in həcmi;  $M_2$ - $NaCl$  -in molyar kütləsi.

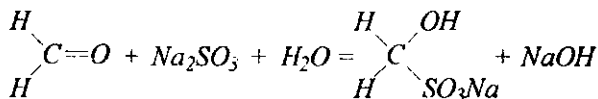
## İş 9

### Məhlulda formaldehidin təyini

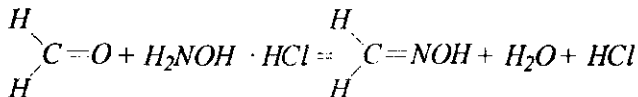
Formaldehidin təyini üçün iki variant verilmişdir:

1) natrium sulfidlə qarşılıqlı təsiri zamanı formaldehidin sulfotörmələrə çevrilməsindən sonra təyini (metodika «a»);

2) hidrosilaminlə qarşılıqlı təsiri zamanı oksimlələrə çevrilməklə təyini (metodika «b»). Formaldehidlə natrium sulfidin qarşılıqlı təsiri zamanı formaldehidə ekvivalent miqdarda  $OH^-$  ionları ayrılır və timolftalein iştirakında standart  $HCl$  məhlulu ilə titrlənir:



İkinci üsul formaldehidin xlorid turşulu hidrosilaminlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Bu zaman formaldehidin moluna uyğun olaraq  $H^+$  ionları ayrılır və metil narıncısı iştirakında standart natrium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir:



Oxşar olaraq digər aldehidləri, həmçinin suda həll olan aşağı molyar kütləli kətonları təyin etmək olar.

### *Reagentlər*

0,1000 M standart *HCl* məhlulu.

0,1000 M standart *NaOH* məhlulu.

0,3 M  $Na_2SO_3$  məhlulu (38 q  $Na_2SO_3$  az miqdar suda həll edilir və 1 l-ə kimi su ilə durulaşdırılır; bağlı qabda məhlul 6 ay davamlıdır).

0,3 M xlorid turşulu hidroksilamir,  $NH_2OH \cdot HCl$ , məhlulu (21 q  $NH_2OH \cdot HCl$  suda həll edilir və su ilə 1 l-ə kimi durulaşdırılır; məhlul 1 ilə yaxın davamlıdır).

İndikatorlar: timolftaleinin etanolda 0,1%-li məhlulu; metil narıncısının suda 0,1%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi. a) Standartı HCl məhlulu ilə titrləmə.* Tədqiq olunaqın məhlul tutumu 100 ml olan ölçü kolbasında su ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Tutumu 100 ml olan konusvari titrləmə kolbasına pipet ilə 10,00 ml məhlul, ölçü silindri ilə 3 ml natrium sulfit məhlulu əlavə edilir və 10 dəq saxlanılır. Sonra 3 damcı timolftalein əlavə olunur və göy məhlul rəngsizləşənə kimi *HCl* məhlulu ilə titrlənir.

Natrium-sulfitin *HCl* məhlulu ilə titrlənməsinə düzəlişi müəyyən etmək lazımdır. 6 ml natrium sulfit məhlulu 3 damcı indikator iştirakında titrlənir. Yoxlama təcrübəsinin həcminin yarısı tədqiq olunan məhlulun titrlənməsinin nəticəsindən çıxılır.

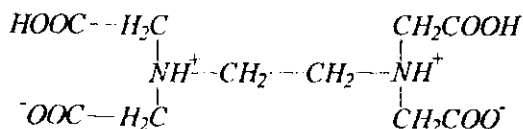
*b) standart NaOH məhlulu ilə titrləmə.* Büretə standart *NaOH* məhlulu doldurulur və natron əhəngli tıxacla bağlanır. Tutumu 100 ml olan konusvari titrləmə kolbasına pipetlə 10,00 ml başlanğıc analiz olunan məhlul, ölçü silindri ilə 10 ml xlorid turşulu hidroksilamin məhlulu əlavə olunur və 10 dəq saxlanılır 2 damcı metil narıncısı daxil edilir və məhlul rəngini qırmızıdan sarıya dəyişənə kimi *NaOH* məhlulu ilə titrlənir.

Yoxlama təcrübəsinin aparılması tövsiyə olunur. 10 ml xlorid turşulu hidrokşialmin məhlulu metil narıncısı iştirakında  $NaOH$  məhlulu ilə titrlənir. Tədqiq olunan məhlulun titrləmə nəticəsindən yoxlama təcrübəsinin nəticəsini çıxmaq lazımdır.

**Qeyd.** Analiz olunan məhlulda formaldehid hər iki üsulla təyin olunduqdan sonra nəticələr riyazi statistik metodla işlənilir.

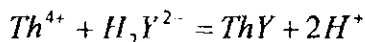
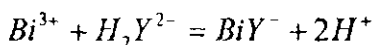
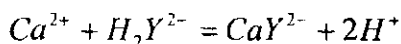
### 3.3. KOMPLEKSONOMETRİK TİTRLƏMƏ

Kompleksonometrik titrləmə metal ionları ilə aminopolikarbon turşuları (kompleksonlar) arasında komplekslərin əmələ gəlməsi reaksiyalarına əsaslanır. Çoxlu sayda aminopolikarbon turşularından daha çox etilendiamintetraasetat turşusundan ( $H_4Y$ ) istifadə olunur:



Turşu suda az həll olduğundan ondan titrant məhlulu hazırlamaq əlverişli deyil. Bunun üçün adətən onun dinatrium duzunun dihidratından istifadə olunur  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  (EDTA). Bu duzu turşu suspenziyasına pH~5-ə kimi natrium hidroksid əlavə etməklə almaq olar. Əksər hallarda EDTA məhlulu hazırlamaq üçün ticarət preparatlarından istifadə olunur, sonra isə məhlul standartlaşdırılır. Həmçinin EDTA fiksanalından istifadə etmək olar.

Məhlulda müxtəlif kationların EDTA ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasını aşağıdakı tənliklərlə vermək olar:



Buradan görünür ki, kationun yükündən asılı olmayaraq komponentlərin 1:1 nisbətində komplekslər əmələ gəlir. EDTA-nın və təyin olunan ionun molyar ekvivalent kütləsi onların molekulyar kütləsinə bərabərdir.

Reaksiyanın getmə dərəcəsi pH-dan və kompleksonatin davamlılıq sabitindən asılıdır. Davamlı kompleksonatlar əmələ gətirən kationlar, məsələn, *Fe(III)* turş məhlulda titrlənə bilər. *Ca(II)*, *Mg(II)* və digər az davamlı kompleksonatlar əmələ gətirən ionlar pH 9 və yuxarı pH-da titrlənir. Titrlemənin son nöqtəsi metal ionları ilə intensiv rəngli komplekslər əmələ gətirən xromofor üzvi maddələr - metalindikatorların köməyi ilə təyin edilir.

**Kompleksonometrik titrləmədə hesablamalar.** Kompleksonometrik titrləmə zamanı təyin olunan maddənin kütləsi ( $q$ ) aşağıdakı formulla hesablanır.

$$m = (V_1 V_k c_1 M) / (V_2 \cdot 1000)$$

burada,  $V_1$ -titrləməyə sərf olunan EDTA məhlulunun həcmi;  $V_2$ -analiz olunan məhlulun həcmi (aliquot hissə);  $c$ - EDTA-nın molyar qatılığı;  $M$ -təyin olunan maddənin molyar kütləsi;  $V_k$ - ölçü kolbasının həcmi.

## İş 10

### Kalsium və maqneziumun birlikdə olduqda təyini

Kalsium və maqnezium etilendiamintetraasetatlarının davamlılıq sabitləri 2 tərtib fərqlənir (20°C və 0,1 ion qüvvəsində kalsium və maqnezium üçün davamlılıq sabitləri uyğun olaraq 10,7 və 8,7-yə bərabərdir). Buna görə də kompleksonatların ancaq davamlılıq sabitlərindən istifadə etməklə bu ionları aydın titrləmək olmaz.  $pH_{opt} \sim 10$ -da metalindikator kimi erioxrom qara T-dən istifadə edilir. Bu şəraitdə kalsium və maqneziumun ümumi miqdarı təyin edilir. Digər aliquot hissədə *NaOH* əlavə etməklə  $pH > 12$  yaradılır, bu zaman maqnezium hidrokسيد şəklində çökür və mureksid,



fluorekson və ya kalsion iştirakında kalsium kompleksometrik təyin edilir. Maqnezium fərqi görə tapılır. Metod suyun codluğunun təyini üçün əlverişlidir. Ağır metalların izləri kalsium və maqneziumla birlikdə titrlənir. Buna görə də titrləmədən əvvəl onlar kalium sianidlə pərdələnir və ya natrium sulfid və ya natrium dietilditiokarba minatla çökdürülür. Suda olan bütün ionları kalium sianid və trietanolaminlə pərdələmək olar; qələvi metallar, kalsium və maqnezium pərdələnmir.

1,0 ml 0,0100 M EDTA məhluluna 0,408 mq *Ca*; 0,561 mq *CaO*; 0,243 mq *Mg*; 0,403 mq *MgO*-ə ekvivalentdir.

### *Reagentlər*

0,0500 M standart EDTA məhlulu.

pH 10 ammonium bufer məhlulu (1 l məhlulda 67 q *NH<sub>4</sub>Cl* və 570 ml 25%-li *NH<sub>3</sub>*)

2 M *KOH* və ya *NaOH* məhlulu.

Metalindikatorlar: erioxrom qara T; mureksid; fluorekson; kalsion (1:100 nisbətində natrium xloridlə qarışıq).

*Təyinatın yerinə yetirilməsi. 1. Kalsium və maqneziumun ümumi təyini.* Tutumu 100 ml olan ölçü kolbasından pipetlə 10,00 ml analiz olunan məhlul götürülür, tutumu 100 ml olan titrləmə kolbasına daxil edilir, 2-3 ml bufer məhlul, 15 ml su əlavə edilir, qarışdırılır, qaşığın ucunda 20-30 mq erioxrom qara T və natrium xlorid qarışığı əlavə olunur. İndikator qarışığı tam həll olana kimi qarışdırılır və məhlulun rəngi tünd-qırmızıdan maviyə dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir.

*2. Kalsiumun təyini.* Tutumu 100 ml olan konusvari kolbaya pipetlə 10,00 ml analiz olunan məhlul, 2-3 ml *NaOH* və ya *KOH* məhlulu əlavə edilir, su ilə təqribən 25 ml-ə kimi durulaşdırılır, 20-30 mq natrium xloridlə mureksid, fluoreksion və ya kalsiondan ibarət indikator qarışığı daxil

edilir və məhlulun rəngi dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir.

Titrləmənin son nöqtəsində rəngin dəyişməsi seçilmiş metalindikordan asılıdır. Mureksiddən istifadə zamanı rəng açıq-qırmızıdan bənövşəyiyə; fluoreksonndan istifadə zamanı yaşıl fluorensensiyanın sarıdan rəngsizə və ya fluorensensiyanın intensivliyinin azalması ilə açıq-qırmızı; kalsiondan istifadə zamanı solğun-sarıdan narıncıya dəyişir. Axırını halda qələvi mühit ancaq 2 M *KOH* məhlulu ilə yaradılır.

2. *Maqneziumun təyini*. Maqneziumun titrlənməsinə sərf olunan titrantın həcmi, pH 10 və pH 12-də titrləməyə sərf olunan EDTA-nın həcmının fərqi görə hesablanır.

## İş 11

### Misin təyini

Mis ionu EDTA ilə davamlılıq sabiti  $6,3 \cdot 10^{18}$  (20°C; 0,1 ion qüvvəsi) olan mavi rəngli kompleks əmələ gətirir. Mureksid iştirakında titrləmə pH 6-da, soyuqda aparılır (mis kompleksinatının pH 6-da şərti davamlılıq sabiti  $1,4 \cdot 10^{14}$ -ə bərabərdir) və yaşıl-sarı rəngli mis kompleksi əmələ gəlir. 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) iştirakında titrləmə isti məhlulda (70°C) pH 5-də aparılır. Titrləmənin son nöqtəsində məhlulun rəngi bənövşəyidən (PAN-la mis kompleksinin rəngi) yaşıla (PAN-ın sarı rəngi və mis kompleksinatının mavi rəngi) dəyişir. pH 5-də mis kompleksinatının şərti davamlılıq sabiti  $2,2 \cdot 10^{12}$ -yə bərabərdir.

#### *Reagentlər*

0,0500 M standart EDTA məhlulu

Mureksid metalindikator (1:100 nisbətində natrium xloridlə qarışdırılır).

pH-ı 6 olan asetat bufer məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlul tutumu 100 ml olan kolbada cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır. Qarışdırdıqdan sonra həcmi 100 ml olan konusvari kolbaya pipetlə 10,00 ml məhlul, 20 ml distillə suyu, 5 ml bufer məhlulu, qaşığın ucunda 20-30 mq indikator qarışığı əlavə olunur, həll edilir və rəng təmiz bənövşəyiyyə dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir. EDTA-nın həcmi ölçülür və 1-2 ml asetat bufer məhlulu (və ya 1 damcı 2 M  $NH_3$  məhlulu) daxil edilir. Əgər məhlulun rəngi bənövşəyi qalarsa, titrləmə dayandırılır, əgər bufer məhlulun əlavə edilməsindən rəng sarı və ya sarı-yaşıl dəyişərsə, davamlı bənövşəyi rəngə kimi EDTA məhlulu ilə titrləmə davam etdirilir.

**Qeyd.** PAN istifadə etməklə titrləmə zamanı konusvari kolbada alikvot hissəyə 10 ml su, 5 ml pH 5 olan asetat bufer məhlulu əlavə edilir, su buxarları müşahidə olunana kimi qızdırılır, 2-3 damcı 0,1%-li PAN məhlulu daxil edilir və məhlul rəngini bənövşəyidən yaşıl dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir. PAN reagenti suda həll olmur, buna görə də onu aseton və ya etanolda həll edirlər, titrləyici qarışıq ancaq qızdırılmadan sonra əlavə olunur.

## İş 12

### Sinkin təyini

Sink ionu EDTA ilə davamlılıq sabiti  $3,27 \cdot 10^{16}$  ( $20^\circ C$ ; 0,1 ionu qüvvəsi) olan  $ZnY^{2-}$  tərkibli rəngsiz kompleks əmələ gətirir. 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) iştirakında sinkin birbaşa titrlənməsi pH 4,8-5,0-də (şerti davamlılıq sabiti  $1,1 \cdot 10^{10}$ ) isti məhlulda; erixrom qara T iştirakında isə pH 6-da soyuqda (şerti davamlılıq sabiti  $7,0 \cdot 10^{11}$ ) aparılır.

#### *Reagentlər*

0,0500 M standart EDTA məhlulu.

Erixrom qara T metalloindikatoru (1:100 nisbətində natrium xloridlə qarışıq).  
pH-ı 4,8-5,0 olan asetat bufer məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 100 ml olan ölçü kolbasında 100-160 mq sink saxlayan analiz olunan məhlul cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Pipet ilə 10,00 ml alikvot hissə tutumu 100 ml olan titrləmə kolbasına keçirilir, silindrlə 20 ml su, 5 ml bufer məhlulu və qaşığın ucunda 20-30 mq indikator qarışığı əlavə olunur. Həll edildikdən sonra məhlulun rəngi tünd-qırmızı rəngdən mavi və ya göy rəngə dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir.

### İş 13

#### Mis və sinkin birlikdə olduqda təyini

Mis və sink etilendiamintetraasetatların davamlılıq sabitlərinin yaxın olması ( $6,3 \cdot 10^{18}$  və  $3,27 \cdot 10^{16}$  uyğun olaraq), bu elementləri ayrıca titrləməyə imkan vermir. Selektivliyi artırmaq üçün spesifik metalindikatorlardan istifadə etmək olmaz, çünki onlar mis və sink üçün eynidir. Natrium tiosulfat mis(II) mis(I)-ə reduksiya etməklə seçici pərdələyir və sonuncu ilə davamlı kompleks əmələ gətirir. Mis(I) etilendiamintetraasetat az davamlıdır. Ayrıca kompleksometrik titrləmə metodu pH 6-da 4-(2-piridilazo) rezorsin (PAR) indikatoru iştirakında mis və sinkin birlikdə təyininə və mis tiosulfatla pərdələndikdən sonra məhlulun ayrıca hissəsində PAR iştirakında təkcə sinkin təyininə əsaslanır.

1,0 ml 0,0500 M EDTA məhlulu 3,18 mq mis və ya 3,27 mq sinkin miqdarına ekvivalentdir.

#### *Reagentlər*

0,0500 M standart EDTA məhlulu.

pH-ı 6 olan asetat bufer məhlulu.

10%-li natrium tiosulfat,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  məhlulu

Metalindikator: PAR- ın suda 0,1%-li məhlulu,

*Təyinatın yerinə yetirilməsi. 1. Sinkin və misin ümumi təyini.* Tutumu 100 ml olan ölçü kolbasında 100-200 mq mis və 100-160 mq sink saxlayan analiz olunan məhlul cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. 10 ml alikvot hissə tutumu 100 ml olan konusvari titrləmə kolbasına keçirilir, 20 ml su, 5 ml bufer məhlulu, 3 damcı PAR əlavə olunur və rəngi bənövşəyidən sarıya və ya yaşılımtıl-sarıya dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir.

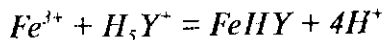
*2. Sinkin təyini.* Pipetlə 10,00 ml analiz olunan məhlulun alikvot hissəsi tutumu 100 ml olan konusvari titrləmə kolbasına keçirilir, 10 ml su, 5 ml bufer məhlulu, 2 ml natrium tiosulfat məhlulu və 3 damcı PAR məhlulu əlavə olunur. Məhlul rəngini qırmızıdan sarıya dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir.

*3. Misin təyini.* Misin titrlənməsinə sərf olunan EDTA- nın həcmi natrium tiosulfat iştirak etdikdə və etmədikdə sərf olunan EDTA həcmlərinin fərqi bərabərdir.

## İş 14

### Dəmirin təyini

Qüvvətli turş mühitdə  $\text{pH} < 0,9$  EDTA ilə  $\text{Fe(III)}$  kompleksi aşağıdakı tənlik üzrə əmələ gəlir:



$\text{pH} > 1,3$ -də davamlılıq sabiti  $1,26 \cdot 10^{25}$  ( $20^\circ\text{C}$ ; 0,1 ion qüvvəsi) olan  $\text{FeY}$  kompleksi üstünlük təşkil edir.

Dəmir(II) kompleksinat kifayət qədər az davamlıdır (həmin şəraitdə davamlılıq sabiti  $2,0 \cdot 10^{14}$ ) və oksidləşdiricilərə qarşı davamsızdır. Havanın oksigeni ilə dəmir(III) kompleksinatına oksidləşir. Buna görə də ancaq dəmir(III) kompleksionometrik təyin edilir. Metalloindikator kimi tayron, salisil və ya sulfosalisil turşularından, hidroksam

turşularından istifadə olunur. Bu indikatorlar məhlulda rəngsizdir, Ancaq dəmir(III) tayronla qırmızı rəngli, salisil və ya sulfosalisil turşusu ilə bənövşəyi rəngli, hidrokсам turşusu ilə göy bənövşəyi rəngli komplekslər əmələ gətirir.

### *Reagentlər*

0,0500 M standart EDTA məhlulu.

Metaloindikator: sulfosalisil turşusunun suda 25%-li məhlulu.

1 M, 2 M və qatı xlorid turşusu,  $\rho=1,17 \text{ q/sm}^3$

Qatı nitrat turşusu,  $\rho=1,4 \text{ q/sm}^3$

10%-li ammoniyak məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 100 ml olan ölçü kolbasında 100-200 mq  $Fe_2O_3$  saxlayan analiz olunan məhlul cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Pipetlə 10,00 ml alikvot hissə 100 ml-lik konusvari titrləmə kolbasına keçirilir, dəmirin(II) oksidləşməsi üçün 5 ml qatı  $HCl$  və 2 ml qatı  $HNO_3$  əlavə edilir, kolba saat şüşəsi ilə örtülür, qum hamamına yerləşdirilir və qaynayana kimi qızdırılır. Məhlul 3-5 dəq narıncı-sarı rəngə kimi qızdırılır. Kolba hamamdan çıxarılır, saat şüşəsi kolba ilə birlikdə su ilə yaxalanır və soyuq su şırnağı altında soyudulur. İndikator kağızı qonurlaşana kimi ehtiyatla ammoniyak məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Məhlulu ammoniyakla indikatorsuz da neytrallaşdırmaq olar, rəng limonu -sarıdan sarıya (zəif itməyən bulantı müşahidə olunur) dəyişənə kimi damcılarla ammoniyak daxil edilir. Bundan sonra 1-2 damcı 2 M  $HCl$ , 1 ml 1 M  $HCl$  əlavə edilir, 50 ml-ə kimi su ilə durulaşdırılır və qaynayana kimi qızdırılır. İsti məhlula 4-5 damcı sulfosalisil turşusu məhlulu əlavə edilir və məhlulun rəngi bənövşəyidən təmiz sarıya və ya limonu sarıya dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir. Titrləmə vaxtı məhlulun isti qalması üçün titrləmənin son nöqtəsi yaxınlığında EDTA məhlulu yavaş-yavaş əlavə edilir.

## İş 15

### Filizlərdə dəmirin təyini

#### *Reagentlər*

0,0500 M standart EDTA məhlulu

Metalloindikator: sulfosalisil turşusunun suda 25%-li məhlulu

1:1 nisbətində durulaşdırılmış, 0,05 M və 1 M xlorid turşusu məhlulu,  $\rho=1,17 \text{ q/sm}^3$

Qatı nitrat turşusu,  $\rho=1,4 \text{ q/sm}^3$

10%-li ammonyak məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan filizin dəqiq çəkisi (0,7 q-a yaxın) tutumu 300 ml olan böyük stəkana yerləşdirilir, 40 ml *HCl* (1:1) əlavə olunur, saat şüşəsi ilə bağlanılır və qum hamamında qızdırılmaqla həll edilir. Sonra 2-5 ml *HNO<sub>3</sub>*, əlavə edilir və qızdırılma davam etdirilir. Stəkanın divarlarında silikat turşusundan və ya karbonun qara yumşaq qalığından ibarət gümüşü-ağ çöküntü qalarsa həllolma bitmiş hesab olunur. Məhlul quru qalığa kimi buxarlandırılır. Qalıq 10 ml qatı *HCl* ilə işlənir. *HCl*-lə buxarlandırma iki dəfə təkrar edilir, bundan sonra 4 ml qatı *HCl* əlavə olunur və isti su ilə 50 ml-ə kimi durulaşdırılır, sonra məhlul həllolmayan çöküntüdən «ağ zolaqlı» filtrlə filtrləşdirilməklə tutumu 200 ml olan ölçü kolbasına keçirilir. Filtr 0,05 M *HCl* saxlayan isti su ilə yuyulur, soyudulur, cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Çöküntülü filtr atılır.

Tutumu 100 ml olan konusvarı kolbaya alınmış məhluldan pipetlə 10,00 ml daxil edilir və ammonyak məhlulu ilə 1-2 damcı 2 M *HCl*-da həll olan itməyən zəif bulantıya (məhlulun rəngi limonu sarıdan sarıya dəyişir) qədər neytallaşdırılır. 1 ml 1 M *HCl* əlavə edilir, 50 ml-ə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır, qaynayana kimi qızdırılır, 5 damcı

sulfosalisil turşusu daxil olunur və məhlulun rəngi qırmızı-bənövşəyidən və ya bənövşəyidən təmiz sarıya və limonu sarıya dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir. Titrlemənin son nöqtəsi yaxınlığında titrant yavaş-yavaş əlavə olunur ki, məhlul bütün vaxt isti qalsın.

## İş 16

### Alüminiumun təyini

Alüminium ionu EDTA ilə komponentlər nisbəti 1:1 və davamlılıq sabiti  $1,14 \cdot 10^{16}$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ; 0,1 ion qüvvəsi) olan davamlı kompleks əmələ gətirir. EDTA  $\text{pH} \geq 4,2$ -də alüminiumun titrlənməsi üçün tətbiq edilir. Birbaşa titrləməni isti məhlulda aparmaq lazımdır, çünki alüminium akvakompleksi kinetik cəhətdən inertdir və hidrat təbəqəsi EDTA ilə ancaq qızdırılma zamanı əvəz olunur, əks titrləmədən istifadə etmək əlverişlidir. EDTA-nın artığı PAN və ya mureksid iştirakında mis-sulfat məhlulu ilə titrlənir. Metodun selektivliyi azdır.

1,0 ml 0,0200 M EDTA məhlulu 0,5396 mq alüminium və ya 1,020 mq alüminium oksidin miqdarına ekvivalentdir.

#### Reagentlər

0,0200 M standart EDTA məhlulu

0,0200 M standart mis sulfat,  $\text{CuSO}_4$ , məhlulu

50%-li ammonium asetat,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , məhlulu.

Metaloindikatorlar: mureksid (1:100 nisbətində natrium xloridlə qarışiq), PAN-ın etanolda və ya asetonunda 0,1%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 10-20 mq alüminium saxlayan analiz olunan məhlul, tutumu 50 ml olan ölçü kolbasında cizgiyə qədər su ilə çürüldürülür. Pipetlə 10,00 ml alikvot hissə tutumu 250-300 ml olan konusvari titrləmə kolbasına



keçirilir, büretdə 10,00 ml EDTA məhlulu əlavə olunur və 50 ml-ə kimi su ilə durulaşdırılır. 5 ml ammonium asetat məhlulu əlavə olunur (titrlənən məhlulun pH-ı 5-6 olmalıdır), 5 dəq ərzində buxarla yana kimi qızdırılır, soyudulur, qaşığın ucunda 20-30 mq mureksid əsəş indikator qarışığı daxil edilir və məhlul rəngini bənövşəyidən yaşılmtıl-sarıya (30 san. ərzində davamlı olan) dəyişənə kimi mis sulfat məhlulu ilə titrlənir.

PAN metalloindikatoru ilə titrləmə zamanı EDTA artığı ilə alüminium məhlulu optimal pH-da qaynayana kimi qızdırılır, bu temperaturda 5 dəq saxlanılır, 2-3 damcı PAN məhlulu əlavə olunur və məhlulun rəngi yaşılmtıl sarıdan təmiz bənövşəyiə dəyişənə kimi mis sulfat məhlulu ilə titrlənir.

## İş 17

### Dəmir və alüminium birlikdə olduqda təyini

Bu elementlərin ayrıca təyini dəmirin(III) turş mühitdə EDTA-nın standart məhlulunun artığının əlavə edilməsi ilə titrlənməsinə,  $\text{pH} > 4,2$  yaratmaqla alüminiumun, EDTA ilə kompleks əmələ gətirməsinə əsaslanır və EDTA-nın artığı indikator kimi kənilol narıncı iştirakında standart sink xlorid məhlulu ilə titrlənir. Metodun selektivliyi azdır.

1,0 ml 0,0500 M EDTA məhluluna 3,99 mq  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , və ya 2,55 mq  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uyğundur.

### Reagentlər

0,0500 M standart EDTA məhlulu

0,05 M standart sink xlorid,  $\text{ZnCl}_2$ , məhlulu

1:4 nisbətində durulaşdırılmış, 1 M və qatı xlorid turşusu məhlulu,  $\rho = 1,17 \text{ q/sm}^3$

Sıxlığı  $1,4 \text{ q/sm}^3$  olan qatı nitrat turşusu

1:1 nisbətində durulaşdırılmış ammonyak məhlulu

pH-ı 5-6 olan asetat bufer məhlulu.

Metalloindikatorlar: sulfosalisil turşusunun suda 25%-li məhlulu; ksilenol narıncının suda 0,5%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 100-50 mq  $Fe_2O_3$  və 17-35 mq  $Al_2O_3$  saxlayan analiz olunan məhlul, tutumu 50 ml olan ölçü kolbasında cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır.

1. *Dəmirin təyini.* Alınmış məhluldan pipetlə 10,00 ml alikvot hissə tutumu 250 ml olan konusvari titrləmə kolbasına keçirilir. Dəmirin(II) oksidləşməsi üçün 5 ml qatı  $HCl$ , 2 ml  $HNO_3$  əlavə olunur, saat şüşəsi ilə örtülür, qum hamamına yerləşdirilir və qaynayana kimi qızdırılır. Məhlul 3-5 dəq qaynadılır, şiddətli qaynamaya yol verilməməlidir. Bundan sonra kolba hamamdan çıxarılır, saat şüşəsi ilə birlikdə kolba yaxalanır və soyudulur. Məhlul ammonyak məhlulu ilə narıncı bulantı (bir neçə damcı 2 M  $HCl$ -da həll olan) müşahidə olunana kimi neytrallaşdırılır. Məhlulə 1 ml 1 M  $HCl$  daxil edilir, su ilə 50 ml-ə kimi durulaşdırılır, qaynayana kimi qızdırılır, 5-10 damcı sulfosalisil turşusu məhlulu əlavə olunur və isti məhlul ( $50-60^{\circ}C$ ) rəngini tünd qırmızı və ya bənövşəyidən sarı və ya yaşılımtıl-sarıya dəyişənə kimi EDTA məhlulu ilə titrlənir.

2. *Alüminiumun təyini.* Dəmir titrlənən məhlulə büretdən 10,00 ml EDTA məhlulu əlavə edilir və qaynayana kimi qızdırılır. 2-3 dəq qaynadılır,  $40-50^{\circ}C$ -ə qədər soyudulur, «konqo» kağızının kəsiyi daxil edilir və kağızın rəngi qonura dəyişənə kimi damcılarla ammonyak məhlulu əlavə edilir. Qızdırılmış məhlulə 20 ml asetat bufer məhlulu əlavə olunur, qaynayana kimi yenidən qızdırılır və 5 dəq istidə saxlanılır. Məhlul soyudulur, 2-3 damcı ksilenol narıncı əlavə edilir, 1 dəq. saxlanılır və EDTA-nın artığı məhlulun rəngi sarıdan narıncı-qonura dəyişənə kimi sink xlorid məhlulu ilə titrlənir.  $Al_2O_3$ -in miqdarı (q) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$m(Al_2O_3) = (V_1 c_1 - V_2 c_2) V_3 \cdot 50,98 / (V_3 \cdot 1000)$$

burada,  $V_1$ -analiz olunan məhlulə (10,00 ml) əlavə edilmiş EDTA-nın həcmi,  $V_2$ -EDTA artığının titrlənməsinə sərf olunmuş  $ZnCl_2$  məhlulunun həcmi,  $V_3$ -analiz üçün götürülmüş (10,00 ml) alikvot hissənin həcmi,  $V_4$ -ölçü kolbasının həcmi (50,0 ml);  $c_1$ -EDTA-nın molyar qatılığı,  $c_2$ -sinkin molyar qatılığıdır.

**Qeyd.** EDTA-nın artığını PAN və ya mureksid iştirakında standart mis sulfat məhlulu ilə titrləmək olar.

## İş 18

### İçməli, təbii və mineral suların ümumi codluğunun təyini

Suyun codluğu - suyun vəsfi xarakteristikasıdır,  $Ca^{2+}$  və  $Mg^{2+}$  duzlarının ümumi miqdarını göstərir. Müvəqqəti (karbonatlı) codluq kalsium və maqnezium hidrokarbonatların olması ilə əlaqədardır, demək olar ki, qaynadılmaqla tamamilə aradan qaldırılır. Daimi codluq (qeyri-karbonatlı) kalsium və maqnezium xloridləri, sulfatları və nitratları ilə əlaqədardır.

Suyun codluğunun təyini metal ionlarının kompleksion III ilə davamlı kompleksionatlar əmələ gətirməsinə əsaslanır. Codluğun qiymətinə ( $Q$ , mmol/dm<sup>3</sup>) əsasən suyun növü müəyyənləşdirilir: yumşaq (0-4), orta codluqlu (4-8), cod su (8-10).

#### Reagentlər

0,02000 M kompleksion III məhlulu,  
pH-ı 9,25 olan ammonium bufer məhlulu,  
Erixrom qara T, natrium xloridlə 1:100 kütlə nisbətində qarışdırılmış.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büret kompleksion II məhlulu ilə doldurulur. Titrləmə kolbasına pipetlə 50,00 ml nümunə ( $V_n$ ) daxil edilir, 5 ml ammonium bufer məhlulu,

20-30 mq indikator əlavə edilir, məhlul çaxırı-qırmızı rəngə boyanır. Sonra məhlul göy rəngə keçənə kimi komplekson III məhlulu ilə titrlənir.

*Hesablama.* 3-4 titrləmənin nəticələrinə görə titrantın orta həcmi və suyun codluğu (Q, mmol/l) hesablanır:

$$Q = \frac{c(1/1H_2Y^{2-}) \cdot V_{H_2Y^{2-}} \cdot 1000}{V_n}$$

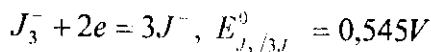
burada,  $c(1/1H_2Y^{2-})$  – titrant məhlulünün qatılığı, M;  $V_{H_2Y^{2-}}$  – titrantın həcmi, ml;  $V_n$  – nümunənin həcmidir, ml.

### 3.4. OKSIDLƏŞMƏ-REDUKSIYA TİTRLƏMƏSİ

İstifadə olunan metodlar oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Onlar adətən tətbiq edilən titrantla adlandırılır, məsələn, yodometriya, permanınatometriya, bromatometriya, dixromatometriya. Bu metodlarda standart məhlul kimi  $J_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KBrO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$  və s. tətbiq edilir.

#### *Yodometriya*

Yodometrik titrləmə metodu aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır.



Yod orta qüvvəli oksidləşdiricidir. Ona görə də verilmiş sistem həm oksidləşdiricilərin (tarazlıq sola yönəlir), həm də reduksiyaedicilərin (tarazlıq sağa yönəlir) təyini üçün istifadə edilir.

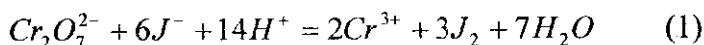
Yodometriyada indikator kimi həmişə nişastanın təzə hazırlanmış 1%-li məhlulundan istifadə olunur. Yodla nişastanın qarşılıqlı təsiri zamanı iki proses-

kompleksməgəlmə və adsorbsiya gedir və nəticədə göy rəngli birləşmə əmələ gəlir. Nişasta ilə reaksiyanın həssaslığı yüksəkdir, ancaq temperaturun artması ilə azalır.

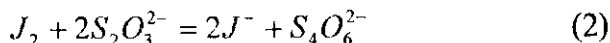
## İş 19

### Kalium bixromatla tiosulfat məhlulunun standartlaşdırılması

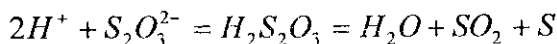
Tiosulfatı kalium dixromatla bilavasitə titrləmək olmaz, belə ki, o qeyri-stexiometrik olaraq bütün güclü oksidləşdiricilərlə (dixromat, permanqanat, bromat və s.) reaksiyaya daxil olur. Buna görə də əvəz etmə metodu tətbiq edilir, əvvəlcə dixromat və yod arasında stexiometrik reaksiyadan istifadə edilir:



Dixromata ekvivalent miqdarda ayrılmış yod, standart tiosulfat məhlulu ilə titrlənir:



Birinci reaksiyanın getməsi üçün protonların yüksək qatılığı ( $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$  sisteminin potensialını artırmaq üçün), yodun artığı ( $J_2/2J^-$  sisteminin potensialını azaltmaq üçün və ayrılan yodun həll olması üçün), həmçinin bir az vaxt lazımdır. Belə ki, reaksiyanın sürəti böyük deyildir. (2) reaksiyası protonla tiosulfat ionları arasında baş verən reaksiyaya nisbətən daha tez gedir.



Yodu titrləməzdən əvvəl su ilə durulaşdırmaqla məhlulun turşuluğunu aşağı salmaq lazımdır.

## Reagentlər

0,0500 M standart kalium bixromat ( $1/6 K_2Cr_2O_7$ ) məhlulu

1 M sulfat turşusu,  $H_2SO_4$ , məhlulu

5%-li kalium-yodid,  $KJ$ , məhlulu

1%-li təzə hazırlanmış nişasta məhlulu.

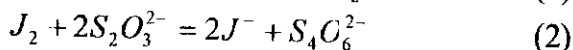
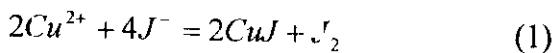
0,05 M natrium tiosulfat,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büretə tiosulfat məhlulu doldurulur və büret natron əhəngli tıxacla bağlanılır. Tutumu 200-250 ml olan konusvari titrləmə kolbasına ölçü silindri ilə 10 ml sulfat turşusu, 10 ml kalium yodid məhlulu (məhlul rəngsiz qalmalıdır) və pipetlə 10,00 ml kalium bixromat məhlulu daxil edilir. Saat şüşəsi ilə örtməklə, qaranlıq yerdə 3-5 dəq sakit saxlanılır. Sonra kolbaya 100 ml su əlavə olunur və tez solğun-sarı rəngə kimi tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. 1-2 ml nişasta əlavə olunur və məhlulun göy rəngi itənə kimi qarışdırılmaqla titrləmə davam etdirilir.

## İş 20

### Misin təyini

Misin yodometrik təyini aşağıdakı reaksiyalara əsaslanır:



$$E_{Cu^{2+}, J^- / CuJ}^0 = 0,86V$$

Birinci reaksiyanın getməsi və mis(II) hidrosokomplekslərinin əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün ( $Cu^{2+}, J^- / CuJ$  sisteminin potensialını artırmaq üçün)

məhlulda zəif turş mühit yaratmaq və yodidin böyük artığını götürmək ( $J_2/J$  sisteminin potensialının azalması və yodun həll olması üçün) lazımdır.

### *Reagentlər*

0,0500 M standart natrium tiosulfat,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , məhlulu

5%-li kalium yodid məhlulu.

1M sulfat turşusu,  $H_2SO_4$ , məhlulu.

Təzə hazırlanmış 1%-li nişasta məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büret natrium tiosulfat məhlulu ilə doldurulur və natron əhəngli tıxacla bağlanılır. Tutumu 100 ml olan titrləmə kolbasına pipetlə 10,00 ml mis məhlulu, 2 ml sulfat turşusu məhlulu, 30 ml kalium yodid məhlulu daxil edilir və suspenziyanın sarı rənginə kimi tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Sonra bir neçə damcı nişasta məhlulu əlavə edilir və suspenziyanın ağ rəngi itənə kimi titrlənir.

## İş 21

### Ərintilərdə misin təyini

#### *Reagentlər*

0,0500 M standart natrium tiosulfat məhlulu.

1:2 nisbətində durulaşdırılmış nitrat turşusu.

Sıxlığı 1,84 olan qatılaşdırılmış, 2 M sulfat turşusu məhlulu

5%-li kalium yodid məhlulu.

Təzə hazırlanmış 1%-li nişasta məhlulu.

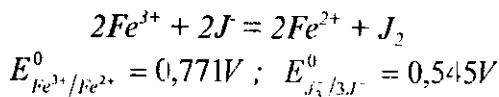
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Ərintinin dəqiq çəkisi (0,4 q-a yaxın) tutumu 300 ml olan quru stəkana keçirilir, 20 ml

$HNO_3$  əlavə edilir, stəkan saat şüşəsi ilə bağlanılır və ərinti tam həll olana kimi qum hamamında qızdırılır. Şüşə yaxalanır və məhlul quru qalığa kimi buxarlandırılır. Stəkan soyudulur, quru qalığa 10 ml 2 M  $H_2SO_4$ , 4-5 ml qatı  $H_2SO_4$  əlavə edilir və ağ buxarların ayrılması kəsilənə kimi qum hamamında buxarlandırılır. Stəkan qum hamamından çıxarılır və havada soyudulur. Qalıq suda (20 ml-ə yaxın) həll edilir. Əgər həll olmayan qalıq qalarsa, o filtrləşdirilir. Məhlul tutumu 100 ml olan ölçü kolbasına keçirilir, cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Büret tiosulfat məhlulu ilə doldurulur və natron əhəngli tıxacla bağlanılır. 100 ml-lik titrləmə kolbasına pipetlə 10,00 ml ərinti məhlulu, 2 ml 2 M  $H_2SO_4$ , 30 ml  $KJ$  məhlulu daxil edilir və suspenziyanın sarı rənginə kimi tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Sonra bir neçə damcı nişasta əlavə edilir və suspenziyanın ağ rənginə kimi titrləmə davam etdirilir. Ərintidə misin miqdarı faizlə hesablanır.

## İş 22

### Dəmir(III) və misin(II) birlikdə olduqda təyini

Dəmir(III) ionu yodid ionunu aşağıdakı tənlik üzrə oksidləşdirir:



Bu reaksiya dəmirin(III) yodometrik təyini üçün istifadə oluna bilər. Əgər məhlula pirofosfat, flüorid ionları və ya EDTA daxil edilsə, onda dəmir(III) ionları onlarla çox davamlı komplekslər əmələ gətirər. Buna əsaslanaraq misin(II) təyini zamanı dəmirin(III) maneçilik təsiri aradan qaldırılır. Dəmir(III) ionları pirofosfat ionları ilə davamlılıq sabiti  $3,5 \cdot 10^5$  olan  $Fe(P_2O_7)_2^{5-}$  kompleksi əmələ gətirir. 0,2 M



$Na_4P_2O_7$  iştirakında  $Fe(P_2O_7)_2^{5-}/Fe^{2+}$  sisteminin formal potensialı bu formulla hesablanır:

$$E^{0'} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,05916 \lg \beta_2 [P_2O_7^{4-}]^2$$

yəni,  $E^{0'} = 0,771 - 0,05916 \lg 3,55 \cdot 10^5 \cdot 0,04 = 0,527V$ . Buradan görünür ki,  $Fe(P_2O_7)_2^{5-}/Fe^{2+}$  sisteminin potensialı,  $J_3^-/3J^-$  sisteminin potensialına nisbətən az müsbətdir və yodid ionları dəmir(III) kompleksinin pirofosfat ionları ilə oksidləşmir.

### Reagentlər

0,0500 M standart natrium tiosulfat,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  məhlulu.

0,0500 M standart kalium dixromat ( $1/6 K_2Cr_2O_7$ ) məhlulu.

5%-li natrium pirofosfat,  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  məhlulu.

20%-li kalium yodid,  $KJ$ , məhlulu

1 M xlorid turşusu,  $HCl$ , məhlulu

1 M sulfat turşusu,  $H_2SO_4$ , məhlulu

Təzə hazırlanmış 1%-li nişasta məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi. 1. Dəmir və misin ümumi təyini.* Pipetlə analiz olunan məhlulun 10,00 ml alikvot hissəsi tutumu 100-150 ml olan konusvari titrləmə kolbasına keçirilir, 2 ml  $HCl$  məhlulu, 10 ml  $KJ$  məhlulu əlavə edilir, 3 dəq. saxlanılır və zəif-sarı rəngə kimi natrium tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Sonra bir neçə damcı nişasta məhlulu əlavə olunur və qarışdırılmaqla suspenziyanın ağ rənginə kimi titrləmə davam etdirilir.

*2. Misin təyini.* 10,00 ml alikvot hissə pipetlə tutumu 100-150 ml olan konusvari titrləmə kolbasına keçirilir, 20 ml natrium pirofosfat məhlulu, 7 ml  $HCl$ , 10 ml  $KJ$  məhlulu əlavə edilir və 3-5 dəq saxlanılır. Sonra məhlulun zəif-sarı rənginə kimi natrium tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Bir neçə damcı

nişasta məhlulu əlavə edilir və titrləmə suspenziyanın ağ rənginə kimi davam etdirilir.

## İş 23

### Arsen (III) oksidin təyini

Arsenit turşusu və yodid ionları arasında reaksiya  $4,4 < \text{pH} < 9,2$ -də aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Tarazlığı sağa və ya sola yönəltməyi məhlulun turşuluğunu dəyişməklə etmək olar, belə ki,  $\text{HAsO}_4^{2-} / \text{HAsO}_2$  sisteminin potensialı kifayət qədər turşuluqdan asılıdır. Güclü turş mühitdə (1) tarazlıq sola, güclü qələvi mühitdə isə sağa yönəlir. Arsenin(III) yodla titrlənməsi üçün məhlula  $\text{NaHCO}_3$ -in artığı əlavə olunur, belə ki, əlavə olunan  $\text{NaHCO}_3$  (1) reaksiyasından alınan hidrogen ionları ilə reaksiyaya girərək,  $\text{pH} \sim 7,5$  olan  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$  bufer qarışığını əmələ gətirir.

#### Reagentlər

2%-li  $\text{KJ}$  məhlulunda  $0,0500 \text{ M}$  ( $1/2 \text{ J}_2$ ) standart yod,  $\text{J}_2$ , məhlulu.

2 M xlorid turşusu,  $\text{HCl}$ , məhlulu.

Kristallik natrium hidrokarbonat,  $\text{NaHCO}_3$ .

Təzə hazırlanmış 1%-li nişasta məhlulu.

60%-li etanolda fenoftaleinin 1%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu  $50,0 \text{ ml}$  olan ölçü kolbasında natrium arsenitin tədqiq olunan məhluluna 3 damcı fenoftalein əlavə edilir və rəngsizləşənə kimi damcılarla 2 M  $\text{HCl}$  ilə titrlənir. Sonra kolbaya  $2,0\text{-}2,5 \text{ q}$  natrium.

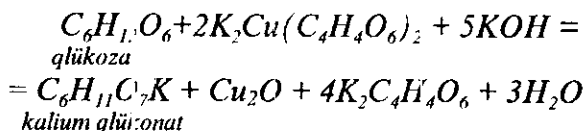
hidrokarbonat, 25 ml su əlavə edilir və məhlul qarışdırılmaqla hidrokarbonat həll edilir. Məhlul cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Bu məhlul büretə doldurulur və tutumu 100 ml olan konusvari titrləmə kolbasına 10,00 ml daxil edilir. 1-2 damcı nişasta məhlulu əlavə olunur və göy rəng müşahidə olunana kimi yod məhlulu ilə titrlənir.

**Qeyd.** Arsenit məhlulu zəhərli olduğundan onu büretədən və pipetdən təmizləmək lazımdır.

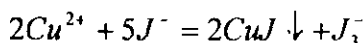
## İş 24

### Şəkərlərin təyini

Metodika tartrat kompleksindən mis(II)-nin mis(I)-ə kimi şəkərlə reduksiyasına əsaslanır:



Mis duzu və tartrat qlükozaya (şəkərə) nisbətən 2-3 dəfə artıq götürülür. Reaksiyadan sonra mis ionları turş mühitdə yodidlə reduksiya olunur və ayrılan yod natrium tiosulfatla titrlənir:



Başlanğıc məhlulda misin(II) qatılığının təyini üçün yoxlama təcrübəsi aparmaq lazımdır. Şəkərlə reaksiyaya sərf olunan misin miqdarı fərqdən tapılır.

#### Reagentlər

0,04 M m.s 2-sulfat,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , məhlulu (10 q  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  1 l məhlulda).

Kalium tartrat,  $K_2C_4H_4O_6$  (115 q  $K_2C_4H_4O_6$  suda həll edilir, 40 q  $NaOH$  əlavə edilir və 1 l-ə kimi su ilə durulaşdırılır.

5%-li kalium yodid,  $KJ$ , məhlulu.

1 M sulfat turşusu,  $H_2SO_4$ , məhlulu.

0,0500 M standart natrium tiosulfat,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  məhlulu.

Təzə hazırlanmış 1%-li nişasta məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 100 ml olan ölçü kolbasında 50-100 mq qlükoza saxlayan analiz olunan məhlul cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır. Tutumu 150-200 ml olan titrləmə kolbasına pipetlə 10,00 ml məhlul, büretdən 10,00 ml mis sulfat məhlulu, ölçü silindri ilə 3 ml kalium tartrat əlavə edilir və qarışdırılır. Alınmış tünd-göy məhlul pilətə və ya alov üzərində qızdırılmaqla 2-3 dəq. qaynadılır. Bu zaman qırmızıya keçən sarı çöküntü ayrılır. Məhlul su şırnağı altında yaxşı soyudulur, ölçü silindri ilə 20 ml kalium yodid və 10 ml sulfat turşusu əlavə olunur. Sarımtıl suspenziya solğun-sarı rəngə kimi natrium tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. 3-5 damcı nişasta məhlulu əlavə edilir və göy rəng itənə kimi çalxalamaqla titrləmə davam etdirilir ( $V_1$ ).

Oxşar olaraq yoxlama təcrübəsi aparılır. Bunun üçün titrləmə kolbasına büretdən 10,00 ml mis sulfat məhlulu, ölçü silindri ilə 3 ml kalium tartrat məhlulu, 20 ml  $KJ$  məhlulu və 10 ml  $H_2SO_4$  əlavə edilir, alınmış məhlul solğun-sarı rəngə kimi tiosulfat məhlulu ilə titrlənir, sonra 3-5 damcı nişasta məhlulu əlavə edilir və göy rəng itənə kimi yenidən titrlənir ( $V_2$ ).

Təyin olunan maddənin kütləsi (q) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$m = \frac{(V_2 - V_1)cMV_k}{2V_0 \cdot 1000}$$

burada,  $V_0$ -analiz olunan məhlulun həcmi (pipetin həcmi);  $V_1$ -şəkərin titrlənməsinə sərf olunan tiosulfatın həcmi;  $V_2$ -yoxlama təcrübəsində tiosulfatın həcmi;  $c$ -tiosulfatın molyar

qatılığı; M-şəkərin molyar kütləsi (qlükoza üçün 180,0); V<sub>k</sub>-aliquot hissə götürülən kolbanın həcmi.

## İş 25

### Çaxırda qlükozanın təyini

Təyinat yodun qələvi məhlulunda aldozanın oksidləşməsinə əsaslanır, bu şəraitdə isə ketoza oksidləşmir. Qlükoza aşağıdakı reaksiya üzrə oksidləşir:



Reaksiyada iştirak etməyən yodun artığı natrium tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Çaxırda olan fruktoza və saxaroza analizin nəticələrinə təsir etmir. Dəqiq nəticələr almaq üçün yodun kifayət qədər artığı lazımdır (reaksiya tənliyinə nisbətən 2-3 dəfə artıq) belə ki, qələvinin azlığı qlükozanın tam oksidləşməsinə, artığı isə fruktozanın oksidləşməsinə səbəb olur.

#### Reagentlər

Yod məhlulu,  $c(1/2 J_2) = 0,1000 \text{ M}$

Natrium-hidroksid məhlulu,  $c(1/1 NaOH) = 0,1000 \text{ M}$

Standartlaşdırılmış natrium tiosulfat məhlulu,  
 $c(1/1 Na_2SO_3) = 0,1000 \text{ M}$ .

Sulfat turşusu məhlulu,  $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1 \text{ M}$   
0,5%-li nişasta məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 0,1q-dan az qlükoza saxlayan, 10,00 ml analiz olunan çaxır, konusvari kolbaya yerləşdirilir və 25,00 ml yod məhlulu əlavə edilir. Fasiləsiz qarışdırılmaqla məhlula büretdən 30,00 ml natrium hidroksid məhlulu daxil olunur. Zəif-sarı rəngə kimi natrium tiosulfat

məhlulu ilə titrlənir. Nişastanın əlavə edilməsi zamanı məhlul əvvəlcə sarı rəngə boyanır. Titrlemə məhlul rəngsizləşənə kimi davam etdirilir.

Ən azı üç titrləmə aparılır. Titrleməyə sərf olunmuş titrantın orta həcmi hesablanır.

*Hesablama.* Çaxırda qlükozanın miqdarı ( $c$ , q/100 ml) aşağıdakı formulla hesablanır:

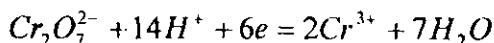
$$c = \frac{0,009 \cdot (V_{J_2} - V_{Na_2S_2O_3}) \cdot 100}{V_n}$$

burada, 0,009 - 0,1 mol/l qatılıqlı 1 ml yod məhluluna uyğun gələn qlükozanın kütləsi;  $V_{J_2}$  - yod məhlulunun həcmi, ml;

$V_{Na_2S_2O_3}$  - titrləməyə sərf olunan tiosulfat məhlulunun həcmi;  $V_n$  - çaxır nümunəsinin həcmi, ml.

### *Bixromatometriya*

Dixromatometriyada standart məhlul kalium bixromatdır. Onu dəqiq çəkidən hazırlamaq olar, belə ki, o sulu məhluldan perekristallaşdırmaqla asan təmizlənir və uzun müddət qatılığını sabit saxlayır. Turş mühitdə dixromat güclü oksidləşdiricidir və reduksiyaedicilərin təyini üçün tətbiq edilir, özü isə xroma(III) kimi reduksiya olunur:

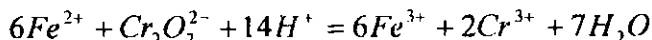


$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,33V$$

Kalium dixromatla titrləmə zamanı oksidləşmə-reduksiya indikatorlarından-difenilamin, difenilbenzidindən və s. istifadə olunur.

## Dəmirin təyini

Dəmirin(II) titrlənməsi bu reaksiyaya əsaslanır:



Titrləmə prosesində dəmir(III) ionlarının qatılığı artır,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sisteminin potensialı yüksəlir və nəticədə difenilamin indikatorunun əvvəlcədən oksidləşməsi gedir. Əgər titrlənən məhlulə fosfat turşusu əlavə olunarsa, onda titrləmənin son nöqtəsində indikatorun rəngi kəskin dəyişir. Fosfat turşusu dəmir(III) ionları ilə davamlı kompleks əmələ gətirməklə  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sisteminin oksidləşmə-reduksiya potensialını azaldır.

Dəmir(II) duzu məhlulları həmişə dəmir(III) ionları saxlayır, buna görə titrləmədən əvvəl dəmir(III) ionunu reduksiya etmək lazımdır. Reduksiya üçün metallar (sink, kadmium və s.),  $SnCl_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  və başqa reduksiyaedicilər tətbiq edilir.

*Reagentlər*

0,0500 M (1/6  $K_2Cr_2O_7$ ) standart kalium dixromat, məhlulu.

Sıxlığı  $1,17 \text{ q/sm}^3$  olan qatılaşıdırılmış xlorid turşusu,

Sıxlığı  $1,84 \text{ q/sm}^3$  olan qatılaşıdırılmış sulfat turşusu,

Sıxlığı  $1,7 \text{ q/sm}^3$  olan qatılaşıdırılmış fosfat turşusu,

Xırdalanmış metallik sink.

Qatı  $H_2SO_4$ -da difenilaminin 1%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlulun 10,00 ml alikvot hissəsi pipetlə tutumu 100 ml konusvari titrləmə kolbasına keçirilir, 5 ml qatı  $HCl$  əlavə edilir. Kolba kiçik qıfla bağlanılır, 3-4 dənə metallik sink əlavə edilir, məhlul rəngsizləşənə və sink tam həll olana kimi qum hamamında qızdırılır (reaksiya çox şiddətli getməlidir). Soyuq

su şırnağı altında soyudulur, 3-4 ml  $H_2SO_4$  əlavə edilir, soyudulur, 5 ml  $H_3PO_4$ , 15-20 ml distillə suyu. 2 damcı difenilamin məhlulu əlavə edilir və göy rəng nüsxahidə edilənə kimi kalium dixromat məhlulu ilə titrlənir.

## İş 27

### Filizlərdə dəmirin təyini

#### Reagentlər

0,0500 M ( $1/6 K_2Cr_2O_7$ ) standart kalium dixromat məhlulu.

1:4 nisbətdə durulaşdırılmış, 0,05 M, sıxlığı  $1,17 \text{ q/sm}^3$  olan qatılaşdırılmış xlorid turşusu məhlulu.

Sıxlığı  $1,40 \text{ q/sm}^3$  olan qatılaşdırılmış nitrat turşusu.

Metallik sink

Sıxlığı  $1,84 \text{ q/sm}^3$  olan qatılaşdırılmış sulfat turşusu,

Sıxlığı  $1,70$  olan qatılaşdırılmış fosfat turşusu,

Qatı  $H_2SO_4$ -da difenilaminin 1%-li məhlulu.

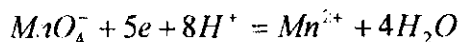
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan materialın dəqiq çəkisi (0,7-1 q) tutumu 300 ml olan istiyə davamlı stəkana yerləşdirilir, 40 ml  $HCl$  (1:4) əlavə edilir, saat şüşəsi ilə örtülür və qum hamamında qızdırılmaqla həll edilir. Sonra 2-5 ml  $HNO_3$  əlavə olunur və qızdırılma cavam etdirilir. Stəkanın dibində əsasən silikat turşusundan ibarət gümüşü-ağ çöküntü qalarsa, həllolma bitmiş hesab olunur. Məhlul quru qalıqadək buxarlandırılır. qalıq 10 ml qatı  $HCl$  ilə işlənir və məhlul yenidən buxarlandırılır. Qatı  $HCl$  ilə buxarlandırma iki dəfə təkrar edilir, sonra 4 ml qatı  $HCl$  əlavə olunur və 50 ml-ə kimi isti su ilə durulaşdırılır. Məhlul tutumu 200 ml olan kolbaya «ağ lent» filtrlərindən keçirilməklə filtrləşdirilir. Filtr 0,05 M isti  $HCl$  ilə yaxşı yuyulur, soyudulur, cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Məhluldan 10,00 ml alikvot



hissə pipetlə tutumu 100 ml olan konusvari kolbaya keçirilir, 5 ml qatı  $HCl$  əlavə olunur. Kolba kiçik qıfla bağlanır, kolbaya 3-4 dənə metallik sink daxil edilir, məhlul rəngsizləşənə və sink həll olana kimi qum hamamında qızdırılır. Su şınağı altında soyudulur, 3-4 ml  $H_2SO_4$  əlavə edilir, yenidən soyudulur, 5 ml  $H_3PO_4$ , 15-20 ml su, 2 damcı difenilamin məhlulu əlavə olunur və göy rənglənmə müşahidə olunana kimi kalium dixromat məhlulu ilə titrlənir.

### *Permanqanatometriya*

Güclü turş mühitdə permanqanat ionu yüksək oksidləşmə-reduksiya potensialına malik olur,  $Mn(II)$ -yə kimi reduksiya olunur və onlar çoxlu reduksiyaedicilərin təyini üçün tətbiq edilir:



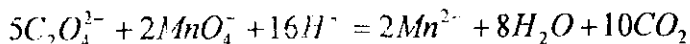
$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51V$$

Permanqanatla titrləmə zamanı indikator tətbiq edilmir, belə ki, reagentin özü rənglidir və həssas indikatorudur 0,1 ml 0,01 M  $KMnO_4$  məhlulu 100 ml suyu solğun-çəhrayı rəngə boyayır.

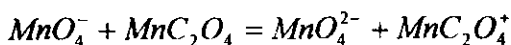
### **İş 28**

#### **Natrium oksalatla kalium permanqanat məhlulunun standartlaşdırılması**

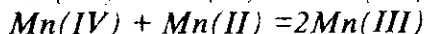
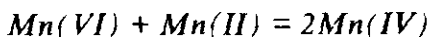
Oksalat və permanqanat ionları arasındakı reaksiya mürəkkəb gedir və belə yazılır:



Ayrıca reaksiya bir neçə mərhələdə gedir:



Turş məhlulda manqanat ionu tez disproporsionlaşır:



Manqan(III)  $Mn(C_2O_4)_n^{(3-2n)+}$ , burada  $n=1, 2, 3$ , tərkibli oksalat kompleksləri əmələ gətirir, onlar  $Mn(II)$  və  $CO_2$  əmələ gətirməklə asan parçalanırlar. Manqanın(II) məhlulda kifayət qədər qatılığı olmadıqda,  $MnO_4^-$  və  $C_2O_4^-$  arasındakı reaksiya çox yavaş gedir. Manqanın(II) qatılığı lazımı qiymətə çatdıqda, reaksiya böyük sürətlə getməyə başlayır.

### Reagentlər

0,05 M (1/5  $KMnO_4$ ) kalium permanqanat məhlulu.

2 M sulfat turşusu məhlulu.

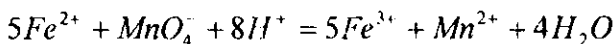
0,0500 M standart natrium oksalat məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 100 ml olan titrləmə kolbasına 20 ml  $H_2SO_4$  əlavə edilir və 80-90°C-dək qızdırılır. Pipetlə isti məhlula 10,00 ml natrium oksalat məhlulu daxil edilir və solğun-cəhrayı rəng (30 san. ərzində davamlı olan) əmələ gələnə kimi kalium permanqanat məhlulu ilə titrlənir.

## İş 29

### Dəmirin təyini

Dəmirin(II) titrləməsi bu reaksiyaya əsaslanır:



Sulfat və ya xlorid turşusu mühitində titrləmək olar. Birinci halda heç bir maneə müşahidə olunmur. Titrlənən

məhlulda xlorid ionları iştirak etdikdə permanınatın artıq sərf olunması baş verir və titrləmənin sonu dəqiq təyin olunmur. Bu onunla əlaqədardır ki, dəmir(II) və permanınat arasındakı reaksiyaya,  $MnO_4^-$  və xlorid ionu arasında gedən reaksiya mane olur. Buna görə də titrləmədən əvvəl məhlula sulfat, fosfat turşularından və manqan(II) sulfatdan ibarət Reynqard-Simmerman qarışığı əlavə olunur.  $H_2SO_4$ -un bu qarışıqda iştirakı məhlulda protonun tələb olunan qatılığını yaradır,  $H_3PO_4$  dəmiri(III) rəngsiz kompleksə keçirmək (əgər dəmir pərdələnməsə, onda onun komplekslərinin xloridləri titrləmənin sonunda permanınatın solğun-çəhrayı rənginin müşahidə olunmasına çətinlik törədir) və manqanın(III) fosfat komplekslərinin əmələ gəlməsi üçün lazımdır. Titrləmədən əvvəl dəmiri(III) dəmir(II)-yə reduksiya etmək lazımdır.

