В.Н.АЛЕКСЕЈЕВ

ВӘСФИ КИМЈӘВИ ЈАРЫММИКРОАНАЛИЗ КУРСУ

(I һиссә)

Дәрслик

Али мәктәбләрин гејри-кимја ихтисаслы тәләбәләри үчүн тәвсијә олунур

БАКЫ
УНИВЕРСИТЕТИ НӘШРИЈЈАТЫ
1998

ББК 543063(075,8)
А-51

+543
А51

Тәрчүмә едәнләр: **проф.Р.Ә.ӘЛИЈЕВА**
проф. Ә.А.БӘШИРОВ

Редактору: **дос.А.Г.ҺҮСЕЈНОВ**

Алексејев В.Н.

А51. Вәсфи кимја јарыммикроанализ курсу. Дәрслик. Б.: Бакы Университети Нәшријјаты, 1998 - 521 сәһ., шәкилли.

Русчанын әлавәләр едилмиш 5-чи нәшриндән тәрчүмә олунан бу дәрсликдә вәсфи кимјәви јарыммикроанализ нәзәријјәсинин әсаслары хүсуси реаксијалар (о чүмләдән бә'зи дамчы вә микрокристаллоскопик), катионлар вә анионларын анализинин кедиши нәзәрдән кечирилир. Ванадиум, молибден вә волфрам ионлары гарышығынын анализ кедиши вә реаксијалары, металлар вә онларын әринтиләринин анализи кифајәт гәдәр мүфәссәл верилмишдир.

$$A\frac{17070000}{M-658(07)-98}15-98$$

БДУ-нун
Елми
китабханасы

©Издательство "Химия", 1973, с дополнениями.
© Бакы Университети Нәшријјаты, 1998.
Азәрбајчан дилинә тәрчүмә

I ФӘСИЛ

КИРИШ

§ 1. Аналитик кимјанын методлары вә мөвзусу

Аналитик кимја кимјәви анализин нәзәри әсасларыны вә методларыны өјрәнән елмдир. Аналитик кимјанын практики вәзифәси маддәләр вә ја онларын гарышығынын кимјәви тәркибини мүәјјән етмәкдән ибарәтдир. Әввәлҹә маддәнин вәсфи тәркиби мүәјјән едилир, јә'ни бу маддәнин һансы елементләрдән, елемент вә ја ион групундан ибарәт олмасы мәсәләси һәлл едилир, сонра исә мигдары тәркибин тә'јининә башланылыр: һәмин маддәнин тәркиб һиссәсинин һансы мигдарда олмасы өјрәнилир.

Маддәнин тәркибинә дахил олан ајры-ајры елементләрин вә ионларын ашкар едилмәси вә ја бә'зән дејилдији кими "ачылмасы" вәсфи анализин вәзифәсидир.

Анализ олунан маддәнин бу вә ја башга тәркиб һиссәсинин мигдары тә'јини мәсәләси илә мигдари анализ мәшғул олур.

Вәсфи анализ адәтән мигдари анализдән әнҹә јеринә јетирилир. Чүнки анализ маддәдә әввәлдән мә'лум олан бә'зи тәркиб һиссәсинин фаизлә мигдарыны тә'јин етмәјә имкан верир. Бу, онунла изаһ едилир ки, анализ олунан маддәдә башга елементләрин (вә ја ионларын) иштирак етдијини билдикдән сонра, јалныз һәмин тәркиби тә'јин етмәк үчүн мигдари методу сечмәк олар.

Дикәр тәрәфдән, вәсфи реаксија анализ олунан објектдә компонентин чох, аз вә јахуд да јалныз "из" һалында олдуғу һагда тәсәввүр јарада биләр.

Аналитик кимјанын гаршысында дуран мәсәләләр мүхтәлиф кимјәви, физики вә физики-кимјәви методларын көмәклији илә һәлл едилә биләр. Бу методлар даими инкишаф едир вә тәкмилләширләр. Јени иш техникасыны, јә'ни нәзәри әсаслары тәләб едән даһа мүтәрәгги анализ методлары мүтәмади сурәтдә һазырланыр.

Вәсфи анализин кимјәви методларында тә'јин олунан елемент, мүхтәлиф хассәләрә малик олан мүәјјән бирләшмәјә чеврилир ки, бунларын әсасында һәмин бирләшмәнин әмәлә кәлмәси мүәјјән едилир. Баш вермиш кимјәви чеврилишә аналитик реаксија, ону әмәлә кәтирән маддәјә исә реакент дејилир.

Кимјәви анализ методлары, һәр һансы бир башга практики методлар кими мүәјјән тәтбиг саһәсинә маликдир вә бунсуз јарарсыз олурлар. Беләки, мә'лум методлар һәссаслыг, јә'ни мүхтәлиф гарышыгларын "изинин" тапылмасы вә тә'јинин јарарлығы ҹәһәтдән елм вә

техниканын артмагда олан тәләбатларыны һәмишә өдәмир. Еләчә дә зај мәһсулун гаршысыны алмаг мәгсәдилә техноложи просеси һәлә дә тәнзим етмәк үчүн тә'чили анализин нәтичәсини вахтында алмаг лазым олдугда, кимјәви методлар васитәси илә апарылан анализләрин сүр'әти истеһсалын еһтијачларыны һәмишә өдәмир. Буна көрә дә кимјәви анализлә јанашы физики вә физики-кимјәви анализ методлары да кениш сурәтдә јајылмышдыр.

Физики анализ методлары тәркибин функсијасы олан системин һәр һансы бир параметринин өлчүлмәсинә әсасланыр.

Спектрал анализ маддәни газ лампасы, електрик гөвсү вә с. аловуна дахил етдикдә јаранан шүаланманы өјрәнир. Спектрдә мөвчуд елементләрә хас олан хәтләрә әсасән маддәдә һәмин елементләрин иштирак етмәси, хәттин ајдынлығына әсасән исә онларын мигдари тәркиби һагда нәтичә чыхарылыр. Метод чох һәссасдыр (10^{-6} 10^{-8} г-а јахын ајры-ајры елементләр тә'јин олуна биләр), әмәлијјатын јеринә јетирилмәсинә аз вахт вә аз мигдарда маддә сәрф олунур.

Лјүминессент анализ, јә'ни тәдгиг олунан објектин молекулларынын ултрабәнөвшәји вә ја корпусклјар (катод шүалары) шүаларла һәјәчанландырылмасындан јаранан ишыгланма - лјүминессенсија мүшаһидә олунур.

Ултрабәнөвшәји шүаланма мәнбәји олараг 3650 Å парлаг чивә хәттинин көрүнмәјән шүаланмасыны бурахан вә көрүнән ишығы сахлајан (бу да лјүминессенсија мүшаһидәси үчүн зәруридир) ишыг филтринә малик чивә кварс лампасы ола биләр. Ултрабәнөвшәји шүаларын вә ја башга шүаланмаларын тә'сири алтында анализ олунан маддәдә она хас олан ишыгла лјүминессенсија едир. Лјүминессенсијанын рәнки вә интенсивлији мүхтәлиф маддәләрин вәсфи вә мигдари анализи апармаға имкан јарадан аналитик нишанәләрдир. Лјүминессент анализ спектрал анализдән даһа һәссасдыр (10^{-10} г вә даһа аз маддәни тә'јин етмәк олар). Бу методдан сәнаје вә техниканын мүхтәлиф саһәләриндә мүвәффәгијјәтлә истифадә олунур (минерал вә үзви бирләшмәләрин анализиндә, биолокија, тәбабәт вә кәнд тәсәррүфатында, јејинти мәһсулларынын вә көнүн ашыландырычыларынын јохланылмасында, шүшәләрин сечилмәсиндә, нефт јатагларынын өјрәнилмәсиндә вә с.).

Вәсфи анализдә тәтбиг едилән физики-кимјәви методлардан мәһлулун рәнкинин интенсивлијинин рәнкли маддәнин (ион вә ја молекуллар) гатылығындан асылылығына әсасланан колориметрик методлары вә еләчә дә хроматографик методу гејд етмәк олар. Хроматографик методда анализ олунан мәһлул шүшә бору ичәрисиндә јерләшдирилмиш, бәрк тоз һалында адсорбент колонкасындан кечирилир (мәсәлән, Al_2O_3).

Мүхтәлиф маддә вә ја ионларын адсорбсија* габилијјәти мүхтәлиф олдуғундан онлар ајрылыр, колонкада өзләринә хас олан рәнкләринә көрә вә ја һәмин маддә вә ионлара реакентләрлә тә'сир етдикдә мүхтәлиф рәнкли бирләшмәләрин әмәлә кәлмәсинә көрә мүәјјән едилир.

Аналитик реаксијалары апараркән тә'јин олунан маддәнин мигдрындан асылы олараг вәсфи анализин макро-, јарыммикро-, микро- вә ултрамикро методларыны фәргләндирмәк олар.

Макроанализдә нисбәтән чох мигдар маддә (0,5-1г) вә ја 20-50 мл мәһлуллар тәдгиг едилир. Реаксијаны ади сынаг шүшәсиндә (һәчми 10-20 мл олан), кимјәви стәканда вә ја колбада апарырлар. Чөкүнтүләри мәһлуллардан сүзкәч кағызы васитәсилә ајырырлар.

Адәтән микроанализдә тәдгиг олунан маддә мигдарынын тәхминән 1/100 һиссәси истифадә олунур, даһа доғрусу бәрк маддәнин бир нечә миллиграм мигдары вә ја мәһлулун онда бир миллилитр һиссәси ишләдилир. Бу заман јүксәк һәссаслыға малик реаксијалардан истифадә едилир ки, бу да анализ олунан маддәдә ајрыча тәркиб һиссәси аз мигдарда олдугда белә, ону кәсри методла тә'јин етмәк имканы верир. Реаксијалар ја микрокристаллоскопик, ја да дамчы методу илә јеринә јетирилир.

Микрокристаллоскопик анализ методунда реаксијаны адәтән әшја шүшәси үзәриндә апарырлар вә микроскоп алтында бахмагла әмәлә кәлмиш кристалларын формасына әсасән тә'јин олунан ионун (елементин) варлығыны мүәјјән едирләр.

Дамчы методунда мәһлулун рәнкинин дәјишмәси вә ја чөкүнтүләрин алынмасы илә кедән реаксијалар тәтбиг едилир. Чох вахт реаксијалар сүзкәч кағызынын золағы үзәринә мүәјјән ардычыллыгла дамчы-дамчы анализ олунан мәһлул вә реакент әлавә етмәклә апарылыр. Реаксијанын нәтичәсиндә кағыз үзәриндә рәнкли ләкә алыныр ки, бу да анализ олунан мәһлулда тә'јин олунан иону мүәјјән едир. Дамчы реаксијаларыны һәмчинин овугчуғу олан хүсуси дамчы лөвһәсиндә, саат шүшәси үзәриндә, путада вә с. апарырлар.

Јарыммикроанализ макро вә микроанализ арасында орта вәзијјәт тутур. Бу методла анализ олунан маддәнин мигдары макроанализдә ишләдилән мигдарын тәхминән 1/20-1/25-ни тәшкил едир ки, бу да тәхминән 50 мг бәрк маддәјә вә ја 1 мл мәһлула бәрабәрдир.

Јарыммикрометодла ишләдикдә макроанализдә ионларын ардычыл ајрылмасы вә тә'јин олунмасынын иш системи олдуғу кими сахланылыр, лакин әмәлијјат аз маддә мигдары илә хүсуси метод вә чиһазларын көмәклији илә апарылыр.

* Бир маддәнин сәтһи тәбәгәсиндә дикәр маддәнин әтраф мүһитдән удулмуш ион вә молекулларынын гатылашмасы просесинә адсорбсија дејилир.

Бу китабда јалныз гејри-үзви маддәләрин вәсфи анализ методларына бахылыр. Үзви маддәләрин методларынын өзүнүн хүсусијјәти вардыр. Онлар хүсуси әсаснамәләрдә шәрһ едилир.

§ 2. Аналитик реаксијаларын јеринә јетирилмәси

Аналитик реаксијалар "гуру" вә "јаш" үсулла јеринә јетириләбиләр. Биринчи һалда анализ олунан маддә вә реакентләр бәрк һалда көтүрүлүр вә адәтән реаксија јүксәк температурда апарылыр; икинчи һалда анализ олунан маддәнин вә ујғун реакентләрин гаршылыглы тә'сири мәһлулда мүшаһидә олунур.

Гуру үсулла апарылан реаксијалардан бә'зи метал дузларынын алову бојамасы реаксијасыны көстәрмк олар. Белә ки, платин тел үзәриндә көтүрүлмүш натриум дузлары газ лампасынын ишыгланмајан аловуна дахил едилдикдә ону парлаг сары, калиум дузлары-јашыл вә с. рәнкә бојајырлар. Бу рәнкә әсасән лазым олан шәраитдә анализ олунан маддәдә һәмин елементләри тампаг мүмкүндүр.

Гуру үсулла апарылан реаксијалара һәмчинин натриум-тетраборат (боракс) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ вә ја натриум-аммониум һидрофосфат $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$-ын бә'зи металларын дузлары илә әритдикдә рәнкли мунчугларын (шүшәләрин) әмәлә кәлмәси, еләчә дә анализ олунан бәрк маддәнин, мәсәлән, Na_2CO_3 вә K_2CO_3 вә ја Na_2CO_3 вә KNO_3 дузларынын гарышыглары илә әримәси реаксијалары дахилдир.

Пирокимјәви адланан бу методлар минерал вә дағ сухурларынын тә'јининдә кениш истифадә олунур.

Бә'зән анализ олунан бәрк маддәнин һәр һансы бир бәрк реакент илә сүртүлмә методу да тәтбиг едилир. 1898-чи илдә рус кимјачысы Ф.М.Флавитски (1848-1917) тәрәфиндән тәклиф олунмуш бу методла тә'јин олунан елементләрин рәнкли бирләшмә әмәлә кәтирмә реаксијаларындан истифадә едилир. Белә ки, кобалты тә'јин етмәк үчүн анализ олунан маддәнин бир нечә кристалы, чини ләвһә үзәриндә тәхминән бәрабәр мигдар бәрк аммонниум роданид NH_4SCN реакенти илә сүртүлүр. Кобалтын $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ комплекс дузу әмәлә кәлдијиндән гарышыг көј рәнк алыр:

$$CoSO_4 + 4NH_4SCN \rightarrow (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + (NH_4)_2SO_4$$

Бу реаксијалары чох аз мигдар маддә илә јеринә јетирмәк олар. Буна көрә дә онлары јарыммикро вә микроанализдә тәтбиг едирләр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, бәрк маддәләрин сүртүлмәси илә кедән әксәр реаксијалар һавадан удулмуш сујун вә ја һәмин бирләшмәдә олан

кристаллашма сујунун иштиракы илә кедир вә гуру үсулла апарылан реаксијалара јалныз шәрти дахил едилә билир. Гуру үсулла апарылан реаксијалар көмәкчи рол ојнајыр вә адәтән илк јохламаларда ишләдилир.

Вәсфи анализдә чох вахт јаш үсулла апарылан реаксијалардан, јә'ни мәһлулда маддәләр арасында кедән реаксијалардан истифадә едилир. Белә реаксијалары апармаг үчүн анализ олунан маддә габагчадан һәлл олунмалыдыр. Һәлледичи кими адәтән су, маддә суда һәлл олунмадыгда исә туршулар ола биләр. Сонунчу һалда һәмин маддәнин суда һәлл олунан дузларындан биринин кимјәви чеврилмәси баш верир:

$$CuO+H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4+H_2O$$

$$Fe(OH)_3+3HCl \rightarrow FeCl_3+3H_2O$$

$$CaCO_3+2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2+H_2O+CO_2\uparrow$$

Вәсфи анализдә јалныз харичи еффектлә мүшајиәт олунан реаксијалар апарылыр. Белә харичи еффектләр бунлардыр: а) мәһлулун рәнкинин дәјишмәси; б) чөкмә (вә ја һәллолма); в) газларын ајрылмасы.

Чөкүнтүләрин әмәлә кәлмәси вә мәһлулун рәнкинин дәјишмәси реаксијаларындан даһа тез-тез истифадә олунур.

Гејри-үзви маддәләрин анализиндә әксәр һалда дузлар, туршулар вә ја әсасларын сулу мәһлулундан истифадә едилир. Мә'лумдур ки, бу маддәләр електролитдир, јә'ни сулу мәһлулларда онлар ионлара диссисиасија едир. Буна көрә дә јаш үсулла реаксијалар садә вә ја мүрәккәб ионлар арасында кедир вә бу реаксијалары тәтбиг етмәклә, билаваситә елементләр дејил, онларын әмәлә кәтирдији ионлар тә'јин едилир. Мәсәлән, HCl-да вә јахуд хлоридләрин мәһлулунда хлору тә'јин етмәк үчүн онлара күмүш нитрат $AgNO_3$ мәһлулу илә тә'сир едирләр. Бу заман характер ағ сүзмәјәбәнзәр AgCl чөкүнтүсү алыныр. Ағ рәнкли чөкүнтү хлор ионунун варлығыны сүбут едир:

$$HCl+AgNO_3 \rightarrow 2AgCl\downarrow+HNO_3$$

$$CaCl_2+2AgNO_3 \rightarrow 2AgCl\downarrow+Ca(NO_3)_2 \text{ вә с.}$$

Чөкмүш AgCl-дән башга бу тәнликләрдә верилмиш дузларын һамысы мәһлулда мүнасиб ионлар шәклиндәдир. Буну нәзәрә алараг ахырынчы реаксијаны белә јазмаг олар:

$$Ca^{2+}+ 2Cl^-+2Ag^+ + 2NO_3^- \rightarrow 2AgCl\downarrow + Ca^{2+} + 2NO_3^-$$

Ca^{2+} вә NO_3^- ионлары реаксијада иштирак етмәдијиндән, онлары тәнликдән атмаг олар. Белә олдугда аларыг:

$$2Cl^- + 2Ag^+ \rightarrow 2AgCl\downarrow$$

вә ја

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$$

Мә'лум олдуғу кими, бу тәнлик реаксијанын ион тәнлији адланыр. Ион тәнлији көстәрир ки, бахылан реаксијанын маһијјәти AgCl чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирән мәһлулда олан Ag^+ вә Cl^--ун гаршылыглы тә'сириндән ибарәтдир. Әкәр хлор иону Cl^-шәклиндә дејил, һәр һансы бир башга ион (мәсәлән, хлорат иону ClO_3^-) вә ја гејри-електролит молекул (мәсәлән, хлороформ $CHCl_3$) шәклиндә иштирак едәрсә, онда белә реаксија кетмәз. Доғрудан да $KClO_3$ вә ја CH_3Cl кими маддәләрдә хлор елементинин олмасына бахмајараг, онлара күмүш нитратын тә'сириндән AgCl чөкүнтүсүнү алмаг мүмкүн дејил. Бурадан ајдындыр ки, белә реаксијаларын тәтбиг олунмасы нәтичәсиндә хлор елементи дејил, Cl^-иону тә'јин едилир. Еләчә дә Cl^-ионуну тә'јин едән реакент $AgNO_3$ дејил, мәһлулда иштирак едән Ag^+ ионларыдыр. Бунун үчүн $AgNO_3$-ы мүвәффәгијјәтлә Ag_2SO_4, CH_3COOAg вә с. илә әвәз етмәк олар:

$$2HCl + Ag_2SO_4 \rightarrow AgCl\downarrow + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + 2CH_3COOAg \rightarrow 2AgCl\downarrow + (CH_3COO)_2Ca$$

Әкәр елемент мүхтәлиф оксидләшмә дәрәчәсинә малик ионлар әмәлә кәтирирсә, онда онларын һәр бири үчүн өзләринә мәхсус характер реаксијалар олур. Белә ки, Fe^{3+} иону гәләвиләрин (даһа доғрусу, OH^- ионларын) тә'сириндән гырмызы-гонур $Fe(OH)_3$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир, һалбуки, Fe^{2+} иону гәләвиләр илә чиркли јашыл $Fe(OH)_2$ чөкүнтүсүнү верир. Ејни илә Cu^{2+} вә Cu^+, MnO_4^- вә MnO_4^{2-} ионларын да реаксијалары фәргләнирләр.

Беләликлә, анализ олунан маддәдә елементин оксидләшмә дәрәчәси адәтән вәсфи анализлә мүәјјәнләшдирилир.

Јаш үсулла апарылан реаксијаларда елементләрин дејил, әмәлә кәтирдикләри ионларын тә'јини амили индивидуал маддәләрин анализи заманы онларын формулларыны вәсфи јохламагла мүәјјәнләшдирмәјә имкан верир. Мәсәлән, ујғун реаксијалар васитәсилә анализ олунан маддәдә Na^+ вә Cl^-ионлары мүәјјән едилирсә вә башга ионлар тапылмырса, демәли, һәмин маддә натриум хлориддән (NaCl) ибарәтдир.

Әксинә, ионлара диссосиасија етмәјән үзви маддәләрин һәтта ән садә формулларынын тә'јини тәкчә вәсфи дејил, һәм дә мигдари анализин апарылмасыны тәләб едир. Беләликлә, електролитик диссосиасијаја мә'руз галан бирләшмәләрин анализи, диссосиасија етмәјән бирләшмәләрә нисбәтән чох асандыр.

Аналитик кимјада електролитик диссосиасија ашағыдакы әһәмијјәтә маликдир. Даһа әһәмијјәтли катионларын мигдары нисбәтән чох олмајыб тәхминән 25-ә јахындыр. Мә'лум олан анионларын мигдары да тәхминән бу гәдәрдир. Бунларын әмәлә кәтирдији (орта) дузлар 600-дән јухарыдыр. Мәһлулларда бу дузларын һамысы анализдә тә'јин едилән ионлара диссосиасија етдијиндән көстәрилән дузларын һәр бирини мүәјјән етмәк үчүн тәхминән 50 ионун реаксијасыны билмәк кифајәтдир. Електролитик диссосиасијаја уғрамајан үзви бирләшмәләр олдугда ион реаксијаларын тәтбиги мүмкүн дејил вә буна көрә дә онларын һәр бирини она хас олан физики вә кимјәви әламәтләр мәчмусуна әсасән тапмаг лазым кәлир ки, бу да олдугча чәтин мәсәләдир.

§ 3. Реаксијаларын апарылма шәртләри. Һәссаслыг, сечичилик вә реаксијанын спесификлији

Бу вә ја башга аналитик реаксијаны апардыгда онун јеринә јетирилмәси үчүн хүсуси шәраит јаратмаг лазымдыр, чүнки әкс һалда реаксија дүзкүн нәтичә вермәз. Мәсәлән, мәһлулда сәрбәст туршу олдугда туршуларда һәлл олан чөкүнтүләр еһтимал ки, чөкә билмәзләр. Һәмчинин гәләвиләрдә һәлл олан чөкүнтүләр гәләви мүһитдә чөкмәјәчәкләр. Әкәр чөкүнтү туршу вә гәләвиләрдә һәлл олурса, ону јалныз нејтрал мүһитдә алмаг олар вә с.

Бу мисаллардан көрүндүјү кими, реаксијанын апарылмасынын мүһүм шәртләриндән бири мүһитдир, бу да лазым кәлдикдә мәһлула туршу вә гәләвинин әлавә едилмәси илә јарадылыр.

Башга мүһүм шәрт мәһлулун температурудур. Температурун артмасы илә һәллолмасы артан чөкүнтүләри, гыздырылмыш мәһлулдан алмаг мәсләһәт көрүлмүр; ујғун реаксијалар мүтләг "сојугда", даһа доғрусу, отаг температурунда, бә'зән һәтта мәһлулун сојудулмасы илә апарылыр. Бә'зи реаксијалар исә јалныз гыздырылдыгда кедирләр.

Мәһлулда тә'јин олунан ионун кифајәт гәдәр бөјүк гатылыға малик олмасы реаксијанын кедишинин ән мүһүм шәртидир. Гатылыг чох аз олдугда реаксија кетмир. Чүнки һәр һансы бир маддә о вахт чөкә биләр ки, һәмин шәраитдә онун гатылығы һәлл олмасындан чох олсун. Әкәр маддә чох аз һәлл олурса, о, тә'јин олунан ионун гатылығы чох аз олдугда белә чөкүнтүјә кечдијиндән, реаксија һәссасдыр. Әксинә, әмәлә кәлән бирләшмә кифајәт гәдәр һәлл олурса, реаксија аз һәссасдыр вә о, тә'јин олунан ионун нисбәтән јүксәк гатылығы да кедир.

Ајдындыр ки, тәкчә чөкүнтүләрин ајрылмасы илә кедән реаксијаларын дејил, башга тип реаксијаларын да һәссаслығыны аналожи олараг бу чүр өјрәнмәк олар. Мәсәлән, натриумун дузлары илә аловун бојанмасы реаксијасы һәмин дузларын чох аз мигдары илә баша кәлдијинә көрә чох һәссасдыр.

Реаксијанын һәссаслығыны бир-бири илә бағлы көстәричи илә - ачылма минимуму вә дурулашма сәрһәдди илә характеризә едирләр. Мүәјјән јеринә јетирилмә шәраитләриндә мөвчуд реаксија васитәсилә маддә вә ја ионун тә'јин олунан ән кичик мигдары ачылма минимумудур (m). Бу мигдар чох кичик олдуғундан, ону адәтән микрограмла ифадә едирләр, даһа доғрусу, мкг илә ишарә едилән грамын милјонда бир һиссәси: 1 мкг = 0,000001 г = 10^{-6} г.

Ачылма минимуму реаксијанын һәссаслығыны там характеризә етмир, чүнки мәһлулда мүнасиб маддә вә ионун тәкчә мүтләг мигдары дејил, гатылығы да мүәјјән әһәмијјәтә маликдир. Буна көрә дә дурулашма сәрһәдди мөвчуд реаксија васитәсилә маддәнин (ионун) һәлә дә тә'јин олуна билән ән аз гатылығыны характеризә едир.

Дурулашма сәрһәдди 1/ g нисбәти илә ифадә олунур (бурада g - һәллედичинин чәки мигдары олуб, тә'јин олунан маддә вә ја ионун 1 чәки һиссәсинә ујғун кәлир).

Һәр һансы бир реаксијанын һәссаслығыны тәчрүби јолла тә'јин етмәк үчүн, тә'јин олунан маддәнин (вә ја ионун) гатылығы дәгиг мә'лум олан вә тәдричән азалан мәһлулу илә дәфәләрлә тәкрар едирләр. Бу тәчрүбәләри реаксија баш тутмајана гәдәр давам етдирмәклә реаксијанын артыг лазыми гәдәр е'тибарлы сајылмадығына ујғун кәлән ән кичик гатылығы мүәјјән едирләр. Әкәр тә'јин олунан ионун гатылығы дурулашма сәрһәддини кифајәт гәдәр кечирсә, реаксијанын нәтичәси чох тез алыныр (мәсәлән, чөкүнтүнүн алынмасы). Ионларын гатылығы азалдыгча реаксијанын сүр'әти тәдричән азалыр вә дурулашма сәрһәддинин гатылығына јахын, һәм мүсбәт вә һәм дә мәнфи нәтичәләр реаксијанын е'тибарсыз олан саһәсини әмәлә кәтирир. Тә'јин олунан ионун гатылығы сонрадан азалдыгча реаксијанын мәнфи нәтичә верән һалларынын сајы кетдикчә артыр вә нәһајәт, тамамилә кәсилир. Дурулашма сәрһәдди тә'јин олунан маддәнин (вә ја ионун) елә минимал гатылығына дејилир ки, апарылмыш үмуми реаксијаларын јарысы мүсбәт нәтичә вермиш олсун. Бу гатылығы билдикдән сонра дурулашма сәрһәддинин вә ачылма минимумунун гијмәтини асан һесабламаг олар.

Мисал. Ag^+ ионунун ашағыдакы тәнлик үзрә кедән реаксијасынын $2Ag^+ + C_2O_4^{2-} \rightarrow Ag_2C_2O_4$ һәссаслығыны тә'јин етмәк үчүн тәркибиндә 1 г Ag^+ (јә'ни 1,57г $AgNO_3$) олан мәһлулу һазырланмышдыр. Әкәр бу мәһлулу 25 дәфә дурулашдырсаг реаксија алыныр, лакин дурулашманы бир аз да артырдыгда реаксија е'тибарсыз олур. Мәһлулун бир дамчысынын һәчми 0,02 мл олдуғу һалда реаксијанын алынмасыны

нəзəрə алараг, дурулашма сəрһəддини вə ачылма минимумуну тə'јин един. Һəлли: Дурулашма сəрһəдди

$$\frac{1}{q} = \frac{Ag^{+} \text{күтлəси}}{\text{суjун күтлəси}} = 1{:}25000$$

Ачылма минимуму ашағыдакы тəнасүбдəн тə'јин едилир:
25000 мл məһлулда 1 г Ag^{+} оларса,
0,02 мл - " - мг Ag^{+} олар.

$$m = 0{,}02/25000 = 0{,}0000008 \text{ г} = 0{,}8 \text{ мкг}$$

Белəликлə, ачылма минимуму вə дурулашма сəрһəдди арасында асылылыг ашағыдакы кимидир:

$$m = \frac{1}{q} \cdot v.10^{6}$$

бурада V- реаксијаны апармаг үчүн көтүрүлəн мəһлулун һəчмидир (мл-лə).

Еjни ионун тə'јини үчүн истифадə олунан реаксијаларын һəссаслығы, бир-бириндəн олдугча чох фəрглəнə билəр, буну 1-чи чəдвəлдəки рəгəмлəр көстəрир.

Чəдвəл 1

Cu^{2+} иону үчүн мүхтəлиф реаксијаларын һəссаслығы

Реакент	Əмəлə кəлмиш бирлəшмə	Реаксијанын еффекти	Ачылма минимуму, мкг-ла	Дурулашма сəрһəдди 1:g
HCl	$H[CuCl_3]$	мəһлулун јашыл рəнкə бојанмасы	1	1:50000
NH_3	$[Cu(NH_3)_4Cl_2$	мəһлулун көј рəнкə бојанмасы	0,2	1:250000
$K_4[Fe(SN)_6]$	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	гəһвəји чөкүнтү	0,02	1:2500000

Чəдвəл 1-дəн көрүнүр ки, $K_4[Fe(CN)_6]$ илə апарылан реаксија даһа һəссасдыр вə мəһлулда HCl-ун тə'сиринə нисбəтəн 50, NH_3 -үн тə'сиринə

нисбәтән исә 10 дәфә аз мисин (II) мигдарыны ашкар етмәк имканыны верир.

Мүхтәлиф сәбәбләрдән асылы олараг, реаксијанын һәссаслығы кениш диапазонда дәјишилә биләр. Мәсәлән, реаксијанын апарылмасы үчүн ишләдилән мәһлул тәбәгәсинин галынлығынын артмасы илә һәссаслыг да артыр; бу да өз нөвбәсиндә реаксија нәтичәсиндә әмәлә кәлән вә тәбәгә назик олдугда сечилмәјән чох зәиф булантыны вә рәнки ајдынлашдырмаға имкан верир.

Реакентләрин гатылығы да чох бөјүк әһәмијјәтә маликдир, онун артмасы илә адәтән реаксијанын һәссаслығы артыр (мүәјјән сәрһәдә кими). Бир чох һалларда реаксијанын даваметмә мүддәтинин артмасы илә, хүсусән реаксијада гејри-електролит вә ја зәиф електролит иштирак етдикдә һәссаслыг артыр. Бундан әлавә, јухарыда гејд едилди ки, реаксијанын апарылмасынын мүһүм шәрти е'тибарлы мүһитин јарадылмасы вә ујғун олан температурун сахланылмасыдыр ки, бу да реаксијанын һәссаслығына чох бөјүк тә'сир көстәрир.

Чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси илә кедән реаксијаларын һәссаслығыны артырмаг үчүн чох вахт мәһлула гејри-үзви бирләшмәләрин һәлл олмасыны азалдан етил спирти әлавә едилир. Һәссаслығы (сулу реаксија гарышығыны) һәр һансы бир су илә гарышмајан үзви маје илә чалхаладыгда да артырмаг мүмүкүндүр. Чөкүнтү һәр ики мајенин ајрылма сәрһәддинә топлашыр ("флотасија" едир) вә бунун нәтичәсиндә асанлыгла сечилир. Чох вахт чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси илә кедән реаксијаларын һәссаслығыны үзви һәлледичиләрин әлавә едилмәси илә дә артырмаг мүмкүн олур. Мәсәлән, роданид ионунун иштиракында кобалт (II) дузунун сулу мәһлулуна су илә гарышан асетон әлавә етмәклә реаксијанын һәссаслығыны чох артырмаг олар, белә ки, бу заман $[Co(SCN)_4]^{2-}$ рәнкли комплекс ионунун диссосиасијасы азалыр:

$$[Co(SCN)_4]^{2-} \rightleftarrows Co^{2+} + 4SCN^-$$

Бу реаксијанын таразлығы асетон иштиракы илә сола јөнәлир. Әкәр бу реаксијаны апаркән, сулу мәһлула су илә гарышмајан үзви һәлледичи (мәсәлән, изоамил спирти) әлавә едилсә, һәссаслыг даһа башга бир сәбәбә көрә дә артмыш олур. Бунун сәбәби башгадыр. $[Co(SCN)_4]^{2-}$ комплекс ионунун үзви һәлледичи тәбәгәсинә ајрылмасы (екстраксијасы) баш вердијиндән онун көј рәнкинин интенсивлији даһа да артыр.

Мүасир аналитик кимјада екстраксија просесләри бөјүк рол ојнајыр, чүнки онлар анализ методларынын һәссаслығыны вә сечичилијини артырыр.

Башга һалларда кәнар ион дахил етмәклә реаксијанын һәссаслығыны артырмаг олар. Белә ки, кобалтын кифајәт гәдәр һәссас реаксијасы

көј кристаллик $Co[Hg(SCN)_4]$ чөкүнтүсүнүн алынмасыдыр. Лакин Co^{2+} -ун гатылығы чох аз олдугда чөкүнтү әмәлә кәлмир. Әкәр мәһлула аз мигдар Zn^{2+} әлавә едилсә, онда ани олараг $Zn[Hg(SCN)_4]$ вә $Co[Hg(SCN)_4]$ гарышығындан ибарәт мави чөкүнтү әмәлә кәләр. Бу һал гоша чөкмә адланыр; буна мүфәссәл олараг синк (II) вә кобалтын (II) характер реаксијалары өјрәниләркән бахылачагдыр.

Гоша чөкмә һадисәси елементләрин изинин тә'јини вә мигдарча ајрылмасы үчүн истифадә олуна биләр.

Јүксәк һәссаслыға малик реаксијаларын тәтбиги, мигдары чох аз олан ујғун ионларын тә'јини үчүн имкан јарандығындан, чох мигдарда маддәнин, еләчә дә бөјүк һәчмли мәһлулларын ишләдилмәсинә еһтијач галмыр. Бу һадисәнин чох бөјүк әһәмијјәтә малик олмасы тамамилә ајдындыр. Лакин, јадда сахламаг лазымдыр ки, реаксијанын һәссаслығынын артмасы илә сәһвә јол верилмә еһтималы да артыр; реакентин мөвчуд ион илә ("изи") азачыг чиркләнмәси тә'јин олунан објектдә һәмин ионун варлығы кими гәбул едилә биләр. Белә сәһвләрин гаршысыны алмаг үчүн јохлама тәчрүбә гојмагла (јә'ни һәмин реакент васитәси илә тәдгиг олунан маддә иштирак етмәдән) реакентләрин тәмизлијини өјрәнмәк лазымдыр.

Һәмчинин ајдындыр ки, габларын тәмизлијинин вә үмумијјәтлә, дәгиг ишләмәнин аналитик тәдгигатларда сәһв нәтичәјә кәлмәјин гаршысыны алмаг үчүн нә гәдәр әһәмијјәти вардыр.

Реаксијасынын һәссаслығы илә јанашы онларын спесификлијинин дә чох бөјүк әһәмијјәти вардыр.

Һәр һансы бир ион үчүн спесифик реаксија тәчрүбәнин апарылдығы шәраитдә онун башга ионларын гарышығы иштиракында тә'јин олунмасы имканыны верән реаксијаја дејилир. Буна мисал NH^+_4 -ун характерик реаксијаларындан бири гыздырылдыгда гәләвиләрин тә'сириндән аммонјак газынын чыхмасы реаксијасыдыр ки, бу да ијинә вә башга хассәләринә көрә асанлыгла тә'јин едилир:

$$NH^+_4 + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Анализдә истифадә олунан бирләшмәләр сырасында, аммонјак һәмин шәраитдә јалныз аммониум дузларындан әмәлә кәлир. Она көрә дә гәләвиләр васитәсилә реаксија NH_4^+ -ун тә'јини үчүн спесификдир.

Лакин спесифик реаксијалар бир о гәдәр дә чох мә'лум дејилдир. Аналитик кимјада һәлә дә елә реаксијалардан истифадә етмәк лазым кәлир ки, онлар бир нечә, бә'зән даһа чох ионларла ејни вә ја охшар еффекти верирләр. Јалныз мәһдуд ионлар илә охшар еффект верән реаксијалар сечичи вә ја селектив реаксијалар адланыр. Мүсбәт еффектли реаксијалар верән ионларын сајы нә гәдәр аз оларса, реаксијанын селективлик дәрәчәси бир о гәдәр дә чох олур.

Тез-тез мүшаһидә едилир ки, мөвчуд реакент илә реаксијаја кирмәјән бә'зи кәнар ионларын иштиракы онун һәссаслығыны азалдыр, әмәлә кәлән мәһсулларын хассәсини дәјишәрәк реаксијанын кедишинә тә'сир көстәрир вә с. Кәнар ионун гатылығы артдыгча бу тә'сир дә артыр вә тә'јин олунан ион илә кәнар ионларын гатылыгларынын бә'зән сон нисбәтиндә реаксија тәтбиг олунур. Белә ки, Pb^{2+} -ун I илә характер PbI_2 кристалынын алынмасы илә кедән микрокристаллоскопик реаксијасы, јалныз анализ олунан мәһлулда Cu^{2+} -нун гатылығы Pb^{2+} -нун гатылығындан 25 дәфәдән артыг олмамаг шәрт илә тәтбиг едилә биләр. Демәли, бурада сон нисбәт $Pb^{2+} : Cu^{2+} = 1:25$ кимидир.

Бә'зи һалларда бу вә ја башга реаксијалары апардыгда кәнар ионларын манечилијини "пәрдәләмәк" јолу илә, јә'ни бу ионлары кифајәт гәдәр давамлы комплекс бирләшмәләрә кечирдәрәк онларын мәһлулда гатылығыны чох ашағы салмагла арадан галдырмаг мүмкүн олур. Мәсәлән, Cd^{2+} -нун H_2S тә'сириндән алынан характер парлаг сары чөкүнтүсүнә Cu^{2+} ионларынын иштирак етмәси манечилик төрәдир, белә ки, һәмин шәраитдә гара CuS чөкүнтүсү алыныр. Реаксијаны KCN ин иштиракы илә апардыгда Cu^{2+} комплекс ион шәклиндә $[Cu(CN)_4]^{3-}$ бирләшәрәк, һидрокен-сулфид илә реаксијаја кирмир. Беләликлә, Cu^{2+} "пәрдәләнмиш" олур вә Cd^{2+} -ун тә'јининә манечилик төрәтмир, Cu^{2+} иштирак етмәдији кими, H_2S газыны мәһлулдан кечирдикдә сары CdS чөкүнтүсү әмәлә кәлир ки, бунун да чөкмәси нәтичәсиндә мәһлулда Cd^{2+} -нун олдуғу мүәјјән едилир.

§ 4. Кәсирли вә систематик анализ

Спесифик реаксијалар тәтбиг етмәклә мүвафиг ионлары кәсирли методла, јә'ни балаваситә анализ олунан мәһлулун ајрыча һиссәләриндә, онда һәр һансы бир башга ионларын олмасыны нәзәрә алмадан ашкар етмәк олар; бу заман ајры-ајры ионларын мүәјјән едилмә ардычыллығынын әһәмијјәти јохдур.

Спесифик реаксијалар кифајәт гәдәр олмадыгда вә онларын спесификлијини һәр һансы бир үсулла артырмагла мүмкүн олмадыгда, ујғун ионларын кәсирли методла ашкар олунмасы мүмкүн дејилдир. Белә һаллар үчүн ајры-ајры ионлары ашкар едән реаксијаларын мүәјјән ардычыллығыны ишләјиб һазырламаг лазымдыр ки, бу да анализин систематик кедиши адланыр. Бунун маһијјәти ондан ибарәтдир ки, әлаһиддә көтүрүлмүш һәр һансы бир ионун тә'јини о вахт башланыр ки, она мане олан ионларын һамысы (јә'ни һәмчинин тәтбиг олунан реакентлә реаксијаја кирән) габагчадан ашкар едиләрәк мәһлулдан чыхарылмыш олсун.