### *Reagentlər*

0,0500 M ( $1/5 KMnO_4$ ) standart  $KMnO_4$  məhlulu.

Sıxlığı  $1,17 \text{ q/sm}^3$  olan qatılaşdırılmış xlorid turşusu,

Xırdalanmış metallik sink.

Reynqard-Simmerman qarışığı ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $MnSO_4$ ):

60 q manqan sulfat 500 ml suda həll edilir, 132 ml qatı  $H_3PO_4$ , 140 ml qatı  $H_2SO_4$  əlavə edilir və 1 l-ə kimi su ilə durulaşdırılır.

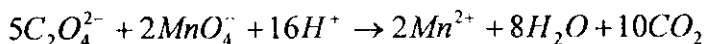
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlulun 10,00 ml alikvot hissəsi pipetlə tutumu 200 ml olan konusvarı kolbaya keçirilir, 5 ml  $HCl$  əlavə olunur. Kolba kiçik qıfla bağlanılır, 3-4 dənə metallik sink əlavə edilir, məhlul rəngsizləşənə kimi və sink tam həll olana kimi qum hamamında qızdırılır. Məhlul su ilə soyudulur, 5 ml Reynqard-Simmerman qarışığı, 100 ml su əlavə edilir və intensiv qarışdırılmaqla 30 san. ərzində davamlı solğun-çəhrayı rəng müşahidə edilənə kimi kalium permanınat məhlulu ilə titrlənir.

## İş 30

### Texnoloji suların oksidləşməsinin təyini

Suyun oksidləşməsi onda olan qarışıqların oksidləşməsinə sərf olunmuş oksidləşdiricinin miqdarıdır (və ya oksigenin ekvivalent miqdarıdır). Oksidləşmə suyun üzvi qarışıqlarla, həmçinin sulfidlər, sulfidlər, xloridlər, nitratlarla çirklənməsini xarakterizə edir və 1 l suyun oksidləşməsinə sərf olunan oksigenlə (mq) ifadə olunur.

Oksidləşmənin təyini suda olan reduksiyaediciyə turşu mühitdə permanqanatometrik oksidləşməsinə əsaslanır. Analiz olunan suya kalium permanqanatın artığı daxil edilir. Suda olan qarışıqların oksidləşməsinə sərf olunan  $KMnO_4$ -in miqdarını hesablamaq üçün, reaksiya qarışığına oksalat turşusunun həmin miqdarı daxil edilir. Oksalat turşusu  $KMnO_4$  artığı ilə qarşılıqlı təsirdə olur.



Reaksiyada iştirak etməyən oksalat turşusu kalium-permanqanat məhlulu ilə titrlənir və titrləmənin nəticələrinə əsasən suyun oksidləşməsi hesablanır.

#### Reagentlər

0,01000 M standart oksalat turşusu məhlulu.

0,01000 M kalium permanqanat məhlulu.

2,0 M sulfat turşusu məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Büret kalium-permanqanat məhlulu ilə doldurulur. Konusvari titrləmə kolbasına pipetlə 100,00 ml analiz olunan su yerləşdirilir, 5 ml sulfat turşusu məhlulu və büretdən 10,00 ml kalium permanqanat məhlulu əlavə edilir. Kolba saat şüşəsi ilə bağlanır, qaynayana kimi qızdırılır və 10 dəq. qaynadılır. İsti məhlula 10,00 ml oksalat turşusu məhlulu əlavə edilir, qarışıq diqqətlə qarışdırılır. Rəngsizləşən isti məhlul davamlı solğun-çəhrayı rəng müşahidə olunana kimi  $KMnO_4$  məhlulu ilə titrlənir.

Titrləməyə sərf olunan  $KMnO_4$ -in miqdarı onun suda olan qarışıqların oksidləşməsinə sərf edilən miqdarına bərabərdir.

*Hesablama.* Suyun oksidləşməsi ( $O$ ,  $mqO_2/l$ ) bu formulla hesablanır:

$$O = \frac{V_{KMnO_4} \cdot c(1/5 KMnO_4) \cdot 8 \cdot 100}{V_n}$$

burada,  $V_{KMnO_4}$  -titrləməyə sərf edilən titrantın həcmi, ml;  $c(1/5 KMnO_4)$ -titrantın qatılığı, M; 8 - 1 M 1 ml  $KMnO_4$  məhluluna ekvivalent oksigenin kütləsi;  $V_n$  - su nümunəsinin həcmidir, ml.

### İş 31

#### Unun turşuluğunun təyini

Unun turşuluğu onda üzvi turşuların, zülali maddələrin, turş fosfatların olması ilə əlaqədardır. Taxılın və unun saxlanması zamanı turşuluğun artması nəticəsində biokimyəvi proseslər gedir. Bu unun xassələrinə əks təsir edir. Eyni zamanda bununla un pis iyə malik olur.

Turşuluq dərəcəsi-100 q unda olan turşu və turş duzların neytrallaşdırılması üçün lazım olan natrium-hidroksid  $c(1/1 NaOH)=1 M$  məhlulunun həcmidir (ml).

#### Reagentlər

0,1000 M natrium hidroksid məhlulu  
Fenoltaleinin spirtə 1,0%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Texniki tərəzidə çəkilmiş ( $5 \pm 0,01$ ) un nümunəsi farfor kasaya keçirilir, 50 ml distillə suyu əlavə edilir və eynicinsli kütləyə kimi çubuqla qarışdırılır. Alınmış məhlul tamamilə konusvari titrləmə kolbasına

keçirilir. Titrənən nümunəyə 2-3 damcı indikator məhlulu əlavə edilir. Büret yaxalanır və  $NaOH$  məhlulu ilə doldurulur. Analiz olunan nümunənin dəqiq titrlənməs iki dəfədən az olmayaraq aparılır. Büretə əsasən 0,05 ml dəqiqliklə titrantın həcmi ölçülür. Titrleməyə sərf olunmuş titrantın orta həcmi hesablanır.

*Hesablama.* Unun turşuluğu (dərəcə) aşağıdakı formulla hesablanır.

$$k = \frac{c(1/1NaOH) \cdot V_{NaOH} \cdot 100}{m}$$

$c$ -titrantın qatılığı, M;  $V_{NaOH}$ -titrləməyə sərf olunmuş titrantın həcmi, ml;  $m$ -çörək nümunəsinin kütləsi, q; 100-100 q məhsula görə hesablama əmsəlidir.

İki paralel titrləmələr arasında kənarçıxma 0,2 dərəcədən yuxarı olmamalıdır.

### 3.5. HƏCMİ ÇÖKMƏ METODU

Həcmi çökmə metodu təyin olunan komponentin standart məhlul ilə titrlənərək az həll olan birləşmə şəklində çökdürülməsinə əsaslanır. Bu metodda istifadə edilən reaksiyalar da titrimetrik analizdə istifadə edilən reaksiyalara verilən ümumi tələbatları ödəməlidir. Buna görə də bütün çökmə reaksiyalarından titrimetrik analiz üçün istifadə etmək olmaz və bu məqsədlə istifadə edilən çökmə reaksiyaları məhdud sayda olur. Titrimetrik analizdə istifadə edilən çökmə reaksiyaları aşağıdakı tələbatları ödəməlidir:

1) Çöküntü praktiki olaraq həll olmamalıdır, yə'ni reaksiya nəticəsində alınan çöküntünün həllolma hasili (h.h) daha kiçik qiymətə malik olmalıdır.

2) Çökmə sür'ətlə getməlidir. Titrleməni yüksək qatılıqlı titrant məhlulu ilə apardıqda çökmə reaksiyası titrimetrik analiz üçün tələb olunan sür'ətlə gedir. Titrleməni aşağı qatılıqlı titrant məhlulu ilə apardıqda, xüsusilə titrləmənin əvvəlində reaksiya olduqca yavaş sür'ətlə gedir ki, belə reaksiyalardan da titrimetrik analizdə istifadə etmək olmaz.

3) Titrlemənin nəticəsinə tə'sir göstərən kənar reaksiyalar getməməlidir, yə'ni reaksiya müəyyən stexiometrik tənlik üzrə getməlidir. Alınan çöküntü əksər hallarda sabit tərkibə malik olmadığından bu tələbatın ödənilməsi daha çətin və mühüm hesab olunur. Bə'zən yüksək qatılıqlı (0,1000-1,0000 M) standart məhlullarla titrləmə zamanı qızdırılma, yenidən çökdürülmə, çöküntünün saxlanması, yuyulması, yaxud közərdilməsi ilə aradan qaldırıla bilməyən qoşa çökmə hadisəsi müşahidə edilir. Məs:  $SO_4^{2-}$  ionunu qravimetrik metodla  $Ba^{2+}$ -la çökdürməklə yüksək dəqiqlikli nəticə almaq olar. Lakin titrimetrik metodla  $SO_4^{2-}$  - ionunu  $Ba^{2+}$ -la tə'yini zamanı qoşa çökmə hesabına - 3% səhv müşahidə edilir. Ona görə də göstərilən reaksiyadan sulfat ionununun tə'yini üçün, yalnız çox yüksək dəqiqlik tələb olunmadığı halda istifadə edilir. Bu tələbatla əlaqədar olaraq qravimetrik analizdə

istifadə edilən çox az sayda reaksiyadan titrimetrik analizdə istifadə etmək olar.

4) Ekvivalent nöqtəsi asan və dəqiq təyin edilməlidir.

Həcmi çökmə metodunun təsnifatı çökdürücü olaraq götürülən standart məhlulların istifadəsinə əsaslanır. Belə ki, çökmə metodu çökdürücünün adından asılı olaraq bir neçə metoda bölünür. Çökdürücü titrant olaraq daha çox gümüş-nitrat ( $AgNO_3$ ) məhlulundan istifadə edilir.  $AgNO_3$  vasitəsilə aparılan çökmə titrləmə metodları argentometrik metodlar adlanır. Argentometrik metodlar ədəbiyyatda onları işləyən alimlərin adı ilə məlumdur. Bu metodlar bir-birindən istifadə edilən indikatorların təsir prinsipinə görə fərqlənir.

### Mor metodu

Mor metodu titrləmənin ekvivalent nöqtəsində titrantla rəngli çöküntü əmələ gətirən indikatorlardan istifadəyə əsaslanır. Belə indikator olaraq  $Cl^-$  ionlarının gümüş-nitratla titrlənməsi zamanı bixromat ionunu göstərmək olar. Bixromat neytral və ya zəif əsasi mühitdə  $Ag^+$  ionu ilə qırmızı  $Ag_2CrO_4$  çöküntüsü ( $h.h_{Ag_2CrO_4} = 2,45 \cdot 10^{-12}$ ) əmələ gətirir ki, ondan da ekvivalent nöqtəsinin təyini üçün istifadə edilir. Titrləmə adətən pH 6,5-10,3 intervalında aparılır. Belə ki, pH < 6,5 olduqda  $Ag_2CrO_4$  həll olur, pH > 10,3 olduqda isə  $Ag^+$  ionu  $AgOH$  şəklində çöxür, bu isə bir qayda olaraq məhlulda qəhvəyi rəngli  $Ag_2O$  oksidinə çevrilir. Zəif əsashğa malik lazımı mühit yaratmaq üçün  $NaHCO_3$ -dan istifadə edilir.

Dəqiq olaraq ekvivalent nöqtəsində qırmızı rəngli  $Ag_2CrO_4$  çöküntüsünün alınması üçün lazımı olan  $CrO_4^{2-}$ -in miqdarını aşağıdakı kimi hesablamaq olar. Cədvəl 10-dan görüldüyü kimi reaksiyanın ekvivalent nöqtəsində  $[Ag^+] = 1,33 \cdot 10^{-5}$  q-ion/l. Onda,

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{h.h_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2} = \frac{2,45 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = 0,014q \cdot ion/l$$



Lakin  $CrO_4^{2-}$ -in göstərilən qatılığında məhlul intensiv sarı rəngə boyanır və qırmızı rəngli çöküntünün ilkin miqdarının əmələ gəlməsini müşahidə etmək çətin olur. Buna görə də titrləmə zamanı bixromatın nisbətən çox, məsələn, təxminən 0,005 q ion/l artıq miqdarını götürmək lazımdır. Bu halda  $Ag_2CrO_4$  çöküntüsünün əmələ gəlməsini kifayət qədər asanlıqla müşahidə etmək olur.

Mor metoddan  $Cl^-$  və  $Br^-$  ionlarını titrləmək üçün istifadə edilir.  $J^-$  ionunu bu metodla təyin etmək mümkün deyildir. Belə ki,  $AgJ$  çöküntüsü  $CrO_4^{2-}$  ionlarını güclü adsorbsiya edir və buna görə də ekvivalent nöqtəsini dəqiq təyin etmək mümkün olmur.

Mor metodunun tətbiqi aşağıdakı şərtlərlə məhdudlaşdırılır.

1. Təyinatı ancaq neytral və ya zəif əsasi mühitdə aparmaq lazımdır.  $pH < 6,5$  olduqda  $Ag_2CrO_4$  həll olur,  $pH > 10,3$  olduqda isə  $Ag^+$  ionu  $Ag_2O$  şəklində çökür, bu da ekvivalent nöqtəsini təyin etməyə imkan vermir.
2. Təyinatı  $CrO_4^{2-}$  ilə çöküntü əmələ gətirən  $Ba^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  və  $Pb^{2+}$  kationları, habelə  $Ag^-$ -lə çöküntü verən  $AsO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$  və s. anionları iştirakında aparmaq olmaz.
3. Təyinat zamanı ancaq halogen ionları  $AgNO_3$  məhlulu ilə titrlənməlidir, əks titrləmə mümkün deyildir. Çünki, ancaq bu şəraitdə ekvivalent nöqtəsində qırmızı rəngli çöküntü əmələ gəlir.

Mor metodu yeyinti məhsullarının analizində geniş istifadə olunur. Kolbasada, duzlu balıqda, yağda və digər ərzaq məhsullarında xörək duzunun miqdarı Mor metodu ilə təyin edilir. Bu metod habelə suda xloridlərin təyini üçün istifadə edilir.

## Folqard metodu

Folqard metodu titrləmənin ekvivalent nöqtəsində titrantla indikator arasında rəngli kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə əsaslanır. Bu metod  $Ag^+$  ionunun tiosianit (radonid) ionu ilə aşağıdakı çökmə reaksiyasına əsasən titrləməklə təyini üçün təklif edilmişdir.



Bu metoddan həmçinin əks titrləmə ilə halogen ionlarının tə'yini üçün istifadə etmək olar.

Folqard metodunda indikator kimi dəmir(III) duzu məhlullarından istifadə edilir.  $Ag^+$  ionu tamamilə titrləndikdən sonra  $SCN^-$  ionunun artığı  $Fe^{3+}$  ionu ilə qırmızı rəngli komplekslər əmələ gətirir:  $FeSCN^{2+}$ ,  $Fe(SCN)_2^+$ , ...,  $Fe(SCN)_6^{3-}$ . Bu komplekslərdən birincisinin qatılığı  $6,4 \cdot 10^{-6} M$  olduqda, onun rəngini aydın müşahidə etmək olar.  $Fe(III)$ -in hidrolizinin qarşısını almaq üçün titrləməni turş mühitdə ( $[H_3O^+] \geq 0,1000 N$ ) aparmaq lazımdır. Ekvivalent nöqtəsində

$$[Ag^+] = [SCN^-] = \sqrt{h \cdot h_{AgSCN}} = \sqrt{1,07 \cdot 10^{-12}} = 1,0 \cdot 10^{-6} q \cdot ion/l \quad (2)$$

$SCN^-$  - ionunun bu qatılığında onunla qırmızı rəngli kompleks əmələ gətirən  $Fe^{3+}$  - in məhlulda qatılığını aşağıdakı kimi hesablamaq olar.



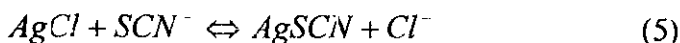
bu reaksiyanın tarazlıq sabiti  $K=138$ , onda,

$$[Fe^{3+}] = \frac{[FeSCN^{2+}]}{K \cdot [SCN^-]} = \frac{6,4 \cdot 10^{-6}}{138 \cdot 1,0 \cdot 10^{-6}} = 0,046 q \cdot ion/l \quad (4)$$

Bu qatılığın çox da böyük olmamasına baxmayaraq verilmiş turşuluqlu məhlulda rəngli kompleks əmələ

gətirməklə yanaşı ekvivalent nöqtəsinin tə'yininə də mane olur. Buna görə də praktikada adətən bundan üç dəfə aşağı qatılıqlı  $Fe^{3+}$  məhlulundan istifadə edilir ( $\sim 0,015$  q·ion/l). Bu halda ekvivalent nöqtəsinə çox dəqiqliklə, tə'yin etmək mümkündür və titrləmənin səhvi 0,02%-dən aşağı olur ki, bu da ölçmənin səhvi sərhəddinə daxildir.

Folqard metodundan istifadə etməklə xlorid - ionlarını əks titrləmə üsulu ilə tə'yin etmək üçün onun üzərinə  $AgNO_3$  standart məhlulunun artıq miqdarı əlavə edilir və artıq qalan  $Ag^+$  ionları tiosianit məhlulu ilə titrlənir, lakin bu halda qırmızı rəng əmələ gəldikdən 10 saniyə sonra itir. Belə ki,  $AgCl$   $AgSCN^-$ -ə nisbətən böyük həllolma hasilinə malik olduğundan aşağıdakı reaksiya gedir.



(3) reaksiyasının tarazlığı sola yönəlir, məhlul isə rəngsizləşir. Sistemdə tarazlıq o vaxt yaranır ki, hər iki çöküntünün tərkibinə daxil olan  $Ag^+$  ionlarının qatılığı eyni olsun, yə'ni

$$[Ag^+] = h \cdot h_{AgCl} / [Cl^-] = h \cdot h_{AgSCN} / [SCN^-]$$

$$[Cl^-] / [SCN^-] = h \cdot h_{AgSCN} / h \cdot h_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10} / 1,07 \cdot 10^{-12} = 166$$

Buradan görünür ki, tarazlıq halında məhlulda  $[Cl^-]$  qatılığı  $[SCN^-]$  qatılığından 166 dəfə böyük olur. Bu da onu göstərir ki, (5) reaksiyasında tarazlıq sağa yönəlir və tə'yinatın səhvi kifayət qədər böyük olur. Göstərilən çətinliyin qarşısını almaq üçün müxtəlif variantlardan istifadə edilir. Çox yavaş olmasına baxmayaraq aşağıdakı variant daha e'tibarlı hesab edilir.  $AgCl$  çökdürüldükdən sonra süzülərək ayrılır və çökməyərək məhlulda qalan  $Ag^+$  ionları  $SCN^-$  məhlulu ilə titrlənir.  $Br^-$  və  $I^-$  ionlarının Folqard metodu ilə tə'yini zamanı göstərilən çətinliklər müşahidə edilə bilər. Çünki  $AgBr$  və  $AgI$  çöküntülərinin həllolma hasilələrinin qiymətləri  $h_{AgSCN}$  qiymətindən daha kiçikdir.

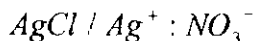
## Fayans metodu

Fayans metodu ilə halogen və radonid ionlarının tə'yini ekvivalent nöqtəsində əmələ gələn çöküntü tərəfindən indikatorun adsorbsiya olunaraq rəngini dəyişməsinə əsaslanır. Bu metodda istifadə olunan indikatorlar zəif protolidlər olub, titrləmə zamanı alınan çöküntü tərəfindən adsorbsiya olunmaq qabiliyyətinə malikdir. Ekvivalent nöqtəsində indikatorun rənginin dəyişməsi onun ion formasının yükündən və titrləmə şəraitindən asılıdır. Məsələn: 0,0200 N  $NaCl$  məhlulunun 0,0200 N  $AgNO_3$  məhlulu ilə titrlənməsinə baxaq. Ekvivalent nöqtəsinə qədər məhlulda  $Cl^-$  ionları artıq miqdarda olduğundan Panet-Fayans-Qana qaydasına görə alınmış çöküntü üzərində ilk növbədə eyni adlı ion –  $Cl^-$  ionları, sonra isə əks ion –  $Na^+$  ionları adsorbsiya olunur. Ekvivalent nöqtəsindən sonra isə  $Ag^+$  ionlarının miqdarı artıq olduğundan çöküntü üzərində ilk növbədə  $Ag^+$ , sonra isə əks yüklü  $NO_3^-$  ionları adsorbsiya olunur. Göstərilən prosesləri sxematik olaraq belə göstərmək olar.

Ekvivalent nöqtəsinə qədər:



Ekvivalent nöqtəsindən sonra



Fayans metodunda indikator olaraq adətən fluoressindən istifadə olunur. Fluoressenin sulu mühitdə zəif turşu kimi dissosiasiya edir.



Ekvivalent nöqtəsinə qədər ağ rəngli  $AgCl$  çöküntüsü əmələ gəlir və məhlul indikatorun rənginə, yəni yaşılımtıl – sarı rəngə malik olur. Bu şəraitdə fluoressenin adsorbsiya olunmur. Ekvivalent nöqtəsindən sonra sistemdə  $Ag^+$

ionlarının çox cüz'i artığı yarandıqda məhlulun rənginin kəskin dəyişməsi müşahidə olunur, məhlul qızırır. Buna səbəb fluoressin ionlarının ikinci növbədə  $NO_3^-$  ionları ilə birlikdə  $AgCl$  çöküntüsü üzərində adsorbsiyası və  $Ag^+$  ionlarının güclü ionlaşdırıcı tə'sirə məruz qalmasıdır. Poyarlaşdırıcı tə'sir ancaq çöküntü üzərində  $Ag^+$  və  $In^-$  ionlarının bilavasitə kontaktda olması hesabına meydana çıxır.

Çöküntü səthində rəngin dəyişməsi, çöküntünün səthi böyük olduqca daha aydın müşahidə olunur. Buna görə də çöküntünün koaqulyasiyasının qarşısını almaq, titrləməni nisbətən böyük qatılıqda və lazımı ion qüvvəsinə malik mühitdə aparmaq lazımdır. Belə ki, titrləmə zamanı  $Ag^+$  və  $Cl^-$  ionlarının qatılığı 0,0050 N-dan az olarsa çox az miqdar çöküntü alınır və rəng dəyişməsini müşahidə etmək olmur:

Zəif turşu olan fluoressin ( $pK_a=8$ ) anionları  $pH>6,5$  mühitində kifayət qədər yüksək qatılıqda olur. Lakin mə'lum olduğu kimi  $Ag^+$  ionları  $pH>10,3$  mühitində  $Ag_2O$  şəklində çökür. Ona görə də titrləməni  $pH=6,5-10,3$  intervalında,  $NaHCO_3$  bufer mühitində aparmaq daha məqsədəuyğundur.

İndikator molekuluna elektromənfı əvəzedicilər daxil etməklə onun turşu kimi gücünü artırmaq və beləliklə də titrləmə  $pH$ -nı aşağı salmaq olar. Məsələn: dixlorfluoressindən istifadə etməklə titrləməni  $pH>4$ , tetrabromfluoressindən (eozin) istifadə etməklə isə hətta  $pH=2$ -də aparmaq olar. Axırıncıdan istifadə etməklə  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $SCN^-$  ionlarını titrləmək olar. Lakin  $Cl^-$  ionunu titrləmək mümkün deyil, çünki bu halda  $AgCl$  çöküntüsü indikatoru ekvivalent nöqtəsindən əvvəl də adsorbsiya edir. Dixlorfluoressin isə zəif əsasi xassəyə malikdir və onların rəng dəyişmə mexanizmi fluoressində olduğu kimidir.

## Mor metodu ilə xloridlərin təyini

a) 0,0500 N  $AgNO_3$  standart məhlulunun hazırlanması.

Gümüş-nitratın dəqiq nümunə çəkisinə görə verilmiş qatılıqlı məhlulunu hazırlamaq mümkün deyildir. Buna görə də lazımi qatılıqlı məhlul təxmini hazırlanır və titri dəqiqləşdirilir. Lazımi miqdar duz (1,0000 N məhlul üçün 8,5 q  $AgNO_3$ ) 0,1q dəqiqliklə texniki tərzidə çəkilir və lazımi miqdar su ölçü silindri ilə götürülüb duz həll edilir.  $AgNO_3$  işığın təsirindən parçalandığından məhlul qaranlıqda saxlanılır.

b) Gümüş nitrat məhlulunun titrinin təyini. Buret gümüş-nitrat ( $AgNO_3$ ) məhlulu ilə doldurulur. İndikator kimi kalium-xromatin ( $K_2CrO_4$ ) 5%-li məhlulundadır istifadə edilir.

Pipet vasitəsilə 10 ml 0,0500 N  $NaCl$  məhlulu götürüb titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə 0,5 ml indikator məhlulu əlavə edilir və 0,0500 N  $AgNO_3$  məhlulu ilə qarışdırılmaqla suspenziyanın ilkin itməyən rəng dəyişməsi müşahidə olunana qədər yavaş-yavaş titrlənir.  $AgNO_3$  damcısının təsirindən suspenziyanın limonu-sarı rənginin qırmızıya dəyişdiyi anı tutmaq lazımdır.

Analizin nəticələri yazılır və ekvivalentlər qanununa əsasən gümüş-nitrat məhlulunun titri hesablanır.

v) Məhlulda xloridin miqdarının təyini (yoxlama işi). Xlorid məhlulu 100 ml-lik ölçü kolbasına tökülür, cizgiyə qədər su əlavə edilir və qarışdırılır. Alınmış məhluldan 10 ml titrləmə üçün götürüb titrləmə kolbasına əlavə edilir, bir qədər durulaşdırılır, üzərinə 0,5 ml  $K_2CrO_4$  məhlulu əlavə edilir və məhlul limonu-sarı rəngdən tünd-cəhrayı rəngə keçənə qədər  $AgNO_3$  məhlulu ilə titrlənir.

Verilmiş məhlulda xloridin miqdarı hesablanır.

## Folqard metodu ilə xloridlərin tə'yini

a) *KSCN* və indikator məhlullarının hazırlanması. Təxminən 0,0500 N *KSCN* məhlulu hazırlamaq üçün 4,82q *KSCN* texniki tərzidə çəkilir və 1 l suda həll edilir.

İndikator kimi dəmir-ammonium zəyindən  $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  istifadə edilir. 40 q dəmir-ammonium zəyi 60 ml suda həll edilir və üzərinə rəngi tam itənə qədər qatı nitrat turşusu damcıladılır.

b) *KSCN* məhlulunun normallığının dəqiq tə'yini. 20ml titrlənən gümüş-nitrat məhlulu üzərinə 1 ml indikator məhlulu və 5 ml 6,0000 N nitrat turşusu əlavə edilir. Məhlul 50-60 ml-ə qədər su ilə durulaşdırılır və itməyən qırmızı rəng alınana qədər radonid məhlulu ilə titrlənir. Titrlemənin son nöqtəsinə yaxın titirləmə güclü çalxalamaqla və qarışdırılmaqla aparılır. Titrlemə 2-3 yaxın nəticə alınana qədər aparılır və kalium-radonidin normallığı hesablanır.

v) Xloridlərin tə'yini. Xloridin nümunə çəkisi 100 ml-lik ölçü kolbasına keçirilib suda həll edilir, cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Nümunə çəkisi elə götürülür ki, alınan məhlulun təxmini qatılığı 0,0500 N olsun. Bu məhluldan 10 ml götürülüb titrləmə kolbasına tökülür və üzərinə 5 ml 6,0000 N nitrat turşusu əlavə edilir. Sonra buretdən 20 ml 0,0050 N gümüş-nitrat əlavə edilir. Bundan sonra 2 ml təmiz nitrobenzol və 1 ml indikator əlavə edilir. Koaqulyasiyanın qarşısını almaq üçün məhlul güclü qarışdırılır. Gümüşün artığı kərpici-qırmızı rəng (5 dəq. ərzində itməyən) alınana qədər 0,0500 N rodanid məhlulu ilə titrlənir. Titrlemə 2-3 yaxın nəticə alınana qədər təkrar edilir.

Nümunə çəkisində xloridin miqdarı aşağıdakı kimi hesablanır. *KSCN* məhlulu ilə titrlənən  $AgNO_3$ -ün ml-lə miqdarı:

$$V_{AgNO_3} = \frac{V_{KSCN} \cdot N_{KSCN}}{N_{AgNO_3}}$$

20 ml  $AgNO_3$  sərf olunduğunu bilərək xloridlərin çökdürülməsi üçün istifadə olunan  $AgNO_3$  - in həcmi

$$V''_{AgNO_3} = 20 - V'_{AgNO_3}$$

$T_{AgNO_3}$  bilərək titrlənən məhlulda xloridin miqdarı

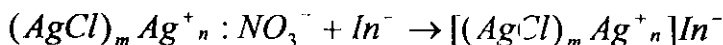
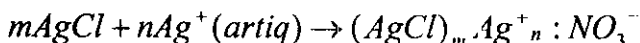
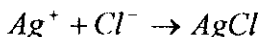
$$P_{Cl} = V''_{AgNO_3} \cdot T_{AgNO_3}$$

Bütün nümunə çəkisində xloridin ümumi miqdarını hesablamaq üçün miqdar 10 dəfə artırılır, çünki titrləmə üçün hazırlanan məhlulun 1/10-i götürülmüşdür.

### İş 34

#### Fayans metodu ilə xloridlərin təyini

Fayans metodu ilə xloridlərin təyini adsorbsion indikator iştirakında onların  $AgNO_3$  standart məhlulu ilə birbaşa titrlənməsinə əsaslanır.



Fluoressein iştirakında xloridlərin titrlənməsi neytral mühitdə aparılır. Hidrogen ionlarının məhlulda qatılığı artdıqca fluoressein turşu kimi daha zəif dissosiasiya edir və məhlulda əsasən molekulyar formada ( $HIn$ ) olur. Ona görə də  $In^-$  ion formasının qatılığı çox aşağı olur. Qələvi mühitdə isə  $Ag_2O$  çöküntüsü əmələ gəlir. Adətən zəif turş mühitdə titrləmə digər indikatorlar: dixlorfluoressein və ya eozin iştirakında aparılır. Turş mühitdə titrləmə aparmaq neytral mühitə nisbətən daha sərfəlidir. Belə ki, bu mühitdə titrləməni su ilə



hidroliz olunaraq hidrokksidlər və oksixloridlər əmələ gətirən duzlar ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  və s.) iştirakında aparmaq olur.

Adətən analitik kimya tədris laboratoriyalarında tə'yinat aparmaq üçün qələvi metal halogenidlərinin suda məhlullarından istifadə edilir.

**İşin gedişi:** Hesablanmış natrium -xlorid nümunə çəkisi ölçü kolbasına keçirilir və az miqdar suda həll edilir. Nümunə çəkisi tam həll olunduqdan sonra məhlul cizgiyə qədər durulaşdırılır və diqqətlə qarışdırılır. Əgər xlorid məhlulu hazır şəkildə verilmişdirsə aşağıdakı əməliyyatlardan istifadə edilir. Bu halda verilmiş analiz olunan məhlul nümunəsi cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Tədqiq olunan məhlulda xloridlərin miqdarını tə'yir etmək üçün alikvot hissə götürülür (25ml), titrləmə kolbasına keçirilir, üzərinə 5 ml fluoressein məhlulu əlavə edilir və fasiləsiz olaraq qarışdırılmaqla  $AgNO_3$  standart məhlulu ilə titrlənir.  $AgNO_3$  məhlulu damcısı əlavə edildikdə titrlənən qarışıq bulanır. Ekvivalent nöqtəsinə yaxın  $AgCl$  çöküntüsünün qismən koagulyasiyası müşahidə olunur. Bu halda titrləmə çox böyük diqqətlə və ehtiyatla, həmçinin güclü qarışdırılmaqla aparılmalıdır. Ağ  $AgCl$  çöküntüsü çirmızı rəngə boyandıqda titrləmə başa çatır. Titrləmə 3-4 dəfə təkrar edilir və analizin nəticələrinə əsasən xloridin miqdarı hesablanır.

## Fəsil 4

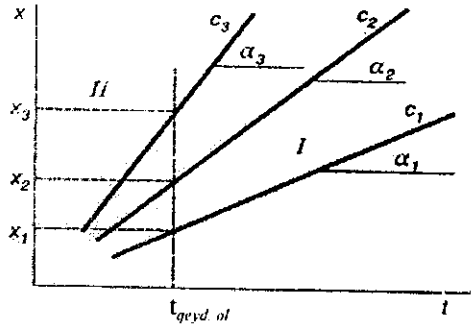
# KİNETİK ANALİZ METODLARI

## 4.1 ƏSAS ANLAYIŞLAR

Kinetik analiz metodlarında analitik signal prosesin sürətidir. Bu zaman sürəti ölçülən reaksiya *indikator reaksiyası*, qatılığının dəyişməsi ilə prosesin sürətini dəyişən maddəyə *indikator maddəsi* deyilir. İndikator reaksiyaları kimi oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarından, zamandan asılı olaraq indikator maddəsinin qatılığının dəyişməsini müşahidə etmək üçün lüminessent və ya spektrofotometrik metodlardan istifadə edilir.

Əgər təyin olunan komponent katalizator və ya onunla əlaqədar birləşmədirsə, bu kinetik metodun katalitik variantıdır (katalitik metod). Əgər qeyrikatalitik və ya katalitik indikator reaksiyası bu reaksiyaya daxil olan maddələrdən biri ilə təyin olunarsa, bu kinetik analiz metodlarının qeyri-katalitik variantıdır. Katalitik metodlar digər kimyəvi analiz metodlarından yüksək həssaslığına, kinetik metodların qeyri-katalitik variantı isə yüksək seçiciliyinə görə fərqlənir.

Kinetik ölçmələrin nəticələrinə görə təyin olunan komponentin miqdarını necə tapmaq olar? Bunun üçün, indikator maddəsinin qatılığı



Şəkil 4.1. Tangenslər (I) və qeyd olunmuş zaman (II) üsulları,  $c_3 > c_2 > c_1$

(x) və reaksiya vaxtı (t) arasında asılılıq düz xətt olarsa, indikator reaksiyasının başlanğıc sürətindən istifadə olunur. Başqa hallarda tangenslər və ya qeyd olunmuş vaxt üsulları (şək. 4.1) tətbiq edilir. Tangenslər üsulunda aşağıdakı koordinatlarda kinetik əyri qurulur: indikator maddəsinin qatılığı (x) və ya onunla əlaqədar kəmiyyətlə ( $A$ ,  $I_{\text{liim}}$ ) - müşahidə vaxtı (adətən ölçmələr 1 dəq., 1,5 dəq., bəzən 30 san. sonra aparılır) arasında. Alınmış xəttin meyl bucağının tangensi ( $\text{tg}\alpha$ ) prosesin başlanğıc sürətini xarakterizə edir. Komponentin məlum olmayan qatılığını tapmaq üçün  $\text{tg}\alpha$ -təyin olunan komponentin qatılığı koordinatlarında qurulmuş dərəcəli qrafikdən istifadə edilir.

Qeyd olunmuş vaxt üsulunda indikator maddəsinin qatılığı ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) və ya onunla əlaqədar kəmiyyətlə (məsələn,  $A_1, A_2, \dots, A_n$ ), təyinat vaxtı ( $t_{\text{qeyd ol.}}$ ) ölçülür. Dərəcəli qrafik  $t_{\text{qeyd ol.}}$  ölçüldükdən sonra x (və ya A) ilə təyin olunan komponentin qatılığı koordinatlarında ölçülür.

## Təcrübi iş

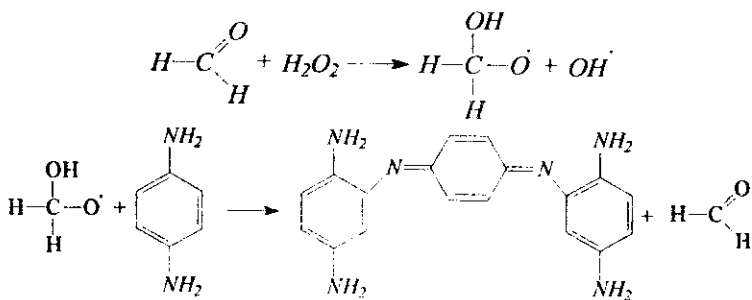
Aşağıda verilən bütün təcrübi işlər katalitik metodla icra edilir, belə ki, təyin olunan maddə katalizator rolunu oynayır.

**Diqqət!** Təcrübi işləri apararkən zamanı reagentlərin göstərilən ardıcılıqla qarışdırılmasına ciddi əməl etmək lazımdır.

### İş 1

#### Məhlulda formaldehidin təyini

Formaldehidin məhlulda və digər obyektlərdə təyini üçün onunla p-fenilendiaminin, hidrogen peroksidin oksidləşmə reaksiyasından istifadə etmək olar:



Reaksiya nəticəsində tünd-bənövşəyi rəngli məhsul (Bandrovski əsası) əmələ gəlir ki, bu da reaksiyanın sürətinə spektrofotometrik metodla nəzarət etməyə imkan verir.

### Reagentlər və cihazlar

5·10<sup>-2</sup>M p-fenilendiaminin (PFDA) sulu məhlulu, PFDA hər bir yeni iş tsiklində perekristallaşdırılmalıdır.

2,5 M hidrogen peroksid məhlulu.

Qatılığı 40,0 mkq/ml olan standart formaldehid məhlulu pH-ı 6,86 olan fosfat bufer məhlulu.

1·10<sup>-2</sup> M EDTA məhlulu

Fotometr

Saniyəölçən

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Suda olan metal ionlarının indikator reaksiyasının sürətinə təsirini aradan qaldırmaq üçün tutumu 25,0 ml olan 6 ədəd ölçü kolbasına (№1, 2,...6) ardıcıl olaraq 0,5 ml EDTA məhlulu, 2,5 ml PFDA, 10 ml fosfat bufer məhlulu və formaldehidin dəyişən miqdarı: 0, 20, 40, 60, 80 və 100 mkq, yəni, 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 və 2,5 ml standart formaldehid məhlulu daxil edilir. Kolba №1-ə 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> məhlulu əlavə edilir, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-in birinci damcısını daxil edən vaxt saniyəölçən işə salınır, cizgiyə qədər bufer məhlulu ilə durulaşdırılır, alınmış məhlul 1 dəq. qarışdırılır. Optiki sıxlıq reaksiya başladıqdan 5 dəq. sonra (A<sub>S</sub>) (l=0,5 sm, λ<sub>ef</sub>=540 nm)

su forunda ölçülür. Oxşar olaraq № 2, 3, ..., 6 məhlulları və analiz olunan məhlullar yoxlanılır. Hər bir ölçmə 3 dəfə təkrar edilir, bunun üçün müvafiq kolba yenidən məhlulla doldurulur.  $\bar{A}_5 - c_{kat}$  (mkq/ml) koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur, burada,  $\bar{A}_5$  - üç ölçmənin orta qiymətidir (cədv. 4.1) Nəticələr riyazi statistik metodla işlənir. Analiz olunan məhlul üçün  $\bar{A}_5$  təyin edilir və bu şəraitdə dərəcəli qrafikdən məhlulda formaldehidin qatılığı tapılır (qeyd olunmuş vaxt üsulu).

Cədvəl 4.1. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün məlumatlar

Məhlulun nömrəsi	1	2	3	...	Analiz olunan məhlul
$c_{\text{formaldehyd, mkq/ml}}$					
$\bar{A}_5$					

## İş 2

### Məhlulda xromun(VI) təyini

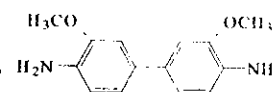
Xromun (VI) mikromiqdarını təyin etmək üçün ammonium persulfat iştirakında o-dianizinlə oksidləşmə reaksiyasından istifadə edilir.

$Cr(VI)$  olmadıqda o-dianizidinin ammonium persulfatla oksidləşmə reaksiyası yavaş gedir.  $Cr(VI)$  iştirakında reaksiyanın sürəti artır ki, bundan da tangenslər üsuluna görə katalizatorun qatılığının təyini üçün istifadə edilir. o-Dianizidinin oksidləşmə məhsulu rənglidir, reaksiyanın sürəti optiki sıxlığın (A) reaksiyanın baş vermə vaxtından asılılığına görə təyin edilir. Öyrənilən reaksiya üçün yuxarıda göstərilmiş asılılığın (kinetik əyri) başlanğıc hissəsi xətti xarakter daşıyır, kinetik əyrinin meyl bucağının tangensinin qiyməti ( $tg\alpha$ ) isə reaksiyanın sürətini xarakterizə edir (şək. 4.1).

Məhlulda  $Cr(VI)$ -un qatılığı aşağıdakı şəkildə təyin edilir. Bərabər həcmdə o-dianizidin və ammonium persulfatın eyni, katalizatorun işə dəyişkən qatılıqlı bir neçə məhlulu hazırlanır. Optiki sıxlığın reaksiyanın getmə vaxtından asılılığı ölçülür, katalizatorun verilmiş qatılığı üçün kinetik əyri alınır və bu əyrinin xətti hissəsinin meyli bucağının tangensi təyin edilir. Oxşar təcrübələr katalizatorun məlum qatılıqlı bütün məhlulları və katalizatorun naməlum qatılıqlı məhlulları üçün aparılır.

Bütün təcrübələr üçün  $A-t$  koordinatlarında reaksiyanın kinetik əyrisi qurulur (şək. 4.1) kinetik əyrinin xətti hissəsində meyli bucağının tangensinin qiyməti tapılır. Tangensin tapılmış qiymətlərindən istifadə etməklə,  $tg\alpha-c_{kat}$  koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur (tangenslər üsulu). Qrafikdən analiz olunan məhlulda katalizatorun qeyri-məlum qatılığı təyin edilir.

### Reagentlər və cihazlar

o-Dianizidin,  etanolda  $3,6 \cdot 10^{-3}$  M məhlulu.

$1 \cdot 10^{-3}$  M ammonium persulfat məhlulu.

0,1 M xlorid turşusu məhlulu.

25,0 mkq/ml qatılıqlı standart  $K_2Cr_2O_7$  məhlulu.

Fotometr.

Saniyəölçən.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 25,0 ml olan altı (№ 1, ..., 6) ölçü kolbasına ardıcıl olaraq 1ml ammonium persulfat məhlulu və dəyişən miqdar (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml) 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mkq/ml standart kalium dixromat məhlulu daxil edilir. Hər bir kolbaya təqribən 15 ml xlorid turşusu əlavə edilir. Sonra kolba №1-ə 1 ml o-dianizidin məhlulu daxil edilir, onun birinci damcısı daxil edilən anda saniyəölçən işə salınır. Kolbadakı məhlul 30 san. ərzində

qarışdırılır və fotometrin küvetinə ( $l=0,5$  sm,  $\lambda_{ef}=440$  nm) yerləşdirilir. İkinci dəqiqədən başlayaraq, 5-6 dəq. ərzində hər 30 san.-dən bir A kəmiyyəti ölçülür.

Sonra oxşar şəkildə 2, 3, ..., 6 məhlulları və analiz olunan məhlulun optiki sıxlığı ölçülür.  $A-t$  koordinatlarında təcrübi kinetik əyri qurulur,  $tg\alpha-c_{kat}$  (mkq/ml) koordinatlarında dərəcəli qrafik qurmaq üçün kinetik əyrinin xətti hissəsinin meyl bucağının tangensi hesablanır.

Analiz olunan məhlul üçün bu şəraitdə alınmış kinetik əyridən  $tg\alpha$  təyin edilir və dərəcəli qrafikdən məhlulda olan xromun qatılığı tapılır (cədvəl 4.2).

Cədvəl 4.2. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün məlumatlar

Məhlulun nömrəsi	1	2	3	...	Analiz olunan məhlul
$c_{K_2Cr_2O_7}$ , mkq/ml					
$tg\alpha$					

### İş 3

#### Məhlulda misin(II) təyini

Misin mikromiqdarının təyini üçün indikator reaksiyası, mis(II) katalizatoru ilə aktivator kimi  $NH_3$ -dan istifadə etməklə hidrogen peroksiddə hidroxinonun oksidləşmə reaksiyasıdır. Misin(II)  $NH_3$ -lə və üzvi aminlərlə kompleksləri, mis(II) ionlarına nisbətən böyük katalitik aktivlik göstərir. Əmələ gələn xron 490 nm-də işıq udur; reaksiyanın sürətinə görə optiki sıxlığın zamandan asılı olaraq dəyişməsinə müşahidə etmək olar. Misin(II) qatılığından asılı olan reaksiya sürəti, optiki sıxlıq – vaxt (tangenslər üsulu) koordinatlarında qurulmuş kinetik əyrinin meyl bucağının tangensi ilə xarakterizə olunur.

## Reagentlər və cihazlar

5,4·10<sup>-2</sup>M hidroxinonun sulu məhlulu.

1,6 M hidrogen peroksid məhlulu.

1,0 mq/ml mis(II) saxlayan standart mis sulfat məhlulu.

1%-li  $NH_4F$  məhlulu və 10%-li  $NH_3$  məhlulünün 6:1 nisbətində qarışdırılmasından hazırlanmış pH-ı 7,5-7,8 olan ammonium bufer məhlulu.

Fotometr

Saniyəölçən

Üççixıntılı qarışdırıcı

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Az miqdar mis (0,1 mkq/ml) saxlayan məhlul aşağıdakı kimi başlanğıc məhlulun durulaşmasından hazırlanır: qatılığı 1,0 mq/ml olan 1,0 ml məhlul tutumu 100 ml olan kolbada su ilə durulaşdırılır (məhlul A); 10 mkq/ml  $Cu(II)$  saxlayan 1 ml A məhlulu, tutumu 100 ml olan kolbada su ilə durulaşdırılır (məhlul B); 1 ml B məhlulu 0,1 mkq/ml  $Cu(II)$  saxlayır. Bütün durulaşmalar ancaq dist. ilə olunmuş su ilə aparılır.

Dərəcəli qrafik qurmaq üçün üççixıntılı qarışdırıcıya əlavə edilir:

birinci çıxıntıya - 0,5 ml hidroxinon məhlulu.

ikinciyə - 1 ml hidrogen peroksid məhlulu.

üçüncüyə - 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mkq/ml mis(II) saxlayan məhlul və məhlulun ümumi həcmir in 10 ml olması üçün ammonium bufer məhlulu.

Qarışdırıcıda məhlullar qarışan an saniyəölçən işə salınır və 2-ci dəqiqədən başlayaraq 5-7 dəq ərzində hər 30 və ya 60 san. sonra optiki sıxlıq ölçülür ( $\lambda_{ef}=490$  nm,  $l=3$  sm).

Ölçmənin nəticələrinə əsasən  $A-t$  koordinatlarında qrafik qurulur və alınmış xəttin meyl bucağının tangensi ( $tg\alpha$ ) təyin edilir.  $tg\alpha$  - misin(II) qatılığı koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur. Analiz olunan məhlulda misin(II) qatılığı dərəcəli qrafikdən tapılır. Nəticələr cədvəl şəklində (bax: cədv. 4.2) verilir.



**Cədvəl 4.3. Dərəcəli qrafik quran zaman məhlullar hazırlamaq üçün məlumatlar**

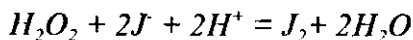
Təcrübənin nömrəsi	Cu(II), mKq (məhlul, ml)	Miqdar, ml		
		hidroksinon	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	bufer məhlul
1	0	0,5		
2	0,1 (1 ml məhlul B)	0,5		
...	...	...	...	...
6	0,5 (0,5 ml məhlul A)	0,5	1	8,0

**Qeyd.** Uçxırıntılı qarışdırıcı olmadığı halda 25,0 ml-lik ölçü kolbalarından istifadə edilir. Məhlulların əlavə edilməsi zamanı aşağıdakı ardıcılığa nəzarət etmək lazımdır: 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 və 1,25 mKq mis (II) saxlayan məhlul, sonra ~15 ml bufer məhlul, 2,5 ml hidrogen peroksid məhlulu, 1 ml hidroxinon məhlulu və cizgiyə kimi bufer məhlulu. Hidroxinon əlavə edilən an saniyəölçən işə salınır.

#### İş 4

#### Məhlulda molibdenin(VI) təyini

Turş məhlulda yodidin hidrogen peroksidlə sərbəst yoda kimi oksidləşmə reaksiyası katalizator olmadıqda yavaş gedir:



Katalizatorlar ( $H_2WO_4$ ,  $H_2MoO_4$ , tantal, sirkonium, dəmir və digər elementlərin birləşmələri) iştirakında reaksiyanın sürət kəskin artır.

Yodun qatılığının (və ya ona mütənasib olan yod - nişasta kompleksi məhlulunun optiki sıxlığı) zamandan asılılığı əvvəlcə xətti xarakter daşıyır və optiki sıxlıq-zaman xətti asılılığının meyli bucağının tangensi reaksiyanın sürəti ilə, məhlulda molibdenin qatılığı ilə (tangenslər üsulu) mütənasibdir.

## *Reagentlər və cihazlar*

Standart (qatılığı  $1,9 \cdot 10^{-5}$  q/ml) ammonium molibdat məhlulu.

0,9700 q  $(NH_4)_2MoO_4$  100 ml suda həll edilir və məhlul 500 dəfə durulaşdırılır.

$1 \cdot 10^{-2}$ M hidrogen peroksid məhlulu.

$5 \cdot 10^{-3}$  M kalium yodid məhlulu. İki dəfə spirtdən perekristallaşdırılmış 0,8300q KJ 1 l suda həll edilir.

1 M xlorid turşusu məhlulu.

0,2% - li nişasta məhlulu.

Fotometr

Saniyəölçən

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına analiz olunan ammonium molibdat məhlulu, 5 ml kalium yodid məhlulu, 5 ml xlorid turşusu, 1 ml nişasta məhlulu əlavə olunur və distillə suyu ilə həcm 35-40 ml-ə kimi çatdırılır. Məhlul yaxşı qarışdırılır və ona 5 ml hidrogen peroksid məhlulu əlavə edilir; eyni vaxtda saniyəölçən işə salınır. Sonra məhlulun həcmi cizgiyə kimi çatdırılır, qarışdırılır və fotometrin küvetinə ( $l=5$  sm,  $\lambda_{ef} = 600-630$  nm) yerləşdirilir. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün molibdatın müxtəlif qatılıqlı məhlulları ilə 3-dən az olmayaraq təcrübə aparmaq lazımdır. Bunun üçün 50,0 ml-lik ölçü kolbasına uyğun olaraq 5,0; 10,0 və 15,0 ml standart  $(NH_4)_2MoO_4$  məhlulu daxil edilir və yuxarıda yazılan kimi əməliyyat icra edilir. A-t koordinatlarında qurulmuş xəttin meyl bucağının tangensi təyin edilir,  $tg\alpha$  - molibdenin qatılığı məhluldakı koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur. Nəticələr cədvəl 4.2 şəklində verilir.

Təyinata qələvi metallar, kalsium, maqnezium, sink, nikel, kobalt, manqan, xlorid, nitrat, sulfat ionları maneə olur.

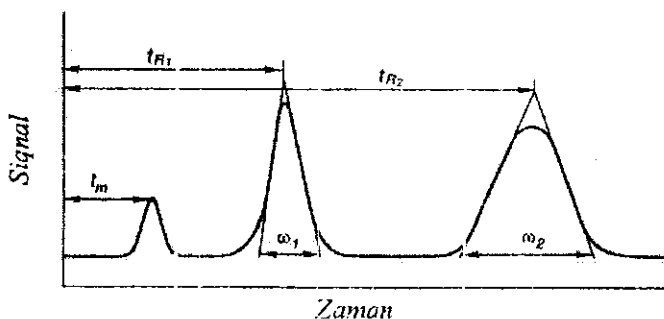
## Fəsil 5

### XROMATOQRAFİK ANALİZ METODLARI

Xromatoqrafiya – komponentlərin hərəkətli və hərəkətsiz fazalar arasında paylanmasına əsaslanan, maddələrin ayrılması və təyini metodudur. *Hərəkətsiz* (stasionar) faza məsələli bərk maddə (onu həmişə *sorbent* adlandırırlar) və ya bərk maddəyə hopdurulmuş maye təbəqə ola bilər. *Hərəkətli* faza özünü bəzən təzyiqlə altında hərəkətsiz fazadan keçirən maye və ya qaz kimi göstərir.

Xromatoqrafik analizi həyata keçirmək üçün aşağıdakı metodikadan istifadə edilir: analiz olunan maddənin xassəsindən asılı olaraq lazımi hərəkətli və hərəkətsiz faza seçilir, xromatoqrafın lazımi şəraiti (temperatur, hərəkətli fazanın verilməsi sürəti, detektor) müəyyən olunur, sonra xromatoqrafik ayrılma aparılır və signal qeyd edilir. Alınmış signaldan istifadə edərək, kolonkadan çıxdıqdan sonra hərəkətli fazada hər bir komponentin miqdarı təyin edilir. Diaqram lentində alınmış yazı xromatoqramma adlanır.

Xromatoqramma cihazın signalının (ordinat oxu) vaxtdan (absis oxu) asılılığıdır. Tipik xromatoqramma şəkil 5.1-də verilmişdir.



Şəkil 5.1. İki maddə qarışığının xromatoqramması

İndiki dövrdə kolonkadan çıxan maddənin hər hansı xassəsini fasiləsiz qeyd edən akar tipli cihazda, xromatoqrafik

kolonkanın birləşməsindən ibarət cihaz hazırlanmışdır. Belə cihaz detektor adlanır. Ayrılma və ölçmə birləşən bütün analitik sistem xromatoqrafda yerləşdirilmişdir.

## 5.1. XROMATOQRAFİK PARAMETRLƏR

Analiz olunan nümunə daxil edilən andan xromatoqrafik pikin maksimumu qeyd edilən ana kimi vaxt *saxlama vaxtı* ( $t_R$ ) adlanır. Saxlama vaxtı - hərəkətli fazada maddənin qalma vaxtı ( $t_m$ ) və hərəkətsiz fazada maddənin qalma vaxtının ( $t_s$ ) cəminə bərabərdir:

$$t_R = t_m + t_s \quad (5.1)$$

$t_m$  kəmiyyəti faktiki olaraq sorbsiya olunmayan komponentin xromatoqraftan keçmə vaxtına bərabərdir.  $t_R$  kəmiyyəti kolonkaya daxil edilmiş nümunənin miqdarından asılı deyil, ancaq maddənin təbiətindəni və sorbentin təbiətindən (əgər maddənin sorbsiya izotermi xəttidirsə), həmçinin sorbentin qablaşmasından və kolonkanın növündən asılıdır. Buna görə də kolonkanın həqiqi saxlama qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün *saxlamanın düzəliş vaxtı* ( $t'_R$ ) daxil edilir.

$$t'_R = t_R - t_m \quad (5.2)$$

Bir çox hallarda saxlamayı xarakterizə etmək üçün *saxlama həcmindən* ( $V_R$ ) - hərəkətli fazanın həcmindən istifadə olunur.

$$V_R = Ft_R \quad (5.3)$$

burada, F- hərəkətli fəza axınının həcmi sürətidir ( $\text{sm}^3/\text{san}$  və ya  $\text{ml/dəq}$ ).

Saxlamanın düzəliş həcmi bərabərdir:

$$V'_R = V_R - V_m \quad (5.4)$$

Qarışıqın alınmış xromatoqrammasına (şək. 5.1) əsasən xromatqrafik parametrlərin təcrübi qiymətlərini hesablamaq olar. Məsələn, tutum əmsalının ( $k'$ ) qiyməti aşağıdakı formulla hesablanılır:

$$k' = \frac{V_k - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (5.5)$$

Bundan başqa xromatoqrafik kolonkanın effektivliyini hesablamaq olar. Kolonkanın effektivliyi dedikdə xromatoqrafik pikin genişlənmə dərəcəsi başa düşülür. Kolonkanın miqdarı effektivliyi nəzəri boşqabların sayı  $N$  və ya hündürlüyü və nəzəri boşqabların ekvivalentləri  $H$  ilə verilə bilər.

$$H=L/N \quad (5.6)$$

Burada,  $L$  - kolonkanın uzunluğudur.

Təcrübi nəticələrdən  $N$  aşağıdakı kimi hesablanılır.

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{\omega} \right)^2 \quad (5.7)$$

Saxlama vaxtı ( $t_R$ ) və pikin eni ( $\omega$ ) eyni vahidlərdə: ya vaxtla, ya da uzunluqla ifadə olunmalıdır. Onlar arasındakı əlaqə ilə elyuentin axma sürəti və diaqram lentinin sürəti təyin edilir.

İki qonşu piklərin ayrılması *icazə verilmə*  $R_s$  ilə xarakterizə edilir. Bu kəmiyyəti aşağıdakı ifadədən istifadə etməklə hesablamaq olar:

$$R_s = \frac{(t_{R_2} - t_{R_1})^2}{\omega_1 + \omega_2} \quad (5.8)$$

burada, - 2 və 1 komponentlərinin saxlama müddəti  $\omega_2$  və  $\omega_1$  - onların piklərinin enidir.

İcazə verilmə iki maddənin tam ayrılmasının ölçüsüdür.  $R_s$  1,5-ə bərabər və ya böyük olduqda ayrılma tam hesab

edilir. İcazə verilmə pikin genişlənməsindən başqa *ayrılma faktoru*  $\alpha$  (*sektivlik əmsali*) ilə qiymətləndirilən, hərəkətsiz fazanın seçiciliyindən aslıdır:

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{D_2}{D_1} \quad (5.9)$$

İki maddənin ayrılması üçün ayrılma şəraitini belə götürmək lazımdır, yəni  $D_1 \neq D_2$ ,  $\alpha > 1$ .

İcazə verilmə həmçinin ayrılan komponentlərin tutum əmsalından aslıdır, belə ki,  $k'$ -nin böyüməsi ilə xromatoqrafik pikin genişlənməsi artır.

Xromatoqrafik piklərin icazə verilməsinə xromatoqrafik kolonkanın əsas parametrlərinin təsirini (effektivlik, selektivlik və tutum əmsalları) aşağıdakı tənlik şəklində göstərmək olar.

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left( \frac{a-1}{a} \right) \left( \frac{k_2}{1+k_2} \right) \quad (5.10)$$

Analiz olunan qarışığın alınmış xromatoqramması onun vəsfi və miqdarı tərkibini təyin etməyə imkan verir. Təyin olunan maddənin vəsfi xarakteristikası onun saxlanma vaxtı (saxlanma həcmi) və tutum əmsalının qiymətidir. İdentifikasiya üçün həmçinin saxlanma parametrlərinin korrelyasion asılılığından istifadə olunur. Məsələn, qaz xromatoqrafiyasında homoloji sıranın üzvləri üçün düzəliş saxlanma vaxtının (saxlanma həcmi) loqarifmi ilə hər hansı xassə arasında xətti asılılıq müşahidə olunur:

$$\lg t'_R = A + Bn, \quad (5.11)$$

$$\lg t'_R = A + B(T_{qay}) \quad (5.12)$$

burada,  $n$ -molekulda karbon atomlarının sayı;  $T_{qay}$  - maddənin qaynama temperaturudur.

Xromatoqrafik piklərin sahəsi və ya hür dürlüyü miqdarı

təyinatı icra etməyə imkan verir. Xromatoqrafiyada miqdarı analizin üç əsas metodundan istifadə olunur.

*Mütləq dərəcələmə metodunda* adətən bu və ya digər fiziki metodlarla dərəcəli qrafikin qurulması nəzərdə tutulur.

*Daxili normallaşdırma metodunda* nəzərə alınır ki, qarışıqda bütün mümkün komponentlərin pikləri qeyd olunmuşdur və onların sahələrinin cəmi (S) 100%-dir. Detektorun müxtəlif komponentə həssaslığının fərqi nəzərə alaraq düzəliş əmsali ( $k_i$ ) daxil edilir. Hesablama aşağıdakı formulla aparılır:

$$x(\%) = \frac{S_i k_i}{\sum_{i=1}^n (S_i k_i)} \cdot 100 \quad (5.13)$$

burada,  $n$ -qarışıqda komponentlərin sayı;  $S$ -xromatoqrafik pikin sahəsi;  $k_i$  - hər bir  $i$ -komponenti üçün düzəliş əmsalidir.

*Daxili standart metodu* - analiz olunan nümunəyə məlum miqdarda etalon birləşmə daxil edilir, alınmış qarışıq xromatoqraflaşdırılır və bu formulla hesablanır:

$$c_i(\%) = \frac{S_i}{S_{d.st.}} k c_{d.st.} \quad (5.14)$$

burada,  $c_i$ -təyin olunan maddənin qatılığı;  $c_{d.st.}$ -nümunəyə daxil edilən daxili standartın qatılığı;  $k$ -düzəliş vuruğudur və belə hesablanır:

$$k = S_{d.st.} c_i / (S_i c_{d.st.}) \quad (5.15)$$

burada,  $i$  - təyin olunan maddəyə aiddir.

## 5.2. QAZ-MAYE XROMATOQRAFİYASI

*Qaz-maye xromatoqrafiyası* - termostabil, uçucu birləşmələrin ayrılma metodudur. Qaz-maye xromatoqrafiyası ilə

maddələrin ayrılması zamanı analiz olunan nümunə buxar şəklində xromatoqrafik kolonkaya daxil edilir. Nümunədə komponentlərin ayrılmasına hərəkətli qaz və hərəkətsiz maye fazalar arasında paylanma prosesinin bir neçə dəfə təkrar edilməsi hesabına nail olunur. Komponentlərin miqrasiya sürəti onların uçuculuğundan və stasionar maye fazada həll olma qabiliyyətindən asılıdır. Verilmiş temperaturda maye fazada az həll olan və daha çox uçuculuğa malik komponentlər kolonkadan tez ayrılır, az uçucu və stasionar fazada çox həll olan komponentlər isə aşağı mütəhərriqliyə malikdir. Mütəhərriqlik çox olduqca, saxlanma müddəti az olur. Məsələn, hərəkətsiz faza kimi polietilenql koldan istifadə etdikdə alifatik spirtlərin saxlanma müddəti bu sıra üzrə artır: izopropil<etil< propil< izobutil< butil< izoamil< amil.