Әјанилик үчүн тәркибиндә Ca^{2+} вә Ba^{2+} олан мәһлулун анализинин систематик кедишини нәзәрдән кечирәк. Ca^{2+} - ун ән һәссас реаксијасы оксалат туршусунун $H_2C_2O_4$ һәлл олан дузларынын тә'сири илә калсиум оксалат CaC_2O_4 чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәсидир:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

Реаксија калсиум үчүн гејри-спесификдир, белә ки, көстәрилән реакент илә һәмин чөкүнтү Ba^{2+} да верир. Демәли, нәзәрдән кечирдијимиз һалда анализи Ca^{2+} -ун ашкар едилмәсинә башламаздан әввәл мәһлулда Ba^{2+} -ун мөвчуд олуб-олмамасыны јохламаг лазымдыр. Ba^{2+} -у исә калиум хроматын K_2CrO_4 тә'сири илә тә'јин етмәк олар. Бу заман бариум хроматын сары чөкүнтүсү әмәлә кәлир:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$$

Калсиум-хромат $CaCrO_4$ суда һәлл олдуғундан, Ca^{2+} - ун иштиракы Ba^{2+} -ун ашкар едилмәсинә мане олмур; буна көрә дә Ba^{2+} -ну анализ олунан мәһлулун ајрыча һиссәсиндә тә'јин етмәк олар. Әкәр $BaCrO_4$ чөкүнтүсү әмәлә кәлмирсә, демәли мәһлулда Ba^{2+} јохдур вә мәһлулун башга һиссәсиндә Ca^{2+} -ну $(NH_4)_2C_2O_4$ реаксијасы илә тә'јин етмәк олар. Әксинә, Ba^{2+} варса, ону Ca^{2+} - у тә'јин етмәјә башламаздан әввәл мәһлулдан тамамилә чыхармаг лазымдыр. Ba^{2+} -ун чыхарылмасы калиум хромат дузунун тә'сири илә $BaCrO_4$ там чөкәнә гәдәр әлавә етмәсијлә апарылыр. Там чөкмәни јохламаг үчүн сентрифугалашдырмагла вә ја сүзмәклә чөкүнтү ајрылыр, мәһлулда исә јенидән реакентдән бир гәдәр әлавә едилир. Әкәр чөкүнтү артыг алынмырса, демәли, мәһлулда Ba^{2+} јохдур вә $(NH_4)_2C_2O_4$ тә'сири илә Ca^{2+} -у тә'јин етмәк олар. Ағ чөкүнтүнүн алынмасы мәһлулда Ca^{2+} -ун олмасыны тамамилә сүбут едир.

Бурадан ајдын олур ки, анализин систематик кедишиндә ајры-ајры ионларын тә'јини реаксијасы илә јанашы, онларын бир-бириндән ајрылма реаксијаларындан да истифадә етмәк лазымдыр.

Ајрылма реаксијаларында ајрылан ионларын охшар бирләшмәләрин һәлл олмасындан ән чох истифадә едилир. Белә ки, Ba^{2+} -ун Ca^{2+} -дан ајрылмасы $BaCrO_4$ вә $CaCrO_4$ -ун мүхтәлиф чүр һәлл олмасына әсасланмышдыр. Бә'зән ујғун бирләшмәләрин учучулуг хассәсинин фәргләнмәсиндән дә истифадә едирләр. Мәсәлән, NH_4^+ -ун K^+, Na^+ вә Mg^{2+} -дан ајрылмасыны әлдә етмәк үчүн мәһлул әввәлчә бухарландырылыр вә сонра алынмыш гуру галыг көзәрдилир. Бу заман аммониум дузлары парчаландығындан газ шәклиндә учур, калиум, натриум вә магнезиумун аз учан дузлары исә чөкүнтү көзәрдилән касада галыр.

Мүхтәлиф үзви һәлледичиләр васитәсилә бу вә ја башга ионларын сулу мәһлуллардан екстраксијасы ајрылманын еффектив методудур. Һал-һазырда бу метод аналитик кимјада кениш тәтбиг едилир.

§ 5. Катионларын аналитик груплара бөлүнмәси. Груп реакенти. Катионларын аналитик тәснифатынын Д.И.Менделејевин дөври гануну илә әлагәси

Анализин систематик кедишиндә мүрәккәб гарышыгдан олан ионлары груп реакентләрин тә'сириндән истифадә едәрәк тәк-тәк јох, там груплара ајырырлар.

Груп реакенти елә реакент ола биләр ки, о, мүәјјән тәләбләрә чаваб вермиш олсун: 1) о, катионлары практики олараг мигдарча там чөкдүрмәлидир (чөкдүрмәдән сонра катионун мәһлулдакы гатылығы 10^{-6} г - ион/л-дән чох олмамалыдыр); 2) алынмыш чөкүнтү туршуларда асан һәлл олмалыдыр ки, сонракы анализи апармаг мүмкүн олсун; 3) әлавә едилмиш реакентин артығы мәһлулда галан ионларын тә'јин олунмасына мане олмамалыдыр.

Бу тәләбаты реакентләрин һамысы тә'мин едә билмирләр. Мәсәлән, сулфат иону ики сәбәбдән II груп катионлары үчүн (Ba^{2+}, Sr^{2+} вә Ca^{2+}) груп реакенти ола билмәз: SO_4^{2-} илә тә'сир едәркән һәр үч катион $BaSO_4$, $SrSO_4$ вә $CaSO_4$ шәклиндә чөксәләр дә, $CaSO_4$ суда нисбәтән јахшы һәлл олдуғу һалда, $BaSO_4$ вә $SrSO_4$ исә практики олараг туршуларда белә һәлл олмурлар.

Фосфат - иону да II аналитик груп катионлары үчүн груп реакенти ола билмәз: һәр үч катионун фосфат шәкилдә ($BaHPO_4$, $SrHPO_4$ вә $CaHPO_4$) чөкүнтү вермәсинә вә дуру хлорид вә сиркә туршуларында һәлл олунмаларына бахмајараг, фосфат ионунун артығы натриумун ән һәссас реакентләрдән бири олан - ураниласетатла тә'јининә мане олур. Ејни сәбәбдән II груп катионлары үчүн оксалат ионуну груп реакенти кими гәбул етмәк олмаз. Беләликлә, II аналитик груп катионларынын ән јахшы груп реакенти карбонат ионудур, чүнки о, јухарыда көстәрилән тәләбатларын һамысыны өдәјир: һәр үч катион практики олараг там чөкүр; карбонатлар туршуларда, һәтта сиркә туршусунда да асан һәлл олунур вә нәһајәт, карбонат ионунун артығы туршуларын тә'сириндән асан парчалана билир вә гајнадылдыгда карбон газы шәклиндә чыхыр:

$$BaCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + CO_2 + H_2O$$

Буна көрә дә систематик анализин кедишиндә II аналитик груп катионларыны I груп катионларындан ајырмаг үчүн (гәләви металлар вә

магнезиумдан), груп реакенти олараг мәһз карбонат-ионундан истифадә едилир.

Катионларын аналитик груплар үзрә тәснифатынын бир нечә схеми вар. Бунлардан ән әлверишлиси вә даһа кениш јајылмыш сулфидләрин хассәсинә әсасланын тәснифатдыр. Һидрокен сулфид адланан методла ајырдыгда ашағыдакы јолла һәрәкәт едирләр:

1. Әввәлчә 2N HCl мәһлулу әлавә етмәклә $AgCl$, Hg_2Cl_2 вә $PbCl_2$ кими һәллолмајан хлоридләри әмәлә кәтирән катионлары чөкдүрүрләр.

Көстәрилән һәр үч катион-күмүш (I), чивә (I) вә гурғушун (II) суда вә туршуларда һәллолмајан сулфидләр әмәлә кәтирирләр. Онун үчүн онлары хлоридләр шәклиндә ајырмаг вә чөкүнтүнү ајрыча тәдгиг етмәк әлверишлидир. Гурғушун хлорид суда нисбәтән јахшы һәлл олур. Она көрә дә Pb^{2+} -ун бир һиссәси мәһлулда галыр вә сонрадан һидрокен сулфидин тә'сириндән PbS шәклиндә чөкүр. Бу груп катионлары адәтән бешинчи аналитик груп, күмүш групу вә ја һидрокен хлорид групу адландырырлар. Бә'зи әсаси дузлар, мәсәлән $BiOCl$ вә $SbOCl$ истисна олмагла галан катионларын хлоридләри суда јахшы һәлл олурлар. Чөкүнтүјә 2н HCl мәһлулу илә ики вә ја үч дәфә тә'сир етмәклә онлары чөкүнтүдән асанлыгла ајырмаг олур.

2. Хлоридли чөкүнтүләр ајрылдыгдан сонра мүәјјән туршулуға малик олан (хлорид туршусу) мәһлула һидрокен сулфид илә тә'сир етсәк, катионларын һамысы чөкүнтүјә кечәчәкдир. Алынмыш чөкүнтүләр дуру туршуларда һәлл олмурлар. Бура мис (II), кадмиум (II), чивә (II), бисмут (III), гурғушун (II), арсен (III), арсен (V), стибиум (III), стибиум (V), галај (II) вә галај (IV) катионлары дахилдир. Бу групу дөрдүнчү аналитик вә ја һидрокенсулфид групу адландырырлар.

3. Мәһлулдан сулфидләрин чөкүнтүсүнү ајырдыгдан сонра ујғун груп реакенти, мәсәлән, аммониум-һидроксид мүһитиндә аммониум-сулфид $(NH_4)_2S$ әлавә етмәклә, сонракы групу чөкдүрүрләр. Бу заман сулфидләри туршуларда һәлл олан вә суда һәлл олмајан катионлары дәмир (III), синк (II), манган (II), никел (II) вә кобалт (II) сулфидләр шәклиндә хром (III), алүминиум (III), титан (IV) вә с. һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр. Бу һадисәнин сәбәби мүфәссәл олараг, сонрадан изаһ едиләчәкдир. Бу груп үчүнчү аналитик груп вә ја аммониум сулфид групу адланыр.

4. Үчүнчү аналитик групун сулфид вә һидроксид чөкүнтүләри ајрылдыгдан сонра аммониум һидроксид мүһитиндә $(NH_4)_2CO_3$ тә'сири илә гәләви торпаг металларынын катионлары чөкдүрүлүр. Чөкүнтүјә $BaCO_3$, $SrCO_3$ вә $CaCO_3$ кечир. Бу груп икинчи аналитик груп вә ја аммониумун карбонат групу адланыр.

5. Икинчи групун карбонатлары ајрылдыгдан сонра мәһлулда чөкдүрүлән шәраитдә суда һәлл олмајан карбонатар әмәлә кәтирмәјән

Б Д У-нун
Елми
китабханасы

катионлар галыр. Бураја натриум, калиум, аммониум вә магнезиум катионлары дахилдир. Бу груп биринчи аналитик груп адланыр. Бу група дахил олан катионлар һеч бир үмуми реакент илә чөкмүрләр, јә'ни онларын груп реакентләри јохдур.

Ионлары аз һәлл олан бирләшмәләр шәклиндә чөкдүрән груп реакентләриндән башга, бә'зи һалларда елә груп реакентиндән истифадә едирләр ки, һәмин реакент чөкүнтүнүн бу вә ја дикәр тәркиб һиссәсини һәлл етсә дә, башга һиссәсини һәлл етмир. Мәсәлән, анализин систематик кедишиндә тәтбиг олунан туршлашдырылмыш мәһлулдан һидрокен-сулфид бурахмагла алынмыш сулфидләрин чөкүнтүсү, ичәрисиндә арсен (III), арсен (V), стибиум (III), стибиум (V), галај (II), галај (IV) кими ионлар групу ајрылыр ки, бунларын сулфидләри $(NH_4)_2S_n$ дә (аммониум полисуфид) һәлл олараг, хүсуси бирләшмәләр олан тиодузлар (мәсәлән, $(NH_4)_3AsS_4$ вә с.) әмәлә кәтирирләр. Беләликлә, бу групу аммониум полисулфид јарымгрупу адландырырлар).

Гејд. Демәк лазымдыр ки, мис (II) сулфид аммониум полисулфидә гисмән һәлл олараг CuS_2^{2-} анионуну әмәлә кәтирир. Әкәр аммониум полисулфид әвәзинә натриум-сулфиддән Na_2S истифадә едилсә, онда чивә (II) HgS_2^{2-} аниону шәклиндә мәһлула кечәр.

Беләликлә, аналитик кимјада ионларын тәснифатынын әсасыны һәмин ионларын әмәлә кәтирдији бирләшмәләрин мүхтәлиф чүр һәлл олмасы тәшкил едир ки, бу да бир груп ионлары о бириндән ајырмаг үчүн имкан верир. Катионларын беш аналитик група ајрылмасы схеми чәдвәл 2-дә көстәрилмишдир.

Груп реакентләрин тәтбиги олдугча әлверишлидир, чүнки бу заман анализин гаршысында дуран мүрәккәб мәсәлә нисбәтән садәләшир. Әкәр һәр һансы бир груп тамамилә јохдурса, онун груп реакенти анализ олунан мәһлулда һеч бир чөкүнтү вермир. Белә һалда һәмин груп ионлары үчүн ајры-ајрылыгда реаксијаларынын апарылмасына еһтијач галмыр. Беләликлә, әмәјә, вахта вә реактивләрә гәнаәт олунур. Һәтта ионларын һамысы үчүн сәчијјәви реаксијалар олдугда белә анализин систематик кедиши өз әһәмијјәтини итирмир, чүнки тәркиби намә'лум маддәләрин кәсри методла анализинә нисбәтән о, даһа әлверишли вә сәрфәлидир. Әксинә, әкәр маддәнин тәркиби тәхминән мә'лумдурса (тәчрүбәдә бу тез-тез олур) вә јалныз бир вә ја ики гарышығын јохланылмасы тәләб олунурса, онлары кәсри реаксијалар васитәсилә тә'јин етмәк даһа әлверишлидир.

Ионларын аналитик тәснифаты илк бахышда сырф практики хассә дашыјан әламәтә әсасланса да, о, тәсадүфи дејидир. Һәгигәтән аналитик тәснифатын әсасыны тәшкил едән јухарыда гејд олунан дузлар вә һидроксидләрин башга хассәләри кими һәлл олмалары мүвафиг елементләрин Д.И.Менделејевин дөври системдәки мөвгеји илә функсионал әлагәдәдир. Дөври системин кениш формасына бахдыгда бу әлагә там

ајдынлыгда ашкара чыхыр. Анализин кедишиндә карбонатлар, һидроксидләр вә сулфидләр шәклиндә чөкдүрүлән катионлар, тәк-тәк истисналары чыхмагла, дөври системдә там ганунаујғунлугларла јерләшмишләр.

Чәдвәл 2

Катионларын тәснифаты

сулфидләри суда һәлл олан		сулфидләри суда һәлл олмајан вә ја онларын әвәзинә һидроксидләри суда һәлл олмајанлар		
Карбонатлары суда һәлл олан	Карбонатлары суда һәлл олмајан	Сулфидләри вә ја һидроксидләри дурулашмыш туршуларда һәлл олан		Сулфидләри дурулашмыш **туршуларда** һәлл олмајан
I груп	II груп	III груп	IV груп	V груп
K^+, Na^+, NH^+_4, Mg^{2+} вә с.	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} вә с.	Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{IV}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} вә с.	а) I јарымгруп $(NH_4)_2S_n$ тә'сириндән тиоду дузлар әмәлә кәтирмәјән сулфидләр:Cu^{2+}, Ca^{2+}, Bi^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} вә с. б) 2-чи јарымгруп $(NH_4)_2S_n$-дә сулфидләри һәлл олуб, тиодузлар әмәлә кәтирәнләр As^V, As^{III}, Sb^V, Sb^{III}, Sn^V, Sn^{III} вә с.	**хлоридләри** суда вә дурулашмыш **туршуларда** һәлл олмајан Ag^+, Hg^{2+}_2, Pb^{2+} вә с.
Груп реакенти јохдур	Груп реакенти $(NH_4)_2CO_3$	Груп реакенти $(NH_4)_2S$	Груп реакенти H_2S HCl-ун иштиракы илә	Груп реакенти HCl-дур.

Чәтин һәлл олан сулфидләр әмәлә кәтирән катионларын јерләшмәләри чәдвәлин сағ һиссәсиндә бөјүк дөврүн биринчи јарысынын VI групундан башлајыр вә һәмин групун икинчи јарысында гуртарыр. Чәтин һәлл олан сулфидләр әмәлә кәтирмәјән катионлар, чәдвәлин сол тәрәфиндәки VI-V групларда јерләширләр, һәмчинин биринчи вә икинчи аналитик груп катионларынын јерләшмәси дөврү системин һәмин групларындадыр. Аммониум сулфидин тә'сириндән һидроксид шәклиндә чөкән үчүнчү аналитик груп катионлары, чәдвәлин сол тәрәфиндә, дөври системин III-V групларында јерләшмишләр. Нәһајәт, $(NH_4)_2S$ тә'сириндән сулфидләр шәклиндә чөкән үчүнчү груп катионлары, башлыча олараг, дөрдүнчү бөјүк дөврүн орталарында јерләширләр.

Әкәр мүвафиг катионларын електрон өртүкләринин гурулушуна диггәт јетирсәк, көрәрик ки, биринчи вә икинчи аналитик групларын вә еләчә дә $(NH_4)_2S$-ин тә'сириндән һидроксид шәклиндә чөкән үчүнчү групун катионлары, тә'сирсиз газларын атомларында олдуғу кими, ики вә ја сәккиз електронлу битмиш харичи тәбәгәләрә маликдирләр. Онлардан фәргли олараг, чәтин һәлл олунан сулфидләр әмәлә кәтирән үчүнчү, дөрдүнчү вә бешинчи аналитик групларын катионлары ја тамамланмыш 18 електронлу харичи тәбәгәјә, ја 8 електронлудан 18 електронлуја (бөјүк дөврләрин орталарында) кечид тәшкил едән битмәмиш тәбәгәләрә, ја да ки, 18+2 електрон сахлајан ики харичи тәбәгәјә маликдирләр.

Харичдән әввәлки тәбәгәдә 8 електрону олан тамамланмамыш харичи електрон тәбәгәли катионлар адәтән туршуларда һәлл олан (мәсәлән, HCl-да) сулфидләр әмәлә кәтирирләр, јә'ни үчүнчү аналитик група аиддирләр.

Харичдән әввәлки тәбәгәдән 18 електрон сахлајан тамамланмамыш тәбәгәли катионлар туршуларда чәтин һәлл олан сулфидләр әмәлә кәтирирләр, јә'ни бешинчи вә дөрдүнчү аналитик групларa дахилдирләр.

Әлбәттә, бу ганунаујғунлугларда ајры-ајры кәнара чыхма һалларына тәсадүф едилир. Бурада һеч бир көзләнилмәзлик јохдур, чүнки катионларын бу вә ја башга аналитик група дахил едилмәси шәртидир вә чох вахт групларын ајыраркән чөкмәнин ән инчә хүсусијјәтләри илә мүәјјәнләшир. Мәсәлән, елементләрин дөври системдәки мөвгејинә әсасән Mg^{2+} катионуну икинчи груп катионларыны дахил етмәк лазым иди: доғрудан да $BaCO_3$, $SrCO_3$ вә $CaCO_3$ кими магнезиум карбонат да суда аз һәлл олур. Лакин о, аммониум дузларында јахшы һәлл олур вә буна көрә дә $(NH_4)_2CO_3$-ун тә'сири илә там чөкә билмәз. Буну нәзәрә алараг I вә II групун ајрылмасыны NH_4Cl-ин иштиракы илә апармаға она көрә үстүнлүк верирләр ки, Mg^{2+} мәһлулда I група бирликдә галсын. Бу да онун I група дахил олмасынын сәбәбидир.

Zn^{2+} катиону дөври системдәки мөвгејинә әсасән III групда дејил, IV аналитик група дахил олмалыдыр. Доғрудан да, III груп катионларынын һамысындан фәргли олараг о да IV вә V груп катионлары кими зәиф турш мәһлуллардан һидрокен сулфидин тә'сири илә чөкүр. Әкәр чөкдүрмәни һидрокен ионларынын гатылығы 0,01 N-а бәрабәр олдугда апарсаг, Zn^{2+} катиону III група дејил, IV група дахил оларды. Лакин чөкдүрмә даһа турш мәһлулда ($[H^+]\approx 0,3M$) апарылдығындан Zn^{2+} мәһлулда III груп илә бирликдә галыр. Һәмчинин буна охшар бир сыра мисаллар кәтирмәк олар.

Дејиләндән көрүнүр ки, бу типли ајры-ајры истисналар елементләрин дөври системи илә катионларын аналитик тәснифаты арасында әлагәнин олмамасы һагда нәтичәјә кәлмәјә әсас вермир. Әлбәттә, бу

әлагәнин тәбиәти вә характерини һәләлик кифајәт гәдәр ајдынлашмыш һесаб етмәк олмаз, амма онун олмасы шәрһи шүбһә доғурмур.

Һ.И.Блок көстәриб ки, катионларын аналитик тәснифаты "ион потенсиалынын" гијмәти, ион јүкүнүн Z онун радиусуна R олан нисбәти (Z/R) илә өлчүлән енеркетик хассә илә сых әлагәдәдир. Јүксәк оксидләшмә дәрәчәсиндә ионларын потенсиаллары елементләрин атом нөмрәләринин дөври функсијасыдыр. Ион потенсиалы ионларынын вә онларын бирләшмәләринин бир сыра мүһүм хассәләри илә сых әлагәдәдир, мәсәлән, оксидләрин туршулуг вә ја әсаслыг хассәси, бә'зи бирләшмәләрин һәллолмасы, онларын һәллолма истиликләри вә с. Бу хассәләр исә чох вахт катионларын аналитик ајрылмасынын әсасыны тәшкил едирләр.

К.Б.Јасимирски белә һесаб едир ки, башга бир енеркетик хассә ион јүкү квадратынын онун радиусуна олан нисбәти (Z^2/R) даһа бөјүк әһәмијјәт дашыјыр. Бирләшмәләрин һәллолмаларынын бу хассәдән асылылығы бә'зи һалларда хүсуси нәзәрә чарпыр. Дөври ганун елементләрин хассәләриндәки охшарлыглардан истифадә едәрәк, аналитикләрә, реаксијаларын вә ионларын тә'јини методларынын мүәјјән едилмәси имканыны верди. Мәсәлән, Менделејевин ирәлиләчәдән хәбәр вердији елементин кеманиумун дөври системин IV групунда, силисиум илә галај арасындакы мөвгејинә әсасән белә гәрара кәлмәк олар ки, кеманиум ионларынын аналитик реаксијалары ејни оксидләшмә дәрәчәсинә малик олан силисиум вә галај ионларынын тә'јин реаксијалары илә охшар олмалыдыр. Һәгигәтән дә Sn^{IV} кими Ge^{IV} да турш мүһитдә һидрокенсулфид тә'сириндән GeS_2 сулфид шәклиндә чөкәрәк SnS_2 кими $NaOH$, Na_2S вә башга реакентләрдә һәлл олараг тиодузлар әмәлә кәтирир. Буна көрә дә Ge^{IV} вә еләчә дә Sn^{IV} арсен аналитик јарымгрупуна дахил олмалыдырлар. Дикәр тәрәфдән керманиумун (IV) әмәлә кәтирдији GeO_3^{2-} анионунун SiO_3^{2-} аниону илә охшар олдуғуну көрмәк олар. Һәгигәтдә дә һәр ики анион аммониум молибдат $(NH_4)_2MoO_4$ тә'сириндән гурулушу вә кимјәви хассәләри илә охшар олан, һетерополитуршулар $H_4[GeMo_{12}O_{40}]$ вә $H_4[SnMo_{12}O_{40}]$ әмәлә кәтирир ки, бунлары үзви реакент бензидин илә редуксија етдикдә, интенсив көј рәнкә бојанмыш маддәләр вердијиндән анализдә һәр ики ионун тә'јини үчүн истифадә едилир.

Д.И.Менделејевин дөври системиндә мүвафиг елементләрин јерләшмәсинә әсасланан вә јени анализ методларынын һазырланмасы үчүн истифадә олунан аналитик реаксијаларын белә аналокијасына аид чохлу мисаллар көстәрмәк олар.

Мәсәләләр вә суаллар

I. Ca^{2+} -ун CaC_2O_4 шәклиндә микрокристаллоскопик тә'јини реаксијасы 0,001 мл 0,002 N мәһлулу илә алына билир. а) ачылма минимумуну; б) бу реаксија үчүн дурулашма сәрһәддини һесабламалы.

Чаваб: а) 0,004 мкг; б) 1:25000

2. K^+ -ун $NaHC_4H_4O_6$ мәһлулу илә ($KHC_4H_4O_6$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси) реаксијасы үчүн дурулашма сәрһәдди 1:1000 бәрабәрдир.

Һәмин реаксија васитәсилә K^+ -ын минимум мигдарынын тә'јин олунмасы үчүн KCl мәһлулунун ән кичик нормал гатылығы нечәјә бәрабәрдир?

Чаваб: = 0,026 н

3. Калсиум дузлары Na_2HPO_4 тә'сириндән ағ $CaHPO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Бу чөкүнтүнүн туршуларда (о чүмләдән сиркә туршусунда) һәлл олдуғуну, лакин практики олараг гәләвиләрлә вә гајнар суда һәлл олмадығыны билиб; а) гыздырмагла. б) туршуларын иштиракы илә. в) гәләвиләрин иштиракы илә бу реаксијаны апармаг мүмкүн олдуғуну тә'јин етмәли.

4. Анализ олунан мәһсулун HCl, H_2S, $(NH_4)_2CO_3$) илә чөкүнтү әмәлә кәтирмәдијини биләрәк, онун тәркиби һаггында нә гәрара кәлмәк олар?

II ФӘСИЛ

ВӘСФИ ЈАРЫММИКРОАНАЛИЗИН ТЕХНИКАСЫ

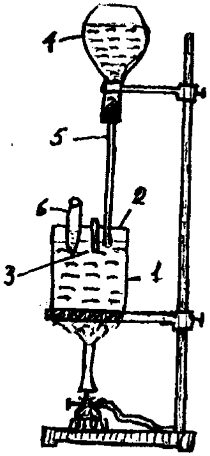
Јарыммикроанализдә тәдгигат апармаг үчүн микроанализдә олдуғундан тәхминән 20 дәфә аз маддә ишләдилир. Бу, о демәкдир ки, јарыммикроанализдә әмәлә кәлән чөкүнтүләрин һәчми дә макрометода нисбәтән тәхминән 20 дәфә аз олачагдыр. Демәли, белә мигдарда чөкүнтү илә ишләмә хүсуси чиһаз вә методларын тәтбигини тәләб едир. Макроанализдә истифадә едилән габларда (сынаг шүшәләриндә, колбаларда вә с.) белә чөкүнтүләри алмаг олмаз, чүнки чөкүнтү габын бөјүк сәтһинә пајланыр вә чәтинликлә сечилир. Буна көрә дә јарыммикроанализдә чөкүнтүнүн мигдары аз олан һалларда ашағы һиссәси даралдылмыш кичик конус шәкилли сынаг шүшәләри (һәчми 2-4 мл), тәтбиг едилир ки, чөкүнтүнү мүшаһидә етмәк асанлашсын.

Чөкүнтү вә мәһлул чох итдији үчүн ади сүзмә јолу илә ајрылма әлверишли дејил. Јарыммикроанализдә бунун үчүн ја сентрафигурлашмадан вә ја да микросүзмәнин хүсуси үсулундан истифадә едилир.

Јарыммикроанализин нәзәријјәсини вә тәчрүбәсини өјрәнмәјә башламаздан әввәл, ајры-ајры әмәлијјатларын јеринә јетирилмәси техникасы илә таныш олмаг лазымдыр.

§6. Јарыммикроанализин мүһүм әмәлијјатларынын апарылма техникасы

Гыздырма. Мә'лумдур ки, реаксијаларын чохунда гыздырмаг тәләб олунур. Кичик сынаг шүшәсинә јерләшдирилмиш мәһлулу билаваситә ачыг һавада гыздырмаг олмаз, белә һалда әмәлә кәлмиш бухар илә мәһлул атылмыш олар. Буна көрә дә онларын гыздырылмасы, сынаг шүшәсини су һамамынын ичәрисинә салмагла, ја да ичәрисиндә гајнар су олан габда апарылыр.



Шәкил 1. Су һамамы

Су һамамынын әлверишли формасы шәкил 1-дә көстәрилмишдир. О, һәчми 0,5 л-ә јахын, гапағы (2) олан алүминиум габдан (I) ибарәт олуб, сынаг шүшәләри үчүн мәсамәси олан гошгу илә (3) бирләшдирилмишдир. Габда сујун сәвијјәси көрсәнмәдијиндән, онун сәвијјәсини һәмишә сабит сахламаг үчүн һамам, хүсуси гурғу илә тә'мин едилмишдир ки, бу да су илә долу

башы ашағы чеврилмиш колбадан (4) ибарәтдир. Колбаја диаметри 11-12 мм олан шүшә бору (5) резин тыхачын көмәклији илә салынмышдыр. Борунун ашағы учу һамамдакы сујун һансы сәвијјәдә сахланмасы вәзијјәтинә ујғун олмалыдыр. Гајнама давам етдикчә борунун (5) учу судан кәнарда галыр вә бу заман колбаја дахил олан һава өз һәчми гәдәр сују сыхышдырыр. Бунунла да һамамдакы сујун сәвијјәси колбада олан сујун һамысы сәрф единәнә гәдәр сабит галыр. Су һамамыны алов лампасы үзәриндә торун үстүндә гыздырырлар. Су һамамында мәһлуллары гајнајана гәдәр гыздырмаг лазымдыр. Гүввәтли гајнама јалныз сујун тез бухарланмасына сәбәб олур. Әкәр мәһлулу гајнатмаг лазымдырса, реаксијаны шүшә стәканда вә ја чини путада тор үзәриндә гыздырмагла апармаг лазымдыр.

Бухарланма. Мәһлуллары гатылашдырмаг вә ја сујун тамамилә кәнар едилмәси мәгсәдилә бухарланма әмәлијјатыны чини касада вә ја путада апарырлар. Бу әмәлијјатын су һамамында вә гум һамамында апарылмасы даһа әлверишлидир.

Бухарланманы сүр'әтләндирмәк үчүн ачыг аловла тор үзәриндә апармаг олар, лакин бу заман ардычыл олараг мүшаһидә апармаг тәләб олунур:

а) бухарланманын ахырында су бухарлары илә бирликдә ајрылан кристаллар гопараг сычрамаға башлајыр ки, бу да иткијә сәбәб олур вә анализи тамамилә корлаја биләр;

б) чох заман гуру галығын гыздырылмасыны давам етдирдикдә (көзәртдикдә) бухарланмадан сонра дузларын әксәријјәти оксидләр әмәлә кәтирмәклә парчаланырлар; көзәрдилмиш оксидләр бә'зән туршуларда һәлл олмајан формаја кечирләр ки, бу да анализи чох чәтинләшдирир.

Буна көрә дә бухарланманы чох еһтијатла, хүсуси микролампалар васитәсилә апармаг лазымдыр. Лампаны әллә һәрәкәт етдирмәк лазымдыр. Лампаны столун үстүнә дә гојмаг олар, лакин касанын алтына јох, онун јанына елә мәсафәдән гојмаг лазымдыр ки, тор илә верилән истилик јалныз мајенин сакит гајнамасыны тә'мин етсин. Микроанализин бә'зи әмәлијјатларында (мәсәлән, H_2SO_4 вә HNO_3 олан мәһлулларын бухарланмасында) сычраманын гаршысыны алмаг үчүн гыздырманы һава һамамы васитәсилә апармаг әлверишлидир. Бу мәгсәдлә 60 мл һәчмли чини вә ја никел путанын дибиндә олан нихром үчбучағын үстүнә кичик путада бухарлашан мәһлул јерләшдирилир. Путаны алтдан гыздырмагла, ичәрисиндә кифајәт гәдәр һаванын јүксәк вә сабит температуруну сахламаг олар.

Чөкдүрмә. Чөкдүрмәни адәтән сентрифуга үчүн сынаг шүшәләриндә апарырлар. Сынаг шүшәсинин ичәрисинә анализ олунан мәһлулун дамчысы әлавә едилир, лазым кәләрсә су һамамында гыздырылыр вә пипет илә көстәрилән сајда реактив дамчысы әлавә едилир.

Јарыммикроанализдә тәтбиг едилән кичик сынаг шүшәләриндә мәһлуллар пис гарышдығындан, онлар әлавә едилдикдән сонра, һәмин дәгигә шүшә чубугла гарышдырылмалыдыр. Реактивин һәр дамчысы әлавә едилдикдән сонра гарышдырмаг даһа јахшы олар. Белә һалда бу чөкүнтүнүн кристаллары јаваш-јаваш бөјүјәрәк сентрифуга етдикдә мәһлулдан асан ајрылыр вә кичик сәтһә малик олдугларындан мәһлулдан кәнар маддәләри аз адсорбсија едирләр.

Әкәр әмәлә кәлмиш чөкүнтү каллоид мәһлул әмәлә кәтирирсә, коагулјасијанын кетмәси үчүн реакент әлавә едилдикдән сонра, сынаг шүшәсинин ичәрисиндәки бә'зи һалларда бир нечә дәгигә су һамамында гыздырмаг лазым кәлир.

Чөкдүрмә илә ионлар ајрылдыгда, там чөкмә мүтләг јохланылмалыдыр. Там чөкмәни јохламаг үчүн көтүрүлмүш нүмунә реаксија заманы сентрифуга едилмәклә ајрылмыш чөкүнтүнүн үзәриндәки шәффаф мәһлула бир нечә дамчы чөкдүрүчү реакентдән әлавә едилир. Әкәр мәһлул шәффаф галырса, онда ајрылан ион тамамилә чөкмүшдүр. Әкс һалда мәһлула әлавә олараг бир нечә дамчы чөкдүрүчү реакент әлавә едилир, гарышдырылыр, гыздырылыр вә лазым кәләрсә, сентрифуга едилир, бундан сонра јенидән там чөкмә јохланылыр.

Сентрифугаллашдырма. Микроанализ заманы чөкүнтү мәһлулдан сүзмә јолу илә ајрылдыгда јарыммикроанализдә бир гајда олараг сентрифуга тәтбиг олунур. Бу сентрифуганын сүр'әтлә фырланмасы нәтиҹәсиндә бәрк фаза һиссәҹикләринин мәркәздән гачма гүввәсинин тә'сири алтында сүр'әтлә чөкмәсинә әсасланмышдыр.

Чөкүнтү мәркәздән гачма гүввәсинин тә'сири нәтиҹәсиндә сүр'әтлә вә компакт тәбәгә шәклиндә сынаг шүшәсинин даралмыш дибинә топланыр вә мәһлул (сентрифугада) шәффафлашыр.

Електрик вә әл сентрифугалары мөвҹуддур. Гарышығы ајырмаг үчүн сынаг шүшәсини сентрифуганын патронларындан биринә јерләшдирирләр. Әкс истигамәтдә дуран патрона таразлығы јаратмаг мәгсәдилә ичәрисиндә тәхминән һәмин һәҹмдә су олан сынаг шүшәси јерләшдирилир. Бунсуз фырланма заманы сентрифуга һәддән артыг дағыдычы көстәрән титрәјиш верә биләр.

Сентрифуганы әл илә һәрәкәт етдирир, әввәл јаваш фырладыр, сонра тәдриҹлә фырланма сүр'әтини артырырлар. 1-1,5 дәг-дән сонра дәстәји чыхарыр, сентрифуганын дајанмасыны көзләјирләр. Сентрифуганы кәскин чалхаламагла фырлатмаға башламаг, һәрәкәт вахты бирдәнбирә сахламаг олмаз. Көстәрилән гајдалара риајәт етмәмәк, сентрифуганын тезликлә сырадан чыхмасына имкан јарадыр. Сентрифуга јахшы јохланмалы вә сәссиз, чинкилтисиз фырланмалыдыр. Онунла ишләјәркән тәһлүкәсизлији тә'мин етмәк үчүн сентрифуганын үст (фырланан) һиссәси хүсуси метал гапагла өртүлүр.

Електрик сентрифугасы әл илә ишләјәнә нисбәтән јүксәк фырланма сүр'әтинә вә бөјүк мәркәздән гачма гүввәсинә маликдир.

Електрик сентрифугасы баһалы чиһаз олуб, бачарыгла вә еһтијатла ишләмәји тәләб едир. Ондан истифадә етдикдә әкс истигамәтдә дуран патронун ичәрисиндән сынаг шүшәсиндә мәһлулун практики олараг ејни күтләјә малик олмасына хүсуси диггәт јетирилмәлидир.

Сентрифуганын ағзыны мүтләг гапагла бәркитдикдән сонра чәрәјаны ишә салмаг олар. Чәрәјаны ишә салдыгдан сонра әввәлчә реостатын дәстәјини јаваш-јаваш һәрәкәт етдирмәк вә тәхминән јарым дәгигәдән сонра, реостатын дәстәјини јаваш-јаваш биринчи вәзијјәтә гајтармаг лазымдыр, сентрифуга дајандыгдан сонра, гапағы ачыб, сынаг шүшәсини чыхармаг лазымдыр.

Гејри-ади сәс, гүввәтли титрәјиш вә ја иш вахты сентрифуга гызмасы мүшаһидә едилдикдә ону һәмин анда дајандырмаг вә тәчрүби дәрси апаран рәһбәрә чиһазы дүзкүн ишләмәдијини билдирмәк лазымдыр.

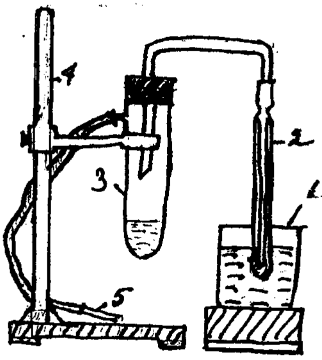
Мәһлулун көчүрүлмәси. Сентрифугалашмадан сонра мәһлул пипет илә башга габа кечирилир. Бу заман пипетин резин һиссәси бармаглар арасында сыхылыр, дартылмыш учу исә мајејә салыныр (сынаг шүшәсинин дибиндә олан чөкүнтүјә **тохунмаг** олмаз). Резин гапағын тәзјигини тәдричлә азалтмагла маједән чыхарараг, габдакы мәһлул сынаг шүшәсинә бошалдылыр вә бундан сонра еһтијач варса, ејни әмәлијјаты јенидән тәкрар едирләр. Әкәр сынаг шүшәсиндәки маје **чүзидирсә**, ону чөкүнтүдән ајырмаг үчүн учу капиллјар шәклиндә олан борудан (резин галпагсыз) истифадә етмәк даһа мәсләһәтдир.

Сүзмә. Чох надир һалларда сентрифугалашдырма истәнилән нәтичәни вермир вә бу заман сүзмә әмәлијјатыны апарырлар. Буну мүхтәлиф чүр јеринә јетирмәк олар.

1. Ени 0,5 см-ә јахын вә узунлуғу 1-1,5 см олан сүзкәч кағызыны дөрд јерә гатлајырлар вә бир дамчы су илә исладыб, саат шүшәсинин үзәриндә чөкүнтү илә мајенин јанына гојурлар. Бу золағын үзәринә дүзбучаг алтында пипетин учуну гојуб, ону јүнкүлчә кағыза сыхырлар вә золағы мәһлула јахынлашдырыб, мајени пипетә сорурлар

2. Һәмчинин микросүзмә үчүн шәкил 2-дә көстәрилмиш чиһаздан истифадә едирләр. Бу чиһаздакы борунун (2) ашағы һиссәси памбыг (вә ја башга сүзүчү материал) илә долдурулур, бору (5) васитәсилә һава сорулур.

3. 3. Әкәр һәмишә олдуғу кими, ишләјән шәхсә нәинки мәһлул, еләчә дә чөкүнтү лазым олдугда, шәкил 2-дә верилмиш чиһазла сүзмәк әлверишлидир. Јан тәрәфиндә бору (2) олан колбаја (1) тыхач васитәсилә сүзмәк үчүн диаметри 2-3 см олан кичик гыф (3) кечирилир. Гыфын учу сентрифуга сынаг шүшәсинин (4) ичәрисинә дахил олур; бу



Шәкил 2. Микросүзмә үчүн чиһазын схеми

филтраты (сүзүлмүш маје) јығмаг үчүндүр. Сүзүлән маје чөкүнтү илә бирликдә сүзкәчә төкүлдүкдән сонра, колбанын ичәрисиндә олан һава резин бору (5) васитәсилә харич едилир. Бунун нәтичәсиндә колбада тәзјиг азалдығындан сүзмә сүр'әтләнир.

Сүзкәчи гыфа гојмаздан әввәл ону дөрд јерә гатлајыр, сонра бунун бир тәбәгәсини галан үч тәбәгәдән ајырырлар. Алынмыш конусшәкилли сүзкәчи гыфа гојур, су илә исладыр вә тәмиз бармаг илә шүшәјә мөһкәм сыхырлар ки, гыф илә кағыз арасындан һава кечмәсин.

Чөкүнтүнүн јујулмасы. Чөкүнтү мәһлулдан ајрылдыгдан сонра мәһлулдакы ионлар һопмуш шәкилдә һәлә дә галмыш олур. Мәһз буна көрә дә там ајрылманы әлдә етмәк үчүн чөкүнтүнү јумаг лазымдыр: јуманы адәтән сентрифугадан ајырдыгдан сонра чөкүнтүнүн үзәринә 1-1,5 мл дистиллә олунмуш су (вә ја башга јујучу маје) әлавә едиб, шүшә чубуг васитәсилә мүкәммәл гарышдырырлар.

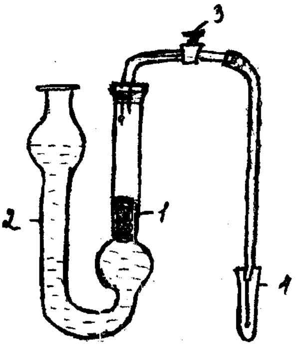
Алынмыш гарышыг сентрифуга едилир, сентрифугат пипет васитәсилә ајрылыр вә тулланылыр. Адәтән бир дәфә јујулдугдан сонра, галан гарышыгларын мигдары чүз'и олдуғундан сонракы реаксијалар тә'сир көстәрмир.

Башга һалда чүзи гарышыг олдугда јума әмәлијјатыны бир нечә дәфә тәкрар едирләр. Һәр бир јума әмәлијјатындан сонра, мүмкүн гәдәр сентрифугаты там чыхартмаг вә јалныз бундан сонра сынаг шүшәсинә јумаг үчүн тәзә маје төкмәклә чөкүнтүнүн јујулмасыны сүр'әтләндирир.