## Təcrübi iş

### İş 1

#### Alifatik spirtlərin buxarlarının qarışığının vəsfi və miqdarı analizi

Yaxın quruluşlu spirtlər polyar hərəkətsiz fazalı - polietilenqlikollu (məsələn, Carbowax 4000) kolonkada qaz-maye xromatoqrafiyası metodu ilə ayrıla bilər.

#### *Reagentlər və cihazlar*

Spirtlər: etil, propil, izopropil, butil, izobutil, amil, izoamil.

Analiz olunan məhlul: üç spirtin qarışığı.

Alov - ionlaşdırıcı detektorlu qaz xromatoqraf.

Qaz şprisi.

#### *Analizin aparılma şəraiti.*

1 m x 2 mm polad kolonka



İnert daşıyıcısı: Xromaton NAWDMCS; 0,16-0,20 mm ölçüsündə xırdalanmış.

Hərəkətsiz faza: Garbowax 4000 (daşıyıcının kütləsinin 15%-i)

Qaz daşıyıcı: azot, axın sürəti 25 ml/dəq.

Kolonkanın temperaturu 70°C

Buxarlandırıcı və detektorun temperaturu 120°C

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Qaz daşıyıcı balon açılır, cihaz birləşdirilir və 30 dəq ərzində qızdırılır.

1. Spirtlərin individual xromatoqramması çəkilir, növbə ilə qaz şprisi ilə 0.1-0,5 ml spirtlərin buxar fazası xromatoqrafa daxil edilir. Hər bir spirtin saxlanma müddəti üç dəfə təyin edilir,  $t_R$ -in orta qiyməti və ona görə (5.3) formulundan saxlanma həcmi ( $V_R$ ) hesablanır. Nəticələr cədvəl 5.1.-də verilmişdir.

2. Hava ilə durulaşdırılmış metan qaz şprisi ilə xromatoqrafa daxil edilir, saxlanılmayan maddənin (metan) saxlanma vaxtı və saxlanma həcmi təyin edilir.

3. (5.2.) və (5.4) formullarından düzəliş vaxtı ( $t'_R$ ) və saxlanma həcmi ( $V'_R$ ), (5.5)-(5.7) formullarından isə xromatoqrafiya olunan spirtlərin  $k'$ ,  $N$  və  $H$  kəmiyyətləri hesablanılır. Nəticələr cədvəl 5.1 şəklində verilir.

Cədvəl 5.1. Təcrübi xromatoqrafik parametrlər

spirt	$t_R$	$t'_R$	$V_R$	$V'_R$	$k'$	$N$	$H$ , mm

4. Normal quruluşlu spirtlər üçün (5.11) və (5.12) tənliklərindən istifadə etməklə  $\lg V'_R = f(n, M, T_{qay})$  asılılığı qurulur. Öyrənilən spirtlər saxlanmanın artması sırası üzrə yerləşdirilir. Sıranın qonşu üzvləri üçün (5.9) formulundan ayırılma faktoru  $\alpha$  hesablanır və onların ayrılmasının mümkünlüyü qiymətləndirilir.

5. Yoxlama qarışığının vəsfi analizi aparılır. Qarışığın hər bir komponenti üçün  $t_R$ ,  $t'_R$ ,  $V_R$  və  $V'_R$  təyin edilir.

Onlar individual spirtlər üçün alınmış (cədv. 5.1) kəmiyyətlərlə müqayisə edilir, yoxlama qarışığının komponentləri identifikasiya edilir. (5.8) formulundan qarışığın xromatoqrammasında qonşu piklər üçün  $R_s$  kəmiyyəti hesablanır.

6. Alınmış xromatoqrammaya əsasən analiz olunan qarışığın faizlə tərkibi hesablanır və nəticələr cədvəl 5.2 şəklində verilir.

Cədvəl 5.2. Qarışığın miqdarı analizinin nəticələri

pikin nömrəsi	maddə	h, mm	$\omega$ , mm	S, mm <sup>2</sup>	spirtin miqdarı %

Yoxlanılan qarışığın miqdarı analizi daxili normallaşdırma metoduna görə aparılır. Bu metod ona əsaslanır ki, xromatoqrammada bütün piklərin sahələrinin cəmi 100%-dir. İnteqrator olmadıqda xromatoqrafik piklərin sahəsi (S) üçbucaqlarının sahəsi kimi hesablanır:

$$S=1/2 h\omega \quad (5.16)$$

burada, h - pikin hündürlüyü,  $\omega$  - pikin enidir.

$k_f$  kəmiyyəti cədvəl 5.3-də verilmişdir.

Cədvəl 5.3. Alifatik spirtlərin bir sıra xassələri

Spirt	n	M	$T_{qay}$	$k_f$
Etil	2	46	78,3	1,58
İzopropil	3	60	82,3	1,39
Propil	3	60	97,2	1,42
İzobutil	4	74	108	1,31
Butil	4	74	117,7	1,31
İzoamil	5	88	128	1,24
Amil	5	88	138	1,28

## İş 2

### **n- Karbohidrogenlər qarışığının vəsfi və miqdarı analizi**

Karbohidrogenlər qeyri-polyar və ya orta polyar hərəkətli fazalı, məsələn, silikon-SE-30, kolonkalı qaz-maye xromatoqrafiyası metodu ilə ayrılı bilər. Molekulda karbon atomlarının sayının artması ilə qaynama temperaturu artır və maddənin uçuculuğu azalır, bu karbohidrogenlərin homoloji sıra üzvlərinin xromatoqrafik kolonkada böyük fərqlə saxlanmasına səbəb olur. Buna görə də izotermik rejimdə (kolonkanın sabit temperaturunda) bir neçə (3-4) qonşu karbohidrogeni effektiv ayırmaq mümkündür. Daha mürəkkəb qarışığın analizi üçün proqramlaşdırılmış temperatur rejimindən istifadə olunur.

#### *Reagentlər və cihazlar*

n - Karbohidrogenlər: heksan, heptan, oktan, nonan.

Analiz olunan məhlul: üç karbohidrogenin qarışığı.

Katarometrlı qaz xromatoqrafi, istilikkeçirici detektor a.

Qaz şprisi və 1mkl-lik mikropşpris.

#### *Analizin aparılma şəraiti.*

1 m x 2 mm ölçüsündə polad kolonka.

İnert daşıyıcı: 0,16-0,20 mm ölçüsündə xırdalanmış, xromatoqraf NAW LMCS

Hərəkətsiz fazası: SE - 30 (daşıyıcının kütləsinin 5%-i)

Qaz daşıyıcı: azot, axının sürəti (F) 25 ml/dəq

Kolonkanın temperaturu 70°C

Buxarlandırıcı və detektorun temperaturu 150°C.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Qaz daşıyıcı balon açılır, cihaz birləşdirilir və 30 dəq. ərzində qızdırılır.

1. Növbə ilə xromatoqrafik mikropşprislə 0,5 mkl heksan,

heptan, oktan və nonan daxil etməklə, bu maddələrin individual xromatoqramması çəkilir. Hər bir karbohidrogen üçün saxlanma müddəti təyin edilir və (5.3) formulundan saxlanma həcmi  $V_R$  hesablanır.  $t_R$  və  $V_R$  kəmiyyətləri cədvəl 5.4-də verilir.

2. Hava ilə durulaşdırılmış metan qaz şprisi ilə xromatoqrafa daxil edilir, saxlanılmayan maddənin (metanın) saxlanma vaxtı və həcmi təyin edilir.

3. (5.2), (5.4) formullarından düzəliş vaxtı ( $t'_R$ ) və saxlanma həcmi ( $V'_R$ ), (5.5)-(5.7) formullarından isə  $k'$ ,  $N$  və  $H$  kəmiyyətləri hesablanır. Nəticələr cədvəl 5.4-də verilir.

Cədvəl 5.4. Təcrübi xromatoqrafik parametrlər

karbohidrogen	$t_R$	$t'_R$	$V_R$	$V'_R$	$k'$	$N$	$H$ , mm

4. (5.11), (5.12) tənliklərindən istifadə etməklə  $\lg V'_R = f(n, M, T_{qay})$  asılılığı qurulur. Karbohidrogenlər saxlanmanın artması sırası üzrə yerləşdirilir. Sıranın qonşu üzvləri üçün ayrılma faktoru  $\alpha$  hesablanır.

5. Analiz olunan qarışıqın vəsfi analizi aparılır. Hər bir komponent üçün  $t_R$ ,  $t'_R$ ,  $V_R$  və  $V'_R$  təyin edilir. Bu kəmiyyətlər, individual karbohidrogenlər üçün alınmış kəmiyyətlərlə müqayisə edilir (cədv.5.4), yoxlanılan qarışıqın komponentləri identifikasiya edilir. Qarışıqın xromatoqrammasında (5.8) formuluna əsasən qonşu piklər üçün  $R_s$  kəmiyyəti hesablanır.

6. Alınmış xromatoqrammaya əsasən analiz olunan qarışıqın faizlə tərkibi hesablanır. Miqdari analizin nəticələri cədvəl 5.5-də verilmişdir.

Cədvəl 5.5. Qarışıqın miqdari analizinin nəticələri

pikin nömrəsi	maddə	$h$ , mm	$e$ , mm	$S$ , mm <sup>2</sup>	karbohidrogenin miqdarı, %

Yoxlanılan qarışıqın miqdarı analizi daxili normallaşdırma metoduna görə aparılır. Qarışıqda komponentlərin miqdarı (5.13) formulu ilə hesablanır.

Cədvəl 5.6. n - Karbohidrogenlərin bir sıra xassələri

Karbohidrogen	n	M	T <sub>qay</sub>	k <sub>r</sub>
Heksan	6	86	68,8	0,70
Heptan	7	100	98,5	0,70
Oktan	8	114	125	0,71
Nonan	9	128	158	0,71

### İş 3

#### Etil spirtində efirlər və spirtlər qarışığının təyini

Qaynama temperaturları kəskin fərqlənən komponentlər saxlayan mürəkkəb qarışıqları xromatoqrafik ayırmaq mümkündür. Xromatoqrafik piklərin genişlənməsinin yaxşılaşdırılması və ayrılmanın sürətləndirilməsi üçün kolonkanın proqramlaşdırılmış temperaturundan istifadə edilir. Proqramlaşdırılmış temperaturun tətbiq edilməsi tez-tez rast gəlinən qarışıqların: etilasetat, rətanol, izobutanol, butanol, butilasetat, izoamil və amil spirtlərinin etil spirtindən ayrılmasına imkan verir.

#### *Reagentlər və cihazlar*

Spirtlər: metil, etil, izobutil, butil, izoamil, amil

Efirlər: etilasetat, butilasetat, amilasetat

Analiz olunan məhlul: etil spirti nümunəsi.

Alov-ionlaşdırıcı detektorlu qaz xromatoqraf

Qaz şprisi və 1 mkl-lik mikroşpris.

#### *Analizin aparılması şəraiti.*

1 m x 2mm ölçüsündə polad kolonka

İnert daşıyıcı: 0,16-0,20 mm ölçüsürdə xırdalanmış, xromaton N AW DMCS

Hərəkətsiz faza: Carbowax 4000 (daşıyıcının kütləsinin 15%-i)

Qaz daşıyıcı: azot, axının sürəti 25 ml/dəq.

Kolonkanın temperaturu: əvvəlcə 20°C (8 dəq) proqramlaşdırılmış 15°C/dəq., 18 dəq. ərzində 55°C.

Buxarlandırıcı və detektorun temperaturu 120°C.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Qaz daşıyıcı balon açılır, cihaz qoşulur və 30 dəq. ərzində qızdırılır.

1. 0,1 (I) və 1% (II) bütün təyin edilən qarışıqlar saxlayan etil spirtinin iki nümunəsi hazırlanır

2. Qaz şprisi ilə 0,5 ml hava-metan qarışığı xromatoqrafa daxil edilir, saxlanılmayaı komponentin (metan) saxlanma müddəti təyin edilir.

3. Mikroşprisin köməyiə 1 mkl qarışıq xromatoqrafa daxil edilir, hazırlanmış I və II müqayisə nümunələrinin xromatoqrammaları alınır. Qarışığın xromatoqrafik pikləri  $2 \times 10^2$ , etil spirti isə ( $t_R \approx 8,0$  dəq)  $32 \times 10^2$  vuruqlu şkala ilə qeyd olunur.

4. Qarışıqdakı komponentlərin saxlanma müddəti müəyyən olunur və məlum olur ki, maddələr r.övbəti sıra üzrə elyuirə olunur: etilasetat < metanol < etanol < outilasetat < izobutanol < butanol < amilasetat < izoamil spirti < amil spirti.

Komponentlərin düzəliş saxlanma vaxtı,  $N$ ,  $H$  və  $R_s$  kəmiyyətləri hesablanır. Ölçmənin və hesablamaların nəticələri cədvəl 5.7 şəklində verilir.

Cədvəl 5.7. Təcrübi xromatoqrafik parametrlər

pikin nömrəsi	maddə	h, mm	$\omega$ , mm	S, mm <sup>2</sup>	$R_s$

5. Analiz olunan etil spirti nümunəsinin 1 mkl -i üç dəfə xromatoqraflaşdırılır, qarışığın saxlanma müddəti qeyd edilir

və onların düzəliş saxlanma müddəti hesablanılır.  $t_R$  və  $t'_R$  kəmiyyətlər cədvəl 5.8-də verilir.

6. Xarici standart metodu ilə analiz olunan məhlulda qarışıqın miqdarı hesablanır.

$$c_x = h_x c_{st} / h_{st} \text{ və ya } c_x = S_x c_{st} / S_{st}$$

Alınmış nəticələr cədvəl 5.8-də verilir.

Cədvəl 5.8. Spirtlərdə qarışıqların təyininin nəticələri

pikin nömrəsi	maddə	$t_R$	$t'_R$	c, %			h, mm			S, mm <sup>2</sup>		
				I	II	$C_x$	I	II	$h_x$	I	II	$S_x$

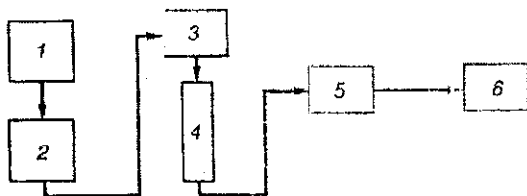
### 5.3. MAYE XROMATOQRAFIYASI

*Maye xromatoqrafiyası* - hərəkətsiz fazada (adətən bərk sorbentlər) müxtəlif təbiətli üzvi və qeyri-üzvi maddələrin geniş intervalda ayrılması və təyini metodudur. Hərəkətli faza mayedir: üzvi həlledicilər, sulu-üzvi qarışıqlar, turşuların sulu məhlulları, qələvilərin və duzların sulu məhlulları. Maye xromatoqrafiyasında hərəkətli fazanın əhəmiyyəti böyükdür.

Maye xromatoqrafiyası metodu qaz xromatoqrafiyasına nisbətən maddələrin daha geniş əhatədə ayrılması üçün tətbiq edilir, çünki maddələrin çoxu uçucu deyil, bir çox maddələr isə yüksək temperaturlarda davamlı deyildir. Maye xromatoqrafiyasında ayrılma adətən otaq temperaturunda baş verir.

Maye xromatoqraf altı blokdan, hər bir blok mürəkkəbliliyinə və imkanlarına görə fərqlənən bir neçə qurğudan ibarətdir (şək. 5.2).

Maye xromatoqrafda kolonka daxili diametri 4-6 mm olan borudan və kiçik diametrlili (5-30 mkm) sorbentlərlə doldurulmuş uzunluğu 100-250 mm olan polad borudan ibarətdir.



Şəkil 5.2. Maye xromatoqrafın sadə sxemi.  
1-elyuent üçün qab; 2-nasos; 3-dezator;  
4-kolonka; 5-detektor; 6-qeyd edən

Çox vaxt müxtəlif polyar qruplu (alkil-, amino-, nitril- və s.) sorbentlərdən istifadə olunur. Analitik təcrübədə daha çox yüksəkəffektli maye xromatoqrafiyasının (YEMX) adsorbsion və iondəyişmə variantlarından istifadə edilir.

### 5.3.1. İON XROMATOQRAFİYASI

*İon xromatoqrafiyası* - zəif tutumlu iondəyişdiricidə kationların və anionların ayrılması üçün yüksəkəffektli maye xromatoqrafiyasıdır.

Kationların ayrılması  $SO_3^{2-}$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $COO^-$  qrupları saxlayan kationdəyişdiricilərdə baş verir.

Kationların ayrılması zamanı hərəkətli faza rolunu  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  M xlorid və nitrat turşuları və ya onların duzları oynayır. Ayrılan kationlar kolonkada hərəkətli fazada saxlanılan iondəyişdirici kationlar fazasında əvəz olunaraq elyuirə olunur.

Anionların ayrılması  $-NR_3$ ,  $-NHR_2$ ,  $-NH_2R$  qrupları saxlayan aniondəyişdiricilərdə baş verir.

Anionların təyini zamanı daha çox yayılmış elyuent  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  M karbonat, hidrokarbonat və ya natrium hidrosiddir.

Kation və anionların elyuirə vaxtı və ardıcılığı onların yükü və hidratlaşmış ionun ölçüsü ilə təyin edilir. İonun yükü və hidratlaşmış ionun ölçüsü böyük olduqca ion daha çox



saxlanılır. Hərəkətli fazanın elyuirə qabiliyyəti onda saxlanılan ionun qatılığı artdıqca artır.

İon xromatoqrafiyada daha çox tez-tez konduktometrik detektor istifadə edilir və onun köməyi ilə elyuatın elektrik keçiriciliyi ölçülür. Fonun elektrik keçiriciliyini azaltmaq üçün ayırıcı kolonkadan sonra ikinci böyük (kompensə edən) kolonka qurulur, burada elyuent su və ya məhlul ilə (çox az elektrik keçiriciliyinə malik), ayrılan ionlar isə güclü elektrolitlərlə şəkl ni dəyişir.

*İkikolonkəli ion xromatoqrafiyasının* əsas üstünlüyü ionların təyininin çox aşağı sərhəddi və geniş qatılıq intervalında dərəcəli qrafikin xəttiliyidir. Bu dərəcəli qrafik qurmadan miqdarı analizdə standartlar metodundan istifadə etməyə imkan verir.

Aşağı elektrik keçiricilikli elyuentlərdən istifadə zamanı konduktometrik detektor bilavasitə ayırıcı kolonkaya birləşdirilir. Bu variant ion xromatoqrafiyasında *bir kolonkəli ion xromatoqrafiyası* adlanır.

Bu variantda elyuent kimi aromatik turşular və ya onların duzu tətbiq edilir, elyuentin pH-nın qiyməti 3-dən 8-ə kimi dəyişir. Lazımı hallarda təkə konduktometrik deyil, məsələn, spektrofotometrik, lyuminessent, polyarografik detektorlardan istifadə etmək olar.

## Təcrübi iş

### İş 4

#### **İkikolonkəli ion xromatoqrafiyası metodu ilə suda qeyri-üzvi anionların təyini**

İon xromatoqrafiyası anionların təyini üçün ekspress və həssas metoddur. Anionların elyuirə ardıcılığı onların yükündən və hidratlaşmış ionun ölçüsündən asılıdır. Anionların saxlanma müddəti bu sıra üzrə artır:

$$F^- < Cl^- < NO_2^- < PO_4^{3-} < Br^- < NO_3^- < SO_4^{2-}.$$

## *Reagentlər və cihazlar*

Xlorid, nitrat və sulfat (100 mkq/ml) müqayisə məhlulları

Analiz olunan su nümunəsi.

Konduktometrik detektorlu ion xromatoqraf.

Tibbi şpris.

### *Analizin aparılma şəraiti.*

100 x 6 mm ayırıcı polad kolonka.

Hərəkətsiz faza: 10 mkm xırdalanmış Xiks aniondəyişdirici.

Böyük kolonka: KY-2 x 8-H kationdəyişdirici ilə doldurulmuş, 200x6 mm polad kolonka.

Hərəkətli faza:  $2 \cdot 10^{-3}$  M  $Na_2CO_3$ , və  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $NaHCO_3$  sulu məhlulu .

Nümunənin daxil edilməsi: 100 mkm-lik dozator.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Əvvəlcə hərəkətli faza hazırlanır və 10-15 dəq. ərzində vakuumlaşdırılmaqla qazsızlaşdırılır. Mənbədən ion xromatoqraf birləşdirilir və 30 dəq ərzində qızdırılır, bu zaman kolonkanın kondisionirəsi üçün hərəkətli faza kolonkadan keçirilir.

1. Xlorid-, nitrat- və sulfat ionlarını saxlayan anionlar qarışığından iki müqayisə məhlulu hazırlanır.

a)  $Cl^-$  - 5,0 mkq/ml;  $NO_3^-$  - 2,0 mkq/ml;  $SO_4^{2-}$  - 3,0 mkq/ml.

b)  $Cl^-$  - 15,0 mkq/ml;  $NO_3^-$  - 6,0 mkq/ml;  $SO_4^{2-}$  - 9,0 mkq/ml.

2. Hazırlanmış məhlullar xromatoqraflaşdırılır. Hər bir anion üçün saxlanma müddəti, pikin hündürlüyü və sahəsi təyin edilir. Nəticələr cədvəl 5.9 şəklində verilir.

3. Xromatoqrafa analiz olunan su nümunəsi (x) daxil edilir və xromatoqramma qeyd edilir. Nümunənin tərkibinin identifikasiyası aparılır və anionların qatılığı aşağıdakı

formuldan təyin edilir:

$$c_x = h_x c_{st} / h_{st} \text{ və ya } c_x = S_x c_{st} / S_{st}$$

Alınmış nəticələr cədvəl 5.9-da qeyd edilir.

Cədvəl 5.9. Xromatoqrammanın işlənməsinin nəticələri

Anion	t <sub>R</sub>	c, mkq/ml			h, m/n			S, mm <sup>2</sup>		
		a	b	c <sub>x</sub>	a	b	h <sub>x</sub>	a	b	S <sub>x</sub>
Cl <sup>-</sup>										
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>										

4. Qarışıqın müqayisə məhlullarının xromatoqrammalarına əsasən tutum əmsali, ayrılan maddələr üçün nəzəri boşqabların sayı, onların selektivlik əmsali və qonşu piklərin icazə əmsali hesablanır. Nəticələr cədvəl 5.10 şəklində verilir.

Cədvəl 5.10. Anionların xromatoqrafik parametrləri

Anion	k	N	α	R <sub>s</sub>
Xlorid				
Nitrat				.
Sulfat				

## İş 5

### Birkolonkəli ion xromatoqrafiyası metodu ilə qeyri-üzvi anionların ayrılması

Təbii və sənaye sularında qeyri-üzvi anionların təyininin birkolonkəli var antı yüksək selektivlik, ekspresslik, təkrarlıq və əlverişliliyi ilə xarakterizə olunur. Təkcə təyinat sərhəddi ikikolonkəli varianta nisbətən 10-15 dəfə yüksəkdir. Əsas üstünlük ondadır ki, böyük kolonka təkrar olaraq rəgenerasiya olunmur.

## Reagentlər və cihazlar

Xlorid, nitrat və sulfat (100 mkq/ml) müqayisə məhlulları

Analiz olunan su nümunəsi

Konduktometrik detektorlu ion xromatoqrafi

Tibbi şpris

## Analizin aparılma şəraiti

50x6 mm ölçüsündə ayırıcı kolonka

Hərəkətsiz faza: 10 mkm ölçüsündə xırdalanmış  
CHEMA S 1000 QL aniondəyişdirici

Hərəkətli faza:  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $KHC_3H_4O_4$  məhlulu

Nümunənin daxil edilməsi: 100 mkl-lik dozator

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Əvvəlcə hərəkətli faza hazırlanır və 10-15 dəq. ərzində vakuumlaşdırılmaqla qazsızlaşdırılır. İon xromatoqraf şəbəkəyə birləşdirilir və 30 dəq. ərzində qızdırılır, bu zaman kolonkanın kondisionirəsi üçün hərəkətli faza kolonkadan keçirilir.

1. Xlorid-, nitrat- və sulfat- ionları saxlayan, anionlar qarışığından iki müqayisə məhlulu hazırlanır.

a)  $Cl^-$  - 25 mkq/ml;  $NO_3^-$  - 25 mkq/ml;  $SO_4^{2-}$  - 50 mkq/ml;

b)  $Cl^-$  - 50 mkq/ml;  $NO_3^-$  - 150mkq/ml;  $SO_4^{2-}$  - 150 mkq/ml;

2. Hazırlanmış məhlullar xromatoqraflaşdırılır. Hər bir anion üçün saxlama müddəti, pikin hündürlüyü və sahəsi təyin edilir. Nəticələr cədvəl 5.11 şəklində verilir.

Cədvəl 5.11. Xromatoqrammanın işlənməsinin nəticələri

Anion	$t_R$	c, mkq/ml			$h_x$ , mm	$S_x$ , mm <sup>2</sup>		
		a	b	$c_x$		a	b	$S_x$
$Cl^-$								
$NO_3^-$								
$SO_4^{2-}$								

3. Xromatoqrafa analizi olunan su nümunəsi ( $x$ ) daxil edilir və xromatoqramma qeyd olunur. Nümunənin tərkibinin identifikasiyası aparılır və anionların qatılığı bu formulla təyin olunur.

$$c_x = h_x c_{st} / h_{st} \quad \text{və ya} \quad c_x = S_x c_{st} / S_{st}$$

Alınmış nəticələr cədvəl 5.11-də qeyd edilir.

4. Qarışıqın müqayisə məhlullarının xromatoqrammalarına əsasən tutum əmsali, ayrılan maddələr üçün nəzəri boşqablarının sayı, onların selektivlik əmsali və qonşu piklərin icazə əmsali hesablanır. Nəticələr cədvəl 5.12 şəklində verilir.

Cədvəl 5.12. Anionların xromatoqrafik parametrləri

Anion	$k'$	N	$\alpha$	$R_s$
Xlorid				
Nitrat				
Sulfat				

### 5.3.2 ADSORBSİON YEMX

Adsorbsion YEMX-da hərəkətli və hərəkətsiz fazanın təbiətindən asılı olaraq *normal-fazalı* və *dönər-fazalı* xromatoqrafiyanı fərqləndirirlər.

Normal-fazalı xromatoqrafiyada hərəkətsiz faza-polyar (silikagel), hərəkətli faza isə qeyri-polyardır (heksan, ya da heksanın daha çox polyar həlledicilərlə – xloformla, spirtlərlə və s. qarışığı). Maddələrin saxlanması onların polyarlığı böyüdükcə artır. Normal-fazalı xromatoqrafiyada hərəkətli fazanın elyuirə qabiliyyəti onun polyarlığı artdıqca böyüyür.

Dönər-fazalı xromatoqrafiyada hərəkətsiz faza qeyri-polyar ( $C_8$ ,  $C_{18}$  qruplu hidrofob silikagel); hərəkətli faza isə polyardır (metanol, tetrahidrofuran və s.). Maddələrin saxlanması onların hidrofobluğu (qeyri-polyarlığı) artdıqca böyüyür. Su daha az elyuirə qabiliyyətinə malikdir. Elyuirə

qabiliyyətini artırmaq üçün hərəkətli fazaya asetonitril, metanol və digər həlledicilər daxil edilir.

Adsorbsion YEMX–da daha çox yayılmış detektor UB oblastda spektrofotometrik detektordur. Maddələrin elyuire prosesində xüsusi düzəldilmiş mikroküvedə əvvəlcədən seçilmiş dalğa uzunluğunda elyuatın optiki sıxığı ölçülür.

## **Təcrübi iş**

### **İş 6**

#### **Benzol, naftalin və antrasen qarışığının dönər-fazalı YEMX metodu ilə təyini**

YEMX metodu ilə benzol, naftalin və antrasenin ayrılması – qaz xromatoqrafiyasında çətin ayrılan, yüksək qaynamaya malik üzvü birləşmələrin ayrılmasına tipik misaldır. Bu komponentlərin təyini yanacaqın keyfiyyətinin qiymətləndirilməsi üçün vacibdir. Ayrılmanın əsasında birləşmənin molekulunda aromatik həlqələrin artması zamanı hidrofobluğun güclənməsi ilə qeyri-polyar hərəkətsiz fazada (C<sub>18</sub> hidrofob silikagel) üzvi maddələrin saxlanılmasının yüksəlməsi durur.

#### *Reagentlər və cihazlar*

Asetonitril

Benzol, naftalin və antrasenin (100 mkq/ml)  
asetonitrildə müqayisə məhlulu

Analiz olunan qarışıq benzol, naftalin və antrasen.

UB detektorlu maye xromatoqraf

*Analizin aparılma şəraiti*

3 x 5 mm ölçüsündə polad kolonka

Hərəkətsiz faza: siləorb C<sub>18</sub> (5 mkm)

Hərəkətli faza: asetonitril:su (70:30)

Detektorun dalğa uzunluğu – 254 nm.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Xromatoqraf şəbəkəyə qoşulur və 30 dəq. ərzində qızdırılır, bu vaxtda hərəkətli fazanı kondisionirə etmək üçün o kolonkadan keçirilir.

1. Növbə ilə xromatoqrafa benzol, naftalin, antrasenin müqayisə məhlulu əlavə edilir və onların saxlanma vaxtı, düzəliş saxlanma vaxtı təyin edilir. Kolonkanın «ölü vaxtı» metanola görə təyin edilir. Nəticələr cədvəl 5.13-də verilir.

2. Analiz olunan qarışıq nümunəsi xromatoqraflaşdırılır və saxlanma vaxtına görə alınmış piklər identifikasiya olunur.

3. Analiz olunan qarışığın xromatoqrammasına əsasən ayrılan maddələr üçün nəzəri boşqabların sayı, onların selektivlik əmsalı və qonşu piklər üçün icazə əmsalı hesablanır. Nəticələr cədvəl 5.13-də verilir.

**Cədvəl 5.13. Birləşmələrin xromatoqrafik parametrləri**

Maddə	$t_R$	$t'_R$	N	$\alpha$	$R_s$
Benzol					
Naftalin					
Antrasen					
Fenantren					

4. Dərəcəli qrafik metoduna əsasən analiz olunan qarışıqda komponentlərin miqdarı təyin edilir. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün təyin olunan birləşmələrin aşağıdakı qatılıq intervallarında ən azı dörd müqayisə məhlulu xromatoqraflaşdırılır: 5-25 mkq/ml (naftalin), 25-100 mkq/ml (benzol və antrasen).

### ELEKTROKİMYƏVİ ANALİZ METODLARI

Elektrokimyəvi analiz metodları, elektrodun səhində və ya elektrodaxili sahədə gedən iondəyişmə və ya elektronədəyişmə proseslərindən istifadəyə əsaslanmışdır. Məhlulun tərkibi və qatılığı ilə funksional əlaqələnen istənilən elektrik parametri (potensial, cərəyan şiddəti, müqavimət və b.) analitik signal ola bilər.

Elektrokimyəvi analiz metodları yüksək həssaslıqla xarakterizə olunduğuna, son həddə təyinatı, təyin olunan miqdarın böyük intervalına, sadə və çox böyük dəyərə malik olmayan cihazlardan istifadəyə görə müasir analitik kimyada mühüm rol oynayır. Bir sıra üstün cəhətlərinin olması elektroanalitik metodların praktikada geniş spektrdə tətbiqinə – suda və atmosfer çöküntülərində, ətraf mühitin digər obyektlərində zəhərli metalların həmçinin dərman preparatları, zülal və nuklein turşuları, pestisidlər də daxil olmaqla mürəkkəb üzvi birləşmələrin miqdarının təyininə və identifikasiyasına imkan verir.

Elektrokimyəvi detektə tez-tez yüksək effektiv maye xromatografiyada, kapilyar elektroforez, «protoçno-injeksiya» analizində tətbiq edilir.

#### 6.1. POTENSİOMETRİK METODLAR

Potensiometrik analiz metodu dönər qalvanik elementdə elektrik hərəkət qüvvəsinin (EHQ) ölçülməsinə əsaslanmışdır. Qalvanik element bir məhlula (daşınmaz zəncir) və ya iki müxtəlif tərkibli (daşınan zəncir), maye kontakt əlaqəli məhlullara salınmış iki elektrodun – indikator və müqayisə elektrodundan ibarətdir.

Potensiometriyada iki sinif indikator elektrodundan istifadə edilir.



1. *Fazalararası sərhəddə elektronəyişmə prosesləri gedən elektrodlar.* Belə elektrodun tarazlıq potensialının tədqiq olunan məhlulun tərkibindən və qatılığından asılılığı Nernst tənliyi ilə verilir.

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

burada,  $E$  - tarazlıq potensialı,  $E^0$  – standart potensial, əgər elektrokimyəvi reaksiyada iştirak edən bütün komponentlərin aktivlikləri vahid olarsa, onda tarazlıq potensialına bərabər olur;  $n$  – yarımrəaksiyada iştirak edən elektronların sayıdır.

I növ aktiv metal elektrodları (gümüş, mis, kadmium və b.) və inert elektrodlar (titan, qızıl) buna əsaslanmışdır.

2. *Fazalararası sərhəddə ionəyişmə prosesləri gedən elektrodlar – ionsektiv elektrodlar (ISE).*

Tədqiq olunan məhlula salınmış xarici müqayisə elektrodu və ionsektiv elektrodun ibarət sistemin potensialı Nernstin modifikasiya olunmuş tənliyi (Nikolsko-Eyzenman) ilə verilir.

$$E = const + \frac{0,059}{z_i} \lg(a_i + k_{ik}^{pot} a_k^{z_i/z_k} + \dots)$$

burada,  $const$  – daxili və xarici müqayisə elektrodunun standart potensialından və ionsektiv elektrod membranının təbiətindən asılı sabit;  $a_i$  və  $z_i$ ,  $a_k$  və  $z_k$  – uyğun olaraq əsas (potensial təyir olunan) və kənar ionun aktivliyi və yüküdür;  $k_{ik}^{pot}$  – kənar ion ( $k$ ) iştirakında potensialı təyin olunan ( $i$ ) ionla əlaqədar ionseçici elektrodun potensiometrlik seçicilik əmsəlidir.

*Birbaşa potensimetriya* (ionometriya) – tarazlıq potensialının bilavasitə ölçülməsi və Nernst tənliyinin köməyi ilə məhlulda ionların qatılığının və ya aktivliyinin tapılmasına, dolayısı – *potensiometrlik titrləmə* təyin olunan maddə ilə titrant arasında kimyəvi reaksiya prosesində

potensial dəyişməsinin ölçülməsinə əsaslanır. Potensiometrik titrləmədə reaksiyanın əsas tiplərindən: turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya və kompleksmələgəlmə, həmçinin çökmə proseslərindən istifadə edilir. Kimyəvi reaksiyanın tipindən və potensialı təyin olunan ionun təbiətindən asılı olaraq indikator elektrodu seçilir.

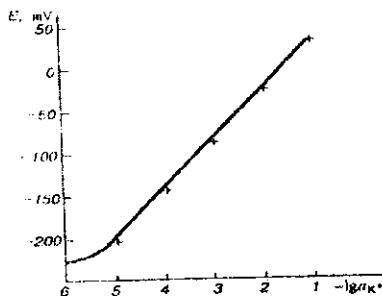
### 6.1.1. BİRBAŞA POTENSİOMETRİYA (İONOMETRİYA)

İonselektiv elektrodlu qalvanik elementin EHQ-ni ölçmək üçün daha çox müxtəlif markalı yüksək çıxış müqavimətinə malik elektron voltmetrlərdən (ionomer, pH-metr) istifadə edilir.

İonselektiv elektrodlarla işləyən zaman əvvəlcə onun elektrod potensialı ilə təyin olunan ionun aktivliyi və ya qatılığı arasındakı asılılığı müəyyən etmək lazımdır.  $E - p a_i$  ( $E - p c_i$ ) koordinatlarında dərəcəli qrafik qurmaq üçün təyin olunan birləşmənin standart məhlulundan istifadə edirlər. Daha çox başlanğıc məhlulu distillə suyu ilə ardıcıl durulaşdırma üsulu tətbiq edilir. Bunun üçün hesab olunur ki, öyrənilən ionun aktivlik əmsalı ya məlumdur, ya da asanlıqla hesablanıla bilər.

Universal və yayılmış üsul daimi ion qüvvəsi üsuludur: tədqiq olunan məhlulda standartda olduğu kimi ləimi ion qüvvəsi yaratmaq

üçün indefferent elektrolit artığı saxlayan, potensialı təyin olunan komponentin məhlulundan istifadə edilir. Bu məqsədlə  $E-pc_i$  qrafiki asılılığından istifadə etmək olar. Biryüklü



Şəkil 6.1 Kalium-selektiv elektrod üçün elektrod funksiyasının qrafiki təsviri

kation üçün elektrod funksiyasının qrafiki təsviri şəkil 6.1-də verilmişdir.

Qrafikə əsasən aşağıdakı elektrokimyəvi xarakteristikalar təyin edilir:

1. *Elektrod funksiyasının Nernst sahəsi* – potensialın potensialı təyin olunan ionların aktivliyindən (qatılığından) asılılığında düz xətt intervalı.

2. *Elektrod funksiyasının dikliyi* – dərəcəli qrafikdə ( $E - p a_i$ ,  $E - p c_i$ ) maililiyin bucaq əmsalı.

3. Potensialı təyin olunan ionların *təyinat sərhəddi* ( $c_{\min, p}$ ); bunun üçün iki üsuldan istifadə etmək olar:

a)  $E - p c_i$  asılılığının düz xətt hissəsi ekstrapolyasiya edilir; kəsişmədən alınan nöqtə absis oxunda  $c_{\min, p}$  kəmiyyətinə uyğun gəlir;

b) Elektrod funksiyasının düz xətt hissəsinin ekstrapolyasiyasından nöqtə tapılır, bu nöqtə təcrübi əyridə  $18/z$  mV kənarında yerləşir ( $c_{\min, p}$  ionometriyada qatılığa uyğundur, hansı ki, Nernst asılılığından kənarə çıxma  $59/z \lg 2$ , yəni  $18z$  mV təşkil edir,  $z$  – potensialı təyin olunan ionun yüküdür). Elektrod funksiyasının dikliyindən kənara çıxma zamanı  $c_{\min, p}$ -nin nəzəri qiymətini təyin etmək üçün, dərəcəli qrafikin təcrübi tapılmış qiymətindən istifadə edilir.

4. *İonselektiv elektrodun qatılıq vaxtı* – stasionar potensiala çatma vaxtıdır.

5. Kənar ionlar iştirakında təyin olunan ionun *elektrod seçiciliyi* nisbidir.

## Təcrübi iş

### İş 1

#### Şüşə elektrodundan istifadə etməklə məhlulun pH-ın təyini

pH-ı ölçmək üçün şüşə indikator elektrodu və gümüş-xlorid müqayisə elektrodundan ibarət qalvanik elementdən istifadə edilir.

pH-ı ölçməmişdən əvvəl yeni şüşə elektrod 1 sutkadan az olmayaraq 0,1 M *HCl* məhlulunda və ya distillə suyunda saxlanılmalıdır.

Elektrodun yoxlanılması və cihazın (pH-metr) qurulması bufer məhlulu ilə həyata keçirilir. Əgər bir bufer məhlul istifadə edilərsə, eləsinə seçmək lazımdır ki, təyin edilən məhlulun pH-ı həmin məhlulun pH-ı diapozonunda olsun. Cihazın göstəricisini daha etibarlı yoxlamaq üçün başqa bufer məhluldan istifadə edilir. Ölçmənin səhvi pH 0,05-dən böyük olmamalıdır.

#### *Reagentlər və cihazlar*

Bufer məhlulları: pH 3,56 (doy.  $KC_4H_5O_6$  məhlulu) və  
pH 9,18 (0,05 M  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  məhlulu).

Şüşə indikator elektrodu

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu

pH-metr

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Cihaz şəbəkəyə qoşulur və 30 dəq. müddətində qızmağa imkan verilir. Cihaz turş və qələvi pH oblastında – iki bufer məhlulu ilə qurulur. Bunun üçün stəkana uyğun bufer məhlul əlavə edilir, onlara elektrodlar salınır, pH-ın qiyməti qeyd edilir. Hər dəfə elektrod bufer məhluluna və ya tədqiq olunan məhlula salınmamışdan əvvəl distillə suyu ilə diqqətlə yuyulur və suyun artığı üzərindən filtr kağızı ilə ehtiyatla təmizlənir.

Analiz olunan məhlulun pH-ı ölçülür. İşin sonunda cihaz söndürülür. Elektrodlar distillə suyu ilə yuyulur və onlar suda saxlanılır.

## İş 2

### Flüorid-selektiv elektrodundan istifadə etməklə suda flüorun təyini

Flüorid ionunun içməli suyun, bioloji mayələrin, dərman preparatlarının və digər obyektlərin analizi zamanı təyin edilməsi vacibdir.  $LaF_3$  monokristal lövhəciklər əsasında olan ionselektiv elektrod pF 1-6 intervalında Nernst elektrodu funksiyasını yerinə yetirir. Tədqiq olunan məhlulun pH-ın işçi intervalı 4,5-8,0 təşkil edir. Elektrod yüksək selektivliyə malikdir: təcrübi təyinatda  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  və s. ionlarının əhəmiyyətli miqdarı mane olmur. Daha güclü silikat ionu təsir edir.

#### *Reagentlər və cihazlar*

0,1000 M natrium-flüorid standart məhlulu.

1 M kalium nitrat məhlulu.

0,1 M natrium silikat (bromid, xlorid, kalium yodid, natrium) məhlulu.

pH-metr, ionomer.

Flüorid selektiv indikator elektrodu

Gümüş xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Cihaz şəbəkəyə qoşulur və 15-20 dəq. müddətində qızdırılır.

Tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbalarında 0,1000 M  $NaF$  başlanğıc standart məhlulu ardıcıl surətdə durulaşdırılmaqla  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-5}$  və  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M  $NaF$  məhlulları hazırlanır, hər bir kolbada  $KNO_3$  qüvvətli elektrolitinin

daimi qatılığı (0,1 M) yaradılır. Məhlullar cədvəl 6.1-də verilən kimi hazırlanır.

Cədvəl 6.1. *NaF* müqayisə məhlulunun hazırlanması

Nömrə	$c_F, M$	Hazırlanma üsulu
1	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,1 M <i>NaF</i> məhlulundan is.ed. (stəkanda)
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,00 ml məhlul (1)+4,5 ml 1 M <i>KNO<sub>3</sub></i> ; 50 ml-ə dur.
3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,00 ml məhlul (2)+4,5 ml 1 M <i>KNO<sub>3</sub></i> ; 50 ml-ə dur.
4	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,00 ml məhlul (3)+4,5 ml 1 M <i>KNO<sub>3</sub></i> ; 50 ml-ə dur.
5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00 ml məhlul (4)+4,5 ml 1 M <i>KNO<sub>3</sub></i> ; 50 ml-ə dur.
6	$1,0 \cdot 10^{-6}$	5,00 ml məhlul (5)+4,5 ml 1 M <i>KNO<sub>3</sub></i> ; 50 ml-ə dur.

Flüorid elektrodun potensialının flüorid ionlarının qatılığından asılılığı çəkilir. Bunun üçün tutumu 50 ml olan 6 stəkana 10-15 ml hazırlanmış məhlul tökülür və ardıcıl olaraq kiçik qatılıqdan böyük qatılığa keçməklə *E* ölçülür. *E* kəmiyyəti tarazlıq potensialı yarandıqdan sonra qeyd edilir. Durulaşdırılmış məhlulda flüorid selektiv elektrodun qalıq vaxtı artır və  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M qatılıq üçün 2-3 dəq. təşkil edir.

Məhlulun dəyişdirilməsi zamanı elektrod tutulmaqla qaldırılır, filtr kağızı ilə qurudulur və yeni məhlul olan stəkana salınır. Ölçmə başa çatdıqdan sonra İSE-un membranı distillə suyu ilə diqqətlə yuyulur. Ölçmələrin nəticələri cədvəl 6.2 formasında yazılır.

Cədvəl 6.2. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün *pF*-dən asılı olaraq potensial ölçmələrinin nəticələri

Məhlulun nömrəsi	<i>pF</i>	<i>E</i> , mV

*E* - *pF* koordinatlarından dərəcəli qrafik qurulur və asılılığın düz xətt oblastı tapılır. Elektrod funksiyasının dikliyi təyin edilir (dərəcəli qrafikdə əyrinin bucaq əmsalı) və o nəzəri qiymətlə (25°C-də biryüklü ion üçün aktivliyin 10 dəfə dəyişməsi zamanı 59 mV) müqayisə edilir.

Dərəcəli qrafikdən flüorid-ionlarının təyinat sərhəddi ( $c_{min, p}$ ) təyin edilir.

Sonra analiz olunan məhlul götürülür və onda olan flüoridin miqdarı dərəcəli qrafikdən təyin edilir.

Məhlulların qarışdırılması üsulu isə, kənar ionlar iştirakında ( $SiO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ) flüorid ionu ilə əlaqədar olan flüorid elektrodun selektivlik əmsalı təyin edilir. Bunun üçün  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M qatılıqlarında  $NaF$  müqayisə məhlulu seriyası hazırlanır və  $0,1$  M  $Na_2SiO_3$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$  və ya  $NaJ$ -dən ibarət fon elektrolitindən istifadə edilir.  $E-pF$  koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur və elektrod funksiyasının düz xətt asılılığından kənara çıxmaya uyğun olan flüoridin qatılığı tapılır.

Selektivlik əmsalı formuldan hesablanır:

$$k_{F/k}^{pot} = c_F / c_k^{z_F/z_k}$$

burada,  $c_F$  və  $c_k$ ;  $Z_F$  və  $Z_k$  -- uyğun olaraq əsas və kənar ionun qatılığı və yüküdür.

İş qurtardıqdan sonra cihaz söndürülür, elektrodlar distillə suyu ilə yuyulur və üzərindəki sudan təmizlənir.

### İş 3

#### Əlavə etmə metodu ilə nitratların təyini

Nitratların miqdarının təyini mühüm analitik məsələlərdən biri olub, ətraf mühit və müxtəlif texnoloji obyektlərin analizində mühüm rol oynayır. Məlumdur ki, torpaqda və suda nitratların miqdarının artıqlığı canlı orqanizmlərə zərərli təsir göstərir.

Membranlı nitrat-selektiv elektrodu anionit əsasında, dördlü ammonium əsası və aminnitratdan, məsələn: tetradesilammonium nitrat, əsasında yaradılır.

Membran polimer əlaqələndiricilər – polivinilxlorid, plastifikator (ftal efiri, fosfor, sebasin turşuları və s.), iondəyişdiricilər (ammonium duzu və ya arsoni əsası) saxlayır.

Elektrodun daxili boşluğunda  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M  $KCl$  olan  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M  $KNO_3$  məhluluna salınmış gümüş-xlorid müqayisə elektrodu yerləşir.

EM –  $NO_3$  – 01 nitrat-selektiv elektrodunun xətti diapazonu pasport göstəricilərinə görə pH 2-9 olduqda 0,35-4,0  $pNO_3$  təşkil edir. Təyinatda 100 dəfə  $Cl^-$ , 500 dəfə  $HCO_3^-$  və  $CH_3COO^-$ , 1000 dəfə  $F^-$  və  $SO_4^{2-}$  ionlarının artıq miqdarı mane olmur.

Yeni işdə nitrat əlavə etmə metodu ilə təyin edilir, hansı ki, tərkibi dəqiq məlum olmayan mürəkkəb obyektlərin analizi üçün müvəffəqiyyətlə istifadə edilir. Əvvəlcə elektrod funksiyası əyrisini qurmaq lazımdır.

### *Reagentlər və cihazlar*

1,000 M standart kalium-nitrat məhlulu.

İonomer, pH metr

Nitrat-selektiv indikator elektrodu

Gümüş xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Cihaz şəbəkəyə qoşulur və 20-25 dəqiqə gözlənilir.

Tutumu 50,0 ml olan kolbalarda ardıcıl olaraq su ilə durulaşdırılaraq  $KNO_3$  ( $10^{-1}$ – $10^{-5}$  M) məhlulları seriyası hazırlanır.

Bunun üçün 1 nömrəli kolbaya 1 M  $KNO_3$ -ün alikvot hissəsi (5,00 ml) daxil edilir, cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşıca qarışdırılır. 1 nömrəli kolbadan 5,00 ml pipet vasitəsilə götürülür, 2 nömrəli kolbaya tökərək cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və s. Beş kiçik stəkana qatılığı  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  M intervalında olan hazırlanmış  $KNO_3$  məhlulundan tökülür və kiçik qatılıqdan böyük qatılığa keçməklə EHQ ölçülür.

Elektrodlar tutqacla çıxarılır, ehtiyatla səthi və membranı filtr kağızı ilə sudan təmizlənilir və yeni məhlula daxil edilir. Nəticələr aşağıdakı cədvəl 6.3 şəklində verilir.



Cədvəl 6.3. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün  $pNO_3$ -dən asılı olaraq potensial ölçmələrinin nəticələri

Məhlulun №-si	c, M	$\mu$	$\gamma$	$pNO_3$	E, mV

Hər bir məhlul üçün ion qüvvəsinin qiyməti hesablanır, uyğun olaraq aktivlik əmsali məlumat cədvəllərindən tapılır.  $pNO_3$  kəmiyyəti nitrat ionlarının aktivliyinin mənfi loqarifması kimi hesablanır:

$$pNO_3 = -\lg a_{NO_3}$$

$E-pNO_3$  koordinatlarında qrafik qurulur və mV-la elektrod funksiyasının əyriliyi təyin edilir. Əyrilikdən alınan qiymətdən əlavə etmə metodunda hesablama formulundan istifadə edilir. Bu nəzəri qiymətdən necə fərqlənir?

Nümunədə nitrat ionlarının qatılığını təyin etmək üçün standart  $KNO_3$  məhlulu əlavə etməmişdən əvvəl və əlavə etdikdən sonra potensialı ölçmək lazımdır. Bunun üçün 20,00 ml analiz olunan məhlul alikvotu pipetlə quru stəkana yerləşdirilir, elektrodlar salınır və E ölçülür. Sonra mikropipetdən (1-2 ml) istifadə etməklə 2-3 damcı  $KNO_3$  standart məhlulu əlavə olunur. Hər bir əlavə etmədən sonra məhlul maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Sonra E ölçülür və analiz olunan məhlulla əlaqədar onun dəyişməsi qeyd edilir. E-nin qiymət dəyişməsinin 30 mV-dan aşağı olmasına nail olmaq üçün nürünə hissəsindən 2-3 dəfə əlavə edilir.

Bir neçə əlavədən sonra təyinatın nəticələri  $c_s$  qatılıqlı əlavə edilən məhlulun həcmi  $V_{st}$ , analiz olunan məhlulun həcmi  $V_x$  (20,00 ml) bilməklə və durulaşmanı nəzərə almaqla aşağıdakı formuladan hesablanır:

$$c_x = c_{st} \frac{V_{st}}{V_x} (10^{AE/S} - 1)^{-1}$$

burada,  $\Delta E$ - əlavə etmədən sonra potensialın dəyişməsi; S- qrafikdən tapılmış elektrod funksiyasının əyriliyidir, mV-la.

Durulaşma nəzərə alındıqda daha dəqiq formuldan istifadə etmək lazımdır:

$$c_x = c_{st} \frac{V_{st}}{V_x + V_{st}} \left[ 10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_{st}} \right]^{-1}$$

Analiz olunan məhlulda nitrat ionlarının ( $M_{NO_3^-} = 62,01$ ) miqdarı mq ilə hesablanır.

#### İş 4

#### Natrium ionlarının aktivliyinin təyini

Qələvi metal (*Na*, *K*) və ammonium ionlarını təyin etmək üçün müxtəlif markalı şüşə elektrodlardan, həmçinin neytral keçirici əsasında plastifikator membranlı polivinilxlorid elektrodundan, xüsusilə təbii antibiotiklərdən (valinomlinin, lazalosid, nonaktin və s.) və ya sintetik makrotsiklik birləşmələrdən istifadə edilir.

Natrium-selektiv şüşə elektrodu başqa biryüklü iolarla əlaqədə ( $H^+$  və  $Ag^+$  müstəsna) yüksək seçiciliyə malikdir.

Sulu məhlullarda göstərilən ionların aktivliyi ölçmək üçün şüşə və plastifikatorlu İSE 1 sutkadan az olmayaraq 0,1 M xlorid turşusu məhlulunda saxlanılır.

#### *Reagentlər və cihazlar*

1,000 M standart natrium-xlorid məhlulu

Tərkibində tris (hidroksimetil) aminometan (TRİS) saxlayan  $1 \cdot 10^{-3}$  M bufer məhlul, pH 8,5-9,0.

0,1 M kalium-xlorid məhlulu

pH-metr, ionomer.

Natrium ionuna həssas olan şüşə və ya plastifikator membranlı İSE, indikator elektrodu.  
Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Cihaz şəbəkəyə qoşulur və 20 dəq. qızdırılır.

Tutumu 50,0 ml olan kolbalarda qatılığı  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M-dan  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M-a kimi olan *NaCl* məhlulu (tədqiq olunan məhlulun pH-nı sabit saxlamaq üçün tris-bufer məhlulundan istifadə edilir) hazırlanır.

Məhlullar stəkana tökülür duru məhluldan qatı məhlula keçməklə potensial ölçülür. Elektrodlar su ilə yuyulur, membran filtr kağızı ilə qurudulur və tədqiq olunan məhlulun potensialı ölçülür. Ölçmənin nəticələri cədvəl 6.4 şəklində verilir.

Cədvəl 6.4. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün pNa-dan asılı olaraq potensial ölçmələrinin nəticələri

Məhlulun nömrəsi	c, M	$\mu$	$\gamma$	pNa	E, mV
					.

Hər bir məhlul üçün ion qüvvəsinin qiyməti hesablanır, uyğun olaraq ion qüvvəsi üçün aktivlik əmsallarının qiymətləri məlumat cədvəllərindən tapılır. pNa kəmiyyəti natrium ionlarının aktivliyinin mənfi loqarifmi kimi hesablanır.

$$pNa = -\lg a_{Na}$$

*E-pNa* koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur və qrafikdən əyrilik *S* (mV-la) və təyinat sərhəddi müəyyən edilir.

Sonra analiz olunan məhlul götürülür və dərəcəli qrafikdən natriumun miqdarı təyin edilir.

Natrium ionunun kənar ionlar iştirakında İSE-nun selektivik əmsalını təyin etmək üçün ayrı-ayrı məhlullardan istifadə olunur. Bunun üçün 0,1 M *NaCl* ( $E_i$ ) məhlulunda İSE-un

potensialı ölçülür, sonra elektrodun membranı distillə suyu ilə yuyulur, 0,1 M  $KCl$  ( $NH_4Cl$ ,  $HCl$ ) məhluluna salınır və potensial ( $E_k$ ) yenidən ölçülür. Bu formuldan istifadə etməklə  $k_{i/k}^{pot}$  hesablanır:

$$\lg k_{i/k}^{pot} = \frac{E_k - E_l}{S}$$

burada, S – elektrod funksiyasının təcrübi tapılmış əyriliyidir.

İş qurtardıqdan sonra elektrodlar distillə suyu ilə yuyulur və İSE  $10^{-3}$  M natrium-xlorid bufer məhlulunda (TRİS,  $pH \approx 9$ ) saxlanılır.

### 6.1.2. POTENSİOMETRİK TİTLƏMƏ

Potesiometrik titrləmə, təyin olunan komponentlə titrant arasında gedən kimyəvi reaksiya zamanı indikator elektrodunun potensialının dəyişməsinin qeyd edilməsinə əsaslanır. Reaksiyanın qurtarmasına uyğun gələn titrləmənin son nöqtəsi potensial sıçrayışı ilə müəyyən edilir.

**İşin gedişi:** Əvvəlcə titrləmənin son nöqtəsinə uyğun gələn *təqribi titrləmə* aparılır və titrantın həcmi tapılır, sonra isə növbəti əməliyyatlar aparılır:

1. Cihaz (pH-metr, ionomer) təsvir edilənə müvafiq olaraq işçi vəziyyətə gətirilir.

2. Müəllimdən alınmış analiz olunan məhlul ölçü kolbasında cizgiyə qədər durulaşdırılır və yaxşıca qarışdırılır.

3. Məhlul alikvotu pipet vasitəsilə tutumu 100-150 ml olan təmiz stəkana tökülür.

4. Məhlul olan stəkan titrləmə üçün fırlanan stolun mərkəzinə yerləşdirilir və stəkana indikator və müqayisə elektrodu salınır.

5. Büret titrant məhlulu ilə doldurulur və ştativə bərkidilir: büretin sonluğu stəkana elə salınmalıdır ki, məhlulun səthinə toxunmasın.

6. Stolun fırlanması üçün motor işə salınır və təqribi titrləmə bu cür həyata keçirilir: büretdən 1,00 ml titrant məhlulu tökülməklə, hər bir porsiyadan (hissədən) sonra E (pH) ölçülür. EHQ-in hesablanması ancaq sabit qiymət alındıqdan sonra həyata keçirilir (1 dəq. ərzində e.h.q.-nin dəyişməsi 2-3 mV-dan böyük olmamalıdır). Titrlemə EHQ ( $\Delta E$ ) və ya pH ( $\Delta pH$ )-in dəyişməsi hələ öz maksimal qiymətinə çatmayınca davam etdirilir.

Titrlemənin nəticələri cədvəl 6.5 şəklində göstərilir.

Cədvəl 6.5. Təqribi titrləmənin nəticələri

Titrant məhlulunun həcmi, ml	E.H.Q., mV (pH)	$\Delta E$ (mV), ( $\Delta pH$ )
0		
1		
2		

Sonra E (pH) sıçrayış sahəsində *dəqiq titrləmə* aparılır. Bunun üçün müqayisə və indikator elektrodu diqqətlə yuyulduqdan sonra, təmiz stəkana titrləmə üçün yeni yoxlanılan məhlulun alikvotu əlavə edilir və əməliyyat icra edilir. Sonra işə titrlənən məhlulə təqribi titrləmədə tapılmış titrləmənin son nöqtəsinə uyğun gələn titrantın həcmindən 1 ml az ( $V_2$ ) titrant əlavə edilir. Potensialın (pH) sabit qiymətinə nail olduqdan sonra titrləmənin son nöqtəsinə əlavə edilən titrantın mümkün olan minimal həcmində tapmaq üçün reagent məhlulu damcı ilə əlavə edilməklə titrləmə davam etdirilir. Damcının miqdarı potensial sıçrayışının gözlənilən qiymətini göstərir: o nə qədər böyük olarsa, titrantın kiçik porsiyası ilə titrləmək olar (minimal həcm 1 damcıdır). Titrlemənin nəticələri cədvəl 6.6 şəklində verilir, titrantın həcmi damcılarının miqdarı ilə göstərilir. E (pH) sıçrayışına nail olduqdan sonra, damcı ilə sonrakı titrləmədə  $\Delta E$  ( $\Delta pH$ )-in azalmasına və az dəyişməsinə qane olmaq lazımdır. Sərf edilmiş titrantın ümumi həcmi ( $V_2$ ) qeyd edilir.

Cədvəl 6.6. Dəqiq titrləmənin nəticələri

Titrantın həcmi V, (damcılarla)	E.H.Q. mV (pH)	$\Delta E$ , mV ( $\Delta pH$ )
$V_1$		
2k		
4k		
-----		
$V_2$		

İki və daha çox komponentdən ibarət qarışığı differensial titrləmə zamanı təqribi titrləmə prosesində olduğu kimi hər bir titrləmənin son nöqtəsinə uyğun gələn potensial sıçrayışlarının sayı müəyyən edilir. Sonra bu oblastda dəqiq titrləmə aparılır. Yuxarıda yazıldığı kimi, birinci sıçrayış tapıldıqdan sonra əvvəlcə ikinci titrləmənin son nöqtəsinə qədər lazım olan titrantın həcmi əlavə edilir, sonra isə damcılarla -  $\Delta E$  ikinci maksimumu keçəncə kimi titrləmə davam etdirilir. İkinci komponentin miqdarı fərqdən tapılır: iki komponentin təyiniyə sərf olunmuş titrant məhlulunun həcmindən birinci titrləmənin son nöqtəsinə sərf olunan məhlulun həcmi çıxılır.

**Titrləmənin son nöqtəsinin hesablama və qrafiki üsullarla müəyyən edilməsi:** Əlavə edilmiş damcılarının sayını (N) bilməklə, bir damcının həcmi (ml) hesablanılır:

$$V_d = \frac{V_2 - V_1}{N}$$

Titrləmənin son nöqtəsinə dəqiq cavab verən reagent məhlulunun həcmi ( $V_{TSN}$ ) bu formulda hesablanılır.

$$V_{TSN} = V_1 + \left[ \left( m + \frac{n}{2} \right) V_d \right]$$

burada, m-potensial sıçrayışına qədər əlavə edilmiş damcılarının sayı; n- $\Delta E$  sıçrayışına səbəb olan titrant məhlulu damcılarının sayıdır.

Təyin olunan komponentin miqdarı  $m$  ( $q$ ) aşağıdakı formuldan hesablanır:

$$m = V_{TSN} c V_0 E / (V_3 1000)$$

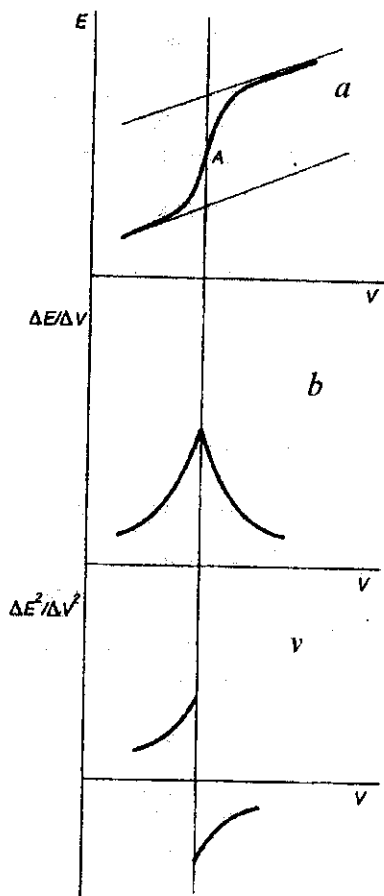
burada,  $V_0$ –məhlul analiz olunan ölçü kolbasının həcmi;  $c$ –titrant məhlulunun qatılığı;  $E$  - təyin olunan komponentin molyar ekvivalent kütləsi;  $V_3$  – titrlənən məhlulun alikvot həcmidir.

Hesablama üsulundan başqa titrləmənin son nöqtəsini təyin etmək üçün qrafiki üsul əhəmiyyətlidir ki, burada üç tip titrləmə əyrisinin qurulmasından istifadə edilir:

1)  $E$  (pH)–nin titrantın həcmindən ( $V$ ) asılılıq qrafiki göstərilir, yəni inteqral əyri qurulur (şək. 6.2, a). Əyridə əyilmə nöqtəsi titrləmənin son nöqtəsinə uyğun gəlir, hansı ki, ekvivalent nöqtəsi ilə üst-üstə düşə və düşməyə bilər. Əyilmə nöqtəsini tapmaq üçün əyrinin mail səthinin yuxarı və aşağı hissəsindən iki paralel toxunan keçirilir və onlar eə birləşdirilir ki, bu düz xətlər titrləmə

əyrisinin toxunma nöqtəsini iki bərabər hissəyə ayırsın. A kəsişmə nöqtəsindən absis oxuna endirilmiş perpendikulyar titrləmənin son nöqtəsinə uyğun gələn titrantın həcmi verir.

2) Titrləmənin son nöqtəsini tapmaq üçün daha sadə və



Şəkil 6.2. Potensiometrik titrləmə əyriləri:

a-inteqral; b-differensial;  
v-ikinci tərtib əyri

dəqiq üsul  $\Delta E/\Delta V$ -nin birinci tərtib törəmə qiymətinin əlavə edilmiş titrantın həcmindən ( $V$ ) qrafiki asılılığı mühüm rol oynayır. Bu səbəbdən əyri pikvari formada – diferensial olur, buzaman titrləmənin son nöqtəsi maksimuma uyğun gəlir. Əyrinin yüksələn iki budağının kəsişmə nöqtəsindən absis oxuna endirilmiş perpendikulyar reaksiyanın qurtarmasına sərf olunmuş titrantın həcmi göstərir (şək. 6.2, 6).

3) Kiçik potensial sıçrayışı zamanı, xüsusən asimmetrik titrləmə əyrisində titrləmənin son nöqtəsini dəqiq tapmaq üçün  $\Delta^2 E/\Delta V^2$ -nin ikinci tərtib törəməsindən istifadə edilir.  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  -nin  $V$ -dən asılılığı əyrisindən titrləmənin son nöqtəsini tapmaq üçün absis oxunun müxtəlif tərəflərində yerləşmiş əyrilərin hər 2 budağının sonu birləşdirilir. Əyrinin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi toxunma nöqtəsi titrləmənin son nöqtəsinə uyğun gələn titrantın həcmi göstərir (şək. 6.2, b).

## Təcrübi iş

### TURŞU - ƏSAS TİTRLƏMƏSİ

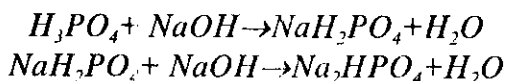
Titrləmənin son nöqtəsinin potensiomətrik indikasiyası turşu və ya əsas qarışığını yaxud çoxəsaslı turşuları (əsasların) səhvlilik 0,1%-ə qədər olduqda titrləməyə imkan verir (əgər  $K_1:K_2 \geq 10^4$ -sə, bu zaman zəif turşunun (əsasın) dissosiasiya sabiti  $n \cdot 10^{-8}$ -dən az olmamalıdır).

Turşu- əsas titrləməsi pH-mətr və ya avtomatik şəraitdə avtotitratorlardan istifadə edilməklə icra edilir.

## İş 5

### Məhlulda ortofosfat turşusunun təyini

Fosfat turşusunun titrlənməsi iki mərhələdə ola bilər:





Belə ki,  $K_{a,1}=7,08 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a,2}=6,17 \cdot 10^{-8}$ .

### *Reagentlər və cihazlar*

0,1000 M standart natrium-hidroksid məhlulu

pH-metr;

Şüşə indikator elektrodu;

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrəmə üçün olan stəkana pipet ilə yoxlanılan məhlulun alikvotu və 20-30 ml distillə suyu əlavə edilir. Alınmış məhlulda indikator və müqayisə elektrodu daxil edilir. Təqribi titrəmə aparılır. Məhlulun pH-nın dəyişməsi qeyd edilir. Titrəmə gedində iki pH- sıçrayışı meydana çıxmalıdır.

Dəqiq titrəmə zamanı birinci sıçrayış sahəsi üçün 4 damcı, ikinci sıçrayış sahəsi üçün isə 8 damcı standart qələvi məhlulu əlavə edilir.

Birinci ( $V_1$ ) və ikinci ( $V_2$ ) titrəmənin son nöqtəsinə uyğun gələn titrant məhlulunun dəqiq həcmi tapılır. Yoxlanılan məhlulda fosfat turşusunun miqdarı ( $q$ )  $V_1$  və  $V_2$  həcmliəri nəzərə alınaraq (molyar ekvivalent kütləsinə uyğun gələn) əvvəlki ifadədən istifadə etməklə hesablanır.

## İş 6

### **Xlorid və asetat turşusu birlikdə olduqda onların məhlulda təyini**

Xlorid və asetat turşusu qarışığının sulu məhlulda birinci ekvivalent nöqtəsində turşunun miqdarına uyğun gələn potensial sıçrayışı dəqiq nəzərə çarpacaq dərəcədə olmadığından diferensial titrəməni aparmaq mümkün olmur. Bunun üçün aniliz olunan məhlulun 2 alikvotu titrlənir: birinci-sulu mühitdə turşunun ümumi miqdarına ekvivalent

standart qələvi məhlulunun həcmi tapılır; ikinci–su-aseton mühitində xlorid turşusunun miqdarı təyin edilir. Axırında aseton iştirakında asetat turşusunun dissosiasiya dərəcəsinin azalması ilə mümkün olur.

### *Reagentlər və cihazlar*

0,1000 M standart *NaOH* məhlulu

Aseton

pH–metr

Şüşə indikator elektrodu

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrlemə üçün götürülmüş stəkana analiz olunan *HCl* və *CH<sub>3</sub>COOH* qarışığının alikvotu yerləşdirilir və üzərinə 20-30 ml distillə suyu əlavə edilir.

Təqribi titrləmə aparılır və pH-ın iki sıçrayışı müəyyən edilir: birinci–böyük olmayan; ikinci–əsas.

Sulu mühitdə dəqiq titrləmə zamanı standart qələvi məhlulu təqribi titrləmədə müəyyən edilmiş pH-ın birinci sıçrayışı yaxınlığında 6 damcı olmaqla bərabər hissələrlə əlavə edilir.

Birinci potensial sıçrayışının nəzərə çarpacaq dərəcədə olmaması *HCl* turşusunun titrlənməsinə sərf olunmuş qələvi məhlulunun həcmi dəqiq müəyyən etməyə imkan vermir. İkinci sıçrayış yaxınlığında iki damcı qələvi məhlulu ilə titrləmə aparılır və bununla hər iki turşunun ümumi miqdarına uyğun gələn titrant məhlulunun həcmi ( $V_1$ ) müəyyən olunur.

Su-aseton mühitində *HCl* turşusunun miqdarı yoxlanılan məhlulun alikvot hissəsinə asetonun ikiqat həcmi əlavə edilməklə, birinci sıçrayış sahəsində ( $V_2$ ) standart qələvi məhlulunun 6 damcısı ilə titrləməklə təyin edilir.

*HCl* turşusunun miqdarı ( $q$ )  $V_2$  həcmi nəzərə alınmaqla, asetat turşusu isə sulu mühitdə hər iki turşunun titrlənməsinə sərf olunan və su-aseton mühitində *HCl* turşusunun

titrənməsinə sərflənmiş titrantın həcmindən fərqi görə hesablanır ( $V_1 - V_2$ ).

## İş 7

### **Xlorid və borat turşuları birlikdə olduqda onların məhlulda təyini**

Məlum olduğu kimi, borat turşusu kiçik dissosiasiya sabitinə ( $pK_{H_2BO_3} = 9,24$ ) malik olduğundan, turşu-əsas metodu ilə bilavasitə titrləmək mümkün olmur. Ancaq onu məhlulda xlorid turşusu titrlənib qurtardıqda sonra məhlula əlavə edilmiş və borat turşusu ilə qarşılıqlı təsir zamanı güclü kompleks turşular (qliserin-borat, mannit-borat və s.) əmələ gətirən qliserin, mannit və ya digər çoxatomlu spirtlər iştirakında təyin etmək mümkündür.

#### *Reagentlər və cihazlar*

0,1000 M standart natrium-hidroksid məhlulu.

Quru mannit preparatı (və ya qliserin)

pH metr

Şüşə indikator elektrodu.

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrləmə üçün olan stəkanda analiz olunan məhlulun alikvotu az miqdarda distillə suyu ilə durulaşdırılır. Məhlula şüşə və müqayisə elektrodu salınır, titrant məhlulu 1,00 ml-ə qədər hissələrlə əlavə edilərək, qarışdırıcı işə salınır və təqribi titrləmə aparılır. pH-metr şkalasında əqrəbin kənara çıxmasına əsasən titrlənmiş xlorid turşusuna uyğun gələn birinci pH sıçrayışı müəyyən edilir. Sonra elektrodlar məhluldan çıxarılır, stəkana ~1 q mannit və ya 10 ml qliserin əlavə edilir, təmiz həll olana kimi qarışdırılır. Elektrodlar məhlula salınır və bormannit və ya borqliserin

turşusunun titrlənməsinə uyğun gələn, pH-ın ikinci sıçrayışına qədər titrləmə davam etdirilir.

Yeni məhlul alikvotu isə yuxarıdakı kimi titrləmənin son nöqtəsi oblastında hissələrlə 2 damcı titrant əlavə edilməklə dəqiq titrlənir.

Xlorid turşusunun miqdarı (q) birinci pH ( $V_1$ ) sıçrayışından, borat turşusunun miqdarı isə borat-xlorid turşularının ümumi miqdarına sərf olunmuş titrantın həcmindən ( $V_2$ )  $V_1$  həcmi çıxılmaqla hesablanır.

## OKSİDLƏŞMƏ-REDUKSIYA TİTRLƏMƏSİ

Oksidləşmə-reduksiya titrləməsində keyfiyyət indikatoru olaraq əsasən inert metal (platin, qızıl) elektrodlarından istifadə edilir. Titrləmə əyrisində aydın sıçrayış almaq üçün, oksidləşmə-reduksiya cütünün titrlənən komponentin və titrantın standart (real) potensialı fərqli və kifayət qədər böyük olmalıdır. Əgər  $n_1=n_2=1$  olarsa, 0,1% səhvlə titrləmədə  $\Delta E^0 > 0,36$  V olmalıdır.

Qarışıqda komponentin diferensial təyini həyata keçirmək üçün iki şərtə riayət etmək lazımdır.

1. Titrlənən komponentlər dönər oksidləşmə-reduksiya sisteminə aid olmalıdır.

2. Titrlənən komponentlərin ardıcıl olaraq oksidləşmə-reduksiya cütünün standart (real) potensialı öz aralarında kifayət qədər fərqlənməlidir.

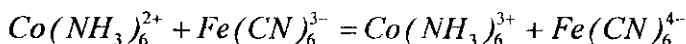
$$\Delta E_{(n-1),n}^0 > \Delta E_{n,r}^0 > 0,36V$$

Oksidləşmə-reduksiya titrləməsi potensiometr, ionomer, yaxud pH-metrdən (potensialın ölçülməsi rejimində) istifadə etməklə həyata keçirilir.

## İş 8

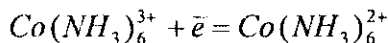
### Məhlulda kobaltın(II) təyini

Kobaltın oksidləşmə-reduksiya titrlənməsi ammoniyak mühitində kalium-heksasianoferratla(III) kobaltın ammoniyaklı kompleks ionunun oksidləşmə reaksiyasına əsaslanmışdır.

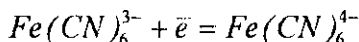


Kobaltın(III) ammoniyaklı kompleksi tünd-qırmızı rəngdədir, hansı ki, rəngin intensivliyi ekvivalent nöqtəsinə yaxınlaşdıqca artır. Buna görə verilmiş metod rəngli indikatorlardan istifadə etməklə, titrləmənin son nöqtəsini potensiometr idikasiyasını müqayisə etmək üçün xarakterik ola bilər.

Ekvivalent nöqtəsinə qədər elektrokimyəvi reaksiya gedir.



Ekvivalent nöqtəsindən sonra



Potensialın böyük sıçrayışını təmin edən bu reaksiyaların real potensialları kəskin fərqlənir.

#### *Reagentlər və cihazlar*

0,0500 M standart kalium-heksasianoferrat(III) məhlulu.

20%-li ammonium-xlorid məhlulu.

25%-li ammoniyak məhlulu.

İonomer, potensiometr.

Platin indikator elektrodu.

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrlemə üçün götürülmüş stəkana yoxlanılan məhlulun alikvotu, 10 ml  $NH_4Cl$  məhlulu və 10 ml  $NH_3$  məhlulu əlavə edilir. Alınmış məhlul 60-70 ml-ə kimi durulaşdırılır.

Stəkan fırlanan stolda mərkəzləşdirilir, bərkidilir, məhlula elektrodlar salınır və təxmini titrləmə icra edilir.

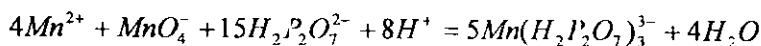
Titrləmənin son nöqtəsi oblastında iki damcı titrant əlavə edilərək, məhlulun yeni porsiyası ilə dəqiq titrləmə aparılır.

Yoxlanılan məhlulda kobaltın(II) miqdarı (q) hesablanır.

## İş 9

### Məhlulda manqanın (II) təyini

Metodika neytral mühitdə güclü oksidləşdiricilər (kalium-permanqanat, serium 4-sulfat) və pirofosfat ionları iştirakında manqanın(II) manqan(III)-pirofosfat kompleksinə qədər oksidləşməsinə əsaslanmışdır:



#### *Reagentlər və cihazlar*

0,0200 M standart  $KMnO_4$  və ya serium 4-sulfat məhlulu.

50%-li natrium-pirofosfat (yeni hazırlanmış) məhlulu.

İonomer, potensiometr.

Platin indikator elektrodu.

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrlemə üçün götürülmüş stəkana 50 ml təzə hazırlanmış isti natrium-pirofosfat məhlulu yerləşdirilir. Yaxşı qarışdırıldıqdan sonra stəkana yavaş-yavaş damcılarla yoxlanılan məhlulun alikvotu əlavə edilir. Məhlul şəffaflaşana qədər saxlanılmalıdır. Çöküntülü məhlul titrləmə

üçün yararlı deyil.

Dəqiq titrləmə zamanı TSN-si oblastında 2 damcı titrant əlavə edilir.

Yoxlanılan məhlulda manqanın miqdarı (q) hesablanır.

**Qeyd.** İşdən əvvəl platin indikator elektrodunun əthi təmizlənməlidir. Elektrod isti  $HNO_3$  (1:1) ilə işləyir, soyudulur, adi su sonra isə distillə suyu ilə yuyularaq yenidən isti  $HCl$  (1:1) məhluluna salınır və bir daha diqqətlə yuyulur. Hər bir əməliyyatı laborant icra edir.

## İş 10

### Məhlulda manqan, xrom və vanadiumun təyini

Manqan, xrom və vanadiumun potensiomətrik titrlənməsi ərintilərin, mineralların, filiz və başqa texniki vacib materialların analizində tətbiq edilir. Nümunə təyin olunan komponentlərə ayrıldıqdan sonra məhlula müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi ilə keçirlər: manqan(II), xrom(III), vanadium(V) və qismən vanadium(IV). Təyinat təyin olunan elementləri yüksək oksidləşmə dərəcəsinə keçirdikdən sonra standart Mor duzu məhlulu ilə titrləməyə əsaslanmışdır.

Uyğun olaraq red-oks sisteminin standart və ya formal potensiallarının kifayət qədər fərqli olmasına baxmayaraq, red-oks cütünün qeyri-dönərliyindən manqan(VII), xrom(VI) və vanadium(V) ionlarını diferensial titrləmək olmur.

Aşağıda xrom və vanadium və ya manqan və vanadium bir yerdə olduqda onların təyini metodu verilmişdir.

#### *Reagentlər və cihazlar*

0,0200 M standart Mor duzu məhlulu.

2 M sulfat turşusu məhlulu.

Qatı fosfat turşusu

1%-li  $AgNO_3$  məhlulu.

10%-li təzə hazırlanmış ammonium-persulfat məhlulu.

0,1000 M kalium-permanqanat məhlulu.

0,5%-li natrium-nitrit məhlulu.

Potensiometr, ionomer.

Doymuş kalium-nitrat məhlulundan ibarət birləşdirici körpücük.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 250 ml olan stəkana yoxlanılan məhlulun alikvotu, 20 ml  $H_2SO_4$  məhlulu, 15 ml  $PO_4$  məhlulu, 2 ml  $AgNO_3$  məhlulu və 10 ml ammonium-persulfat məhlulu əlavə edilir. Stəkan saat şüşəsi ilə örtülür və qarışıq ammonium-persulfat artığı tam yox olana kimi (məhlulun səthində ayrılan qaz qabarcıqları qurtarana kimi) qızdırılır. Qızdırılma bir daha 5 dəqiqə ərzində davam etdirilir, saat şüşəsi götürülür və ehtiyatla distillə suyu ilə yuyularaq stəkana yığılır. Məhlul otaq temperaturuna kimi soyudulur (su axını altında və ya soyuq su hamamında).

İki təyin edilən komponentin ümumi miqdarına müvafiq olan TSN-i oblastını tapmaq üçün təqribi titrləmə aparılır.

Titrləmə qurtarıqdan sonra həmin stəkanda vanadiumun(IV) və dəmirin(II) artığı damcılarla 0,1 M  $KMnO_4$  məhlulu əlavə edilməklə tünd-qırmızı rəng alınana kimi güclü qarışdırılaraq oksidləşdirilir. 2-5 dəq. sonra kalium-permanqanatın artığı  $NaNO_2$  məhlulu ilə solğunlaşana kimi reduksiya olunur (natrium-nitritin artığı əlavə edilməlidir).

Sonra yoxlanılan məhlulun yeni hissəsindən istifadələrək lazımi əməliyyatları yerinə yetirməklə komponentlər qarışığının dəqiq titrlənməsi icra edilir. TSN-i oblastında 2 damcı titrant əlavə edilir. Titrləməyə sərf olunmuş standart for duzu məhlulunun həcmi ( $V_1$ ), xrom və vanadium və ya rəng və vanadiumun ümumi miqdarına müvafiqdir.

Vanadium kalium-permanqatla oksidləşdirildikdən sonra TSN-i oblastında 2 damcı titrant məhlulu əlavə edilməklə vanadiumun dəqiq titrlənməsi icra edilir. Titrant məhlulunun həcmi ( $V_2$ ) vanadiumun miqdarına uyğun gəlir.



$V_1-V_2$  həcmələri fərqi xrom və ya manqanın miqdarına uyğundur.

Komponentlərin miqdarı mq ilə hesablanır.

**Qeyd. 1.** Hər iki  $Mn(VII)/Mn(II)$  və  $Cr(VI)/Cr(III)$  oksidləşmə-reduksiya sistemi qeyri-dönərdir. Ona görə də sistemin oksidləşmə formaları iştirakında titrləmə zamanı elektrod potensialı az dəyişir və ancaq TSN-i yaxınlığında kifayət qədər aşağı düşür.

2. TSN-i yaxınlığında qarışıq oksidləşmə-reduksiya cütləri əmələ gəldiyindən indikator elektrodunun potensialı yavaş müəyyən edilir. Buna görə də potensial ancaq sabit qiymət az və ya çox yarandıqdan sonra qeyd edilir (dreyf potensialı 1 dəqiqədə 5 mV-dan böyük deyil).

3. Gümüş-xlorid müqayisə elektrodundan xlorid ionlarının titrlənən məhlulə keçməməsi üçün ya  $KNO_3$ , ya da  $K_2SO_4$  məhlulu ilə doldurulmuş birləşdirici körpükdən istifadə edilir.

## ÇÖKMƏ TITRLƏMƏSİ

Çökmə titrləməsini aparmaq üçün I növ, II\* növ ya da ionselektiv elektrodlardan istifadə edilir. Əgər titrləmə zamanı ardıcıl əmələ gələn çöküntülərin həll olma əmsalı ( $K_s$ ) titrlənən komponentlərin başlanğıc qatılıqlarından 1000 dəfə artıqdırsa (tarazlıq zamanı) bir neçə ionlar qarışığını diferensial təyin etmək mümkündür. Titrləmənin səhvi 0,1%-dir.

### İş 11

#### Məhlulda yodidlər və xloridlər birgə olduqda onların təyini

Halogenidlər qarışığı məhlulunu potensiomətrik titrləmə zamanı diferensial təyin etmək olar. Titrləmə standart gümüş-

nitrat məhlulu ilə aparılır. Bu zaman gümüş indikator elektrodu və müqayisə elektrodundan istifadə etməklə qalvanik elementin potensialı ölçülür. Birləşdirici körpücük (elektrolitik açar) doymuş kalium-nitrat və ya kalium-sulfat (*xlorid yox!*) məhlulu ilə doldurulur.

Halogenidlərin titrlənməsi zamanı heterogen sistem alınır, nəticədə potensial yavaş-yavaş yaranır. Buna görə də TSN-i yaxınlığında dəqiq titrləmə zamanı yeni titrant hissəsi sabit potensial az və ya çox yarandıqdan sonra əlavə edilir (dreyf potensialı 5-10 mV/dəq yüksək olmur).

Halogenid ionlarının *AgJ* çöküntüsünə əhəmiyyətli adsorbsiyasının qarşısını almaq üçün titrləmə güclü elektrolit-ammonium-nitrat və ya ammonium-asetat iştirakında aparılır.

### *Reagentlər və cihazlar*

0,0200-0,0500 M standart gümüş-nitrat məhlulu.

Doymuş natrium-tiosulfat məhlulu

Nitrat turşusu məhlulu (1:1).

10%-li ammoniyak məhlulu.

İndikator elektrodu

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

$KNO_3$  ( $K_2SO_4$ )-in doymuş məhlulu ilə doldurulmuş elektrolitik açar (birləşdirici körpücüyün bir dirsəyi rezin həlqə ilə təchiz edilmişdir).

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrləmə üçün olan stəkana yoxlanılan məhlulun alikvotu və eyni həcmdə barium-nitrat və ya barium-asetat məhlulu əlavə edilir.

Hər titrləmədən əvvəl indikator elektrodunun səthi gümüş-halogenid təbəqəsindən təmizlənir. Bunun üçün elektrod 10%-li ammoniyak məhlulunda (və ya qatı tiosulfat məhlulunda) saxlanılır və sonra distillə suyu ilə diqqətlə yuyulur.

Tədqiq olunan məhlula indikator elektrodu və rezin həlqə ilə təchiz edilmiş körpücüyün sonu salınır (titrlənən

məhlulun xlorid ionları ilə çirklənməsinin qarşısını almaq üçün), iki potensial sıçrayışı müəyyən edilməklə, təqribi titrləmə aparılır.

Hər iki sıçrayış sahəsində 2 dəmci olaraq titrant əlavə edilməklə dəqiq titrləmə icra edilir. Potensialın birinci sıçrayışına uyğun gələn titrantın həcmi ( $V_1$ ) məhlulda xlorid ionlarının miqdarını hesablamağa imkan verir. İkinci sıçrayışla müəyyən edilən ümumi sərf olunmuş titrant ( $V_2$ )  $J$  və  $Cl$  ionlarının ümumi miqdarına uyğun gəlir.  $V_2 - V_1$  fərqi məhlulda xlorid ionlarının miqdarına uyğun gəlir.

**Qeyd.** 1. Çöküntülü gümüş duzu məhlulu işlənilmək üçün xüsusi qablara boşaldılır.

2. İş qurtardıqdan sonra titrlənən məhlula salınmış birləşdirici körpücüyün dirsəyi natrium-tiosulfat və ya ammoniyak məhlulu ilə, sonra isə distillə suyu ilə yuyulur. Körpücüyün hər 2 sonluğu  $KNO_3$  məhlulu olan müxtəlif stəkanlara salınmaqla saxlanılır.

## İş 12

### Məhlulda qurğuşunun(II) təyini

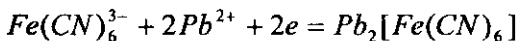
Qurğuşun çətin həll olduğundan, birinci növ elektrodlardan (metallik qurğuşun) istifadə etməklə qurğuşun ionlarını potensiometrik titrləmək mümkün deyil. Buna görə də indikator kimi ikinci növ elektroddan istifadə edilir.

Heksasiancferat(II) və heksasionoferrat(III) ionlarının qarışığı potensial təyinedici kimi inert elektroddan (əsasən platin) istifadə etdikdə özünü dönər oksidləşmə-reduksiya sistemi kimi göstərir. Belə elektrodun potensialı Nernst tənliyi ilə verilir.

$$E = E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} + 0,059 \lg \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (1)$$

$Pb^{2+}$  ionları iştirakında (və ya  $Fe(CN)_6^{4-}$ -lə az həll olan elektrolit əmələ gətirən başqa kationla) bu red-oks sistemində

elektrokimyəvi reaksiyanın getməsinə aşağıdakı tənliklə göstərmək olar



$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}, Pb^{2+}/Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + 0,059 \lg [Fe(CN)_6^{3-}] + 0,059 \lg [Pb^{2+}] \quad (2)$$

Nəzərə alsaq ki,

$$[Pb^{2+}]^2 = \frac{K_{s, Pb_2[Fe(CN)_6]}}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (3)$$

bu tənliyi (2)-də yazsaq, onda alırıq

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}, Pb^{2+}/Pb_2[Fe(CN)_6]}^0 + 0,059 \lg K_{s, Pb_2[Fe(CN)_6]} + 0,059 \lg \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (4)$$

Aydınır ki, indikator elektrodunun potensialı E kəmiyyətinə bərabərdir və ekvivalent nöqtəsinə qədər (1) tənliyi ilə, ekvivalent nöqtəsindən sonra isə (4) tənliyi ilə hesablanır.

Qurğuşun ionları az həll olan  $Pb_2[Fe(CN)_6]_2$  və  $Pb_2[Fe(CN)_6]$  birləşmələri əmələ gətirir. Buna görə də əgər titrləməyə qədər yoxlanılan məhlulə bir az  $K_3[Fe(CN)_6]$  duzu məhlulə əlavə edilərsə,  $Pb_3[Fe(CN)_6]$  əmələ gəlməsi mümkündür.

Titrlənən məhlulə  $K_4[Fe(CN)_6]$  əlavə edən zaman qurğuşun ionları az həll olan birləşməyə – qurğuşun heksasianoferrata(II) keçir. Buna görə də titrləmənin başlanğıcında  $Fe(CN)_6^{3-}$ -nin qatılığının artması hesabına elektrod potensialı bir az artır, sonra isə azalır. Ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında (1) və (4) tənliyindən  $K_{s, Pb_2[Fe(CN)_6]}$  kəmiyyətindən asılı olaraq E-nin dəyişməsi hesabına potensial sıçrayışı müşahidə edilir.

*Reagentlər və cihazlar*

0,0500 M standart kalium-heksasianoferrat(II) məhlulu.

1%-li kalium-heksasianoferrat(III) məhlulu.  
1 M asetat turşusu məhlulu.  
Platin indikator elektrodu.  
Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrlemə üçün olan stəkana yoxlanılan məhlulun alikvotu, 20 ml asetat turşusu məhlulu və 1 ml kalium-heksasianoferrat(III) məhlulu əlavə edilir.

Kalium-heksasianoferrat(II) standart məhlulu ilə doldurulmuş büretədə titrantın  $CO_2$ -nin təsirindən parçalanmasının qarşısını almaq üçün natron əhəngli tıxacla büretə bağlanır.

Titrləmə sıçrayışını müəyyən etmək üçün təqribi titrləmə aparılır.

TSN-i oblastında 2 damcı titrant məhlulu əlavə edilməklə dəqiq titrləmə aparılır.

Yoxlanılan məhlulda qurğuşunun miqdarı (q) titrləmə zamanı əmələ gələn  $Pb_2[Fe(CN)_6]$  çöküntüsünün tərkibi nəzərə alınmaqla hesablanır.

## KOMPLEKSONOMETRİK TİTRLƏMƏ

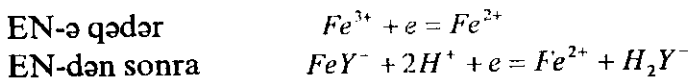
Kompleksonometrik titrləməni həyata keçirmək üçün keyfiyyət indikatoru kimi uyğun olaraq təyin edilən komponentlə nisbi döner - I növ elektrodlardan və ya İSE-dən istifadə edilir. Bununla əlaqədar olaraq analiz olunan məhlulda potensiometrlik indikator – potensialtəyinedici ionlar əlavə etmək lazımdır.

### İş 13

#### Məhlulda dəmirin(III) təyini

Metod EDTA-nın oksidləşmiş və reduksiya olunmuş kompleks formalrının davamlılığının fərqlənməsinə əsaslanmışdır. Onda, dəmir(III) ionları saxlayan və platin

elektrodu salınmış yoxlanılan məhlulda elektrodun potensialının dəyişməsinə izləməklə məhlulu titrləmək olar. Bu zaman baş verən elektrokimyəvi reaksiyalar:



EN-dən sonra potensialın kifayət qədər kəskin dəyişməsinə imkan verir:

$$\text{EN-ə qədər} \quad E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]};$$

EN-dən sonra

$$E = E_{FeY^-, H^+/Fe^{2+}, H_2Y^-}^0 + 0,059 \lg \frac{[FeY^-][H^+]^2}{[Fe^{2+}][H_2Y^-]} = E_{FeY^-, H^+/Fe^{2+}, H_2Y^-}^0 + 0,059 \lg K_p$$

Titrləmə potensiometrik indikator  $-Fe(II)$  ionları iştirakında, geniş pH intervalında aparıla bilər. Turş mühitdə ( $pH \leq 3$ )  $Fe^{3+}$  kompleksinin əmələ gəlməsi yavaşdır, yəni, tarazlıq potensialının yaranma sürəti azalır.

### *Reagentlər və cihazlar*

- 0,0500 M standart EDTA məhlulu
- 25%-li ammonium-asetat məhlulu
- 0,01 M Mor duzu məhlulu
- Platin indikator elektrodu
- Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Titrləmə üçün olan stəkana yoxlanılan məhlulun ailkvotu, 2 ml ammonium-asetat məhlulu, 1 ml Mor duzu məhlulu və 20 ml distillə edilmiş su əlavə edilir.

Təqribi titrləmədən sonra EN-i oblastında 2 damcı titrant məhlulu əlavə edilməklə, dəqiq titrləmə aparılır.

Analiz olunan məhlulda dəmirin miqdarı (q) hesablanır.

## 6.2. KULONOMETRİK METODLAR

Kulonometriya təyin olunan maddənin elektrokimyəvi çevrilməsinə (birbaşa kulonometriya) və ya təyin olunan maddə ilə qarşılıqlı təsirdə olan titrantın alınmasına (dolayı kulonometriya) sərf olunmuş elektrik miqdarının ölçülməsinə əsaslanmışdır.

Faradey qanununa əsasən elektrokimyəvi oksidləşən və ya reduksiya olunan maddənin kütləsi (q) belə hesablanır:

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

burada, M- molyar və ya atom kütləsi;  $Q=It$  - sərf olunmuş elektrik miqdarı (Kl); n- elektronların sayı; F-Faradey sabitidir (96500).

*Dolayı kulonometriya (kulonometrik titrləmə)* daha çox istifadə edilir. Bu variant titrantla turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, kompleksmələgəlmə reaksiyaları, həmçinin çökmə prosesləri vasitəsilə miqdarı qarşılıqlı təsirdə olan elektroaktiv və elektroqeyriaktiv maddələrin təyini üçün əhəmiyyətlidir.

Kulonometrik titrləmə üçün titrant həlledici iştirakında (məs: suyun  $OH^-$ - a qədər reduksiyası nəticəsində) elektrod materialının (məs.  $Ag$ -ün  $Ag(I)$ -ə oksidləşməsi nəticəsində) və ya əlavə reagentin (məs.:  $J$ -nin  $J_2$ -yə oksidləşməsi nəticəsində) elektrokimyəvi reaksiyası nəticəsində generator elektrodundan alınır. Axırncı halda cərəyana görə 100% çıxım əlavə reagentin artıq miqdarı daxil edilməklə təmin edilir.

TSN-ni indikasiya etmək üçün instrumental metodlar (potensiometriya, kulonometriya), vizual metodlar, yəni, titrimetriyada istifadə olunan metodlar əlverişlidir.

Kulonometrik titrləmənin əsas üstünlüyü-titranta ehtiyac olmadığından onu hazırlamaq, saxlamaq, standartlaşdırmaq lazım deyil. Bu və ya başqa cərəyan mənbəyi ilə istənilən titrantı, o cümlədən davamsız (məs.

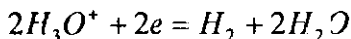
*Fe(II)*), adi şəraitdə hazırlanması mümkündür. olmayan (məs.: *Cl<sub>2</sub>*) titrantı almaq olar.

## Təcrübi iş

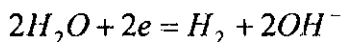
### İş 14

#### Xlorid turşusunun kulonometrik titrlənməsi

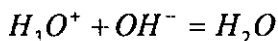
Turşunu kulonometrik titrləmək üçün platin elektrodunda sudan elektrogenirə olunmuş *OH* ionlarından istifadə edilir. Məhlulun elektrik keçiriciliyini artırmaq üçün güclü inert elektrolit – *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* əlavə edilir. Generator elektrodunda gedən proses turşunun qatılığından və elektroliz cərəyan şiddətindən asılıdır. Əgər titrlənən turşunun qatılığı çox, cərəyan şiddəti kiçik olarsa, titrləmənin başlanğıcında platin katodda ancaq titrlənən komponentin protonu reduksiya olunur:



Turşunun qatılığı azaldıqca suyun reduksiyası başlayır:



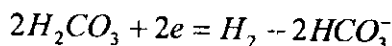
və eyni vaxtda məhlulda titrləmə reaksiyası gedir:



Ekvivalent nöqtəsindən əvvəl *OH* ionlarının artığı olur ki, onu da potensiomətrik olaraq şüşə elektrodu və və fenolftalein indikatorunun köməyi ilə vizual təyin etmək olar.

Titrləməni icra etməzdən əvvəl fon məhlulundan kənar turşuları (əsasən məhlulda karbonat turşusu iştirak etdikdə) yox etmək üçün elektroliz aparmaq lazımdır:





Elektroliz pH~8-cə qurtarır (TSN-də məhlulda  $HCO_3^-$  ionları iştirak edir), bu pH-da analiz olunan məhlulda xlorid turşusunun titrlənməsi başa çatır.

### *Reagentlər və cihazlar*

10%-li  $K_2SO_4$  məhlulu.

pH-həssas şüşə indikator elektrodu.

Gümüş-xlorid müqayisə elektrodu.

Platin generator elektrodu.

Əlavə platin elektrodu.

pH- metr.

Gərginlik və cərəyan üçün stabilizator və düzləndirici.

Saniyəölçən.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Yazılanlara əsasən kulonometrik titrləmə cihazı quraşdırılır. İndikasiya zəncirinin işləməsinin doğruluğunu yoxlamaq lazımdır. Bunun üçün şüşə indikator və gümüş-xlorid müqayisə elektrodu pH-metri qurmaq üçün bufer məhlula pH 9,18 (boratlı bufer məhlul) yerləşdirilir.

1. *İlkin elektroliz*—məhluldan karbonat turşusunun kənar edilməsi. Titrləmə üçün olan stəkana silindrlə 25 ml  $K_2SO_4$  məhlulu və 50 ml distillə suyu yeləşdirilir. Stəkan fırlanan stola bərkidilir, diqqətlə mərkəzləşdirilir və elə bağlanır ki, fırlanma zamanı 3 elektrodun, duz körpücüyünün sonluğu stəkanın divarına toxunmasın.

Dəyişdirici açar dəyişən müqavimətli dövrəyə daxil edilir, fırlanan dəstək stabilizatordan çıxan gərginliyi tənzimləməklə 2-7 mA cərəyan yaradır.

Stolun fırlanması üçün motor işə salınır. İlkin elektroliz və titrləmə apararı zaman məhlulun qarışdırılması dayandırılmamalıdır.

Fon məhlulunun pH-ı əvvəlcə, pH-metrin «1-14» şkalasında, sonra isə bir dəfəyə pH-ın 3 vahidlərlə (adətən «2-6» diapazonunda) ölçülür.

Dəyişdirici açar titrləmə üçün olan qəfəs (özək) dövrəsinə daxil edilir və qəfəsdə məhlulun pH -nın dəyişməsi diqqətlə izlənilir. pH 6-ya çatanda «6-10» diapazonu yaradılır və pH 8-ə çatana kimi ilkin elektroliz davam etdirilir. İlkin elektroliz qurtardıqdan sonra qəfəs dövrədən açılır, dəyişdirici açar dəyişən müqavimətə keçirilir.

Məhlul pH-ın sabit qiyməti alınana kimi qarışdırılır. pH-metr «2-6» diapazonunda ölçmək üçün birləşdirilir.

2. *Xlorid turşusunun titrlənməsi.* Analiz olunan məhlul su ilə durulaşdırılır və diqqətlə qarışdırılır. Büret 2-3 dəfə analiz olunan məhlulun az miqdarı ilə yuyulub-yaxalandıqdan sonra analiz olunan məhlulla doldurulur və stəkana elə bərkidilir ki, büretin sonluğu fırlanma zamanı stəkanın divarına toxunmasın və məhlul büretdən elektroda tökülməsin.

Analiz olunan məhlulun alikvotu (2,00; 3,00; 4,00; 5,00 ml) büretdən stəkana əlavə edilir, pH sabit qiymət alana qədər qarışdırılır və bu cədvəldə yazılır. Eyni vaxtda saniyəölçən işə salınır və dəyişdirici titrləmə üçün qəfəs dövrəsinə keçirilir. Cədvəldə titrantın generasiya cərəyanının şiddəti qeyd edilir. Diqqətlə pH-metrin göstəricisi izlənilir və titrlənmənin sonu yaxınlığında «6-10» diapozonuna keçirilir. Titrləmə pH~8 qiyməti yaranan vaxt qurtarır. Eyni vaxtda saniyəölçən və qəfəs dövrədən açılır, dəyişdirici açar dəyişən müqavimətə keçirilir. Məhlul pH-ın sabit qiyməti alınana kimi qarışdırılır. Analiz olunan məhlulun bu və ya digər həcmli alikvotu 2-3 dəfə titrlənir. Hər bir alikvot fon məhlulunu dəyişdirmədən həmin stəkana daxil edilir. Əgər stəkan dolmuşdursa və titrləmə qurtarmamışdırsa (statistik işləmə üçün nəticə 10-dan az olmamalıdır), fon məhlulu dəyişdirilir, 1 bəndinə əsasən ilkin elektroliz aparılır və titrləmə davam etdirilir. İş qurtardıqdan sonra stəkan təmiz yuyulur, elektrodlar stolun fırlanması zamanı təmiz suyun pH-na çatana qədər bir neçə dəfə yeni su hissələri ilə yuyulur. Elektrodlar distillə edilmiş

suda saxlanılır. Cihaz yazılanlara əsasən söndürülür. Titrəmənin nəticələri cədvəl 6.7 şəklində yazılır.

Cədvəl 6.7. Xlorid turşusunun kulonometrik titrəməsinin nəticələri

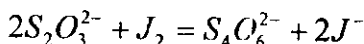
HCl-un həcmi, ml	Başlangıç pH	Elektroliz cərəyan şiddəti, mA	Elektroliz müddəti, san.	Son pH	$Q=It$ mKl	Q/V	Tapılmış HCl mq/ml-ə

Alınmış məlumatlara əsasən statistik işləmə aparılır və analiz olunan məhlulda xlorid turşusunun miqdarı (kolbanın həcmində mq HCl) hesablanır.

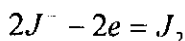
## İş 15

### Tiosulfat ionunun kulonometrik titrəməsi

Tiosulfatın kulonometrik titrəməsində



titrant platin anodda  $J$  ionunun oksidləşməsindən alınan  $J_2$  olur.



TSN-i indikator olaraq nişasta məhlulundan istifadə edilməklə vizual müəyyən edilir.

#### *Reagentlər və cihazlar*

5%-li kalium-yodid məhlulu.

1%-li nişasta məhlulu.

Platin generator elektrodu.

Əlavə platin elektrodu (köməkçi).

Gərginlik və cərəyan üçün düzləndirici və stabilizator.

Saniyəölçən.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* İşə başlamaq üçün yazılanlara əsasən kulonometrik titrləmə cihazı işə hazır edilir.

1. Kənar reduksiyaedicilərin aradan qaldırılması üçün fon elektrolitinin *ilkin elektrolizini* həyata keçirmək lazımdır.

Bunun üçün təmiz stəkana silindrlə 50 ml *KJ* məhlulu və 1 ml nişasta məhlulu əlavə edilir. Stəkan diqqətlə fırlanan stolda mərkəzləşdirilir və bərkidilir. Stola bərkidilmiş generator elektrodunun duz körpücüyünün sonluğu, katod hissəsi ilə birləşmiş qəfəs, əlavə platin elektrodu və büretin sonluğunun düzgün yerləşdirilməsi yoxlanılmalıdır. Əgər onlar düzgün yerləşdirilibsə və fırlanma zamanı stəkanın divarlarına toxunmursa, motoru işə salmaq olar.

Dəyişdirici açarın köməyi ilə dövrəyə dəyişən müqavimət verilir, fırlanan dəstək stabilizatorndan çıxan gərginliyi tənzim edərək, dərəcəli milliampmetr şkalasında cərəyan şiddəti 3-5 mA yaradır. Sonra dəyişdirici açar titrləmə üçün qəfəs dövrəsinə daxil edilir və aydın göy rəngli məhlul alınana kimi ilkin elektroliz həyata keçirilir.

2. *Tiosulfatın titrlənməsi.* Analiz olunan məhlul ölçü kolbasında cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və diqqətlə qarışdırılır. Büret 2-3 dəfə analiz olunan məhlulun az miqdarı ilə yaxalanmaqla yuyulur və stəkana elə bərkidilir ki, onun fırlanması zamanı stəkana toxunmasın və məhlul elektroda tökülməsin.

Alikvot (2,00; 3,00; 4,00; 5,00 ml) stəkana yerləşdirilir. Dəyişdirici açar qəfəs dövrəsinə keçirilir və eyni vaxtda saniyəölçən işə salınır. Məhlulda aydın göy rəng meydana çıxan zaman titrləmə dayandırılır və dəyişdirici açar dövrədən açılır.

Büretdən analiz olunan məhlula növbəti porsiya əlavə edilir və yuxarıda yazıldığı kimi titrlənir. Eyni həcm alikvot 2 dəfədən az olmayaraq titrlənir. Statistik işləmənin aparılması üçün titrləmənin 7-10 nəticəsi lazımdır.

Əgər titrləmə qurtarmayıbsa, ancaq stəkan dolubsa, məhlul boşaldılır, stəkan təmiz yuyulur, fon elektroliti tökülür və 1-ci bəndə uyğun iş davam etdirilir.

Titrləmə qurtardıqdan sonra stəkan və generator elektrodu diqqətlə yuyulur və elektrod distillə suyu ilə doldurulmuş stəkanda saxlanılır. Dəyişdirici açar dəyişən müqavimətli dövrə istiqamətinə keçirilir. Titrləmənin nəticələri cədvəl 6.8 şəklində verilir.

Cədvəl 6.8.  $Na_2S_2O_3$ -ün kulonometrik titrlənməsinin nəticələri

$Na_2S_2O_3$ -ün həcmi, ml	Elektroliz cərəyanının gücü, mA	Elektroliz müddəti, s	$Q = It$ mKl	$Q/V$	Tapılmış $Na_2S_2O_3$ , mq/ml

Alınmış məlumatlarla statistik işləmə aparılır və analiz olunan məhlulda  $Na_2S_2O_3$ -ün miqdarı (kolbanın həcmində mq  $Na_2S_2O_3$ ) hesablanır.

### 6.3. VOLTAMPERMETRİK METODLAR

Voltampermetrik analiz metodları cərəyan şiddətinin elektrolitik qəfəsdən xaricə axan gərginlikdən asılılığının öyrənilməsinə əsaslanmışdır. Voltamperogramma indikator elektrodlarında gedən elektrod proseslərinin informasiya mənbəyi olur. Xüsusi hallarda damcılayan civə elektrodu indikator elektrodu rolunu oynayır. Bu zaman cərəyan şiddətinin xarici gərginlikdən asılılıq əyrisi polyarogramma adlanır.

#### 6.3.1. KLASSİK POLYAROQRAMMANIN XARAKTERİSTİKASI

Klassik polyarogrammanın xarakteristikaları yarımdalğa potensialı, diffuziya cərəyanı və maililidir (şək. 6.3, a).

1. *Yarımdalğa potensialı*,  $E_{1/2}$  (V), depolyarizatorun təbiətini xarakterizə edir, çünki o bilavasitə verilmiş

oksidləşmə-reduksiya sistemi üçün  $E^0$ -kəmiyyəti ilə əlaqədardır.

$$E_{V/2} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \gamma_M D_{M^{n+}} / \gamma_{M^{n+}} D_M$$

burada,  $D_m$  və  $D_{M^{n+}}$  - cıvə metalı atomlarının və məhlulda  $M^{n+}$  metal ionlarının diffuziya əmsalı;  $\gamma_M$  və  $\gamma_{M^{n+}}$  - uyğun olaraq cıvə metalı atomlarının və məhlulda metal ionlarının aktivlik əmsalıdır.

2. *Diffuziya cərəyanı*,  $I$  (mkA). Əgər polyaroqramma qeyd edilən zaman qəfəsdə böyük miqdar (0 1–1 M) indeferent elektrolit iştirak edirsə və məhlul qarışdırılmırsa, qəfəsdən keçən cərəyanın miqdarı depolyarizatorun diffuziya sürətini təyin edir. Son diffuziya cərəyanı ( $I_{doy}$ , mkA) və ya ona mütənasib dalğa hündürlüyü ( $H$ , mm) məhlulda depolyarizatorun qatılığından İlkoviç tənliyi ilə xətti asılıdır.

$$I_{doy} = 605nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

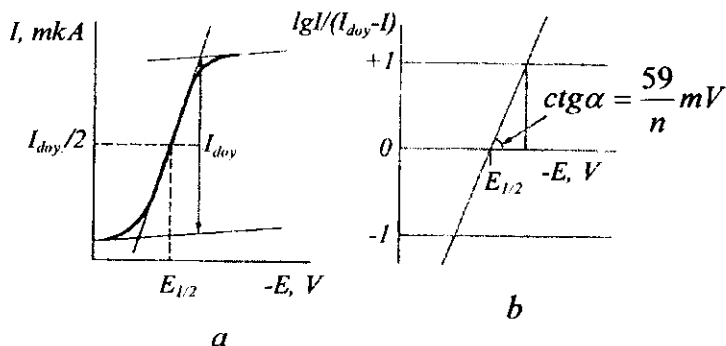
burada,  $n$ –elektronların sayı;  $D$ –diffuziya əmsalı,  $\text{sm}^2 \cdot \text{san}^{-1}$ ;  $m$ –cıvənin axma müddəti,  $\text{mq/san}$ ;  $t$ –damcının yaşama müddəti,  $\text{san}$ ;  $c$ –qatılıqdir,  $\text{mmol/l}$ .

Bu asılılıq miqdarı polyaroqrafik analizin əsasını təşkil edir.

3. *Polyaroqrammanın maililiyi*, (ctg $\alpha$ , mV). Diffuziya cərəyanı və potensial arasındakı asılılıq dalğasının yüksələn sahəsindəki istənilən nöqtədə bu tənliklə verilir:

$$E = E_{V/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{doy} - I}$$

burada,  $I$  – polyaroqrammanın yüksələn sahəsində istənilən nöqtədə cərəyan (mkA) (və ya dalğa hündürlüyü (mm));  $I_{doy}$  -  $25^\circ\text{C}$ -də potensial sahəsində son diffuziya cərəyanıdır (mkA), (və ya dalğa hündürlüyü, mm).



Şəkil 6.3.  $I-E$  (a) və  $\lg I/(I_{doy}-I)-E$  (b) koordinatlarında klassik polyaroqramma

Əgər elektronların sayı məlum olarsa, bu təliyin qrafiki həlli elektrod potensialının dönərliyini hesablamğa imkan verir.  $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$  koordinatlarında (şək. 6.3, b) dönər

polyaroqrafik dalğa birbaşa bucaq meyilliyinin kotangensi ilə ifadə edilir və ( $25^\circ\text{C}$ -də)  $0,59/n$  mV-a bərabərdir. Elektronların sayı məlum olduqda kotangensin təcrübi və nəzəri qiymətinin müqayisəsi elektrod prosesinin dönərliyini qiymətləndirməyə imkan verir. Əgər metod elektrod prosesinin dönərliyini sübut edirsə, bu asılılıq elektrod prosesində iştirak edən elektronların sayını təyin etməyə imkan verir.

### 6.3.2. DƏYİŞƏNCƏRƏYANLI POLYAROQRAMMANIN XARAKTERİSTİKASI

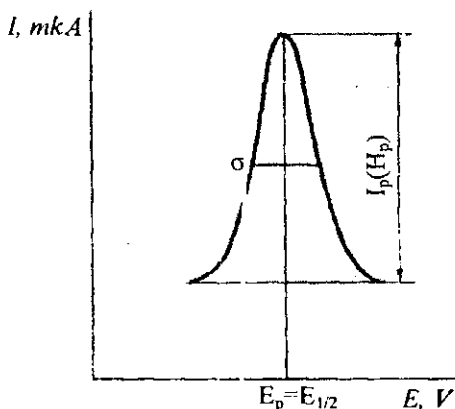
Pik potensialı, pik cərəyanı, pikin hündürlüyünün yarısı və pikin eni dəyişən cərəyanlı polyaroqrammanın xarakteristikalarıdır (şək. 6.4).

1. *Pik potensialı*,  $E_p$  (V), depolyarizatorun təbiətini xarakterizə edir. Dönər elektrod prosesi üçün  $E_p = E_{1/2}$ .

2. *Pik cərəyanı*,  $I_p$  (mkA) və ya onunla mütənasib olan pikin hündürlüyü ( $H$ , mm) depolyarizatorun qatılığından xətti asılıdır.

$$I_p = kn^2 D^{1/2} c$$

3. *Pikin eni*  $\sigma$  (mV) onun hündürlüyünün yarısıdır və elektrod prosesinin dönərliyindən asılıdır. Dönər elektrod prosesləri üçün  $\sigma=90/n$ , dönməyən proseslər üçün isə  $\sigma>90/n$ -dir.



Şəkil 6.4. Dəyişəncərəyanlı polyaroqrafına

## Təcrübi iş

**Ümumi göstəricilər.** 1. Müasir polyaroqraf mürəkkəb cihazdır, bunun üçün təcrübə aparmazdan əvvəl aşağıdakılara əməl etmək lazımdır:

- diqqətlə cihazda yazılanlara və onun istifadəsinin təlimatı ilə tanış olmaq;
- işin məqsədini və onun icra ardıcılığını başa düşmək;
- müəllimlə işin icra ardıcılığını və cihazın idarəedici hissələrinin funksiyasını müzakirə etmək;
- müəllimin icazəsi ilə cihaz qoşulur və lazım məhlul hazırlanır.

2. Elektron polyaroqrafiya cihazı +220V dəyişən cərəyanlı şəbəkədən qidalanır, cihazın digər blokunun qidalanması üçün daha böyük gərginlikdən istifadə edilir. Ona görə cihaz torpaqla yaxşı birləşdirilməlidir. Şəbəkəyə qoşmaq üçün işlədilən keçirici korlanmış olmamalı və yaxşı izolə olunmalıdır. Cüzi qüsurlar zamanı təcili müəllimə və ya laboranta müraciət etmək lazımdır.



Polyaroqrafiyada damcılayan civə elektrodu və böyük səthli civə mücəyyəse elektrodundan istifadə edilir. Civə buxarları orqanizm üçün zərərlidir.

### **Qadağandır:**

- civəli qəfəsin yanında qızdırıcı cihazdan istifadə etmək;
- elektrolizyorda civənin səthini açıq saxlamaq (həmişə maye təbəqəsi olmalıdır);
- damcılayan civə elektrodunu havada saxlamaq, kapilyarı sulu stəkana və ya elektrolizyora olan məhlul salmaq;
- civə ilə xüsusi podnosdan kənarda işləmək;
- işlənmiş məhlulu çanağa tökmək.

Elektrolizyora podnosundan tapılan məhsullar xüsusi bankalara yığılır. Elektrodun distillə suyu ilə yuyulur və stəkanda saxlanılır.

**Podnosda civə aşkar etdikdə və ya ora civə töküldükdə müəllimə və laboranta xəbər vermək lazımdır.**

## **İş 16**

### **Oksigenin polyaroqrammasının qeyd edilməsi**

#### **Həll olmuş oksigenin kənarlaşdırılması üsulunun öyrənilməsi**

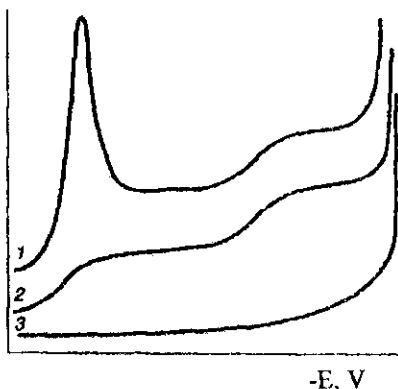
Polyaroqrafik ölçmənin aparılmasına həll olmuş oksigen mane olur. Duzların durulaşdırılmış sulu məhlullarında təxminən  $2 \cdot 10^{-1}$  M oksigen həll olur.

Oksigen civə elektrodunda 2 mərhələdə reduksiya olunur: əvvəlcə  $H_2O_2$ -yə kimi (turş fonda  $E_{1/2} + 0,15$  V-a yaxın) və sonra isə  $H_2O$ -ya kimi ( $-0,5$ -dən  $-1,3$  V intervalında pH-dan və fon anionunun təbiətindən asılı olaraq meydana çıxan uzadılmış dalğa şəkl. 6.5, əyri 1).

Birinci dalğa I növ polyaroqrafik maksimumlarda, xüsusən durulaşdırılmış fon məhlullarında müşahidə edilir.

Onun müşahidə edilməsinin səbəbi yüklərin qeyri-bərabər paylanmasına görə civə damcılarının tangensial hərəkətinin

I, mKA



Şəkil 6.5. 0,01 M KCl fonunda oksigenin polyaroqramması.

1-jelatin əlavə edilməyə qədər; 2-jelatin əlavə olunduqdan sonra; 3-azot buraxmaqla oksigen kənarlaşdırıldıqdan sonra polyaroqramma

mövcud olması və deməli, səthi gərginlikdir. Maksimumu aradan qaldırmaq üçün civə elektrodunun səthinə adsorbsiya olunan və tangensial hərəkəti tormozlayan səthi aktiv maddələrdən (SAM) istifadə olunur. polyaroqrafiyada keyfiyyət SAM-i kimi əsasən jelatindən, kamforadan, metilsellülozadan, boya maddələrindən (rodamin, funksin),

həmçinin müxtəlif yüksəkmolekullu birləşmələrdən, məsələn: nişastanın hidroliz məhsullarından istifadə edilir.

Polyaroqrafik maksimumda çoxlu başqa maddələrin polyaroqrammaları müşahidə edilir. onlar polyaroqrammanın işlənilməsinə mane olduğundan, SAM-in daxil edilməsilə aradan qaldırılır. Polyaroqrammanı qeyd etməzdən əvvəl həll olmuş oksigen kənar edilməlidir. Bunun üçün analiz olunan məhluldan inert qaz (azot, arqon) buraxılır. Qələvi məhlulundan oksigen sulfid ionu ilə reduksiya olunmaqla daha tez kənar edilir ( $O_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4$ ). 100 ml məhlula 0,1 q  $Na_2SO_3$ -ün əlavə edilməsi 5 dəqiqə ərzində oksigenin kənar edilməsi üçün kifayətdir.

### *Reagentlər və cihazlar*

0,01 M kalium-xlorid məhlulu.

Ammonyak bufer məhlulu (0,5 M  $NH_3$ +0,5 M  $NH_4Cl$ ).  
0,1%-li jelatin məhlulu.  
Qaz şəklində azot.  
Kristallik natrium-sulfit.  
Polyaroqraf.  
Damcılayan civə elektrodu qəfəs.

Polyaroqraf cihazın təsvirinə əsasən klassik rejimdə işə hazırlanır. Cihazın işləmə qabiliyyətini yoxlamaq üçün qəfəsin əvəzinə ölçən dövrə müqavimətə daxil edilir, sabit gərginliyə burulub – açılmaqla birləşdirilir və eyni vaxtda diaqram lentini hərəkətə gətirən motor işə salınır və potensialın 0-1,5 V intervalında dövredə cərəyanın dəyişməsi qeyd edilir. Əgər cihaz normal işləyirsə, özüyazan açılma gərginliyi sürətinin cərəyanın miqdarından asılılığının meyliyini düz xətlə qeyd edir.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Elektrolizyor distillə suyu ilə diqqətlə yuyulur (bütün tullantılar xüsusi şüşə qablara yığılır) və 0,01 M  $KCl$  məhlulunda yerləşdirilir. Damcılayan civə elektrodu ancaq müəllim və ya laborant tərəfindən qəfəsə salınır və çıxarılır. Kapilyarın sonluğu mütləq məhlulda salınmalıdır.

0-1,8 V intervalında cərəyanın fasiləsiz rejimdə qeyd edilməsilə klassik polyaroqramma yazılır.

Polyaroqramma ilə tanış olmaq (o şəkil 6.5-də verilmiş 1 əyrisinə oxşar olmalıdır) və sübut etmək ki, 1-ci dalğa maksimumunda jelatinin köməyi ilə oksigeni reduksiya etməklə kənar etmək olarmı? Bunun üçün elektrolizyora 2 damcı jelatin əlavə edilir və polyaroqramma qeyd edilir. Əmin olmaq lazımdır ki, maksimum yox olub və polyaroqrammada 2 dalğa iştirak edir (şək. 6.5, əyri 2) və həll olmuş oksigeni kənar etmək üsulu öyrənilməyə başlanılır:

a) *İstənilən pH-da məhluldan həll olmuş oksigeni kənar etmək üçün* 10-15 dəqiqə ərzində qəfəs məhlulundan qaz şəklində azot (c məhlulda ayrıca kiçik qabarcıqlar formasında daxil edilir) buraxılır, sonra azot cərəyanı kəsilir və

polyaroqramma qeyd edilir. Əgər oksigen kənar edilmişdirsə, o şək. 6.5-də 3 əyrisinə oxşamalardır.

b) *Qələvi məhlulundan həll olmuş oksigeni kənar etmək üçün* 0,01 M ammonyak bufer məhlulu hazırlanır. Bunun üçün tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına 1,0 ml 0,5 M ammonyaklı bufer məhlulu əlavə edilir və cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Alınmış məhlul elektrolizyora tökülür, 0-1,9 V intervalında ( $NH_4^+$  ionları boşalana kimi) fasiləsiz rejimdə cərəyanın qeyd edilməsilə klassik polyaroqramma yazılır.

Əgər birinci dalğada oksigen maksimumda iştirak edirsə, o yuxarıda yazılan kimi jelatinin köməyi ilə kənar edilir və polyaroqramma qeyd edilir.

Kolbada saxlanılan 0,01 M ammonyaklı bufer məhluluna təxminən 0,1 q  $Na_2SO_3$  əlavə edilir, qarışdırılır. Məhlul elektrolizyora yerləşdirilir və 5 dəqiqədən sonra polyaroqramma qeyd edilir. Polyaroqramma əvvəlki ilə müqayisə edilir və məhluldan oksigenin kənar edilməsinə əmin olunur.

## İş 17

### **Fərdi depolyarizator və depolyarizatorlar qarışığının polyaroqrammasının qeyd və izah edilməsi (polyaroqrafik spektr)**

#### *Reagentlər və cihazlar*

0,0100 M standart  $Tl(I)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$  məhlulları

Ammonyak bufer məhlulu (0,5 M  $NH_3$ +0,5 M  $NH_4Cl$ )

Kristallik natrium-sulfit.

0,1%-li jelatin məhlulu.

Polyaroqraf.

Damcılayan cıvə indikator elektrodlu qəfəs.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.*  $1 \cdot 10^{-4}$  M qatılıqlı depolyarizator (və ya onların qarışığı) məhluluna təxminən 0,1 q natrium-sulfit, 3-5 damcı jelatin məhlulu əlavə edilir və cizgiyə qədər ammonyaqlı bufer məhlulu ilə durulaşdırılır.

Elektrolizyor əvvəlcə su ilə, sonra isə suyun artığını kənar etmək üçün 2-3 dəfə analiz olunan məhlulla yuyulur. Kapilyarın sonluğu məhlula daxil olana qədər elektrolizyora analiz olunan məhlul tökülür.