Бәзән чөкүнтүнүн јујулмасы исти су илә апармаг мәсләһәт көрүлүр. Сынаг шүшәсинә јујучу мајени әлавә етдикдән сонра, чөкүнтү илә бирликдә јахшы гарышдырмагла су һамамында ону бир дәгигә сахладыгдан сонра, јухарыдакы әмәлијјатлары тәкрар едирләр.

Әкәр чөкүнтү сүзмә јолу илә ајрылмышса, колбадакы филтратлы сынаг шүшәси чыхарылдыгдан сонра јуманы филтрдә апарырлар. Сүзкәчә тәзә јујучу мәһлул әлавә едәнә гәдәр әввәлки мәһлулу мүмкүн гәдәр там совуруб чыхармаг лазымдыр.

Чөкүнтүләрин јујулмасына, хүсусилә јарыммикроанализ ишләриндә етинасыз јанашмаг олмаз. Јума апармадан ионларын там ајрылманы әлдә етмәк мүмкүн дејил. Мәһз буна көрәдир ки, бир сыра реаксијалар ајдын нәтичә вермәдијиндән вә анализи тәкрарламаг лазым кәлир.



Шәкил 3. H_2S алмаг үчүн чиһаз

Һидрокен - сулфидлә чөкдүрмә. Һидрокен - сулфидин алынмасынын әлверишли чиһазы шәкил 3-дә верилмишдир. О, ики јердән кенишләнмиш U шәкилли борудан ибарәтдир. Борунун сағ голунун даралдылмыш һиссәсинә дәмир сулфидин FeS парчаларыны јерләшдирмәк үчүн мис тор, ја да чини лөвһә гојулур.

Сол голдан чиһаза дурулашдырылмыш (1:1) техники хлорид туршусу әлавә етмәклә FeS илә реаксијасындан H_2S әмәлә кәлир:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Әкәр газ борусунун краныны бағласаг, онда ајрылмыш һидрокен-сулфид туршусуну борунун сол голуна сыхышдырачаг вә реаксија кәсиләчәкдир. Краны ачдыгда реаксија јенидән тәкрар олунур. Сычраманы тутмаг үчүн чиһазын сағ голунун јухары һиссәсинә тәнзиф вә ја памбыг парчасы гојурлар.

H_2S-ин бурахылма сүр'әтини елә тәнзимләмәк лазымдыр ки, анализ олунан мәһлулдан кечән газын габарчыгларыны сајмаг мүмкүн олсун.

H_2S-ин чох сүр'әтлә бурахылмасы мәгсәдә ујғун дејил, чүнки онун јалныз һәлл олан һиссәси тә'сир көстәрир.

Һидрокен сулфид чох зәһәрлидир! Она көрә дә онунла тәчрүбәни соручу шкафда апармаг лазымдыр..

Һидрокен -сулфиди анализ олунан мәһлула, чиһазын резин борусу илә бирләшдирилмиш, учу капилјар шәклиндә дартылмыш шүшә борунун тәмизлијинә дәгиг риајәт етмәк үчүн гыздырылмыш гаты HNO_3 илә јахалајыб, сонра исә су илә јахшы јумаг лазымдыр.

Тәләбәләрин сајы чохдурса вә иш ејни заманда апарылырса, H_2S-ин алынмасы үчүн көстәрилән чиһаз әвәзинә ејни вахтда бир нечә јердән газ көтүрмәк имканына малик олан вә пајлајычы боруларла (3) тә'мин едилмиш, КИПП чиһазындан истифадә етмәк әлверишлидир. Газын чәрәјаныны даһа јахшы тәнзим етмәк үчүн, ајрылан голларын дахили диаметри кифајәт гәдәр кичик (јарымкапиллјар борулар) олмалыдыр.

H_2S-и алмаг үчүн чиһазларла ишләдикдә, анализ гуртаран кими газ боруларынын кранларынын јахшы бағланмасына хүсуси диггәт јетирмәк лазымдыр.

Јарыммикроанализ шәраитиндә һидрокен-сулфидин алынмасынын башга әлверишли үсулу парафинин (5 һиссә) күкүрд (3 һиссә) вә лифли

азбест (1 һиссә) илә гарышығынын гыздырылмасындан ибарәтдир. 1 г-а јахын белә гарышығы штативә бәркидилән вә газ борусу илә тә'мин олунан ади (макро) сынаг шүшәсинә төкүб јавашча гыздырыр вә ајрылан газы анализ олунан мәһлула бурахырлар. Гыздырманы кәсән кими реаксија дајаныр. Газын чыхма сүр'әтини, температуру мүвафиг шәкилдә дәјишдирмәклә тәнзим едирләр. Бу заман һидрокен-сулфид һавада чох чүз'и мигдарда олдуғундан, онун ији соручу шкафсыз ишләдикдә белә, һисс олунмур (буну әлбәттә, тәдрис лабораторијасы шәраитиндә һеч бир вәчһлә етмәк олмаз).

Газларла ишләмә. Реаксија нәтичәсиндә ајрылмыш газлары мүәјјән етмәк үчүн онлары ујғун реактивләрлә јохлајырлар ки, бунун да мүхтәлиф үсуллары мөвчуддур. Ән садә үсул беләдир: бир дамчы реакент мис вә ја нихромдан һазырланмыш телин гулагчығында ичәрисиндә реаксија кедән сынаг шүшәсиндәки гарышыг үзәриндә јерләшдирилир вә ја тыхача кечирилмиш вә даралмыш учунда бир дамчы реакент олан пипет илә сынаг шүшәсинә бағланылыр.

Бә'зи һалларда газын ајрылмасыны мүәјјән етмәк үчүн газ камерасындан истифадә етмәк әлверишлидир.

§ 7. Реактивләр

Јарыммикроанализдә реактивләрин тәмизлији мүһүм әһәмијјәтә маликдир. Сатыша бурахылмыш реактивләр тәмизлик дәрәчәсинә көрә алты јерә бөлүнүр: 1)техники; 2)тәмизләнмиш; 3)тәмиз (т); 4)анализ үчүн тәмиз (а.ү.т.); 5) кимјәви тәмиз (к.т.); 6)хүсуси тәмиз (х.т.); Хүсуси тәмиз реактивләрин тәркибиндә ән аз гарышыг олур. Әксәр аналитик ишләр үчүн "анализ үчүн тәмиз" вә "кимјәви тәмиз" реактивләр ишләдилир.

Анализә тәзә башлајанлары илк нөвбәдә бу вә ја башга реаксијаны апармаг үчүн нә гәдәр реактив көтүрмәк суалы марагландырыр; адәтән ону лазым олан мигдардан даһа чох көтүрүр вә сәмәрәсиз јерә сәрф едирләр. Ашағыда гејд едәчәјимиз кими реактивин артыг көтүрүлмәси чох заман зәрәрли олуб, реаксијанын истәнилмәјән истигамәтдә кетмәсинә сәбәб олур. Белә сәмәрәсиз истифадәнин чәтинлијини вәсфи анализдә гаршысыны алмаг үчүн адәтән мүәјјән нормаллыға малик мәһлуллар ишләдилир:

Мәһлулун нормаллығы 1 л мәһлулда маддәнин грам-еквивалент мигдарыны көстәрир. Бир нормал мәһлуллар (1 н.) 1 л-дә 1 грам - еквивалент, јарым нормал (0,5 н) - 1л -дә 0,5 грам-еквивалент, 0,1 н 1 л-дә 0,1 грам-еквивалент маддә олдуғуну көстәрир. Реаксијалары өјрәнәркән вә анализи јеринә јетирәркән адәтән дузларын 0,5 н. мәһлуллары, туршу вә гәләвиләрин исә 2 н. (дурулашдырылмыш) мәһлуллары ишләдилир.

Јада салырыг ки, маддәнин грам-еквиваленти һәмин реаксијада 1 грам-атом (вә ја грам-ион) һидрокенә кимјәви еквивалент олан мигдары көстәрир. Мәсәлән, HCl-ун 1 грам-еквиваленти онун грам-молекулуна (1 мол) јә'ни 36,5 г-а, H_2SO_4-нун грам-еквиваленти 1/2 мол-а (98:2=49г), H_3PO_4-нун грам-еквиваленти исә 1/3 мола (32,67 г) бәрабәрдир.

Әсасларын вә дузларын грам-еквиваленти туршуларын (вә ја сујун) 1 г-ион һидрокени әвәз едә билән металын грамларла мигдарына дејилир. Ашағыда көстәрилән маддәләрин грам-еквиваленти ујғун олараг верилмишдир:

KOH, NaOH, NaCl, KNO_3.....................1 мол.
$Sa(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Na_2SO_4, $CuSO_4$..............1/2 мол.
$Al(OH_3)$, $FeCl_3$, $AlPO_4$, Na_3PO_4................1/3 мол.
$Al_2(SO_4)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$.....................1/6 мол.

Грам-еквиваленти тапмаг үчүн молекул чәкисини (грам молекулу)1) туршуларда әсаслыға; 2)әсасларда - метал ионун јүкүнә (вә ја OH групларын сајына); 3)дузларда метал ионларынын сајына вә онун јүкүнә бөлмәк лазымдыр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, бу гануну һәмин маддәнин һансы реаксијада иштирак етдијини нәзәрә алмадан тәтбиг етмәк олмаз, чүнки мүхтәлиф реаксијаларда ејни маддәнин грам-еквиваленти мүхтәлиф ола биләр. Мәсәлән, јухарыда көстәрилмишдир ки, H_3PO_4-нун 1 грам еквиваленти 1/3 мола бәрабәрдир; лакин бу о вахт һәгиги олур ки, реаксијада фосфат туршусунун 3 һидрокен ионунун һамысы метал ионлары илә әвәз олунмуш олсун.

$$H_3PO_4+2NaOH \rightleftarrows Na_2HPO_4+2H_2O$$

реаксијасында фосфат туршусу өзүнү ики әсаслы

$$H_2PO_4 + NaOH \rightleftarrows NaH_2PO_4+H_2O$$

реаксијасында исә бир әсаслы туршу кими апарыр. Буна көрә дә биринчи реаксијада 1 грам-еквивалент 1/2 грам-молекула, лакин икинчи реаксијада исә там грам-молекула бәрабәрдир.

Оксидләшдиричи вә редуксијаедичиләрин грам-еквивалентләринин һесабланмасы бурада көстәриләнләрдән фәргләнир.

Грам-еквивалент маддәнин бир-бири илә реаксијаја кирән мигдарыны әкс етдирир. Беләликлә, реаксијаларын һамысында, реаксијаја дахил олан маддәләрин һәр икисиндән ејни грам-еквивалент мигдар сәрф олунур. 1 г-екв HCl-ун нејтраллашмасына 1 г-екв һәр һансы бир гәләви,

тəркибиндə 0,0015 г-екв $AgNO_3$ олан мəһлулдан Ag^+ чөкдүрмəк үчүн һəр һансы бир һəлл олан хлорид мəһлулундан һəмин грам-еквивалент мигдар сəрф олунар вə с.

Демəли, ejни нормаллыға малик олан мəһлулларын бəрабəр һəчмлəриндə һəмин маддəлəрин ejни саjда грам-еквивалентлəри вардыр. Реаксиjаны бунлар арасында апармаг үчүн онларын бəрабəр һəчмлəрини көтүрмəк лазымдыр; мəсəлəн, ejни саjда дамчылары өлчмəк лазымдыр.

Əкəр реаксиjаjа дахил олан маддəлəрин нормаллығы мүхтəлиф оларса, онда нормаллығы чох олан мəһлулун һəчмини мүвафиг гəдəр аз көтүрмəк лазымдыр. Реаксиjаjа сəрф олунан мəһлулларын һəчми онларын нормаллығы илə тəрс мүтəнасибдир. Демəли, əкəр мəһлуллардан биринин һəчмини вə нормаллығыны V_1 вə N_1, икинчисинин исə V_2 вə N_2 илə ишарə етсəк, онда

$$V_1/V_2 = N_2/N_1 \text{ вə ja } V_1N_1 = V_2N_2$$

jаза билəрик.

Башга сөзлə, реаксиjаjа дахил олан һəр ики маддə үчүн мəһлулларын һəчмлəринин онларын нормаллығына һасиллəри бирбиринə бəрабəрдир. Бу үсулдан истифадə едəрəк, бу вə jа башга реаксиjаны апармаг үчүн лазым олан реактивин һəчмини һесабламаг чəтин деjил. Мəсəлəн, 3 дамчы 0,5 н. $CaCl_2$ мəһлулундан Cl^- -у чөкдүрмəк үчүн нечə дамчы 0,1 н. $AgNO_3$ мəһлулу лазым кəлдиjини һесаблаjаг. Көстəрилəн үсула əсасəн аларыг:

$$x \cdot 0,1 = 3 \cdot 0,5$$

бурадан

$$x = 3.0,5/0,1 = 15 \text{ дамчы.}$$

Вəсфи анализдə ишлəдилəн муəjjəн нормаллыға малик мəһлулларын тəтбигинин əлверишли олдуғуну нəзəрə алараг, белə мəһлулларын икисинин һазырланма методикасыны нəзəрдəн кечирəк.

Мисал 1. 250 мл. 0,5 н. бариум хлорид мəһлулуну һазырламаг лазымдыр. Бариум хлорид ики молекул кристаллашма суjу илə кристаллашыр, даһа доғрусу $BaCl_2 . 2H_2O$ формулуна уjғундур. Демəли, онун молекул чəкиси 244,3-ə бəрабəрдир, грам-еквиваленти исə 122,2-дир. Белəликлə, 1 л 0,25 н. мəһлул 0,5,122,2 г-дан ибарəтдир, 250 мл-дə (jə'ни 0,5 л-дə) 0,5.122.2.0,25=15,3 г $BaCl_2.2H_2O$ олар. Бу мигдар дузу чəкиб, чүз'и мигдар гаjнар суда һəлл едирлəр. Мəһлул соjудугдан сонра өлчү силиндриндə вə jа өлчү колбасында (jə'ни назик узун боғазлы үзəриндə хүсуси ишарəси олан колба) 250 мл-ə кими дурулашдырылыр.

Мисал 2. Хүсуси чәкиси 1,19 $г/см^3$ олан гаты хлорид туршусундан 1 л тәхминән 2 н. мәһлул һазырланмалы.

HCl-ун грам-еквиваленти онун грам-молекул чәкисинә, јә'ни 36,5 г-а бәрабәрдир. Демәли, 36,5.2=73 г. HCl көтүрмәк лазымдыр.

Гаты хлорид туршусунун нә гәдәр һәчминдә көстәрилән грам һидрокен-хлорид олдуғуну һесаблајаг. Кимјадан мә'лумат китабларында мүһүм туршу вә гәләви мәһлулларынын хүсуси чәкиләринин чәдвәли верилмишдир. Бу чәдвәлләрдән туршу вә гәләви мәһлулларынын фаизлә мигдарына ујғун кәлән мүвафиг хүсуси чәкиләри тә'јин едирләр.

Чәдвәлдән тапырлар ки, 1,19 $г/см^3$ хүсуси чәкијә 37,23% HCl ујғун кәлир. Тәнасүб дүзәлдилир:

100 г гаты туршуда 37,23 г HCl оларса,
х г гаты туршуда 73 г HCl олар.

Бурадан лазым олан мигдар гаты туршу һесабланыр:

$$x = 73{,}100/37{,}23 = 196 \text{ г.}$$

Көстәрилән мигдар гаты хлорид туршусуну чәкмәк әвәзинә, онун һәмин мигдара мүвафиг һәчминин көтүрүлмәси әлверишлидир. Шәртә көрә гаты хлорид туршусунун һәр бир мл-и 1,19 г-дыр; бурадан ахтарылан һәчм:

$$V=196/1{,}19 =165 \text{ мл}$$

Өлчү силиндри васитәси (һәчми 200 мл) гаты хлорид туршусуну чәкмәк әвәзинә, онун **һәмин** мигдара мүвафиг һәчминин көтүрүлмәси әлверишлидир. Шәртә көрә гаты хлорид туршусунун һесабланмыш һәчми көтүрүлүр, силиндрдә (вә ја өлчү колбасында) ону су илә 1 л-ә кими дурулашдырыб, јахшы гарышдырырлар.

Анализин нәзәри мәсәләләринә бахдыгда адәтән нормал мәһлуллардан дејил, мәһлулларын молјар гатылығындан истифадә етмәк әлверишлидир. Мә'лумдур ки, М илә ишарә олунан молјар гатылыг, 1 л мәһлулда олан маддәнин молуна (јә'ни граммолекулуна) ујғун кәлән мигдарыдыр.

Мәсәлән, 0,1 М сулфат туршусу мәһлулунда 0,1 мол, јә'ни 1 л-дә 9,8 г H_2SO_4 вар вә с. Буна ујғун ионларын гатылығы 1 л-дә олан грам-ионларын сајы илә ифадә едилир. Әкәр CH_3COO^- ионларынын гатылығы 0,2 г-ион/л-ә бәрабәрдирсә, онда бу ону көстәрир ки, 1 л мәһлулда онун мигдары 0,2.59=11,8 г-дыр вә с.

§ 8. Дамчы реаксиjалары

Дамчы анализи методунун баниси Һ.А.Тананаjевдир. О, 1920-чи илдән башлаjараг саjсыз-һесабсыз дамчы реаксиjасы апармыш, дамчы методу илә кәсри анализ принсипини jаратмыш вә көрдүjү ишләри үмумиләшдириб елмдә илк дәфә дамчы анализини орижнал систем шәклинә салмышдыр. Һ.А.Тананаjев вә онун тәләбәләри илә jанашы дамчы анализи методунун һазырланмасы илә Ф.Фаjгел (Австриjа алими) мәшғул олмушдур.

Вәсфи jарыммикроанализдә дамчы вә микрокристаллоскопик реаксиjалар кениш тәтбиг едилир. Буна көрә дә онларын хүсусиjjәтләри вә ичра техникасы илә таныш олмаг лазымдыр.

Адындан да көрүндүjү кими, дамчы анализиндә реаксиjа мәһлулларын дамчылары арасында кедир. Реаксиjаjа дахил олан маддәләрин мәһлулларындан бир вә jа бир нечә дамчы көтүрүлүр. Реаксиjа адәтән сүзкәч кағызы үзәриндә апарылыр; кағыз үзәриндә jаранан рәнкли ләкәләрә әсасән бу вә jа дикәр ионун варлығы тә'jин олунур.

Әкәр тә'jин олунан ион рәнкли реаксиjа вермирсә, онда башга тип реаксиjалардан истифадә едилир; белә һалда адәтән реаксиjаны дамчы лөвһәси үзәриндә апарырлар; бу лөвһәләр бә'зән рәнкли реаксиjалар үчүн дә тәтбиг олунур.

Ашағыдакы мисалдан көрүндүjү кими, кағыз үзәриндә реаксиjанын апарылмасы бир сыра үстүнлүкләрә маликдир.

Ni^{2+} ионуну үзви реактив олан диметилглиоксимин тә'сири илә тә'jин едирләр. Бу реакент Ni^{2+} илә ал-гырмызы рәнкли комплекс дуз чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

Реаксиjанын һәссаслығы ону дамчы лөвһәсиндә вә jа сынаг шүшәсиндә апардыгда дурулашма сәрһәдди 1:700000 илә характеризә олунур; һәмин реаксиjа кағыз үзәриндә апарылдыгда исә бу 1:3300000 бәрабәр олур, даһа доғрусу, реаксиjа 5 дәфәдән артыг һәссас олур. Бу онунла изаһ едилир ки, кағыз күлли мигдарда кичик капиллиjарлара (бунлар васитәсилә кағыз үзәринә әлавә едилән мәһлуллар jаjылыр) малик олан инкишаф етмиш сәтһә малик олдуғундан һәлл олан маддәни чох гүввәтли адсорбсиjа едир.

Аjдындыр ки, кағыза чөкән маддәләр адсорбсиjа едилдиjиндән, онлар сынаг шүшәсинә нисбәтән бир-бири илә даһа jүксәк гатылыгда реаксиjаjа кирәчәкләр. Бу да тәәччүблү деjил ки, кағыз үзәриндә реаксиjанын һәссаслығы jүксәк олур.

Дамчы анализи реаксиjаларында кағызын тәтбиг едилмәсинин үстүнлүjү һәр һансы бир ионун аjрылма реаксиjасына мүрачиәт етдикдә хүсуси илә ашкар олур. Мәсәлән, әкәр Ni^{2+} тә'jин олунан мәһлулда, һәмчинин NH_4OH илә гырмызы-гонур рәнкли $Fe(OH)_3$ чөкүнтүсү верән

Fe^{3+} оларса, онда чох еһтимал ки, бу чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси Ni^{2+}-и әмәлә кәтирдији гырмызы чөкүнтүнү пәрдәләјәчәк вә демәли, Fe^{3+} -и чыхартмаг лазым кәләчәкдир.

Бунун үчүн сүзкәч кағызынын золағы үзәринә бир дамчы Na_2HPO_4 мәһлулу төкүлүр. Сонра јаранмыш нәм ләкәнин мәркәзинә анализ олунан мәһлулдан бир дамчы гојулур. Кағызын капиллјарлары илә јајылмагла, мәһлул PO^{3-}_4 илә реаксијаја кирир, бунун нәтичәсиндә Ni^{2+} вә Fe^{3+} чәтин һәлл олан фосфатлар шәклиндә чөкүрләр. Буна көрә дә ләкәнин мәркәзинә јахын, даһа аз һәлл олмаг габилијјәтинә малик олан дәмир фосфат $FePO_4$ биринчи, никел фосфат нисбәтән һәлл олдуғундан, онун чөкмәси јалныз ләкәнин әтрафындакы мәһлулда Fe^{3+} ионлары практики олараг там чөкдүкдән сонра башлајчагдыр.

Демәли, $Ni_3(PO_4)_2$ чөкүнтүсү ләкәнин кәнарларына јахын $FePO_4$ чөкүнтүсүндән сонра јерләшәчәкдир. Беләликлә, Ni^{2+} ионлары Fe^{3+} ионларындан ајрылмыш олачагдыр. Әкәр сонрадан ләкәнин әтрафыны диметилглиоксимин аммониум һидроксиддәки мәһлулу илә ишләсәк, онда кағызда Ni^{2+} үчүн сәчијјәви олан гырмызы һәлгә алыначагдыр. Демәли, Ni^{2+}-ин тә'јининә манечилик төрәдән Fe^{3+} ионларынын ајрылмасы кағызын сүзмә габилијјәтинә малик олмасы илә әлагәдардыр. Башга сөзлә, сәчијјәви олмајан реаксија кағыз үзәриндә лазым олан шәраит јарадыландан сонра апарылдыгда сәчијјәви олур. Ионларын кәсри тә'јин едилмәси үчүн һәмчинин бир сыра башга дәгиг сәчијјәви олмајан реаксијалардан истифадә олуна биләр.

Кағыз үзәриндә дамчы реаксијаларынын јеринә јетирилмә техникасы. Реаксијалар үчүн һәлмәшик, мәһлулу јахшы һопдуран, нисбәтән галын кағыз тәтбиг едилир. Ади сүзкәч кағызынын тәркибиндә олан минерал дузлар бә'зән бу вә ја башга ионларын тә'јин олунмасына манечилик төрәдә билдикләриндән, сатышда олан "күлсүз сүзкәч"дән истифадә етмәк лазым кәлир, даһа доғрусу, елә сүзкәч кағызларындан истифадә едилир ки, онларда олан минерал дузларын чох һиссәси туршулар (HCl вә HF) илә јумагла чыхарылмыш олсун.

Кағыз үзәринә мәһлул дамчыларынын кечирилмә техникасы беләдир. Пипетин капиллјар учу 1-2 мм мүвафиг мәһлула дахил едилир вә капиллјар гүввәсинин тә'сири илә мајенин пипетә долмасы көзләнилир. Бундан сонра пипети сүр'әтлә чыхарыб һәмин үсула әмәл едилир, јаш ләкәнин мәркәзинә мүвафиг мәһлулун реакенти олан капиллјар тохундурулур вә с.

Мәһлул дамчысынын кағыз үзәринә дүшмәсинә јол вермәк олмаз, капиллјарын учу кағыза тохундурулдугда мәһлул јаваш-јаваш һопмалыдыр. Буна көрә дә мајени пипетә капиллјар гүввәсинин сахлаја билмәдији мигдардан артыг долдурмаг олмаз. Дамчы капиллјарын учундан асылмамалыдыр. Чүнки әкс һалда о, кәнара дағылараг кағыза әввәлчәдән

гојулмуш мәһлулла реаксијаја кирмәз, реаксијанын нәтичәси долашар вә бу да өз нөвбәсиндә сәһв нәтичәјә кәтириб чыхарар.

Реаксијада тәтбиг едилән реакентин чиркләнмәси үчүн пипети пипет габына гојмаздан әввәл, онун учуну кағызын тәмиз сәтһинә тохундурмаг лазымдыр. Бу јолла анализ олунан мәһлулла чиркләнмиш реакент дамчысы пипетдән чыхарылачаг. Белә бир үсула риајәт едилмәсә, реакентләр чох тезликлә јарарсызлашар.

Ајры-ајры реакентләрин кағыз үзәринә әлавә олунма ардычыллығы бә'зән чох мүһүм әһәмијјәт дашыјыр.

§ 9. Микрокристаллоскопик реаксијалар

Кимјәви тәдгигатларда микроскоп биринчи дәфә 1744-чү илдә тәтбиг олунмушдур. Һәмин илдә бөјүк рус алими М.В.Ломоносов дәмирин нитрат туршусунда һәллолма реаксијасыны өјрәнәркән сонракы ишләриндә дә микроскопдан кениш истифадә етмишдир.

1798-чи илдә кимја саһәсиндә бир сыра мүһүм кәшфләр етмиш башга рус кимјачысы Т.Е.Ловитс, микроскоп алтында мүшаһидә едилән микрокристалларын формасыны ашкар едилән характер әламәтләрилә онларын гавранылмасы үчүн истифадә едилмәсинә хүсуси нәзәр јетирмишдир.

Т.Е.Ловитс 100-ә јахын мүхтәлиф "хлорид изләринин" шәклини чәкмиш вә өз кәшфини анализә тәтбиг етмишдир. Беләликлә, М.В.Ломоносов вә Т.Е.Ловитс микрокристаллоскопик анализин әсасыны гојанлардыр. Бу методла П.Һ.Ахметов да мәшғул олмуш вә 1873-чү илдә "Кимјәви тәдгигатлара микроскопун тәтбиг едилмәси" адлы әсәр нәшр етдирмишдир. О, кристалларын бучагларыны өлчмәк үчүн чиһаз (гониометр) дүзәлтмиш, чиһазы аналитик мәгсәдләр үчүн тәтбиг етмиш, мүхтәлиф ионларын, о чүмләдән дә I вә II груп катионларынын бир сыра микрокимјәви тә'јин методларыны һазырламышдыр. Микрокристаллоскопик анализ кечән әсрин 90-чы илләриндә өзүнүн јени инкишаф мәрһәләсинә гәдәм гојуб.

Маддәнин реаксија нәтичәсиндә алынмыш кристалларынын формасынын микроскоп алтында мүшаһидәси, анализ олунан мәһлулда ујғун ионларын олмасы һагда инамла нәтичә чыхармаға имкан верир. Лакин бу вә ја башга маддәнин кристалы өзүнә хас олан характер форманы мүәјјән едилмиш кристаллашма шәраитиндә әмәлә кәтирир. Хүсусилә, зәиф ифрат мәһлулларда онларын әмәлә кәлмәсини мүшаһидә етдикдә, кристалларын тәдричлә бөјүмәсинин мүһүм әһәмијјәти вардыр. Белә һалда илк заман, аз да олса, кифајәт гәдәр кичик кристалларын башланғычы алыныр, вахт кечдикчә ујғун ионларын јени мигдары онларын сәтһинә чөкмәси нәтичәсиндә тәдричлә бөјүмәјә башлајыр; беләликлә, кристаллар ириләшир, јахшы формалашыр. Әксинә, әкәр

кристаллашма гүввәтли ифрат дојмуш мәһлулда кедирсә, башланғыч кристаллар ани вә һәддән чох әмәлә кәлдијиндән онлар әсаслы сурәтдә бөјүјә билмирләр, һәм дә сүр'әтлә кристаллашма заманы тәк-тәк ионлар гоншу ионлара доғру дүзкүн истигамәтләнмәк үчүн вахт тапа билмир вә кичик, аз характер олан кристал формалары дендритләр шәклиндә (ағач будағына охшар форма) бөјүмәјә башлајырлар.

Мәһлулун ифрат дојма дәрәчәси һәр шејдән әввәл тә'јин олунан ионун гатылығындан асылыдыр. Јахшы кристалларын алынмасы үчүн чөкдүрмәни нисбәтән зәиф мәһлулларда апармаг мәсләһәтдир. Бундан башга, јәгин ки, алынмыш бирләшмәләрин һәлл олмасы нә гәдәр чох оларса, ифрат дојма бир о гәдәр дә аз олачагдыр. Бә'зән мүвафиг реакенти әлавә етмәклә һәллолманы бир гәдәр артырмаг сәмәрәли олур. Әкәр реаксијанын һәссаслығы азаларса да әвәзиндә кристаллашма шәраити јахшылашар. Реаксијаја дахил олан маддәләрдән бири бәрк шәкилдә тәтбиг едилдикдә, кристаллар јаваш-јаваш бөјүјүр. Маддә һәлл олундугда вә ја дамчынын даһа узаг һиссәсинә тәдричлә диффузија едилдикдә, биринчи нөвбәдә дамчынын кәнарларында дүзкүн гурулуша малик кристалларын бөјүмәси үчүн вахт јараныр. Ејнилә һәр ики маддәни мәһлул шәкилдә ишләтдикдә онлары садәчә олараг гарышдырмаг мәсләһәт дејилдир, чүнки, дамчылары бир-биринин јанында јерләшдириб, онлары лиф парчасы вә ја шүшә сап илә бирләшдирмәк лазымдыр ки, һәлл олан маддәнин бир дамчыдан о бирисинә доғру диффузијасы јахшылашсын.

Әкәр чөкүнтүнүн һәллолмасы бөјүкдүрсә, онда дамчынын јаваш-јаваш бухарлашмасы тәдричлә кристаллашма үчүн әлверишли шәраит јарадыр. Бухарлашманы ахыра кими апармаг мәсләһәт дејил, чүнки әкс һалда реаксија мәһсулундан әлавә, мәһлулда олан башга дузлар да кристаллаша биләр. Белә бир вәзијјәтин јаранмасынын гаршысыны алмаг үчүн бухарланманы дамчынын әтрафында кристалларын гајмағы әмәлә кәләнә кими апармаг лазымдыр.

Микрокристаллоскопик реаксијалар апардыгда јадда сахламаг лазымдыр ки, кәнар маддәләрин иштиракы чөкүнтүнүн кристал формасыны тамамилә дәјишмәсини сүр'әтләндирә биләр. Бу, методун ән мүһүм чатышмазлығыдыр.

Микрокристаллоскопик реаксијаларын јеринә јетирилмә техникасы чох садәдир. Реаксија әшја шүшәси үзәриндә, даһа доғрусу, дүзбучаглы шүшә лөвһәдә (75х75 мм өлчүдә), јухарыда көстәрилән шәраитдә апарылыр. Реаксија мәһсулуна адәтән аз бөјүдүлмүш (50-120 дәфә) өртүчү шүшә гојмадан бахырлар.

Микроскоп ики линза илә тә'мин олунмуш борудан ибарәтдир: јухарыдакы линза окулјар, ашағыдакы исә објектив адланыр. Тубус кремалјер васитәсилә шагули истигамәтдә һәрәкәт едир. Тубусун алт

һиссәсиндә микроскопун әшја столу јерләшир. Столун дешијиндән, онун алтында јерләшмиш ајна илә әкс олунан ишыг шүасы кечир.

Иш вахты ајнаны елә тәнзимләмәк лазымдыр ки, микроскопун көрмә саһәси јахшы ишыглансын: һәм күнәш ишығындан, һәм дә сүн'и ишыгдан истифадә едилир. Микроскопун столу үзәринә маддә илә бирликдә әшја шүшәси гојулур (шүшәнин ашағы һиссәсинин гуру олмасына фикир верилмәлидир) вә микроскопа јандан бахмагла, објективи әшја шүшәсиндән тәхминән 0,5 см мәсафәдә гојуб, сол көзлә окулјара бахыб (сағ көз ачыг галмалыдыр) кремалјер васитәсилә боруну јаваш-јаваш о вахта кими галдырырлар ки, маддәни көрмәк мүмкүн олсун. Әкәр бу мүмкүн олмаса, тубус тәзәдән објектив илә әшја шүшә арасында 0,5 см-дән бир гәдәр аз мәсафә галмаг шәрти илә ашағы салыныр вә бундан сонра окулјара бахмагла јенидән јухары галдырылыр.

Микроскопа баха-баха тубусу ашағы салмаг олмаз, бу лабүд олараг објективин мәһлула тохунмасына сәбәб олачагдыр ки, бу да објективи хараб едир. Әкәр објективә мәһлул дамчысы дүшсә, ону тә'чили сурәтдә јумшаг гуру парча илә силмәк лазымдыр.

Ири бөјүдүчү илә ишләдикдә (микрокристаллоскопик реаксија-ларын јеринә јетирилмәси чох надир һалда тәтбиг едилир) маддә өртүк шүшә илә өртүлмәли, објектив исә тубусу галдырмамышдан әввәл маддәдән 0,5 мм јахын мәсафәјә гојулмалыдыр.

Микрокристаллоскопик реаксијалар бир гајда олараг чох һәс-сасдырлар. Ачылма минимуму бу реаксијаларда адәтән микрограмын (МКГ) онда вә јүздә бир һиссәси илә өлчүлүр; бә'зән о микрограмын миндә бир һиссәсини тәшкил едир. Она көрә дә микрокристаллоскопик реаксијалары јеринә јетирәркән хүсусилә тәмиз вә дәгиг ишләмәк вачибдир; тәләб едилән реактивләрин тәмизлијинә әмәл едилмәлидир.

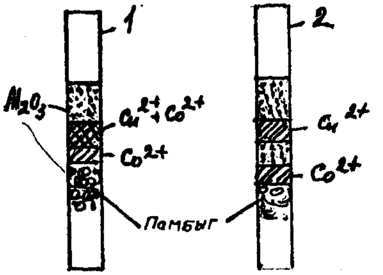
§ 10. Маддәләрин хроматографик методла ајрылмасы

1903-чү илдә М.С.Свет тәрәфиндән ишләниб һазырланан хроматографик метод, физики-кимјәви анализ методлар сырасына дахилдир. О, ион вә молекулларын мүхтәлиф сорбентләр тәрәфиндән сорбсијасынын истифадә олунмасына әсасланыр. Методун маһијјәтини ашағыдакы тәчрүбәнин көмәклији илә изаһ етмәк олар. Шүшә боруја јумруланмыш памбыг гојуб, онун үзәринә алүминиум оксидинин Al_2O_3 тозуну (сорбент) сәпир, бундан сонра алынмыш "хроматографик колонка"ја пипет илә 3-4 дамчы $CuSO_4$ вә $CoSO_4$ мәһлулларынын гарышығы әлавә едилир. Cu^{2+} ионларына нисбәтән Co^{2+} ионлары алүминиум оксиди үзәринә чох зәиф сорбсија едирләр, буна көрә дә Cu^{2+} ионлары сорбентин јухары тәбәгәсинә там сорбсија олдугдан сонра, Co^{2+} ионлары ашағы тәбәгәјә кечәчәкдир; бурада ону чәһрајы рәнкинә әсасән тә'јин етмәк мүмкүндүр.

Һәлл олмуш маддәнин ион вә молекулларынын сорбсија олмаг габилијјәти мүхтәлиф олдуғундан мәһлулу сорбентилә долдурулмуш колонкадан кечирдикдә, онларын ајрылмасы баш верир.

Белә ки, колонкаја мәһлулун тәкликдә әлавә едилмәси ионларын вә ја һәлл олмуш маддәнин там ајрылмасы үчүн кифајәт дејилдир. Мәһз, јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз мисалда "илкин хроматограмманын" үст шәбәкәси Cu^{2+} - сорбсијасы илә јанашы һәм дә мүәјјән мигдар Co^{2+} сахлајыр (шәкил 4). Онларын там ајрылмасы үчүн колонканы бир нечә дамчы су илә јумаг лазымдыр. Бу заман зәиф сорбсија олмуш Co^{2+} ионлары Cu^{2+} ионларына нисбәтән колонканын ашағысына доғру сүр'әтлә һәрәкәт едәчәк вә мүәјјән вахтдан сонра алынан хроматограммада саһә чәһәтдән фәргләнән рәнкли зоналар алыначагдыр: (шәкил 4-дә) јухары-мави зона мис вә ашағы чәһрајы зона кобалта аиддир. Хроматограмма зоналарынын характер рәнкинә әсасән мәһлулда Cu^{2+} вә Co^{2+} олмасы һагда мүлаһизә сөјләнир.

Һәмчинин анализдә һәлл олмуш маддә вә ја ионларын сечилән сорбсијасындан да истифадә етмәк олар. Белә ки, әкәр анализ олунан мәһлулу колонкаја төкүб ону лазыми һәлледичи, мәсәлән, су вә ја туршу мәһлулу илә јусаг, онда хроматограмманын ајры-ајры зоналары тәдричлә ашағыја доғру јерини дәјишәчәк вә бир-биринин ардынча колонкадан јујулачагдыр. Колонкадан ахан мајени ајры-ајры һиссәләрдә (фраксијалар) топламагла "маје хроматограмма" адланан һиссәни алмыш оларыг. Онун биринчи фраксијаларында һәмин сорбент илә даһа зәиф сорбсија олунан маддә вә ионлар, ахырынчысында исә - даһа гүввәтли сорбсија едәнләр олачагдыр. Беләликлә, анализ олунан мүрәккәб гарышыг тәркибчә бир сыра даһа асан анализ олуна билән вә садә гарышыға (вә ја индивидуал маддәјә) ајрылмыш олачагдыр.



Шәкил 4. Cu^{2+} вә Co^{2+} ионларынын хроматографик ајрылмасы вә тә'јини

Сорбент сүтунунун һамысыны борудан сыхышдырыб чыхармаг вә ајры-ајры саһәләри кәсәндән сонра мүвафиг һәлледичиләрлә ишләмәклә, сорбсија олунмуш маддәләри мәһлула кечирмәк олар.

Хроматографик анализдә сорбсијанын мүхтәлиф типләри илә јанашы бир сыра башга физики-кимјәви һаллардан да истифадә едирләр.

Хроматографијанын мүасир тәснифат формаларында ајрылан компонентләрин вә колонканын материалынын атом-молекулјар әлагәјә кирмә хүсусијјәтләриндән истифадә едилир. Бу тәснифата әсасән молекулјар вә кимјәви сорбсија хроматографијалары фәргләндирилир. Биринчијә бәрк сорбентләр илә апарылан адсорбсион (молекулјар)

хроматографијаны (бу форма М.С.Свет тәрәфиндән верилмиш) вә әсас ролу чөкдүрүчүдә олан маје фаза мүтәһәррик адсорбсион (пајлајычы) хроматограммы дахилдир.

Кимјәви сорбсија хроматографијасына иондәјишдиричи, чөкдүрүчү вә башга формалар дахилдир.

Вәсфи анализ үчүн даһа әһәмијјәтли олан бир сыра хроматографија формалары үзәриндә дајанаг.

Адсорбсија хроматографијасы ичәрисиндә бәрк тоз шәкилли сорбент олан колонкадан кечирилән вә һәмин колонканын јујулуб (әкәр лазымса) ајдынлашмасы илә алынан хроматограммада анализ олунан мәһлул гарышығынын ајры-ајры компонентләринин сорбсијасынын сечичилијинә әсасланмышдыр.

Иондәјишдиричи хроматографија. Сорбсијанын дәјишмәк габилијјәтинә әсасланмышдыр; сорбентдән мәһлул кечәркән, она еквивалент мигдар ејни јүкләнмиш ирәличәдән һәмин сорбент тәрәфиндән сорбсија олунмуш вә ја онун структурунда олан ионлар кечир.

Ионлары дәјишмәк габилијјәтинә малик сорбентләр ионитләр (иондәјишдиричиләр) адыны алмышлар. Онлар катионитләр, јә'ни катионлары дәјишә биләнләр вә анионитләр, јә'ни мәһлулун анионлары илә дәјишә биләнләр олмагла ики јерә ајрылырлар. Бунларла јанашы, амфотер хассәли - амфолитләр - һәм катион вә һәм дә аниону дәјишмәк габилијјәтинә малик ионитләр дә мә'лумдур.

Ионитләрә һәр шејдән әввәл мүхтәлиф маркалы синтетик гәтранлар, һәмчинин пермутит, сулфокөмүр вә башга маддәләр аид едилир. Катионитләр категоријасына дахил олан гәтранларын тәркибиндә $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$ вә с. актив ионокен груплары вардыр. Бу груплар катионит полимерләринин әсасы илә мөһкәм әлагәдә олуб вә јалныз мүтәһәррик катион мүбадиләсинә малик, онун тәркибинә дахил олан һидрокен ионларыдыр. Катион мүбадиләси реаксијасыны ашағыдакы схем үзрә тәсәввүр етмәк олар:

$$RH + Me^+ \rightleftarrows RMe + H^+$$

бурада R - тәркибиндә актив групу олан мүрәккәб үзви радикал; Me^+ - дузун катионудур.

Ион мүбадиләси реаксијасы дөнәрдир. Буна көрә дә катионитдән туршу кечирдикдә удулмуш Me^+ катионлары сыхышдырыб чыхарылыр, онлар H^+ ионлары илә әвәз олунурлар.