Açılma potensialının sürəti 4-5 mV/san olan zaman  $-0,2$  V-dan fonun boşalma potensialına qədər fasiləsiz rejimdə cərəyanın qeyd edilməsilə klassik polyaroqramma yazılır. Nə qədər ki, depolyarizatorun qatılığı məlum deyil, əvvəlcə polyaroqramma cihazın aşağı həssaslığında qeyd edilir, 50-70 mm hündürlüyündə individual depolyarizatorun dalğasını almaq və ya bütün depolyarizatorlar qarışığının dalğasını diaqramda yerləşdirmək üçün həssaslıq bir neçə dəfə artırılır.

Polyaroqrammanın ikinci yazılışı zamanı açılma potensialının intervalını azaltmaq olar, yəni, polyaroqrammada dalğaların sayından və onların  $E_{1/2}$  kəmiyyətindən asılı olaraq daha mənfidən, həmin potensialda  $-0,2$  V yazılmalıdır və fonun boşalma potensialından əvvəl başa çatmalıdır.

Əgər polyaroqrammada nəzərə çarpacaq dərəcədə cərəyan ossilyasiyası ( $>5$  mm) müşahidə olunarsa, yüksək dalğada ölçməni asanlaşdırmaq üçün polyaroqrammanın tast – rejimdə yazılması məsləhət görülür.

Polyaroqrammanı izah etmək üçün polyaroqrammanın başlanğıc potensialını qeyd etmək lazımdır.

Polyaroqrammanı işləmək üçün potensial oxunda (mV/mm) diaqram lentinin miqyası təyin edilir. Bunun üçün potensialın 0,0-dan 1,0 V-a açılması zamanı və daxili ekvivalentə qoşulmuş dövrədə başlanğıc (0,0 V) və son (1,0 V) yazılma dəqiq qeyd edilir. Potensialın açılma sürəti, polyaroqramma yazılan andan eyni olmalıdır. Diaqramda ayırma kəmiyyəti ölçülür (mm), miqyas hesablanır. Cihazın pasport məlumatlarından istifadə etmək olar.

Yazılanlara əsasən dəyişən cərəyanlı rejimdə cihaz hazır edilir, tast rejimdə cərəyan qeyd edilməklə potensialın həmin intervalında polyaroqramma yazılır. Birinci yazılma cihazın minimal həssaslığında aparılır, sonra isə klassik polyaroqrammada olduğu kimi davam etdirilir.

### **Polyaroqrammanın işlənməsi və nəticələrin göstərilməsi.**

#### *Klassik polyaroqramma.*

1. Polyaroqrammada bütün dalğaların hündürlüyü (mm) ölçülür, dalğanın hər üç sahəsindən toxunan çəkilir və yuxarı kəsişmə nöqtəsindən aşağı toxunana vertikal endirilir.

2. Başlangıç potensial kəmiyyətini və potensial oxunda diaqramın miqyasını nəzərə almaqla bütün dalğaların  $E_{1/2}$  kəmiyyəti ölçülür.

Tapılmış  $E_{1/2}$ -i n qiyməti cədvəldə 0,5 M ammoniyak bufer məhlulu ilə müqayisə olunur və məhlulda hansı depolyarizatorun olduğu təyin edilir.

Nəticə eksperimental yoxlanıla bilər. Bunun üçün tapılmış depolyarizatorun standart məhlulundan az miqdarda (müəllimin məsləhəti ilə) elektrolizyora əlavə edilir: əlavə daxil edildikdən sonra dalğa böyüməlidir.

3. Elektrod prosesinin dönərliyini müqayisə etmək üçün dalğanın meyilliyi təyin edilir. Bunun üçün dalğanın yüksələn sahəsində 3-5 nöqtənin hündürlüyü ölçülür və nəticələr cədvəl 6.9. şəklində qeyd edilir.

Cədvəl 6.9.  $\lg \frac{H}{H_{\text{doy}} - H} - E$  qrafiki asılılığını qurmaq üçün nəticələr

E, mV	H, mm	$\frac{H}{H_{\text{doy}} - H}$	$\lg \frac{H}{H_{\text{doy}} - H}$

Təcrübi olaraq ctg  $\alpha$  kəmiyyətini tapmaq üçün alınmış nəticələrə görə  $\lg \frac{H}{H_{\text{doy}} - H}$  -in E-dən asılılıq qrafiki qurulur (şək.

6.3, b) və nəticə depolyarizator üçün nəzəri məlumatlarla müqayisə edilir. Bu qrafikdən həmçinin  $E_{1/2}$ -in daha dəqiq qiyməti tapılır.

### *Dəyişən cərəyanlı polyaroqramma.*

1. Polyaroqrammada bütün piklərin hündürlüyü ölçülür, əsas pikdən toxunan keçirilir və pikin ucundan vertikal endirilir (şək. 6.4.).

2. Başlanğıc potensialın və potensial oxunda diaqramın miqyasını bilərək, şək. 6.4-də verildiyi kimi polyaroqrammada bütün piklərin potensialı ölçülür. Alınmış məlumatlar cədvəllə müqayisə edilməklə, polyaroqramma izah edilir.

3. Hündürlüyün yarısı yəni, pikin eni  $\sigma$  (mV) ölçülür və dönər proseslər üçün təcrübi qiymətlərlə nəzəri kəmiyyətlər müqayisə edilir. Bunu etmək çətin deyil, belə ki, polyaroqramma artıq izah olunmuşdur və hər bir depolyarizator üçün elektronların sayı məlumdur. Ammonyaklı bufer məhlulu fonunda ancaq  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  -nin reduksiyasının ikinci mərhələsi qeyd edilir, xüsusən  $Cu(NH_3)_4^+ + e = Cu + 4NH_3$ .  $Cu(NH_3)_4^{2+} + e = Cu(NH_3)_4^+$  reduksiyasının birinci dalğası civənin anod oksidləşməsinin dalğası ilə birləşir.

Alınmış məlumatlar cədvəl 6.10 şəklində yazılır.

Cədvəl 6.10. Klassik və dəyişəncərəyanlı polyaroqrammaların işlənməsinin nəticələri

Depolyarizator	Polyaroqramma				Elek. pros. dönərliyi haqqında nəticə
	Klassik		Dəyiş. cərəyanlı		
	$E_{1/2}$ , V	ctg $\alpha$ , mV	$E_p$ , V	$\sigma$ , mV	

## İş 18

### Dərəcəli grafik metodu ilə depolyarizatorun qatılığının təyini

Depolyarizatorun qatılığını tapmaq üçün İlkoviç tənliyindən istifadə edilir. Belə ki, bunun üçün diffuziya əmsalının polyaroqrammanın qeyd olunma şəraitindən (fonun

tərkibi və qatılığı, temperatur və s.) asılılığın bilmək lazımdır. Təcrübi işdə qatılığı tapmaq üçün dərəcəli qrafik və ya əlavə etmə metodundan istifadə etmək əlverişlidir.

Dərəcəli qrafik qurmaq üçün təyin edilən depolyarizatorun standart məhlulunun polyaroqramması qeyd edilir. Qatılığın öyrənilən diapazonunda 4-5 məhlul üçün polyaroqramma çıxarmaq lazımdır və ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə etməklə alınmış təcrübi nəticələrə görə dalğa hündürlüyünün qatılıqdan asılılığı qurulur.

Polyaroqrammanı qeyd edən zaman (standart və analiz olunan məhlulun) növbəti şərtlərə əməl etmək lazımdır: bütün polyaroqrammalar bu və ya digər kapilyarla, kapilyarda civə sütununun sabit hündürlüyündə və cihazın eyni həssaslığında qeyd edilməlidir.

#### *Reagentlər və cihazlar*

0,0100 M standart  $Tl(I)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  
 $Ni(II)$  məhlulları

Ammonyak bufer məhlulu (0,5 M  $NH_3$ +0,5 M  $NH_4Cl$ )

Kristallik natrium-sulfit.

0,1%-li jelatin məhlulu.

Polyaroqraf.

Damcılayan civə indikator elektrodlu qəfəs.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün həcmi 50,0 ml olan ölçü kolbalarına təyin edilən elementin (və ya elementlərin) 0,5 ml; 1,00 ml; 2,00 ml; 2,50 ml standart məhlulu yerləşdirilir, təqribən 0,1 q natrium-sulfit, 3-5 damcı jelatin məhlulu əlavə edilir və cizgiyə qədər ammonyaklı bufer məhlulu ilə durulaşdırılır.

Elektrolizyor diqqətlə su ilə, öz qatı məhlulunun etalon sırasından az miqdarı ilə 2-3 dəfə yuyulur, doldurulur və təst-rejimdən istifadə etməklə klassik polyaroqramma qeyd edilir. Cərəyanın diapazonu elə seçilir ki, ən qatı məhlul üçün dalğa hündürlüyü mümkün qədər maksimal olsun. Etalon sırasından qalan məhlulların polyaroqramması həmin şərtlərlə qeyd edilir.



Həcmi 50,0 ml olan kolbada analiz olunan məhlula təqribən 0,1 q natrium-sulfit, 3-5 damcı jelatin məhlulu əlavə edilir və cizgiyə qədər ammonyaqlı bufer məhlulla durulaşdırılır. Elektrolizyor su ilə, sonra isə 2-3 dəfə analiz olunan məhlulla yuyularaq analiz olunan məhlulda yerləşdirilir. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün verilmiş şərtlərdən istifadə etməklə 5 dəqiqədən sonra klassik polyaroqramma qeyd edilir. Alınmış polyaroqrammada dalğanın hündürlüyü ölçülür və dalğa hündürlüyü ilə depolyarizatorun qatılığı koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur. Polyaroqrammada təyin edilən elementin dalğa hündürlüyünə görə dərəcəli qrafikdən yoxlanılan məhlulun axtarılan qatılığı tapılır.

## İş 19

### Əlavə etmə metodu ilə depolyarizatorun qatılığının təyini

Nəzərə almaq lazımdır ki, yuxarıda verilmiş bütün şərtlərə əməl edərək dərəcəli qrafik metodu ilə polyaroqramma qeyd edilən zaman mürəkkəb tərkibli nümunələrin analizində nəzərə çarpacaq dərəcədə xəta alın bilər. Bu səbəbdən də dərəcəli qrafiki quran zaman təyin olunan depolyarizatorun dalğa hündürlüyündə kənar qarışıqların təsirinə nəzərə almaq olmur. Mürəkkəb tərkibli obyektlərin (polad, ərinti, torpaq və s.) tam şəkildə analizi üçün əlavə etmə metodundan istifadə edilir. Əlavə etmə metodu dalğa hündürlüyünün depolyarizatorun qatılığından asılılığının xətti diapozonunda tətbiq edilir. Əlavə etmə metodunun hesablamə və qrafiki variantları məlumdur, ən çox ikinci variantdan istifadə olunur (şək. 6.6).

#### *Reagentlər və cihazlar*

0,0100 M standart  $Tl(I)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  
 $Ni(II)$  məhlulları

Ammonyaklı bufer məhlulu ( $0,5 \text{ M } NH_3 + 0,5 \text{ M } NH_4Cl$ )

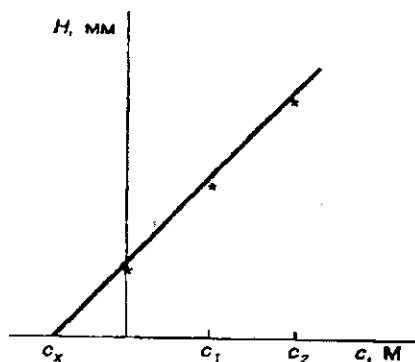
Kristallik natrium-sulfit.

0,1%-li jelatin məhlulu.

Polyaroqraf.

Damcılayan civə elektrodlu qəfəs.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Həcmi 50,0 ml olan 3 ölçü kolbasına analiz olunan məhlulun eyni alikvotu yerləşdirilir. İki kolbaya (2 və 3) təyin olunan elementin standart məhlulünün əlavəsi (0,50 və 1,00 ml) daxil edilir. Bütün kolbalara təqribən 0,1 q natrium-sulfit, 3-5 damcı jelatin məhlulu əlavə edilir və cizgiyə qədər ammonyaklı bufer məhlulu ilə durulaşdırılır. 5 dəq. sonra məhlulə təyin olunan elementin maksimal əlavəsinin cərəyan diapozonu seçilməklə klassik polyaroqramma qeyd edilir. Alınmış polyaroqrammada dalğanın hündürlüyü ölçülür və analiz olunan məhlulda təyin olunan elementin qatılığı tapılır.



Şəkil 6.6. Əlavə etmə metodu (qrafiki variant) ilə qatılığın tapılması

$c_1$  və  $c_2$  – uyğun olaraq əlavə edilən 0,5 ml və 1 ml standart depolyarizator məhlulünün qatılığı,  $c_x$  – analiz olunan məhlulun qatılığıdır.

## ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN VOLTAMPERMETRİYASI

Çoxlu üzvi birləşmələr elektroaktivdirlər, yəni, elektrodlarda oksidləşmə və reduksiya olunma qabiliyyətlidirlər.  $-NO_2$ ,  $-NO$ ,  $-NHOH$ ,  $-N=N-$ ,  $-O-O-$ ,  $-S-S-$ ,

$-C\equiv N$ ,  $>CHO$ ,  $C_6H_5-C=O$  və s. elektroaktiv qruplar saxlayan maddələr cıvə elektrodunda reduksiya olunurlar;  $-HO$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $>C=S$  və s. tip qruplara malik birləşmələr platin və ya grafit elektrodlarında oksidləşirlər.

Cədvəl 6.11-də elektroaktiv üzvi birləşmələrə bir neçə misal verilmişdir.

Cədvəl 6.11. Elektroaktiv üzvi birləşmələrə misal

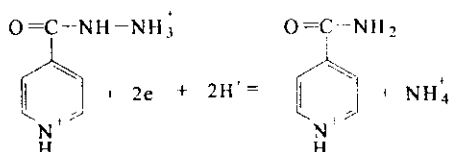
Birləşmələr	Elektroaktiv qruplar
<b>Cıvə elektrodunda reduksiya olunan birləşmələr</b>	
Aldehidlər (asetaldehid, benzaldehid, furfurol və s.)	$>C=O$
Ketonlar (asetofenon, diasetil və s.)	$>C=O$
Aromatik nitrobirləşmələr (nitrobenzol, pikrin turşusu və s.)	$-NO_2$
Nitrozobirləşmələr (nitrozobenzol, 1-nitrozo-2-naftol və s.)	$-NO$
Halogenli törəmələr (heksaxlorotrisikloheksan, bromoform)	$-X$ ( $X = Cl, Br, J$ )
<b>Grafit (platin) elektrodunda oksidləşən birləşmələr</b>	
Aromatik karbohidrogenlər (naftalin, antrasen, benzol və s.)	Aromatik nüvə •
Fenollar və onların törəmələri (hidroksinon, spirtlər, alifatik və aromatik efirlər).	$-OH$ $-O-$
Aminlər və onların törəmələri (aminoturşular, aromatik və alifatik amino spirtlər).	$-NH_2$ $>N-OH$
Kükürtlü birləşmələr (sulfidlər, tioturşular, tioamidlər, tiomoçevina)	$-S-$ , $>C=S$ $R-C-S$ , $R-C=NH$

## Təcrübi iş

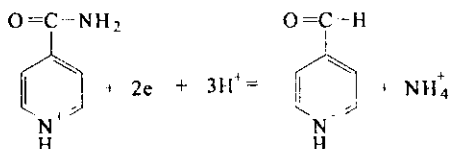
### İş 20

#### Civə elektrodunda hidrazid izonikotin turşusunun reduksiya reaksiyasının stexiometriyasının öyrənilməsi

Hidrazid izonikotin (I) turşusu civə elektrodunda pH-in geniş intervalında reduksiya olunur. Daha aydın ifadə olunmuş dalğa pH 2-8 intervalında müşahidə edilir. Reduksiya 2 mərhələdə gedir: protonlaşmış forma (I) izonikotinamidə (II) reduksiya olunur.



Sonra isə məhsul (II) piridin-4-aldehidə kimi (III) reduksiya olunur.



Bunlara uyğun olaraq polyaroqrammada iki dalğa müşahidə olunur. Belə ki, elektrod reaksiyası hidrogen ionlarının iştirakında baş verir, hər 2 dalğanın  $E_{1/2}$ -i fonun pH-ı ilə aşağıdakı tənliklə əlaqədardır:

$$E_{1/2} = E^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH}$$

burada, m-protonların sayı; n-elektrod reaksiyasında iştirak edən elektronların sayıdır.

pH-in artması ilə hər iki dalğa öz yerini daha çox mənfi potensiala tərəf dəyişməlidir.

$E_{1/2}$ -nin pH-dan asılılığında meyl bucağının tangensini elektrod reaksiyasında iştirak edən protonların sayından tapmaq olar:

$$m = -\frac{n}{0,059} \lg \alpha$$

Elektronların sayını ( $n$ ) sərbəst metodla təyin etmək lazımdır. Bunu belə etmək olar. Dəyişən cərəyanlı polyaroqrammada pikin eni ( $\sigma$ , mV) ölçülür. Dönər proseslər üçün  $\sigma=90/n-\sigma$  bərabərdir.

### *Reagentlər və cihazlar*

5·10<sup>-3</sup> M standart izonikotin turşusu məhlulu.

2 M asetat turşusu məhlulu.

2 M ammoniyak məhlulu.

2 M kalium-xlorid məhlulu

Polyaroqraf

Damcılayan civə elektrodlu qəfəs.

pH-metr

Qaz şəklində azot.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan 4-5 ölçü kolbasına 1,00 ml hidrazid izonikotin turşusu məhlulu və 0,5 ion qüvvəsində ( $KCl$ ), pH-ın 3,5-5,0 intervalında asetat-ammonium bufer qarışığı almaq üçün cədvəldə göstərilən həcmdə 2 M  $CH_3COOH$ , 2 M  $NH_3$  və 2 M  $KCl$  yerləşdirilir. Sonra bütün kolbadakı məhlullar cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır və alınan məhlulun pH-ı şüşə elektrodun köməyi ilə ölçülür.

pH-ı kiçik olan məhlul üçün başlanğıc potensialdan (-0,5 V) başlayaraq dəyişəncərəyanlı polyaroqrama qeyd edilir.

**Cədvəl 6.12. 50,0 ml bufer qarışığı hazırlamaq üçün reagentlərin həcmi (ml)**

2 M $CH_3COOH$	2 M $NH_3$	2 M $KCl$	pH-in gözlənilən qiyməti
23,8	1,3	11,3	3,40
22,5	2,5	10,0	3,80
21,3	3,8	8,8	4,00
20,0	5,0	7,5	4,20
19,4	5,6	6,9	4,30
18,1	6,8	5,7	4,50

Hər iki pikin hündürlüyü ölçülür, hündürlüyün yarısı-pikin eni (mV) tapılır və elektronların sayı təyin edilir. Qeyri-tam dönər reduksiya zamanı ikielektronlu proses üçün  $\sigma$ -nın təcrübi qiyməti nəzəri qiymətdən (45 mV) bir az fərqlənir, xüsusən birinci mərhələ üçün.

Həll olmuş oksigen 10-15 dəq. ərzində azot cərəyanı ilə kənar edildikdən sonra bütün hazırlanmış məhlullar üçün başlanğıc potensialdan (-0,5 V) başlayaraq klassik polyarogramma qeyd edilir.

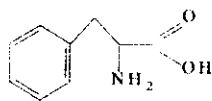
Alınmış polyarogrammadan hər iki dalğa üçün  $E_{1/2}$  kəmiyyəti təyin edilir,  $E_{1/2}-pH$  asılılıq qrafiki qurulur və hidrazid izonikotin turşusunun reduksiyasının hər iki mərhələsində iştirak edən protonların sayı təyin edilir.

## İş 21

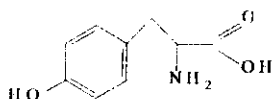
### **Qrafit elektrodunda tirozinin voltamperimetriki təyini**

Təbii  $\alpha$ -aminturşular zülalların struktur vahidi kimi mühüm bioloji əhəmiyyət kəsb edir. Aminturşuların miqdarını təyin etməyə imkan verən metodlardan biri bərk indikator elektrodlarında voltamperimetriyadır. Ancaq məlumdur ki, bir neçə təbii  $\alpha$ -aminturşunun qrafit elektrodada oksidləşmə qabiliyyəti onların molekul quruluşundan asılıdır. Məsələn,

iki aminturşu-fenilalanin və tirozin (oksifenilalanin). Sonuncu molekulunda oksiqrupun olması ilə fərqlənir.

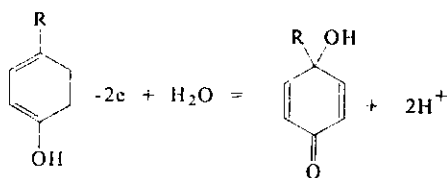


*fenilalanin*



*tirozin (oksifenilalanin)*

Qrafit elektrodada tirozinin oksidləşmə sxemini aşağıdakı şəkildə göstərmək olar:



Oksidləşmə prosesi dönər deyil və elektrodada depolyarizatorun diffuziyası ilə nəzarət edilir. Fenilalanin elektrokimyəvi qeyri-aktivdir.

### *Reagentlər və cihazlar*

0,0100 M standart tirozin məhlulu.

0,0100 M standart fenilalanin məhlulu.

0,01 M sulfat turşusu məhlulu.

Polyaroqraf.

Qrafit indikator və gümüş-xlorid müqayisə elektrodlu qəfəs.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Yazılanlara əsasən polyaroqraf klassik rejimdə işə hazır edilir. Qrafit elektrodun səthi təmizlənir və parıldayana kimi filtr kağızı ilə hamarlanır (təkrarlanan nəticələri almaq üçün bu əməliyyatı hər bir voltampermetriyadan qabaq təkrar etmək lazımdır).

Əvvəlcə fonun voltamperqramması qeyd edilir. Bunun üçün qəfəsə 10,0 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulu yerləşdirilir. Başlangıç potensial (0,5 V) yaradılır və voltamperqramma 0,5 V-dan fonun boşalma potensialına qədər qeyd edilir.

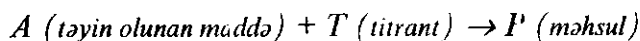
Tutumu 10,0 ml olan iki ölçü sınaq şüşəsində  $5 \cdot 10^{-4}$  M tirozin və fenilalanin məhlulu hazırlanır. Bunun üçün bir sınaq şüşəsinə 0,50 ml fenilalanin məhlulu əlavə edilir və cizgiyə qədər  $H_2SO_4$  məhlulu ilə durulaşdırılır. Fonun voltamperqrammasına uyğun gələn şəraitdə hər iki məhlulun voltamperqramması qeyd edilir. Tirozinin  $E_{1/2}$  kəmiyyəti tapılır və onun oksidləşmə prosesinin dövrəliyi öyrənilir. Bunun üçün  $lgI/(I_{doy}-I) \cdot E$  koordinatlarında qrafik qurulur.

Tirozinin təyində dərəcəli qrafik qurmaq üçün tutumu 10,0 ml olan 5 sınaq şüşəsində  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M,  $1 \cdot 10^{-4}$  M,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M və  $5,0 \cdot 10^{-4}$  M qatılıqlı tirozin məhlulları seriyası hazırlanır. Bunun üçün tirozinin standart məhlulu sulfat turşusu ilə durulaşdırılır. Hər bir qatı məhlul üçün cərəyan diapozonu seçilir və bütün məhlulların voltamperqramması yazılır. Həcmi 10,0 ml olan sınaq şüşəsində tirozinin analiz olunan məhlulu cizgiyə qədər  $H_2SO_4$  məhlulu ilə durulaşdırılır və voltamperqramması qeyd edilir. Alınmış voltamperqramma işlənir: dalğanın hündürlüyü ölçülür və  $E_{1/2}$  təyin edilir.  $E_{1/2}$ -nin qatılıqdan asılılıq qrafiki qurulur və müəyyən olunur ki, tirozinin oksidləşməsi qeyri-dönər prosesdir.

Dalğa hündürlüyünün tirozinin qatılığından asılılıq qrafiki qurulur və analiz olunan məhlulda onun qatılığı tapılır.

### 6.3.3. AMPERMETRİK TİTLƏMƏ

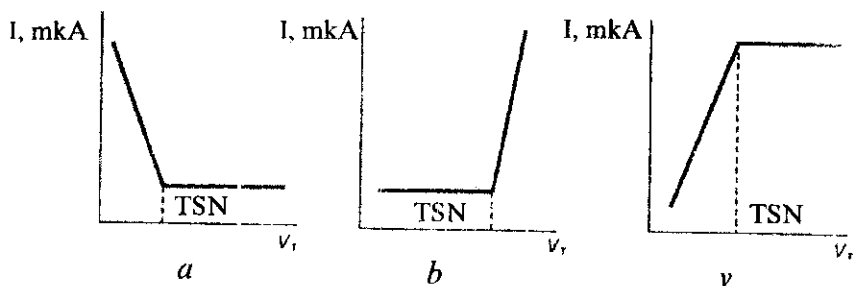
Ampermetrik titrləmə metodu, titrləmə prosesində gedən kimyəvi reaksiyada iştirak edən hər hansı bir maddənin reduksiya (oksidləşmə) cərəyanının dəyişməsinin qeyd olunmasına əsaslanmışdır.



Elektrodlarda reaksiyada elektroaktiv iştirak edən A, T və ya P-dən birinin oksidləşməsinin (reduksiyasının) son cərəyan potensialı yaranır.



Titrləmə əyrisi iki xətti hissədən ibarətdir və onların kəsişmə nöqtəsindən təyin olunan maddənin reaksiyasına sərf olunmuş titrantın həcmi tapılır. Titrləmə əyrlərinin görünüşü elektroaktiv (A, T və ya P) maddələrdən asılıdır (şək. 6.7).



Şəkil 6.7. Titrlənər maddənin A (a), titrantın T (b) və reduksiya məhsulunun P (v) cərəyanla reduksiyasının ampermetrik titrləmə əyrləri.

Ampermetrik titrləmədə oksidləşmə-reduksiya, kompleksməhləgəlmə və çökmə reaksiyalarından istifadə oluna bilər.

Ampermetrik titrləməni icra etmək üçün əsasən platin və ya qrafit elektrodlar tətbiq olunur, bir çox qeyri-üzvi (məs:  $K_4[Fe(CN)_6]$ ) və üzvi (məs: hidroxinon, EDTA) maddələr oksidləşir və titrant kimi əhəmiyyətli dərəcədə olur. Titrləmə üçün damcılayan civə elektrodundan istifadə etmək olar.  $Pb(II)$ -nin reduksiya cərəyanına görə  $Pb(NC_3)_2$  məhlulu ilə  $SO_4^{2-}$  və ya  $PO_4^{3-}$  ionların titrləmək olar.

Qrafit (platin) elektrodunun üstünlüyü təkcə böyük intervalda titrant seçimi deyil, burada xüsusən üzvi maddələr asanlıqla oksidləşir və həll olmuş oksigen kənarlaşdırılır. Qrafit (platin) elektrodunun çatışmayan cəhəti elektrodun təzələnməyən səthinin passivliyi və cərəyan şiddəti elektroaktiv maddənin qatılığı xətti asılılığından kənarlaşdırılır. Bu çatışmazlıq əsasən mexaniki (filtr kağızı ilə hamarlaşdırma) və ya kimyəvi ( $HNO_3$ -lə işləmək) təmizləmə ilə aradan qaldırılır.

## Təcrübi iş

### İş 22

#### Sinkin(II) $K_4Fe(CN)_6$ məhlulu ilə ampermetrik titrlənməsi

Kalium-heksasianoferrat(II) sinklə(II) az həll olan birləşmə -  $Zn_2Fe(CN)_6$  ( $K_s^0 = 2 \cdot 10^{-6}$ ) əmələ gətirir və neytral mühitdə  $Zn(II)$  ionu miqdarı çökür. Titrlemə  $K_2SO_4$  fonunda qrafit elektrodunda  $Fe(CN)_6^{4-}$ -nin oksidləşmə cərəyanına görə,  $Fe(CN)_6^{4-}$ -nin anod cərəyanının doyma potensialında (1,0 V) aparılır.

#### Reagentlər və cihazlar

0,0100 M standart kalium-heksasionoferrat(II) məhlulu.

0,01 M kalium-sulfat məhlulu.

Titrləmə üçün qurğu

Qrafit indikator və gümüş-xlorid müqayisə elektrodu qəfəs.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 1) 1,0 V titrləmə potensialında  $K_4Fe(CN)_6$ -nin oksidləşmə cərəyanının onun qatılığından xətti asılılığının yoxlanılması. Titrlemə üçün olan stəkana 20-30 ml  $K_2SO_4$  məhlulu yerləşdirilir. Qrafit elektrodu tutqacla tutulmaqla filtr kağızı ilə ehtiyatla hamarlanır.

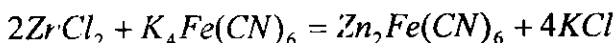
Elektrodlar titrləmə üçün qurğuya birləşdirilir, indikator elektrodunda +1,0 V potensial yaradılır. Təmiz büret  $K_4Fe(CN)_6$  məhlulu ilə doldurulur, ştativə elə bərkidilir ki, sonluğu fırlanan stəkana və  $K_4[Fe(CN)_6]$  məhluluna toxunmasın. Motor işə salınır və  $K_4[Fe(CN)_6]$  məhlulu 0,10 ml olaraq hissələrlə əlavə edilir. Hər bir porsiya əlavə edildikdən sonra bərabər zaman fasilələrində (təqribən 1 dəq. yaxın) qalvanometr göstərişi qeyd edilir.

Alınmış nəticələrə görə  $I_a - V_{Fe(CN)_6^{4-}}$  koordinatlarında

qrafiki asılılıq qurulur və xətti asılılığın mövcudluğu müəyyən olunur.

2) *Sinkin(II) titrlənməsi*. Analiz olunan məhlul ölçü kolbasında cizgiyə qədər  $K_2SO_4$  məhlulu ilə durulaşdırılır. 20,00 ml alikvot titrləmə üçün stəkana yerləşdirilir və  $K_4[Fe(CN)_6]$  məhlulunu mikrobüretdən ya 0,10 ml, ya da adi büretdən 5 damcı əlavə edilməklə titrlənir. Axırncı halda əlavə olaraq damcının həcmi təyin edilir. Titrantın növbəti hissəsinin əlavə edilməsindən 1 dəq. sonra  $Fe(CN)_6^{4-}$ -nin oksidləşmə cərəyanı ölçülür. Titrləmə əyrisi qurmaq üçün son nöqtəyə qədər və son nöqtədən sonra cərəyanın 3-4 qiymətini bilmək lazımdır.

$I_a - V_{Fe(CN)_6^{4-}}$  koordinatlarında titrləmə əyrisi qurulur. Bu əyridə titrləmənin son nöqtəsindən titrantın həcmi tapılır və analiz olunan məhlulda sinkin miqdarı aşağıdakı titrləmə reaksiyası nəzərə alınmaqla hesablanır.



formuldan

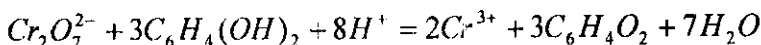
$$m_{Zn} = 2M_{Zn}V_{TSN}c_{Fe(CN)_6^{4-}}V_k / (V_p \cdot 1000)$$

burada,  $M_{Zn}$ —sinkin atom kütləsi, q/mol;  $V_{TSN}$ — $V_{TSN}$ -də titrantın həcmi, ml;  $c_{Fe(CN)_6^{4-}}$ — $K_4[Fe(CN)_6]$  məhlulunun qatılığı, M;  $V_k$ —kolbanın həcmi, ml;  $V_p$ —pipetin həcmidir, ml.

## İş 23

### Hidroxinon məhlulu ilə bixromatın ampermetrik titrlənməsi

Dixromat ionlarının ampermetrik titrlənməsinin əsası hidroxinonun oksidləşmə—reduksiya reaksiyasıdır.



TSN-ni indikasiya etmək üçün qrafit elektrodunun potensialı 0,8-1,0 V olan zaman hidroxinonun oksidləşmə cərəyan şiddətinin onun qatılığından asılılığından istifadə edilir. Bu şəraitdə  $Cr_2O_7^{2-}$  ionları elektroaktiv deyil, ona görə ki, hələ o titrlənməmişdir, qəfəsdən keçən cərəyan sabitdir və 0-a yaxındır. Titrantın artığının əlavə edilməsi zamanı onun qatılığına mütənasib olaraq qəfəsdən cərəyan keçməyə başlayır.

### *Reagentlər və cihazlar*

0,0050 M standart hidroxinon məhlulu.

2 M sulfat turşusu məhlulu.

Titrləmə üçün qurğu.

Qrafit indikator elektrodlu və gümüş-xlorid müqayisə elektrodlu qəfəs.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 1) 0,9 V titrləmə potensialında hidroxinonun oksidləşmə cərəyanının onun qatılığından xətti asılılığının yoxlanılması.

Titrləmə üçün olan stəkana 20-30 ml  $H_2SO_4$  məhlulu (elektrodlar məhlula salınmalıdır və stəkanın fırlanması zamanı qıfa toxunmamalıdır) yerləşdirilir. Tutqacla saxlamaqla ehtiyatla qrafit elektrodun səthi filtr kağızı ilə hamarlanır.

Elektrodlar titrləmə üçün qurğuya birləşdirilir və indikator elektrodunun potensialı +0,9 V yaradılır. Büret yuyulur, hidroxinon məhlulu ilə doldurulur və ştativə ələ bərkidilir ki, fırlanma zamanı onun sonluğu stəkanın divarına toxunmasın və hidroxinon məhlulu elektroda tökülməsin.

Stəkani fırladan motor işə salınır, büretdən 0,10 ml hidroxinon məhlulu porsiyalarla əlavə edilir və qalvanometrin göstərişi hidroxinonun hər porsiyası əlavə edildikdən 30-60 san. sonra qeyd edilir.

Alınmış nəticələrə əsasən  $I_a - V_{hidroxinon}$  koordinatlarında qrafik qurulur və xətti asılılığın mövcudluğu müəyyən edilir.

2)  $Cr_2O_7^{2-}$  ionlarının titrlənməsi. Analiz olunan məhlul ölçü kolbasında cizgiyə qədər  $H_2SO_4$  məhlulu ilə durulaşdırılır. 20,00 ml alikvot titrləmə üçün stəkana yerləşdirilir. Tutqacla saxlanılmaqla qrafit elektrodun səthi filtr kağızı ilə hamarlanır.

Elektrod yerinə bərkidilir, mikrobüretdən porsiyalarla 0,10 ml hidroxinonun məhlulu əlavə edilməklə və ya adi büretdən 5 damcı əlavə edilməklə titrlənir. Axırındı halda əlavə olaraq damcının həcmi təyin edilir. Titrantın növbəti hissəsi əlavə edildikdən 30-60 san. sonra qalvonometrın göstərişi qeyd edilir.  $I_a-V_{hidroxinon}$  koordinatlarında titrləmə əyrisi qurulur.

Titrləmə əyrisindən sərf olunmuş titrantın həcmi tapılır və analiz olunan məhlulda  $Cr_2O_7^{2-}$  ionlarının miqdarı hesablanır:

$$m = M_{Cr_2O_7^{2-}} V_{TSN} c_{hidr.} V_k / (3V_p \cdot 1000)$$

burada,  $M_{Cr_2O_7^{2-}}$  -  $Cr_2O_7^{2-}$  ionunun molyar kütləsi;  $V_{TSN}$ -TSN-də titrantın həcmi, ml;  $c_{hidr.}$ -titrantın qatılığı, M;  $V_k$  – kolbanın həcmi, ml;  $V_p$  – pipetin həcmidir, ml.

## İş 24

### EDTA məhlulu ilə nikelin (II) ampermetrik titrlənməsi

Titrləmənin əsasını  $Ni(II)$ -in EDTA ilə davamlı kompleks ( $\beta=4,2 \cdot 10^{18}$ ) əmələ gətirməsi reaksiyası təşkil edir. pH 4,0-4,5-də asetat bufer məhlulunda ( $\beta' = \beta \alpha_{Y^{4-}} = 4,2 \cdot 10^{18} \times 3,6 \cdot 10^9 = 1,5 \cdot 10^{10}$ ) reaksiya kifayət qədər tez gedir və buna görə də birbaşa titrləmə mümkündür. Titrləmə şəraitində  $Ni(II)$  qeyri-elektroaktivdir, buna görə də TSN-nə çatmaq üçün qəfəsdən az miqdarda əlavə cərəyan keçməlidir.

Titrləmənin sonu titrant artığının əlavə edilməsi zamanı EDTA-nın oksidləşmə cərəyanının yüksəlməsilə müəyyən edilir.

### *Reagentlər və cihazlar*

0,0050 M standart EDTA məhlulu.

Asetat bufer məhlulu, pH 4,0-4,5.

Titrləmə üçün qurğu.

Qrafit indikator və gümüş-xlorid müqayisə elektrodlu qəfəs.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 1) 1,0-1,2 V titrləmə potensialında EDTA-nın oksidləşmə cərəyanının onun qatılığından xətti asılılığının yoxlanılması. Titrləmə üçün olan stəkana 20-30 ml bufer məhlul yerləşdirilir.

Qrafit elektrod tutqacla tutulmaqla üzəri ehtiyatla filtr kağızı ilə təmizlənir.

Elektrodlar titrləmə üçün olan qurğuya birləşdirilir və 1,0-1,2 V potensial yaradılır. Büret yuyulmaqla yaxalanır və EDTA məhlulu ilə doldurularaq büret elə bərkidilir ki, onun sonluğu fırlanma zamanı stəkanın divarına toxunmasın və titrant birbaşa məhlula tökülsün.

Stəkani fırladan motor işə salınır, büretdən porsiyalarla 0,1 ml EDTA məhlulu əlavə edilir və hər porsiyadan 30-60 san. sonra qalvanometrın göstərişi qeyd edilir.

Alınmış məlumatlara görə  $I_a - V_{EDTA}$  koordinatlarında qrafik qurulur və xətti asılılığın mövcudluğu müəyyən edilir.

2) *Nikelin(II) titrlənməsi.* Analiz olunan məhlul ölçü kolbasında cizgiyə qədər asetat bufer məhlulu ilə durulaşdırılır. 20,00 ml alikvot titrləmə üçün olan stəkana yerləşdirilir və büretdən porsiyalarla 0,50 ml və ya 5 damcı EDTA məhlulu əlavə etməklə titrlənir. Əlavə olaraq damcının həcmi təyin edilir. Titrantın hər porsiyası əlavə edildikdən 30-60 san. sonra qalvanometrın göstərişi qeyd edilir.  $I_n - V_{EDTA}$  koordinatlarında titrləmə əyrisi qurulur.

Titrləmə əyrisindən sərf olunmuş titrantın həcmi tapılır və analiz olunan məhlulda nikelin miqdarı aşağıdakı formuldan hesablanır:

$$m = M_{Ni} V_{EDTA} c_{EDTA} V_k / (V_p \cdot 1000)$$

burada,  $M_{Ni}$ –nikelin atom kütləsi;  $c_{EDTA}$ –titrantın qatılığı;  $V_{EDTA}$ –titrantın həcmi;  $V_k$ –kolbanın həcmi, ml;  $V_p$ –pipetin həcmidir, ml.

### 6.3.4. KONDUKTOMETRİYA

Konduktometrik analiz metodu məhlulda ionların qatılığı ilə məhlulun elektrikkeçiriciliyi arasındakı asılılığın öyrənilməsinə əsaslanır. Elektrik keçiriciliyi həll olan maddənin dissosiasiyası və xarici mənbənin gərginliyi altında ionların miqrasiyasının nəticəsidir. Elektrik sahəsində məhlulda hərəkət edən ionlar həlledici molekullar istiqamətində və yüklü ionlara əks istiqamətdə tormozlayıcı təsirə məruz qalır. Bunlar reaksiyon və elektroforetik effektlər adlanır. Belə tormozlayıcı təsirlərin nəticəsində elektrik cərəyanı keçən məhlulda müqavimət yaranır. Məhlulun elektrik keçiriciliyi miqrasiya edən ionların sayından, sürətindən (mütəhərriqliyindən), onların yükündən, həmçinin temperaturdan və həlledicinin təbiətindən asılıdır.

Məhlulun xüsusi və ekvivalent  $\alpha$  elektrik keçiriciliyini fərqləndirirlər. Xüsusi elektrikkeçiricilik ( $\text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$  və ya  $\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ ) – sahələri  $1 \text{ sm}^2$ , aralarındakı məsafə  $1 \text{ sm}$  olan iki elektrod arasında  $1 \text{ sm}^3$  məhlulun elektrik keçiriciliyidir:

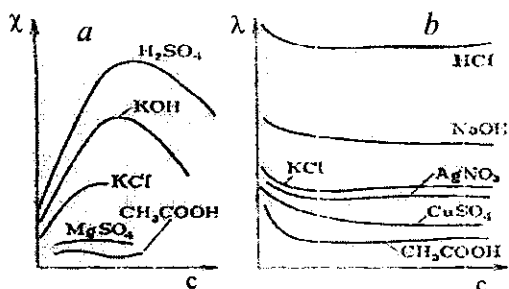
$$\chi = \alpha c F (z_+ U_+ + z_- U_-) \quad (1)$$

burada,  $\alpha$ –elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi;  $c$ –elektrolitin qatılığı,  $\text{ekv}/\text{sm}^3$ ;  $F$ –Faradey ədədi;  $U_+$ ,  $U_-$ ,  $z_+$ ,  $z_-$ –elektrik sahəsinin gərginliyi  $1 \text{ V}/\text{sm}$  olduqda uyğun olaraq kation və anionların hərəkət sürəti ( $\text{m}/\text{s}$ ) və yüküdür.

Ekvivalent elektrikkeçiricilik ( $\text{Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{ekv}^{-1}$ ) – aralarındakı məsafə 1 sm, 1 ekvivalent elektrolit saxlayan məhlulun elektrik keçiriciliyidir. Xüsusi və ekvivalent elektrik keçiricilikləri aşağıdakı tənliklə bir-birilə əlaqədardır:

$$\lambda = \left(\frac{1000}{c}\right)\chi \quad (2)$$

Konduktometrik analiz metodunda ölçülən analitik signal



Şəkil 6.8. Qatılıqdan asılı olaraq bir neçə elektrolit məhlullarının xüsusi (a) və ekvivalent (b) elektrikkeçiricilikləri

məhlulun elektrik keçiriciliyidir. Bu parametrin qatılıqdan asılılığı şəkl. 6.8-də verilmişdir. Həll olan elektrolitin qatılığının artması hesabına yük köçürən ionların miqdarı artır, yəni xüsusi elektrikkeçiricilik artır.

Xüsusi elektrikkeçiricilik təyin olunmuş maksimum qiymətə çatdıqdan sonra azalmağa başlayır, çünki qüvvətli elektrolitlərdə relaksasiya və elektroforetik effektlər zəifləyir, zəif elektrolitlər üçün isə onların dissosiasiya dərəcəsi azalır. Sonsuz durulaşdırılmış məhlulların elektrikkeçiricilikləri  $\lambda_{\infty}$  tormozlayıcı effektlər olmadıqda ionların rütbəhərlikləri ilə təyin olunur:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \quad (3)$$

Qatılığın artması ilə ekvivalent elektrikkeçiricilik azalır, 1-1 valentli qüvvətli elektrolitlər üçün o bu tənliklə hesablanabilir:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C} \quad (4)$$

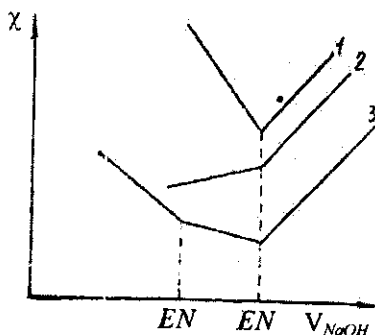


burada, A və B-temperaturdan, məhlulun özlülüyündən və həlledicinin dielektrik nüfuzluğundan asılı olan kəmiyyətlərdir.

Metodun *birbaşa konduktometriya və konduktometrik titrləmə* variantlarını fərqləndirirlər. Birbaşa konduktometriya məhlulların qatılığını təyin etmək üçün az hallarda istifadə olunur; çünki qeyd olunan analitik signal ölçülən deyil: məhlulun elektrikkeçiriciliyi additiv kəmiyyətdir. Birbaşa konduktometriya həlledicinin təmizliyini qiymətləndirmək, dəniz və mineral suların ümumi duz tərkibinin, həmçinin elektrolitlərin dissosiasiya sabitinin, kompleks birləşmələrin tərkibinin və davamlılıq sabitinin, az həll olan elektrolitlərin həllolmasının təyində istifadə edilir. Məhlulların elektrikkeçiriciliyini daha böyük dəqiqliklə durulaşdırılmış məhlullarda ölçmək olar. 1-1 valientli elektrolitlər üçün  $\lambda - \sqrt{c}$  asılılığı xəttidir.  $\lambda - \sqrt{c}$  xətti asılılıqdan kənar çıxma ion cütlərinin assosiasitlər əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır.

Analitik təcrübədə ən geniş yayılmış konduktometrik titrləmə metodudur. Konduktometrik titrləmədə kimyəvi reaksiyaların bütün tiplərindən istifadə oluna bilər. Belə ki, elektrikkeçiriciliyi qatılığın funksiyasıdır, yəni elektrik keçiriciliyi titrləmənin gedişində dəyişə bilər. Şəkil 6.9-da müxtəlif qüvvətliyə malik turşuların və onların qarışığının güclü əsas məhlulu ilə konduktometrik titrləmə ayrısı verilmişdir.

Konduktometrik titrləmə apararı zaman titrləmə ayrısında kəskin kəsik almaq üçün durulaşma effektini nəzərə almaq lazımdır.



Şəkil 6.9.  $NaOH$  məhlulu ilə turşunun konduktometrik titrləmə ayrıları:  
1-qüvvətli turşu; 2-zəif turşu;  
3-qüvvətli və zəif turşu qarışığı

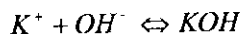
Konduktometrik titrləmədə etibarlı nəticələr almaq üçün nəzərə almaq lazımdır ki, kimyəvi reaksiya prosesində analitik siqnal olan xüsusi elektrikkeçiriciliyi bir sıra faktorlardan: həlledicinin avtoprotoliz sabitindən, ionların mütəhərrikiyindən, məhlulların ion qüvvəsindən və s. asılıdır. Qeyri-sulu üzvi reaktivlərdən istifadə etdikdə konduktometrik analiz metodunun imkanları əhəmiyyətli dərəcədə genişlənir.

Konduktometrik titrləmə aşağıdakı üstünlüklərə malikdir: turşu və ya əsaskar qarışığını, bulantı, rəngli məhlulları, həmçinin hidroliz edən duzların əmələ gəlməsi zamanı titrləməni aparmaq olar. Təyinatın qatılıq sərhəddi  $10^{-4}$  mol/l, təyinatın səhvi 2%-dir.

## İş 25

### Zəif turşu və duzların qarışığının zəif əsasla təyini

Qüvvətli əsasla turşu və zəif əsasların qarışığını titrləyən zaman aşağıdakı tarazlıq yaranır:



Titrləmə əyrisində nəzəri hesablamaya əsasən göstərmək olar ki,  $(pK_a + pK_b)$  qiymətindən asılı olaraq titrləmə prosesi aşağıdakı kimi baş verir:  $(pK_a + pK_b) \leq 12$  – əvvəlcə turşu təsir edir, sonra zəif əsas onun duzundan sıxışdırılıb çıxarılır;  $(pK_a + pK_b) \geq 16$  – reaksiyadan alınan əsas turşunun titrantla qarşılıqlı təsirində iştirak edir:  $(pK_a + pK_b) = 12 \div 16$  – hər iki reaksiya paralel gedir, diferensial titrləmə mümkün deyil.

Bu işdə borat turşusunun  $(pK_a = 9,24)$  və hidrogenxloridli hidroksilaminin  $(pK_b = 8,3)$  miqdarı təyin edilir. Əvvəlcə hidroksilamin, sonra isə borat turşusu titrlənir, titrləmə əyrisində iki kəsik müşahidə olunur.

## Cihazlar və reaktivlər

Konduktometr

Platin elektrodlu qəfəs

Maqnit qarışdırıcısı

0,1 M standart  $NaOH$  məhlulu,

Analiz olunan məhlul:  $H_3BO_3$  və hidrogenxloridli hidroksilaminin ~0,1M məhlulları.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlul tutumu 100 ml olan ölçü kolbasında su ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır. Hazırlanmış məhluldan 10 ml-i titrləmə üçün olan qəfəse keçirilir, distillə suyu əlavə edilir və fasiləsiz qarışdırılmaqla  $NaOH$  məhlulu ilə titrlənir: hissələrlə 0,5 ml titrant əlavə edilir. Cihazın xüsusi elektrikkeçiriciliyi  $\chi$  və ya müqaviməti  $R$  qeyd edilir.  $\chi(r) - V_{NaOH}$  koordinatlarında titrləmə əyrisi qurulur. Əyridəki kəsiyə əsasən titrləmənin son nöqtəsi təyin edilir, titrimetrik analiz formulundan istifadə etməklə borat turşusu və hidroksilaminin miqdarı hesablanır.

## İş 26

### Xloridlər və yodidlər qarışığının təyini

Turş və neytral mühitdə  $AgNO_3$  məhlulu ilə xloridlər və yodidlər qarışığının titrlənməsi zamanı ardıcıl çökmə baş verir:  $AgJ$  (h.h. <sub>$AgJ$</sub> = $8,3 \cdot 10^{-17}$ ), sonra isə  $AgCl$  (h.h. <sub>$AgCl$</sub> = $1,8 \cdot 10^{-10}$ ).  $Cl^-$  və  $J^-$  ionlarının mütəhərrikliyi bir-birinə yaxın olduğundan ( $\lambda_{\infty Cl^-}$ =76,4;  $\lambda_{\infty J^-}$ =78,8) konduktometrik titrləmə əyrisində halogenidlərin ümumi miqdarına uyğun gələn bir kəsik müşahidə olunur.  $NH_3 \cdot H_2O$  iştirakında titrləmə zamanı az həll olan çöküntü  $AgJ$ , titrantın artığında isə həll olan  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  kompleks əmələ gəlir; konduktometrik titrləmə əyrisində yodidlərin titrlənməsinə uyğun gələn bir kəsik müşahidə edilir.

Xloridlərin miqdarı neytral və ammonyaklı mühitdə titrləmə nəticələrinin fərqinə əsasən hesablanır.

## *Cihazlar və reagentlər*

Konduktometr

Platin qarışdırıcı

Universal indiaktor kağızı

Qatı  $NH_3, H_2O$  məhlulu

0,01 M standart  $AgNO_3$  məhlulu

Analiz olunan məhlul:  $\sim 0,001M$   $KCl$  və  $KJ$  məhlulları qarışığı.

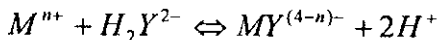
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlul ölçü kolbasında distillə suyu ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Titrlemə qəfəsinə pipetlə 10 ml bu məhluldan daxil edilir, təqribən 40 ml distillə suyu əlavə edilir və fasiləsiz qarışdırılmaqla  $AgNO_3$  məhlulu ilə titrlənir. Hər bir titrant porsiyası əlavə edildikdən sonra cihazın göstərişi qeyd edilir. Xüsusi elektrikkeçiricilik (və ya müqavimət)– $AgNO_3$  məhlulunun həcmi koordinatlarında titrləmə əyrisi qurulur. Əyrinin kəsiyinə əsasən xloridlərin və yodidlərin son titrləmə nöqtəsinə uyğun gələn  $AgNO_3$  məhlulunun həcmi tapılır ( $V$ ). Qəfəsə ölçü kolbasından 10 ml analiz olunan məhlul, 40 ml distillə suyu əlavə edilir və qarışdırılmaqla  $AgNO_3$  məhlulu ilə titrlənir. Cihazın göstərişi qeyd edilir. Titrlemə əyrisi qurulur, yodidlərin son titrləmə nöqtəsinə uyğun gələn,  $AgNO_3$  ( $V_1$ ) həcmi tapılır. Həcmələrin fərqi ( $V-V_1$ ) xloridlərin miqdarına uyğun gəlir. Titrimetrik analiz formuluna əsasən analiz olunan suda xloridlərin və yodidlərin miqdarı hesablanır.

## **İş 27**

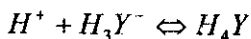
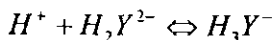
### **$Ni^{2+}$ və $Ca^{2+}$ ionları qarışığının təyini**

$Ni^{2+}$  və  $Ca^{2+}$  ionlarının təyini zamanı kompleksmələgəlmə reaksiyalarından istifadə edilir. Kompleksmələgəlmə zamanı titrant kimi etilendiamintetraasetat turşusunun dinatrium duzu məhlulundan ( $EDTA, Na_2H_2Y$ ) istifadə edilir. Məhlulda metal duzlarının  $EDTA$  məhlulu ilə titrlənməsi

zamanı ekvivalent nöqtəsinə uyğun gələn maksimum müşahidə olunur. Ekvivalent nöqtəsinə qədər daha mütəhərrik  $H^+$  ionlarının qatılığının artması hesabına məhlulun elektrikkeçiriciliyi artır. Məsələn, pH=5-də:



Ekvivalent nöqtəsindən sonra məhlulun elektrikkeçiriciliyi az dissosiasiya edən turşuya  $H^+$  ionlarının birləşməsi nəticəsində azalır.



Kompleksondan istifadə etməklə  $5 \cdot 10^{-3}M$  məhlulların konduktometrik titrlənməsini əgər yüksək davamlı ( $\lg \beta_{MY^{(4-n)-}} \geq 16,4$ ) kompleksonat əmələ gələrsə, bufer məhlul olmadıqda aparmaq olar.

Bufer məhlullardan istifadə edilməklə titrləmə zamanı mühitin pH-ı kompleks birləşmənin davamlılığını təyin edir. Metalların EDTA məhlulu ilə konduktometrik titrlənməsinin mümkünlüyünü proqnozlaşdırmaq üçün növbəti məlumatlardan istifadə etmək tövsiyə olunur.

pH	1÷3	3÷4	4	4÷5	8÷10
lgβ	20	18÷19	6÷16,5	14÷15	7÷11

Titrləmə əyrisində daha dəqiq kəşik bufer qarışıq olmadıqda müşahidə olunur. Kationlar qarışığını titrləyən zaman daha davamlı kompleks əmələ gətirən birinci komponent bufer məhlul əlavə edilmədən, ikinci komponent isə bufer məhlul əlavə edildikdən sonra titrlənir. Bu üsuldən istifadə etməklə  $Ni^{2+}$  və  $Ca^{2+}$  ionlarının miqdarını ayrılıqda təyin etmək mümkündür. EDTA məhlulu ilə zəif turş mühitdə titrləmə zamanı bufer məhlul olmadıqda nikel titrlənir ( $\lg \beta_{NiY^{2-}} = 18,62$ ;  $\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10,70$ ), sonra ammoniyaklı bufer

məhlul əlavə edilir ( $\text{pH} \approx 9$ ) və kalsium ionları titrlənir (nikel kompleksonatu ammoniyak iştirakında parçalanmış, belə ki,  $\lg \beta_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 7,5$ ).  $\text{Ni}^{2+}$  və  $\text{Ca}^{2+}$  ionları qarışığının titrləmə əyrisi şəkil 6.10-da verilmişdir.

### Cihazlar və reaktivlər

Konduktometr

Platin elektrodlu qəfəs

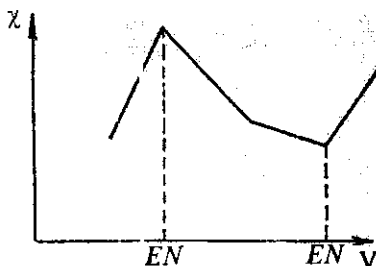
Maqnit qarışdırıcı

1 M ammonium bufer məhlulu,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  və  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

0,05 M standart EDTA məhlulu

Analiz olunan qarışıq:  $\text{NiCl}_2$  və  $\text{CaCl}_2$   $\sim 0,05\text{M}$  məhlulları.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Analiz olunan məhlul ölçü kolbasında cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Qəfəsə alınmış məhluldan 10 ml və 40 ml distillə suyu əlavə edilərək qarışdırılmaqla EDTA məhlulu ilə titrlənir. Məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi EN-ə kimi artır, EN-dən sonra azalmağa başlayır. Elektrik keçiriciliyinin qiyməti maksimuma çatdıqdan sonra qəfəsə 20 ml ammonium bufer məhlulu əlavə edilir və titrləmə davamı etdirilir. Alınmış qiymətlərə əsasən  $\chi - V_{\text{EDTA}}$  koordinatlarında əyri qurulur. Titrləmə əyrisində birinci kəsik nikel ionlarının ikinci isə kalsium ionlarının titrlənməsinə uyğun gəlir. Titrimetrik analiz formullarından istifadə etməklə başlangıç məhlulda nikel və kalsiumun miqdarı hesablanır.



Şəkil 6.10.  $\text{Ni}^{2+}$  və  $\text{Ca}^{2+}$  ionları qarışığının EDTA məhlulu ilə konduktometrik titrləmə əyrisi.

### OPTİKİ SPEKTROSKOPİK ANALİZ METODLARI

Spektroskopik analiz metodları maddənin molekulyar və atomlarının elektromaqnit şüalarını buraxmaq, udmaq və ya səpələmək qabiliyyətinə əsaslanır. Analiz olunan sistemin elektromaqnit dalğalarını buraxması, udması və ya səpələməsi qeyd edilir, alınmış yekun siqnallar onun vəsfi və miqdarı tərkibini xarakterizə edir. Spektroskopik analiz metodları elektromaqnit dalğalarının müxtəlif spektr oblastlarında – qısa rentgendən uzun radiodalğalara kimi siqnalların alınmasına və tədqiqinə imkan verir. Analitik məqsədlər üçün daha çox elektromaqnit dalğa şkalasında optiki şüalanma diapazonu istifadə edilən spektroskopik metodlar əhəmiyyət kəsb edir. Bu metodlar adətən atom optiki və molekulyar optiki spektroskopiyaya bölünür.

#### 7.1. ANALİTİK OPTİKİ SPEKTROSKOPİYANIN PRİNSİPLƏRİ

Müasir spektroskopiyaya kvant nəzəriyyəsinə əsaslanır. Bu nəzəriyyəyə görə maddənin hissəcikləri (atom, molekulyar) ancaq bir neçə enerjinin diskret ardıcılığına cavab verən, təyin edilmiş stasionar hallarda yerləşə bilər. Minimal enerjili hal əsas, digər bütün hallar isə həyəcanlanmış haldır. Hissəciklərin bir stasionar haldan digərinə keçidi elektromaqnit şüa kvantlarının – fotonun buraxılması və ya udulması ilə müşayiət olunur. Şəkil 7.1-də hissəciklərin müxtəlif hallar arasında keçidinin sxemi verilmişdir. Üfüqi xətlər müxtəlif halların enerji səviyyələrinə uyğun gəlir:  $E_0$ -əsas halın enerji səviyyəsi;  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ - enerjinin artma ardıcılığına görə həyəcanlanmış halların enerji səviyyəsi. Yuxarı istiqamətdə ox fotonun udulmasına, aşağı istiqaməti isə fotonun şüalanmasına uyğun gəlir.

Hər bir keçid tezlik (dalğa uzunluğu) və intensivliklə təyin olunan monoxromatik spektral xəttə uyğundur. Spektral xəttin tezliyi və dalğa uzunluğu aşağıdakı ifadə ilə təyin edilir:

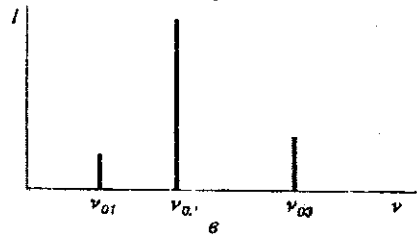
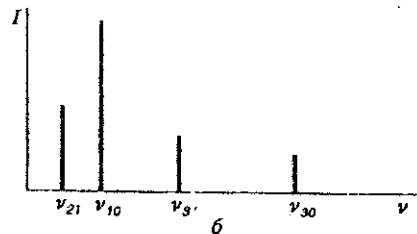
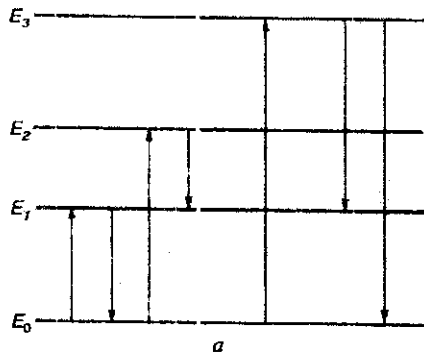
$$E_i - E_j = h\nu_{ij} = hc/\lambda_{ij} \quad (7.1)$$

burada,  $E_i$  və  $E_j$ - hissəciyin başlanğıc və son hallarının enerjisi;  $h$ -Plank sabiti;  $\nu_{ij}$ -tezlik;  $\lambda_{ij}$ -dalğa uzunluğu;  $c$ -ışığı sürətidir.

Spektroskopiya da tezlik  $\nu$  əvəzinə dalğa ədədindən  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  istifadə edilir. Dalğa ədədi  $\text{sm}^{-1}$ , dalğa uzunluğu isə nanometrlərlə (nm) ölçülür.

Spektral xəttin intensivliyi  $I(\nu_{ij})$ , vahid zamanda hzissəciklər tərəfindən buraxılan və udulan  $\nu_{ij}$  tezlikli şualanma enerjisinin miqdarı ilə təyin edilir.