"Н-катионитин" илкин рекенерасијасы ашағыдакы схем үзрә кедир:

$$RMe + H^+ \rightleftarrows RH + Me^+$$

Анион мүбадиләедичи гәтранларда актив груплар $-NH_3$, $=NH$, $=N-$ дир. Бунлар сују гәбул етдикдә NH_3OH, $-NH_2OH$, $=NHOH$ -ә чевриләрәк өзләринин һидроксид ионларыны мүхтәлиф анионлар илә мүбадиләдә олсунлар. Демәли, анион мүбадиләсини ашағыдакы схем үзрә тәсәввүр етмәк олар:

$$ROH+An^- \rightleftharpoons RAn+OH^-$$

бурада An^- - дузун анионудур.

Анионити рекенерасија етмәк үчүн ондан гәләви мәһлулу кечирирләр, мәсәлән,

$$RAn+OH^- \rightleftharpoons ROH+An^-$$

Гејри-үзви маддәләрин вәсфи анализиндә тез-тез ион мүбадиләедичи хроматографија тәтбиг едилир. Гејд етдијимиз кими, Cu^{2+}, Co^{2+}, арсен, стибиум, галај бирләшмәләринин хроматографик тә'јининдә Al_2O_3 илә долдурулмуш колонкада катион мүбадиләси кедир. Сорбент мәгсәдилә тәтбиг едилән сорбсија олунмуш "алүминат илә алүминиум оксидинин гарышығы" натриум алүминат $NaAlO_2$ молекулундан ибарәт олан Na катионит адланыр. Na^+ - иону башга катионлар илә әвәз олмаг габилијјәтинә маликдир:

$$2[(Al_2O_3)m \cdot AlO_2^-]\,Na^+ + Cu^{2+} \rightleftharpoons [(Al_2O_3)m\,.AlO_2]_2\,Cu^{2+} + 2Na^+$$

Гејд етмәк лазымдыр ки, алүминиумун алүминат оксиди тәбәгәсиндән 1 н HNO_3 мәһлулу кечирсәк ашағыдакы реаксија кедир:

$$3[(Al_2O_3)m\,.AlO_2^-]Na^+ + 2HNO_3 \rightleftharpoons [Al_2O_3)m\,.AlO^+]\,NaO_3^- + Na^+ + NO_3^- + H_2O$$

Бу заман алүминиум оксиди башга анионларла мүбадиләјә габил NO_3^- ионуна малик олдуғундан, катионитдән анионитә чеврилир:

$$3[(Al_2O_3)m\,.AlO^+]\,NaO_3^- + PO_4^{3-} \rightleftharpoons [(Al_2O_3)m\,.AlO^+]_3\,PO_4^{3-} + 3NO_3^-$$

Катион мүбадиләси просеси катионлары тә'јин етмәкдә истифадә олунмагдан әлавә бу вә ја башга анионларын тә'јининдә манечилик төрәдән катионларын чыхарылмасы үчүн дә мүвәффәгијјәтлә тәтбиг едилир. Бу заман анализ олунан мәһлул катионит долдурулмуш колонкадан кечирилир вә су илә јујулур. Мәһлулда олан катионлар катионит тәрәфиндән сорбсија олунур, анионлар исә мүвафиг сәрбәст туршу шәклиндә мәһлула кечирләр вә анализ олунурлар. Еләчә дә

катионлара манечилик төрәдән анионлары (мәсәлән, PO^{3-}_4, $S_2O^{2-}_4$ вә с.) мәһлулдан чыхартмаг мүмкүндүр. Бунун үчүн катионитдә сорбсија олунмуш катионлары (ону су илә јудугдан сонра) һәр һансы бир туршу васитәсилә, мәсәлән, HCl илә чыхардыгдан сонра алынмыш хлоридләрдән ибарәт мәһлулда катионлары тә'јин едирләр.

Чөкдүрүчү хроматографија. Чөкдүрүчү хроматографијаны 1948-чи илдә совет алимләри Ф.И.Гапон вә Т.Б.Гапон тәклиф етмишләр. Бунун әсасыны чәтин һәлл олан бирләшмәләрин ардычыл чөкмә принсипи тәшкил едир. Бу форма дамчы анализиндә ионларын кәсри тә'јининдә кениш истифадә едилмишдир.

Гејд етдијимиз методда анализ олунан мәһлул "дашыјычы" (мәсәлән, Al_2O_3) илә гарышдырылмыш вә ја онун мәһлулуна һопдурулмуш һәр һансы бир мүвафиг чөкдүрүчү илә долдурулмуш колонкадан кечирилир. Бу заман ионлар, һәлл олманын артма ардычыллығы илә әмәлә кәлмиш чәтин һәлл олан бирләшмәләр шәклиндә чөкүрләр. Биринчи нөвбәдә (колонканын јухарысында) даһа чәтин һәлл олан, сонра нисбәтән һәлл олан бирләшмәләр әмәлә кәлирләр. Әкәр бу бирләшмәләр мүхтәлиф рәнклидирләрсә, онда хроматограмма тамамилә јухарыда көстәриләнин охшары олачагдыр. Белә ки, бир нечә дамчы KI мәһлулу илә һопдурулмуш, Al_2O_3 долдурулмуш Pb^{2+} вә Hg^{2+}-дан ибарәт мәһлул кечирсәк, онда алынмыш хроматограмманын ики зонасы олачагдыр: јухары-гырмызы-нарынчы рәнкли (HgI_2) вә ашағы - сары рәнкә (PbI_2) бојаначагдыр.

Пајлајычы хроматографија. Һәлл олан маддәнин бир-бири илә гарышмајан ики һәлледичи арасында пајланмасына әсасланыр. Әкәр бромун (Br_2) сулу мәһлулу илә хлороформу $CHCl_3$ гарышдырсаг, онда бром хлорофромда суја нисбәтән даһа јахшы һәлл олундуғундан хлороформ тәбәгәсинә кечәчәк вә бунун нәтичәсиндә тәбәгә интенсив нарынчы рәнкә бојаначагдыр. Мәһлулун су һиссәси исә әввәлкинә нисбәтән даһа ачыг олачаг вә нәһајәт, елә таразлылыг вәзијјәти јаранаачаг ки, үзви һәлледичидә олан бромун гатылығын (C_o) су фазасына (C_c) олан нисбәти сабит кәмијјәтә - D -јә бәрабәр олачагдыр; D- пајланма әмсалы адланыр. Пајланма гануну ашағыдакы дүстурла ифадә олунур:

$$C_o/C_c = D$$

Јухарыда гејд олунан екстраксија олунма просеси, даһа доғрусу, мә'лум һәлледичидә һәлл олмуш маддәнин мәһлулдан башга һәлледичи тәбәгәсинә чыхарылмасы просеси анализдә даһа тез-тез тәтбиг едилир. Екстраксија олунмагла һәлл олан маддәни гатылашдырмаг мүмкүн олур вә беләликлә онун варлығыны сүбут едән рәнки күчләндирир ки, бу да

ујғун реаксијаны даһа һәссас едир. Бә'зән екстраксијадан ионлары бир-бириндән ајырмаг үчүн тәтбиг едилир.

Колонкада пајлајычы хромотограмманы алмаг үчүн, она инерт "дашыјычы" маддә, бунун да үстүндән бу вә ја башга һәлледичи ("һәрәкәт етмәјән һәлледичи") әлавә едилир. Колонкаја ајрылачаг маддәнин елә һәлледичидәки ("һәрәкәт едән һәлледичи") мәһлулу төкүлүр ки, бу "һәрәкәт етмәјән һәлледичи" илә гарышмасын. Әмәлијјат вахты дашыјычынын мәсамәләриндә арасы кәсилмәдән һәлл олан маддәнин һәр ики һәлледичи арасында пајланмасы кедир. Пајланма әмсалы бөјүк олан маддә (даһа доғрусу, һәрәкәт едән һәлледичидә башгаларына нисбәтән даһа јахшы һәлл олан) D-нин гијмәти кичик олан маддәјә нисбәтән, даһа бөјүк сүр'әтлә колонка боју ашағы дүшүр. Нәтичәдә анализ олунан гарышығын компонентләринин саһәчә бир-бириндән фәргләнән зоналарын хроматограммасы алыныр.

Пајлајычы хроматографијада дашыјычы мәгсәдилә тәркибиндә минерал маддәләр олмајан кағыз үзәриндә хроматографија сүзкәч кағызынын золағы вә ја вәрәги дә тәтбиг едилир.

Кағыз үзәриндә хроматографијаны апармаг үчүн кағызын золағы үзәринә бир дамчы су мәһлулу гојуб сынаг шүшәсинин ичәрисиндә олан гармагдан асыр вә кағызын бир учуну үзви һәлледичи, мәсәлән, бутил спирти ичәрисинә салырлар, һәлледичи кағыза һопараг јухарыја галхыр, анализ олунан гарышығын һәр бир компоненти дә мүхтәлиф сүр'әтдә һәмин истигамәтдә һәрәкәт едир. Бир мүддәтдән сонра кағызы гурудур вә тә'јин олунан ион илә мүхтәлиф рәнкли бирләшмәләр вермәк габилијјәтинә малик олан мүвафиг реакент васитәсилә ајдынлашдырырлар.

Хроматографиг анализ методу бир чох гијмәтли хүсусијјәтләрә маликдир. Бу метод тәтбиг едилдикдә ионларын ајрылмасы адәтән анализ олунан мәһлулу колонкаја төкмәк вә ону јумагла әлдә едилир. Ајры-ајры ионлары тә'јин етмәк үчүн бә'зән онларын хүсуси рәнкләриндән истифадә едилмәдикдә реакентләрин тәтбиг едилмәсинә еһтијач галмыр. Тә'јин олунан ионлар рәнксиз олдугда вә хроматограмманы һәр һансы бир реакент илә ајдынлашдырдыгда, бир дејил, һәтта бир нечә ионун тә'јининә сәбәб олур.

Гарышыгларын хроматографик методла ајрылмасынын елми вә техникада бөјүк әһәмијјәти вардыр. О, чох мүрәккәб тәркибә малик үзви бирләшмәләрин, мәсәлән, витамин, һармон, антибиотикләр вә маддәнин тәркибиндә вә ја гурулушунда чүзи фәргин бу вә ја башга сорбентләр васитәсилә онларын сорбсија олунмаг габилијјәтләринин үзә чыхарылмасы үчүн имкан јарадыр. Буна көрә дә ајырмаг мүмкүн олмајан вә ја чох чәтин ајрылан гарышыглара хроматографик методла ајрылма тәтбиг едилир.

Ону да гејд етмәк лазымдыр ки, маддәләр хроматографик јолла ајрылдыгда кимјәви дәјишиклијә уғрамыр вә башланғыч гарышыгда һансы шәкилдәдирсә, еләдә ајрылырлар; бу, хүсусилә биокимјәви тәдгигатларда әһәмијјәтлидир.

§ 11. Екстраксија маддәләрин ајрылмасы методудур

Аналитик вә физики-кимјада мүхтәлиф маддәләрин, хүсусилә хассәләри бир-биринә јахын олан елементләрин ајрылмасы үчүн екстраксијадан кениш истифадә едир. Екстраксија һәм вәсфи вә һәм дә мигдари анализдә (даһа тез-тез мигдари анализдә) тәтбиг едилир. Екстраксија мүрәккәб физики-кимјәви просесдир. Садә һалда индивидуал маддә (мәсәлән, Br_2) бир-биринә гарышмајан ики маје арасында пајланыр (су вә хлороформ). Маддәнин бир-биринә гарышмајан ики мајеләр (ики фазада) арасында пајланмасы, пајланма ганунуна табедир. Садә һалда бу ганун ријази олараг ашағыдакы дүстурла ифадә олунур:

$$C_o/C_c = D$$

Бурада D - пајланма әмсалыдыр.

Су вә үзви һәлледичи илә кимјәви бирләшмә әмәлә кәтирмәјән индивидуал маддәнин (Br_2) екстраксијасы тәмиз физики һалдыр. Вандервалс гүввәсинин тә'сири илә әлагәдар олараг күтләнин кечирилмәсидир. Верилмиш садә һалда D пајланма әмсалы су вә үзви фазалар арасында топланмыш маддәләрин гатылығынын динамик таразлыг сабитинин гијмәтинә ујғун кәлир.

$$Br_2(H_2O) \rightleftarrows Br_2(CHCl_3)$$

$$\frac{[Br_2]_{CHCl_3}}{[Br_2]_{(H_2O)}} = K_{тар.} = D$$

Идеал һалда, таразлыг јаранан заман вә үчүнчү компонентин (бурада Br_2) су вә үзви фазада тәркиби ејни олдугда (даһа доғрусу, һәр ики һәллекичи илә һәлл олан маддә арасында кимјәви бирләшмә кетмәдикдә), пајланма гануну белә ифадә олуна биләр: сабит температурда үчүнчү компонентин гатылығынын нисбәти һәр ики таразлыг фазасында сабит кәмијјәт олуб маддәнин гатылығындан асылы дејил. Лакин тәчрүбә заманы, бир гајда олараг, һәлл олмуш маддәнин ја бир, ја да ики маје илә гаршылыглы тә'сири әмәлә кәлир. Бундан әлавә, адәтән кимјәви анализдә садә маддәләрлә дејил, мүрәккәб комплекс бирләшмәләрлә иш апарылыр. Буна көрә дә комплексләрин һәм сулу, һәм дә

үзви фазада тәркибләрини нәзәрә алмаг лазымдыр. Бу заман пајланма әмсалынын вә таразлыг сабитинин һесабланмасы мүрәккәбләшир.

Елементләрин, хүсусилә үзви реакентләрдә комплексләр шәклиндә екстраксија јолу илә ајрылмаларында, мүһитин pH-ы бөјүк тә'сир көстәрир. Бу мисалын ктәрилмәси кифајәтдир. Үзви реакент олан дитизон 20-дән јухары катионлар илә давамлы комплекс бирләшмәләр верир: Ag^{I}, Hg^{I}, Hg^{II}, Pb^{II}, Pt^{II}, Au^{III}, Cu^{II}, Bi^{III}, In^{III}, Sn^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}, Co^{II}, Pb^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, Ti^{I} вә с. мүһитин pH-ны тәнзим етмәклә, бу елементләрин дитизонатларыны ајырмаг олар. Беләликлә, pH=1 олдугда екстракент CCl_4-дан истифадә етмәклә Ag^{I}, Hg^{II}, Rd^{II}, Au^{III}, Bi^{III} дитизонатларын сулу мәһлулда галмыш олан башга In^{III}, Sn^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}, Fe^{II}, Mn^{II}, Ti^{I} вә с. дитизонатлардан ајырмаг мүмкүндүр, даһа сонра јенидән мүһитин pH-ны дәјишдирмәклә, башга дитизонатлары нөвбә илә екстраксија етмәк олар.

Мүасир аналитик кимјада екстраксија просеси мүһүм рол ојнајыр. О, мүхтәлиф мәгсәдләр үчүн истифадә олуна биләр:

1) реаксијаларын һәссаслығыны вә сечичилијини артырмагда;

2) елементләрин ајрылмасы вә "изләр"ин гатылашдырылмасында;

3) комплекс бирләшмәләрин давамсызлыг сабитләринин өјрәнилмәсиндә;

4) мадләнини мәһлулдакы вәзијјәтинин өјрәнилмәсиндә (мәһлулда олан елементин һансы шәкилдә иштирак етмәсинин ион вә ја молекулун типинин тә'јин; полимер ион вә ја молекуллар шәклиндә мөвчуд олмасынын мүәјјәнләшдирилмәсиндә, коллоид һиссәчикләрин әмәлә кәлмәсинин мүәјјән едилмәсиндә вә с.).

Екстраксијанын аналитик кимјада истифадә олунмасына даир даһа бир сыра тәтбиг саһәләрини көстәрмәк олар, лакин онларын һамысы әсасән мигдари анализ методуна аид олдугларындан бу дәрсликдә бахылмырлар.

МӘСӘЛӘЛӘР ВӘ СУАЛЛАР

1. 200 мл-дә 2,2 г һидрокен-хлорид олан HCl мәһлулунун нормаллығыны һесабламалы.

Чаваб: =0,3 н.

2. 300 мл-дә 5,88 г. H_2SO_4 олан сулфат туршусу мәһлулунун нормал вә молјар гатылығыны һесабламалы.

Чаваб: =0,4 н; = 0,2 М.

3. 0,092 н. KOH мәһлулунун 200 мл-дә нечә грам KOH вар?

Чаваб: = 1,032 г.

4. 200 мл 0,5 н мәһлул һазырламаг үчүн нечә грам $ZnSO_4$ $7H_2O$ тәләб олунур?

Чаваб: =14,38 г.

5. 5л 2н. H_2SO_4 мәһлулу һазырламаг үчүн хүсуси чәкиси 1,46 г/см олан туршудан һансы һәчм көтүрмәк лазымдыр?

Чаваб: =600 мл.

6. 250 мл 0,35 н мәһлулу һазырламаг үчүн су илә дурулашдырмагла, онун 2 н. мәһлулундан нечә мл көтүрмәк лазымдыр?

Чаваб: =43,75 мл.

7.1 л дојмуш мәһлулда (отаг температурунда) 2 г $CaSO_4$ дузу вардыр. Онун молјар вә нормал гатылыглары нечәјә бәрабәрдир?

Чаваб: =0,015 м; = 0,03 н.

8. Әкәр SO^{2-}_4 ионларын гатылыгы 0,2 г-ион/лә бәрабәр оларса,1 л мәһлулда нечә грам -ион SO^{2-}_4 вардыр?

Чаваб: =19,2 г.

III ФӘСИЛ

БИРИНЧИ ГРУП КАТИОНЛАРЫ

Вәсфи анализин әсас анлајышларыны нәзәрдән кечирдикдән вә микрометодун ишләмә техникасы илә таныш олдугдан сонра, ајры-ајры груп катионларынын анализ кедиши вә характер реаксијаларынын өјрәнилмәсинә кечмәк олар. Бура дахил олан материаллары гаврамаг үчүн вәсфи анализ нәзәријјәсинин әсасларыны билмәк вачибдир. Бу фәсилдә даhа мүhүм нәзәри мәсәләләр сырасына дахил олан кимјәви таразлыг вә мәhлуллар нәзәријјәси hагда елм өјрәнилир.

НӘЗӘРИ ӘСАСЛАР

§ 12. Күтләләрин тә'сири гануну

Аналитик кимјадакы реаксијаларын әксәријјәти дөнәрдир, јә'ни ејни заманда ики бир-биринә әкс истигамәтдә кедир. Буна мисал, Ba^{2+} вә Zn^{2+}-нун тә'јин олунмасы вә ајрылмасы үчүн ишләдилән реаксијалары јазмаг олар:

$$2Ba^{2+} + Gr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 + 2H^+$$

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2H^+$$

Белә тәнликләрлә бәрабәрлик ишарәсини дөнмә ишарәси ($\rightleftarrows$) әвәз едир. Ејни вахтда баш верән ики реаксијанын солдан саға доғру дүз ($\rightarrow$), сағдан сола ($\leftarrow$) кедишини исә дөнән реаксија адландырмаг гәбул едилмишдир.

Үмуми кимја курсундан мә'лумдур ки, дөнәр реаксијалар мәhлулда истәр башланғыч, истәрсә дә реаксијада әмәлә кәлән маддәләрин hамысы иштирак етмәклә, кимјәви таразлығын јаранмасына кәтириб чыхарыр.

Кимјәви таразлығын јаранмасына сәбәб, реаксијаја дахил олан маддәләрин гатылыгларынын дәјишмәси нәтичәсиндә мејдана чыхан дүз вә тәрсинә реаксијаларын сүр'әтинин бәрабәрләшмәсидир. Кимјәви реаксијанын сүр'әти ваhид заман әрзиндә реаксијаја дахил олан маддәләрин гатылыгларынынын дәјишмәси илә өлчүлүр.

Мадам ки, ион вә молекуллар арасында кимјәви гаршылыглы тә'сир онларын тоггушмасы нәтичәсиндә баш верир вә бу нә гәдәр тез-тез оларса, ејни шәраитдә реаксијанын сүр'әти дә бир о гәдәр чох

олачагдыр. Еһтимал ки, молекул вә ионларын көрүшмәләри нә гәдәр тез вә чох оларса, мәһлулда онларын һәр биринин гатылығы да бир о гәдәр чох олачагдыр. Белә тәсәввүр едәк ки, мәһлулда дөнән реаксија кедир:

$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

Бурада A, B, C вә D - реаксија гарышығында олан мүхтәлиф маддәләрдир.

Дүзүнә реаксијанын сүр'әти A вә B маддәләринин гатылығы илә мүтәнасибдир. Јадда сахламаг лазымдыр ки, реаксијаја тә'сир көстәрән вә әмәлә кәлән маддәләрин гатылыгларынын мол/л илә ифадә олунмасы гәбул олунуб вә мүвафиг олараг маддәләрин формуласы квадрат мө'тәризә ичәрисиндә көстәрилир. Дүз кедән реаксија үчүн јаза биләрик:

$$V_1=K_1[A][B] \qquad (1)$$

Бурада V_1 дүзүнә кедән реаксијанын сүр'әти, K_1 исә мүтәнасиблик әмсалы олуб, реаксија сүр'әтинин сабити адланыр.

Әкәр [A] вә [B] -нин гијмәтинин 1 мол/л-ә бәрабәрлији гәбул едилсә, онда

$$V_1=K_1$$

Демәли, реаксијанын сүр'әт сабити верилмиш шәраитдә кедән реаксијанын о сүр'әтинә дејилир ки, онда иштирак едән һәр бир маддәнин гатылығы 1 мол/л-ә бәрабәр олсун (вә ја онларын һасилләри ваһидә бәрабәр олсун).

Ејни илә тәрсинә реаксијанын сүр'әтини (V_2) үчүн дә јаза биләрик:

$$V_2=K_2[C][D]. \qquad (2)$$

Реаксија кетдикчә, A вә B маддәләринин гатылығы азалыр, C вә D маддәләринин гатылығы исә артыр. Демәли, дүз реаксијанын сүр'әти вахт кечдикчә азалачаг, тәрсинә реаксијанын сүр'әти исә сыфырдан башлајараг артачаг. Нәһајәт, һәр ики сүр'әт бәрабәр олачаг.

Гаршылыглы тә'сирдә олан маддәләр системинин бу вәзијјәти, јә'ни дүзүнә вә тәрсинә реаксијалар арасындакы сүр'әтин бир-биринә бәрабәрлији кимјәви таразлыг адланыр.

Кимјәви таразлыг заманы һәр бир маддәнин (A, B, C вә D) ваһид заманда нечә молекулу реаксијаја кирмишсә, экс истигамәтдә кедән реаксијанын нәтичәсиндә дә бир о гәдәр молекул әмәлә кәлир. Демәли, таразлыг јарананда реаксија гарышығында олан маддәләрин һамысынын гатылығы дәјишилмәмиш галыр. Бу заман белә тәсәввүр јараныр ки, реаксија куја дајанмышдыр; фактики олараг исә һәр ики реаксија

һәмишә кедир, лакин бунлардан бири о биринин нәтичәсини јоха чыхарыр.

Беләликлә, кимјәви таразлыг мүтәһәррик вә ја динамик таразлыгдыр. Јухарыда көрдүјүмүз кими, таразлыг заманы $V_1=V_2$ (1) вә (2) тәнликләриндән V_1 вә V_2-нин гијмәтләрини јеринә јазсаг, аларыг:

$$K_1[A][B]=K_2[C][D].$$

Гатылыгларын гијмәтини тәнлијин бир һиссәсинә, сабит кәмијјәтләр K_1 вә K_2-ин исә о бири һиссәјә кечирсәк, аларыг:

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

Һәр ики сабитин бир-биринә олан нисбәти K_1/K_2 сабит кәмијјәтдир. Буну K илә ифадә етсәк,

$$\frac{[C][D]}{[A][B]}=K \qquad (3)$$

Буна бәнзәр $A+B+E \rightleftarrows C+D$ реаксијанын таразлығы о вахт алынар ки, реаксијаја кирмиш олан маддәләрин гатылығы

$$\frac{[C][D]}{[A][B][E]}=K$$

бәрабәрлијини өдәмиш олсун.

Әкәр B вә E-нин ејни маддә олдуғуну гәбул етсәк, онда көстәрилән бәрабәрлик ашағыдакы кими олар:

$$A+2B \rightleftarrows C+D$$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]^2}=K$$

Үмуми һалда $mA+nB \rightleftarrows pC+qD$ реаксијасы үчүн (бурада m, n, q вә p ујғун олараг стехиометрик әмсаллардыр) таразлығын башланма шәрти ашағыдакы бәрабәрлик үзрә тә'јин едилир:

$$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} = K \qquad (4)$$

(4) -чү тәнлик ән мүһүм кимја ганунларындан биринин, мәһз күтләләрин тә'сири ганунунун ријази ифадәси олуб, белә изаһ едилир: таразлыг һалында реаксијада алынмыш маддәләрин гатылыгларынын вурма һасилинин, реаксијада көтүрүлмүш маддә гатылыглары вурма һасилинә олан нисбәти һәмин температурда сабит кәмијјәт олуб, таразлыг сабити адланыр. Бу заман һәр бир маддәнин гатылығы, она ујғун стехиометрик әмсала бәрабәр дәрәчәјә јүксәлдилмәлидир.

Гејд: Даһа дәгиг һесабламалар үчүн күтләләрин тә'сири ганунун бәрабәрлијини гатылыг илә дејил, активлик илә ифадә етмәк лазымдыр, буну да алмаг үчүн мол/л вә ја грам-ион шәклиндә ифадә олунан гатылығы "активлик әмсалы" адланан ујғун әмсаллара вурмаг лазымдыр.

Таразлыг сабитинин (K) физики мә'насы ондан ајдын олур ки, о, K_1/K_2-ә бәрабәрдир, даһа доғрусу, ејни гатылыгда (мәһз 1 мол/л-ә бәрабәр) вә ејни температурда дүз истигамәтдә кедән реаксијанын сүр'әти тәрс реаксијанын сүр'әтиндән нечә дәфә чохлуғуну көстәрир. Әкәр K кәмијјәтинин гијмәти ваһиддән кичикдирсә, бу ону көстәрир ки, тәрс реаксија бөјүк сүр'әтлә кедир. Әкәр таразлыг сабити K чох бөјүкдүрсә, бу, о демәкдир ки, дүзүнә реаксија ахыра кими кетдији һалда, тәрсинә реаксија демәк олар ки, кетмир. Башга сөзлә десәк, белә һалда таразлыг саға доғру јөнәлмишдир. K-нын гијмәти чох кичик олдугда тәрсинә реаксијанын кетмәси үстүнлүк тәшкил етдијиндән, таразлыг сола доғру јөнәлмишдир. Нәһајәт, K-нын гијмәти ваһидә јахындырса, онда реаксија практики олараг дөнәрдир. Белә һалда таразлығын јаранмасы реаксијада иштирак едән дөрд компонентин һамысынын јүксәк гатылығында мүмкүндүр: бунлардан һеч бириси кифајәт гәдәр там чеврилмәјә уғрамајачагдыр. Ашағыда көстәрилдији кими, системин таразлыг вәзијјәти јалныз K-нын гијмәтиндән асылы олмајыб, ејни заманда реаксијаја кирән маддәләрин башланғыч гатылығындан да асылыдыр. Әксинә, таразлыг сабити онлардан асылы дејилдир. Мәһз бу мә'нада K-нын гијмәтинин сабитлији баша дүшүлмәлидир. Белә ки, A вә B маддәләринин гатылығы нечә олурса олсун, таразлыг заманы $\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$ нисбәти сабит температурда ејни гијмәтә малик олачагдыр. Температурун артмасы K кәмијјәтинин гијмәтинин дәјишмәсинә сәбәб олачагдыр. Башга сөзлә десәк, һәр бир температура реаксијанын

таразлыг сабитинин мүәјјән гијмәтинә ујғун кәлир. Белә тәсәввүр едәк ки, таразлыг јаранандан сонра

$$CO+H_2O \rightleftarrows H_2+CO_2$$

реаксијасына башланғыч маддәләрдән бири, мәсәлән, H_2O бухары әлавә едилмишдир (газ гарышыгларынын үмуми һәчсинин дәјишмәси шәрти илә). Һәмин анда реаксијанын мәһсулларынын H_2 вә CO_2-нин әмәлә кәлмәси истигамәтинә доғру таразлығын дәјишилмәси кедәчәкдир. Бу истигамәтдә реаксија о вахта кими давам едәчәкдир ки, $[H_2]$ $[CO_2]$/$[CO][H_2O]$ нисбәти јенидән һәмин реаксијанын K таразлыг сабитинин гијмәтинә бәрабәр олсун. Таразлыг дөрд маддәнин һамысынын башга гатылыгларында алынмалыдыр.

Еләчә дә реаксија мәһсулларынын биринин, даһа доғрусу, H_2 вә ја CO_2 әлавә едилмәси, мүвәггәти олараг дөнәр реаксијанын сүр'әтинә үстүнлүк верәчәкдир. Беләликлә, реаксијаја дахил олан маддәләрин биринин әлавә едилмәси кимјәви таразлығын дәјишмәсинә сәбәб олур, даһа доғрусу, реаксијада иштирак едән маддәләрин һамысынын гатылыгларынын дәјишилмәси о вахта кими давам едир ки, бу гатылыглар јенидән күтләләрин тә'сири ганунун тәнлијини өдәмиш олсун.

Бурадан мүһүм нәтичә чыхармаг олар: дөнәр реаксијаларда көтүрүлмүш маддәләрдән биринин (мәсәлән CO) мүмкүн гәдәр даһа там чеврилмәсини әлдә етмәк үчүн, онун чеврилмәсинә сәбәб олан реакентин (бу һалда реакент H_2O-дур) артығы илә тә'сир етмәк лазымдыр.

Мисал: Тәчрүбә көстәрир ки, 850°С-дә CO илә H_2O бухарынын бәрабәр башланғыч гатылыгларында таразлыг о вахт аланыр ки, дөрд маддәнин һамысынын гатылығы бәрабәр олсун. Әкәр CO вә H_2O бухарынын газ гарышыгларынын башланғыч гатылыглары 1 мол/л-ә бәрабәрдирсә, таразлыг заманы онларын һәр бириндән 0,5 мол/л галыр вә 0,5 мол/л H_2 вә CO_2 әмәлә кәлир. Демәли, реаксијанын таразлыг сабити һәмин температур үчүн ашағыдакы бәрабәрлији верир:

$$K = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}5}{0{,}5 \cdot 0{,}5} = 1.$$

Буну биләрәк, һәмин маддәләрин сон гатылығында, CO вә H_2O-нун дикәр башланғыч гатылыгларында јаранан таразлығы асан һесабламаг олар.

1 мол CO үчүн 5 мол H_2O көтүрүлмәси (газ гарышығынын үмуми һәчми 1 л-дир) һалы үчүн һесаблама апараг. CO-нын мол илә чеврилмә сајыны x илә көстәрәк.

Беләликлә, реаксијанын тәнлијинә әсасән һәр бир молекул CO үчүн бир молекул H_2O сәрф олунур вә һәр бириндән бир молекул H_2 вә CO_2 алыныр, бу маддәләрин таразлыг һалында гатылыглары бәрабәрдир:

$$[CO]=1 - x;\ [CO_2]=x;\ [H_2O]=5-x;\ [H_2]=x.$$

Бу кәмијјәтләри таразлыг сабитинин тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$\frac{x \cdot x}{(1-x)(5-x)} = 1$$

бурадан x = 5/6 =0,83 мол.

Беләликлә, H_2O-ун бешгат артығыны әлавә етдикдә, көтүрүлмүш CO мигдарынын 83%-и чеврилмиш олдуғу һалда, H_2O-нун еквивалент мигдарында чеврилмәјә јалныз 50% CO мә'руз галыр.

§ 13. Һомокен (ејничинсли) системдә таразлыг. Диссосиасија вә ја ионлашма дәрәчәси. Гүввәтли вә зәиф електролитләр

Сулу мәһлулларда реаксијалар ионларын реаксијаларындан ибарәтдир (§2). Она көрә аналитик, мәһлулда електролитләрин нә дәрәчәдә ионлара парчаланмасыны (диссосиасија едир вә ја ионлашыр) мүтләг билмәлидир.

Һәлл едилән електролитин үмуми мигдарындан ионлара парчаланан һиссәни әкс етдирән гијмәтә електролитик диссосиасија вә ја ионлашма дәрәчәси дејилир вә α илә ишарә олунур.

"0,01 молјар сиркә туршусу мәһлулунда ионлашма дәрәчәси 0,0419"-а бәрабәрдир ифадәси ону көстәрир ки, үмуми мигдарындан 4,19% ионлара парчаланыр, 95,81% исә ионлашмыш молекуллар шәклиндәдир.

Ионлашма дәрәчәси тәчрүбәси јолла мүхтәлиф методларла, мәсәлән, мәһлулун електрик кечирмәси, донма температурунун ашағы енмәси вә с. илә тә'јин олуна биләр.

Електролитик диссосиасија нәзәријјәсинә көрә мәһлуллардан чәрәјанын кечмәси орада олан ионларын әкс јүкләнән електродлара доғру һәрәкәти илә баша чатдырылыр.

Мәһлулда ионларын гатылығы нә гәдәр чох оларса, бир о гәдәр дә онлар сүр'әтлә һәрәкәт едирләр вә мәһлулун електрик кечирмәси бир о гәдәр чох олачагдыр.

Тәчрүбә көстәрир ки, мәһлулун дурулашмасы илә онун еквивалент електрик кечирмәси (λ) тәдричлә артараг, сонсуз гијмәтинә (λ_∞) јахынлашыр. Бу сонсуз гијмәт "сонсуз дурулашмада еквивалент електрик-кечирмә" адланыб, гатылығы 0,0001М олан гүввәтли ионлашмыш електролитләрдә әлдә едилир вә сонрадан дурулашдырдыгда дәјишилмир.

λ -нын гијмәтинин артмасы, ја мәһлулу дурулашдырдыгда електролитин ионлашмыш молекулу вә онун ионлары арасында таразлығын позулмасы нәтиҹәсиндә ионлашма дәрәҹәсинин, ја да ионларын һәрәкәт сүр'әтинин артмасы нәтиҹәсиндән асылыдыр.

Аррениусун классик електролитик диссосиасија нәзәријјәсиндә гәбул едилмишдир ки, мәһлулун гатылығынын дәјишмәси илә ионларын һәрәкәт сүр'әти дәјишмир. Бу нәзәријјәјә мәһлул дурулашаркән еквивалент електриккечирмәнин гијмәтинин мүтәнасиб олараг артмасы, сонсуз гијмәтә доғру кедән λ =1 електролитин там диссосиасијасына ујғун кәлән диссосиасија дәрәҹәсинин (λ) һесабына алыныр:

$$\frac{\alpha}{1}=\frac{\lambda}{\lambda\infty} \quad \text{вә} \quad \alpha=\frac{\lambda}{\lambda\infty}$$

Гүввәтли електролитләр нәзәријјәсинин әсас мүддәаларына §18-дә бахылаҹагдыр. Бурада јалныз гејд етмәк лазымдыр ки, α-нын гијмәтинин тә'јини үчүн јухарыда көстәрилмиш методларын һамысы мәһлулда ионлар бир-бириндән чох узагда олдугда, електрик тә'сир гүввәси нәзәрә алынмадыгда, зәиф електролитләр үчүн ионлашма дәрәҹәси һаггында һәгиги тәсәввүр верә биләр. Гүввәтли електролитләр үчүн, мәһлулда ионларын гатылығы кифајәт гәдәр јүксәк олдугда, бу гүввәләрин тә'сирини нәзәрә алмамаг мүмкүн дејил.

$\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ дүстурунун чыхарылмасында бу тә'сирләр нәзәрә алынмадығындан о, гүввәтли електролитләрин ионлашма дәрәҹәсинин һәгиги гијмәтини јох, јалныз тәхмини гијмәтини верир. Һал-һазырда онларын һәгиги ионлашма дәрәҹәси сонрадан (§16) таныш олаҹағымыз бир сыра мүлаһизәләрә әсасән ≈100 бәрабәр гәбул едилир.

Електролитләрин ионлашма дәрәҹәси мувафиг маддәләрин кимјәви активлијини характеризә етдији үчүн анализдә бөјүк әһәмијјәти вардыр. Бунун һәгигәтән белә олмасыны ашағыдакы шәрһләрдән көрмәк олар: Бир нормал HCl вә CH_3COOH мәһлулларын електрикечирмәсинин тә'јини көстәрир ки, сиркә туршусу ҹәми 0,42% ионлашдыгда, һидрокенхлорид туршусу олдугҹа гүввәтли ионлашыр. Әкәр бу мәһлуллара ејниөлчүлү металлик синк гырынтыларыны дахил етсәк, онда HCl мәһлулунда шиддәтли, CH_2COOH мәһлулунда исә олдугҹа зәиф һидрокен газы ајрылаҹагдыр. Һәмин туршу мәһлуллары илә $CaCO_3$-а тә'сир етдикдә CO_2 ајрылмасы сүр'әтиндә дә ејни фәрг алынаҹагдыр.

Һидрокен-хлорид вә сиркә туршуларынын мүхтәлиф кимјәви активлијини онларын бә'зи маддәләри мүхтәлиф һәллетмә габилијјәти дә тәсдиг едә биләр. Һәгигәтән, сиркә туршусунда һәлл олмајан, лакин һидрокен-хлорид туршусу мәһлулларында һәлл олан чохлу маддәләр мә'лумдур. Мисал олараг, $BaCrO_4$, SaC_2O_4, ZnS вә с. көстәрмәк олар.

Електролитик диссосиасија нәтиҹәси-нәзәринҹә бу шәрһләр тамамилә ајдынлашыр. Туршуларын характер хассәләрини Арренис нәзәријјәси H^+ ионлары илә изаһ едир. Мәһз бүтүн туршу мәһлулларында H^+ ионлары олдуғундан туршулар бир сыра үмуми туршу хассәләри адланан хассәләрә маликдирләр. Белә ки, туршу нә гәдәр чох H^+ ионлары әмәлә кәтирирсә, јә'ни ионлашырса, о, бир о гәдәр дә гүввәтли олачагдыр.

Ән гүввәтли туршулар HCl, HBr, HI, HNO_3 вә H_2SO_4 сајылыр, чүнки бунларын ионлашма дәрәҹәси чох бөјүкдүр. Сонра орта гүввәтли туршулар $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, H_2SO_3, HF вә нәһајәт, зәиф туршулар CH_3COOH, H_2S, HCN вә ионлашма дәрәҹәси чох аз оланлар кәлир.

Туршуларда олдуғу кими гәләвиләр дә OH^- ионларындан асылы олараг, бир сыра үмуми хассәләрә маликдир. Гәләвилијин гүввәси, онларын мәһлулда әмәлә кәтирдији OH^- ионларынын гатылығы илә тә'јин едилир вә гәләвинин ионлашма дәрәҹәсиндә асылыдыр. Гүввәтли әсаслара (јә'ни кимјәви актив) KOH вә $NaOH$ дахилдир. Аммонјакын сулу мәһлулу зәиф әсасдыр. Һәгигәтдә исә NH_4OH гүввәтли әсасдыр. Чүнки аммонјакын сулу мәһлулунда NH_4OH молекулу демәк олар ки, тамамилә парчаланыр:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

Бу реаксијанын таразлығы саға гүввәтли јөнәлмишдир. NH_4OH галан молекуллары практики олараг тамамилә ионлара парчаланыр:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH^+_4 + OH^-$$

Ахырынчы реаксијанын нәтиҹәсиндә чох аз OH^- ионлары (биринҹи тәнлик үзрә аз мигдар парчаланмајан NH_4OH молекулу) алындығындан сулу мәһлулда ионлашма сабити $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ олан аммонјак өзүнү зәиф әсас кими апарыр.

Ики вә үч әсаслы туршуларын, еләҹә дә чох туршулу әсасларын ионлашма хассәләри үзәриндә дајанаг. Тәдгигатын көстәрдији кими, белә туршу вә әсасларын ионлашмасы пилләли кедир. Мәсәлән, ортофосфат туршусу H_3PO_4 әввәлҹә бир һидрокен ионуну өзүндән ајырыр:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \ (=28\%)$$

Бурада әмәлә кәлән $H_2PO_4^-$ анионлары һиссәҹик олараг јени бир H^+ иону ајырыр:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \ (=0{,}12\%)$$

вә нәһајәт, HPO^{2-}_4 иону ахырынчы H^+ ионуну ајырыр:

$$HPO^{2-}_4 \rightleftarrows H^+ + PO^{3-}_4 (=0,001\%)$$

Рәгәмләрә (H_3PO_4-ун 0,1 М мәһлулуна аид) көрә ән чох ионлашма биринчи пилләдә үзрә кедир; $H_2PO^-_4$ анионлары өзләрини бир гәдәр зәиф, HPO^{2-}_4 аионлары исә чох зәиф туршу кими апарыр.

Бунун сәбәби H_3PO_4-үн нејтрал молекулуна нисбәтән H^+-ионлары мәнфи јүкләнмиш $H_2PO^-_4$ ионундан чәтин вә икијүклү HPO^{2-}_4 ионундан даһа чәтин ајрылырлар. Даһа доғрусу, пилләли ионлашма нәтичәсиндә H_3PO_4-үн о гәдәр дә дурулашдырылмамыш мәһлулунда ән чох $H_2PO_4^-$, аз HPO^{2-}_4 вә ән аз PO^{3-}_4 ионлары вардыр.

Дикәр чохәсаслы туршулар вә чохтуршулу әсасларын да ионлашмасы бу чүр кедир. Сонунчулардан OH^- ионлары тәдричән ајрылыр:

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca(OH)^+ + OH^-$$

$$Ca(OH)^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$$

Туршу вә әсасларын ионлашма дәрәчәләриндә бөјүк фәрг олдуғу һалда бүтүн јахшы һәлл олунан дузлар (бә'зи һаллары чыхмаг шәрти илә) гүввәтли електролитләрдирләр, јә'ни онларын көзәјары ионлашма дәрәчәси бөјүк гијмәтә маликдир. Бу зәиф туршу вә зәиф әсасдан әмәлә кәлән дузлара да аиддир. Мәсәлән, ејни гатылыгда олан сиркә туршусу вә аммонјак мәһлулларындан електрик чәрәјаны кечирдикдә дөврәјә гошулмуш електрик лампасы зәиф ишыгланыр. Лакин бу мәһлуллары гарышдырыб алынан гарышыға електродлары салдыгда лампа дәрһал ишыг сачыр. Чүнки зәиф ионлашан NH_4OH вә CH_3COOH гарышдырдыгда јахшы ионлашан дуз алыныр:

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightleftarrows CH_3COO^- + NH^+_4 + H_2O$$

Бүтүн дејиләнләрдән көрүнүр ки, гүввәтли туршу вә әсаслар, еләчә дә бүтүн һәлл олан дузлар гүввәтли електролитләрдир. Зәиф туршу вә әсаслар, су, еләчә дә $Hg(CN)_2$, $HgCl_2$ вә б. кими дузлар зәиф електролитләрдир.

§ 14. Зәиф електролитләрин ионлашма сабитләри

Сиркә туршусу мисалы үзәриндә зәиф електролитләрин ионлашмасыны нәзәрдән кечирәк. Ионлашманын сәбәби ондан ибарәтдир

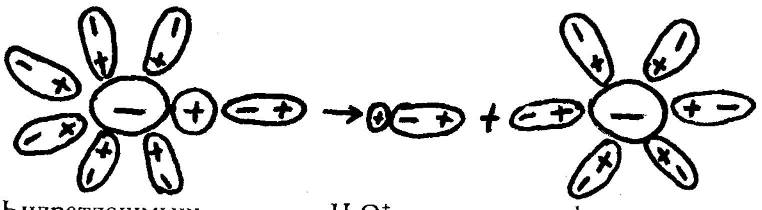
ки, сиркә туршусунун молекуллары әтрафда јерләшән су молекуллары тәрәфиндән чәзб олунур. Мә'лумдур ки, су молекуллары гејри-симметрик гурулуша маликдир. Бу сәбәбә көрә H_2O молекулундакы мәнфи вә мүсбәт јүкләрин "ағырлашма електрик мәркәзләри" ујғун дејилдир вә фәзада ики мүхтәлиф нөгтәләрдә јерләширләр. Белә молекуллара електрик диполлары дејилир. Ајдындыр ки, белә диполлар онлардакы мүсбәт вә мәнфи чәрәјанын ејни мигдарда олмасына бахмајараг әтрафдакы һиссәчикләрә лазыми гәдәр тә'сир (електростатик) көстәрмәлидирләр. Мәсәлән, мүсбәт јүклү ионлара гаршы (ја диполларын мүсбәт јүкләнмиш гүтбләри) онлар өз мәнфи јүкләнмиш гүтбләри илә, мәнфи јүкләнмиш ионлара гаршы исә мүсбәт гүтбләри илә истигамәтләнирләр. Сујун диполларынын белә истигамәтләндирилмәси нәтичәсиндә електростатик чәзбетмә гүввәләри јаранмыр ки, онлар да елә бил електролит молекулуну ону тәшкил едән ионлара парчаланмаға сә'ј көстәрир вә бунунла белә онларын арасындакы рабитәни олдугча зәифләдир. Нәтичәдә бу парчаланманын баша чатмасы үчүн, јә'ни ионларын сәрбәст һалда олмасы үчүн истилик һәрәкәт енержиси кифајәт едир.

Ионлашманын нәтичәсиндә фәрди ионлар дејил, онларын һәлледичинин молекулу илә бирләшмәси әмәлә кәлир. Белә бирләшмәләрә, ионларын солватлары дејилир. Әкәр һәллəедичи су оларса, онлар ионларын һидратлары адланырлар. Солватлар вә ја һидратларын бир сыра һалларда мөвчуд олмаларынын шүбһә доғурмадығы практикада мүәјјән едилмишдир. О чүмләдән H^+ иону (протон) сәрбәст һалда сулу мәһлулда мөвчуд олдуғундан су молекулу илә бирләшәрәк һидроксониум H_3O^+ адланан һидраты әмәлә кәтирир.

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$

Һидроксониум иону өз нөвбәсиндә сонрадан һидратлаша биләр. Мәсәлән, $[H_9O_4]^+$ һиссәчикләринин мөвчуд олмасы мә'лумдур.

Електролитик ионлашманын схеми шәкил 5-дә көстәрилмишдир.



Һидратлашмыш CH_3COOH молекулу — H_3O^+ иону — һидратлашмыш CH_3COO^- - иону

Шәкил 5. CH_3COOH молекулунун електролитик ионлашмасынын схеми.

Бурада ујғун гүтбләрлә ишарә олунмуш еллипсоидләр сујун диполуну, даирә шәклиндә мүсбәт вә мәнфи ишарәләр илә көстәрилән исә сиркә туршусунун ионлашмамыш молекулуна дахил олан ујғун вә CH_3COO^- ионларыны көстәрир.

CH_3COOH-нун H_3O^+ әмәлә кәтирмәси илә ионлашмасы ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$CH_3\,COOH + (n+1)H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [CH_3\,COOH \cdot nH_2O]^-$$

Беләликлә, һәгигәтдә туршулуг хассәсини дашыјан H^+ -иону дејил, онун һидраты, даһа доғрусу һидроксониум иону тәшкил едир.

Сонракы реаксијаларын тәнлијиндә (онлары садәләшдирмәк мәгсәдилә) әввәлдә олдуғу кими һидроксониум H_3O^+ иону әвәзинә H^+ иону јазылачагдыр. Һәмчинин башга ионларын формулларында һамысынын һидратлашмыш сујун олмасы да көстәрилмәјәчәкдир, чүнки онун мигдары дәгиг олмајыб, шәраитдән асылы олараг дәјишир.

Демәли, диссосиасијаја (вә ја ионлашмаја) тәмиз просес кими дејил, һәлл олан маддәнин һәлледичијә солватлар вә һидратлар әмәлә кәтирмәјә доғру апаран кимјәви тә'сир кими бахмаг лазымдыр. Бу, фикир илк дәфә олараг 1887-чи илдә рус физика-кимја чәмијјәтинин јығынчағында Д.И.Менделејев тәрәфиндән сөјләнилмиш вә бунунла мәһлулларын һидратлашма нәзәријјәсинин әсасы гојулмушдур.

С.Аррениус тәрәфиндән електролитик диссосиасија нәзәријјәси һазырландыгдан сонра, белә еһтимал ирәли сүрүлмүшдүр ки, електролитләр һәлл едилдикдә ионлар һидратлашырлар. Бу еһтимал тәчрүбәдә тәсдиг едилмишдир. Беләликлә, Аррениусун електролитик диссосиасија нәзәријјәси илә Д.И.Менделејевин һидратлашма нәзәријјәсинин бирләшмәси әлдә едилмиш олду.

Електролит молекулунун ионлашма просеси дөнәрдир, әкс јүкләрә малик солват ионлары, мәһлулда бир-биринә тохундугда вә онларда олан мүхтәлиф адлы јүкләрин олмасы һесабына чәзб олунмаға мејл көстәрдијиндән, јенидән бирләшәрәк солват молекуллары әмәлә кәтирә биләрләр. Һидартлашма сујуну нәзәрә алмадан CH_3COOH -нун ионлашма просесини садәләшмиш бәрабәрлик шәклиндә белә јазмаг олар:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

Һәр һансы бир дөнән просес кими ионлашма просеси дә кимјәви таразлыға кәтириб чыхарыр вә күтләләрин тә'сири ганунуна табе олур.

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

вә ја үмуми һалда:

$$\frac{C_k \cdot C_a}{C_M} = K \qquad (1)$$

Бурада C_k вә C_a - ујғун олараг катион вә аионунун гатылығы, C_M исә һәмин електролитин ионлашмајан молекулларынын гатылығыдыр. K кәмијјәти електролитин ионлашма сабити адланыр. О, електролитин ионлара парчаланмасынын мејл етмәсини характеризә едир. Һәгигәтдә исә (1) бәрабәрлијиндән көрүндүјү кими K нә гәдәр бөјүк оларса, C_k вә C_a ионларынын гатылығы бир о гәдәр дә бөјүк, даһа доғрусу, һәмин електролит даһа гүввәтли ионлашмыш олур.

Ионлашма сабитинин тәнлијини асанлыгла башга шәкилә салмаг олар. Гејд едәк ки, бинар електролитләр үчүн, мәсәлән, CH_3COOH һәр бири парчаланмыш молекул бир катион H^+ вә бир анион CH_3COO^- әмәлә кәтирир. Әкәр мәһлул C мол/л сиркә туршусундан ибарәтдирсә вә онун ионлашма дәрәчәси α-ја бәрабәрдирсә, онда CH_3COOH ионлашмыш молларын сајы C_α-ја бәрабәр олачагдыр, бурадан

$$C_k = C_a = C_\alpha$$

Сиркә туршусунун ионлашмајан молекулларынын C_M гатылығыны тапмаг үчүн онун үмуми гатылығындан (C) моллара парчаланмыш сајларыны (C_α) чыхмаг лазымдыр:

$$C_M = C - C_\alpha = C(1 - \alpha)$$

Алынмыш C_k, C_a вә C_M гијмәтләрини (1)-дә јазсаг, аларыг:

$$\frac{C_\alpha \cdot C_\alpha}{C(1-\alpha)} \quad \text{вә ја} \quad \frac{C_{\alpha^2} \cdot}{(1-\alpha)} = K \qquad (2)$$

Бу тәнлик Освалдын дурулашма гануну ады илә мәшһур олан ифадәдир. О, зәиф електролитин ионлашма дәрәчәси илә онун гатылығы арасындакы асылылығы мүәјјән едир.

Әкәр електролит кифајәт гәдәр зәиф вә мәһлул чох да дуру олмазса, онун ионлашма дәрәчәси α аз вә (1-α) кәмијјәти исә ваһиддән аз фәргләнәчәкдир. Белә һал үчүн јазмаг олар:

$$C\cdot\alpha^2 = K \text{ вә } \alpha = \sqrt{\frac{k}{c}} \quad (3)$$

Бурадан ајдындыр ки, ионлашма дәрәҹәси мәһлулун дурулашмасы илә артмалыдыр (јә'ни С-нин азалмасы илә), бу да тәҹрүбәдә мүшаһидә едилир. Әкәр електролитин һәр һансы бир С гатылығы үчүн ионлашма дәрәҹәсини (α) өлчүб вә бу гијмәти (2)-дә јеринә јазсаг, електролитин ионлашма сабитини асан һесабламаг олар.

Ҹәдвәл 3-дә сиркә туршусу үчүн α-нын тә'јини нәтиҹәләри верилмишдир.

Ҹәдвәл 3

Мүхтәлиф гатылыгда сиркә туршусунун ионлашма дәрәҹәси вә сабити

Мәһсулун гатылығы С. мол/л-лә	Ионлашма дәрәҹәси, α	Ионлашма сабити $K = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$
0,2	0,00954 (0,954%)	$1{,}83.10^{-5}$
0,1	0,0136(1,36%)	$1{,}88.10^{-5}$
0,001	0,0419(4,19%)	$1{,}83.10^{-5}$
0,005	0,0585(5,85%)	$1{,}82.10^{-5}$

К кәмијјәтинин мәһлулун гатылығындан бу ҹүр асылы олмамасы күтләләрин тә'сири ганунунун маһијјәтинә дахилдир. Ҹәдвәл 3-дә верилмиш әдәдләр онун дүзкүнлүјүнүн тәҹрүби тәсдиг олунмасынын јахшы тәзаһүрүдүр. Ејни заманда онлара мәһлулда зәиф електролитләрин ионлары илә ионлашмамыш молекуллары арасында ахырынҹынын һәрәкәт тәрзини тә'јин едән таразлығын дүзкүн тәсәввүр едилмәсинин тәҹрүбәдә сүбуту кими бахмаг олар.

Гејд етмәк лазымдыр ки, мәһлулда ики вә чохәсаслы туршулар олдугда онларын мүхтәлиф мәрһәләләрдә ионлашмасына ујғун кәлән вә һәр биринин өз сабити илә характеризә олуна билән бир нечә таразлыг алына биләр.

Белә ки, һидрокен сулфид туршусу үчүн онун ики пилләдә ионлашмасына

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \text{ вә } HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

ујғун олараг јаза биләрик:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8{,}9 \cdot 10^{-8} \text{ вә } K_{HS^-} = \frac{[H^+][S]^{2-}}{[HS]^-} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$$

K гијмәтиндән истифадә едәрәк ашағыда көстәрилән мисалда олдуғу кими мүхтәлиф зәиф електролитләрин мәһлулларында ионларын гатылығынын ионлашма дәрәчәсини асанлыгла тә'јин етмәк олар.

Мисал 1. 0,1 н.NH_4OH мәһлулунда (25°С-дә) OH^- ионларынын гатылығыны һесабламалы.

Һәлли. NH_4OH -нин ионлашма сабитинин тәнлијини јазаг:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{NH_4OH}$$

Ахтарылан OH^- ионларынын гатылығыны x илә ишарә едәк вә нәзәрә алаг ки,

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH^+_4 + OH^-$$

тәнлијиндә мәһлулда әмәлә кәлмиш һәр бир OH^- иону бир NH^+_4 ионуну әмәлә кәтирдијиндән:

$$[NH^+_4]=[OH^-]=x \quad \text{вә} \quad [NH_4OH] = c - x$$

бурада С мәһлулда NH_4OH -ын үмуми гатылығы олдуғундан

$$\frac{x^2}{C - x} = K_{NH_4OH}$$

NH_4OH -нин чох да зәиф олмајан мәһлуллара ионлашма дәрәчәси кифајәт гәдәр кичик олдуғундан, x-ин гијмәти С-јә нисбәтән кичик олачагды вә ону нәзәрә алмасаг да олар. Она көрә дә

$$\frac{x^2}{C} = K_{NH_4OH} \quad \text{вә} \quad x=[OH^-]=[NH^+_4]=\sqrt{K_{NH_4OH} \cdot C} \qquad (4)$$

Алынмыш формулада $K_{NH_4OH^-}$ = =1,76 · 10^{-5} вә C=0,1 аларыг, әдәди гијмәтләри јеринә јазсаг:

$$x = [OH^-] = [NH^+_4] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{6}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л.}$$

Мисал 2.0,1н. мәһлулда NH_4OH -ин ионлашма дәрәчәсини тә'јин етмәли.

Һәлли: K_{NH_4OH} вә С-нин әдәди гијмәтләрини (3)-дә јеринә јазсаг, аларыг:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{NH_4OH}}{C}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-4}} = 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%$$

Әввәлчәдән (бах мисал 1-ә) тапылмыш ионларын гатылығына әсасән α-нын гијмәтини белә һесабламаг олар:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ионл}}}{C_{\text{үмуми}}} = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3}}{0,1} 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%$$

Мисал 3. 0,1 м. H_2S мәһлулунда (25С-дә) H^+ вә HS^-ионларынын гатылығыны һесабламалы.

Һәлли H^+ ионлары H_2S-ин биринчи мәрһәләдә ионлашмасы нәтичәсиндә әмәлә кәлир:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

Икинчи мәрһәләнин ионлашмасы о дәрәчәдә зәиф кедир ки, ону нәзәрә алмамаг да олар. Бунун үчүн

$$\frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[|H_2S]} = K_{H_2S} = 8,9 \ .10^{-8}$$

тәнлији үзрә һесаблама апарылыр. Биринчи мисалда апардығымыз мүзакирәјә әсасланараг

$$x = [H^+] + [HS^-] = \sqrt{K_{H_2S} C} = \sqrt{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = \sqrt{8,9 \cdot 10^{-7}} = 9,4.10^{-5} \text{ г-ион/л.}$$

аларыг.

§ 15. Ион таразлыгларынын јеринин дәјишмәси. Ејни адлы ионларын тә'сири

Күтләләрин тә'сири ганунундан ајдын олдуғу кими, кимјәви таразлыг реаксијаја дахил олан маддәләрин биринин гатылығыны дәјишдирмәклә бу вә ја о бири тәрәфә јерини дәјишә биләр. Таразлығын белә јерини дәјишмәси електролитик ионлашмада да алына биләр.

Әкәр сиркә туршусу мәһлулуна онун һәр һансы бир дузуну әлавә етсәк, онда бу заман чохлу "ејни адлы" (јә'ни һәмин електролитин ионларындан бири илә ејни олан) CH_3COO^- ионлары дахил едиләчәкдир. Бу ашағыдакы дүстүр илә ифадә олунан таразлығын позулмасына сәбәб олачагдыр:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}74.10^{-5}$$

Позулмуш таразлығын бәрпасы CH_3COOH-нун ионлашмыш молекулунда H^+ вә CH_3COO^--ын бирләшмәси нәтичәсиндә ола биләр. Беләликлә, зәиф електролит мәһлулуна (бу һалда CH_3COOH) һәр һансы гүввәтли електролитин ејни адлы иону (CH_3COONa, CH_3COONH_4 вә с.) дахил едилирсә, о, зәиф електролитин ионлашма дәрәчәсини ашағы салыр. Бу заман сиркә туршусу мәһлулунда H^+ гатылығы чох ашағы дүшмәси нәтичәсиндә туршу өз дузу мәһлулу иштиракы илә өзүнү даһа зәиф туршу кими апарыр. Мәсәлән, CH_3COOH синк металы илә зәиф реаксијаја кирир. Әкәр CH_3COOH мәһлулуна бир гәдәр CH_3COONa вә CH_3COONH_4 әлавә едилсә, онда һидрокенин ајрылмасы демәк олар ки, тамамилә дајанар. Ејнилә NH_4OH мәһлулунда, мәһлулда олдуғундан даһа чох NH_4^+ ионлары верән һәр һансы бир аммониум дузу әлавә етмәклә OH^--нын гатылығыны асанлыгла азалтмаг олар.

Бунун доғру олдуғуна ашағыдакы тәчрүбәдән асанлыгла инанмаг олар. NH_4OH мәһлулуна фенолфталеин индикаторундан бир дамчы әлавә едилир (јә'ни OH^--ын иштиракы илә). Мәһлулу гарышдырараг, бир саат мүддәтиндә мүгајисә едилмәк үчүн сахланылыр, башга бир һиссәјә исә аммониумун бәрк дузу, мәсәлән, CH_3COONH_4 әлавә едиб, һәлл олана кими гарышдырылыр. Мәһлулун рәнки даһа зәиф олур ки, бу да онда OH^- ионунун гатылығынын азалдығыны көстәрир.

Ионлашма сабитинин көмәклији илә зәиф електролит мәһлулуна әлавә едилмиш ејни иона малик гүввәтли електролитин лазым олан мигдарынын әмәлә кәтирдији бу вә ја башга ионун (мәсәлән, OH^-) гатылығынын дәјишмәсини һесабламаг чәтин дејилдир.

Мисал. 0,1 н. NH_4OH мәһлулуна гатылығы 1 мол/л олана кими бәрк NH_4Cl әлавә едилдикдә OH^- гатылығы нә гәдәр азалар?

Һәлли: Әввәлки һесабламаларда (§16, мисал 1) 0,1н. NH_4OH мәһлулунда OH^- гатылығынын $1,33.10^{-3}$ бәрабәр олдуғу тапылмышдыр, она көрә бурада јалныз онун NH_4OH вә NH_4Cl гарышығында нә гәдәр олмасы һесабланмалыдыр. OH^- -ын бу гатылығыны х илә ишарә едәк.

Һәмин гарышыгда NH^+_4 гатылығы ики кәмијјәтин чәминдән ибарәтдир. NH_4OH-ин ионлашмасындан әмәлә кәлән x г-ион/л вә NH_4Cl-ин ионлашмасындан әмәлә кәлән 1г -ион/л-дан ибарәтдир (онун ионлашмасыны гүввәтли електролит олдуғундан, там һесаб етмәк олар: бир NH_4Cl молекул, бир ион NH^+_4 верир). Демәли,

$$[NH^+_4] = 1+x \text{ г -ион /л}$$

NH_4OH - ин ионлашмајан молекулларынын гатылығыны онун үмуми гатылығындан ионлара ајрылан мол илә мигдарыны, јә'ни X чыхмагла тапмаг олар, демәли $[NH_4OH]$ = (0,1-х) мол/л. Гатылығын бу гијмәтини NH_4OH-ин ионлашма сабити тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(1+x)x}{0,1-X} = 1,76.10^{-5}$$

Бу ифадәни бир гәдәр дәјишсәк, ади үсулла һәлл олуна билән там квадрат тәнлик алмыш оларыг.

Әкәр х кәмијјәти 1 вә 0,1 илә мүгајисә едиләрсә, онун чох кичик олдуғуну нәзәрә алмасаг вә мисалы садәләшдирсәк, аларыг:

$$1x/0,1 = 1,76.10^{-5} \quad \text{вә } x=1,76.10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

Алынмыш нәтичәни ирәлидә верилмиш $1,33.10^{-3}$ әдәди илә мүгајисә етдикдә, NH_4Cl-нин әлавә едилмәси мәһлулда OH^- -ын гатылығыны $\frac{1,33\cdot10^{-3}}{1,75\cdot10^{-5}}$, тәхминән 750 дәфә ашағы салыр.

Ејниадлы ионлара малик електролитләрин бу вә ја башга мәһлула әлавә едилмәси илә гатылығын чох гүввәтли ашағы дүшмәси имканларындан анализдә кениш истифадә едилир.

Зәиф електролитин ионлашма таразлығынын јерини дәјишмәсини нәинки мәһлулда ионлардан биринин гатылығыны артырмагла, һәтта ону әскилтмәклә дә әлдә етмәк олар. Мәсәлән, аммониум һидроксидин OH^- ионларыны ионлашмамыш H_2O молекулларына, мәһлула һәр һансы бир туршу әлавә етмәклә, чевирмәк олар. Бу да јени NH_4OH молекулларын ионлашмасына сәбәб олачагдыр. Демәли, ионлашмыш молекуллар мәһлулда ионлашма нәтичәсиндә азалмыш ионларын еһтијат ролуну

ојнаjыр. Беләликлә, гаршылыглы тә'сир нәтичәсиндә кимјәви таразлыгда олан маддәнин бирини чыхармагла, һәмин маддәнин јени мигдары әмәлә кәлән реаксија үчүн үстүнлүк јарадылыр.

§2-дә көстәрилмишдир ки, анализдә истифадә олунан реаксијалар ионлар арасында кетдијиндән, онларын ион таразлығы шәклиндә ифадә олунмасы әлверишлидир. Нәзәрдән кечирдијимиз реаксија үчүн белә тәнлик чыхараг:

$$NH_4OH + HCl \rightleftarrows NH_4Cl + H_2O$$

Билирик ки, NH_4OH вә H_2O зәиф електролитләрдир, онларын мәһлулда әксәр һиссәси ионлашмамыш шәкилдә олур. Әксинә, HCl вә NH_4Cl гүввәтли електролитләр олуб, мәһлулда ион шәклиндәдирләр:

$$NH_4OH + H^+ + Cl^- \rightleftarrows NH^+_4 + Cl^- + H_2O$$

вә

$$NH_4OH + H^+ \rightleftarrows NH^+_4 + H_2O$$

Ахырынчы тәнликдән көрүндүјү кими, реаксија нәтичәсиндә NH_4OH-ын ионлашмамыш молекуллары мәһлулдан јох олур, NH^+_4 ионлары мәһлулда топланырлар. Еләчә дә CH_3COOH вә NaOH арасында кедән реаксијасы үчүн белә јазмаг олар:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

Дејиләнләрдән ајдындыр ки, мәһлулда олан гүввәтли електролитләрин һамысы үчүн ион тәнликләринин дүстуруну чыхартдыгда, зәиф електролитләр вә чөкүнтү әмәлә кәтирән зәиф һәлл олан маддәләр вә ја газ шәклиндә ајрылан маддәләр ионлар шәклиндә, үчүн исә молекул шәклиндә јазылмасы лазым кәлир. Дәјишиклијә уғрамајан ионлары ихтисар етмәк лазымдыр.

§ 16. Гүввәтли електролитләрин мәһлулларда вәзијјәти

Зәиф електролитләрин ионлашмасы мүәјјән сабитлә характеризә олуна билән кимјәви таразлыға кәтириб чыхарыр, тәчрүбәнин көстәрдији кими, гүввәтли електролитләрин ионлашмасы, күтләләрин тә'сири ганунуна табе олмур. Бу о демәкдир ки, һәр һансы бир гүввәтли електролит үчүн мүхтәлиф гатылыгда α-нын гијмәтини тә'јин едәрәк $C\alpha/1-\alpha = K$ тәнлијиндә онлары јеринә јазсаг, онда К-нын гијмәтләри чәдвәл 4-дән көрүндүјү кими, (чәдвәл 3-үн әдәдләри илә мүгајисә един) сабит олмајачагдыр.

Чәдвәл 4

KCl-ин 18° С-дә диссосиасијасы

Гатылыг, С мол/л-лә	Диссосиасија дәрәчәси α	Диссосиасија сабитләри $K=\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$
2	0,712	3,52
1	0,756	2,34
0,5	0,788	1,46
0,1	0,862	0,538
0,001	0,942	0,153

Башга гүввәтли електролитләр үчүн дә мүхтәлиф гатылыгда К-нын гијмәтинин гејри-сабитлији мүәјјән едилир. Демәли, зәиф електролитләрдән фәргли олараг, гүввәтли електролитләрин диссосиасија сабитләри јохдур.

Гүввәтли електролитләрин мәһлулларынын күтләләрин тә'сири ганнуна табе олмамалары, Аррениусун классик нәзәријјәсинин кәскин әкси олараг, узун мүддәт изаһ едилә билмәди.

Елмә 1923-чү илдә дахил олмуш Дебај вә Һүккелин гүввәтли електролитләр нәзәријјәси бу һалы изаһ етди. Гүввәтли електролитләр нәзәријјәсинин мүрәккәб ријази һесабламаларыны нәзәрә алараг бу нәзәријјә һаггында јалныз үмуми тәсәввүр вермәк олар.

Бу нәзәријјәјә әсасән гүввәтли електролитләр зәиф електролитләрә нисбәтән мәһлулда практики олараг тамамилә ионлашырлар. Бунун мүгабилиндә онларын күтләләрин тә'сири ганунуна табе олмамасы билинмәкдәдир. Бунун сүбуту оптики вә спектрал анализ методу васитәсилә гүввәтли електролитләрин мәһлулунда ионлашмамыш молекулларын иштирак етмәмәсидир. Бу онлары зәиф електролитләрдән фәргләндирир.

Гејд. *Гүввәтли електролитләрин мәһлулларында ион ассосиатлары вә ја ион чүтләри әмәлә кәлә биләр. Белә әмәлә кәлмәләр чох аз мүддәтдә олурлар вә сујун дипол тә'сири нәтичәсиндә тез парчаланырлар. Дакин дәгиг һесабламаларда онларын әмәлә кәлмәсини нәзәрә алмамаг олмаз.*

Нәһајәт, кристалларын рентгенографик тәдгигаты көстәрди ки, әслиндә гүввәтли електролитләр бәрк һалда молекулјар дејил, ион кристал гәфәсинә маликдирләр. Бу хүсусијјәт гүввәтли електролитләрин мәһлулда тамамилә ионлашмасы фәрзијјәсини инандырычы шәкилдә тәсдиг едир. Һәгигәтән, KCl кристаллары молекулдан дејил, K^+ вә Cl^- ионларындан гурулмушса, тәбиидир ки, дузун мәһлулда һәлл олмасы

нəтичəсиндə мəhлулда KCl молекулу дејил, K^+ вə Cl^- ионларыны варлығыны тəсəввүр етмəк олар.

Əкəр белəсə, нə үчүн бу чүр маддəлəрин електрик кечирмəлəрині осмотик тəзјиглəрини, донма температурунун ашағы енмəсини вə мəh лулларын гајнама температурунун артмасыны өлчдүкдə гүввəтли електро литлəрин там ионлашмамасы hагда нəтичəјə кəлирлəр. Бу мəсəлəн нəзəријјə ашағыдакы кими изаh едир.

Електролитлəрин ионлашма дəрəчəси адəтəн електрик кечирмəј əсасəн тə'јин едилир, бу да нəинки ионлашма дəрəчəсиндəн, həмчини ионларын həрəкəт сүр'əтиндəн дə асылыдыр. Ионлар нə гəдəр сүр'əтл həрəкəт етмиш олсалар, бир о гəдəр дə чох електрики кечирмиш олар лар.

Аррениус нəзəријјəсиндə гəбул едилмишдир ки, ионларын həрəкə сүр'əти јалныз онларын тəбиəти илə тə'јин едилир вə мəhлулун гатылы ғындан асылы дејилдир. Буна көрə дə дурулашмыш мəhлулларда екви валент електрик кечирмə еффектинин артмасыны Аррениус нəзəријјəсі јалныз диссоосиасија дəрəчəсинин артмасы илə изаh едир.

Лакин ионларын həрəкəт сүр'əтинин гүввəтли електролитлəрин мəhлулдакы гатылығындан асылы олмамасыны мүмкүн hесаб етмəк чəтиндир. Гүввəтли електролитлəрин ионлашмасы заманы ионлар (хүсусилə даhа гаты мəhлулларда) бир-бирилəринə о гəдəр јахын олурлар ки, бунлар арасында електрик чəзбетмə вə дəфетмə гүввəлəри тə'сир көстəрмиш олачагдыр. Бу гүввəлəрин тə'сири ионларын həрəкəт сүр'əтини ашағы салачаг, мəhлулун гатылығы нə гəдəр чох олса, бу бир о гəдəр гүввəтли олачагдыр. Һəгигəтəн, ионларарасы гүввə нəтичəсиндə həр бир ион атмосфери илə, башга сөзлə, əкс ишарəли јүклə јүклəнмиш ионлар илə əhатə едилмиш олур. Мəhлулда електрик гүввəси тə'сир етмəдикдə, онда диффузија, кимјəви реаксија вə буна охшар просеслəр кетмир, ионларын атмосфери тамамилə симметрик олур вə буна көрə дə həмин иона тə'сир едəн чəзбетмə гүввəси гаршылыглы олараг тараз-лашыр. Əкəр мəhлула чəрəјан мəнбəјинə бирлəшмиш електродлар сал-саг, онда симметрија позулачагдыр, белə ки, ион вə онун ион атмосфери əкс истигамəтə доғру həрəкəт едəчəкдир. Бу заман ион атмосфери ондан чыхмаг истəјəн иону сахламаға чалышачаг вə онун сүр'əтини зəифлəдə-чəкдир. Ујғун електродлара доғру həрəкəт јолу бојунча електростатик тормозлашмаја ионларын hамысы мə'руз галачагдыр. Белə ки, həр бир ион өзүнүн ион атмосфериндəн "гопарылараг" башга ионларын чазибə сферасына дахил олур, даhа доғрусу, ион атмосфери илə əhатə олунур вə с. Ајдындыр ки, ион атмосфери нə гəдəр сых оларса, даhа доғрусу, ионларын гатылығы (həмчинин јүклəр) мəhлулда нə гəдəр чох оларса, ионларын мүтəhəрриклијинин азалмасы да бир о гəдəр чох олачагдыр.

Буна əсасланараг, гүввəтли електролитлəр нəзəријјəси, мəhлулун дурулашмасы илə еквивалент електрик кечирмəнин артмасыны, елек-

тролитин ионлашма дәрәчәсинин артмамасы дејил, ион атмосферинин сејрәкләшмәси вә ионлар арасы гүввәнин азалмасы нәтичәсиндә ионларын һәрәкәтинин сүр'әтинин артмасы илә изаһ едир.

Беләликлә, λ/λ сонсузлуг нисбәти гүввәтли електролит мәһлулларында онларын ионлара парчаланмасынын һәгиги өлчүсү ола билмир (һансыны ки, 100% гәбул едирләр), јалныз ионларын електрик кечирмәсинә габил олан ионлар арасы гүввәнин тә'сирини характеризә едир. Ујғун мәһлулун електрик кечирмәси әсасында һесабланан кәмијјәти, гүввәтли електролитләр үчүн һәгиги дејил, дәјишән, көзәјары ионлашма дәрәчәси тәсәввүр едилир. Белә һалда α-нын гијмәти, ионлар арасы гүввәнин тормозланмасы нәтичәсиндә ујғун електролитләрин чәрәјаны кечирмәси куја мәһлулдакы молекулларын тамамилә ионлара парчаланмасындан дејил, јалныз онларын α-ја бәрабәр олан һиссәси һесабына баш верир. Бу α-нын һәмчинин башга методларла да тә'јини заманы гүввәтли електролитин ионлашма дәрәчәсинин һәгиги гијмәти дејил, онун көзәјары гијмәтинин тапылмасына аиддир.

Даһа сонракы тәдгигатларда мүәјјән едилмишдир ки, гүввәтли електролитләрин 100% ионлашмасыны еһтимал етмәк тамамилә дәгиг дејилдир. Бә'зи фактлар көстәрир ки, гүввәтли електролитләрин мәһлулунда һәмчинин ионлашмамыш молекуллар иштирак едир. Лакин онларын сајы аз олдуғундан (Аррениус нәзәријјәсиндә гәбул едилдијиндән мүгајисә едиләчәк дәрәчәдә аз), бу практики олараг мәһлулларын хассәсинә тә'сир көстәрмир. Мүлаһизәни садәләшдирмәк мәгсәдилә гүввәтли електролитләрин ионлашмасыны сонралар 100% гәбул едәчәјик.

§ 17. Активлик. Активлик әмсалы

Ионлар арасы гүввә нәинки мәһлулларын електрик кечирмәсини ашағы салыр, һәтта осмотик тәзјигә, мәһлулларын донма вә гајнама температуруна вә ионларын кимјәви гаршылыглы тә'сир габилијјәтинә дә тә'сир көстәрир.

Бунлары гијмәтләндирмәк үчүн "активлик" термини ишләдилир. Ионун активлији (а) дедикдә, онун елә еффектив көзәјары гатылығы анлашылыр ки, буна ујғун о, кимјәви реаксијаларда тә'сир көстәрир. Мәсәлән, әкәр H^+ вә Cl^- ионларынын 0,1н. HCl мәһлулунда активлик 0,0814-ә бәрабәрдирсә, һәмин ионлар кимјәви реаксијаларда 0,1 г-мол/л гатылығында дејил, 0,0814 г-ион/л кими тә'сир көстәрир. Дејиләнләрдән ајдын олур ки, активлик дә гатылыг кими молларла вә ја 1 литрлә гејри-ионларла ифадә олунур. Активлијин ионун һәгиги гатылығына олан нисбәти активлик әмсалы (fa) адланыр. Верилмиш һалда

$$f_a = 0,0814/0,1 = 0,814$$

Үмуми шәкилдә активлији а илә ионларын гатылығыны С илә ишарә етсәк, онда

$$f_a = a/C.$$

бурадан $a = f_a C$ алынар.

Беләликлә, ионун активлији онун гатылығынын ујғун активлик әмсалына вурма һасилинә бәрабәрдир.

Активлик әмсалы һагда илк анлајыш 1918-чи илдә Данимарка алими Һ.Бјеррум тәрәфиндән верилмишдир. Чох да гаты олмајан мәһлуллар үчүн активлик әмсалы ваһиддән кичикдир вә $\alpha < C$. Гүввәтли електролитләрин гаты мәһлуллары үчүн бурада бахылмајан сәбәб үзүндән, активлик әмсалынын гијмәтини ваһиддән бөјүк гәбул етмәк олар. Белә ки, 2 н вә 3 н HCl мәһлулунда онлар мүвафиг олараг 1,02 вә 1,32-јә бәрабәрдирләр.

Гүввәтли електролитләр нәзәријјәсинин сонракы инкишафы нәтичәсиндә ион гүввәси гануну мејдана чыхды. Бу нәзәријјә 1921-чи илдә Америка алимләри Ж.Һ.Лјуис вә М.Рендал тәрәфиндән јарадылды. Һәмин ганунун маһијјәти беләдир: активлик әмсалы мөвчуд електролит үчүн ејни ион гүввәсинә малик олан дурулашмыш мәһлулларын һамысында ејни олур. Мәһлулун ион гүввәси (μ) мәһлулда иштирак едән ионларын һамысынын гатылығынын һәмин ион јүкүнүн квадраты һасилинин јарысыны ифадә едир:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + ... + C_nZ_n^2)$$

Бурада C_1, C_2..... C_n мәһлулда иштирак едән ајры-ајры ионларын г-ион/л-лә гатылығы; Z_1; Z_2,... Z_n онларын јүкләридир.

Беләликлә, 0,1 М H Cl вә 0,2 М $CaCl_2$-дән ибарәт олан мәһлулун ион гүввәси бәрабәрдир:

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

0,1 - H^+ ионунун, 0,2 Ca^{2+} ионунун, 0,5-Cl^- -ионунун гатылыгларыдыр. H^+ вә Cl^- үчүн Z-ин гијмәти бирә, Ca^{2+} иону үчүн исә икијә бәрабәрдир.

Тәҹрүбә көстәрир ки, кифајәт гәдәр дурулашмыш вә ејни ион үвәли мәһлулда ејни јүкә малик әксәр ионларын активлик әмсалы тәхинән ејнидир. Орта активлик әмсалларынын тәхмини гијмәтләри ҹәдәл 5-дә верилмишдир.

Ҹәдвәл 5

Активлик әмсаллары

Ион гүввәси μ	Активлик әмсалы fa			
	Бирвалентли ионлар	икивалентли ионлар	үчвалентли ионлар	дөрдвалентли ионлар
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,80
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,19	0,04
0,1	0,78	0,33	0,18	0,01

Мәһлулун ион гүввәси (μ) вә активлик әмсалы арасындакы ријази іагәни 1923-ҹү илдә П.Дебај вә Е.Һјүккел вермишләр. Мәһлулун тылығындан асылы олараг бу әлагә мүхтәлиф формулларла ифадә іунур. Дурулашмыш мәһлуллар үчүн (0,01-0,05 н.)

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

'стуру һәгигидир. Даһа гаты мәһлуллар үчүн (0,1-0,5 н) дүстүр /рәккәбләшир:

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

Даһа гаты мәһлулларда һәлл олмуш електролит илә һәлледиҹинин элекуллары арасында гаршылыглы тә'сир башландығындан, ионларын сосиатлары, полимер ионлар вә молекуллар әмәлә кәлдијиндән һе-блама даһа да мүрәккәбләшир. Бу заман һесаблама дүстуруна емпирик ісал әлавә етмәк лазым кәлир ки, бунун да физики мә'насынын иза-.ты һәләлик тамамланмамышдыр.

Гүввәтли електролитләр үчүн ионларын гатылығыны (С) һесабдыгда електролитләрин там ионлашмасыны гәбул едирләр. Активлик ісалына f_a кәлдикдә исә, о, гүввәтли електролитләр нәзәријјәсинә асән ионлар арасындакы гүввәнин, ионун кимјәви әлагәјә кирмә билијјәтинә тә'сиринин өлчүсү кими тәсәввүр едилир. Әкәр $f_a < 1$

оларса, бу о демәкдир ки, ион өз һәрәкәтиндә сыхышдырылмышдыр; онда һәмин мигдар ионлар (С г-ион/л) аз олдуглары кими (а г-ион/л) тә'сир көстәрир. Әкәр $f_a=1$ оларса, онда а = с, јә'ни ионун мәһлулда олан гатылығына ујғун тә'сир көстәрир. Гүввәтли електролитләр үчүн бу јалныз мәһлуллар чох гүввәтли дурулашдыгда (=0,0001 М) мүшаһидә едилир. Бу заман ионлар арасында мәсафә о гәдәр бөјүк олур ки, онлар арасында тә'сир көстәрән гүввә практики олараг силинир. Зәиф електролит мәһлулларынын гатылыглары кифајәт гәдәр олмадыгда вә үмуми молекулун јалныз чүзи һиссәси ионлара парчаландыгда, ионлар арасындакы гүввәни нәзәрә алмамаг олар. Белә мәһлуллар үчүн $f_a = 1$ вә а = с гәбул едилир.

Активлик нәзәријјәсинә әсасән күтләләрин тә'сири гануну тәнликләриндә ионларын гатылығы дејил, онларын активлији дахил олмалыдыр. Активлик әмсалы илк дәфә елмә емпирик вурғу шәклиндә дахил олуб, күтләләрин тә'сири гануну ади һалда өз формасында тәтбиг едилә билмәдикдә, дахил едилмишдир. Бу әмсалларын физики мә'насы гүввәтли електролитләр нәзәријјәси мөвгејиндән изаһ едилмишдир. Бу мәсәләләрин һамысы муфәссәл олараг физики кимја курсунда гејд олунмушдур.

Дурулашмыш зәиф електролитләрин мәһлуллары кифајәт гәдәр күтләләрин тә'сири ганунуна табе олурлар. Әксинә, гүввәтли електролитләрин ионларынын активлији адәтән онларын гатылығындан чох фәргләнирләр вә күтләләрин тә'сири ганунунун онун ади формасында тәтбиг едилмәси гејри-мүмкүндүр. Һәмчинин мәһлулда һәр һансы бир гүввәтли електролит иштирак едирсә, ону зәиф електролитләрә тәтбиг етмәк олмаз.

Ионлар арасы гүввәнин тә'сири барәсиндә дејиләнләрдән белә чыхыр ки, активлик әмсалы нәинки јалныз мәһлулда олан һәмин електролитин гатылығындан, һәтта онда иштирак едән башга електролитләрдән дә асылыдыр. Активлик әмсалларынын гијмәти мәһлулда иштирак едән ионларын һамысынын гатылығындан вә јүкүндән асылы олан мәһлулдакы ион гүввәсинин артмасы илә азалыр.