Verilmiş hissəciyə aid olan spektral xətlərin cəmi, onun *spektrini* təşkil edir. Əgər spektr  $E_i > E_j$  keçidi ilə şərtlənirsə, onu buraxma spektri adlandırırırlar. Hissəciklərin termiki həyəcanlanmasından alınan buraxma spektri emission spektr adlanır. Hissəciklərin termiki həyəcanlanması olmayan (məsələn, elektromaqnit şüa kvantları, elek-



Şəkil 7.1. Hissəciklərin enerji səviyyələri arasında keçidli (a) və onun buraxma (b) və udma spektrləri (b).



trik sahəsi, elektronların axını və s.) spektrlər lyüminessensiya spektrləri adlandırılır. Axırncı flüoressensiya və fosforessensiya spektrlərinə ayrılır. Həyəcanlanmış hissəciklərin spontan (öz-özünə) tez buraxılması flüoressensiya spektrinin, yavaş isə fosforessensiya spektrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Flüoressensiya spektrləri həm molekularda, həm də atomlarda müşahidə olunur. Fosforessensiya spektrləri molekulalar üçün xarakterikdir. Udma spektri və ya absorpsion spektr  $E_i < E_j$  keçidi zamanı müşahidə olunur.

$E_i$  və  $E_j$  səviyyələri arasındakı məsafədən asılı olaraq spektral xətt elektromaqnit dalğa şkalasının istənilən sahəsinə düşə bilər. Elektromaqnit dalğa şkalasının optiki diapazonunda yerləşən spektrlər optiki spektrlər adlanır. Optiki diapazonu adətən ultrabənövşəyi (UB), görünən və infraqırmızı (İQ) spektral sahələrinə bölünür. Öz növbəsində UB oblast uzaq və ya vakuüm və yaxın, İQ oblast isə yaxın, orta və ya fundamental və uzaq zonalara bölünür. Cədvəl 7.1.-də bu oblastların sərhədləri göstərilmişdir. İQ oblastda tezlik vahidindən, UB və görünən oblastlarda isə adətən dalğa uzunluğu vahidindən istifadə olunur.

Cədvəl 7.1. Elektromaqnit dalğa şkalasının optiki diapazonu .

Spektral oblası	$\nu$ , $\text{sm}^{-1}$	$\lambda$ , nm
UB		
vakuüm (uzac)	$1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^4$	10 - 200
yaxın	$5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$	200 - 400
Görünən	$2,5 \cdot 10^4 - 1,33 \cdot 10^4$	400 - 750
İQ		
yaxın	$1,33 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^3$	750 - $2,5 \cdot 10^3$
orta(fundamental)	$4 \cdot 10^3 - 200$	$2,5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$
uzaq	200 - 10	$5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$

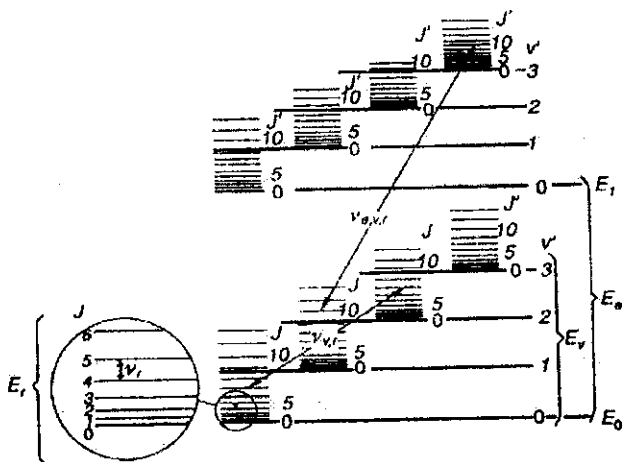
UB, görünən və yaxın İQ oblastlarda *atomların spektrləri* xarici (valent) elektronların bir energetik haldan digərinə keçidi zamanı müşahidə olunur. Atom spektrlərinin fərqləndirici xüsusiyyəti onların xətti quruluşu olmasıdır. Atom spektrləri ayrıca spektral seriyalarda birləşən diskret

spektral xəttlərdən ibarətdir. Nümunənin atom spektrini tədqiq etməklə, bu və ya digər kimyəvi elementin olmasını müəyyən etmək olar.

*Molekul spektrləri* kifayət qədər atom spektrlərindən mürəkkəbdir, çünki təkcə elektron keçidi ilə deyil, molekulda atom nüvəsinin rəqsi, həmçinin molekulun özünün fırlanma hərəkəti ilə şərtlənir. Molekulun enerjisini  $E$  elektron  $E_e$ , rəqsi  $E_v$  və fırlanma  $E_r$  enerjilərinin cəmi kimi göstərmək olar:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (7.2)$$

Bu enerjilər bir-birindən fərqlənir:  $E_e \gg E_v \gg E_r$ . İkiatomlu molekulun energetik səviyyələrinin sxemi şəkil 7.2-də verilmişdir. Sadəlik üçün onda iki elektron səviyyəsi həmçinin onlara aid olan rəqsi və fırlanma səviyyələri təsvir edilmişdir.



Şəkil 7.2. İkiatomlu molekulun energetik səviyyələrinin sxemi

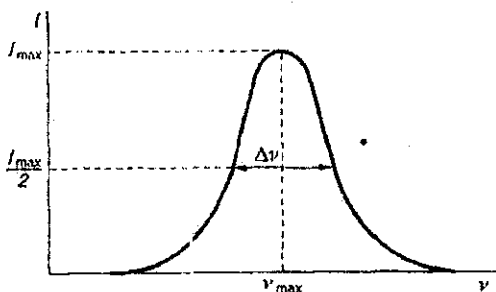
$E_e$ —elektronun enerji səviyyəsi;  $E_v$ —rəqsi enerji səviyyəsi;  $E_r$ —fırlanma enerji səviyyəsi;  $v_{e,v,r}$ —elektron-rəqsi-fırlanma spektrinə uyğun gələn keçidlər;  $v_v$ —rəqsi-fırlanma spektrinə uyğun gələn keçidlər;  $v_r$ —fırlanma spektrinə uyğun gələn keçidlərdir.

Molekulun fırlanma enerjisi dəyişdikcə, mikrodalğa və uzaq İQ spektr oblastlarında ( $0,03-30 \text{ sm}^{-1}$ ) müşahidə olunan xətti fırlanma spektri meydana çıxır.

Molekulun rəqsi enerjisinin dəyişməsi adətən onun fırlanma enerjisinin dəyişməsilə müşayiət olunur. Molekulda təmiz rəqsi keçidlər əvəzinə rəqsi – fırlanma keçidlər müşahidə olunur. Uyğun spektr bir-birinə yaxın yerləşmiş, orta və uzaq İQ oblastda ( $30-4 \cdot 10^3 \text{ sm}^{-1}$ ) müşahidə olunan və ayrıca zolaqda qruplaşan xətlərdən ibarətdir. Molekulda elektronların enerjisinin dəyişməsi zamanı eyni vaxtda rəqsi, fırlanma enerjiləri dəyişir və elektron əvəzinə elektron-rəqsi-fırlanma keçidləri müşahidə olunur. Elektron-rəqsi-fırlanma spektri, adətən elektron spektri adlanır və UB, görünən və yaxın İQ oblastlarda müşahidə edilir.

Molekulyar spektrlər spesifikdir və maddələrin identifikasiyası, onların quruluşunun tədqiqi üçün geniş tətbiq edilir.

Spektral zolağın konturu hamar və ya nazik quruluşda ola bilər. Adətən zolaq üç parametrlə xarakterizə olunur (şək.7.3) Tezlik  $\nu_{\max}$  ( $\lambda_{\max}$  dalğa uzunluğu); maksimal intensivliyin qiyməti  $I_{\max}$  (pikin intensivliyi), en  $\Delta\nu$  ( $\Delta\lambda$ ). Zolağın eni rəqsi-fırlanma spektrində əks santimetrin bir neçə onluğuna, elektron spektrində isə əks santimetrin bir neçə minliyinə çatır.



Şəkil 7.3. Spektral zolağın əsas xarakteristikaları

Spektral xəttin mühüm xarakteristikası intensivlikdir. Maddə fotonları udan və ya buraxan külli miqdarda eyni hissəciklərdən ibarətdirsə, maddənin spektrində xəttin intensivliyi başlanğıc səviyyələrin yerləşməsindən, həmçinin uyğun

keçidin ehtimalından asılı olur.

Buraxma spektrində xəttin intensivliyi aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$I_e(\nu_{i0}) = h\nu_{i0}A_{i0}N_i \quad (7.3)$$

burada,  $\nu_{i0}$ -həyəcanlanmış haldan əsas hala keçidə uyğun gələn emissiya xəttinin tezliyi;  $A_{i0}$ -spontan buraxma ehtimalı (vahid zamanda həyəcanlanmış hissəciklərin buraxdığı fotonların sayı) və ya spontan buraxma üçün Eynşteyn əmsalı;  $N_i$ -həyəcanlanmış hissəciklərin qatılığı (yəni həyəcanlanmış səviyyələrin E; yerləşməsi).

Buradan görünür ki, spektral xəttin intensivliyi, həyəcanlanmış hissəciklərin vahid zamanda vahid həcmdə buraxdığı enerjiyə uyğun gəlir.

Buraxma spektri almaq üçün maddənin hissəciklərini əvvəlcədən həyəcanlanmış hala keçirmək lazımdır. Müxtəlif həyəcanlandırma üsulları – optiki, termiki, elektrik və s. tətbiq edilir. Əgər həyəcanlanma şəraiti stabildirə, onda həyəcanlanmış hissəciklərin qatılığı nümunədə maddənin miqdarı ilə mütənasibdir və (7.3) tənliyi bu şəkəldə düşür:

$$I_e(\nu_{i0}) = a\nu \quad (7.4)$$

burada,  $a$ -sabitdir.

Deməli, nümunənin buraxma spektrinin xəttinin intensivliyini ölçməklə, bu və ya digər maddənin miqdarını təyin etmək olar.

Təcrübədə emission spektrlərin qeyd olunması fotoqrafik və ya fotoelektrik üsulla həyata keçirilir. Spektrlərin fotoqrafik qeyd edilməsində intensivliyin ölçüsü fotoemulsiyanın qaralma dərəcəsi, fotoelektrikdə isə elektrik siqnalının qiymətidir.

Spontan keçidlərlə şərtlənən buraxma spektrlərindən fərqli olaraq, udma spektrləri xarici mənbənin şualarının təsiri altında baş verən məcburi keçidlərlə əlaqədardır. Ona görə də udma spektrində xəttin intensivliyi ancaq udulan hissəciklərin sayından və udma ehtimalından deyil, həm də xarici mənbə-

dən buraxılan və hissəciklərlə qarşılıqlı təsirdə olan fotonların sayından asılıdır. Udma spektrində xəttin intensivliyi aşağıdakı tənliklə təyin edilir:

$$I_a(\nu_{0j}) = h\nu_{0j} B_{0j} N_0 \rho(\nu_{0j}) \quad (7.5)$$

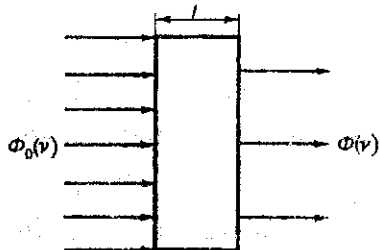
burada,  $\nu_{0j}$ -əsas haldan həyəcanlanmış hal keçidinə uyğun gələn, absorpsion xəttin tezliyi;  $B_{0j}$ - məcburi udma keçidi üçün Eynşteyn əmsalı;  $N_0$ -udulan hissəciklərin qatılığı;  $\rho(\nu_{0j})=h\nu_{0j}n(\nu_{0j})$ -udulan şüaların güc sıxlığı;  $n(\nu_{0j})$ -vahid zamanda vahid həcmdə udulan fotonların sayıdır.

Bu ifadədən görünür ki, absorpsion spektral xəttin intensivliyi, vahid zamanda vahid həcmdə udulan hissəciklərin enerjisinə uyğun gəlir.  $B_{0j}\rho(\nu_{0j})$  əmsalı udma ilə keçidin ehtimalını xarakterizə edir.

Təcrübədə udma spektri, maddə təbəqəsinə düşən və ondan çıxan monoxromatik şüa axınının gücünün müqayisə edilməsi ilə qeyd edilir (şəkl.7.4). Maddə hissəciklərinin işıq enerjisi udması ilə əlaqədar, monoxromatik işıq selinin gücünün zəifləməsi bu ifadə şəklində verilir:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot 10^{-a(\nu)l} \quad (7.6)$$

burada,  $\Phi_0(\nu)$  -  $l$  qalınlıqlı maddə təbəqəsinə düşən,  $\nu$  tezlikli



Şəkil 7.4. Maddə təbəqəsində monoxromatik işıq selinin udulması

monoxromatik şüa selinin gücü;  $\Phi(\nu)$ -maddə təbəqəsindən çıxan, monoxromatik şüa selinin gücü;  $a(\nu)$ -xətti udma əmsalıdır.

(7.6) ifadəsindən görünür ki, nə qədər  $a(\nu)$  əmsalı böyük olarsa, işıq selinin gücünün azalma

dərəcəsi bir o qədər böyük olar. Sonuncu udulma spektrində xəttin intensivliyi ilə əlaqədardır:

$$\alpha(\nu) = I_a(\nu)/c\rho(\nu) \quad (7.7)$$

burada,  $c$ -ışığı sürətidir.

Udma spektri qeyd edilən zaman adətən  $\alpha(\nu)$  deyil, optiki sıxlıq ölçülür:

$$A = \lg[\Phi_0(\nu)/\Phi(\nu)] \quad (7.8)$$

və ya buraxma

$$T = \Phi(\nu)/\Phi_0(\nu) \quad (7.9)$$

$\alpha(\nu)$  əmsalı ilə bərabər  $A$  və  $T$  kəmiyyətləri udma spektrində xəttin intensivliyinin ölçüsüdür.

Xətti udma spektri, işıq udan maddənin qatılığı  $c$  ilə mütənasibdir.

$$\alpha(\nu) = k(\nu)c \quad (7.10)$$

burada,  $k(\nu)$ -maddənin udma əmsalıdır.

(7.10) ifadəsini (7.6)-da nəzərə alsaq, işıq udmanın əsas qanununun ifadəsini almış olarıq:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot 10^{-k(\nu)lc} \quad (7.11)$$

Nümunənin optiki sıxlığını və ya buraxmasını ölçməklə, onda olan maddənin qatılığını hesablamaq olar:

$$A = -\lg T = k(\nu)lc \quad (7.12)$$

(7.4) və (7.12) formulları xətti spektrlər üçün alınmışdır. Təkcə elektromagnit dalğa şkalasının optiki diapazonunda müşahidə olunan molekulyar spektri zolaqlıdır. Çünki, spektral zolaqlar çoxlu sıx yerləşmiş spektral xəttlərdən ibarətdir.

## 7.2. OPTİKİ SPEKTRAL ANALİZ ÜÇÜN CİHAZLAR

**Spektral cihazlar və onların əsas xarakteristikası.** Udma və ya buraxma spektrlərinə əsasən analiz aparmaq üçün spektral cihazlardan istifadə edilir. Onların əsas məqsədi mənbənin

şüasını monoxromatik tərkiblərinə ayırmaqdır.

Daha geniş yayılmış cihazlar dispersion spektral cihazlardır ki, dispresiya edən qurğunun əsas elementi prizma və ya difraksiya qəfəsidir. Onlar mürəkkəb spektral tərkibli işıq selindən bir tezlik intervalını ayıran monoxromatorlara və bir neçə belə interval ayıran polixromatorlara bölünür. Sonuncu qeyd etmə üsulu spektroqraflarda (fotoplastika və ya fotoplyonka) istifadə edilir.

Dispresiyalı spektral cihazların siniflərini və analitik imkanlarını xarakterizə edən əsas parametrlər spektral diapazon, dispersiya, buraxma spektral zolağının eni və işıq gücüdür.

Dispersiyasız spektral cihazlarda şüanın monoxromatlaşdırılması işıq filtrlərinin köməyi ilə həyata keçirilir. Işıq filtrinin əsas xarakteristikaları—maksimal buraxmanın dalğa uzunluğu, buraxma zolağının eni, maksimal buraxmanın qiymətidir. Aydındır ki, şüanın monoxromatlaşma dərəcəsi prizma və ya difraksiya qəfəsinə nisbətən işıq filtrində aşağıdır. Dispresiyasız cihazlara həmçinin Maykelson interferometri aiddir.

**Şüa qəbulediciləri.** Monoxromatik şüa selinin qeyd edilməsi elektromaqnit enerjisini digər enerji növünə (çox vaxt elektrik) çevirən şüa qəbuledicilərinin köməyi ilə həyata keçirilir. Spektral cihazlarda istilik, fotoelektron və fotokimyəvi şüa qəbuledicilərdən istifadə olunur. İstilik qəbulediciləri (termoelementlər, balometrlər, optiki-akustik qəbuledici) qəbuledici elementin qızmasına sərf olunmuş elektromaqnit enerjisinin miqdarına cavab verir. Onlar əsasən orta və yaxın İQ-spektr oblastlarında istifadə olunur.

Fotoelektron (fotoelektrik) qəbuledicilər (fotoelementlər, fotorezistorlar, fotodiodlar, fotogücləndiricilər) daxili və xarici fotoeffekt hadisələrində istifadə olunur. Fotoelektron qəbuledici elektrik dövrəsinə birləşdirilir. Belə qəbuledicinin fotoeffekt hadisəsinin qüvvəsi ilə işıqlandırılması zaman dövrədə cərəyan qəbulediciyə düşən elektromaqnit enerjisinin qiymətinə mütənasib olaraq artır. Fotoelektron qəbuledicilər UB, yaxın İQ və görünən spektr oblastlarında geniş istifadə

olunur.

Fotokimyəvi qəbulediciyə fotoemulsiya aiddir. Fotoemulsiya şüanın təsirindən hissə-hissə metallıq gümüşə kimi reduksiya olunan gümüş halogenidlərin ardıcıl kristallarını saxlayır. Kimyəvi işlənmədən sonra emulsiya görünər olur. Şüanın təsirindən ayrılan gümüşün miqdarı qaralmanın qiyməti şəklində xarakterizə oluna bilər.

$$S = \lg(\Phi_0 / \Phi)$$

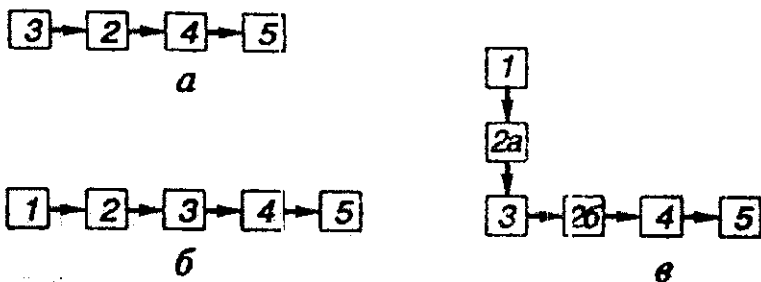
burada,  $\Phi_0$  və  $\Phi$  –fotoemulsiyanın görünməyən və görünən hissəsindən keçən işıq selinin gücüdür.

Spektrlərin fotoqrafik qeydi atom-emission analiz cihazlarında – spektroqraflarda istifadə edilir.

Görünən şüanın həssas qəbuledicisi insan gözüdür. Dalğa uzunluğu ~555 nm olan yaşıl işıq üçün həssaslıq maksimumdur (bu dalğa uzunluğunda göz qaranlığa uyğunlaşmış olur, saniyədə bir neçə on fotonlara uyğun işıq selini qeyd etmək qabiliyyətinə malik olur). Spektrlərin vizual qeydi atom-emission analiz cihazlarında – spektroskop, stiloskoplarda istifadə olunur.

***Emission, absorpsion və lüminessent analiz üçün cihazlar.***

Emission, absorpsion və lüminessent analiz üçün cihazların ümumi sxemi şəkil 7.5-də verilmişdir.



Şəkil 7.5. Emission (a), absorpsion (b) və lüminessent (c) analiz üçün cihazların sxemi

- 1 – xarici şüa mənbəyi; 2 – spektral cihaz (a – birli, b – ikili);
- 3 – nümunə; 4 – şüa qəbuledicisi; 5 – qeyd edən qurğu.



Absorbsion analiz üçün cihaz xarici şüa mənbəyi saxlayır, emission analiz üçün cihazlarda isə şüa mənbəyi nümunənin özüdür. Lüminessent analiz üçün cihaz özünü absorbsion və emission analiz cihazlarının birləşməsi kimi təqdim edir.

Absorbsion spektroskopiyada əsas amil işıq selinin monoxromatlaşma (spektral en) dərəcəsidir. O uyğun udma xəttinin (zolaq) spektral eni kiçik olduqca, böyük olur. Molekulyar absorbsion spektroskopiyada adətən monoxromator və ya işıq filtri ilə birləşdirilmiş arasıkəsilməz spektr mənbəyindən istifadə edilir, bu da bir neçə nanometrdən bir neçə on nanometrə qədər spektral eni təmin edir.

Atom absorbsion spektroskopiya üçün belə monoxromatlaşma dərəcəsi kifayət etmir. Burada adətən xətti spektr mənbələrindən-açıq katodlu lampalardan və ya elektrodsuz boşalma lampalarından istifadə edilir. Bu zaman buraxılan şüanın spektral eni nanometrin yüzdə bir hissəsinə çatır.

Lüminessent spektroskopiyada xarici şüalanma mənbəyinə verilən əsas tələb onun yüksək gücə malik olmasıdır. Buna görə də molekulyar və atom lüminessent analiz üçün tez-tez güclü közərmə lampasından, ksenon qaz boşalma lampasından, atom spektroskopiyasında bundan başqa açıq katodlu yüksək intensivlikli lampalardan, lazerlərdən istifadə olunur.

Molekulyar spektrlərin qeyd edilməsi üçün olan cihazlarda nümunə şəffaf divarlı qaba paralel (absorbsion spektroskopiya) və ya perpendikulyar (lüminessent spektroskopiya) yerləşdirilir. Belə qablar küvet adlanır. Atom spektrlərinin qeyd olunması üçün nümunə yüksək temperaturlu mənbəyə-atomizatora yerləşdirilir. Atomizatorun əsas vəzifəsi-nümunəni atom buxarları halına keçirməkdir. Bundan başqa emission spektroskopiyada atomizator həmçinin nümunə maddəsinin sərbəst atomlarını həyəcanlandıran mənbə rolunu oynayır.

### 7.3. ULTRABƏNÖVŞƏYİ VƏ GÖRÜNƏN OBLASTLARDA ATOM SPEKTROSKOPİYASI

Maddənin atom və ionlarının (az hallarda molekul, yüksək temperaturda qaz fazasında olan) UB ( $\lambda=200-400$  nm) və ya görünən ( $\lambda=400-750$  nm), bəzən yaxın İQ spektr oblastlarında udulan və ya braxılan elektromaqnit şüaları spektrlərindən istifadə və tədqiq olunmasına əsaslanan spektroskopiya metodları, optiki atom spektroskopiya metodları adlanır. Onları üç qrupa ayırmaq olar: atom-emission, atom-absorbsion, atom-fluorescent spektroskopiya, uyğun olaraq fotonların buraxılmasına, udulmasına və yenidən şüalanmasına əsaslanır.

#### 7.3.1. ƏSAS ANLAYIŞLAR

Spektroskopik analiz metodlarının nəzəri əsasını atomun quruluşu haqqında təlim (kvant mexanikası) və optikanın əsas qanunları təşkil edir. Burada biz qısa şəkildə UB və görünən spektr oblastlarında atom spektroskopsiyası metodları üçün xarakterik, spesifik xüsusiyyətlərə baxacağıq.

**Atomların elektromaqnit şüalarını udması və buraxması qanunları.** Optiki atom spektrlərini müşahidə və qeyd etmək üçün nümunəni atomar hala keçirmək lazımdır, buraxma spektrini müşahidə etmək üçün isə bundan başqa alınmış atomları həyəcanlandırmaq lazımdır. Bu proseslərin hər ikisi atomizator adlanan qurğuda həyata keçirilir. Əgər nümunənin atomlaşması və atomların həyəcanlanması şəraiti sabitdirsə və kənar fiziki-kimyəvi, optiki təsirlər mürəkkəblik törətmirsə, onda buraxma atom spektrində xəttin intensivliyi  $I_c$  maddənin nümunədəki miqdarı  $c$  ilə mütənəsbidir:

$$I_c = ac \quad (7.13)$$

Optiki və ya fiziki-kimyəvi maneələrin olması hesabına (7.13) asılılığından kənaraçıxmalar ola bilər. Atom-emission

spektroskopiyada vacib optiki maneə öz-özünə udulmadır. Öz-özünə udulma həmin elementin həyəcanlanmış atomlarının, nümunənin həyəcanlanmamış atomlarının buraxdığı fotonları qismən udmasıdır.

Öz-özünə udulmanın mövcud olması zamanı  $I_e$ -nin  $c$ -dən asılılığı Lomakin-Şeybenin empirik tənliyi şəklində verilir:

$$I_e = ac^b \quad (7.14)$$

və ya, biloqarifmik formada

$$\lg J_e = \lg a + b \lg c \quad (7.15)$$

(7.13) (öz-özünə udulma olmadıqda) (7.14), (7.15) (öz-özünə udulma olduqda) tənlikləri atom-emission spektroskopiyada dərəcələmə və elementlərin təyini üçün istifadə edilir.

Atom-emission spektroskopiyada əsas fiziki-kimyəvi maneə təyin olunan elementin iştirakında az dissosiasiya edən birləşmənin əmələ gəlməsi, həmçinin onun atomlarının ionlaşmasıdır. Belə maneələri aradan qaldırmaq üçün adətən nümunəyə xüsusi əlavələr – arzuolunmaz proseslərin və atomizatorun işinin temperatur rejiminin optimallaşdırılması üçün spektroskopik buferlərdən (marris modifikatorları) istifadə edilir. Fiziki-kimyəvi maneə ilə əlaqədar olan sistematik səhvlərin azaldılması üçün optiki atom spektroskopiyasında xüsusi dərəcələmə üsulu adlanan əlavə etmə metodundan istifadə edilir.

Atom-absorbsion spektroskopiyanın nəzəri əsasını işıqın əsas çənunu təşkil edir:

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi} = klc \quad (7.16)$$

Bu tənlik dərəcələmə üçün istifadə edilir. Atom-emission spektroskopiyasında olduğu kimi atom-absorbsion metodunda da bu fundamental nəzəri asılılıqdan kənaraçıxmalar ola bilər.  $A$ - $c$  xətti asılılığından kənaraçıxmanın əsas səbəbi ci-

hazların məhdudiyəti (monoxromatikliyin kifayət qədər olmaması və şüa mənbəyindən əks olunan işığın təsiri, atomizatorada atom buraxılmanın eyni növlü olmaması) və əlavə fiziki-kimyəvi proseslərdir. Müasir atom-absorbsion spektrometrlər üçün *A-c* xətti asılılığı, adətən 0,4-1,2 optiki sıxlıq vahidi diapazonunda ödənidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, (7.13), (7.15) və (7.16) tənliklərinə daxil olan bütün sabitlər analizin şəraitindən və cihazın işləmə rejimindən, həmçinin nümunənin fiziki halından və digər amillərdən asılıdır.

***Nümunənin atomlaşdırılması şəraitinin optimallaşdırılması və atomların həyəcanlandırılması üsulları.*** Nümunənin atomlaşdırılması üçün (atom-emission spektroskopiyada, bundan başqa atomların həyəcanlanması üçün) yüksək temperaturlu mənbədən – atomizatoradan istifadə edilir. Daha çox istifadə olunan alov və elektrotermik atomizatorlardır.

Alov atomizatoru yanıcı qarışıq-yanıcı qaz və oksidləşdirici verir. Yanıcı qaz kimi işıq qazı (metan, propan), asetilen, hidrogen; oksidləşdirici kimi hava,  $N_2O$  və  $O_2$  istifadə edilir. Alov atomizatorunun işçi temperaturu yanıcı qarışığın təbiətindən, onda olan komponentlərin miqdarının nisbətindən asılı olaraq 1000-dən 3000°C-ə kimi təşkil edir. Atom-emission və atom-absorbsion spektroskopiyada tətbiq olunan elektrotermik atomizatorlar müxtəlif quruluşa malikdir. Atom-emission spektroskopiyada qövs və qığılcım boşalmaları generatorları uyğun olaraq 3000–7000 və 10000–15000°C diapazon temperatura çatmağa imkan verir. Tez-tez həm qövs, həm də qığılcım boşalmalarına imkan verən universal generatorlar istifadə edilir. Atom-absorbsion spektroskopiyada elektrotermik atomizator rolunu müxtəlif konstruksiyalı sobalar, xüsusən – elektrik cərəyanı ilə qızdırılan qrafit borucuq oynayır. Belə atomizatorun işçi temperaturu 3000°C-dən yuxarı olmur.

Atomlaşdırma şəraitinin optimallaşdırılması özündə atomizatorun tipinin seçilməsi, onun işçi temperaturu, spektrelərin müşahidə və qeyd edilməsi, həmçininn spektroskopik

buferlərdən (matris modifikatorlar) istifadəni birləşdirir.

Atomizatorun konkret tipinin seçilməsi nümunənin atomlaşma temperaturundan (təyin olunan elementin kimyəvi təbiətindən) və nümunənin aqreqat halından asılıdır.

Alov atomizatorları qaz alovunda aerosollar şəklində səpələnən məhlulların analizi üçün daha əlverişlidir. Alovun temperaturu elementlərin çoxunun atomlaşması üçün kifayətdir, ancaq onların həyəcanlanması üçün kifayət deyildir. Buna görə də alov atomizatorları atom-absorbsion spektroskopiya-da, atom-emission spektroskopiya-da isə asan həyəcanlanan elementlərin – qələvi və qələvi-torpaq metallarının təyini üçün geniş istifadə edilir.

Elementlərin çoxunun atom-emission metodla təyini üçün alov nisbətən daha yüksək temperatura malik elektrotermik atomizatorlardan (qövvs və ya qığılcım boşalması) istifadə olunur. Onlar bərk nümunələrin analizi üçün əlverişlidir. Bərk nümunə iki elektrod arasındakı sahəyə yerləşdirilir və ya metalların və ərintilərin analizi zamanı bu elektrodlardan biri istifadə olunur. Daha çətin atomlaşan və həyəcanlanan (məs., qeyri-metalların çoxu) elementlərin təyini üçün qövvsə nisbətən daha böyük temperatur verən qığılcım boşalmasından istifadə etmək əlverişlidir.

Elektrotermik atomizatorlar – atom-absorbsion metodda tətbiq olunan sobalar alovda olduğu kimi işçi temperatur intervalına malikdir. Elementlərin çoxunun atom-absorbsion metodu ilə alovda olduğu kimi sobada da təyin etmək olar. Elektrotermik atomizatorlardan istifadə zamanı təyinat sərhəddi bir neçə tərtib aşağı olur. Bu onunla əlaqədardır ki, elektrotermik atomizatorlarda atomlaşma effektivliyi kifayət qədər böyükdür, ancaq analiz üçün götürülən nümunənin miqdarı azdır.

Atomizatorun temperaturunun dəyişməsi – atom-spektroskopik metodun optimallaşdırılmasının çox effektiv üsuludur, çünki, nümunə elementlərinin atomlaşma və həyəcanlanma dərəcəsi, həmçinin əlavə fiziki-kimyəvi proseslərin getməsi temperaturdan güclü asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki,

bir çox atomizatorlar üçün temperaturun dəyişdirilməsi məhdud həddə qədər mümkündür (məsələn, yanıcı qaz-oksidləşdirici nisbətinin tənzimlənməsi və ya boşalma cərəyanının dəyişməsi yolu ilə). Atom-absorbsion spektroskopiyada elektrotermik atomizatorlar otaq temperaturundan 2700-3000°C-yə qədər temperatur rejiminə daha tez «uyğunlaşır».

Atomizatorun işçi temperaturunun seçilməsi analiz şəraitində təyin olunan elementin atomu ilə baş verən əlavə proseslərin xarakterindən asılıdır. Əgər çətin uçucu və ya çətin dissosiasiya edən birləşmələr əmələ gələrsə, temperaturu artırmaq lazımdır, əgər ionlaşma baş verərsə temperaturu azaltmaq lazımdır. Spektroskopik buferlərin (matris modifikatorları) seçilməsi zamanı baş verən əlavə proseslərin təbiətinə əsaslanmaq lazımdır. Yəni, müxtəlif metalların çətin dissosiasiya edən birləşmələrinin, oksidlərinin (həmçinin oksigen saxlayan turşu anionları və fosfatlar, sulfatlar və s.) əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün – təyin edilən elementin atomlaşmasına səbəb olan, daha çox davamlı oksidlər, sulfatlar, fosfatlar əmələ gətirən elementlərin (*Sr* və ya *La*) birləşmələri – «azadedic» əlavələr daxil edilir. Davamlı oksidlərin parçalanması üçün reduksiyaedici-modifikatorlar, məsələn, askorbin və ya limon turşusu tətbiq edilir. İonlaşma ilə əlaqədar olan maneənin aradan qaldırılması üçün «ionlaşdırıcı bufer» - qələvi metalların (*Li*, *Na*, *K*) asan ionlaşan birləşmələrindən istifadə edilir.

### 7.3.2. VİZUAL ATOM-EMISSION ANALİZ METODU

Qara və əlvan metalların ərintilərinin vəsfi və yarımmiqdarı analizini ekspress icra etmək üçün, stiloskop adlanan cihazlardan istifadə etməklə vizual spektral metod tətbiq edilir. Verilmiş metod polad və ərintilərdə manqan, xrom, nikel, kobalt, titan, volfram, molibden, karbon, kükürd, silisium və digər elementlərin az miqdarını müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Stiloskopun köməyilə analiz aşağıdakı kimi həyata keçirilir. Analiz olunan nümunə və mis elektrodu arasında elektrik qövsü və ya qılgıncım yandırılır. Onun şüaları üçlinzalı işıqlandırıcı ilə dispersiyaedici prizmaya yönəldilir. Prizma yavaş-yavaş çevrilir və okulyarda analiz olunan nümunənin spektri öyrənilir.

Analiz olunan nümunənin komponentlərinin təyini və onların miqdarının müəyyənləşdirilməsi müxtəlif spektr obla-  
stlarında təyin olunan xəttin olmasına və intensivliyinə əsasən aparılır (cədv. 7.2).

**Cədvəl 7.2. Polad və ərintilərin komponentlərinin spektral xətləri**

Element	Xətt	Dalğa uzun- luğu, nm	Elementin miqdarı	Spektr oblasti
Cr	Cr <sub>1</sub>	520,5	0,05-0,2	Yaşıl
	Cr <sub>2</sub>	425,4	≥0,1	Bənövşəyi
	Cr <sub>3</sub>	435,2	3-20	Bənövşəyi
Mn	Mn <sub>1</sub>	482,4	0,15-1	Mavi
	Mn <sub>2</sub>	551,7	3-14	Sarı
Ni	Ni <sub>1</sub>	471,4	0,2-5	Mavi
	Ni <sub>2</sub>	503,5	5-18	Yaşıl
Mo	Mo <sub>1</sub>	553,3	0,15-2	Sarı
W	W <sub>1</sub>	505,3	1-18	Yaşıl
	W <sub>2</sub>	505,5	1-18	Yaşıl
	W <sub>3</sub>	551,5	5-18	Sarı
	W <sub>4</sub>	466,0	1-5	Mavi
	W <sub>5</sub>	484,4	1-5	Mavi
Si	Si <sub>1</sub>	634,7	0,1-0,9	Qırmızı

Nümunədə olan elementlərinin spektral xəttini izolə edilmiş şəraitdə müşahidə etmək olmaz, belə ki, xəttin intensivliyi ancaq elementin nümunədə miqdarından deyil, spektrin həyəcanlanma şəraitindən də asılıdır; bundan başqa ayrıca xəttin intensivliyi haqqında hər hansı standart xətlə onu müqayisə etmədikdə fikir söyləmək çətinidir. Buna görə də spektral xəttin intensivliyini, onu digər spektral xətlə müqayisə etmək yolu ilə müəyyənləşdirirlər. Bir sözlə axtarılan elementin miqdarı spektrin baxılan hissəsində iki xəttin intensivliklərinin

nisbəti kimi qiymətləndirilir: təyin olunan elementin xətti və ərintinin əsasının (məsələn dəmir) müqayisə xətti.

### 7.3.3. ATOM-ABSORBSİON ANALİZ METODU

#### Təcrübi iş

#### İş 1

#### Təbii suda mis və sinkin təyini

Atom-absorbsion metodlarının ekspressliyi, yüksək həssaslığı və dəqiqliyi onlardan müxtəlif təbii suların analizində geniş istifadəyə imkan verir.

Qrunt suları dəmir, mis, sink, manqan, qurğuşun, molibden, kalsium, maqnezium, kalium, natrium və digər elementlər saxlaya bilər. Sanitar normalara uyğun olaraq su 1mq/l dəmir və mis, 5 mq/l sink, 0,1 mq/l maqnezium, 0,03 mq/l qurğuşun saxlayırsa, onda bu göstəricilərə əsasən içməli su kimi istifadə edilə bilər.

#### *Reagentlər və cihazlar*

250 mkq/ml mis saxlayan standart mis sulfat məhlulu

100 mkq/ml sink saxlayan standart sink xlorid məhlulu

Alovlu atom-absorbsion spektrometri.

Mis və sinkin təyini üçün polukatod lampaları.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Mis və sink elementləri saxlayan standart məhlullardan istifadə etməklə müqayisə nümunələri hazırlanır: mis-20,40,80 və 100 mkq/ml və sink – 1,0, 2,0, 4,0 mkq/ml və s. Bunun üçün tutumu 25,0 ml olan dörd ölçü kolbasına mis və sinkin standart məhlullarının hesablanmış həcmi daxil edilir, kolba cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Tutumu 25,0 ml



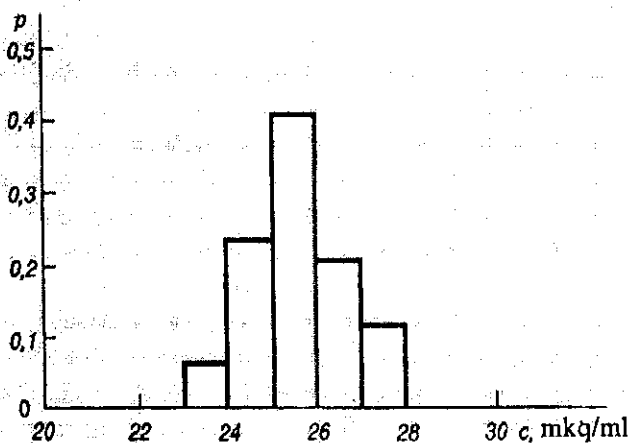
olan ölçü kolbasında analiz olunan su nümunəsi -- təbii su alınır. Cihaz qoşulur, təyin olunan elementdən birinin polukatod lampası quraşdırılır və iş üçün lazımı parametrlər: lampanı qidalandıran cərəyan, fototənzimləyicinin gərginliyi, fotocərəyanın zeifləmə əmsali, misin rezonans xəttinin dalğa uzunluğu müəyyənləşdirilir. Təyin olunan elementin qatılığının artması ardıcılığı ilə müqayisə məhlulu fotometrləşdirilir. Distillə suyu ilə səpələyici və lampa yuyulduqdan sonra alova suyun analiz olunan nümunəsi daxil edilir və atomun udma qabiliyyəti ölçülür. Müqayisə nümunələrinin fotometrləşdirilməsi zamanı optiki sıxlığın 6-10 qiyməti, ölçmə nəticələrinin paylanması qurmaq üçün isə ən azı ~30-40 qiymət ölçülür.

Misin qatılığından asılı olaraq optiki sıxlığın qiymətlərinə əsasən qrafiki asılılıq qurulur. Qrafikə əsasən analiz olunan su nümunəsində misin qatılığı təyin edilir.

Sinkin təyini üçün polukatod lampa və cihazın lazımı parametrləri müəyyənləşdirilir. Odluq və səpələyici sistem distillə suyu ilə yuyulur. Sonra analiz olunan su nümunəsində sinkin qatılığı təyin edilir (misdə olduğu kimi). Kimyəvi analizin nəticələri həmişə normalara (Qauss) yaxın paylanma olur. Bunu sübut etmək üçün analiz olunan məhlulun optiki sıxlığının 30-40 qiyməti ölçülür, onlardan qatılığın uyğun qiymətləri hesablanır və alınmış kəmiyyətlərə əsasən cədvəl qurulur. Bunun üçün alınmış qiymətlərin bütün diapazonu bərabər ölçüdə 5-6 oblasta ehtə bölünür ki, hər bir oblasta ən azı 3-5 qiymət düşsün, mütləq ( $n_j$ ) və nisbi ( $P_j=n_j/n$ , burada,  $n$ -məlumatların ümumi sayı) qiymətlərin sayı hesablasın. Alınmış məlumatlara əsasən histqramma şəklində nəticələrin eksperimental yayılma funksiyası qurulur.

Mis və sinkin təyininin nəticələri statistik hesablanır.

Misal. Suda misin atom-absorbtsion metodu ilə təyini zamanı 23-28 mkq/ml diapazonda 35 qiymət ( $n=35$ ) alınmışdır. Təcrübi məlumatların paylanması cədvəl 7.9-da, paylanma histqramması isə şəkl.7.13-də verilmişdir. Şəkil 7.13-clən görüldüyü kimi paylanma histqramması Gauss əyrisinin fomrasına yaxındır.



Şəkil 7.13. Atom-absorbsion analiz nəticələrinin paylanma histqramması

Cədvəl 7.9. Nəticələrin paylanma histqrammasını qurmaq üçün təcrübi məlumatlar

j oblastının nömrəsi	Oblast sərhəddi mkq/ml.	Nəticələrin sayı	
		mütləq (n <sub>i</sub> )	nisbi (p <sub>i</sub> )
1	23-24	2	0,06
2	24-25	8	0,23
3	25-26	14	0,40
4	26-27	7	0,20
5	27-28	4	0,11

## İş 2

### Dəmir və misin birlikdə olduqda təyini

Dəmir və mis bir çox maddələrin, materialların, təbii suyun və ətraf mühitin digər obyektlərinin tərkibinə daxildir. Onların birlikdə təyini tez-tez ilkin ayırma və ya yüksək selektiv analiz metodunun tətbiqini tələb edir. Onlara atom-

absorbsion spektrometriya aiddir. Misin və dəmirin təyini məişət qaz-hava alovundan istifadə etməklə həyata keçirilir.

### *Reagentlər və cihazlar*

500 mkq/ml dəmir saxlayan standart dəmir xlorid məhlulu

200 mkq/ml mis saxlayan standart mis sulfat məhlulu  
Alovlu atom-absorbsion spektrometr.

Dəmir və misin təyini üçün polukatod lampaları

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Mis və dəmirin standart məhlullarından üç seriya müqayisə nümunələri hazırlanır:

I. Dəmir, mkq/ml .....	10	20	30	40
II. Mis, mkq/ml .....	5,0	10	20	40
III. Dəmir, mis, mkq/ml.....	10+5	20+10	30+20	40+40

Bunun üçün dörd ölçü kolbasının (tutumu 25,0 ml) hər birinə dəmir (I seriya), mis (II seriya), dəmir və mis (III seriya) standart məhlullarının hesablanmış həcmi daxil edilir. Bütün kolbalarda olan və ölçü kolbasında alınmış analiz olunan məhlul cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır. Cihaz qoşulur, təyin olunan elementdən birinin, məsələn dəmirin, açıq katodlu lampası quraşdırılır və iş üçün lazımı parametrlər: lampanı qidalandıran cərəyan, fototenzimləyicinin gərginliyi, fotocərəyanın zəifləmə əmsalı, dəmirin rezonans xəttinin dalğa uzunluğu müəyyənləşdirilir.

I və III seriya müqayisə məhlulları təyin olunan elementin – dəmirin qatılığının artması ardıcılığı ilə eyni şəraitdə fotometrləşdirilir. Səpələyici sistem və odluq distillə suyu ilə yuyulduqdan sonra həmin şəraitdə analiz olunan məhlul əlavə daxil edilir və optiki sıxlığın qiyməti ölçülür.

I və III seriyalar üçün optiki sıxlıq və dəmirin qatılığı (mkq/ml) arasında dərəcəli qrafik çəkilir. Qrafikə əsasən analiz olunan məhlulda dəmirin qatılığı tapılır.

Misin təyini üçün açıq katodlu lampa quraşdırılır və cihazın lazımı parametrləri müəyyənləşdirilir. Səpələyici sistem və

odluq distillə suyu ilə yuyulur. Dəmirin təyini üçün yuxarıda yazılan ardıcılıqdakı kimi II və III seriya müqayisə nümunələri fotometrləşdirilir. Səpələyici və odluq distillə suyu ilə yuyulduqdan sonra həmin şəraitdə analiz olunan məhlul alova daxil edilir və optiki sıxlığın qiyməti ölçülür. II və III seriya müqayisə nümunələri üçün qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən analiz olunan nümunədə misin qatılığı təyin edilir. Alınmış nəticələrin statistik işlənməsi aparılır.

### İş 3

#### **Fosfat ionları iştirakında maqneziumun təyini**

Atom-absorbsion və atom-emission alov spektroskopiyası metodlarından istifadə etməklə qələvi-totpaq elementlərinin təyini tez-tez kimyəvi maneələrlə müşayiət olunur. Alovda əmələ gələn çətin dissosiasiya edən birləşmələrin natamam dissosiasiyası elementlərin təyininə mane olur. Fosfat ionları iştirakında analiz olunan məhlulda istiliyədavamlı kalsium, stronsium, maqnezium fosfatların əmələ gəlməsi baş verir. Daha «isti» alovun tətbiq edilməsi maneçilik təsirlərini zəiflədir, lakin həyəcanlanma və ionlaşma proseslərinin hesabına elementlərin sərbəst atomlarının qatılığı azalır. Maneçiliyin aradan qaldırılması yollarından biri analiz olunan məhlula «azadedic» əlavələrin daxil edilməsidir. Fosfat ionu iştirakında maqneziumun təyini zamanı belə «azadedic» əlavə fosfat ionları ilə maqneziuma nisbətən daha çətin dissosiasiya edən birləşmə əmələgətirən stronsium ola bilər.

#### *Reagentlər və cihazlar*

Standart məhlullar:

- 500 mkq/ml maqnezium saxlayan, maqnezium-xlorid:
- 1,0 mq/ml fosfat ionu saxlayan, ammonium hidrofosfat
- 1,0 mq/ml stronsium saxlayan, stronsium xlorid

## Alovlı atom-absorbsion spektrometr Maqneziumun təyini üçün polukatod lampası

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 1. Tutumu 50,0 ml olan beş ölçü kolbasında standart maqnezium məhlulunun hesablanmış bərabər həcmi əlavə edilir ki, cizgiyə qədər durulaşdırdıqdan sonra hər bir ölçü kolbasında maqneziumun qatılığı 20 mkq/ml olsun.

2. Beş ölçü kolbasından dördünə diammonium fosfat məhlulunun ehtiva etdiyi həcmi əlavə edilir ki, cizgiyə qədər durulaşdırıldıqdan sonra fosfat ionlarının qatılığı uyğun olaraq 10, 20, 30 və 40 mkq/ml olsun.

3. Standart maqnezium məhlulu və diammonium fosfat əlavə etdikdən sonra hər beş kolba cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır.

4. Atom-absorbsion spektrometr qoşulur, cihazın uyğun parametrləri və maqneziumun təyini üçün polukatod lampası quraşdırılır.

5. Müqayisə nümunələri məhlulları onlarda olan fosfat ionlarının qatılığının artması ardıcılığı ilə alova daxil edilir və atom udmasının qiyməti qeyd olunur. Fotometrləşdirilmənin nəticələrinə əsasən  $A_{Mg} - c_{PO_4^{3-}}$  koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur. Qrafikə əsasən maqneziumun udma xəttinin qiymətinin daha kiçik olduğu fosfat ionlarının intervalı müəyyən olunur.

6. Analiz edilən məhlulda maqneziumun təyini üçün üç seriya müqayisə nümunələri hazırlanır: I – 10, 20, 30 və 40 mkq/ml maqnezium saxlayan müqayisə nümunəsi, II – 10, 20, 30 və 4 mkq/ml maqnezium və hər bir müqayisə nümunəsində 20 mkq/ml fosfat ionu saxlayan müqayisə nümunəsi III- 10, 20, 30, 40 mkq/ml maqnezium, 20 mkq/ml fosfat ionu və 20 mkq/ml stronsium saxlayan müqayisə nümunəsi.

7. Ölçü kolbasında alınan analiz olunan məhlul qeyri-məlum qatılıqda maqnezium və fosfat ionu saxlayır. Ona qatılığı 1 mkq/ml olan standart stronsium məhlulunun ehtiva etdiyi həcmi əlavə edilir ki, cizgiyə qədər durulaşdırıldıqdan sonra kolbada

stronsiumun miqdarı 20 mkq/ml olsun.

8. Ölçü kolbalarında müqayisə nümunələrinin üç seriya məhlulları və analiz olunan məhlul cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır, yaxşı qarışdırılır və cihazın, səpələyici sistemin eyni bir parametrlərində fotometrləşdirilir.

9. Hər bir müqayisə nümunələri seriyas: üçün  $A_{Mg} - c_{Mg}$  koordinatlarında dərəcəli qrafik qurulur. I və III seriya müqayisə məhlullarının dərəcəli qrafiklərinin üst-üstə düşməsi (yaxınlaşması) stronsiumun daxil edilməsi ilə fosfat ionlarının təsirinin aradan qaldırılmasını (və ya azaldılmasını) göstərir.

10. III seriya müqayisə nümunələrinin fotometrləşdirilməsinin nəticələrinə görə qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən analiz olunan məhlulda manqneziumun qatılığı təyin edilir. II seriya üçün dərəcəli qrafikə əsasən analiz olunan məhlulda maqneziumun təyin olumasının nisbi xətası hesablanır.

## İş 4

### Mis-sink əsaslı ərintidə qurğuşun və nikelin təyini

Atom-absorbsion analiz selektiv, ekspress və kifayət qədər dəqiq olduğundan mürəkkəb çoxkomponentli obyektlərin analizi üçün istifadə edilə bilər. Onlara mis əsaslı ərintilər aiddir. Bu ərintilər elementlərin böyük miqdarını saxlayır ( $n \cdot 10^{-5} \sim 40\%$ ). Kiçik qatılığın təyini zamanı kombinə olunmuş metodda bir və ya qrup elementlərinin ilkin qatılaşdırılması aparılır və sonra onların növbəti təyini aparılır.

Bu işdə ilkin qatılaşdırmadan istifadə edilmədən dörd komponentli mis ərintisində 0,5-2% qurğuşun və 13-18% nikelin atom-absorbsion təyini metodikası təqdim edilir.

#### *Reagentlər və cihazlar*

1,0 mq/ml qurğuşun saxlayan, standart qurğuşun nitrat məhlulu

1,0 mq/ml nikel saxlayan, standart nikel xlorid məhlulu

## Alovlı atom-absorbsion spektrometr Qurğuşun və nikelin təyini üçün polukatod lampaları

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Təyin olunan element (qurğuşun və ya nikel) saxlayan standart məhluldan 100, 200, 300 və 400 mkq/ml qurğuşun (və ya nikel) saxlayan miqdarla nisbətən nümunələri hazırlanır.

Bunun üçün tutumu 25,0 ml olan dörd ölçü kolbasına təyin olunan elementin standart məhlulunun hesablanmış həcmi əlavə edilir və cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. İki çəki götürülür: qurğuşunun təyini üçün 500 mq, nikelin təyini üçün 100 mq. Təyin olunan elementlərin götürülmüş miqdarı iki stəkana yerləşdirilir, hər bir stəkana 5-7 ml nitrat turşusu (1:3) əlavə edilir, saat şüşəsi ilə örtülür. Nümunə həll olduqdan sonra stəkana ~10 ml distillə suyu əlavə edilir və məhlullar tutumu 25,0 ml olan ölçü kolbalarına keçirilir, stəkanlar az miqdar distillə suyu ilə yuyulur və onlar uyğun ölçü kolbalarına keçirilir. Kolbalar cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır və yaxşı qarışdırılır.

Cihaz qoşulur, qurğuşunun (və ya nikelin) təyini üçün polukatod lampası və lazımı parametrlər: lampanın qidalandıran cərəyan, fototənzimləyicinin gərginliyi, fotocərəyanın zəifləmə əmsalı, təyin olunan elementin dalğa uzunluğu xətti müəyyənləşdirilir.

Səpələyici və odluq distillə suyu ilə yuyulduqdan sonra analiz olunan məhlul alova daxil edilir və atomun udması ölçülür. Analiz olunan məhlulu alova daxil edən zaman optiki sıxlığın ən azı 10 göstərişini qeyd etmək lazımdır. İki paralel analiz olunan məhlulda qurğuşunun (və ya nikelin) qatılığı (mkq/ml) dərəcəli qrafikə əsasən təyin edilir. Nəticələr statistik işlənilir. Təyin olunan elementin qatılığının tapılmış qiyməti inam intervalı göstərilməklə verilir. Qurğuşunun (və ya nikelin) tapılmış qatılığına (mkq/ml) əsasən analiz olunan eritidə onun miqdarı (%) tapılır.

## 7.4. UB VƏ GÖRÜNƏN OBLASTDA ABSORBSİON MOLEKULYAR SPEKTROSKOPIYA (FOTOMETRİK ANALİZ METODLARI)

UB və görünən oblastda absorbsion molekulyar spektroskopiyada molekulun elektron sisteminin həyəcanlanması ilə əlaqədar, 100-750 nm dalğa uzunluğu intervalında siqnallar tədqiq edilir. Göstərilən siqnalların qeyd olunması üçün istifadə edilən absorbsion cihazların tipindən asılı olaraq, fotometrik və spektrofotometrik metodlar fərqləndirilir. Onların müqayisəli xarakteristikası cədvəl 7.10-da verilmişdir. Hər iki metod fotometrik analiz metodunda bir qrupda birləşdirilir.

Cədvəl 7.10. Fotometrik analiz metodları

Cihazın tipi	Spektrin işıq oblasti, nm	Monoxromatlaşdırma üsulu	Qeyd edilən siqnallar
Fotometr (fotokolorimetri)	Görünən 400-750	Işıq filtri	Işıq filtrinın buraxdığı zolağa uyğun gələn dalğa uzunluğu diapazonundakı optiki sıxlıq (A) və buraxma (T)
Spektrofotometr	UB və görünən 100-750	Monoxromator və ya polixromator	Qeyd olunmuş dalğa uzunluğunda optiki sıxlıq (A) və buraxma (T). $A=f(\lambda)$ , $A=f(\nu)$ və ya $T=f(\lambda)$ , $T=f(\nu)$ ayrılma formasında elektron udma spektri

### 7.4.1. ELEKTROMAQNİT ŞÜALARININ UDULMA QANUNLARI

Monoxromatik şüa seli işıq udan maddə məhlulu təbəqəsindən keçdikdə onun gücü azalır:

$$\lg \Phi_c / \Phi = A = -\lg T = kc \quad (7.21)$$

burada,  $\Phi_0$  və  $\Phi$  – uyğun olaraq məhlul təbəqəsinə düşən və ondan çıxan monoxromatik işıq selinin gücü; A – optiki sıxlıq;



T–buraxma; k–maddənin udma əmsalı;  $l$ –təbəqənin qalınlığı; c– udan maddənin məhlulda qatılığıdır.

$k$  əmsalı maddənin, həlledicinin təbiətindən və şüanın dalğa uzunluğundan asılıdır və vahidi  $l$  və c-nin vahidlərinin tərs qiymətinə bərabərdir. Seçilmiş dalğa uzunluğunda maddənin qatılığını, udma təbəqəsinin qalınlığını və optiki sıxlığın və ya buraxmanın qiymətini bilməklə  $k$ -nın qiymətini (7.21) formuluna görə hesablamaq olar.

$l=1$  sm olduqda udma əmsalının mütləq qiyməti maddənin təyinat həssaslığını xarakterizə edir

$$S = (dA/dc)_{l=1,sm} = k \quad (7.22)$$

(7.21) formulur a əsasən hesablandıqda udma əmsalının qiyməti həmişə həqiqi olur. Bununla əlaqədar aşağıdakı şərtlərə riayət etmək lazımdır.

- udulan şüa ciddi monoxromatik olmalıdır;
- məhluldan keçən işıq dəstəsi düz və paralel olmalıdır;
- işıq udan maddə məhlulu işığı əks etdirməyən homogen izotrop sistem kimi olmalıdır;
- verilmiş dalğa uzunluğunda ancaq bir tip maddə hissəcikləri işıq udmalıdır, həlledici isə şəffaf olmalıdır;
- işıq udan hissəciklər bərabər şəkildə işıq şüaları udmalıdır;
- məhlulda işıq udan hissəciklərin qatılığını dəyişən əlavə kimyəvi reaksiyalar getməməlidir;
- işıq udan hissəciklər öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olmamalıdır;
- işıq udan maddəyə nə həlledici, nə də məhlulun ion qüvvəsi təsir etməməlidir;
- işıq udan hissəciklərin məhlulda qatılığı dəqiq məlum olmalıdır.

Təcrübədə belə şərtlər həmişə icra edilmir. Buna görə də orta qiymət  $\bar{k}$  hesablanır.

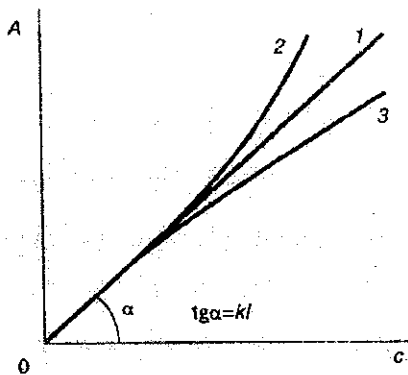
Əgər məhlulda maddənin qatılığı  $\text{mol}\cdot l^{-1}$ , işıq udan təbəqənin qalınlığı sm ilə ifadə olunarsa, udma əmsalı  $\epsilon$  ilə işarə olunur və molyar udma əmsalı adlanır. Onun vahidi

$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir,  $l=1\text{sm}$  olduqda qatılığı  $1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$  olan məhlulun optiki sıxlığına bərabərdir. İcazə verilən elektron keçidinə uyğun gələn zolaq üçün  $\varepsilon=10^3-10^5$  qəbul edilir.

Qeyri-məlum molyar kütləli maddə məhlulunun qatılığı adətən kütlə payı ilə ifadə olunur. Əgər kütlə payı faizlə təbəqənin qalınlığı  $sm$  ilə ölçülsə, onda bu zaman udma əmsalı  $E_{ism}^{1\%}$  ilə işarə olunur və xüsusi udma əmsalı adlanır. Axırını  $l=1\text{sm}$  olduqda 1%-li məhlulun optiki sıxlığına bərabərdir.

Dəyişən qatılıqlı məhlullar seriyası üçün  $l=\text{const}$  olduqda  $A=f(c)$  asılılığı xəttidir. Onun icra edilməsinin kriteriyası  $k$ -nın sabitliyidir.  $k$ -nın qeyri-sabitliyi işıq udmanın əsas qanununun icra edilməməsi zamanı baş verir. Bu zaman  $A=f(c)$  asılılığı əyilir (şəkl.7.14).

İşıq udmanın əsas qanundan kənar çıxmanın səbəblərini instrumental və kimyəvi səbəblərə ayırmaq olar. Instrumental səbəblər onunla əlaqədardır ki, ölçmə zamanı monoxromatik

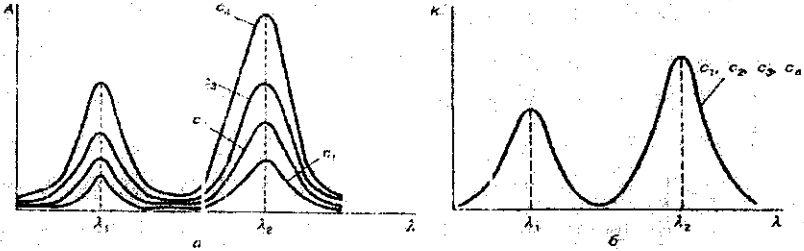


Şəkil 7.14. İşıq udmanın əsas qanununa təbəçilik ödəndikdə (1), ondan müsbət (2) və mənfi (3) kənar çıxmalar olduqda  $A-c$  asılılığı ( $l=\text{const}$ )

dalğa uzunluğu  $\lambda$  deyil, bir neçə dalğa uzunluğunun intervalı  $\Delta\lambda$  ölçülür. Qeyri-monoxromatik şüalarla işlədikdə işıq udmanın əsas qanunundan mənfi kənar çıxmalar baş verir. Instrumental səbəblər daha çox fotometriya ilə işlədikdə meydana çıxır. Kimyəvi səbəblər məhlulda gedən protoliz reaksiyası hesabına maddənin işıq udan hissəciklərinin sayının də-

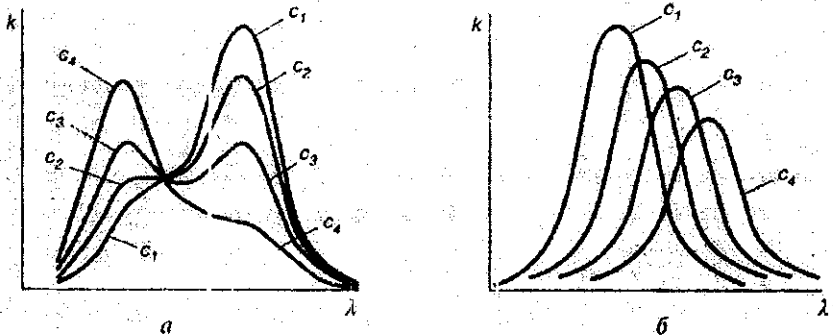
yişməsi, oksidləşmə-reduksiya və çöküntü əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Kimyəvi səbəbdən kənar çıxma müsbət və mənfi ola bilər.