Адәтән мәһлулда дәгиг гатылығы мә'лум олмајан бир нечә ионлар иштирак едир вә һесабламаларда активлик әмсалындан тез-тез истифадә етмәк мүмкүн олмур. Буна көрә дә онларын тәтбигини ики мисалла кифајәтләниб, галан һесабламалары ионларын активлијини гатылыг илә әвәз етмәклә апарылачагдыр; бу заман гүввәтли електролитләр үчүн, онларын мәһлулда тамамилә ионлашдығы нәзәрә алыначагдыр. Белә садәләшмә тамамилә мүмкүндүр. Белә ки, вәсфи анализдә адәтән һесабламалары нәзәријјәнин ајры-ајры мүддәаларыны әјани олараг, иллүстрасија етмәк үчүн верирләр вә бу һесабламаларын садәләшдирилмәси адәтән тәчрүбәдә ујғун кәлдијиндән башга һалларда ујғун көстәришләр вериләчәкдир.

Мисал. 1 л-дә 0,1 М CH_3COOH вә 0,05 М CH_3COONa олан мәһлулун һидрокен ионларынын активлијинин (a_{H^+}) нәјә бәрабәр олдуғуну һесаблајаг.

Гүввәтли електролит CH_3COONa-ын иштиракы илә сиркә туршусунун ади формада олан

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

ионлашма сабитинин тәнлији дәгиг нәтиәчәләр вермир, белә ки, К кәмијјәтинин гијмәти мәһлулун ион гүввәсинин дәјишмәсилә дәјишир. Дәгиг нәтиәчәләрин алынмасы үчүн гатылығы активлик илә әвәз етмәк лазымдыр:

$$\frac{a_{H^+} + a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COO^-}} = K_a \qquad (1)$$

Бурада Ка - сиркә туршусунун термодинамик ионлашма сабити адланыб $1{,}74.10^{-5}$ (25°С-дә) бәрабәрдир. Ионлашманын ади (гатылыг) сабитиндән (K_c) фәргли олараг, гүввәтли електролитләрин иштиракында да K_a-нын гијмәти сабит галыр. a_{H^+} а көрә (1) тәнлијини һәлл етсәк, аларыг:

$$a_{H^+} = K_a \frac{a_{CH_3COOH}}{a_{CH_3COO^-}} = K_a \frac{[CH_3COOH] f_{CH_3COOH}}{[CH_3COOH^-] f_{CH_3COO} H^+}$$

Ионлашмамыш молекулларын активлик әмсалыны (бу һал үчүн CH_3COOH) ваһидә, онларын гатылыгларыны исә үмуми гатылыға бәрабәр һесаб едирләр (бурада 0,1 М). Сиркә туршусунун ионлашмасы нәтичәсиндә онларын әмәлә кәлмәси чох зәиф дәрәчәдә кетдијиндән, CH_3COO^- - ионларынын гатылығыны дузун гатылығына (0,05 М) бәрабәр сајмаг олар. Анионларын активлик әмсалыны ($f_{CH_3COO^-}$) тапмаг үчүн мәһлулун ион гүввәсини (μ) һесабламаг лазымдыр. CH_3COOH -нун ионлашмасы нәтичәсиндә әмәлә кәлән, чох да бөјүк олмајан H^+ вә CH_3COO^- ионларынын гатылыгларыны нәзәрә алмамагла јалныз дузун диссосиасијасы нәтичәсиндә әмәлә кәлән Na^+ вә CH_3COO^- гатылыгларыны нәзәрә алмаг лазымдыр. Белә ки, бу гатылыглар дузун үмуми гатылығына бәрабәрдир, јә'ни 0,05 г-ион/л олдуғундан

$$\mu = \frac{1}{2}[0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2] = 0,05$$

Ион гүввәси 0,05 -ә бәрабәр олдугда бирвалентли ионларын активлик әмсалы 0,81-ә бәрабәрдир (бах: чәдвәл 5). Демәли,

$$a_{H+} = 1,74.10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,05 \cdot 0,81} = 4,3.10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Беләликлә, реаксијада һидрокен иону иштирак етдикдә мәһлул өзүнү гатылығы $4,3.10^{-5}$ г-ион/л-ә бәрабәр олан кими апарыр.

Даһа дәгиг һесабламалар үчүн ионлар арасындакы електростатик чазибә гүввәсиндән башга, әлавә реаксијаларын вә мүхтәлиф тәркибли ионларын әмәлә кәлмә еһтималыны нәзәрә алмаг лазымдыр.

Белә ки, H_2S-ин дојмуш мәһлулунда һидрокен ионларынын мүхтәлиф гатылығында S^{2-} гатылығыны һесаблајаркән нәзәрә алмаг лазымдыр ки, күкүрд H_2S, HS^- вә S^- формалары әмәлә кәтирир. Әкәр бу формаларын һәр биринин гатылығыны $[H_2S]$, $[HS^-]$ вә $[S^{2-}]$ илә ишарә етсәк, онда күкүрдүн гатылығынын чәми бәрабәр олачагдыр:

$$C_s=[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \qquad (2)$$

Бизи S^{2-}-ин гатылығы марагландырдығындан, $[HS^-]$ вә $[H_2S]$ һидрокен-сулфид туршусунун ујғун ионлашма сабитинә әсасән ифадә едилмәлидир:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \text{вә} \quad K_{HS^-} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$[HS^-]$ -ә көрә икинчи сабити дәјишдирсәк, аларыг:

$$[HS^-] = \frac{[[H^+]\,[S^{2-}]}{[KS^-]} \qquad (3)$$

Һидрокен-сулфид туршусунун үмуми ионлашма сабити биринчи сабитин икинчи һасилинә бәрабәрдир:

$$K_{үм} = K_{H_2S} K_{HS^-} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$$

бурадан

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_{H_2S} \cdot K_{HS^-}}$$

(3) вә (4)-чү тәнликләрдән $[HS^-]$ вә $[H_2S]$ гијмәтләрини (2)-дә јеринә јазырыг:

$$C_s = [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_{H_2S} \cdot K_{HS^-}} = [S^{2-}]\left[1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H_2S} \cdot K_{HS^-}}\right]$$

бурадан

$$[S^{2-}] = C_s\left[\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H_2S} \cdot K_{HS^-}}}\right] \qquad (5)$$

(5)-чи тәнликдәки C_s вурғусу һидрокен ионларынын верилмиш гатылығында сабит кәмијјәтдир. Ону μ илә ишары етсәк, аларыг:

$$|S^{2-}| = C_s\mu_s \qquad \mu_s < 1 \qquad (6)$$

Дәгиг һесабламаларда таразлыг сабити үчүн ифадәјә електростатик әмсаллардан f-дән, әлавә бир дә кәнар реаксијанын кедишини нәзәрә алан әмсалыны дахил етмәк лазымдыр. Үмуми һалда

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

реаксијасы үчүн үч сабит алыныр.

Һәгиги вә термодинамики K_a сабити һәр бир гатылыглы мәһлуллар үчүн мәһлулун ион гүввәсиндән вә кәнар реаксијанын кедишиндән асылы олмајараг сабит галыр:

$$K_a = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B}$$

Бу сабит јалныз температур вә тәзјигдән асылыдыр. Гатылыг сабити K_c нәинки температур вә тәзјигдән, еләчә дә мәһлулун ион гүввәсинин әдәди гијмәтиндән асылыдыр. Ион гүввәсинин гијмәти сабит олдугда, о да сабит галыр:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Термодинамики вә гатылыг сабитләри арасындакы гаршылыглы әлагә ашағыдакы тәнлик үзрә ифадә олунур:

$$K_a = \frac{[C][D]}{[A][B]} \cdot \frac{f_C f_D}{f_A f_B} = K_C \frac{f_C f_D}{f_A f_B}$$

Әкәр мәһлулда мүхтәлиф тәркибли ионларын (јухарыда көстәрилмиш мисалдакы һидрокен-сулфид туршусу кими) әмәлә кәлмәси илә әлавә реаксија кедирсә, онда ујғун олараг μ_A, μ_B, μ_C, μ_D әмсалларыны дахил етмәк лазымдыр. Әкәр һәмин маддәнин гатылығынын чәмини (C_A, C_B, C_C, C_D) һәрфи илә көстәрсәк, онда шәрти таразлыг сабити адланан сабит ашағыдакы тәнлик үзрә ифадә олуначагдыр:

$$K_{шәрти} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}$$

Шәрти вә гатылыг сабитләри арасындакы әлагә беләифадә олунур:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A||B|]} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B} \cdot \frac{\mu_C \mu_D}{\mu_A \mu_B} = K_{шәрти} \frac{\mu_C \mu_D}{\mu_A \mu_B}$$

Шәрти сабит мәһлулун һәм ион гүввәсиндән вә һәм дә кәнар просесләрдән асылыдыр. Онун сабит олмасы јалныз мәһлулун ион гүввәси сабит олмаг шәртилә вә әлавә реаксијаны әмәлә кәтирән һидрокен-сулфид туршусунун мисалында һидрокен ионларынын мүәјјән гатылығы үчүн өзүнү доғрулдур. Һәр үч сабитләр

арасындакы үмуми гаршылыглы әлагә ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$K_a = K_c \frac{f_C f_D}{f_A f_B} = K_{шәрти} \frac{f_C f_D}{f_A f_B} \frac{\mu_C \mu_D}{\mu_A \mu_B}$$

μ әмсалыны, адәтән һесабламаг чох чәтин олдуғундан, ондан надир һалларда истифадә олунур вә активлик әмсалыны (1) дахил едәрәк, јалныз ионларын електростатик чәзбетмә вә дәфетмә гүввәләринин тә'сирини нәзәрә алырлар.

§ 18. Туршу вә әсасларын тәбиәтинә мүасир бахышлар

Маддәләрин мәһлулда ионлашма вә диссосиасијасы һәлл олан маддә илә һәлледичи маддәнин молекуллары (хүсуси һалда су молекуллары илә) арасында кедән гаршылыглы тә'сирлә изаһ едилир. Белә гаршылыглы тә'сир нәтичәсиндә һәлл олан маддәнин ионлары һәлледичи маддәнин ионлары вә ја молекуллары илә бирләшмәләр әмәлә кәтирирләр. Туршу вә әсасларын классик нәзәријјәси һәмин маддәнин мүхтәлиф һәлледичидә һәлл оларкән мејдана чыхан бир сыра һаллара чаваб верә билмир. Мәсәлән, аммониум-хлорид сулу мәһлулда NH^+_4 вә Cl^- ионларына диссосиасија едәрәк өзүнү башга дузлар кими апардығындан маје аммонјакда һәлл олдугда туршулара хас олан вә металлары һидрокенин ајрылмасы илә һәлл етмәк габилијјәтинә маликдир. Сидик чөвһәри $CO(NH_2)_2$ нејтрал сулу мәһлулларла, маје аммонјакда туршулуг, лакин сусуз сиркә туршусунда - әсаслыг хассәси көстәрир. Нитрат туршусу сулу мәһлулда чох гүввәтли олдуғу һалда маје HF вә ја сусуз H_2SO_4-дә һәлл олдугда исә өзүнү әсас кими апарыр. Електролитик диссосиасија нәзәријјәсинә әкс олан белә фактлары чох кәтирмәк олар.

Бу зиддијјәтләрин һамысыны изаһ етмәк үчүн бир нечә нәзәријјә ирәли сүрүлмүшдүр. Бунлардан даһа кениш јајыланы Бренстед - Лоуринини 1923-чү илдә ирәли сүрдүкләри протолитик нәзәријјәдир. Бу нәзәријјәјә әсасән туршулар (ионлар вә ја молекуллар) протонлары вермәк габилијјәтинә малик олан маддәләрдир (Бренстед онлары диспротидләр адландырмышдыр). Әсаслар о маддәләрдир ки, (ионлар вә ја молекуллар) протонларла бирләшмәк габилијјәтинә малик олсунлар (Бренстед терминолокијасына көрә емпротидләр). Әкәр шәрти олараг протону H^+ илә ишарә етсәк, онда һәмин туршу илә она ујғун әсасын гаршылыглы әлагәсини белә тәнлик шәклиндә ифадә етмәк олар:

$$\text{туршу} \rightleftarrows \text{әсас} + \boxed{H^+}$$

Беләликлә, туршу әсас чүтү анлајышы мејдана чыхыр. Бу классик нәзәријјәдә олан туршу вә әсасларын тә'јининә нисбәтән, даһа кенишдир. Мәсәлән, Бренстед нәзәријјәсинә көрә сиркә туршусу туршу олараг галыр, чүнки о, протон ајырмаг габилијјәтинә маликдир:

$$\underset{(\text{туршу})}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{(\text{әсас})}{CH_3COO^-} + \boxed{H^+}$$

Аммонјак да Бренстед нәзәријјәсинә көрә әсасдыр, чүнки о, өзүнә протон бирләшдирмәк габилијјәтинә маликдир:

$$\underset{(\text{әсас})}{NH_3 + \boxed{H^+}} \rightleftarrows \underset{(\text{туршу})}{NH^+_4}$$

Лакин Бренстедә көрә, протону ајырмаг габилијјәтинә малик ола билән нәинки молекуллар, һәтта ионлар да туршулардыр:

$$NH^+_4 \rightleftarrows NH_3 + \boxed{H^+}$$

$$HSO^-_4 \rightleftarrows SO^{2-}_4 + \boxed{H^+}$$

Өз нөвбәсиндә, әсаслар елә ионлар һесаб олунурлар ки, онлар протону бирләшдирмәк габилијјәтинә маликдирләр:

$$CH_3COO^- + \boxed{H^+} \rightleftarrows CH_3COOH$$

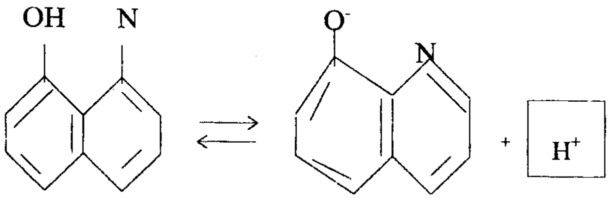
$$S^{2-} + \boxed{H^+} \rightleftarrows HS^-$$

Бә'зи ионлар вә ја молекуллар шәраитдән асылы олараг һәм туршу вә һәм дә әсас ола биләр. Мәсәлән:

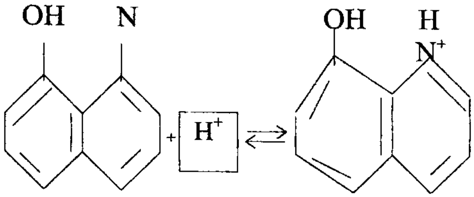
$$\underset{(\text{әсас})}{HSO^-_3 + \boxed{H^+}} \rightleftarrows \underset{(\text{туршу})}{H_2SO_3}$$

$$\underset{(\text{туршу})}{HSO^-_3} \rightleftarrows \boxed{H^+} + \underset{(\text{әсас})}{SO^{2-}_3}$$

8-оксихинолин ашағыдакы таразлыгда өзүнү туршу



вə əсас кими тə'сир көстəрир:



Мəһлулларда протонлар сəрбəст јашаја билмəдиклəриндəн, туршулардан протонларын ајрылма просеси бу протонун һəр һансы бир əсасла бирлəшмə просеси илə мүшајиəт олунмасыдыр. Мəсəлəн, сиркə туршусунун аммонјак илə гаршылыглы тə'сир реаксијасыны белə тəсəввүр етмəк олар:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + \boxed{H^+}$$

$$NH_3 + \boxed{H^+} \rightleftarrows NH^+_4$$

Нəтичəдə нејтраллашма реаксијасы кедир:

$$\underset{\text{туршу 1}}{CH_3COOH} + \underset{\text{əсас 2}}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{əсас1}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{туршу 2}}{NH^+_4}$$

Һəр бир туршу - əсаслыг чүтүндə зəиф туршу гүввəтли əсаса вə əксинə ујғун кəлир. Зəиф туршу (CH_2COOH) кифајəт гəдəр сүр'əтлə протону (CH_3COO^-) бирлəшдирəн даһа гүввəтли əсаса ујғун кəлир. Даһа гүввəтли əсаса NH_3 зəиф туршу NH^+_4 ујғун кəлир. Дејилəнлəри нəзəрə алараг, мəһлулларда кедəн бə'зи просеслəрин изаһына јанашмаг олар.

Әкәр һәлледичи су оларса, онда һәр шејдән әввәл онун бир електролит кими икили хассәсини нәзәрә алмаг лазымдыр. Су, туршу:

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + \boxed{H^+}$$

вә әсас

$$H_2O + \boxed{H^+} \rightleftarrows H_3O^+ \text{ ола биләр.}$$

Һәр ики тәнлији бирләшдирсәк:

$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+ \text{ аларыг.}$$

Ејнилә јазмаг олар:

$$2CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH^+_2 + CH_3COO^-$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH^-_2 + NH^+_4$$

Ејни заманда туршу вә әсас ола билән бирләшмәләр амфипрот адланырлар.

Һәлледичидә һансы ән'әнәнин (протону бирләшдирмәјә вә ја вермәјә) үстүнлүк тәшкил едилмәсиндән асылы олараг о, өзүндә һәлл олан маддәнин ионлашмасына мүхтәлиф чүр тә'сир көстәрә биләр. Ајдындыр ки, һәлледичинин әсаслыг хассәси нә гәдәр гүввәтли ифадә олунурса, туршу даһа гүввәтли ионлашмалыдыр. Әксинә, һәлледичинин протона гаршы јахынлығы нә гәдәр аз оларса, даһа доғрусу, һәлледичинин молекулу нә гәдәр асан протону верирсә, әсас бир о гәдәр гүввәтли ионлашачагдыр.

Бу нәтичәләри тәсдиг едән чохлу мисаллар көстәрмәк олар. Мәсәлән, су протона гаршы мүгајисә едилән дәрәчәдә чох јахын олдуғу һалда, кифајәт гәдәр гүввәтли әсаси һәлледичидир. Бунун нәтичәсиндә онда һәлл олан $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3 кими гүввәтли туршуларын, туршу (HAn) вә һәлледичи (H_2O) арасындакы протолитик таразлығы

$$HAn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + An^-$$

туршу 1 әсас 2 туршу 2 әсас 1

практики олараг тамамилә саға доғру һәрәкәт етмишдир, бу да мәһлулда бу туршуларын там ионлашмасына ујғун кәлир. Сулу мәһлулда ионларын протонлары вермәк габилијјәтинин фәрги һәмин һәлледичинин протону бирләшдирмәјә бөјүк мејл көстәрмәси илә тамамилә үст-үстә дүшүр.

Әкәр су әвәзинә зәиф әсаси хассәјә малик башга һәлледичи - мәсәлән, етил спирти C_2H_5OH көтүрүлмүш олса, туршуларын гүввәси арасында фәрг нәзәрә чарпачагдыр. Һәгигәтән бу һәллединидә нитрат туршусу өзүнү орта гүввәтли туршу кими апарыр. Протона гаршы јахынлығы аз олан һәллединиләрдә, мәсәлән, ацетон CH_3COCH_3 вә ја нитробензол $C_6H_5NO_2$, $HClO_4$ вә H_2SO_4-дән башга сулу мәһлулда олан гүввәтли туршуларын һамысы орта гүввәтли олурлар.

Нәһајәт, протона гаршы аз јахынлыг көстәрән вә буна көрә дә онун верилмәсинә чох мејл көстәрән һәллединиләрдә, мәсәлән, сусуз H_2SO_4, јалныз тәк перхлорат туршусу $HClO_4$ һәләлик протона аз мејл едән, өзүнү гүввәтли туршу кими таныныр. Нитрат туршусу бу һәллединидә әсаси хассә көстәрдијиндән H_2SO_4 -дән протону гопарараг, нитрониум $[NO_3H_2]^+$ адланан ион әмәлә кәтирир ки, бу да катион характерли туршу олуб, тәркиб е'тибарилә аммониум вә һидроксониума охшардыр.

Әсаси хассәјә малик һәллединиләрдә әкс мүнасибәт мүшаһидә едилир. Белә ки, суја нисбәтән даһа чох әсаси хассәјә малик маје аммонјакда, сулу мүһитдә өзүнү чох зәиф апаран туршулар кифајәт гәдәр гүввәтли олурлар.

Туршу хассәсинә малик һәллединиләрдә апарылмыш өлчмәләрин нәтичәсиндә мүәјјән едилмишдир ки, ејни гүввәјә малик туршуларын протону вермәк габилијјәти ашағыдакы сыра үзрә азалыр:

$$HClO_4 > H_2SO_4 > HCl > HBr > HI > HNO_3$$

Мүхтәлиф маддәләрин нәинки сулу, һәтта сусуз мәһлулларда өзләрини нечә апармасыны ирәличәдән хәбәр верән протолитик нәзәријјә, Аррениусун електролитик диссосиасија нәзәријјәсинә әсасланан бахыша нисбәтән туршу вә әсасларын даһа үмуми нәзәријјәсидир. Бундан әлавә, бу нәзәријјә просесә үмуми бир нөгтеји-нәзәрдән бахмаға имкан верир. Һалбуки әввәлки бахыш тамамилә мүхтәлиф типләрә аид иди. Нејтраллашма реаксијасында гүввәтли туршулар вә зәиф туршунун дузлары вә ја гүввәтли әсас вә зәиф әсасын дузлары, дузларын һидролизи, туршу вә әсасларын ионлашмасынын гаршылыглы әлагәси беләдир. Протолитик нәзәријјәнин маһијјәти редуксијаедичинин атомларындан (ионлардан) електронлары оксидләшдиричинин атомуна (ионларына) кечмәкдән ибарәт олан оксидләшмә-редуксија реаксијалары арасында охшарлыг јаратмасыдыр.

§ 19. Сујун ионлашмасы. Һидрокен көстəричиси pH

Аналитик кимјада тəтбиг едилəн реаксијалар һəр шејдəн əввəл сулу мəһлулларда кедир. Су зəиф електролит олуб, ашағыдакы тəнлик үзрə чох зəиф ионлашыр:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Буна көрə дə анализ олунан мəһлулда һəлл олан маддə ионлары илə јанашы, һəмишə H^+ вə OH^- олур.

Сујун ионлашма дəрəҹəси чох аздыр. Белə ки, 25°С-дə 1л суда ионлара парчаланан јалныз 1:10000000 (вə ја 10^{-7}) мол H_2O олур.

Мадам ки, H_2O -нун һəр бир молекулунун ионлашма нəтиҹəсиндə бир H^+ вə OH^- иону алыныр, онда онларын тəмиз суда гатылығы 25°С $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$ олар. Башга зəиф електролитлəрдə олдуғу кими, молекулунун ионлара парчаланмасы просеси ујғун ионлашма сабити илə характеризə олуна билəр.

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

$[H_2O]$ кəмијјəтини сағ тəрəфə кечирмəклə, бу тəнлији башга шəкилə салаг:

$$[H^+][OH^-] = K_{тар}\,[H_2O]$$

Билдијимиз кими, су ионлашмыш молекуллар шəклиндəдир, онун ионлашма дəрəҹəсинин һəр ҹүр дəјишмəси молекулларын гатылығына аз тə'сир көстəрəҹəкдир. Буна көрə дə јухарыдакы тəнликдə көстəрилəн $[H_2O]$ кəмијјəтини практики олараг сабит гəбул етмəк олар. Бу сабитлик сујун ион һасили адланыр вə K_{H_2O} илə ишарə олунур. Белəликлə $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$.25°С-дə тəмиз суда $[H^+]=[OH^-] = 10^{-7}$ олдуғундан $K_{H_2O} = =10^{-7}.10^{-7}=10^{-14}$. Температур артдыгҹа K_{H_2O} гијмəти сүр'əтлə артыр (ҹəд-вəл 6).

$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$ тəнлијинин маһијјəти белəдир: H^+ вə OH^- ионларынын гатылыгларынын нə ҹүр олурса олсун дəјишмəси, һəр ҹүр сулу мəһлулларда онларын һасили тəхминəн сабит кəмијјəтини сахлајыб, 25°С-дə 10^{-14}-ə бəрабəрдир.

Чәдвәл 6

Мүхтәлиф температурларда суjун ион һасили

Темпе-ратур °С илә	K_{H_2O}	$\sqrt{K_{H_2O}}$ =a_H^++a_{OH}^-	Темпе-ратур °С илә	K_{H_2O}	K_{H_2O}=a_{H+}= =a_{OH}^-
0	$0{,}11{,}10^{-14}$	$0{,}33.10^{-7}$	40	$2{,}95.10^{-14}$	$1{,}70.10^{-7}$
10	$0{,}30.10^{-14}$	$0{,}54.10^{-7}$	50	$5{,}50.10^{-14}$	$2{,}34.10^{-7}$
20	$0{,}69.10^{-14}$	$0{,}83.10^{-7}$	60	$9{,}55.10^{-14}$	$3{,}09.10^{-7}$
25	$1{,}00.10^{-14}$	$1{,}00.10^{-7}$	80	$25{,}4.10^{-14}$	$5{,}01.10^{-7}$
30	$1{,}48.10^{-14}$	$1{,}20.10^{-7}$	100	55.10^{-14}	$7{,}41.10^{-7}$

Гејд: Дәгиг десәк, H^+ вә OH^- ионларынын һасили сабит дејил, онларын активликләринин һасили сабитдир. Чүнки H_2O молекулу чох зәиф ионлашыр, тәмиз суда активлик практики олараг гатылыглара бәрабәрдир (f =1). Лакин кәнар електролитләрин иштиракы илә H^+ вә OH^- гијмәтләри бу ионларын активлијиндән көзә чарпачаг дәрәчәдә фәргләнирләр. Садәләшдирмәк үчүн суjун һасилинин јухарыда чыхарылмыш тәнлијә әсасән һесабланмыш гијмәтдән истифадә едиләчәкдир. Бу да бизи марагландыран мәгсәд үчүн тамамилә кифајәтдир.

Әкәр тәмиз суја һәр һансы бир туршунун әлавә едилмәси, мәһлулда H^+ ионларынын гатылығыны артырыб, ону 10^{-7}-дән чох едирсә, онда OH^- ионларынын гатылығы бир о гәдәр азалар вә 10^{-7}-дән кичик олар. Демәли, туршулашдырылмыш мәһлулда

$$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$$

Һәмчинин гәләви мәһлул үчүн

$$[OH^-] > 10^{-7} > [H^+]$$

Нејтрал мәһлулларда

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Бурадан һәр һансы бир сулу мәһлулда онун мүһитиндән асылы олмајараг, H^+ вә OH^- ионлары олмалыдырлар. Мәһлулда онларын гатылыглары тәрс мүтәнасибдир. $[H^+] = (K_{H_2O}/[OH^-].[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$

тәнлијиндән көрүндүјү кими, һәр бир мәһлулун реаксијасыны, мигдарча ондакы H^+ ионларынын гатылығыны көстәрмәклә характеризә етмәк олар.

H^+ гатылығы әвәзинә һидрокен көстәричиси адланан вә pH илә ифадә олунан бу кәмијјәтин әкс логарифмасындан истифадә етмәк әлверишлидир. Беләликлә,

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

Гејд: pH, H^+ ионларынын активлијинин әкс логарифмасы кими тә'јин едилир, јә'ни $pH_a = lg\,a_{H^+}$. Әкәр ионларын гатылығы кифајәт гәдәр ион гүввәсинә малик олан мәһлулда pH тә'јин едилирсә, онда активлик әмсалыны тәтбиг етмәк лазымдыр.

$[H^+] = 10^{-4}$ шәраитиндә $pH = -lg\,10^{-4} = (-4) = 4$. Әкәр $[H^+] = 5.10^{-10}$ оларса, онда $pH = -lg\,5.10^{-10} = -(0{,}70-10) = 9{,}30$.

Биринчи мәһлулда (pH 4) $H^+ > 10^{-7}$-дән чох олдуғундан, мүһит турш, икинчи мәһлулда (pH 10) исә $H^+ < 10^{-7}$ -дән аз олдуғундан мүһит гәләвидир.

Демәли, туршу мәһлулларда pH < 7, гәләви мәһлулларда pH > 7 вә нејтрал мәһлулларда исә pH=7 олмалыдыр. Һәмчинин pH-нын азалмасы илә мәһлулун туршулуғунун артмасыны, ејни заманда онун артмасы илә гәләвилик хассәсинин артмасыны баша дүшмәк һеч дә чәтин дејилдир. Мәсәлән, pH 2-дә мәһлулун реаксијасы pH 4-ә нисбәтән даһа туршдур, белә ки, биринчи һалда H^+ ионларынын гатылығы (10^{-2}) икинчијә нисбәтән, (10^{-4}) 100 дәфә чохдур. Ејнилә pH 12 - дә, pH 9-а нисбәтән мүһүт даһа гәләвидир. Һәгигәтән дә 1-чи һалда OH^- гатылығы

$$\frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2}$$

бәрабәрдир. Һалбуки, икинчи һалда о, $\frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-5}$ -ә бәрабәрдир, јә'ни 1000 дәфә аздыр.

Јухарыда дејиләнләрин һамысыны әјани олараг ашағыдакы схем үзрә ифадә етмәк олар:

pH   0 1 2 3 4 5 6   7   8 9 10 11 12 13 14

↓

мәһлулун реаксијасы турш ← нејтрал → гәләви

Бу схемдә pH-ын ән кәнар гијмәтләри һидрокен ионлары гатылығынын тәхминән 1н. HCl мәһлулуна (pH=0) вә 1 н. NaOH мәһлулуна (pH=14) ујғун кәлир. Әлбәттә, даһа турш pH<0 вә даһа гәләви pH>14 мәһлуллар ола биләр. Лакин бу мәһлулларын туршулуг вә гәләвилији 1 л. мәһлулда туршу вә ја гәләвинин мол мигдары илә ифадә етмәк габул едилмишдир.

Һидрокен көстәричиси илә јанашы тез-тез һидроксид көстәричиси дә pOH тәтбиг едилир:

$$pOH = -\lg|OH^-|$$

Әкәр $[H^+].[OH^-] = 10^{-14}$ тәнлијини логарифмаласаг вә сонра логарифманын ишарәсини әксинә дәјишдирсәк, аларыг:

$$pH+pOH = pK_{H_2O} = 14 \text{ (25°C үчүн)}$$

$$pK_{H_2O}=-\lg K_{H_2O}=-\lg 10^{-14}=14.$$

Јә'ни 25^0C температурадакы һәр һансы сулу мәһлулда pH-ын гијмәти нисби кәмијјәтдир.

$$pH=pK_{H_2O} - pOH=14-pOH$$

Мүхтәлиф мәсәләләри һәлл етдикдә тез-тез $[H^+]$-ны pH илә вә әксинә, һесабламаг лазым кәлир. Һәмчинин һәр һансы бир туршу вә ја әсас мәһсулунун pH-нын нечәјә бәрабәр олмасыны һесабламаг үчүн ашағыдакы мәсәләләр илә таныш олаг:

Мәсәлә 1. Мәһлулда H^+ гатылыгы $5 \cdot 10^{-14}$ -ә бәрабәрдир. Мәһлулун pH вә pOH -ны һесабламалы.

Һәлли: $pH = -\lg 5 \cdot 10^{-14} = -(\lg 5 + \lg 10^{-14}) = -(0,70 - 4) = 3,30.$

$pOH = 14 - pH = 14 - 3,30 = 10,70.$

Мәсәлә 2. $[H^+] = 4,5.10^{-11}$ олан мәһлул үчүн ејни һесабланманы апармалы.

Һәлли: $pH = -\lg 4,5 .10^{-11} = -(0,65 - 11) = 10,35$

$pOH = 14 - 10,35 = 3,65.$

Мәсәлә 3. pH =4,87 олдугда, мәһлулда H^+ вә OH^- -ын гатылыгы нәдир?

Һәлли : $\lg [H^+] = -4,87 = -(5 - 0,13) = -5 + 0,13$

бурадан $[H^+] = 1{,}35 \cdot 10^{-5}$: $[OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{1{,}35 \cdot 10^{-5}} = 7{,}41 \cdot 10^{-3}$

Мәсәлә 4. 0,0003 н. HCl мәһлулунун pH-ы нәдир?

Һәлли: Мә'лумдур ки, HCl тамамилә ионлашмышдыр. Белә ки, онун һәр бир молекулу ионлашма заманы бир һидрокен иону вердијиндән онда $[H^+] = 3 \cdot 10^{-3}$. *Демәли,* $pH = -\lg 3 \cdot 10^{-3} = -(0{,}48 - 3) = 2{,}52$.

Мәсәлә 5. 0,05 н. NaOH мәһлулунун pH-ы нәдир?

Һәлли: $[OH^-] = C_{NaOH} = 5 \cdot 10^{-2}$

демәли, $pOH = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(0{,}70 - 2) = 1{,}30$

$pH = 14 - 1{,}30 = 12{,}70$.

Мәсәлә 6. Зәиф бирәсаслы туршу (HAn) мәһлулунун pH-ны һесабламаг үчүн дүстур чыхармалы вә ондан истифадә едәрәк, 0,1 М гарышга туршусу HCOOH мәһлулунун вә һидрокен - сулфидин H_2S *pH-ны һесабламалы.*

Һәлли: HAn туршусунун ионлашма тәнлијиндән ајдындыр ки, H^+ *вә* An^- *ионлары ејни мигдар әмәлә кәлдијиндән мәһлулда онларын гатылыгы да бәрабәр олачагдыр.*

$$HAn \rightleftarrows H^+ + An^-$$

Туршунун (HAn) ионлашмамыш һиссәсинин гатылыгы, мәһлулдакы туршунун үмуми гатылыгынын ионлашмыш һиссәнин гатылыгындан чыхылмасындан алынан галыга бәрабәрдир ки, буну да ионларын биринин гатылыгы илә (мәсәлән, $[H^+]$ *ифадә етмәк олар.*

Онда $[HA] = C_{туршу} - [H^+]$, $[H^+] = [An^-]$

Бу ифадәләри туршунун ионлашма сабити дүстурунда јеринә јазсаг,

$$K_{туршу} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = \frac{[H^+]^2}{C_{туршу} - [H^+]}$$

Бу квадрат тәнлији $[H^+]$*-нә көрә һәлл етмиш олсаг, аларыг:*

$$[H^+] = \frac{K_{туршу}}{2} + \sqrt{\frac{K_{туршу}}{4} + K_{туршу} \cdot C_{туршу}}$$

Әкәр туршунун ионлашма дәрәчәси чох аздырса вә $[H^+]$ *гијмәти С туршу гијмәтинин 5 %-дән азыны тәшкил едирсә, онда туршунун*

ионлашмамыш һиссәсинин гатылыгынын туршунун үмуми гатылыгына бәрабәр етмәк олар, јә'ни

$$[HAn] = C_{туршу}$$

Онда ионлашма сабитинин тәнлији белә олар:

$$Ктуршу = \frac{[H^+]^2}{C_{туршу}} \quad вә \quad [H^+] = \sqrt{Ктуршу \, Стуршу} \qquad (1)$$

$[H^+]$-дан pH-а кечмәк үчүн бу тәнлији логарифмалајыб, ишарәсини дәјишдирсәк, алырыг:

$$-lg\,[H^+] = -\frac{1}{2}\,lg\,K_{туршу} - \frac{1}{2}\,lg\,C_{туршу}$$

Лакин - $lg[H^+]$ һәмин мәһлулун pH-ыдыр. Буна ујгун олараг - $lgK_{туршу}$ рКтуршу илә ифадә едилир вә туршунун көстәричиси адланыр. Бу ишарәни тәтбиг етсәк аларыг:

$$pH = \frac{1}{2}\,pK_{туршу} - \frac{1}{2}\,lgC_{туршу} \qquad (2)$$

Чыхарылмыш тәнликдән истифадә едәрәк, 0,1 н гарышга туршусу НСООН ($K=1,8\ .10^{-4}$) мәһлулунун pH-ны һесаблајаг. Бунун үчүн рК гијмәти һесабланыр:

$$pK_{HCOOH} = -lg\ 1.8\ .10^{-4} = -\ (0,25\text{-}4) = 3,75$$

Демәли, $pH = 1,87 - \ lg0,1 = 1,87 + 0,5 = 2,37$

Буна охшар олараг 0,1 н. сиркә туршусу ($K=1,74\ .\ 10^{-5}$) үчүн pH 2,83 алмыш оларыг вә с. Инди исә дојмуш (0,1 М) H_2S мәһлулу үчүн pH-ы һесаблајаг. Һидрокен-сулфид туршусу ашагыдакы тәнлик үзрә ионлашыр:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad (K=8,9.\ 10^{-8})$$

Икинчи пилләнин ионлашмасы о гәдәр зәиф кедир ки, ону бу мәсәләни һәлл етдикдә нәзәрә алмамаг олар. pH-ы һесабламаг үчүн јухарыда чыхарылмыш дүстурдан истифадә едәк. Онда К вә С-нин әдәди гијмәтләрини јеринә јазсаг, аларыг:

$$pK_{H_2S} = -lg\ 8{,}9\ .10^{-8} = -(0{,}95\ -8) = 7{,}05$$

$$pH = 3{,}52 - \frac{1}{2}\ lg\ 0{,}1 + 0{,}5 = 4{,}02.$$

Мәсәлә 7. Зәиф әсас мәһлулларынын pH-ны һесабламаг үчүн дүстур чыхармалы вә ондан истифадә едәрәк, 0,1 н NH_4OH ($K=1{,}76\ .10^{-5}$) мәһлулунун pH-ны һесабламалы.

Һәлли: Зәиф әсасын ионлашма тәнлијинин сабитинә әсасән вә 6-чы мәсәләјә ујғун мүлаһизә апарсаг, ашағыдакы дүстуру аларыг:

$$pOH = \frac{1}{2}\ pK_{әсас} - \frac{1}{2}\ lgC_{әсас}$$

$$pH = pK_{H_2O} - \frac{1}{2}\ pK_{әсас} + \frac{1}{2}\ lgC_{әсас} = 14 - \frac{1}{2}\ pK_{әсас} - \frac{1}{2}\ lgC_{әсас} \qquad (3)$$

0,1 N аммониум-һидроксид мәһлулу үчүн аларыг.

$$pK_{NH_4OH} = -\ lg\ 1{,}76\ .10^{-5} = -\ (0{,}25\ -5) = 4{,}75$$

$$pH = 14\ -\ 2{,}37 + \frac{1}{2}\ lg\ 0{,}1 = 11{,}13.$$

§ 20. Буфер системләри

Әкәр 1 л тәмиз суда 0,01 мол HCl һәлл едилсә, онда H^+ гатылығы 10^{-2} г-ион/л олан 0,01 н һидрокен-хлорид туршусунун мәһлулу алыныр. Демәли, бу заман мәһлулун pH-ы 7-дән 2-јә кими азалыр.

Һәмчинин 1 л суда 0,01 мол натриум-һидроксид һәлл олдугда (буну јеринә јетирин) мәһлулун pH-ны 7-дән 12-јә кими артмасыны һесабламаг чәтин дејил. Беләликлә, суја чох аз мигдар гүввәтли туршу вә ја гәләвинин әлавә едилмәси pH- ын кәскин дәјишмәсинә сәбәб олур.

Мәһлулун буна охшар pH- ын дәјишмәсини тәмиз су, NaCl, KNO_3, $CaCl_2$ вә гүввәтли туршуларын анионларындан, гәләви торпаг металларынын катионларындан әмәлә кәлән башга дузларын мәһлуллары илә әвәз едилдикдә мүшаһидә етмәк олар. pH-ын кәскин дәјишмәсинин әмәлә кәлмәси о вахт баш верир ки, гүввәтли туршу вә гәләвинин чох аз мигдарыны, гүввәтли туршу вә гәләвинин чох дурулашмыш мәһлулуна вә зәиф туршу илә әсас мәһлулларына әлавә едилмиш олсун. Белә ки,

әкәр pH-ы 5 олан 1л 10^{-5} М HCl мәһлулуна 0,01 мол. HCl әлавә едилсә, онда мәһлулда туршусунун үмуми гатылығы $10^{-5}+10^{-2}=10^{-2}$ мола бәрабәр олар. Демәли, бу мәһлулун pH-ы =2 гәдәр дәјишир, јә'ни 3 ваһид азалыр. 1 л 10^{-5} М HCl мәһлулуна 0,01 мол NaOH әлавә етдикдә мәһлулда NaOH гатылығы 10^{-2} - $10^{-5}=10^{-2}$ М олачагдыр. Демәли, бу мәһлулун pOH = 2, pH-ы исә = 12 олур. Беләликлә, натриум-һидроксидин әлавә едилмәсиндән мәһлулун pH-ы там ваһид дәјишилир. Гүввәтли туршу вә гәләвинин чох да бөјүк олмајан мигдары зәиф туршу илә онун дуз гарышығына әлавә едилсә pH тамамилә башга чүр дәјишиләчәкдир. Доғрудан да, әкәр гатылығы 0,1 М-а бәрабәр олан CH_3COOH вә CH_3COONa-дан ибарәт 1 л гарышыға 0,01 мол HCl әлавә едилмәси мәһлулда H^+ гатылығынын бир о гәдәр дә артмасына сәбәб олмаз, чүнки бу ионлар сәрбәст галмајараг, дузун CH_3COO^- ионлары илә әлагәјә кириб, ионлашмамыш CH_3COOH молекулуну әмәлә кәтирир.

Буна көрә дә мәһлулун pH-нын дәјишмәси дә нисбәтән аз олур. Мүвафиг һесабламалар көстәрир ки, pH 4,76-дан 4,67-јә кими азалыр, даһа доғрусу, чәми 0,09, һалбуки тәмиз суда бу азалма 5 ваһид тәшкил едир.

Әкәр верилмиш 1 л гарышыға 0,01 мол һәр һансы гүввәтли гәләви әлавә едилсә, онда OH^- иону һәмин дәгигә сиркә туршусунун H^+ иону илә бирләшәчәк. Лакин белә һалда H^+ ионларынын гатылығы кифајәт гәдәр дәјишмәјәчәкдир, чүнки туршунун гатылығынын онун дузуна олан нисбәти чох аз дәјишдијиндән мәһлулун pH-ы аз дәјишәчәкдир (4,76-дан 4,84-ә кими артачагдыр).

Нәһајәт, белә тәсәввүр едәк ки, нәзәрдән кечирдијимиз мәһлул 100 дәфә дурулашыр. Онда белә чыхыр ки, сиркә туршусунун гатылығынын гүввәтли азалмасы нәтичәсиндә H^+ ионларынын гатылығы да гүввәтли азалмалыдыр. Лакин нәзәрдән гачырмаг олмаз ки, мәһлул дурулашдығча туршу вә дузун гатылыгларынын нисбәти тәгрибән сабит галыр. Буна көрә дә pH-ын гијмәти практики олараг дәјишмәз галыр.

Беләликлә, мәһлулда зәиф туршу вә онун дуз гарышығынын иштиракы мәһлулун pH-ны дәјишдирән һәр чүр факторларын тә'сирини азалдараг H^+ гатылығыны тәнзим едир. Белә гарышыглар тәнзимедичиләр вә ја буфер гарышыглары адланырлар. Буфер гарышыглара зәиф әсас гаршылыглары да дејилир. Буфер гарышыглара зәиф әсасларла онларын дузларынын гарышығы (NH_4OH+NH_4Cl), турш дузларын вә ја онларын башга туршуларла вә ја орта дузларла гарышығынын мәһлуллары да ($Na_2HPO_4+NaH_2PO_4$; $NaHCO_3+Na_2CO_3$ вә с.) дахилдир.

Нәһајәт, гүввәтли туршу вә гәләви мәһлулларынын гатылыглары кифајәт гәдәр јүксәк олдугда онлар да буфер тә'псиринә малик олурлар. Әлбәттә, бурада буфер тә'сиринин механизми јухарыда бахылан һаллара нисбәтән тамамилә башгадыр. Чүнки туршу вә гәләвинин јүксәк

гатылығында мәһлулун аз да олса pH-ны дәјишдирмәк үчүн, онлардан кифајәт гәдәр чох әлавә едилмәлидир. Туршунун вә ја гәләвинин аз мигдарынын әлавә едилмәси pH-ы практики олараг дәјишдирмир. Белә ки, 1л 0,1 M HCl мәһлулуна 0,01 мол NaOH әлавә едилсә, H^+ гатылығы 0,1 - 0,01 = 0,09г-ион/л азалыр. Бу заман мәһлулун pH-ы 1-дән 1,05-ә кими, јә'ни чәми 0,05 ваһид артыр.

Зәиф туршулар вә онларын дузларынын гарышығы. Зәиф туршу CH_3COOH вә онун дузунун CH_3COONa гарышығыны нәзәрдән кечирәк. Сиркә туршусунун ионлашма сабитинин тәнлијиндән $[H^+]$ гијмәтини тә'јин едирләр:

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

Мә'лумдур ки, CH_3COOH зәиф туршудур вә мәһлулда башлыча олараг ионлашмамыш молекуллар шәклиндә олур. Бундан әлавә, туршунун ионлашмасы дузун ејни адлы ионларынын иштиракы илә гүввәтли сыхышдырылмышдыр. Буна көрә дә туршунун ионлашмыш һиссәсинин гатылығыны мәһлулда онун үмуми гатылығына, јә'ни $[CH_3COOH] = C_{туршу}$ бәрабәр етмәк олар. Дејиләнләри нәзәрә алараг јухарыда верилмиш тәнликдән аларыг:

$$[H^+] = K_{туршу}\frac{C_{туршу}}{C_{дуз}} \qquad (1)$$

(1) тәнлијини логарифмаласаг вә ишарәсини дәјишдирсәк, аларыг:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{туршу} - \lg\frac{C_{туршу}}{C_{дуз}}$$

$$pH = pK_{туршу} - \lg\frac{C_{туршу}}{C_{дуз}} \qquad (2)$$

Бурада $pK_{туршу} = -\lg K_{туршу}$ = туршунун көстәричисидир.

Зәиф әсаслар вә онларын дузларынын гарышығы. (NH_4OH+NH_4Cl) олан һалда NH_4OH-ын ионлашма сабити тәнлијиндән аларыг:

$$[OH^-] = K_{NH_4OH}\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_{әсас}\frac{C_{әсас}}{C_{дуз}}$$

Бурадан:

$$pOH = pK_{әсас} - \lg\frac{C_{әсас}}{C_{дуз}}$$

Лакин pH + pOH = 14 олдуғундан

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_{əсас} + \lg \frac{C_{ə\ сас}}{C_{дуз}} \qquad (3)$$

Бу формулалар әсасында бир сыра мәсәләләри нәзәрдән кечирәк.

Мәсәлә 1. Һәр бириндән 0,1 мол маддә олан буфер гарышығындан рН-ы нечәјә бәрабәрдир: а)1 л гарышыға 0,01 мол HCl әлавә едилдикдә; б)1л гарышыға 0,01 мол NaOH әлавә едилдикдә; в) гарышығы 10 дәфә су илә дурулашдырдыгда рН нечә дәјишир?

Һәлли: Јухарыда верилмиш (3) тәнлијинә әсасән аларыг.

$$PH = 14 - 4{,}75 + \lg \frac{0{,}1}{0{,}1} = 9{,}25$$

1л гарышыға 0,01 мол HCl әлавә едилмәси $C_{әсас}$ гијмәтини 0,09 М-а кими азалдыр. Лакин $C_{дуз}$ 0,11 М-а кими чохалыр.

Демәли, $$pH = 14 - 4{,}75 + \lg \frac{0{,}09}{0{,}11} = 9{,}15.$$

1 л гарышыға 0,01 мол NaOH әлавә едилдикдә аларыг:

$$pH = 14 - 4{,}75 + \lg 0{,}11/0{,}09 = 9{,}33.$$

Нәһајәт, мәһлулу 10 дәфә дурулашдырдыгда рН белә олар.

$$pH = 14 - 4{,}75 + \lg 0{,}1/0{,}1 = 9{,}25.$$

Мәсәлә 2. CH_3COONa гарышығынын рН-ы 10 дәфә артдыгда а)CH_3COOH гатылығы; б)CH_3COONa гатылығы нечә дәјишәр?

Һәлли: 1-чи мәсәләдә көрдүк ки, туршу вә дузун бәрабәр гатылығында гарышығын рН – ы $pK_{туршу}$-ја, јә'ни 4,76 бәрабәр иди. Инди белә тәсәввүр едәк ки, гарышыгда -CH_3COOH-ын гатылығы 10 дәфә, јә'ни 1 М-а кими артырылмышдыр.

Онда $$pH = 4{,}76 - \lg \frac{1}{0{,}1} = 4{,}76 - \lg 10 = 4{,}76 - 1 = 3{,}76$$

Дузун гатылығыны 10 дәфә артырсаг, аларыг:

$$pH = 4{,}76 - \lg \frac{0{,}1}{1} = 4{,}76 - 1 = 5{,}76.$$

NH_4OH+NH_4Cl гарышығында NH_4OH-ин гатылығынын 10 дәфә артырылмасы, рН-ын ваһид гәдәр чохалмасына, лакин NH_4Cl-ин гаты-

лығынын артырылмасы исә pH-ын бир о гәдәр азалмасына сәбәб олачагдыр.

Буфер гарышыгларын практики олараг pH-ы сабит сахламаг габилијјәти, мәһлула дахил едилән (вә ја реаксијанын нәтичәсиндә әмәлә кәлән) туршу вә ја әсасын ионларыны өз компонентләринә бирләшдирмәсинә әсасланмышдыр. Әлбәттә, бу габилијјәт гејри-мәһдуд дејилдир, онун сәрһәдди буфер гарышығын компонентләринин гатылығындан асылыдыр. Мәсәлән, әкәр 1 л 0,1 н аммониум буфери гарышығына, (јә'ни тәркибиндә гатылығы 0,1н бәрабәр олан NH_4OH+MH_4Cl-дән ибарәт гарышыг) 0,1 молдан чох HCl вә ја NaOH әлавә едиләрсә, онда һәр ики һалда мәһлулун pH-нда ани олараг чох кәскин дәјишиклик әмәлә кәләр. Чүнки онда олан NH_4OH вә NH_4Cl-ин мигдарлары H^+ вә ја OH^--ын бирләшмәси үчүн чатмазлар. Бу заман мәһлулда әлавә едилмиш гүввәтли туршу вә ја гәләвинин артығы pH-ын кәскин дәјишмәсинә сәбәб олур. (3)-чү формула әсасында һесаблама көстәрир ки, pH-ын кифајәт гәдәр дәјишмәси буфер гарышығын ујғун компонентләринин реаксијаја там сәрф олунмасындан өнчә башланыр (чәдвәл 7).

Чәдвәл 7

Аммониум буфер гарышыгларынын гәләви вә ја туршу әлавә едилмәси илә pH-ын дәјишмәси

1 л буфер мәһлулуна NaOH мәһлулу әлавә едилмишдир, мол/л-ә	pH		1 л буфер гарышығын-а 1 л HCl мәһлулу әлавә едилмишдир, мол/л-ә	pH	
	0,1 н буфер гарышығы	1 н буфер гарышығы		0,1 н буфер гарышығы	0,1 н буфер гарышығы
0,01	9,25	9,25	0,01	9,25	9,25
0,02	9,33	9,26	0,02	9,16	9,24
0,05	9,42	9,29	0,05	9,07	9,23
0,10	11,12	9,33	0,10	8,87	9,20
0,50	13,30	9,72	0,50	5,12	9,16
1,00	13,65	11,62	1,00	0,70	8,77
				0,35	4,62

Чәдвәл 7-дән ашағыдакы мүһүм нәтичәләрә кәлмәк олар:

1. Буфер гарышыгларын һамысы практики олараг pH-ын сабитлијини јалныз туршу вә ја гәләвинин мүәјјән мигдары әлавә едиләнә кими мүәјјән буфер тутумуна маликдирләр.

Буфер тутуму гүввәтли туршу вә ја гәләвинин мүәјјән гатылыға малик һүдуди мигдарына дејилдијиндән (мол/л вә ја г-екв./л-лә ифадә олунан) онун буфер гарышығына әлавә едилмәси нәтичәсиндә pH-ы гијмәти ваһиддән јухары дәјишилмир.

2. Максимал буфер тутуму зәиф туршу вә ја онун дузунун вә ја зәиф әсас вә онун дузунун бәрабәр гатылыглара малик олдуғу мәһлулларда мүшаһидә едилир.

3. Буфер гарышығынын компонентләринин гатылығы нә гәдәр чох олса, мәһлулун буфер тутуму да бир о гәдәр чох олур. Буну чәдвәл 7-дән буфер гарышыгларына аид олан гијмәтләрин мүгајисәсиндән көрмәк олар.

Әкәр pH-ын сабит гијмәтини 0,5 ваһид дәгигликлә сахламаг лазым кәлирсә, онда 0,1 н буфер гарышығы үчүн 1 л 0,05 молдан артыг олмадан гүввәтли туршу вә ја гәләви әлавә етмәк лазымдыр.

1 н буфер гарышығы үчүн исә 1 л-ә 0,5 мол гүввәтли туршу вә ја гәләви әлавә едилмәлидир. Бу маддәләрдән биринин 0,05 мол әлавә едилмәси мәһлулун р Н-ны 0,04 ваһид дәјишир. 0,1 н буфер гарышығы үчүн бу дәјишиклик 0,48 ваһид pH тәшкил едир.

4. Буфер мәһлулуна туршу вә ја гәләвинин әлавә едилмәси илә мәһлулун pH-нын дәјишмәсинә гаршы сабитлији тәдричлә азалыр.

Белә ки, 1 л 0,1 буфер гарышығына 0,01 мол NaOH вә ја HCl әлавә едилмәсиндән pH- ын дәјишмәси (орта һесабла) ашағыдакы кими олур:

0,00-0,02 мол интервалында ....0,085 ваһид pH
0,02 -0,05 мол ....0,10 >>>> р Н
0,95-0,10 мол ....0,28 >>>> р Н

Көрүндүјү кими, анализдә буфер гарышығы тәтбиг етмәклә, онун тутумуну нәзәрә алмаг лазымдыр. Мәсәлән, pH-ын практики мүәјјән гијмәтиндә мәһлулда H^+ ионларынын топланмасы илә кедән һәр һансы бир реаксијаны апармаг истәдикдә, мәһлулда һәмин pH-а малик буфер гарышығы кифајәт гәдәр әлавә едилмәјибсә, чалышмаг лазымдыр ки, онун буфер тутуму кифајәт гәдәр бөјүк олсун. Јалныз буфер гарышығын тутуму кифајәт гәдәр бөјүк олдугда, мәһлулун pH-нын сабитлији практикада сахланыла биләр. Башга сөзлә, буфер гарышығын компонентләринин мәһлулда иштирак етмәси даһа әлверишли һалда, јә'ни кифајәт гәдәр бөјүк гатылыгда олмалыдыр.

Буфер гарышығындан аналитик тәчрүбәләрдә мүхтәлиф реаксијаларын апарылмасында кениш истифадә едирләр. Ән чох ишләдилән буфер гарышыглар ашағыдакылардыр:

Гарышығын ады	Тәркиб	pH
Формиат	Гарышга туршусу HCOOH вә натриум формалдеһид HCOONa гарышығы	3,8
Бензоат	Бензој туршусу C_6H_5COOH вә натриум бензоатын C_6H_5COONa гарышығы	4,2
Асетат	Сиркә туршусу CH_3COOH вә натриум асетат CH_3COONa гарышығы	4,8
Фосфат	Натриум диһидрофосфат NaH_2PO_4 вә натриум һидрофосфат Na_2HPO_4 гарышығы	6,6
Амонјак	Аммониум һидроксид NH_4OH вә аммониум-хлоридин NH_4Cl гарышығы	9,2

Буфер гарышығынын компонентләринин гатылығыны дәјишдирмәклә, (2) вә (3) дүстурларына ујғун олараг pH-ын гијмәтини дәјишдирмәк олар. Бу заман буфер тутуму даһа чох дәјишмәлидир, даһа доғрусу, буферин тә'сири кифајәт гәдәр еффектли олмалыдыр. Компонентләрдән биринин гатылығы о бири компонентин гатылығындан 10 дәфә дәјишмәси pH-ын ваһид гәдәр дәјишмәсинә сәбәб олур. Ајдындыр ки, буфер гарышығын сәмәрәли тә'сир саһәси pH-ын јухарыда көстәрилән гијмәтдән бу вә ја о бири тәрәфә ваһид гәдәр јөнәлмәлидир. Беләликлә, pH-ы 8,2-дән (NH_4OH нисбәтән NH_4Cl-ни 10 гат артығы) 10,2-јә (NH_4OH-ин 10 гат артығы) кими сахлаја билән NH_4OH+NH_4Cl - дан мүхтәлиф буфер гарышыгларыны мүвәффәгијјәтлә һазырламаг олар.

Асетат буфер гарышығынын сәмәрәли тә'сир саһәси pH 3,7-5,7 арасындадыр.

§ 21. Вәсфи анализин кедишиндә мүһитин pH-нын тә'јини

Әксәр аналитик реаксијалар үчүн мүһитин pH-нын чох мүһүм әһәмијјәти вардыр вә анализин кедишиндә ону тез-тез тә'јин етмәк лазым кәлир. pH-ын тә'јининин мүхтәлиф методлары мә'лумдур. Даһа дәгиг методлар кифајәт гәдәр мүрәккәбдир вә хүсуси чиһазлар тәләб едир. Вәсфи анализдә јалныз реактивләрин тәтбиг едилмәси нәтичәсиндә һидрокен ионларынын гатылығынын тә'сириндән рәнкин дәјишмәсинә

әсасланан колориметрик методдан истифадә едилир. Белә реакентләр (мәсәлән, лакмус) туршу-әсас индикаторлары адланыр. Онлар зәиф үзви туршу вә ја әсасын диссосиасија олунмамыш молекулундан ибарәт олан мүхтәлиф рәнкә маликдирләр. Лакмусун тәркиби диссосиасија олунмамыш молекуллары гырмызы, ионлары исә мави рәнкли олан азолитмин туршусу адланан маддәдән ибарәтдир.

Әкәр шәрти олараг һәр һансы индикатор туршусуну HInd.< онун анионларыны исә Ind^- илә ишарә етсәк, онда лакмусун мәһлулда ионлашмасыны ашағыдакы схемлә көстәрә биләрик:

$$\underset{\text{гырмызы}}{HInd} \rightleftarrows \underset{\text{көј}}{H^+ + Ind^-}$$

Лакмус суда һәлл олдугда (вә ја һәр һансы нејтрал мәһлулда) онун HInd молекулу Ind^- аниону илә бирликдә мәһлула аралыг бәнөвшәји рәнк верир. Әкәр бу мәһлула бир гәдәр һәр һансы бир туршу әлавә едилсә, онда таразлыг сола доғру дәјишилмиш олар. Башга сөзлә десәк, туршунун әлавә едилмәси илә H^+ иону мәһлулда олан Ind^- аионунунун һамысыны ионлашмамыш HInd молекулу шәклиндә бирләшдирәрәк мәһлул гырмызы рәнкә бојаначагдыр. Әкәр нејтрал мәһлул үзәринә гәләви әлавә етсәк, онда онун OH^- иону индикаторун H^+ ионуну өзүнә бирләшдирнб, ионлашмамыш H_2O молекулуну әмәлә кәтирәчәкдир. Индикаторун ионлашмасынын таразлығыны ифадә едән реаксијанын нәтичәси саға доғру, даһа доғрсу, Ind^- анионларынын топланмасы истигамәтинә доғру јөнәлмиш олур вә мәһлул көј рәнкә бојаныр.

Башга индикаторларын рәнкинин дәјишмәси дә ејни шәкилдә изаһ олунур. Мәсәлән, фенолфталеинин ионлашмамыш молекуллары рәнксиздир, амма анионлары исә гырмызы рәнкә бојанмышдыр:

$$\underset{\text{рәнксиз}}{HInd} \rightleftarrows \underset{\text{гырмызы}}{H^+ Ind^-}$$

Демәли, гәләвиләрин тә'сириндән фенолфталеин гырмызы рәнкдә бојанмалыдыр, туршуларын тә'сириндән исә - рәнксизләшмәлидир.

Мәһлула туршу вә ја гәләвинин әлавә едилмәси, еһтимал ки, мәһлулун pH-ны дәјишдирир; нәзәрдән кечирдијимиз индикаторларын рәнкләринин дәјишмәси дә бунунла әлагәдардыр. Бу суалын өјрәнилмәси көстәрир ки, рәнкин дәјишмәси дахилдә һәмин индикатора характер олан, онун кечид саһәси адланан, pH гијмәтинин мүәјјән интервалында кедир. Белә ки, лакмус pH-ын 5-дән кичик һәр һансы гијмәтиндә тамамилә ејни гырмызы рәнкә маликдир. pH-ын 5-дән јухары артмасы илә рәнк көзә чарпан дәрәчәдә дәјишилмәјә башлајыр вә pH 8-дә

парлаг көј рәнкли олур. Сонрадан pH нә гәдәр артырса артсын, онун рәнки pH 8-дә олдуғу кими көј галачагдыр. pH интервалы 5-8-ә бәрабәр олуб, лакмусун кечид саһәси pH-ын башга гијмәтинә ујғун кәлир; pH 8 олдугда бу индикатор рәнксиз, pH 10 олдугда исә кәскин гырмызы рәнкә маликдир. Дахили кечид саһәси тәдричлә илк рәнксиз мәһлулун гызармасы мүшаһидә едилдијиндән pH 10-да ән бөјүк интенсивлијә чатыр.

Мәһлулун реаксијасынын тә'јининин ән садә үсулу онун лакмус мәһлулу вә ја лакмус кағызы илә јохланылмасыдыр. Лакмус кағызы сүзкәч кағызы золағындан ибарәт олан лакмус мәһлулу илә һопдурулмуш аз мигдар туршу ("гырмызы лакмус кағызы") вә ја гәләви ("мави лакмус кағызы") илә рәнкләнмишдир. Әкәр мави лакмус кағызына бир дамчы анализ олунан мәһлул әлавә едилсә, о гызардығындан мәһлулун реаксијасы туршдур (pH<5). Гырмызы лакмус кағызынын бир дамчы анализ олунан мәһлулун әлавә едилмәси илә көјәрмәси онун гәләви реаксијаја малик (pH>8) олмасыны көстәрир. Әкәр нә бу вә нә дә о бири кағыз анализ олунан мәһлулун тә'сириндән өз рәнкини дәјишмирсә, онда ону нејтрал (pH=7) һесаб едирләр.

Бә'зән мәһлулун реаксијасынын белә тәхмини јохланылмасы кифајәт едир. Лакин бир сыра һалларда мәһлулун pH-нын гијмәтинин даһа дәгиг тә'јин едилмәси чох мүһүмдүр. Бунун үчүн кечид саһәси pH-ын мүхтәлиф гијмәтләринә ујғун кәлән, бир нечә мүхтәлиф индикаторлар тәтбиг едилир. Лакмусла јанашы ашағыдакы индикаторлары тәтбиг етмәк олар: Мави тимол (pH 1,2-2,8, гырмызы - сары; pH 8,0-9,6, сары- мави).

Нарынчы метил (pH 3,0 -4,4 чәһрајы-нарынчы),

Гырмызы метил (pH 4,4-6,2 гырмызы -сары).

Фенолфталеин (pH 8,2 -10,0 рәнксиз - гырмызы).

Бу беш индикаторлардан әлавә һәмчинин ашағыдакы ики индикатор — бәнөвшәји метил (pH 0,5-3, јашыл-бәнөвшәји: pH 1,5) вә тимолфталеин (pH 9,4 -10,6; рәнксиз мави) тәтбиг едилир.

Мүхтәлиф индикаторларла анализ олунан мәһлула тә'сир етмәклә мәһлулун тәхмини pH-ны тә'јин етмәк чәтин дејилдир.

Мәсәлән, анализ олунан мәһлулун дамчы лөвһәсинин чөкәји ичәрисиндә бир дамчы индикатор мәһлулу илә гарышмасы нәтичәсиндә ашағыдакы рәнкләр алынмышдыр:

Индикатор	Рәнк
Мави тимол	Сары
Нарынчы метил	Нарынчы (вә ја сары)
Гырмызы метил	Сары
Гырмызы фенол	Сары
Фенолфталеин	Рәнксиз

Мави тимолун сары рәнки мәһлулун pH-нын 2,8-8,0 арасында, фенолфталеинин рәнкинин гызармамасы pH-ын 8,0-дән јухары олмадығыны тәсдиг едир. Метил нарынҹынын нарынҹы рәнки pH>4,4 гырмызы метилин сары рәнкә кечмәси pH>6,2 олдуғуну сүбут едир. Көрүндүјү кими, һәмишә јохламаг үчүн индикаторларын һамысыны тәтбиг етмәк лазым дејил. Беләә ки, көстәрилән һалда нарынҹы метил вә фенолфталеинсиз дә јохламаны апармаг оларды.

Һамысындан әлверишлиси јохламаны мави метил тәтбиг етмәклә башламагдыр, чүнки јалныз о, гырмызы рәнки (pH<1,2 -гүввәтли турш мәһлул) вә ја мави рәнки (pH>9,6 гүввәтли гәләви мәһлул) верир.

Әкәр һәр һансы бир индикатор өзүнүн сон рәнкини дејил, әввәлки илә сонракы арасындакы рәнкләри әмәлә кәтирирсә, мәһлулун pH-ы һәмин индикаторун кечид сәрһәддиндәдир. Мәсәлән, әкәр мави тимолун сары вә ја мави рәнки әвәзинә, онларын оптики ҹәмләнмәси нәтиҹәсиндә јашыл рәнк алынырса, беләә гәрарар кәлмәк олар ки, pH аралыг гијмәтә малик олуб 8,0 вә 9,6 арасында, 9-а јахындыр. Һәмин нәтиҹәјә фенолфталеинин ал гырмызы рәнкинин әвәзинә зәиф чәһрајы рәнк алдыгда кәлмәк олар.

Индикатор мәһлулларыны ујғун индикатор кағызлары илә әвәз едилдикдә онун үзәринә шүшә чубуг васитәсилә бир гәдәр анализ олунан мәһлул әлавә едәрәк әмәлә кәлмиш рәнки мүшаһидә етмәк олар.

Кағызын тәтбиг едилмәси аз мәһлул тәләб едир вә буна көрә дә јарыммикроанализин үмуми характеринә даһа ујғун кәлир. Анҹаг рәнк нисбәтән ајдын алынмыр вә һәм дә һәлл олан мадданин кағыз тәрәфиндән адсорбсијасы илә әлагәдар олараг бир гәдәр дәјишилир.

Јухарыда гејд едилмиш индикатор комплекси әвәзинә "универсал индикаторлар" адланан кағыздан истифадә етмәк әлверишлидир. Бу, ајры-ајры индикаторларын гарышығы, pH-ын интервалында өз рәнкини дәјишир. Мәсәлән, бу универсал индикаторлардан бири, беш мүхтәлиф индикаторлар гарышығындан ибарәт олуб pH 2-10 интервалында рәнкини ашағыдакы кими дәјишир:

pH	Рәнк	pH	Рәнк
2 (вә аз)	гырмызы-чәһрајы	7	сары-јашыл
3	гырмызы-нарынҹы	8	јашыл
4	нарынҹы	9	мави-јашыл
5	сары-нарынҹы	10 (вә јухары)	бәнөвшәји
6	лумулу-сары		

Индикатору ја мәһлул шәклиндә, онун бир дамчысыны дамчы лөвһәсиндә 1-3 дамчы анализ олунан мәһлул илә гарышдырмагла, ја да универсал индикатор мәһлулу илә һопдурулмуш вә гурудуломуш индикатор кағызы шәклиндә тәтбиг етмәк олар. Һәр бир дәстә кағыз

үчүн pH-ын мүхтəлиф рəнклəриндə кағызын һансы рəнкə бојанмасыны көстəрəн рəнкли шкала əлавə едилмишдир. Шкала васитəсилə pH-ын тə'јин едилмəси чох садəдир. Əкəр шкала олмаса, буфер məһлулларын ардычыл сырасындан истифадə етмəк вə паралел олараг анализ олунан məһлула универсал индикаторлар илə тə'сир етмəк əлверишлидир.

Даһа мүрəккəб əмəлијјатлардан истифадə едəрəк, pH-ын тəхминəн 0,2 ваһид дəгиглији илə колориметрик үсулла məһлулларын pH-ны тə'јин етмəк олар. Тə'јинат методикасы мигдари анализин дəрсликлəриндə гејд едилмишдир.

Məһлулларын һазырланмасы үчүн ишлəдилəн дистиллə олунмуш су там тəмиз олмадығындан, тəркибиндə һавадан удулмуш CO_2 вə шүшə габлардан ајрылан маддəлəр, мəсəлəн Na_2SiO_3 ола билир. Бунун нəтичəсиндə тəчрүбəдə тə'јин едилəн дистиллə олунмуш сујун pH-ы онун нəзəри гијмəти 7-јə ујғун кəлмир. Əкəр белə су илə NaCl, KNO_3 вə с. охшар нејтрал дузларын məһлуллары һазырланырса, онда онларын pH-ы 7-јə бəрабəр олмајыб,. сујун pH-на (даһа доғрусу, pH 5-6) ујғун кəлəчəкдир.

Белə дузларын нејтрал мүһитə ујғун məһлулларыны алмаг үчүн, ја pH 7 кими нејтраллашдырылмыш судан, ја да узун мүддəт гајнатмагла CO_2-дəн азад олан судан истифачə етмəк лазымдыр. Белə сују сојутдугдан CO_2-ни удмамаг үчүн, о, сахланылан габын ағзы ортасындан натронлу əһəнк (көзəрдилмиш NaOH вə CaO гарышығы) борусу кечирилмиш тыхач илə гапанмалыдыр. Һава белə борудан кечдикдə CO_2-дəн тəмизлəнир; карбон-4-оксид NaOH вə CaO-да удулараг, Na_2CO_3 вə $CaCO_3$ кими бəрк бирлəшмəлəри əмəлə кəтирир. Һəмчинин дуз məһлулларынын pH-ы нəзəри олараг 7 гијмəтинə ујғун кəлмəси лазым кəлирсə, онлар да CO_2-дан мүдафиə олунмалыдырлар. Елəчə дə нəзəрə алмаг лазымдыр ки, məһлулларынын сахланылмасы узун мүддəт давам едəрсə, онларын pH-нын гијмəти сујун шүшə габлардан һидролиз нəтичəсиндə гəлəви реаксијаја малик һəлл олан силикатлары чыхартмаг һесабына арта билəр. Гəлəвилəшмəнин гаршысыны алмаг үчүн габын дахили дивары парафин тəбəгəси илə өртүлүр.

Тəчрүбəдə иши чох чəтинлəшдирəн бу манечиликлəрин һамысына надир һалларда мүрачиəт едилир, белə ки, əксəр һалларда онлара хүсуси үстүнлүк верилмир. Лакин јадда сахламаг лазымдыр ки, pH-ын нејтрал məһлуллар үчүн практики јол илə тапылмыш гијмəти, нəзəри pH 7 гијмəтинə ујғун кəлмəјə билəр.

МӘСӘЛӘЛӘР ВӘ СУАЛЛАР

1. H_2 вә CO_2-нын һансы гатылыгларында CO вә H_2O бухарларынын башлангыч гатылыглары ујгун олараг 1 мол/л вә 10 мол/л -ә бәрабәр олдугда $CO+H_2O \rightleftarrows H_2+CO_2$ дөнәр реаксијанын таразлыгы јараныр. Белә һалда CO-нын нечә фаизи CO_2-ни чеврилмиш олар (K=1)?

Чаваб: 0,9 M; 90%.

2. Әкәр газлар гарышыгында а) һидрокенин б)аммонјакын гатылыгларыны артырмыш олсаг, $H_2+3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ реаксијасынын таразлыгы һансы истигамәтә јөнәлмиш олар?

3 Јухарыда көстәрилмиш реаксијаларын таразлыг вәзијјәтдә илк һәчмин јарысына кими газлар гарышыгынын сыхылмасы тә'сир едирми вә әкәр едирсә, онда таразлыг һансы истигамәтдә јөнәлмиш олар?

4. Әкәр H^+-нин гатылыгынын 0,01 г-ион/л-ә бәрабәр олмасы мә'лумдурса, онда 0,5 н. мәһлулда гарышга туршусунун ионлашма дәрәчәси нечәјә бәрабәрдир?

Чаваб: $a = 0.02$ (2%).

5. Сианид туршусу HCN мәһлулуну су илә дурулашдырдыгда ионлашма дәрәчәси вә ионлашма сабити дәјишәрми?

6. 4-чү тапшырыгын шәртинә әсасән гарышга туршусунун ионлашма сабитини вә онун 1 н. мәһлулда ионлашма дәрәчәсини һесабламалы.

Чаваб: $K = 2.10^{-4}$ $a. = 0,014$ (1,4%)

7. Тәркибиндә 0,1 мол/л NH_4Cl олан, 0,5 н NH_4OH ($K=1,8 \cdot 10^{-5}$) мәһлулунда OH^- гатылыгы нәјә бәрабәрдир? NH_4Cl-ин иштирак етмәси бу гатылыгы нечә дәфә азалдыр? Һесабламаны ионларын активлик әмсалыны нәзәрә алмадан тәхмини апармалы.

Чаваб: $[OH^-] = 9.10^{-6}$ г.ион/л; 0,1 мол/г. NH_4Cl иштиракы илә OH^- ионларынын гатылыгы тәхминән 105 дәфә азалар.

8. 1 л.-дә а) 0,1 мол KCl; б) 0,1 мол K_2SO_4; в) 0,1 мол $AlCl_3$; г) 0,1 мол $MgSO_4$; д)0,01 мол K_2SO_4 +0,01 мол $Al_2(SO_4)_3$ олан мәһлулларын ион гүввәләри нечәјә бәрабәрдир?

Чаваб: г) 0.1 ; б) 0,3; в) 0,4; с) 0.6; д) 0,18.

9. 0,02 н $CaCl_2$ мәһлулунда Ca^{2+} вә Cl^- ионларынын активлији нечәј бәрабәрдир.

Чаваб: $a_{ca^{2+}}$ = 0,0054; a_{cl^-} =0,0172.

Көстәриш. *Бу тапшырығы һәлл етдикдә һәр шејдән әввәл мәһлулун ион гүввәсини һесабламаг лазымдыр вә онун васитәсилә чәдвәл 6-нын әдәдләринә әсасән интерполјасија етмәклә Ca^{2+} вә Cl^- активлик әмсалыны тапмалы.*

10. 0,1 н NH_4Cl вә 0,05 н. NH_4OH мәһлулунда OH^- ионларынын активлијини һесабламалы вә һәмин ионларын активлијини аммониум дузлары иштирак етмәдән мүгајисә етмәли, a_{OH^-} - гијмәтинә аммониум дузларынын иштирак етмәси нә чүр тә'сир көстәрир. Тапылмыш нәтичәни тәхмини һесабламада алынмыш (бах: тапшырыг 7-јә) нәтичә илә мүгајисә етмәли.

Чаваб: a_{OH^-} = 1,7 .10^{-5} ; 0,1 н. гатылыгда аммониум дузларынын иштирак етмәси, a_{OH^-} - ы тәхминән 80 дәфә азалдыр.

Көстәриш. *NH_4OH-ин ионлашма сабитини (термодинамики) 1,8 .10^{-5} гәбул етмәли; NH_4Cl иштирак етмәдән аммониум-һидроксидин ионлашмасыны ваһидә бәрабәр гәбул етмәли.*

11. а) 2.10^{-4} г-ион /л H^+ б) 0,008 г-ион/л. OH^--дән ибарәт мәһлулларын рН-ы нәјә бәрабәрдир?

Чаваб: а) 3,7; б) 11,9.

12. Мәһлулларын рН-ы бәрабәрдир: а) 2,63; б)12,45; онларда H^+ вә OH^- ионларынын гатылығы нәдир?

Чаваб: а) $[H^+]$ =2,34 . 10^{-3}; $[OH^-]$ =4,27. 10^{-12} г-ион/л;

б) $[H^+]$ = 3,54.10^{-13}; $[OH^-]$ =2,82 .10^{-12} г-ион/л.

13. а) 0,005 н. HCl мәһлулунун б) 0,015 н. KOH мәһлулунун рН-ы нәдир?

Чаваб: а) 2,30; б)12,18.

14. а) 0,02 н. CH_3COOH (K_{CH_3COOH} =1,74 . 10-7) =1,74 мәһлулунун;

б) 3,8 CO_2 ($K_{H_2CO_3}$ =4,5 .10^{-7}) дојмуш (20^0C-дә) мәһлулунун:

в) 0,05 н. NH_4OH мәһлулунун рН-ы нәјә бәрабәрдир?

Чаваб: а) 3,22; б) 3,89; в) 10,98.

15. *HCl вә KOH мәһлулларыны 100 дәфә су илә дурулашдырдыгда онларын рН-ы нечә дәјишәр?*

16. *Гатылыгы 10^{-5} н. олан NaOH-дан ибарәт 1 л мәһлул үзәринә 0,001 мол. А) NaOH б) HCl әлавә едиләрсә, мәһлулун pH-ы нечә ваһид дәјишәр?*

Чаваб: а) ≈2 артар; б)≈ 6 азалар.

17. *Мәһлул 0,056 мол/л NH_4OH вә 0,1 мол/л NH_4Cl-дән ибарәтдир. Бу мәһлулун pH-ы нәјә бәрабәрдир вә бу мәһлулун 1 литринә 0,001 мол а) NaOH; б) HCl әлавә етдикдә pH нә чүр дәјишәр? Чавабы бундан әввәлки тапшырыгын нәтичәси илә мүгајисә етмәли.*

Чаваб: pH 9,00; а) 0,01 артыр; б) 0,01 азалыр.

18. *а) 0,01М CH_3COOH вә 0,01М CH_3COOK; б)0,01 М CH_3COOH вә 0,5 М CH_3COOK; в) 0,5М CH_3COOH вә 0,01 М CH_3COOK (K_{CH_3COOH} =1,74 .10^{-5}) буфер гарышыгларынын pH-ны һесабламалы.*

Чаваб: а) 4,76; б) 6,46; в) 3,06.

19. *Формиат буфер гарышыгыны һазырлајаркән 100 мл 23 н. гарышга туршусу HCOOH мәһлулу 3 мл 15 н. NH_4OH мәһлулу илә гарышдырылмышдыр. Гарышыгын pH-ны һесабламалы (K_{COOH} =2.10^{-4}).*

Чаваб: pH 2,05.

20. *а) 0,2 н. асетат буфер гарышыгынын вә б) 0,1 н. асетат буфер гарышыгынын 1 литринин үзәринә һәр бириндән 0,05 мол HCl вә ја NaOH әлавә етдикдә pH нә чүр дәјишәр?*

Чаваб: а) HCl тә'сириндән 0,22 азалар, NaOH-дан исә бир о гәдәр артар; б) HCl тә'сириндән 0,48 азалар. NaOH-дан исә бир о гәдәр артар.

21. *20-чи мәсәләнин һәллиндән алынан нәтичәләрә әсасән 0,2 н. вә 0,1 н. асетат буфер гарышыгынын буфер тутумунун гијмәтинин мүгајисәси һагда нә гәрара кәлмәк олар?*

22. *pH-ын 2,25-ә бәрабәр олмасы үчүн формиат буфер гарышыгы мәһлулунда гарышга туршусу вә онун HCOONa дузунун гатылыгларынын нисбәти нә олмалыдыр? Бу мәһлулун буфер тутумунун һәчми кифајәтдирми?*

Чаваб: $C_{туршу}$: $C_{туршу}$ = 31,6.

23. *Буфер гарышыгынын pH-ы 4,0 олмаг үчүн 0,5 н. CH_3COONa мәһлулундан нечә мл. 2 н. CH_3COOH 100 мл мәһлулу үзәринә әлавә етмәк лазымдыр?*

Чаваб: 74 мл.

I ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ

§ 22. I групун үмуми характеристикасы

I аналитик груп катионларына аммониум NH^+_4, калиум, натриум, магнезиум вә бә'зи надир елементләрин ионлары аиддир. Онларын әмәлә кәтирдикләри әксәр дузлар суда јахшы һәлл олурлар, хүсусилә онларын сулфид, һидроксид, карбонат вә хлорид бирләшмәләринин суда һәлл олмалары анализ үчүн әһәмијјәтлидир. Белә ки, бу, биринчи груп катионларыны галан груп катионларын һамысындан фәргләндирир. Бу дузларын һәлл олмасы нәтичәсиндә I груп катионлары башга групун груп реакентләри илә, јә'ни HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ вә $(NH_4)_2CO_3$ илә чөкмүр вә башга груп катионларыны зәиф һәлл олан дузлар шәклиндә ајырдыгда мәһлулда галырлар.

I груп катионларынын һамысыны чөкдүрән груп реакенти јохдур. Башга групун ионлары K^+, Na^+ вә Mg^{2+}-ун тә'јининә мане олдугларындан, анализин систематик кедишиндә бу катионлар башга катионларын һамысы чыхарылдыгдан сонра тә'јин едилирләр.

Калиум вә натриум дөври системин елементләринин биринчи групуна дахил олуб, гүввәтли реаксијаја кирмәк габилијјәтинә малик гәләви металлардыр. Онлар отаг температурунда сују гүввәтли парчалајараг һидрокени чыхарыр вә ујғун һидроксид бирләшмәләринин әмәлә кәтирир, мәсәлән:

$$2Na + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2\uparrow$$

Гәләви металларын һидроксид бирләшмәләри даһа гүввәтли гәләвиләрдир. Сулу мәһлулларда онлар тамамилә ионлашмышлар. Буна көрә дә гүввәтли туршуларын натриум вә калиум дузлары һидролизә мә'руз галмырлар вә онларын мәһлуллары нејтрал реаксија вердијиндән белә мәһлулларын pH-ы онларын һазырланмасы үчүн ишләдилән сујун pH-нын гијмәти илә тә'јин едилир. Зәиф туршуларын калиум вә ја натриум дузлары чох вә ја нисбәтән һидролиз етдикләриндән онларын мәһлуллары гәләви реаксија (pH>7) верирләр.

Аммониум-һидроксид NH_4OH аммонјакын суда мәһлулу, өзүнү зәиф әсас кими апарыр. 1 н мәһлулда аммонјакын ионлашма дәрәчәси 0,4%-ә јахындыр. Гүввәтли туршуларын аммониум дузларынын мәһлулу буна көрә дә турш хассәли реаксијалара (pH<7) маликдир, мәсәлән 1 н NH_4Cl мәһлулун pH-ы 4,6-ја бәрабәрдир.

K^+, Na^+ вә Mg^{2+} (еләчә дә I група дахил олан катионлар Li^+, Rb^+ вә Cs^+) тамамланмыш сәккиз - вә ја ики електрон өртүкләри тә'сирсиз газларын атомларынын өртүкләринә охшардыр. Дөври системин II групунда јерләшән, I вә II аналитик груп катионлары арасында кечид

тәшкил едән, һәм I вә һәм дә II група дахил едилә билән Mg^{2+} иону I групун башга катионларындан фәргли олараг хүсуси мөвге тутур. II груп катионларынын Mg^{2+} илә јахынлығы онун әсасы карбонат бирләшмәсинин $(MgOH)_2CO_3$ суда зәиф һәлл олмасыдыр. Лакин о, аммониум дузларынын иштиракы илә һәлл олдуғундан II групун аммониум-карбонат васитәсилә чөкдүрүлмәси NH_4Cl-ин иштиракы илә апарылдығындан, Mg^{2+} анализин кедишиндә II груп катионлары илә чөкүнтүдә дејил, I груп илә мәһлулда галыр. Буна ујғун олараг онун I груп катионлары илә бирликдә өјрәнилмәси әлверишлидир.