Geniş dalğa uzunluğu intervalında işıq udmanın əsas qanunu ödənilməyi halda  $A-\lambda$  ( $A-\nu$ ) koordinatlarında maddənin işıq udan təbəqəsinin qalınlığından və ya maddənin məhlulda qatılığından asılı olmayaraq udma spektri eyni formada olur və udma zolağının maksimumları ilə xarakterizə olunurlar.  $c$  və  $l$  kəmiyyətlərinin müxtəlif qiymətlərinə uyğun gələn  $A-f(\lambda)$  və ya  $A-f(\nu)$  əyriləri bir əyriyə  $k=f(\lambda)$  və ya  $k=f(\nu)$  uyğun gələcəkdir (şək.7.15). Işıq udmanın əsas qanunu ödənmədiyi



Şəkil 7.15.  $A-\lambda$  (a) və  $k-\lambda$  (b) koordinatlarında işıq udmanın əsas qanununa tabe olan müxtəlif qatılıqlı məhlulların işıq udma spektrləri;  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$

halda müxtəlif qatılıqlı maddə məhlulları üçün  $k=f(\lambda)$  və ya  $k=f(\nu)$  əyriləri üst-üstə düşmür (şək.7.16).



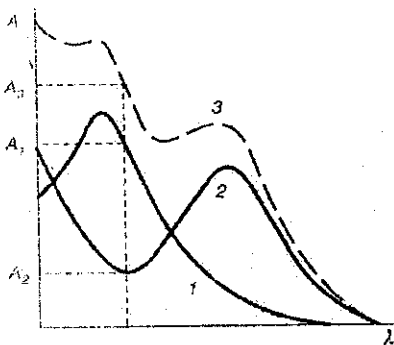
Şəkil 7.16.  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$  işıq udmanın əsas qanununa tabe olmayan məhlullar üçün  $k=f(\lambda)$  əyrisi.  
a – qatılıqda r əsli olaraq udma zolağının intensivliyinin dəyişməsi;  
b – qatılıqda r əsli olaraq udma zolağının intensivliyinin və vəziyyətinin dəyişməsi.

İşıq udmanın əsas qanununa mühüm əlavə optiki sıxlıqların additivliyi qanunudur. Qarışıqdakı maddələrin ümumi optiki sıxlığı ayrı-ayrı maddənin optiki sıxlıqlarının cəminə bərabərdir.

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i k_i c_i \quad (7.23)$$

burada,  $A$ -maddə qarışığının optiki sıxlığı;  $A_i = k_i l c_i$  –  $i$ -ci maddənin parsial optiki sıxlığı;  $k_i$  və  $c_i$  –  $i$ -ci maddənin udma əmsali və qatılığıdır.

Şəkil 7.17-də iki maddənin individual udma spektri və onların qarışığının udma spektri verilmişdir. İstənilən dalğa uzunluğunda qarışıqın udma spektri əyrisində hər bir nöqtə birinci və ikinci maddənin optiki sıxlıqlarının cəmini təyin edir.



Şəkil 7.17. İki maddə məhlullarının optiki sıxlıqlarının additivliyi  $A_3 = A_1 + A_2$

#### 7.4.2. FOTOMETRİK METODLA MADDƏLƏRİN TƏYİNİ ŞƏRAİTİNİN OPTİMALLAŞDIRILMASI ÜSULLARI

İntensiv udma zolağına ( $\epsilon \geq 10^3$ ) malik maddə, onun öz udmasına görə təyin edilir. Zəif intensiv udma zolağına malik, həmçinin UB və görünən spektr oblastlarında işıq udmaya malik olmayan maddələrin təyini zamanı işıq uda bilən birləşmənin əmələ gəlməsi və ya dağılması ilə müşayiət olunan kimyəvi reaksiyalardan istifadə edilir. Bunlar fotometrik reaksiyalar adlanır. Qeyri-üzvi maddələrin təyini zamanı qeyri-üzvi, xüsusən də üzvi reagentlərdən istifadə olunur. Üzvi mad-

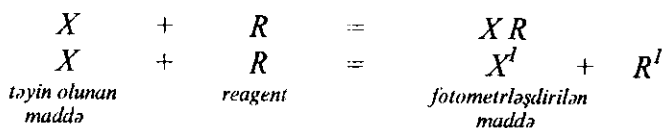
dələrlə təyinat zamanı adətən intensiv rəngli birləşmələrin (azobirləşmələr, polimetin və xinonimin boyaları və s.) sintezi reaksiyaları həyata keçirilir.

Analitik kimyada tətbiq olunan istənilən reaksiya tez, miqdarı və seçici getməlidir. Bundan başqa fotometrik reaksiya nəticəsində əmələ gələn və ya parçalanan maddənin işıq udması işıq udmanın əsas qanununa tabe olmalıdır və vaxtdan asılı olaraq sabit qalmalıdır.

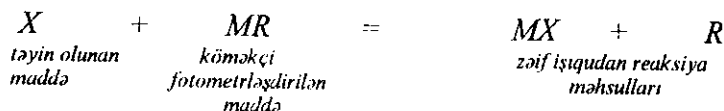
Anatilik ədəbiyyatlarda üzvi və qeyri-üzvi maddələrin təyini üçün çoxlu fotometrik reaksiyalar verilmişdir. Fotometrik reaksiyaları seçən zaman təyinatın həssaslığına və seçiciliyinə xüsusi diqqət etmək lazımdır. Həmçinin işıq udmanın əsas qanunun təyin olunan maddənin geniş qatılıq intervalında icra edilməsi vacibdir.

Maddələrin absorpsion molekulyar spektroskopiya metodu ilə təyini üsullarını birbaşa və dolayı üsullara bölmək qəbul edilmişdir.

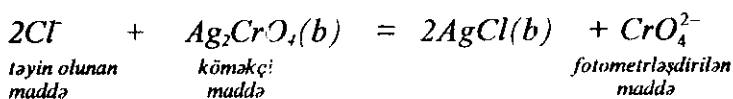
Birbaşa üsulda maddə bilavasitə onun işıq udmasının qiymətinə görə, ya da uyğun fotometrik reaksiyanın köməyi ilə bu maddə işıq udan maddəyə keçirilir, sonra isə onun işıq udmasının intensivliyi ölçülür (yəni, fotometrləşdirilir).



Dolayı üsulla təyinat zamanı və ya təyin olunan maddə ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda parçalanan (bu zaman təyin olunan maddənin miqdarı əlavə birləşmənin işıq udmasının azalmasına əsasən tapılır),



ya da yeni işıq udan maddəni əmələ gətirən əlavə maddənin işıq udması ölçülür:



Fotometrik təyinatın istənilən üsulunun sxemi özündə bir neçə mərhələni birləşdirir:

-analiz olunan nümunənin məhlulə keçirilməsi və lazım olduqda kənar komponentlərdən ayrılması;

-fotometrik reaksiyanın həyata keçirilməsi;

-fotometrik reaksiyanın həyata keçirilməsi nəticəsində alınmış məhlulun işıq udmasının ölçülməsi (əgər fotometrik reaksiya aparılmayıbsa, analiz olunan nümunənin məhlulu);

-analiz olunan nümunədə təyin olunan maddənin miqdarının hesablanması və onun metroloji qiymətləndirilməsi.

Fotometrik reaksiyalar təyin olunan maddənin tamamilə çevrilməsini təmin edən şəraitdə aparılmalıdır. Onlardan mühümləri: məhlulun pH-ı, reagentin qatılığı, reaksiya müddəti, temperaturdur.

Fotometrləşdirilən məhlullar təyin olunan qatılığın bütün diapazonunda həqiqi olmalıdır. Əgər bu şərait icra edilməzsə, ya daha kiçik qatılığa keçirlər, ya da bərk fazanın əmələ gəlməsinə mane olan qoruyucu kolloidlərdən istifadə edirlər. Az həll olan fotometrləşdirilən maddələri su ilə qarışmayan üzvi həlledicilərlə ekstraksiya etmək olar. Fotometrləşdirilən maddənin ekstraksiyasına və ekstraktın işıq udmasının ölçülməsinə əsaslanan metoda ekstraksiyalı-fotometrik metod deyilir. Bundan mürəkkəb obyektlərin analizində geniş istifadə olunur. Bununla bərabər ekstraksiyanın tətbiq olunması üzvi fazada təyin olunan maddənin az miqdarını qatılaşdırmağa imkanı verir.

UB və görünən oblastda absorpsion molekulyar analiz fotometrik və ya spektrofotometrik metodla yerinə yetirilə bilər. Maksimal həssaslığa və dəqiqliyə nail olmaq üçün işıq udma optimal dalğa uzunluğunda (tezlik), fotometrik metodda seçilən işıq filtri ilə və spektrofotometrik metodda isə optimal dalğa uzunluğunda (tezlik) aparılır. Spektrofotometrik metodda fotometrik metodla müqayisədə təyinatın həssaslığı

və dəqiqliyi yüksəkdir.

Tədqiq olunan məhlulun udması, adətən udması şərti olaraq sıfır bərabər qəbul olunan nisbi məhlulla ölçülür. Belə ölçmə metodu mütləq adlanır.

Fotometrik ölçmə zamanı qatılığın təyininin nisbi səhfi bu formulla ifadə olunur:

$$\Delta c/c = (\Delta A/A) + (\Delta k/k) + (\Delta l/l) \quad (7.24)$$

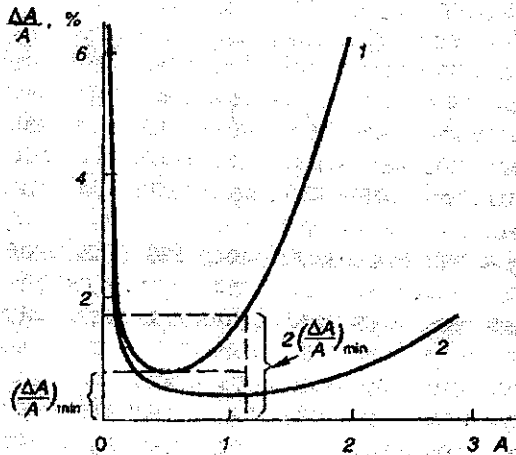
burada,  $\Delta c$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta k$ ,  $\Delta l$  – uyğun olaraq qatılıq, optiki sıxlıq, udulma əmsali, udan təbəqənin qalınlığının mütləq səhvidir.

Qatılığın təyində ümumi səhv optiki sıxlığın ölçülməsinin səhvidir.

$$\Delta A/A = 0,434 \Delta T / (TA) = 0,434 \Delta T / (10^{-4} A) \quad (7.25)$$

burada,  $\Delta T$ -buraxmanın mütləq səhvidir.

Fotometrik cihazların çoxu əqrəb tiplidir, az ölçülü şkalaya malikdir, buraxmanın bütün şkalasında  $\Delta T$  kəmiyyəti sabitdir və buraxmanın bütün şkalasında  $\Delta T = \pm 0,003$  qiymətinə çatır. Bu zaman  $\Delta A/A$ -nın  $A$ -dan asılılığı özünü  $A_{opt} = 0,434$  və ya  $T_{opt} = 36,8\%$  (şək.7.18) minimumuna malik əyri kimi göstərir.



Şəkil 7.18.  $\Delta A/A$ -nın  $A$ -dan asılılığı:

- 1)  $\Delta T = \pm 0,003$  (Şmidt əyrisi);
- 2)  $\Delta T = \pm 0,003\sqrt{T^2 + T}$

Yüksək keyfiyyətli spektrofotometrlərdə buraxma şkalasının müxtəlif hissələrində  $\Delta T$  kəmiyyəti eyni deyildir və həmişə  $\Delta T = \pm 0,003\sqrt{T^2 + T}$  formuluna cavab verir. Bu zaman  $\Delta A/A = f(A)$  asılılıq əyrisi  $A_{opt} = 1,00$ -də ( $T_{opt} = 10,0\%$ ) minimum olur,  $\Delta A/A$ -nın nisbi səhvi 1,76%-dən yuxarı olmayan optiki sıxlığın intervalı isə optiki sıxlığın böyük qiyməti tərəfə genişlənir  $A \sim 3,0$ -ə kimi (şək.7.18).

Bir çox fotometrik cihazlarda optiki sıxlığın optimal diapazonu 0,12-dən 1,2-yə kimi dəyişir.

Analiz olunan məhlulda maddənin qatılığı, məlum qatılıqlı təyin olunan maddə saxlayan məhlulun udmasına əsasən müqayisə edilməklə müəyyənləşdirilir. Fotometrik ölçmələrin nəticələrinə əsasən analiz olunan məhlulda maddənin qatılığını hesablamaq üçün dərəcəli qrafik, əlavə etmə metodu və əmsal metodundan istifadə edilir.

### 7.4.3. DİFERENSİAL FOTOMETRİK METODLAR

Maddələrin qatılığının təyində fotometrik metoddan istifadə etdikdə səhv 0,2-0,5% olur. Molekulyar absorpsion analizin dəqiqliyini artırmaq və təyin olunan qatılığın diapazonunu genişləndirmək məqsədilə differensial metodlardan istifadə edilir.

Molekulyar absorpsion analizdə yüksək qatılıqlı maddələri təyin etmək üçün dəqiqliyi klassik analiz metodlarına yaxın olan buraxma nisbəti metodu geniş yayılmışdır. Bu metodda müqayisə məhlulu kimi məlum qatılıqlı  $c_0$  maddə məhlulundan istifadə edilir.  $c_x$  ( $c_x > c_0$ ) qatılıqlı analiz olunan məhlulun nisbi optiki sıxlığı bərabərdir:

$$A_{nis} = A_x - A_0 = kl(c_x - c_0) \quad (7.26)$$

burada,  $A_x$  və  $A_0$  – analiz olunan və müqayisə məhlullarının optiki sıxlığıdır.



Nisbi optiki sıxlığa əsasən analiz olunan məhlulda maddənin qatılığı bu tənliklə hesablanır:

$$c_x = c_0 + FA_{ms} \quad (7.27)$$

burada, F-hesablama faktorudur.

Hesablama faktorunun qiymətini tapmaq üçün təyin olunan maddənin məlum qatılıqlı məhlulları seriyası hazırlanır. Minimal qatılıqlı məhlula nisbətən hər bir məhlulun optiki sıxlığı ölçülür. Sonra bütün məhlulların optiki sıxlığı ölçülür. Aşağıdakı düstura əsasən hər bir ölçmə üçün faktorun qiyməti hesablanır və onun orta qiyməti tapılır

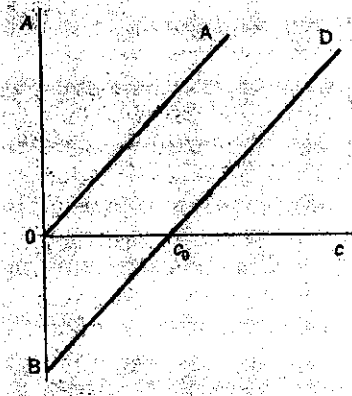
$$F_{j,i} = (c_j - c_i) / (A_j - A_i) \quad (7.28)$$

(burada,  $j$  və  $i$  indeksləri uyğun olaraq ölçülən və müqayisə məhlullarına aiddir).

Buraxma nisbəti metodu ilə analiz olunan məhlulda maddənin qatılığını təyin etdikdə dərəcəli qrafikdən istifadə etmək olar. Bu qrafiki qurmaq üçün az qatılıqlı məhluldan müqayisə məhlulu kimi istifadə etməklə standart məhlullar seriyasının nisbi optiki sıxlığı ölçülür. Bu məhlula nisbətən analiz olunan məhlulun optiki sıxlığı ölçülür və dərəcəli qrafikdə interpolyasiyaya əsasən maddənin qatılığı  $c_x$  tapılır.

Buraxma nisbəti metodu diferensial absorpsion spektroskopiyanın tərkib hissəsidir. Axırınıcı metod maddənin qatılığı  $c_x$ , müqayisə məhlulunun qatılığı  $c_0$  olan analiz olunan məhlulun fotometrləşdirilməsinə əsaslanmışdır. Burada iki hal ola bilər. Birinci halda ( $c_x > c_0$ ) nisbi optiki sıxlığın ölçülən qiyməti müsbət, ikinci halda isə ( $c_x < c_0$ ) mənfidir. Müasir mikroprosesorlu fotometrik cihazlarla optiki sıxlığın həm müsbət, həm də mənfəi qiymətini ölçmək olar. Əgər fotometrik cihazda mənfəi nisbi optiki sıxlığı ölçmək mümkün deyilsə, onda analiz olunan məhlulun optiki sıxlığı ölçülür və ölçülən kəmiyyətə «mənfəi» işarəsi yazılır. Analiz olunan məhlulda maddənin qatılığını (7.27) formuluna görə hesablamaqla, ya da dərəcəli qrafikə əsasən tapmaq olar. Dərəcəli qrafik quran zaman standart

məhlullar seriyasının optiki sıxlığı ölçülür. Şəkil 7.19-da molekulyar absorpsion spektroskopiyanın müxtəlif metodlarının dərəcəli qrafiki verilmişdir.



Şəkil 7.19. Molekulyar absorpsion spektroskopiyaya metodlarının dərəcəli qrafiki.  
 OA – mütəlak metod;  $c_0D$  – buraxma nisbəti metodu;  
 BD – tam differensial spektroskopiyaya metodu.

Differensial ölçmədə fotometrik təyinatın dəqiqliyinin artmasını aşağıdakı kimi izah etmək olar.  $c_0 > 0$  qatılıqlı müqayisə məhluluna görə  $T = 100\%$ -də spektrofotometrin şkalası qurulan zaman monoxromatorun çıxış seli o vaxta kimi açılır ki, bu məhluldan keçən işıq selinin intensivliyi mütləq absorpsion ölçmədə həlledicidən keçən işıq selinin intensivliyi ilə müqayisə edilməsin. Nəticədə işıq sellərinin intensivliyi artır: ölçülən məhlulda düşən və ondan çıxan. Bu işıq sellərinin güclərinin nisbəti sabit qalır, ancaq onların fərqi böyüyür. Uyğun olaraq bu fərqlə ölçmənin dəqiqliyi və nəticədə absorpsion analiz

metodunun dəqiqliyi artır.

Differensial fotometrik təyinatın icrası zamanı müqayisə məhlulunun seçilməsi mühüm məsələdir. Differensial metodla optiki sıxlığın ölçülməsində nisbi səhv bu formulda hesablanır.

$$\Delta A/A = 0,434 \Delta T / (k l c_0 + A_{nis}) 10^{-A_{nis}} \quad (7.29)$$

(7.29) formulundan görünür ki, nisbi səhv  $k l c_0$  hasilinin (müqayisə məhlulunun şərti optiki sıxlığı) artması və  $A_{nis}$ -nin azalması ilə azalır. Müqayisə məhlulunun qatılığını sonsuz artırmaq olmaz, belə ki,  $c_0$  artması ilə  $k l c_0$  kəmiyyəti əvvəlcə böyüyür, maksimal qiymətinə çatır, sonra  $k$ -nin azalması he-

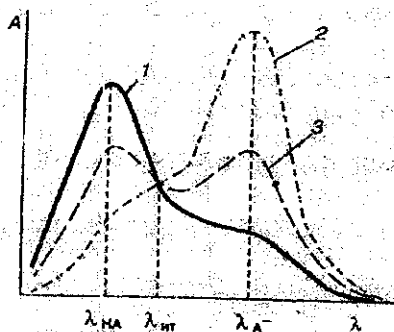
sabına azalmağa başlayır. Buna görə də differensial ölçmələrdə maddələrin qatılığının təyində maksimal dəqiqliyə çatmaq üçün  $k_{lc}$  kəmiyyəti maksimal olan müqayisə məhlullarından istifadə etmək lazımdır.

#### 7.4.4. TURŞU-ƏSAS TARAZLIĞININ TƏDQIQI

Absorbsion molekulyar spektroskopiya məhlulda kimyəvi tarazlığı öyrənmək üçün effektiv metoddur. Bu metodla tarazlıq sabitinin təyini üç qanundan istifadəyə əsaslanır: kütlələrin təsiri qanunu, işıqudmanın əsas qanunu və optiki sıxlıqların additivliyi qanunu. Məhlulda tarazlıq sabitinin təyini üçün absorbsion molekulyar spektroskopiyadan istifadəyə misal olaraq protolitik tarazlıq sabitinin təyini göstərmək olar.

Qeyd edək ki,  $HA$  turşusunun molekulyar və ionlaşmış formalarının udma zolaqları müxtəlif spektr oblastlarında yerləşir (şək.7.20). Kütlələrin təsiri qanununa əsasən məhlulun pH-nın yüksəlməsi zamanı turşunun molekulyar formasının qatılığı azalır, ionlaşmış formanın qatılığı artır. Bu səbəbdən  $\lambda_{HA}$  dalğa uzunluğunda turşu məhlulunun optiki sıxlığı azalır və minimuma çatır,  $\lambda_A$  dalğa uzunluğunda isə artır və turşunun tam ionlaşması anında maksimuma çatır.

Müxtəlif nisbətlə molekulyar və ionlaşmış formalara malik turşunun ekvimolyar məhlullarının udma spektri izo-



Şəkil 7.20.  $HA$  turşusunun ekvimolyar məhlullarının udma spektri.

- 1- molekulyar forma,  $HA$ ;
- 2- ionlaşmış forma  $A^-$ ;
- 3- molekulyar və ionlaşmış formaların qarışığı.

bestik adlanan nöqtədə  $\lambda_{in}$  kəşifir. Axırınıcı o vaxt müşahidə olunur ki, məhlulun temperaturu və ion qüvvəsi sabit qalsın. İzobestik nöqtədə molekulyar və ionlaşmış formaların udma əmsalları bərabərdir. İstənilən dalğa uzunluğunda molekulyar və ionlaşmış forma saxlayan turşu məhlulunun udması aşağıdakı ifadə ilə verilir.

$$A = k_{HA}lc\alpha_{HA} + k_Alc\alpha_A \quad (7.30)$$

burada,  $A$ —turşu məhlulunun optiki sıxlığı;  $k_{HA}$  və  $k_A$ —molekulyar və ionlaşmış formaların udma əmsalları;  $\alpha_{HA}$  və  $\alpha_A$ —onların molyar payı;  $c$ —məhlulda turşunun ümumi (analitik) qatılığıdır.

Sadəlik üçün (7.30)-(7.35) formullarında turşunun ionlaşmış formasının yükü nəzərə alınmır.

$$\alpha_{HA} = [H^+] / ([H^+] + K_a), \quad \alpha_A = K_a / ([H^+] + K_a), \quad (7.31)$$

(burada,  $K_a$  — turşunun dissosiasiya sabitidir).

$$k_{HA}lc = A_{HA}, \quad k_Alc = A_A \quad (7.32)$$

olduğundan alırıq,

$$A = \{A_{HA} [H^+] / ([H^+] + K_a)\} + \{A_A K_a / ([H^+] + K_a)\} \quad (7.33)$$

$K_a$ -ya əsasən (7.33) tənliyini həll etsək, onda alırıq:

$$K_a = \{(A - A_{HA}) / (A_A - A)\} [H^+] = \{(A - A_{HA}) / (A_A - A)\} 10^{-pH} \quad (7.34)$$

(7.34) tənliyi  $K_a$ -nın hesablanması üçün əsas tənlikdir.

$K_a$  kəmiyyətini təyin etmək üçün pH-ın qiyməti müxtəlif olan ekvimolyar turşu məhlulları seriyası hazırlanır, bu zaman uyğun buferlərdən istifadə etməklə  $pK_a - 2 \leq pH \leq pK_a + 2$  intervalına nəzarət edilir. Hazırlanmış məhlulların pH-nın qiyməti şüşə elektrodlu ionometrə ölçülür. Bu məhlulların udma spektrləri eyni qalınlıqlı küvetlərdə qeyd edilir. Alınmış spektrə əsaslanaraq dalğa uzunluğu seçilir, hansı ki, molekulyar və ionlaşmış formaların udmasının fərqi maksimumdur. Seçilmiş dalğa uzunluğunda  $A_{HA}$  ( $pH \leq pK_a - 2$  məhlulları üçün) və  $A_A$

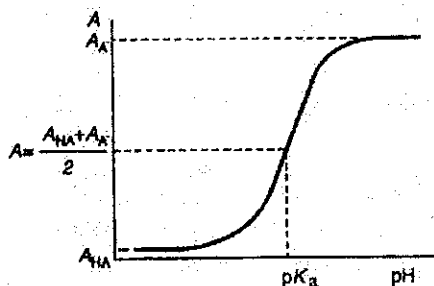
( $pH \geq pK_a + 2$  məhlullar üçün) təyin edilir. Bu dalğa uzunluğunda pH-in  $pH = pK_a - 2$ -dən  $pH = pK_a + 2$ -yə kimi aralıqda olan məhlulu üçün optiki sıxlığı  $A_i$  təyin edilir. pH-in və optiki sıxlıqların  $A_{HA}$ ,  $A_A$ ,  $A_i$  qiymətləri (7.34) formulunda yerinə yazılır.

Turşunun dissosiasiya sabitini, verilmiş dalğa uzunluğunda məhlulun optiki sıxlığının pH-dan asılılığını öyrənməklə qrafiki metodla təyin etmək olar. (7.34) tənliyindən alırıq:

$$A = (A_{HA} 10^{-pH} + A_A 10^{-pK_a}) / (10^{-pH} + 10^{-pK_a}) \quad (7.35)$$

$A=f(pH)$  funksiyası monotondur, kəsilməzdir və əyilmə nöqtəsində  $A=(A_{HA}+A_A)/2$  və iki asimtota  $A=A_{HA}$  və  $A=A_A$  (şək. 7.21) malikdir.  $pH \leq pK_a - 2$  olan məhlullarda turşunun udma spektri molekulyar formaya,  $pH \geq pK_a + 2$  olan məhlulda isə ionlaşmış formaya yğun gəlir. Əyilmə nöqtəsində (7.34) və (7.35) ifadələrinə uyğun olaraq,  $[HA]=[A]$  və  $pH=pK_a$  olur.

$A=f(pH)$  əyrisinin əyilmə nöqtəsindən absis oxuna endirilmiş perpendikulyar  $pK_a$ -nin qiymətini təyin etməyə imkan verir (şək. 7.21).



Şəkil 7.21. İonlaşmış formanın maksimum udma zolağına uyğun gələn dalğa uzunluğunda HA turşusu məhlulunun optiki sıxlığının pH-dan asılılığı.

pH-metrik və spektrofotometrik ölçmələrin nəticələrinə əsasən tapılmış turşunun dissosiasiya sabiti, qarışıq sabitdir və belə təyin edilir:

$$K_a = (a_{H^+})[A^-] / [HA] \quad (7.36)$$

burada,  $a_{H^+}$  - hidrogen ionlarının aktivliyidir.

Termodinamik dissosiasiya sabiti  $K_a^0$  bu formoldan hesablanır:

$$pK_a^0 = pK_a - \lg f_{A^-} \quad (7.37)$$

burada,  $f_{A^-}$  -turşunun ionlaşmış formasının aktivlik əmsalidir.

Əksər hallarda dissosiasiya sabitinin təyini ion qüvvəsi  $I \leq 0,1$  olan bufer məhlullarda aparılır. Onda, Debay-Hükkel nəzəriyyəsinə uyğun olaraq (7.37) tənliyi belə şəkil alır:

$$pK_a^0 = pK_a + \frac{0,505\sqrt{I}}{1+1,6\sqrt{I}} \quad (7.38)$$

Qeyd etmək lazımdır ki, izobestik nöqtə dalğa uzunluğunda  $\lambda_{in}$  işıqudmanın ölçülməsi məhlulda turşunun ümumi miqdarını təyin etməyə imkan verir. Həqiqətən bu dalğa uzunluğunda  $k_{HA} = k_A = k$  olur və (7.30) tənliyi bu şəkllə düşür:

$$A = klc \quad (7.39)$$

## 7.4.5. İKİKOMPONENTLİ QARIŞIQLARIN ANALİZİ

Absorbsion molekulyar spektroskopiyaya metodu eyni vaxtda bir neçə maddə qarışığını onları ilkin ayırmadan təyininə imkan verir. Çoxkomponentli qarışıqların klassik analizi xətti tənliklər sisteminin həllinə əsaslanır, tənliklərin sayı isə təyin olunan komponentlərin sayına bərabər və ya böyük ola bilər.

Əgər məhlulda iki maddənin qarışığı varsa, onda iki dalğa uzunluğunda belə məhlulun optiki sıxlığı iki Firordt tənliyi ilə ifadə olunur:

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= k_1^{\lambda_1} c_1 l + k_2^{\lambda_1} c_2 l \\ A^{\lambda_2} &= k_1^{\lambda_2} c_1 l + k_2^{\lambda_2} c_2 l \end{aligned} \quad (7.40)$$

burada,  $k_1^{\lambda_1}, k_1^{\lambda_2}, k_2^{\lambda_1}, k_2^{\lambda_2}$  - $\lambda_1$  və  $\lambda_2$  dalğa uzunluqlarında birinci və ikinci komponentin udma əmsallarıdır.

İki dalğa uzunluğunda optiki sıxlıqların qiymətini ölçməklə və əvvəlcədən bu dalğa uzunluğunda udma əmsalının qiymətini təyin etməklə (7.40) tənliklər sistemi həll edilir və qarışıqda komponentlərin qatılığı tapılır:

$$c_1 = \frac{A^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - A^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1})l} = \frac{(A^{\lambda_1}/k_2^{\lambda_1}) - (A^{\lambda_2}/k_2^{\lambda_2})}{[(k_1^{\lambda_1}/k_2^{\lambda_1}) - (k_1^{\lambda_2}/k_2^{\lambda_2})]l}, \quad (7.41)$$

$$c_2 = \frac{A^{\lambda_2} k_1^{\lambda_1} - A^{\lambda_1} k_1^{\lambda_2}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1})l} = \frac{(A^{\lambda_2}/k_1^{\lambda_2}) - (A^{\lambda_1}/k_1^{\lambda_1})}{[(k_2^{\lambda_2}/k_1^{\lambda_2}) - (k_2^{\lambda_1}/k_1^{\lambda_1})]l}, \quad (7.42)$$

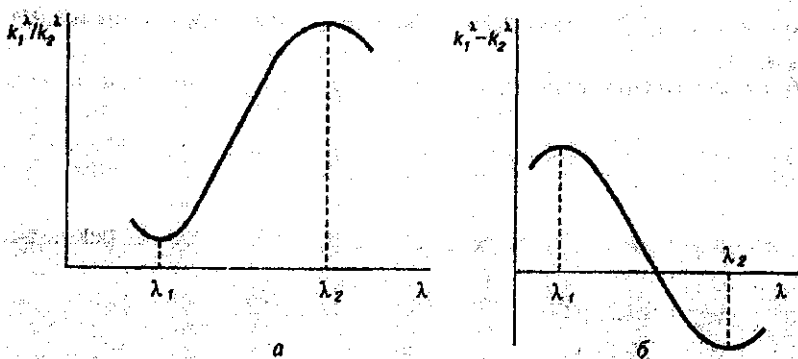
və ya

$$(k_2^{\lambda_2}/k_1^{\lambda_2}) - (k_2^{\lambda_1}/k_1^{\lambda_1}) \quad (7.43)$$

bu fərqlər qədər böyük olarsa,  $c_1$  və  $c_2$  qatılıqlarının təyini dəqiqliyi bir o qədər yüksək olar

$$(k_2^{\lambda_2}/k_1^{\lambda_2}) - (k_2^{\lambda_1}/k_1^{\lambda_1}) \quad (7.43)$$

Qarışıqın təmiz komponentlərinin məlum udma spektrlərinə əsasən, bu nisbətə uyğun gələn dalğa uzunluğunu tapmaq üçün  $k_1^{\lambda}/k_2^{\lambda} = f(\lambda)$  əyrisi qurulur. Bu əyrinin maksimum və minimum dalğa uzunluğunda ən böyük fərqi



Şəkil 7.22. Firordt metoduna görə ikikomponentli qarışıqın analizi üçün dalğa uzunluğunun seçilməsi

işçi interval kimi istifadə etmək olar (şək.7.22, a).  $k_1^\lambda/k_2^\lambda = f(\lambda)$  əyrisinin qeyri-tam örtülməsi zamanı işçi interval kimi  $k_1^{\lambda_1} - k_2^{\lambda_1}$  və  $k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2}$  (şək. 7.22.b) fərqlinin qiymətindən istifadə etmək olar. Yazılan üsulla tapılan  $\lambda_1$  və  $\lambda_2$  dalğa uzunluğu həmişə komponentlər qarışığının maksimum udmasına uyğun gəlmir. İkikomponentli qarışığın analiz nəticələrinin dəqiqliyi həmçinin komponentlərin qatılığı nisbətindən asılıdır. Komponentlər qarışığının qatılığının təyininin səhvi onun nisbi miqdarının azalması ilə artır.

#### 7.4.6. FOTOMETRİK REAKSIYALARIN TƏDQIQI

Metal ionlarının fotometrik metodla təyini metodikasını işləmək üçün ilk növbədə təyin olunan metal ionu ilə üzvi reaktiv arasında müəyyən edilmiş reaksiya fotometrik tədqiq edilməlidir. Metalın üzvi reaktivlə kompleksinin optiki xassələrinin öyrənilməsi və kompleksmələgəlmənin optimal şəraitinin seçilməsi çox mühüm mərhələdir.

Metal ionu, reaktiv və kompleks məhlullarının işıqudma qabiliyyətlərini öyrənmək üçün 220-800 nm dalğa uzunluğu intervalında optiki sıxlığın dalğa uzunluğundan asılılığı çıxarılır, bu məhlulların işıq udmasına uyğun maksimum dalğa uzunluqlarının qiymətləri müəyyənləşdirilir. Kompleksin maksimum udmasına uyğun oblastda reaktiv və metal ionu məhlullarının udmaya malik olub-olmaması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Kompleksin maksimum udmasına uyğun oblastda reaktiv minimum udmaya malikdirsə və yaxud praktiki olaraq udmursa, bu zaman ideal hal müşahidə edilir. Lakin əksər reaktiv məhlulları kompleksin maksimum udma oblastında müəyyən udmaya malik olur. Bu halda kompleks məhlullarının optiki sıxlıqları reaktivlə müqayisədə ölçülür. Optimal dalğa uzunluğunun seçilmiş qiyməti bu zaman kompleks məhlulunun maksimum udmasına uyğun gəlməyə də bilər. Fotometrik reaksiyaların optimal şəraitini seçmək üçün müxtəlif faktorların – mühitin pH-nın, reaktivin



qatılığının və vaxtın kompleks məhlulunun udmasına təsiri öyrənilməlidir.

pH-in tədqiqi və kompleks məhlulunun mühitinin onun udmasına təsirinin öyrənilməsi çox mühüm faktordur. Təcrübənin göstərdiyi kim kompleks məhlulunun maksimum udması adətən pH-in müəyyən intervalına təsadüf edir. Əksər hallarda bu interval çox kiçik olur. Burada iki hal mümkündür.

1. Reaktiv məhlulu kompleks məhlulunun maksimum udmasına uyğun oblastda minimum udmaya malikdir.

2. Reaktiv məhlulu kompleks məhlulunun maksimum udma oblastında kifayət qədər böyük udmaya malikdir.

Birinci halda optiki sıxlıqla mühitin pH-ı arasında asılılıq su ilə müqayisədə (su fonunda) tədqiq olunur.

İkinci halda isə reaktiv və kompleks məhlullarının işıq udmasınının pH-dan asılılığı su fonundan ayrıldıqda öyrənilir və sonra bu iki əyri müqayisə edilərək optimal şərait seçilir. Bəzi hallarda seçilmiş optimal pH-in qiyməti maksimum udmaya uyğun pH-la üst-üstə düşür. pH-in optimal qiyməti tapıldıqdan sonra bufer məhlul seçilir. Seçilmiş bufer kompleks əmələ gəlməyə təsir etməməlidir. Bundan başqa, kompleks məhlulu üçün optimal pH yaratmaq üçün bufer məhlulun lazım olan miqdarını müəyyən etmək lazımdır.

Sonrakı mərhələdə kompleks məhlulunun optiki sıxlığının reaktivin qatılığından asılılığı öyrənilir. Burada yenə də reaktiv və kompleks məhlullarının optiki xassələrini nəzərə almaq lazımdır. Əgər müəyyən edilmiş optimal dalğa uzunluğunda ( $\lambda_{\max}$ ) reaktiv məhlulu kifayət qədər böyük udmaya malikdirsə, ölçmələr reaktivin müvafiq qatılıqları fonunda aparılır.

Kompleks məhlullarının vaxtdan asılılıqlarının öyrənilməsi metal ionu ilə reaktivin qarışdırılma anından sonra kompleksin hansı müddətdə əmələ gəlməsini göstərir. Tədqiqatın sonrakı mərhələlərində optimal kompleks əmələ gəlmə vaxtını da nəzərə almaq lazımdır.

## ***Məhlulların optiki sıxlıqlarının dalğa uzunluğundan asılılığı***

Birinci sınaq şüşəsinə su, ikincisinə 1 ml, 0,01-0,1 M metal məhlulu; üçüncüsünə 1 ml, 0,01-0,1 M reaktiv məhlulu, dördüncüsünə isə 1 ml, 0,01-0,1 M metal məhlulu və 1 ml, 0,01-0,1 M reaktiv məhlulu tökülür. Sınaq şüşələrinin içərisinə ümumi həcmi 10 ml olmaq şərtilə su əlavə edilir. Məhlulların udma spektrini çıxarmaq üçün birinci küvetə su tökmək lazımdır. Digər küvetlərə – ikinci küvetə metal, üçüncü küvetə reaktiv, dördüncü küvetə isə Me-ın R-lə kompleksi məhlulları tökülür və su fonunda optiki sıxlıqları ölçülür. Beləliklə, eyni zamanda metal, reaktiv və kompleks məhlullarının optiki sıxlıqlarını ölçmək olar. İlkin halda məhlulların optiki sıxlıqları hər 5-10 nm-dən bir ölçülür. Məhlulların optiki xassələrinin tədqiqi zamanı bütün ölçmələr laboratoriya jurnalında yazılır. Ölçmənin qiymətləri cədvəl şəklində verilir. Məs: cədvəl 7.11-də stibiumun salisilfluoronla (SF) kompleksinin optiki xassələrinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

**Cədvəl 7.11. SF və Sb-SF kompleksi məhlullarının optiki xassələrinin öyrənilməsi. ( $[Sb]=[SF]=1 \text{ ml}, 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}, V=10 \text{ ml}$ )**

Dalğa uzunluğu, nm	A, SF	A, kompleks
340	0	0
350	0,38	0,025
360	0,38	0,025
370	0,38	0,025
380	0,39	0,025
390	0,04	0,026
400	0,06	0,028
410	0,082	0,030
420	0,4	0,054
430	0,8	0,08
440	1,4	0,12
450	1,88	0,39
460	1,9	0,4
470	1,88	0,4
480	1,6	0,39

490	1,0	0,25
500	0,25	0,15
510	0,07	0,12
520	0,038	0,18
530	0,038	0,20
540	0,025	0,40
550	0,02	0,7
560	0,018	1,2
570	0,015	1,0
580	0,010	0,8
590	0,008	0,04
600	0,008	0,038

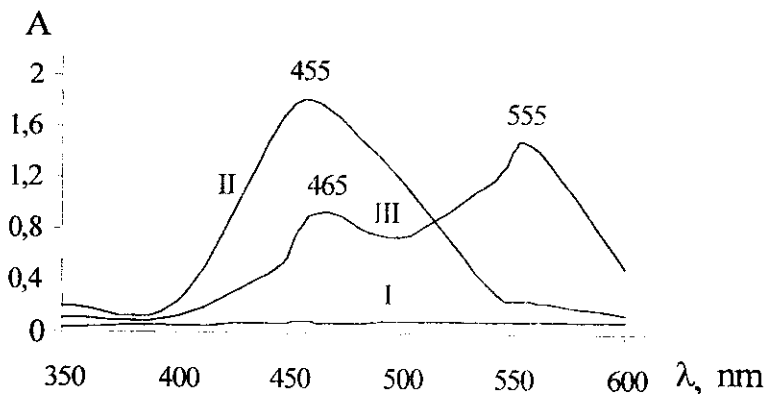
Alınmış nəticələrindən istifadə etməklə məhlulların optiki sıxlıqlarının dalğa uzunluğundan asılılıq qrafiki qurulur (şəkil 7.23). Optiki sıxlığın dalğa uzunluğundan asılılığını öyrənərkən bəzən reaktiv və kompleks məhlullarının qatılığını dəyişmək lazım gəlir.

Əgər kompleks və reaktiv məhlullarının, xüsusilə kompleksin optiki sıxlıqları 0,8-1,0 qiymətindən böyük və yaxud 0,4 qiymətindən kiçik olarsa, metal, reaktiv və kompleks məhlullarının qatılıqlarını artırmaq və ya azaltmaq lazımdır ki, maksimum udma oblastında optiki sıxlığın qiyməti 0,4-dən 0,8-1,0-ə qədər olan intervalda olsun. Bu diapazonda ölçmənin səhvi minimum olur.

Şəkil 7.23-dən göründüyü kimi salisilfluoran və kompleks məhlullarının maksimum udması 400-600 nm oblastında müşahidə olunur. Salisilfluoran məhlulunun udma zolağında maksimum udma  $\lambda=455$  nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir. Sb-SF kompleksinin udma zolağında isə üç maksimum müşahidə olunur:  $\lambda=465$  nm, 555 və 595 nm. Maksimum udma isə  $\lambda=555$  nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir. Bu dalğa uzunluğunda metal məhlulu işıq udmur, reaktiv məhlulu isə minimum udmaya malik olur. Və kontrastlıq

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{MeR} - \lambda_{\max}^{HR}$$

böyük qiymət alır:  $555 \text{ nm} - 455 \text{ nm} = 100 \text{ nm}$ .



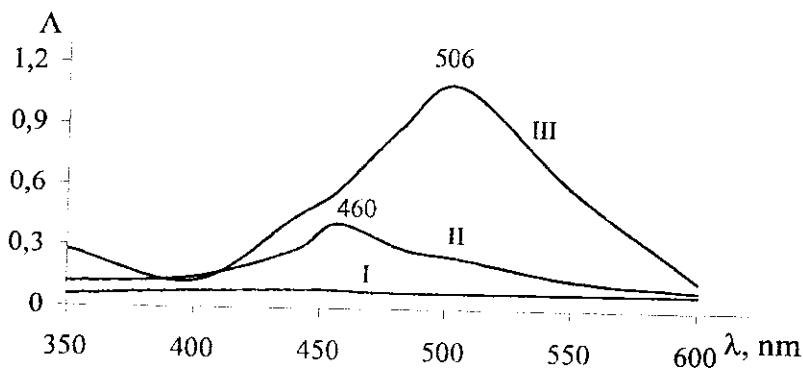
Şəkil 7.23. Sb (I), SF (II) və kompleks (III) məhlullarının optiki sıxlıqlarının dalğa uzunluğundan asılılığı.

Sonrakı ölçmələr  $\lambda=555$  dalğa uzunluğunda aparılır.  $\lambda=555$  nm-də Sb və SF çox kiçik udmaya malik olduğundan kompleks məhlulunun optiki sıxlığını su fonunda ölçmək olar.

Praktikada reaktiv və kompleks məhlullarının daha mürəkkəb udma spektrlərinə rast gəlinir.

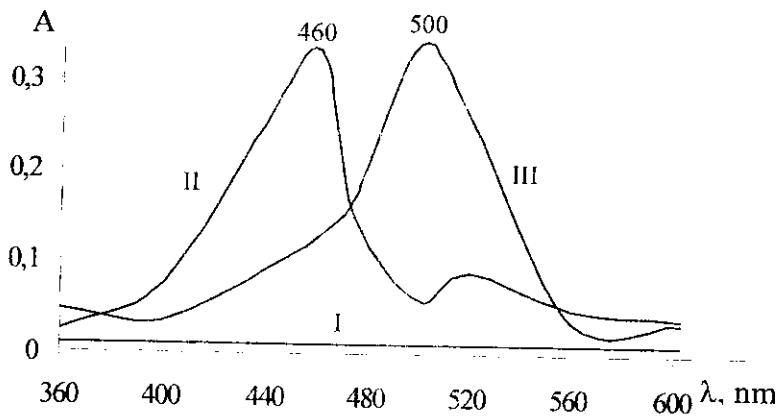
1. Şəkil 7.24-də qalay (Sn), fenilfluoran (FF) və qalayın fenilfluoranla kompleksinin udma spektrləri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi reaktiv və kompleksin udması 400-500 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Qalay məhlulu dalğa uzunluğunun bu intervalında işıq udmur. Reaktiv və kompleks məhlullarının udma zolaqlarında bir maksimum müşahidə olunur.

Uyğun olaraq reaktiv və kompleks məhlulları üçün maksimumlar 460 və 506 nm-ə təsadüf edir. Lakin şəkildən görüldüyü kimi kompleks məhlulunun maksimum udma oblastında reaktiv məhlulu müəyyən udmaya malik olur. Buna görə də sonrakı tədqiqatlarda kompleks məhlullarının optiki sıxlıqları reaktiv məhlulu fonunda ölçülür.



Şəkil 7.24. Sn (I), FF (II) və Sn-in FF-la kompleksi (III) məhlullarının udma spektrləri  
*Sn (I), FF (II) - 1 ml,  $10^{-4}$  M,  $V=10$  ml.*

2. Şəkil 7.25-də qalay (Sn), p-dimetilaminofenilfluoran (p-DAFF) və Sn-p-DAFF kompleksi məhlullarının udma spektrləri verilmişdir.



Şəkil 7.25. Sn (I), p-DAFF (II) və Sn-p-DAFF kompleksi (III) məhlullarının udma spektrləri  
*[Sn]=[p-DAFF] (II) - 1 ml,  $10^{-4}$  M,  $V=10$  ml.*

Şəkildən görüldüyü kimi, reaktiv və kompleks məhlullarının udması 400-560 nm oblastına, maksimumlar isə uyğun olaraq 460 və 500 nm-ə təsadüf edir.

Şəkildən görüldüyü kimi kompleks məhlulunun maksimum udmasına uyğun dalğa uzunluğunda ( $\lambda=500$  nm) reaktiv məhlulu böyük udmaya malikdir. Belə hallarda kompleks məhlulları üçün optimal dalğa uzunluğu aşağıdakı iki üsuldən istifadə etməklə seçilir. 1) Udma spektri 400-560 nm intervalında reaktiv fonunda çıxarılır. 2) Reaktiv və kompleks məhlullarının udma spektri su fonunda çıxarılır və optiki sıxlıqları arasındakı maksimum fərq müəyyən edilir. Verilmiş misalda reaktiv və kompleks məhlullarının optiki sıxlıqları arasındakı maksimum fərq  $\lambda=522$  nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir. Sonrakı ölçmələr reaktiv fonunda aparılır.

### *Məhlulların optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılığı*

Fotometrik reaksiyalar optimal şəraitdə aparıldıqda təyin olunan element tam şəkildə kompleksin tərkibinə daxil olur. Üzvi reaktivlərin əksəriyyəti turşu və ya əsasi xassəli olduğundan metal ionlarının kompleksin tərkibinə tam şəkildə keçməsinə pH-ın təsiri böyükdür. Mühitin turşuluğu kompleks məhlulunun intensivliyinə, tərkibinə və davamlılığına müəyyən təsir göstərir. Buna görə də kompleks əmələgəlmənin optimal pH oblastını müəyyən etmək üçün kompleks və reaktiv məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH 1,0-1,0 intervalında pH-dan asılılığını öyrənmək lazımdır.

10-15 ədəd təmiz sınaq şüşəsi götürülür. Hər bir sınaq şüşəsinə Me:R=1:1 nisbətə kompleks məhlulunun optiki sıxlığının dalğa uzunluğundan asılılığının öyrənilməsində olduğu kimi tökülür. Məs: 1,0 ml 0,01 M metal və 1,0 ml 0,01 M reaktiv məhlulu. Sınaq şüşəsində olan məhlulların həcmi 10 ml-ə qədər su ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Sınaq şüşəsində olan məhlullardan birinin pH-ı EV-74 ionometrində ölçülür və pH-ın qiyməti sınaq şüşəsinin üzərinə yazılır. Sonrakı sınaq şüşələrində olan məhlullara damcı-damcı duru HCl və  $NH_4OH$  məhlulları əlavə etməklə müxtəlif pH-a malik məhlullar alınır.

Beləliklə, pH 1,0-11,0 intervalında müxtəlif pH-a malik seriya məhlullar hazırlanır.

Məhlullar hazırlandıqdan 10-15 dəqiqə sonra optiki sıxlıqları seçilmiş dalğa uzunluğunda ölçülür. Alınmış nəticələr cədvəl şəklində yazılır və qrafik qurulur. Maksimum pH intervalının qiyməti reaktiv və kompleks məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılıq əyrilərini qurub, müqayisə etməklə təyin edilir. Optimal pH olaraq kompleks məhlulunun optiki sıxlığının maksimum, reaktiv məhlulunun optiki sıxlığının isə minimum qiymət aldığı pH seçilir.

Kompleks və reaktiv məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılıqlarının öyrənilməsi zamanı aşağıdakı hallar mümkündür:

1) Optimal dalğa uzunluğunda kompleks məhlulu işıq udur, reaktiv məhlulu isə udmur.

Cədvəl 7.12 və şəkil 7.26-də molibdenin p-dimetilaminofenilfluoranla kompleksi məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılığı verilmişdir.

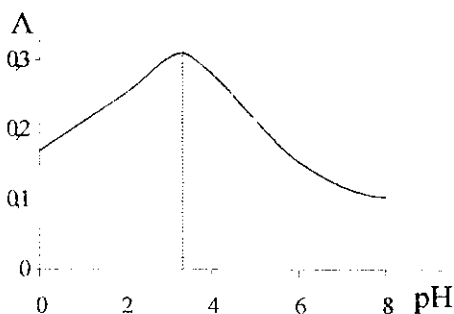
Cədvəl 7.12. Mo-p-DAFF kompleksi məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılığı ( $V=10$  ml,  $\lambda=585$  nm).

№	Reaktivlər və onların qatılığı	Ölçü vahidi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Mo 10 M	ml	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2.	p-DAFF 10 M	ml	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3.	pH		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.	A		0,22	0,23	0,28	0,30	0,24	0,16	0,14	0,12	0,11	

Maksimum udma oblastında optiki sıxlığın pH-dan asılılığı pH 0,1-0,3 dəqiqliklə öyrənilir. Məhlulların maksimum udmasına əsasən kompleks əmələgəlmənin optimal pH oblastı təyin edilir.

Şəkil 7.26-dan göründüyü kimi kompleks məhlullarının maksimum udması pH 3,0-4,0 intervalına uyğun gəlir. Optimal pH olaraq bu oblasta daxil olan pH=3,6 qiyməti götürülür.  $pH_{max}$  qiymətinin cüzi dəyişməsi optiki sıxlığın qiymətinə

təsir etmir.  $\lambda=585$  nm optimal dalğa uzunluğunda reaktivin məhlulu işıq udmur. Buna görə də optimal pH seçmək üçün kompleks məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılığının öyrənilməsi kifayət edir. Sonrakı ölçmələrdə optimal məhlul hazırlanır. Lakin bəzən bufer



Şəkil 7.26 Mo-p-DAFF kompleksi məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılığı.  
 $[Mo] = [p-DAFF] = 1 \text{ ml } 10^{-4} M$ ,  
 $V = 10 \text{ ml}$ ,  $\lambda = 585 \text{ nm}$

qarıışıqda olan komponentlərdən biri təyin olunan metal ionu ilə kompleks əmələ gəlmədə iştirak edir. Buna görə də bufer məhlulun hər bir komponentinin kompleksin optiki sıxlığına təsiri öyrənilməli və optimal pH yaratmaq üçün lazım olan bufer məhlulun həcmi müəyyənləşdirilməlidir. Bu məqsədlə kompleksin məhlullar seriyası hazırlanır və onlara müxtəlif miqdarda bufer məhlul əlavə etməklə pH-ı ölçülür.

2) Optimal dalğa uzunluğunda kompleks və reaktiv məhlulları işıq udur.

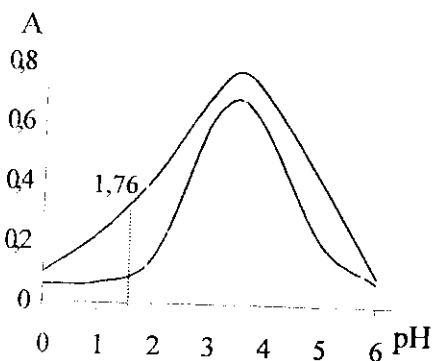
Şəkil 7.27-də fosforun ammonium-molibdenat və vanadat ilə kompleks əmələ gətirməsinin  $A-pH$  asılılığı verilmişdir. Şəkildən götündüyü kimi kompleks və reaktiv məhlullarının maksimum işıq udması pH 3,2-4,2 intervalında müşahidə olunur. Bu halda optimal dalğa uzunluğunda kompleks və reaktiv məhlullarının hər birinin optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılığı öyrənilir. Sonra isə kompleks və reaktiv məhlullarının optiki sıxlıqları arasında fərq tapılır və bu fərqə əsasən optimal pH seçilir. Verilmiş halda optimal pH 1,76 qiymətinə bərabərdir.

A-nın pH-dan asılılığının differensial əyrisini qurmaq olar (şəkil 7.28).



Şəkil 7.27-dən görün-düyü kimi pH-ın optimal qiyməti 1,76-a bərabərdir.

3) Kompleks məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılıq qrafiki iki maksimumla xarakterizə olunur. Bu halda maksimum və minimum oblası dəqiqliklə araşdırılmalıdır. Məhlulların iki maksimum udmaya malik olması metalın verilmiş



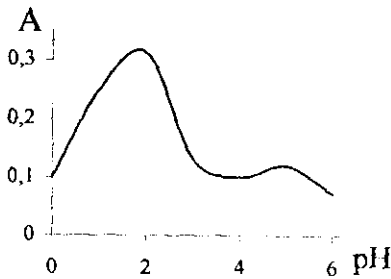
Şəkil 7.27. Fosforun ammonyum-molibdenat və vanadat kompleksinin optiki sıxlığının pH-dan asılılığı.

reaktivlə müxtəlif pH-larda iki müxtəlif kompleks əmələ gətirdiyini göstərir. Bu zaman hər bir kompleks birləşmə ayrıca tədqiq olunmalıdır. Bunun üçün məhlulların işıq udması müxtəlif pH-la 220-800 nm dalğa uzunluğu oblastında tədqiq edilməli və bundan sonra hər bir kompleksin öyrənilməsi individual olaraq aparılmalıdır.

Şəkil 7.29-cə molibdenin dimezilfluoranla kompleksi məhlullarının optiki sıxlıqlarının pH-dan asılılıq qrafiki verilmişdir.

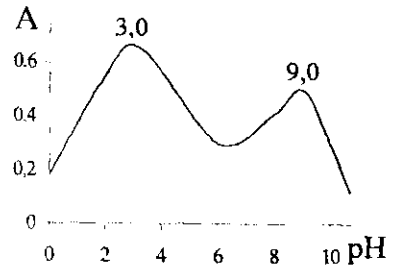
Şəkildən görüldüyü kimi qrafikdə pH 2,5-4,0 və 8,5-10,0 oblastında iki maksimum müşahidə olunur.

Beləliklə, kompleksəmələgəlmənin pH-dan asılılığını öyrənməklə metal ionlarının kompleksin tərkibinə maksimum keçdiyi pH tapılır. Optiki sıxlığın pH-dan asılılığı araşdırılarkən tədqiq olunan məhlulların həcmninə sabit qalmasına xüsusi fikir vermək və habelə hər bir pH-a malik məhlulları diqqətlə qarışdırmaq və optiki sıxlığını 2-3 dəfə ölçmək lazımdır.



Şəkil 7.28. Fosforun ammonium molibdenat və vanadat kompleksi üçün A-nın pH-dan asılılığının differensial əyrisi

$[P] = [MoO_4^{2-}] = [VO_3^-] = 1 \text{ ml}$   
 $10^{-2}M$ ,  $V=10 \text{ ml}$ ,  $\lambda=315 \text{ nm}$



Şəkil 7.29. Mo-FF kompleksinin optiki sıxlığının pH-dan asılılığı.

$[Mo]=[FF]=2 \text{ ml}$ ,  $10^{-2}M$ ,  
 $V=10 \text{ ml}$ ,  $\lambda=570 \text{ nm}$

Yuxarıdakı misaldan göründüyü kimi pH-ın qiymətinin artması ilə optiki sıxlığın qiyməti də artır və pH-ın müəyyən intervalında sabit qalır. Belə intervalda kimyəvi reaksiyanın öyrənilməsi daha əlverişlidir. Çünki, bu halda pH-ın cüzi dəyişməsi optiki sıxlığın qiymətini dəyişmir.

### ***Kompleksin optiki sıxlığının reaktivin qatılığından asılılığı***

Reaktivin qatılığının artıq miqdarı məhlulda metal ionlarının kompleksin tərkibinə tam keçməsinə müəyyən təsir göstərir. Buna görə də seçilmiş optimal şəraitdə -  $\lambda_{max}$ ,  $pH_{opt}$ ; kompleksmələgəlməyə reaktivin qatılığının təsirini öyrənmək lazımdır. Bu məqsədlə təyin olunan metal ionunun qatılığı sabit, reaktivin qatılığı dəyişən (minimum qatılıqdan başlayıb artırmaqla) məhlullar seriyası hazırlanır. Bundan başqa hər bir sınaq şüşəsinə eyni həcmdə bufer məhlul əlavə edilir və 10 ml-ə qədər su ilə durulaşdırılır. Reaktivin qatılığının artması ilə məhlulun pH-ı müəyyən qədər dəyişə bilər. Buna görə də əvvəlcə bu məhlulların pH-ı ölçülür, əgər məhlulun pH-ı dəyişibsə yenidən pH-ın optimal qiyməti tənzimlənir.

Optiki sıxlığın reaktivinin qatılığından asılılığının öyrənilməsində aşağıdakı hallar mümkündür.

1. Optimal şəraitdə ( $\lambda$ , pH) reaktiv məhlulu işıq udmur. Bu halda kompleks məhlullarının optiki sıxlıqları su fonunda ölçülür. Qalayın p-dimetilaminofenilfluoranla kompleksinin optiki sıxlığının reaktivin qatılığından asılılığı cədvəl 7.13 və şəkil 7.30-da verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi reaktivin 2 ml  $10^{-4}$  M qatılığı lazımdır. Lakin sonrakı tədqiqatlarda ste-xiometrik tənlikdə göstərilən qatılıqdan daha böyük, yəni reaktivin üçqat artığını götürmək lazımdır.

Cədvəl 7.13. Sn-p-DAFF kompleksinin optiki sıxlığının p-DAFF-in qatılığında asılılığı

No	Məhlullar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	[Sn] $10^{-4}$ M, ml	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2.	jəlatin, 0,5%, ml	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3.	p-DAFF, $10^{-4}$ M, ml	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
4.	Bufer pH 1,8 ml	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5.	H <sub>2</sub> O, ml	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1
	$\lambda=522$ nm V=10 ml A	0	0,115	0,25	0,36	0,47	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49

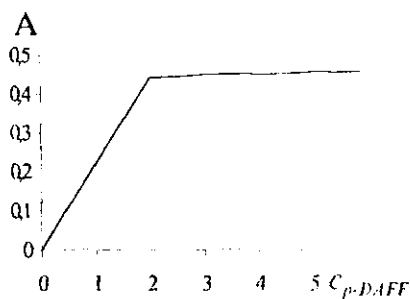
Reaktivin tələb olunan artığı əyridə müşahidə olunan əyilmə nöqtəsinə görə deyil, ondan sonrakı nöqtəyə görə təyin olunur, çünki reaktivin miqdarı götürülən zaman cüzi xəta optiki sıxlığın qiymətini dəyişdirməlidir. Məs: əyilmə nöqtəsi Me:R=1:3 nisbətə götürülür, yəni 1 ml 0,1 M metalın kompleksin tərkibinə keçməsi üçün 3 ml 0,1 M reaktiv götürmək lazımdır.

2. Seçilmiş optimal şəraitdə ( $\lambda$ , pH) kompleks və reaktiv məhlulları işıq uduur.

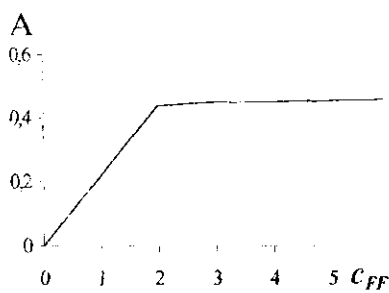
Bu halda kompleks məhlullarının optiki sıxlıqları reaktiv məhlulları fonunda ölçülür.  $A=f(c)$  asılılığını

öyrənmək üçün fon məhlulu olaraq hər dəfə kompleks əmələ gəlməyə əlavə edilən miqdar reaktiv götürülərək hazırlanmış məhlul istifadə edilir (metal ionu əlavə edilmir). Hər bir kompleks məhlulun optiki sıxlığı uyğun qatılıqlı reaktiv məhlulu fonunda ölçülür. Şəkil 7.31-də qalay-fenilfluoran kompleksinin reaktiv fonunda optiki sıxlığının reaktivin qatılığından asılılığı verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi 1 ml  $10^{-4}$  M Sn-ın kompleksin tərkibinə tam keçməsi üçün 2 ml  $10^{-4}$  M fenilfluoran tələb olunur. Lakin işdə üçqat artıq fenilfluoran götürmək lazımdır.

Yuxarıda göstərilən komplekslər davamlı olduğundan  $A-c_R$  asılılığında qırılma kəskin olur. Bu halda reaktivin çox da artıq miqdarı tələb olunmur.



Şəkil 7.30.  $A-c_R$  asılılığı.  
 $[Sn]=1$  ml,  $10^{-4}M$ , Bufer məh. 2 ml,  
 pH 1,8 jelatin 0,5%-1 ml,  
 $V=10$  ml,  $\lambda=522$  nm

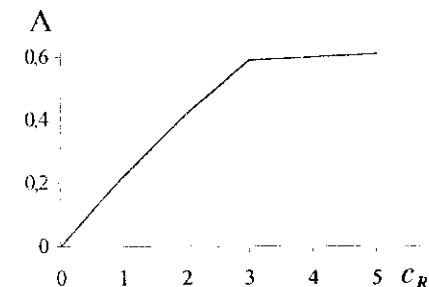


Şəkil 7.31. Sn-FF kompleksinin optiki sıxlığının  $c_{FF}$ -dən asılılığı.  
 $[Sn]=1$  ml,  $10^{-4}M$ ,  $[FF]=10^{-4}M$ ,  
 bufer məh. 2 ml, pH 1,5,  
 $V=10$  ml,  $\lambda=506$  nm

3. Güclü dissosiasiya edən komplekslərin optiki sıxlıqlarının reaktivin qatılığından asılılığı.

Praktikada tez-tez az davamlı kompleks birləşmələrdən istifadə edilir. Bu zaman məhlulda kompleksin tərkibinə keçməyən sərbəst metal ionları qalır. Belə hallarda onlardan fotometrik reaksiya üçün istifadə etmək üçün 10-20, 50 və s. dəfə artıq miqdar reaktiv götürmək tələb olunur və onların  $A-C_R$  əyrilərində kəskin qırılma müşahidə edilmir. Bu cür

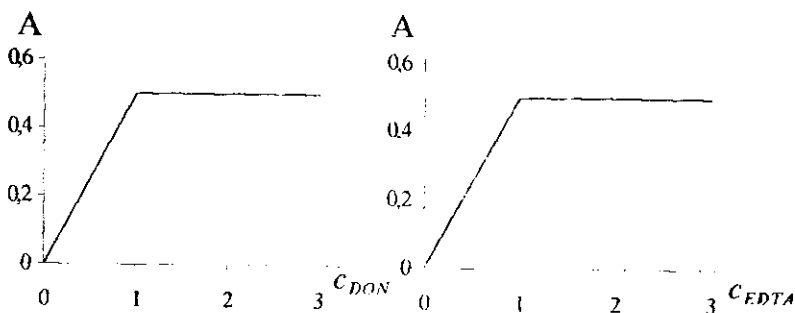
komplekslərin optiki sıxlıqları hökmən reaktiv fonunda ölçülməlidir. Əyridə kəskin qırılma müşahidə edilmədiyindən  $c_R$ -in optimal qiyməti əyrinin absis oxuna paralel hissəsindən götürülür. Əyrinin mümkün olan forması şəkil 7.32-də verilmişdir.



Şəkil 7.32. Kompleksin optiki sıxlığının  $c_R$ -dən asılılığı

4. Müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlmə halında kompleksin optiki sıxlığının reaktivin qatılığından asılılığı.

Mərkəzi ionla iki və ya daha artıq müxtəlif liqanddan ibarət kompleks birləşmələr qarışıqlıqandlı və ya müxtəlifliqandlı komplekslər adlanır. Bu komplekslərin tədqiqi zamanı bir reaktivin qatılığının təsiri digər reaktivin sabit qatılığında öyrənilir. Kompleks məhlullarının optiki sıxlıqlarının reaktivlərin qatılıqlarından asılılığı aşağıdakı kimi tədqiq edilir. Bu halda reaktiv məhlulları işıq udmaya malik olmaya da bilər. İşdə  $Me:L_1=1:1$  nisbətində sabit və  $L_2$ -nin qatılığı dəyişən, sonra isə  $Me:L_2=1:1$  sabit və  $L_1$ -in qatılığı dəyişən məhlullar seriyası hazırlanır. Şəkil 7.33-də neodimium dioksinaftalin (DON) və etilendiamintetraasetat (EDTA) ilə kompleksinin reaktivlərin qatılığından asılılığı verilmişdir. Şəkilədən görüldüyü kimi Nd-DON-EDTA kompleksi kifayət qədər davamlıdır. Reaktivlərin qatılığından asılılığının tədqiqində  $Nd:DON:EDTA=1:1:1$  nisbətində əyriyə kəskin qırılma müşahidə edilir. İşdə reaktivlərin artığını, yəni  $Nd:DON:EDTA=1:2:2$  nisbətində götürmək lazımdır. Əgər mərkəzi ion reaktivlərin biri ilə davamsız birləşmə əmələ gətirirsə, onda reaktivin qatılığından asılılıq əyrisində kəskin qırılma müşahidə edilməyən reaktivin daha artıq miqdarını götürmək lazımdır.



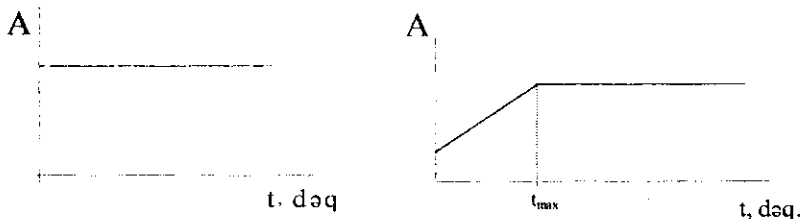
Şəkil 7.33. Nd-DON-EDTA kompleksinin optiki sıxlığının DON və EDTA-nın qatılığından asılılığı.  
 $[Nd]=1 \text{ ml}, 10^{-3} \text{ M}, [DON]=[EDTA]=10^{-3} \text{ M}.$

### **Kompleksin optiki sıxlığının vaxtdan asılılığı**

Praktikada tez-tez vaxtdan asılı olaraq rənginin intensivliyini dəyişən kompleks birləşmələrə rast gəlinir. Fotometrik analizdə adətən elə rəngli birləşmələrdən istifadə edilir ki, onlar rənglərini 10-15 dəq. tez dəyişməsin.

Kompleksin optiki sıxlığının vaxtdan asılılığını öyrənmək üçün tədqiqat aşağıdakı kimi aparılır. Sınaq şüşəsində 2 ml, 0,01 M metal məhlulu götürüb, üzərinə 4 ml 0,01 M reaktiv məhlulu, 2 ml bufer məhlul tökülür və 10 ml-ə qədər su ilə durulaşdırılır, optiki sıxlığı dərhal ölçülür. Sonra 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 və s. dəqiqədən sonra ölçmələr aparılır. Sonrakı ölçmələr gün ərzində hər saatdan bir aparılır. Əgər kompleks öz rəngini bir gün sabit saxlayırsa, bir gündən sonra aparılır. Beləliklə, bütün reaktivlər qarışdırıldıqdan sonra, kompleksin vaxtdan asılı olaraq davamlılığını öyrənilir.

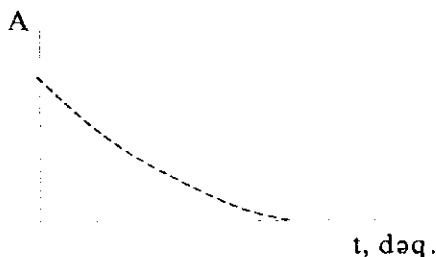
Kompleks məhlullarının optiki sıxlığı seçilmiş dalğa uzunluğunda su və ya reaktiv fonunda ölçülür. Ölçməni aparmaq üçün ayrıca küvet götürülür, optiki sıxlığı ölçüdükdən sonra küvetdəki məhlul əsas məhlulla yenidən qarışdırılır. Alınmış nəticələr qrafik şəklində verilir. Bu zaman aşağıdakı hallar mümkündür (şək. 7.34).



Şəkil 7.34. Optiki sıxlığın kompleksin əmələgəlmə vaxtından asılılığı

Şəkil 7.34, a-dan görüldüyü kimi, optimal pH-dan kompleks reaktivləri qarışdırdıqdan dərhal sonra əmələ gəlir və optiki sıxlığın qiyməti sonra 3-5 saat və daha çox vaxt ərzində sabit qalır. Bu cür komplekslərdə optiki sıxlığın qiyməti 10-15 dəqiqədən sonra ölçülür. Şəkil 7.34, b-dən görünür ki, optimal pH-da kompleksin rənginin intensivliyinin maksimum olması üçün reaktivlər qarışdırıldıqdan sonra müəyyən vaxt lazımdır. Buna görə də belə komplekslərin optiki sıxlıqlarının qiyməti reaktivlər qarışdırıldıqdan müəyyən edilmiş vaxt qədər sonra ölçülməlidir.

Bəzən elə komplekslərə də rast gəlmək olar ki, onlar reaktivlər qarışdırılan zaman dərhal əmələ gəlir və zaman keçdikcə parçalanır (şək. 7.35).



Şəkil 7.35. Kompleksin optiki sıxlığının vaxtdan asılılığı.

Belə komplekslərdən spektrofotometrik analizdə istifadə edilmir. Bu cür hallarda jelatin, nişasta, üzvi həlledicilər kimi stabilizatorlardan istifadə edilir.

## *Metal ionlarının fotometrik təyini metodikasının işlənməsi*

Metal ionlarının hər hansı bir obyektə tədqiq olunan fotometrik reaksiyadan istifadə etməklə təyini metodikasının işlənməsi aşağıdakı kimi yerinə yetirilir. Əvvəlcədən analiz üçün məlum tərkibə malik obyekt seçilir. Tədqiq olunan obyektin vəsfi tərkibi analiz apararın özü tərəfindən də müəyyənləşdirilə bilər. Bütün oxşar kation və anionların kompleksin optiki sıxlığına təsiri öyrənilir. Sistemcə olan kation və anionlar kompleksəmələgəlməyə mane olursa, onların hansı qatılığa qədər mane olmadığını müəyyənləşdirmək lazımdır. Əgər hər hansı kation və ya anion kompleksin optiki sıxlığına təsir edirsə, fotometrik reaksiya aparılmamışdan əvvəl onu ayırmaq və ya pərdələmək lazımdır. Fotometrik reaksiyanı işləmək üçün təyin olunan ionun seçilmiş optimal şəraitdə ( $\lambda_{\max}$ , pH,  $c_R$ ,  $t_{\text{vaxt}}$ )  $c_1$ - $c_2$  qatılıq intervalı seçilməlidir ki, bu intervalda kompleks məhlulunun optiki sıxlığının təyin olunan ionun qatılığında asılılıqda xəttilik müşahidə olunsun (dərəcəli qrafik). Dərəcəli qrafiki qurduqda da reaktiv məhlullarının işıq udmasını nəzərə almaq lazımdır. Əgər kompleksin  $\lambda_{\max}$  optimal qiymətində reaktiv kifayət qədər işıqudmaya malikdirsə, ölçmələr uyğun qatılıqlı reaktiv ionunda aparılır.

Təyinatın aşağı sərhəddinin təyini verilmiş fotometrik reaksiya ilə tədqiq olunan metal ionunun ən kiçik qatılığının təyininin mümkünliyünü göstərir.

Seçilmiş optimal şəraitdə fotometrik təyinat əvvəlcə təmiz duz məhlullarında aparılır, yəni müxtəlif məlum qatılıqlı metal ionu götürülür və fotometrik reaksiya aparılır. Müəyyən optimal vaxtdan sonra optiki sıxlıq ölçülür və dərəcəli qrafikə əsasən metal ionunun qatılığı tapılır.



## Təcrübi iş

### İş 1

#### Oksidləşdiricilər iştirakında dimetilqlioksimlə nikelin təyini

Nikel qələvi mühitdə (ammonyak, qələvi) oksidləşdiricilər (brom, yod, hidrogen-peroksid, ammonium persulfat) iştirakında dimetilqlioksimlə ( $H_2D$ ) suda həll olan qırmızı qonur rəngli kompleks əmələ gətirir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya nəticəsində nikelin oksidləşməsi baş verir. Reaksiyanın ammonyak və ya qələvi mühitdə aparılmasından asılı olaraq öz spektral xarakteristikalarına görə fərqlənən iki müxtəlif kompleks əmələ gəlir. Qələvi mühitdə əmələ gələn kompleks intensiv udma zolağı ( $\lambda_{\max}=470$  nm və  $\epsilon_{\max}=1,3 \cdot 10^4$ ) ilə xarakterizə olunur.  $Ni:H_2D$  nisbəti kompleksdə 1:3 kimidir.

Analitik məqsədlər üçün yaxşı oksidləşdirici yoddur, belə ki, onun iştirakında əmələ gələn kompleks birləşmə daha davamlıdır. Bundan başqa, yodun artığı dimetilqlioksimi oksidləşdirmir, bu da fotometrik təyinatın nəticələrinin təkrarlılığına nail olunmasına imkan verir. Göstərilən fotometrik reaksiya ilə nikelin təyininə elementlərin çoxu mane olur. Onları adətən tartrat və sitratlarla pərdələyirlər.

#### *Reagentlər*

Standart nikel(II) məhlulu, 0,01 mq/ml  
0,05 M yod məhlulu  
20%-li  $NaOH$  məhlulunda dimetilqlioksimin  
1%-li məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutarı 50,0 ml olan 5 ölçü kolbasına uyğun olaraq 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 və 0,10 mq nikel saxlayan standart məhlul, 0,5 ml yod məhlulu, 0,5 ml dimetilqlioksim və 20 ml su əlavə edilir. Kolba cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır. 10 dəq. sonra məhlul su fonunda fotometrləşdi-

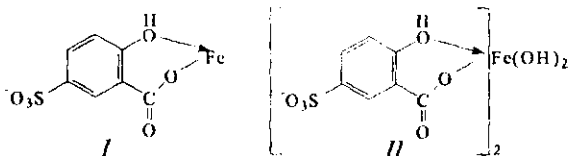
rilir və dərəcəli qrafik qurulur.

Analiz olunan məhlulun alikvot hissəsi tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir, 20 ml-ə kimi su ilə durulaşdırılır. 10 dəq. sonra məhlul fotometrləşdirilir. Nikelin miqdarı dərəcəli qrafikə əsasən tapılır.

## İş 2

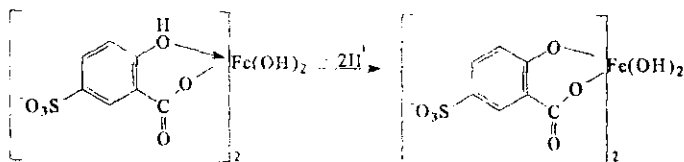
### Dəmirin(III) sulfosalisil turşusu ilə təyini

Dəmir(III) sulfosalisil turşusu ilə məhlulun turşuluğundan asılı olaraq rəngli komplekslər əmələ gətirir. pH 1,2-2,5-də  $\lambda_{\max}=510$  nm və  $\epsilon_{\max}=1,8 \cdot 10^3$  udma zolaqlı qırmızı-bənövşəyi kation kompleks (I) əmələ gəlir.



pH-ın 4-8-ə kimi artması nəticəsində məhlul qırmızı-qonur rəngə boyanır, hansı ki, anion bis-kompleks(II) əmələ gəlir.

Qələvi mühitdə ( $9 < \text{pH} < 11,5$ )  $\lambda_{\max}=416$  nm və  $\epsilon_{\max}=5,8 \cdot 10^3$  udma zolaqlı sarı rəngli kompleks əmələ gəlir. pH>12-də dəmir hidroksid çöküntüsünün ayrılması ilə onun parçalanması gədir. Əvvəllər belə hesab olunurdu ki, qələvi mühitdə əmələ gələn kompleks  $\text{Fe(III)}$  trisulfosalisilatdır. Ancaq belə hesab edilir ki, onun əmələ gəlməsi üçüncü reagent molekulunun birləşdirilməsi ilə deyil, bis-kompleksin deprotonlaşması ilə əlaqədardır.



Dəmir atomunun fenol oksigeni ilə əlaqəsinin möhkəmlənməsi nəticəsində bis-kompleksin udma zolağının spektrin qısa dalğa oblastına sürülməsi baş verir.

Molekulyar absorpsion analiz təcrübəsində turşu və qələvi mühitdə əmələ gələn komplekslər tətbiq edilir. Monosulfosalisilat kompleksi  $Fe(II)$ , manqan, maqnezium, mis, alüminium, nadir torpaq elementləri iştirakında  $Fe(III)$ -in təyində istifadə edilir. Flüoridlər  $Fe(III)$ -in təyininə mane olur.

Qələvi mühitdə  $Fe(II)$ -in  $Fe(III)$ -ə zəif oksidləşməsi hesabına sulfosalisil turşusunun köməyiylə  $Fe(II)$  və  $Fe(III)$ -i ümumi təyin etmək olar. Qələvi mühitdə dəmirin sulfosalisil turşusu ilə təyininə flüorid ionu mane olmur.

### *Reagentlər*

Standart dəmir(III) məhlulu, 0,1 mq/ml

10%-li sulfosalisil turşusu məhlulu

1 M sulfat turşusu məhlulu

10%-li ammonyak məhlulu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* 1. *Turş mühit.* Tutumu 50,0 ml olan 5 ölçü kolbasına 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 və 0,30 mq dəmir saxlayan standart məhlul, 10 ml su, 1 ml sulfat turşusu məhlulu, 5 ml sulfosalisil turşusu məhlulu əlavə edilir. Kolba cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır. Məhlullar fotometrləşdirilir və dərəcəli qrafik qurulur.

Analiz olunan məhlulda dəmirin təyini üçün bu məhlulun alikvotu tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir. Məhlullar yuxarıdakı ardıcılıqla hazırlandıqdan sonra suya nisbətən fotometrləşdirilir. Dəmirin miqdarı dərəcəli qrafikə əsasən təyin edilir.

2. *Qələvi mühit.* Tutumu 50,0 ml olan beş ölçü kolbasına 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 və 0,30 mq dəmir saxlayan standart məhlul, 10 ml su, 5 ml sulfosalisil turşusu məhlulu, 5 ml ammonyak məhlulu əlavə edilir. Kolba cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır. Məhlullar fotometrləşdirilir və dərəcəli qrafik

qurulur. Dəmirin analiz olunan məhlulda təyini üçün bu məhlulun alikvotu tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir. Yuxarıdakı ardıcılıqla məhlullar hazırlanır və fotometrləşdirilir. Dəmirin miqdarı dərəcəli qrafikə əsasən təyin edilir.

### İş 3

#### Fosforun fosformolibden göyü şəklində təyini

Turş mühitdə molibdat artığı iştirakında fosfat ionları UB spektr oblastanda işıq udan zəif-sarı rəngli fosformolibden heteropoliturşu  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$  əmələ gətirir. Bu maddə fosforun təyini üçün istifadə olunur. Fosformolibden turşusunun reduksiyasından intensiv rəngli fosformolibden göyü alınır. Bu formadan istifadə fosforun təyində yüksəkhəssaslı üsulun işlənilməsinə imkan verir. Reduksiya mülayim şəraitdə aparılır. Reduksiyaedici kimi askorbin turşusundan, hidrozindən, Mor duzundan,  $SnCl_2$  və s. istifadə olunur. Fosformolibden göyünün rənginin intensivliyi reduksiya üçün istifadə olunan reagentdən və məhlulun turşuluğundan asılıdır. Fosfor fosformolibden göyü şəklində poladda, nikel, mis, xrom, alüminium və titan ərintilərində, üzvi maddələrdə, bioloji materiiallarda, neft məhsullarında, təbii və çirkab sularında təyin edilir. Bu üsulla fosfitlər və fosfor üzvi birləşmələr iştirakında ortofosfatları təyin etmək olar.

Fosforun fosformolibden göyü şəklində təyininə güclü oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər, həmçinin molibdatla heteropoliturşular əmələ gətirən arsen(V), silisium və germanium mane olur. Titan və sirkoniumun maneçilik təsiri onunla əlaqədardır ki, fosformolibden göyünün alınması prosesində bu elementlər molibdatın reduksiyasını katalizatorlaşdırır.

#### Reagentlər

Fosforun standart məhlulu, 0,1 mq/ml

Molibden reaktivi: 20 q  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$  1 l 5 M  $H_2SO_4$ -də həll edilir və polietilen qabda saxlanılır.  
10%-li Mor duzu  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot H_2O$  məhlulu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan 5 ölçü kolbasına uyğun olaraq 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 və 0,30 mq fosfor saxlayan standart məhlul, 20 ml su, 5 ml molibden reaktivi məhlulu, 2 ml Mor duzu məhlulu əlavə edilir. Kolba cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. 15-20 dəq. sonra məhlullar fotometrləşdirilir və dərəcəli qrafik qurulur.

Analiz olunan məhlulda fosforun təyini üçün bu məhlulun alikvot hissəsi tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir. Yuxarıdakı ardıcılıqda olduğu kimi məhlullar hazırlanır. 15-20 dəqiqədən sonra hazırlanmış məhlullar fotometrləşdirilir. Fosforun miqdarı dərəcəli qrafikə əsasən tapılır.

## İş 4

### Manqanın formaldoksimlə təyini

Formaldoksim  $H_2C=NOH$  qələvi mühitdə  $Mn(II)$ -la qarşılıqlı təsirdə olaraq,  $\lambda_{max}=455$  nm və  $\epsilon_{max} = 1,12 \cdot 10^4$  udma zolağına malik qırmızı-qonur kompleks əmələ gətirir. Belə güman olunur ki, reaksiya iki mərhələdə gedir. Birinci mərhələdə rəngsiz  $Mn(II)$  kompleksi əmələ gəlir. Havanın oksigeni ilə o qırmızı-qonur  $Mn(IV)$  kompleksinə oksidləşir. Axırını  $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$  formulu ilə yazılır.

Digər tərəfdən belə hesab olunur ki, manqanla formaldoksimin qarşılıqlı təsiri prosesində metal ionu  $Mn(III)$ -ə kimi oksidləşir, əmələ gəlmiş kompleks isə  $Mn(CH_2NO)_3$  tərkibinə uyğun gəlir.

Manqanın formaldoksimlə təyininə  $SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, CN^-$  tartrat, oksalat və EDTA mane olmur.  $Ni(II), Co(III), Cu(II), Fe(II)$  həmçinin formaldoksimlə rəngli kompleks əmələ gətirənlər sianidlə pərdələnilir.

Formaldoksimat üsulu manqanın qalayda, nikel ərinti-sində, silikat və karbonat minerallarında, qələvilərdə, qida məhsullarında və bioloji materiallarda təyini üçün istifadə olunur.

### *Reagentlər*

Standart manqan(II) məhlulu, 0,05 mq/ml.

Formaldoksim: 23 q xlorid turşulu hidrosilamin 0,5 l suda həll edilir və 10 ml 40%-li formaldehid məhlulu əlavə olunur.

1 M natrium hidrokسيد məhlulu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan beş ölçü kolbasına uyğun olaraq 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 və 0,125 mq manqan saxlayan standart məhlul. 10 ml su, 0,5 ml formaldoksim, 3 ml qələvi məhlulu daxil edilir. Məhlul qarışdırılır və 5 dəq. sonra yenidən 4-5 damcı formaldoksim, 0,5 ml qələvi məhlulu əlavə olunur. Əgər rəngin intensivliyi dəyişmirsə, kolba cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır və qarışdırıldıqdan sonra fotometrləşdirilir. Ölçmələrin nəticələrinə əsasən dərəcəli qrafik qurulur.

Analiz olunan məhlulda manqanın təyini üçün bu məhlulun alikvotu tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir. Sonra məhlul su fonunda fotometrləşdirilir. Manqanın miqdarı müqayisə məhlullarının fotometrləşmə nəticələrinə əsasən qurulmuş dərəcəli qrafikə görə tapılır

## İş 5

### **Titanın peroksid kompleksi şəklində təyini**

Titan(IV) turş mühitdə hidrogen-peroksidlə sarı rəngli  $[Ti(OH)_2H_2O_2]^{2+}$  tərkibli kompleks əmələ gətirir. Kompleksin davamlılığı böyük deyil ( $\beta_1 \approx 10^4$ ), ona görə də onun əmələ gəl-

məsi üçün hidrogen-peroksidin kifayət qədər artıq miqdarı tələb olunur. Titanın hidrogen-peroksidlə kompleksəmələgətirməsinin optimal mühiti sulfat turşusu (0,5-1 M  $H_2SO_4$ ) məhlulundadır.

Peroksid metodikası kiçik həssaslıqla ( $\lambda_{max}=410$  nm-də  $\epsilon_{max}=7,0 \cdot 10^2$ ) xarakterizə olunur, ancaq molekulyar absorpsion analizdə geniş istifadə olunur.

Titanla kompleks əmələ gətirən fosfatlar, flüoridlər, oksalatlar və sitratlar, həmçinin peroksidlə kompleks əmələ gətirən metal ionları (V, Mo, U, Nb, Cr) təyinatına mane olur.

### *Reagentlər*

Standart titan (IV) məhlulu, 0,5 mq/ml.

3%-li hidrogen-peroksid məhlulu.

5%-li sulfat turşusu məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan beş ölçü kolbasına uyğun olaraq 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mq titan saxlayan standart məhlul, 20 ml su, 5 ml sulfat turşusu məhlulu, 3 ml hidrogen-peroksid məhlulu əlavə edilir. Kolba ciçgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlullar fotometrləşdirilir və dərəcəli qrafik qurulur.

Analiz olunan məhlulda titanın təyini üçün bu məhlulun alikvotu tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir. Yuxarıda göstərilən ardıcılıqla məhlullar hazırlanır, sonra isə fotometrləşdirilir. Titanın miqdarı dərəcəli qrafikə əsasən tapılır.

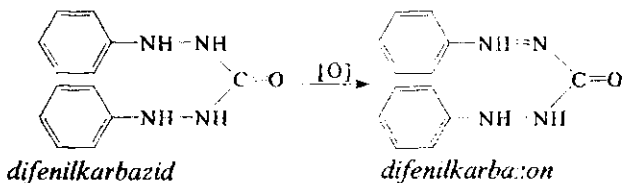
## İş 6

### Difenilkarbazidlə xromun təyini

Difenilkarbazid turş mühitdə qırmızı-bənövşəyi rəngli həll olan birləşmə əmələ gətirməklə xromla(IV) qarşılıqlı təsirdə olur. Reaksiya məhsulunun udma spektrində intensiv zolaq

$\lambda_{\max}=546 \text{ nm}$  və  $\epsilon_{\max}=4,2 \cdot 10^4$  müşahidə olunur.

Bu fotometrik reaksiyanın mexanizmi hələ məlum deyil. Belə ehtimal olunur ki, əvvəlcə dixromat ionu difenilkarbazidi difenilkarbazona kimi oksidləşdirir.



Bu oksidləşmə-reduksiya reaksiyası nəticəsində əmələ gələn *Cr(III)* difenilkarbazon bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olaraq kation tipli xelat əmələ gətirir. Tədqiqatlara əsasən demək olar ki, xelatda *Cr(III)*:difenilkarbazon nisbəti 1:1-dir. Belə mexanizmdən istifadə etməklə göstərmək olar ki, *Cr(VI)* ilə difenilkarbazidin əmələ gətirdiyi maddənin udma spektri, *Cr(III)* ilə difenilkarbazidin əmələ gətirdiyi maddənin udma spektri ilə üst-üstə düşür. Ancaq *Cr(III)* məhlulunu analiz üçün istifadə etmək olmaz, onun kinetik inert olan akva və halogenakvokompleksləri difenilkarbazidlə çox zəif qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman xromat ionu ilə (bixromat ionu ilə) dərhal xelat əmələ gəlir. Müəyyən edilmişdir ki, əmələ gəlmiş kation xelatın rənginin intensivliyi reagentin təmizliyindən və məhlulun turşuluğundan asılıdır. Optimal turşuluq 0,05-0,1 M sulfat turşusunda yaranır. Turşulaşdırmaq üçün xlorid turşusundan istifadə etmək olmaz.

*Cr(VI)* ilə difenilkarbazid arasında baş verən reaksiya yüksək həssas və kifayət qədər selektivdir. Uyğun reaksiya *Mo(VI)* ilə də gedir, ancaq reaksiyanın həssaslığı azdır. Reagentlə rəngli birləşmələri *Fe(III)* və *V(V)* elementləri də əmələ gətirir.

### Reagentlər

0,01 mq/ml xrom saxlayan standart kalium bixromat məhlulu.



Difenilkarbazidin 0,25%-li su-aseton məhlulu (su:aseton 1:1)

3 M sulfat turşusu məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan beş ölçü kolbasına 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 mq xrom saxlayan standart kalium dixromat məhlulu, 20 ml su, 2 ml sulfat turşusu məhlulu, 1 ml difenilkarbazid məhlulu əlavə edilir. Kolbalar cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlullar fotometrləşdirilir və dərəcəli qrafik qurulur.

Analiz olunan məhlulda xromu təyin etmək üçün bu məhlulun alikvotu tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına yerləşdirilir. Yuxarıda yazılan ardıcılıqla əməliyyat aparılır və sonra məhlul fotometrləşdirilir. Xromun miqdarı dərəcəli qrafikə əsasən tapılır.

## İş 7

### Mis ərintilərində misin ammonyaklı kompleks şəklində təyini

Mis ərintilərində misin differensial təyini metodikasını  $\lambda_{\max}=610$  nm və  $\epsilon_{\max}=1,0 \cdot 10^2$  udma zolağına malik mis-ammonyak kompleksinin işıqudmasının ölçülməsinə əsaslanır. Misin təyində nisbi səhv  $\pm 0,2\%$  təşkil edir.

#### Reagentlər

Standart mis(II) sulfat məhlulu 50 mq/ml.

25%-li ammonyak məhlulu

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 25,0 ml olan altı ölçü kolbasına 5,0, 7,5, 10,0, 12,5, 15,0, 17,5 mq mis saxlayan standart mis sulfat məhlulu, 10 ml su, 3 ml ammonyak məhlulu yerləşdirilir. Kolba cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlullar  $l=0,5$  sm-lik küvetdə,  $\lambda =610$  nm dalğa uzunluğun-

da fotometrləşdirilir və dərəcəli qrafik qurulur.

Mis ərintisi məhlulunda misin təyini üçün tutumu 25,0 ml olan ölçü kolbasına 10 ml su, analiz olunan məhlulun alikvotu, 3 ml ammoniyak məhlulu əlavə edilir, kolba cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Məhlul fotometrləşdirilir və misin miqdarı tapılır.

Mis ərintisi nümunəsində misin kütlə payı bu formulla hesablanır:

$$\omega(\text{Cu}), \% = 100m_x V_0 / (V_a m_0)$$

burada,  $m_0$ -məhlulə keçirilmiş nümunənin kütləsi;  $V_0$ -bu məhlulun həcmi;  $V_a$ -analiz olunan məhlulun alikvotudur.

## İş 8

### Mis ərintilərində misin akvakomplekslər şəklində təyini

Mis ərintilərində misin differensial təyini mis akvakompleksinin udma zolğunun intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır ( $\lambda_{\text{max}}=815 \text{ nm}$  və  $\epsilon_{\text{max}}=13$ ). Əgər dəmir, kobalt, nikel və xromun miqdarı 4%-dən çox deyilsə, təyinatə mane olmur. Misin təyində nisbi səhv  $\pm 1,5\%$  təşkil edir.

#### *Reagentlər*

Standart mis(II) sulfat məhlulu, 50 mq/ml

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 25,0 ml olan beş ölçü kolbasına 50, 100, 150, 200, 250 mq mis saxlayan standart mis sulfat məhlulu yerləşdirilir. Kolbalar cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlullar  $l=1,0 \text{ sm}$ ,  $\lambda=815 \text{ nm}$ -də fotometrləşdirilir və dərəcəli qrafik qurulur.

Mis ərintisi məhlulunda misin təyini üçün tutumu 25,0 ml olan ölçü kolbasına analiz olunan məhlulun alikvotu ( $V_a$ )

daxil edilir və cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlul fotometrləşdirilir və onda misin miqdarı tapılır.

Mis ərintisi: nümunəsində misin kütlə payı bu düsturla hesablanır:

$$\omega(\text{Cu}), \% = 100m_x V_0 / (V_a m_0)$$

burada,  $m_0$ —məhlulə keçirilən nümunənin kütləsi;  $V_0$ —bu məhlulun həcmidir.

## İş 9

### Nikel duzu məhlulunda nikelin akvakomplekslər şəklində təyini

Nikelin böyük miqdarının təyini metodikasını onun akvakompleksinin işıq udmasının ölçülməsinə əsaslanır. Oktaedrik  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  akva-ionunun spektri beş udma zolağına malikdir:  $\epsilon \approx 2,5$  olan 1163 nm-də infraqırmızı oblastda;  $\epsilon \approx 1,8$  olan 714 nm oblastda bir-birinə yaxın yerləşmiş zolaqlar; 540 nm-də ( $\epsilon < 1$ ) zəif zolaq və 395 nm-də ( $\epsilon < 4$ ) güclü zolaq. Görünən spektr oblastında differensial təyinatı aparmaq üçün 714 nm və 395 nm-də udma zolağından istifadə edilir. Bu işdə nikelin differensial təyini üçün  $\lambda = 395$  nm udma zolağından istifadə edilir. Təyinatın nisbi səhvi  $\pm 0,5\%$  təşkil edir.

#### Reagentlər

50 mq/ml nikel saxlayan standart nikel sulfat məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 25,0 ml olan altı ölçü kolbasına 100, 150, 200, 250, 300, 350 mq nikel saxlayan standart nikel sulfat məhlulları yerləşdirilir. Məhlullar cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır və  $l = 1,0$  sm,  $\lambda = 395$  nm-də fotometrləşdirilərək dərəcəli grafik qurulur.

Nikel duzu məhlulunda nikelin təyini üçün tutumu 25,0 ml olan ölçü kolbasına analiz olunan məhlulun alikvotu əlavə edilir və cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlul həmin şəraitdə fotometrləşdirilir və qurulmuş dərəcəli qrafikdə nikelin miqdarı tapılır.

## İş 10

### Manqanın artıq miqdarının permanqanat ionu şəklində təyini

Manqanın differensial təyini metodikası permanqanat ionunun udma zolağının ( $\lambda_{\max}=528$  nm və  $\epsilon_{\max}=2,4 \cdot 10^3$ ) intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Bu zolağın əmələ gəlməsi oksidantın  $\pi$  elektronunun manqanın  $d$ -orbitalına keçməsilə əlaqədardır. Manqanın differensial təyində nisbi səhv  $\pm 0,5$ -də  $\pm 0,2\%$ -ə kimi dəyişir.

#### *Reagentlər*

1 mq/ml manqan saxlayan standart kalium permanqanat məhlulu.

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 100 ml olan 6 ölçü kolbasına 2, 4, 6, 8, 10 və 12 mq manqan saxlayan standart kalium-permanqanat məhlulu yerləşdirilir. Məhlullar cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır,  $l=0,5$  sm,  $\lambda=528$  nm-də fotometrləşdirilərək dərəcəli qrafik qurulur.

Manqanın təyini üçün tutumu 100 ml olan ölçü kolbasına analiz olunan məhlulun alikvotu daxil edilir və kolba cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlul fotometrləşdirilir və qurulmuş dərəcəli qrafikdən manqanın miqdarı tapılır.

Əgər zəif birprotonlu turşunun molekulyar və ionlaşmış formalarının udma spektrləri kifayət qədər öz aralarında fərqlənirsə o zaman, bu turşuların işıq udmasını və məhlulun pH-nı ölçməklə onun dissosiasiya sabitini təyin etmək olar. Sabitin qiyməti (7.34) formuluna əsasən hesablanır və ya optiki sıxlığın məhlulun pH-dan asılılığı qurulmaqla qrafikdən tapılır (şək. 7.21).

Zəif turşunun dissosiasiya sabitinin təyini metodikası özündə növbəti mərhələləri birləşdirir.

-zəif turşunun molekulyar və ionlaşmış formalarının udma spektrlərinin alınması və işıq dalğa uzunluğunun seçilməsi;

-müxtəlif miqdarda molekulyar və ionlaşmış forma saxlayan ekvimolyar zəif turşu məhlullar seriyasının pH-nın və optiki sıxlığının ölçülməsi;

-pH-metrik və spektrofotometrik ölçmələrin nəticələrinə əsasən dissosiasiya sabitinin hesablanması.

Əgər mərhələli dissosiasiya edən çoxprotonlu turşuların dissosiasiya sabitləri  $K_{a,i}/K_{a,i+1} \geq 10^4$  şərtini ödəyərsə, onda yazılan üsul çoxəsaslı turşuların dissosiasiya sabitlərinin təyini üçün tətbiq edilə bilər.

**İşin ardıcılığı.** 1. pH-ın müxtəlif qiymətində zəif üzvi turşunun ekvimolyar məhlullar seriyası hazırlanır. Hazırlanmış məhlulların pH-nın qiyməti pH-metrdə ölçülür və nəticələr cədvəl 7.24 şəklində verilir.

2. Hazırlanmış məhlulların udma spektrləri spektrofotometrlə ölçülərək qeyd edilir.

3. Seçilmiş dalğa uzunluğunda bütün məhlulların optiki sıxlıqları təyin edilir. Alınmış qiymətlər cədvəl 7.24-də qeyd edilir.

4. 7.24 cədvəlində olan məlumatlara əsasən (7.34) tənliyindən  $K_{a,i}$  kəmiyyəti hesablanır. Nəticələr cədvəl 7.24-də verilir və statistik işlənir.

**Cədvəl 7.24. Zəif üzvi turşuların dissosiasiya sabitini hesablamaq üçün məlumatlar**

Məhlulun nömrəsi	1	2	3	4	...	9	10	11	12
pH									
$A(\lambda = \dots \text{nm})$									
$K_{a,1}$	-	-	$K_{a,1}$	$K_{a,2}$	...	$K_{a,9}$	$K_{a,8}$	-	-

5. 7.24 cədvəlinin məlumatlarına əsasən  $A=f(pH)$  asılılıq əyrisi qurulur və  $pK_a$ -nın qiyməti tapılır.

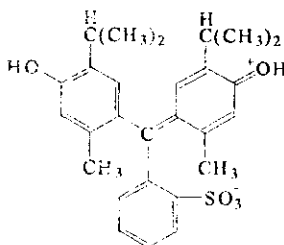
**Qeyd.** Uyğun pH-ın qiymətini almaq üçün fosfat, asetat və borat turşusundan (hər birindən 0,04 M) ibarət universal bufer qarışığından istifadə edilir. Lazımi pH- almaq üçün 100 ml göstərilmiş qarışığa x ml 0,2 M NaOH məhlulu əlavə edilir (cədv. 7.25).

NaOH, x ml	pH	NaOH, x ml	pH	NaOH, x ml	pH	NaOH, x ml	pH
0	1,81	32,5	4,78	55,0	7,24	72,5	9,37
10,0	2,21	35,0	5,02	57,5	7,54	75,0	9,62
15,0	2,56	37,5	5,33	60,0	7,86	77,5	9,91
20,0	3,29	40,0	5,72	62,0	8,36	80,0	10,38
25,0	4,10	42,0	6,09	65,0	8,59	82,5	10,88
27,5	4,35	50,0	6,80	67,5	8,85	87,5	11,40
30,0	4,56	52,0	7,00	70,0	9,15	92,5	11,70

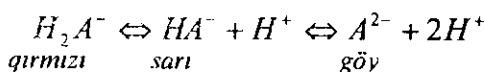
## Təcrübi iş

### İş 11

#### Timol göyünün (timolsulfoftalein) dissosiasiya sabitinin təyini



Timol göyü zəif ikiprotonlu turşudur. Onun sulu məhlulunun turşuluğu pH 1-dən 10-a kimi dəyişdikdə rəngi iki dəfə dəyişir. pH 1,2-2,8 (pH-in bu intervalında birinci proton ayrılır) olduqda qırmızıdan sarıya və pH 8,0-9,6 (pH-in bu intervalında ikinci proton ayrılır) olduqda sarıdan göy rəngə keçid baş verir.



$H_2A$ ,  $HA^-$  və  $A^{2-}$  formalarının udma zolaqları uyğun olaraq 555, 425 və 660 nm dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Güclü turş mühitdə timol göyünün udma spektrini tədqiq etməklə onun birinci turşuluq dissosiasiya sabitini  $K_{a,1}$  hesablamaq olar. Timol göyünün neytral və zəif qələvi mühitdə udma spektrinin öyrənilməsi, onun ikinci turşuluq dissosiasiya sabitini  $K_{a,2}$  təyin etməyə imkan verir. Bu işdə timol göyünün ikinci turşuluq dissosiasiya sabitinin təyini metodikası verilmişdir.

#### Reagentlər

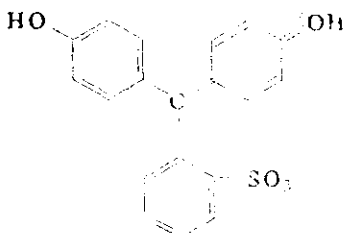
Timol göyünün 0,5%-li sulu məhlulu

Bufər məhlulları seriyası: pH-6,80; 7,00; 8,36; 8,69; 8,95; 9,15; 9,37; 9,62; 9,91; 11,40; 11,70 (bax. cədv. 7.25).

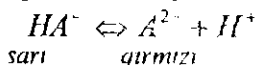
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 25,0 ml olan ölçü kolbasına 4,00 ml reagent məhlulu daxil edilir və uyğun pH bufer məhlulu əlavə olunur. İşin aparılma mərhələləri və nəticələrin verilmə forması yuxarıda yazılmışdır.

## İş 12

### Fenol qırmızısının (fenolsulfofalein) dissosiasiya sabitinin təyini



pH 6,4-dən 8,2-yə dəyişdikdə fenol qırmızısının sulu məhlulu rəngini sarıdan qırmızıya dəyişir. Rəng keçidi indikator molekulundan ikinci protonun ayrılması ilə əlaqədardır:



Sarı formanın udma zolağı 440 nm-də, qırmızı formanın udma zolağı isə 570 nm-də yerləşir. Fenol qırmızısının zəif turş və zəif qələvi mühitdə udma spektrini tədqiq etməklə onun ikinci turşuluq dissosiasiya sabitini təyin etmək olar:

### Reagentlər

50%-li etanolda 0,25%-li fenol qırmızısı məhlulu

Bufer məhlulları seriyası: pH-5,02; 5,72; 6,80; 7,00; 7,24; 7,54; 7,96; 8,36; 8,59; 8,95; 10,38; 10,88 (cədv. 7.25).

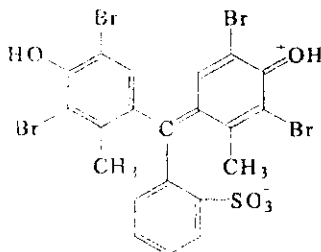
*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına 1,00 ml fenol qırmızısı məhlulu və uyğun bufer məhlulu əlavə edilir. Kolba su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır və qarışdırılır.

İşin sonrakı ardıcılığı yuxarıda yazılan kimi aparılır.

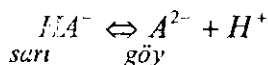


## İş 13

### Bromkrezol göyünün dissosiasiya sabitinin təyini (tetrabrom-m-krezolsulfoftalein)



pH 3,8-dən 5,4-ə kimi dəyişdikdə bromkrezol göyünün suda məhlulu rəngini sarıdan göyə kimi dəyişir. Rəng keçidi indikator molekulundan ikinci protonun ayrılması ilə əlaqədardır:



Sarı formanın udma zolağı 440 nm, göy formanın udma zolağı isə 630 nm-də yerləşir. pH 2-8 intervalında bromkrezol göyünün udma spektrini tədqiq etməklə, onun ikinci turşuluq dissosiasiya sabitini ( $K_{1,2}$ ) təyin etmək olar.

#### Reagentlər

50% etanolda 0,25%-li bromkrezol göyü məhlulu.

Bufer məhlulları seriyası: pH-2,21; 2,56; 4,10; 4,35; 4,56; 4,78; 5,02; 5,23; 5,72; 6,09; 7,00; 7,54; (cədv.7.25).

*Təyinatın yerinə yetirilməsi.* Tutumu 50,0 ml olan ölçü kolbasına 1,00 ml bromkrezol göyü məhlulu və pH-a uyğun bufer qarışığı əlavə edin. Kolba cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır və qarışdırılır. Nəticəti mərhələlər yuxarıda yazılan ardıcılıqla həyata keçirilir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Əliyeva R.Ə., Qurbanov Ə.N. Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəzəri əsasları. Bakı, 2001, 265 s.
2. Qəmbərov D.N., Əmrahov T.İ. Analitik kimya. Dərs vəsaiti. Bakı, 1998, 152 s.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов. В.И.Фадеева, Т.Н.Шеховцова, В.М.Иванов и др. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш.шк., 2001, 463 с.
4. Şabanov Ə.L. Analitik kimyanın əsasları. Bakı, "Maarif", 1997. 288 s.
5. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. Учеб. пособие. Воронеж, 2002, 408 с.
6. Шапиро С.А., Гурвич Я.А. Аналитическая химия. М.: "Высшая школа". 1973. 464 с.
7. Qəmbərov D.N., Çıraqov F.M., Nağıyev X.C. Titrimetrik analiz. Bakı, 2001, 176 s.
8. Практикум по физико-химическими методами анализа. (Под ред. О.М.Петрухина). М.: Химия, 1987, 248с.
9. Qəmbərov D.N., Çıraqov F.M., Nağıyev X.C. Fotometrik analiz. Bakı, 1999, 54 s.
10. Verdizadə A.Ə., Verdizadə N.A. Analitik kimya (vəsfı yarımnikrskimyəvi analiz). Bakı, 2002, 624 s.
11. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. Под ред. ак. И.П.Алимарина, д.х.н. В.М.Иванова. М., 1987, 204 с.
12. Verdizadə N.A. Spektrofotometrik və fotokolorimetrik analiz üsullarına dair praktikum. Bakı, 1984, 99 s.

## M Ü N D Ə R İ C A T

BÖLMƏ 1. VƏSFİ KİMYƏVİ ANALİZ METODLARI.....	3
Fəsil 1. Əsas anlayışlar.....	4
Fəsil 2. Kimyəvi təyinat metodları .....	11
2.1. Reaksiyaların icra edilmə üsulları .....	12
2.2. Cihazlar və əsas əməliyyatların icra edilmə metodikası .....	14
2.3. Kationların təyin olunma reaksiyaları .....	26
2.3.1. I qrup kationları .....	27
Litium .....	27
Ammonium .....	28
Natrium .....	29
Kalium .....	31
Maqnezium .....	34
2.3.2. İkinci qrup kationları .....	36
Kalsium .....	36
Stronsium .....	38
Barium .....	39
2.3.3. Üçüncü qrup kationları .....	41
Gümüş .....	41
Civə(I) .....	43
Qurğuşun .....	44
Volfram(VI) .....	48
2.3.4. Dördüncü qrup kationları .....	50
Sink .....	50
Alüminium .....	52
Qalay(II) .....	57
Qalay(IV) .....	58
Vanadium(V) .....	59
Xrom(III) .....	62
Molibden(VI) .....	65
2.3.5. Beşinci qrup kationları .....	66
Titan .....	66
Sirkonium .....	69
Stibium(II, V) .....	70
Vismut(II) .....	74
Manqan(II) .....	76
Dəmir(II) .....	78
Dəmir(III) .....	79
2.3.6. Altıncı qrup kationları .....	81

Kobalt .....	80
Nikel .....	83
Mis .....	85
Kadmium .....	87
Civə(II) .....	88
<b>2.4. Anionların təyin olunma reaksiyaları</b> .....	<b>92</b>
<b>2.4.1. Birinci qrup anionları</b> .....	<b>93</b>
Borat .....	93
Karbonat .....	96
Silikat .....	97
Fosfat .....	98
Arsenit və arsenat .....	100
Sulfat .....	103
Sulfit .....	104
Tiosulfat .....	106
Flüorid .....	108
<b>2.4.2. İkinci qrup anionları</b> .....	<b>110</b>
Sulfid .....	110
Xlorid .....	112
Bromid .....	114
Yodid .....	115
Yodat .....	117
Tiosianat .....	119
<b>2.4.3. Üçüncü qrup anionları</b> .....	<b>120</b>
Nitrat .....	120
Nitrit .....	123
Asetat .....	124
<b>2.5. Üzvi birləşmələrin təyini</b> .....	<b>126</b>
2.5.1. Spirtlər .....	127
2.5.2. Fenollar .....	130
2.5.3. Aldehidlər .....	131
2.5.4. Ketonlar .....	135
2.5.5. Karbon turşuları .....	137
2.5.6. Aminlər .....	138
2.5.7. Aminkarbon turşuları .....	141
2.5.8. Nitrobirləşmələr .....	143
2.5.9. Polihalogenavəzli alifatik birləşmələr .....	144
2.5.10. Tioketonlar və merkaptanlar .....	145

<b>Fəsil 3. Elementlərin ayrılma üsulları</b> .....	147
3.1. Çökmə .....	147
3.1.1. Turşu-əsas metodu ilə kationlar qarışığının analizi .....	149
<i>I, II, III qrup kationlar qarışığının sistematik analizi</i> .....	164
<i>IV, V, VI qrup kationlar qarışığının sistematik analizi</i> .....	171
3.1.2. Anionlar qarışığının analizi .....	175
3.2. Ekstraksiya .....	183
3.2.1. Əsas anlayışlar. Miqdari xarakteristikalar. Ekstragentlər ...	184
3.2.2. Ekstraksiya metodu ilə kationların ayrılma sxemi .....	190
İş 1. <i>Cu(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II)</i> kationlarının qarışığı ...	190
İş 2. <i>Cu(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)</i> kationlarının qarışığı .....	193
İş 3. <i>Cu(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III)</i> kationlarının qarışığı .....	196
3.3. Xromatoqrafik metodlar .....	198
<b>Fəsil 4. Müəyyən obyektlərin analizi</b> .....	199
4.1. Bərk maddələrin (duzların və ya oksidlərin) süni qarışığının analizi .....	199
4.2. Ərintilərin analizi .....	204
4.3. Mineralların analizi .....	209
4.4. Filizlərin analizi .....	213
4.5. Havanın analizi .....	215
4.6. Torpağın analizi .....	218
4.7. Suyun analizi .....	221
<b>BÖLMƏ II. MİQDARI ANALİZ</b> .....	227
<b>Fəsil 1. Ölçmələrin icra edilməsi, kimyəvi analizin nəticələrinin işlənilməsi</b> .....	227
1.1. Analitik siqnalın ölçülməsi .....	227
1.2. Analitik metodların metroloji əsasları .....	229
<b>Fəsil 2. Qravimetrik metodlar</b> .....	240
2.1. Əsas anlayışlar .....	240
2.2. İşin texnikası .....	242
Təcrübi iş	
İş 1. Kükürdün həll olan sulfatlarda təyini ( <i>NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> , qarışığında) .....	253

İş 2. Suda həll olan maddələrdə bariyumun təyini <i>BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O+NaCl</i> .....	255
İş 3. Alüminiumun təyini .....	255
İş 4. Alüminium hidrokسيدin moçevina ilə çökdürülməsi (homogen çökmə) .....	257
İş 5. Dəmirin(III) təyini .....	258
İş 6. Dəmir və alüminium birlikdə olduqda onların təyini .....	259
İş 7. Nikelin poladda təyini .....	260
İş 8. Maqneziumun 8-oksixinolinlə təyini .....	261
İş 9. Sinkin 8-oksixinolinlə təyini .....	262
İş 10. Sinkin antranil turşusu ilə təyini .....	264
İş 11. Kristallik bariyum xloriddə ( <i>BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</i> ) kristallaşma suyunun təyini .....	265
<b>Fəsil 3. Titrimetrik metodlar</b> .....	268
3.1. Giriş .....	268
3.2. Sulu məhlulda turşu-əsas titrləməsi .....	272
İş 1. Natrium karbonatla xlorid turşusunun standartlaşdırılması ..	272
İş 2. Xlorid turşusu ilə natrium hidrokسيد məhlulunun standartlaşdırılması .....	273
İş 3. Karbonat və hidrokarbonat ionları və ya karbonat-ionları və qələvi bir yerdə olduqda təyini ..	274
İş 4. Fosfat turşusunun təyini .....	276
İş 5. İki indikatorla xlorid və borat turşusu bir yerdə olduqda onların təyini .....	277
İş 6. Natrium tetraboratın (bura) təyini .....	279
İş 7. Formaldehid metodu ilə ammonium duzlarının təyini .....	280
İş 8. İon dəyişmə təbii etməklə natrium və ammonium xloridlərin birlikdə təyini .....	281
İş 9. Məhlulda formaldehidin təyini .....	283
3.3. Kompleksonometrik titrləmə .....	285
İş 10. Kalsium və maqneziumun birlikdə olduqda təyini .....	286
İş 11. Misin təyini .....	288
İş 12. Sinkin təyini .....	289
İş 13. Mis və sinkin birlikdə olduqda təyini .....	290
İş 14. Dəmirin təyini .....	291
İş 15. Filizlərdə dəmirin təyini .....	293
İş 16. Alüminiumun təyini .....	294
İş 17. Dəmir və alüminiumun birlikdə olduqda təyini .....	295
İş 18. İcməli, təbii və mineral suların ümumi cədvəlinin təyini ..	297

3.4. Oksidləşmə-reduksiya titrləməsi .....	298
İş 19. Kalium bixromatla tiosulfat məhlulunun standartlaşdırılması .....	299
İş 20. Misin təyini .....	300
İş 21. Ərintilərdə misin təyini .....	301
İş 22. Dəmir(III) və misin(II) birlikdə olduqda təyini .....	302
İş 23. Arsen(III) oksidin təyini .....	304
İş 24. Şəkərlərin təyini .....	305
İş 25. Çaxırda qlükozanın təyini .....	307
İş 26. Dəmirin təyini .....	309
İş 27. Filizlərdə dəmirin təyini .....	310
İş 28. Natrium oksalatla kalium permanqanat məhlulunun standartlaşdırılması .....	311
İş 29. Dəmirin təyini .....	312
İş 30. Texnoloji suların oksidləşməsinin təyini .....	314
İş 31. Unun turşuluğunun təyini .....	315
3.5. Həcmi çökmə metodu .....	317
İş 32. Mor metodu ilə xloridlərin təyini .....	324
İş 33. Folqard metodu ilə xloridlərin təyini .....	325
İş 34. Fayans metodu ilə xloridlərin təyini .....	326
<b>Fəsil 4. Kinetik analiz metodları .....</b>	<b>328</b>
4.1. Əsas anlayışlar .....	328
İş 1. Məhlulda formaldehidin təyini .....	329
İş 2. Məhlulda xromun(III) təyini .....	331
İş 3. Məhlulda misin(II) təyini .....	333
İş 4. Məhlulda molibdenin(VI) təyini .....	335
<b>Fəsil 5. Xromatoqrafik analiz metodları .....</b>	<b>337</b>
5.1. Xromatoqrafik parametrlər .....	338
5.2. Qaz-maye xromatoqrafiyası .....	341
İş 1. Alifatik spirtlərin buxarlarının qarışığının vəsfi və miqdarı təyini .....	342
İş 2. n-Karbohidrogenlər qarışığının vəsfi və miqdarı analizi .....	345
İş 3. Etil spirtində efirlər və spirtlər qarışığının təyini .....	347
5.3. Maye xromatoqrafiyası .....	349
5.3.1. İon xromatoqrafiyası .....	350
İş 4. İkikolonkalı ion xromatoqrafiyası metodu	

ilə suda qeyri-üzvi anionların təyini .....	351
İş 5. Birkolonkəli ion xromatoqrafiyası metodu ilə qeyri-üzvi anionların ayrılması .....	353
5.3.2. Adsorbsion YEMX .....	355
İş 6. Benzol, naftalin və antrasen qarışığının dönər-fazalı YEMX metodu ilə təyini .....	356
<b>Fəsil 6. Elektrokimyəvi analiz metodları .....</b>	<b>358</b>
6.1. Potensiometrik metodlar .....	358
6.1.1. Birbaşə potensialometriya (ionometriya) .....	360
İş 1. Şüşə elektrodundan istifadə etməklə məhlulun pH-nın təyini .....	362
İş 2. Flüorid-selektiv elektrodundan istifadə etməklə flüorun təyini .....	363
İş 3. Əlavə etmə metodu ilə nitratın təyini .....	365
İş 4. Natrium ionlarının aktivliyinin təyini .....	368
6.1.2. Potensiometrik titrləmə .....	370
<i>Turşu-asas titrləməsi</i> .....	374
İş 5. Məhlulda ortofosfat turşusunun təyini .....	374
İş 6. Xlorid və asetat turşusu birlikdə olduqda onların məhlulda təyini .....	375
İş 7. Xlorid və borat turşuları birlikdə olduqda onların məhlulda təyini .....	377
<i>Oksidləşmə-reduksiya titrləməsi</i> .....	378
İş 8. Məhlulda kobaltın(III) təyini .....	379
İş 9. Məhlulda manganın(II) təyini .....	380
İş 10. Məhlulda mangan, xrom və vanadium-ın təyini .....	381
<i>Çökmə titrləməsi</i> .....	383
İş 11. Məhlulda yodidlər və xloridlər birlikdə olduqda onların təyini .....	383
İş 12. Məhlulda quşğuşunun(II) təyini .....	385
<i>Kompleksonometrik titrləmə</i> .....	387
İş 13. Məhlulda dəmirin(II) təyini .....	387
6.2. Kulonometrik metodlar .....	389
İş 14. Xlorid turşusunun kulonometrik titrlənməsi .....	390
İş 15. Tiosulfatın icnunun kulonometrik titrlənməsi .....	393
6.3. Voltampermetrik metodlar .....	395
6.3.1. Klassik polyoqrammanın xarakteristikaları .....	395
6.3.2. Dəyişəncərəyanlı polyoqrammanın xarakteristikaları .....	397
İş 16. Oksigenin polyoqrammasının qeyd edilməsi. Həll olmuş oksigenin kənarlaşdırılması üsulünün öyrənilməsi .....	399
İş 17. Fərdi depolyarizator və depolyarizator ar	



qarışığının polyarogrammasının qeyd və izah edilməsi (polyarografik spektr) .....	402
İş 18. Dərəcəli qrafik metodu ilə depolyarizatorun qatılığının təyini .....	405
İş 19. Əlavə etmə metodu ilə depolyarizatorun qatılığının təyini .....	407
<i>Üzvi birləşmələrin voltampermetriyası</i> .....	408
İş 20. Civə elektrodunda hidrazid izonikotin turşusunun reduksiya reaksiyasının stexiometriyasının öyrənilməsi .....	410
İş 21. Qrafit elektrodunda tirozinin voltampermetrik təyini .....	412
6.3.3. Ampermetrik titrləmə .....	414
İş 22. Sink n(II) $K_4Fe(CN)_6$ məhlulu ilə ampermetrik titrlənməsi .....	416
İş 23. Hidroksinon məhlulu ilə bixromatın ampermetrik titrlənməsi .....	417
İş 24. EDTA məhlulu ilə nikelin(II) ampermetrik titrlənməsi .....	419
6.3.4. Konduktometriya .....	421
İş 25. Zəif turşu və duzların qarışığının zəif əsasla təyini .....	424
İş 26. Xloridlər və yodidlər qarışığının təyini .....	425
İş 27. $Ni^{2+}$ və $Ca^{2+}$ ionları qarışığının təyini .....	426
<b>Fəsil 7. Optiki spektroskopik analiz metodları</b> .....	429
7.1. Analitik optiki spektroskopiyanın prinsipləri .....	429
7.2. Optiki spektra analiz üçün cihazlar .....	436
7.3. Ultrabənövşəyi və görünən oblastlarda atom spektroskopiyası .....	440
7.3.1. Əsas anlayışlar .....	440
7.3.2. Vizual atom-emission analiz metodu .....	444
7.3.3. Atom-absorbsion analiz metodu .....	446
İş 1. Təbii suda mis və sinkin təyini .....	446
İş 2. Dəmir və misin birlikdə olduqda təyini .....	448
İş 3. Fosfat ionları iştirakında maqneziumun təyini .....	450
İş 4. Mis-sink əsaslı ərintilərdə qurğışun və nikelin təyini .....	452
7.4. UB və görünən oblastda absorbsion molekulyar spektroskopiya (fotometrik analiz metodları) .....	454
7.4.1. Elektromaqnit şüalarının udulma qanunları .....	454
7.4.2. Fotometrik metodla maddələrin təyini şəraitinin optimallaşdırılması və üsulları .....	458
7.4.3. Differensial fotometrik metodlar .....	462
7.4.4. Turşu-əsas tarazlığının tədqiqi .....	465
7.4.5. İkikomponentli qarışıqların analizi .....	468
7.4.6. Fotometrik reaksiyaların tədqiqi .....	470
<i>Məhlulların optiki sıxlıqlarının dalğə uzunluğundan asılılığı</i>	

<i>Məhlulların optiki sıxlığınının pH-dan asılılığı</i>	
<i>Kompleksin optiki sıxlığının reaktivin qatılığından asılılığı</i>	
<i>Kompleksin optiki sıxlığının vaxtdan qatılığından asılılığı</i>	
<i>Metal ionlarının fotometrik təyini metodikasının işlənməsi</i>	
İş 1. Oksidləşdiricilər iştirakında dimetilqlioksimlə nikelin təyini .....	487
İş 2. Dəmirin(III) sulfosalisil turşusu ilə təyini .....	488
İş 3. Fosforun fosformolibden göyü şəklində təyini .....	490
İş 4. Manqanın formaldotsimlə təyini .....	491
İş 5. Peroksid kompleksi şəklində titanın təyini .....	492
İş 6. Difenilkarbazidlə xromun təyini .....	493
İş 7. Mis ərintilərində misin ammonyaqlı kompleks şəklində təyini .....	495
İş 8. Mis ərintilərində misin akvakomplekslər şəklində təyini	496
İş 9. Nikel duzu məhlulunda nikelin akvakomplekslər şəklində təyini .....	497
İş 10. Manqanın artıq miqdarının permanqanat ionu şəklində təyini .....	498
<i>Üzvi turşuların dissosiasiya sabitinin təyini .....</i>	<i>499</i>
İş 11. Timol göyünün (timolsulfoftalein) dissosiasiya sabitinin təyini .....	501
İş 12. Fenol qırmızısının (fenolsulfoftalein) dissosiasiya sabitinin təyini .....	502
İş 13. Bromkrezol göyünün (tetrabrom-m-krezolsulfo- ftalein) dissosiasiya sabitinin təyini .....	503
Ədəbiyyat .....	504