Сулу мәһлулларда I груп катионларынын һамысы рәнксиздир. Ионларын хассәсини вә характер реаксијаларыны өјрәндикдә, онларын јеринә јетирилмә шәраитинә хүсуси фикир верилмәлидир (температура, ионларын гатылығына, чөкүнтүләрин әсаслара олан мүнасибәтинә, јә'ни онларын һәлл олмасына вә с.). Чөкүнтүләрин туршулар вә гәләвиләрдә һәлл олмасынын сәбәбләри һагда даһа мүфәссәл мә'лумат IV фәсилдә һәллолма һасили гајдасыны өјрәндикдән сонра вериләҹәкдир. Лакин I аналитик груп катионларынын хассәләрини нәзәрдән кечирдикдә реаксијаларын апарылмасынын оптимал шәраитини сечдикдә чөкүнтүләрин туршулар вә гәләвиләрдә һәллолма габилијјәтләринә хүсуси фикир вериләҹәкдир. Буна көрә дә бу вә ја башга чөкүнтү алындыгда тәләбәјә мәсләһәт көрүлүр ки, чөкүнтүнүн мүхтәлиф туршулара (минерал вә сиркә) олан мүнасибәтини јохласын, һәмчинин чөкүнтүнүн гәләвиләрдә һәлл олмасыны тәдгиг етсин. Ујғун көстәришләр ионларын характер реаксијалары јазылан мәтндә верилир.

§ 23. K^+ ионунун реаксијалары

Чөкүнтүләрин әмәлә кәлмәсинә әсасланан, K^+-нын тә'јин реаксијалары бир о гәдәр дә чох дејилдир. Бунлардан мүһүм оланлары ашағыдакылардыр:

1. Чахыр туршусу $H_2C_4H_4O_6$ вә онун турш натриум дузу-натриум һидротартрат $NaHC_4H_4O_6$ калиум дузларынын мәһлулу илә ағ кристаллик калиум һидротартрат чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

Чахыр, башга сөзлә, дашчахыр туршусу - нисбәтән зәиф үзви туршудур. Онун молекулунда алты атом һидрокен вардыр. Лакин јалныз бунун икиси H^+ ионлары шәклиндә ајрылыр, бунун нәтиҹәсиндә туршу ики әсаслыдыр. О һәм орта вә һәм дә турш дузлар әмәлә кәтирмәк габилијјәтинә маликдир. Чахыр туршусунун калиум вә натриум илә орта дузлары (тартратлар) $K_2C_4H_4O_6$ вә $Na_2C_4H_4O_6$ еләҹә дә натриум һидротартрат $NaHC_4H_4O_6$ суда јахшы һәлл олурлар. Әксинә, калиум

һидротартрат $KHC_4H_4O_6$ нисбәтән зәиф һәлл олдуғундан K^+ тә'јини үчүн истифадә едилир:

$$KCl+NaHC_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6\downarrow +NaCl$$

Ејнилә калиумун башга дузлары да белә реаксијаја кирир, мәсәлән:

$$K_2SO_4 +2NaHC_4H_4O_6 \rightleftarrows 2KHC_4H_4O_6\downarrow +Na_2SO_4$$

Әлбәттә, буну көзләмәк оларды, чүнки реаксијада јалныз K^+ вә $HC_4H_4O^-_6$ иштирак едирләр. Галан башга ионларын һамысы тәнликдән чыхарыла биләр. Онда бахылан реаксијанын ион тәнлијини аларыг.

$$K^+ +HC_4H_4O^-_6 \rightleftarrows KCH_4H_4O_6\downarrow$$

Реаксијаны да өјрәнмәк үчүн конусвари сынаг шүшәсинә 4-5 дамчы калиум дузу мәһлулу (KCl вә ја KNO_3) төкүлүр вә үзәринә бир о гәдәр дамчы $NaHC_4H_4O_6$ мәһлулу әлавә едилир. Чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәсини сүрәтләндирмәк үчүн сынаг шүшәсинин дивары шүшә чубугла сојуг су алтында гарышдырылдыгда, сынаг шүшәсиндән гопан чох кичик шгүшә гәлпәләри кристаллашма мәркәзинин әмәлә кәлмәсинә сәбәб олдуғундан ағ рәнкли кристаллик чөкүнтү әмәлә кәләчәкдир. Сүртмәк, чалхаламаг вә башга кими механики тә'сирләр чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәсини сүр'әтләндирир.

1) Һәр шејдән әввәл онун кристаллик олмасыны мүәјјән етмәли. Бунун үчүн сынаг шүшәсини гапајыб ону чевирәрәк кәнарларына јапышмыш KHC_4O_6 кристалларыны мүшаһидә едирләр. Аморф (еләчә дә чох кичик кристаллы) чөкүнтүләр белә һалда сынаг шүшәсинин диварындан асан гопурлар.

2) Чөкүнтүнүн туршу вә гәләвиләрә олан мүнасибәти јохланылыр. Бунун үчүн сынаг шүшәсини чалхалајыб, үч дамчы ләвһәсинин һәр биринин чөкәк һиссәсинә (вә ја үч сынаг шүшәсинә) буланыг маједән бир дамчы јерләшдирилир. Бунлардан биринә бир дамчы гүввәтли туршу (HCl, KNO_3 вә ја H_2SO_4) о биринә бир дамчы гәләви, ($NaOH$ вә ја KOH) вә үчүнчүсүнә исә бир дамчы сиркә туршусу әлавә едилир. Ахырынчыдан башга, галан һалларын һамысында чөкүнтү һәлл олур. Бу заман кедән реаксијалар ашағыдакы тәнликләрә чаваб верирләр:

$$KHC_4H_4O_6\downarrow +H^+ =H_2C_4H_4O_6 +K^+$$

$$KHC_4H_4O_6\downarrow +OH^- =C_4H_4O^{2-}_6 + H_2O+K^+$$

3) Чөкүнтүнүн галмыш һиссәсинин үзәринә 2 дамчы дистиллә олунмуш су әлавә едиб, сынаг шүшәсинин ичәрисиндәкини шүшә чубугла гарышдырмагла, су һамамында гыздырырлар. Чөкүнтүнүн $KCH_4H_4O_6$ һәлл олмасы температурун артмасы илә артыр.

Беләликлә, $KHC_4H_4O_6$ чөкүнтүсү ағ кристаллик маддә олуб, гајнар суда гүввәтли туршу вә гәләвиләрдә һәлл олдуғу һалда, зәиф сиркә туршусунда һәлл олмур. Гејд етмәк лазымдыр ки, $KHC_4H_4O_6$ һәмчинин чох мигдар сојуг суда да һәлл олур, буна көрә дә реаксија нисбәтән аз һәссасдыр (дурулашма сәрһәдди 1:1000).

Чөкүнтүнүн бу хассәси реаксијанын јеринә јетирилмә шәраитини тә'јин едир. Белә ки, $KHC_4H_4O_6$ чөкүнтүсү гајнар мәһлулда, еләчә дә гүввәтли туршу вә ја гүввәтли гәләви реаксијалара малик мәһлуларда чөкмүр. Буна инанмаг үчүн 2-3 дамчы калиум дузу мәһлулу үзәринә бир нечә дамчы гүввәтли туршу вә ја гәләви әлавә едиб, алынмыш мәһлулда K^+-ы тә'јин етмәјә чалышын.

Тәчрүбәләрдән нәтичә чыхарараг, K^+ ионунун $NaHC_4H_4O_6$ реактиви илә тә'јини реаксијасыны ашағыдакы шәртләри көзләмәклә апармаг олар:

а) мәһлулда K^+ гатылығы кифајәт гәдәр бөјүк олмалы;

б) реаксија сојугда апарылмалы;

в) мәһлулун реаксијасы зәиф турш вә ја нејтрал (pH 4-7) олмалыдыр.

Анализ заманы тез-тез реаксијанын кетмәси үчүн лазым олан шәраити мүтләг јаратмалы. Әкәр мәһлул чох дурудурса, ону бухарлашдырмагла гатылашдырырлар. Әкәр мәһлул гәләви вә ја турш реаксијаја маликдирсә, ону о вахта кими нејтраллашдырырлар ки, pH-ын лазым олан гијмәти алынсын. Мәһлулун гәләви реаксијасыны лабораторијада олан һәр һансы бир туршу - хүсусилә сиркә туршусу илә елә нејтраллашдырмаг лазымдыр ки, онун артығы KHC_4H_4O чөкүнтүсүнүн чөкмәсинә мане олмасын. Гүввәтли турш мәһлулу NaOH илә нејтраллашдырмаг олар. Нејтраллашманы KOH илә апармаг олмаз, чүнки онун васитәсилә мәһлула тә'јин олунан ион дахил едилир, NaOH әвәзинә натриум CH_3COONa асетатын ишләдилмәси әлверишлидир, чүнки анализ олунан мәһлулун реаксијасы заманы гүввәтли туршу иштирак едәрсә, зәиф сиркә туршусу алынар:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Әкәр натриум асетаты мәһлула бир гәдәр артыгламасы илә әлавә етсәк, онда pH=5 (бах: §18) олан асетат буфер гарышығы алынар. Белә мүһитдә $KHC_4H_4O_6$-ын чөкмәси кифајәт гәдәр там кедир. Һәмчинин

гәләви хассәли анализ олунан мәһлула сәрбәст сиркә туршусунун чох да бөјүк олмајан артығы әлавә едилдикдә һәмин буфер мәһлулу алмаг олур.

Јухарыда көстәрилмишдир ки, K^+ үчүн реакент олараг $NaHC_4H_4O_6$ әвәзинә чахыр туршусуну тәтбиг етмәк олар, белә ки, онун биринчи пилләдә ионлашмасы нәтичәсиндә K^+ ионуну чөкдүрә билән $HC_4H_4O^-_6$ әмәлә кәлир:

$$H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons H^+ + HC_4H_4O^-_6$$

Лакин белә һалда реаксија гүввәтли туршунун әмәлә кәлмәси илә кедир:

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons KCH_4H_4O^-_6 + H^+$$

Бу да ону дөнәр едир. Буна көрә реаксијаны јеринә јетирәркән реакентдән әлавә анализ олунан мәһлула бир дә натриум асетат әлавә етдијиндән әмәлә кәлән туршу илә бирләшәрәк, асетат буфер гарышығы верир.

2. Натриум кобалтнитрат $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Калиум дузлары мәһлулу илә тәркиби $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ олан сары рәнкли чөкүнтү верир. Реакент кобалт (III) дузунун комплекси олуб, диссосиасија заманы $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ ионларын әмәлә кәтирир ки, бу K^+ вә Na^+ илә бирләшир:

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^- \rightleftharpoons K_2Na[Co(NO_2)_6]$$

Реаксијаны сынаг шүшәсиндә вә ја дамчы лөвһәси үзәриндә апармаг олар. Бир дамчы калиум дузу мәһлулу үзәринә 1-2 дамчы реакентин мәһлулу әлавә едиләрәк чөкүнтүнүн алынмасы көзләнилир. Јахшы фәргләнә билән парлаг-сары рәнкли чөкүнтү әмәлә кәлир. Бу чөкүнтү $KHC_4H_4O_6$-а нисбәтән туршуларда даһа аз һәлл олур, лакин реаксијаны даһа һәссас етмәк үчүн, турш мәһлула натриум асетат әлавә едәрәк мәһлулун pH-ы 4-5 арасына кәтирилир.

Сиркә туршусунда чөкүнтү һәлл олмур, белә ки, о комплекс ионун $[Co(NO_2)_6]^{-3}$ тәркибинә дахил олан нитрат туршусундан зәифдир:

$$K_{HNO_2} = 5{,}1 . 10^{-4} \; ; \; K_{CH_3COOH} = 1{,}74 . 10^{-5}$$

$[Co(NO_2)_6]^{3-}$комплекси кифајәт гәдәр давамлыдыр, бу комплексдән мәһлула кечән NO^-_2 ионларынын мигдары чох аздыр. Сиркә туршусунун ионлашмасы нәтичәсиндә әмәлә кәлән, чох аз мигдар H^+ ионларынын

гатылығы, даһа гүввәтли нитрат туршусунун әмәлә кәлмәсинә кифајәт етмир. Буна көрә дә чөкүнтүнүн сиркә туршусунда һәлл олмасы кетмир.

Гүввәтли минерал туршуларда чөкүнтү даһа давамсыз олан зәиф нитрит туршусунун әмәлә кәлмәси илә кетдијиндән асан парчаланыр. Ејни заманда кобалт (III), кобалт (II) кими редкусија олунур.

Бу просесләрин һамысыны бир сыра реаксијаларын тәнликләри илә көстәрмәк олар:

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + 6H^+ \longrightarrow 6HNO_2 + Co^{3+} + Na^+ + 2K^+$$

$$2Co^{3+} + 2Cl^- \longrightarrow 2Co^{2+} + Cl_2\uparrow$$

$$2Co^{3+} + HNO_2 + H_2O \longrightarrow 2Co^{2+} + NO_3 + 3H^+$$

$$2HNO_2 \longrightarrow H_20 + NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

Бу реаксијаларын ујғун оксидләшмә-редуксија чүтләринин стандарт потенсиалларынын гијмәтинә әсасән асан изаһ етмәк олар:

$$E^o_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}84 \text{ v}$$

$$E^o_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36 \text{ v}$$

$$E^o_{NO_3^-/HNO_2} = 0{,}94 \text{ v}$$

Беләликлә, Co(III) сәрбәст хлор вә нитрит туршусуна нисбәтән даһа гүввәтли оксидләшдиричидир, буна көрә дә Cl^- сәрбәст хлора кими вә нитрит туршусу исә нитрат туршсуна кими оксидләшмәси кедир. Гәләви реаксијанын (pH>7) олмасы тамамилә гејри-мүмкүндүр, чүнки гәләвинин тә'сириндән реакент парчаланараг вә $Co(OH)_3$-ин түнд гонур рәнкли чөкүнтүсүнү верир:

$$[Co(NO_2)_6]^{3-} + 3OH^- \longrightarrow Co(OH)_3\downarrow + 6NO_2^-$$

Нәзәрдән кечирдијимиз реаксија $NaHC_4H_4O_6$ илә олан реаксијаја нисбәтән, даһа һәссасдыр (дурулашма сәрһәдди 1:13000 јахындыр). Буна көрә дә практикада K^+ ионуну тә'јин етмәк үчүн бу реаксијадан истифадә етмәк әлверишлидир. Лакин јадда сахламаг лазымдыр ки, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ сахланылдыгда нисбәтән тез парчалана билдијиндән онун гонур рәнки чәһрајыја кечир (Co^{2+} ионун рәнки). Белә чәһрајы рәнк алмыш мәһлул K^+ тә'јин етмәк үчүн јарарсыздыр.

NH^+_4 иону сары рәнкли $(NH_4)_2Na_3[Co(NO_2)_6]$ чөкүнтүсүнү верир. Буну калиумун ујғун бирләшмәсиндән фәргләндирән ҹәһәт гыздырдыгда парчаланмасыдыр. Буна көрә дә реаксијаны гыздырмагла апармаг лазымдыр.

NH_4^+-ун мане төрәтмәсинин гаршысыны алмаг үчүн мәһлула формалдеһид мәһлулу әлавә едирләр, бу да NH^+_4 илә һексаметилен тетраамин $(CH_2)_6N_4$ (уротропин) әмәлә кәтирир. Реаксијанын апарылма шәраити, бу фәслин ахырында јазылмышдыр (K^+-ун кәсри реаксијасына бах). Биринҹи групун башга катионлары вә икинҹи груп катионлары бу реаксијанын апарылмасына мане олурлар.

3. Һидрокен-хлоридплатинат туршусу $H_2[PtCl_6]$ калиумун кифајәт гәдәр гаты мәһлуллары илә сары кристаллик калиум һексахлорплатинат чөкүнтүсүнү верир:

$$2K^+ + [PtCl_6]^{2-} \longrightarrow K_2[PtCl_6]\downarrow$$

Микроскоп алтында чөкүнтүнүн кристаллары октаедрләр формасындадыр. NH_4^+ иону (еләҹә дә Cs^+ вә Rb^+) ејни чөкүнтүнү верир.

4. Перхлорат туршусу $HClO_4$ калиум перхлорат чөкүнтүсүнү верир:

$$K^+ + ClO^-_4 \longrightarrow KClO_4\downarrow$$

Гыздырмаг чөкүнтүнүн һәлл олмасыны кифајәт гәдәр артырыр. Етил спиртини әлавә етмәклә һәлл олманы азалтмаг олар.

5. Микрокристаллоскопик реаксија. Әшја шүшәси үзәринә бир дамҹы калиум дузу мәһлулу јерләшдириб микрогаз лампасы үзәриндә вә ја електрик собасынын кәнарында (спирал олмајан һиссәдә) ону гурујана кими бухарлашдырырлар. Сојудулдугдан сонра гуру чөкүнтү K^+ үчүн реакент олан вә тәркиби $Na_2PbCu\ (NO_2)_6$ формулуна ујғун кәлән реактивин бир дамҹысы илә ишләнилир вә 1 дәгигәдән сонра чөкмүш олан кристаллара микроскоп алтында бахылыр. Тәркиби $Na_2PbCu(NO_2)_6$-дан ибарәт олан үчгат нитритин характер кубшәкилли гара вә ја гонур рәнкли кристаллары әмәлә кәлир. Дурулашма сәрһәдди 1:6600-дир. NH_4^+ иону ејни кристаллары әмәлә кәтирдијиндән, реаксијаја мане олур (јохламалы).

NH^+_4 иштирак етдикдә белә һәрәкәт едирләр: анализ олунан мәһлулун бир дамҹысы әшја шүшәси үзәриндә гурудулур вә һәр дәфә гурујана кими бухарлашдырмагла, бир нечә дәфә гаты нитрат туршусу илә ишләнилир. Бу заман аммониум иону парчаланыр:

$$2NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O\uparrow + 2H_2O$$

Гуру галыг бир дамчы дистиллә олунмуш суда һәлл едилир вә јухарыда көстәрилән методика үзрә K^+ үчүн реаксија апарылыр. Na^+ вә Mg^{2+} ионлары бу реакент илә кристаллар әмәлә кәтирмир.

6. Дамчы реаксијасы. Дамчы методу илә калиуму тә'јин етмәк үчүн дипикриламин $[C_6H_2\ (NO_2)_3]_2NH$ (Полуектов реактиви) үзви реакентинин тә'сириндән K^+ иону нарынчы гырмызы дипикриламинин калиум дузунун чөкүнтүсүнүн кичик кристалларыны әмәлә кәтирир. Реаксијаны апармаг үчүн сүзкәч кағызы үзәринә бир дамчы калиум дузунун нејтрал мәһлулу вә бир дамчы реакент әлавә едилир. Кағыз үзәриндә 1-2 дамчы 2 н. HCl мәһлулу илә ислатдыгда дәјишилмәјән, нарынчы-гырмызы ләкә әмәлә кәлир. NH^+_4 гатылығы чох олдугда, ејни чөкүнтүнү вердијиндән реаксијаја мане олур.

7. Аловун рәнкләнмәси реаксијасы. Учу гулагчыг формасында әјилмиш платин тел бәркидилмиш шүшә чубуг көтүрүлүр вә һәр шејдән әввәл телин тәмиз олмасына, даһа доғрусу, көзәртдикдә алов лампасынын рәнксиз аловунун рәнкләнмәсинә әмин олмаг лазымдыр.

Бундан сонра көзәрмиш тел илә калиум дузунун, хүсусилә KCl-ун нарын тозуна тохунулур. Тели она јапышмыш дуз дәнәләри илә бирликдә газ лампасынын рәнксиз аловуна тутудугда характер зәиф -бәнөвшәји бојанманы мүшаһидә едирләр. Бәрк дузу калиум дузунун мәһлулу илә әвәз етдикдә реаксија зәиф алыныр. Јохламаја натриум дузлары гүввәтли мане олдуғундан алов кәскин сары рәнкә бојадығындан, аловун бәнөвшәји рәнкини пәрдәләјирләр. Натриум дузлары иштиракы илә реаксијаны хүсуси көј шүшәдән һазырланмыш призмадан истифадә етмәклә апарырлар.

§ 24. Na^+ ионларынын реаксијалары

Натриумун әксәр дузлары суда јахшы һәлл олурлар, она көрә дә Na^+ үчүн зәиф һәлл олан бирләшмәләрин әмәлә кәлмәсинә әсасланан реаксијалар чох аздыр.

1. Калиумдиһидроантимонат KH_2SbO_4 (H_3Sb0_4 ортостибиат туршусунун турш калиум дузу) натриум дузларынын мәһлулу илә ағ кристаллик натриум диһидроантимонат чөкүнтүсүнү верир:

$$Na^+ + H_2SbO^-_4 \longrightarrow NaH_2SbO_4\downarrow$$

Реаксијаны апармаг үчүн 2-3 дамчы натриум дузу мәһлулу үзәринә бәрабәр һәчмдә реакентин мәһлулуну әлавә едиб сынаг шүшәсинин диварыны шүшә чубуг васитәсилә сүртмәк лазымдыр. Чөкүнтүнүн кристаллик олмасыны (NaH_2SbO_4-ын мүһүм әламәтидир) јохламаг үчүн

мəһлул бир мүддəт сахланылыр ки, чөкүнтү формалашмаг үчүн имкан тапсын. Бундан сонра сынаг шүшəсинин ағзыны тыхач илə бағлајыб чевирирлəр. Сынаг шүшəсинин диварында ири куб формалы кристаллар көрүнəчəкдир. Нəзəрдəн кечирдијимиз реаксијаны јеринə јетирəркəн ашағыдакы шəртлəр көзлəнилмəлидир:

1) Натриум дузунун гатылығы кифајəт гəдəр бөјүк олмалыдыр. Дурулашмыш мəһлуларда чөкүнтү ја һеч алынмыр, ја да узун мүддəтдəн сонра NaH_2SbO_4-ин кифајəт гəдəр һəлл олмасы вə онун ифрат дојмуш мəһлул əмəлə кəтирмəк мејли нəтиҹəсиндə чөкүр. Реаксија аз һəссас олдуғундан дурулашмыш мəһлуллары (вə ја гатылығы мə'лум олмајан), габагҹадан бухарлашдырмагла гатылашдырмаг лазымдыр. Əкəр чөкүнтү ани олараг чөкмүрсə, сынаг шүшəсинин ичəрисиндəки мəһлулу бир мүддəт сахладыгдан сонра Na^+ -ун олмамасы һагда гəрара кəлмəк олар.

2) Анализ олунан мəһлулун реаксијасы нејтрал (pH=7) олмалыдыр. Турш мүһитдə (pH<7) реакентин парчаланмасы башлајыр вə ағ аморф метастибиат туршусунун $HSbO_3$ чөкүнтүсү əмəлə кəлир. Реаксија ашағыдакы тəнлик үзрə кедир:

$$H_2SbO^-_4 + H^+ \longrightarrow HSbO_3\downarrow + H_2O$$

Гəлəви мүһит NaH_2SbO_4 чөкүнтүнүн һəлл олмасына көмəклик едир. Реаксијанын мүвəффəгијјəтлə кетмəси үчүн турш мəһлулу KOH -ла гəлəвини исə CH_3COOH илə нејтраллашдырырлар.

Əкəр реаксијанын нејтраллашмасы кифајəт гəдəр дəгиг апарылмајыбса, онда Na^+ иштирак етмəдəн аморф $HSbO_3$ чөкүнтүсү алына билəр. Ону кристаллик NaH_2Sb0_4 чөкүнтүсүндəн фəрглəндирмəји өјрəнмəк лазымдыр. Аморф чөкүнтүсүнүн чөкмəси илə Na^+ун мəһлулда олмасы һагда гəрара кəлмəк олмаз.

3) Реаксијанын сојугда апарылмасы; NaH_2SbO_4 дузунун һəлл олмасы $KHC_4H_4O_6$ да олдуғу кими температурун јүксəлмəси илə гүввəтли артыр.

2. Ураниластетатла микрокристаллоскопик реаксија. Анализ олунан натриум дузу мəһлулундан бир дамчы əшја шүшəси үзəриндə јерлəшдириб, ону гурујана кими еһтијатла бухарлашдырырлар. Гуру галыг сојудугдан сонра бир дамчы ураниласетат $UO_2(CH_3COO)_2$ мəһлулу илə ишлəндикдəн сонра микроскоп алтында CH_3COONa $UO_2(CH_3COO)_2$ (натриум ураниласетат) кристаллары мүшаһидə едилир. Онлар дүзкүн кристаллашмыш тетраедр вə ја октаедрлəрдəн ибарəтдир.

Реаксија чох һəссасдыр (Na^+-ун ачылма минимуму 0,8 мкг). Mg^{2+} -ун иштиракы илə үчгат дузун CH_3COONa-$Mg(CH_3COO)_2$

$.3UO_2(CH_3COO)_2.9H_2O$ тәркибли кристаллары чөкүр ки, бу да натриумун әмәлә кәтирдији кристаллара охшајыр.

Реаксијаны һәмчинин синкураниласетат вә ја никел ураниласетат илә нејтрал вә ја сиркә туршусу илә туршулашдырылмыш натриум дузу мәһлулу илә $Ni(CH_3COO).CH_3COONa. \cdot 3UO_2(CH_3COO)_2.9H_20$ вә ја $NaNi(UO_2)_3$ $(CH_2COO)_9.9H_2O$ формулларына ујғун сары кристаллик чөкүнтү әмәлә кәтирирләр.

Бу реаксија калиум диһидроантимонатын реаксијасындан даһа һәссасдыр (ачылма минимуму мәһлулун 1 дамчысында 12,5 мкг-дыр). Бундан әлавә, о, натриум үчүн сәчијјәвидир. Cu^{2+}, Pb^{2+}, K^+, NH^+_4, Mg^{2+} Ca^{2+}, Sr^{2+}, Br^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+} -ын 20 гат мигдарларынын иштиракы натриумун тә'јининә мане олмур. Она көрә дә синкураниласетат Na^{2+}-ун синк, манган, дәмир, гурғушун, мис вә с. дузларын гарышығында тә'јин олунмасы үчүн ишләдилир. K^+-ун чох мигдар иштирак етмәси ијнәвари $CH_3COOKUO_2(CH_3COO)_2$ кристаллары әмәлә кәтирә биләр. Бунун гаршысыны алмаг үчүн анализ олунан мәһлулда јүксәк гатылыгда K^+ иштирак етдикдә (онун тә'јининдә күллү мигдарда чөкүнтү әмәлә кәлмишсә), Na^+-у синкураниластетатла јохламаздан әввәл, мәһлулу 2-3 дәфә су илә дурулашдырыб вә реаксијаны апармаг үчүн дурулашмыш мәһлулдан бир дамчы көтүрмәк мәсләһәтдир. Na^+-ун тә'јининдә мәһлулун реаксијасы мүмкүн гәдәр нејтрал мүһитә даһа јахын олмалыдыр. Турш мәһлуллар ирәличәдән аммониумһидроксид вә синк оксиди илә нејтраллашмалыдыр. Ахырынчы һалда синк оксидинин артығы сентрифуга етмәклә ајрылыр.

3. Аловун рәнкләнмәси реаксијасы. Натриумун учучу дузлары алову парлаг сары рәнкә бојајыр. Реаксија чох характер олдуғу үчүн калиум вә натриум дузларынын гарышығыны платин вә ја нихром тел үзәринә көтүрмәклә аловун рәнкләнмәсини мүшаһидә етмәк лазымдыр. Бу заман калиум үчүн характер олан бәнөвшәји рәнклмәнмә гејд олунмур. Алова көј шүшә вә ја хүсуси "Индиго призмасы"нда бахдыгда, натриумун иштиракы илә калиуму көрмәк олар, белә ки, көј шүшә вә ја индиго мәһлулу Na сары шүаларыны удур. Натриум дузлары илә аловун рәнкләнмәси реаксијасы чох һәссасдыр: ачылма минимуму 0,0001 мкг-а бәрабәрдир. Бунунла јанашы, натриум бирләшмәләри һәр јердә олдуғундан (суда, һаранын тозунда, шүшә габларда вә с.) анализ олунан мәһлулда натриумун өлчүлә билән мигдары һагда јалныз аловун ајдын вә бир нечә санијә итмәјән сары рәнкләнмәсинә әсасән гәрара кәлинмәлидир.

§ 25. NH^{+}_{4} ионларынын реаксијалары

1. Јејичи гәләвиләр NaOH, KOH аммониум дузлары мәһлулундан гыздырдыгда газ шәклиндә аммонјакы чыхарырлар:

$$NH^{+}_{4} + OH^{-} \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

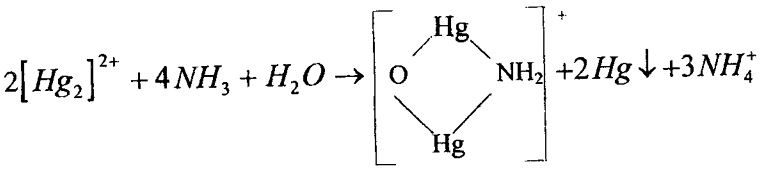
Бу реаксијаны јеринә јетирмәк үчүн саат шүшәсинә 1-2 дамчы аммониум дузу мәһлулу, 3-4 дамчы гәләви мәһлулу төкүб азачыг гыздырылыр. Ајрылан аммонјакы ијинә көрә, NH^{+}_{4} ионуну мүәјјән етмәк олар.

1) Аммониум дузу вә гәләви гарышығы мәһлуллары олан саат шүшәсинин габарыг һиссәсинә фенолфталин илә исладылмыш сүзкәч кағызы парчасы јапышдырылмыш башга бир гуру саат шүшәси илә өртүлүр. Бир нечә дәгигәдән сонра газ камерасында индигатор кағызынын гызармасы, реаксија заманы ајрылан амонјак газынын суда һәлл олмасындан NH_4OH -ын әмәлә кәлмәси илә изаһ едилир.

Аммонјакын ајрылмасыны сүр'әтләндирмәк үчүн реаксија гарышығыны су һамамынын көзүнә јерләшдириб, азачыг гыздырмаг олар.

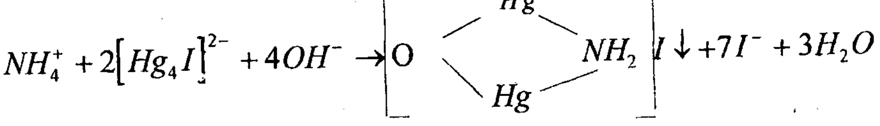
Фенолфталеинин әвәзинә лакмус кағызы ишләтмәк дә мүмкүндүр: һәмин кағыз аммонјакын тә'сириндән көјәрсә дә рәнкин дәјишмәси там ајдын олмур.

2) Фенолфталеинин кағызы әвәзинә $Hg_2(NO_3)_2$ мәһлулу илә һопдурулмуш сүзкәч кағызынын парчасыны көтүрмәк олар ки, бу да NH_3 тә'сириндән гаралыр:



2. Неслер реактиви, $K_2[Hg_4I]$+KOH иштиракында аммониум дузларынын мәһлулу илә характер гырмызы-гонур чөкүнтү әмәлә кәтирир.

Реаксијанын ион тәнлији:



Аммониум дузларынын чох аз мигдары (изи) гырмызы-гонур чөкүнтү әвәзинә сары-нарынчы рәнкләмә верир. Реаксија олдугча

həssasdыр. Ону апармаг үчүн дамчы лөвһəсинə бир дамчы аммониум дузунун дурулашмыш мəһлулу үзəринə бир-ики дамчы Неслер реактивинин мəһлулу əлавə едилир. (Аммониум дузларынын мигдарына əсасəн реактив артыгламасы көтүрүлүр. Белə ки, чөкүнтү аммониум дузларынын артығында һəлл олур).

Неслер реактивинин тəркибиндə гəлəви олдуғундан катионларын əксəриjјəти илə зəиф һəлл олан һидроксид чөкүнтүлəри верир ки, вердиjиндəн рəнклидирлəр. Бу чүр рəнкли чөкүнтүлəрин чөкмəси, NH^+_4 иштиракы илə əмəлə кəлəн рəнкли чөкүнтүнүн мүшаһидəсинə мане ола билəрлəр. Демəли, бу реаксиjа NaOH вə KOH илə олан реаксиjаjа нисбəтəн NH^+_4 үчүн даһа аз сəчиjјəвидир. Лакин Неслер реактиви илə олан реаксиjаны газ камерасында апарыб фенолфталеинин əвəзинə Неслер реактиви илə исладылмыш сүзкəч кағызынын золағыны jапышдырсаг, реаксиjа кифаjəт гəдəр һəссас кедəр. Бу заман гəлəвинин тə'сириндəн аjрылмыш NH_3 дамчы тəрəфиндəн удулараг, характер гырмызы-гонур чөкүнтүнүн əмəлə кəлмəсинə сəбəб олур.

3. Na^+-ун вə K^+ реакентлəринин тə'升ринə NH_4^+ мүнасибəти. NH^+_4-ун мүһүм вəсфи реаксиjаларыны өjрəндикдəн сонра, онун K^+ вə Na^+-ун тə'jини үчүн тəтбиг едилəн реакентлəрин тə'升ринə гаршы нə чүр мүнасибəт көстəрдиjини аjдынлашдыраг. Бу, I груп каттионлары гарышығынын анализинин систематик кедишини баша дүшмəк үчүн лазымдыр.

а) $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ вə $Na_2PbCu(NO_2)_6$-ин NH^+_4 илə əмəлə кəтирдиклəри уjғун чөкүнтүлəр, форма етибарилə K^+ -ун əмəлə кəтирдиклəри чөкүнтүлəрдəн фəрглəнмир. Буну тəчрүбəдə jохлаjын.

б) KH_2SbO_4-ин аммониум дузларынын мəһлулу илə гаршылыглы тə'сириндəн она хас олан (һидролиз нəтичəсиндə) туршу реаксиjанын нəтичəсиндə ағ аморф $HSbO_3$ чөкүнтүсү ашағыдакы тəнликлəр үзрə алына билəр:

$$NH^+_4 + H_2O \rightarrow NH_4OH + H^+$$

$$KH_2SbO_4 + H^+ \rightarrow H_3SbO_4 + K^+$$

$$H_3SbO_4 \rightarrow H_3SbO_3\downarrow + H_2O$$

4. Аммониум ионунун аjрылмасы. NH^+_4 иону Na^+ ве K^+ ионларынын тə'jининə манечилик төрəтдиjиндəн; а) Na^+ вə K^+ ионларыны тə'jин етмəдəн өнчə NH^+_4 ионунун олмасыны jохламалы, б) əкəр NH^+_4 иону варса, ону мəһлулдан тамамилə чыхартмаг лазымдыр. Аммониум ионуну мəһлулдан чыхартмаг үчүн ону учучу дузларынын гыздырылмасындан истифадə едилмəлидир.

NH^+_4 -ун чыхарылмасы лазым кәлән мәһлул, гаты нитрат вә ја һидрокен-хлорид туршусу илә туршулашдырылыр, гурујана кими чини касада (вә ја путада) бухарландырылдыгдан сонра гуру галыг чыхана кими көзәрдилир (Неслер реактиви илә јохламалы). NH_4Cl парчаланма реаксијасы ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

Тәнликдән көрүнүр ки, реаксија дөнәрдир. Јүксәк температурда NH_4Cl газшәкилли NH_3 вә HCl-а парчаланыр. Бу газлар јүксәк температур саһәсиндә јенидән бир-бири илә бирләшәрәк NH_4Cl әмәлә кәтирирләр. Бу дузун кристалы ағ түстүнү әмәлә кәтирдијиндән көзәрдилмә заманы аммониум-хлоридин ајрылмасына көстәрир.

Калиум вә натриум дузлары аммониум дузуна нисбәтән чәтин учур. Тәчрүбә көстәрир ки, 800°С-дә KCl вә NaCl-ин јарым саат көзәрдилмәси онларын көзәчарпан иткисинә сәбәб олмур. Лакин 1000° С көзәртмә бу дузларын там учмасына кәтириб чыхарыр. Онун үчүн әмәлијјат заманы узун мүддәт көзәртмәкдән чәкинмәк лазымдыр.

Галыг көзәрдилдикдән сонра, суда һәлл едилир вә алынмыш мәһлулда NH^+_4-дән башга галан катионларын һамысы олур.

Әкәр аммониум дузу һидрокен хлорид туршусундан дејил, һәр һансы учучу олмајан туршудан, мәсәлән H_3PO_4-дән әмәлә кәлмишсә, онда көзәрдилән заман јалныз аммонјак учур, туршу исә галыр. Ајдындыр ки, бу заман ағ түстү алынмајачагдыр. Чүнки NH_4NO_3 башга оксидләшдиричи туршулардан әмәлә кәлән аммониум дузларынын көзәрдилмәсиндән алынмыр, бунларын парчаланмасы башга шәкилдә кедир; мәсәлән, NH_4NO_3 үчүн реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows 2H_20 + N_2O\uparrow$$

Бир гајда олараг аммониумун һансы дузуну көтүрмүш олсаг, көзәрдилән заман о, һәмишә учачаг вә ја учучу мәһсуллар әмәлә кәтирмәклә парчаланачагдыр. Нәтичәдә исә NH^+_4-ун чыхарылмасы әлдә едиләчәкдир.

K^+ тә'јин едилдикдә, јухарыда көстәрилдији кими, мәһлула формалдеһид CH_2O әлавә етмәк аммониум ионуну һексаметилен тетраамин $(CH_2)_6N_4$ үзви молекулу шәклиндә бирләшдирмәк олар:

$$4NH^+_4 + 6CH_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_20 + 4H^+$$

Әмәлә кәлмиш һидрокен ионларынын гатылығыны ашағы салмаг шәртилә реаксија кифајәт гәдәр там кедир. Бу натриум-карбонат мәһлулунун әлавә едилмәси илә әлдә едилир. Әкәр мәһлулда башга груп

катионлары вә Mg^{2+} иштирак едирсә, онлар ујғун карбонатлы бирләшмәләр (вә ја һидроксидләр) шәклиндә чөкүр. Бу үсул K^+-у кәсри методла тә'јин етмәк үчүн истифадә едилә биләр.

§ 26. Mg^{2+} ионларын реаксијалары

Mg^{2+}-ун реаксијалары I груп катионларынын башга реаксијаларындан кифајәт гәдәр кәскин фәргләнир.

1. Јејичи гәләвиләр Mg^{2+} илә ағ аморф $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$$

Реаксија Mg^{2+} ајырмаг үчүн истифадә едилә биләр, белә ки, I груп металларынын башга һидроксид бирләшмәләри суда јахшы һәлл олур.

Магнезиум һидроксид туршуларда вә аммониум дузларында һәлл олдуғундан NH^+_4 иштиракы илә Mg^{2+} -ун ајрылмасы там ола билмәз. Бә'зән мәһлулда NH^+_4 олдугда чөкүнтү чөкмәјә дә биләр. Буну ашағыдакы тәчрүбәләр тәсдиг едир:

а) 2 дамчы магнезиум дузу мәһлулу үзәринә 2 дамчы NH_4Cl-ин дојмуш мәһлулу вә 2 дамчы 2 н аммониум һидроксид мәһлулу әлавә етдикдән сонра чөкүнтүнүн чөкмәси јохланылыр:

б) һәмин тәчрүбәни тәкрар едәрәк NH_4Cl-ин әвәзинә 2 дамчы су әлавә едилир (һәр ики тәчрүбәдә магнезиум вә аммониум һидроксидин гатылығынын еjни олмасы үчүн).

§17-дә көстәрилмишдир ки, NH_4Cl-ин иштиракы илә NH_4OH диссосиасијасы минимум ендирилир вә мәһлулда OH^--ын гатылығы ашағы дүшүр. Бунун нәтичәсиндә NH_4Cl-ин иштиракы илә $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсү чөкмүр. Аммониум дузларынын әлавә едилмәси илә $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәсинин хәбәрдарлыг олунмасы имканындан сонралар истифадә едиләчәкдир.

2. Натриум-һидрофосфат Na_2HPO_4 магнезиум дузлары илә, NH_4OH вә NH_4Cl иштиракында ағ кристаллик магнезиум вә аммониум фосфат $MgNH_4PO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Mg^{2+} + HPO^{2-}_4 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow + H_20$$

Аммониум һидроксидин тә'сириндән $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәмәси үчүн аммониум дузу әлавә едилир. Бу реаксијанын турш мәһлулда апарылмасы мәсләһәтдир. Чүнки дамчы-дамчы NH_4OH әлавә етмәклә онун туршулуғу азалдылыр. Долајысыјла $MgNH_4PO_4$ һәлл олмасы тәдричлә азалачаг вә кристаллашманын јаваш кетмәси үчүн шәраит

јараначаг ки, бу да чох көзәл кристалларын әмәлә кәлмәсинә сәбәб олачагдыр. $MgNH_4PO_4$ чөкүнтүсү минерал туршуларда асан һәлл олур:

$$MgNH_4PO_4 + 3H^+ \rightarrow Mg^{2+} + NH^+_4 + H_3PO_4$$

һәллолма һәмчинин сиркә туршусунун тә'сири илә ашағыдакы тәнлик үзрә кедир.

$$MgNH_4PO_4 + CH_3COOH \rightarrow Mg^{2+} + NH^+_4 + CH_3COO^- + HPO^{2-}_4$$

$$K_{HPO_4^{2-}} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$$

вә ја

$$MgNH_4PO_4 + 2CH_3COOH \rightarrow Mg^{2+} + NH^+_4 + 2CH_3COO^- + H_2PO^-_4$$

$$K_{H_2PO_4^-} = 6{,}2 \,.\, 10^{-8}$$

Фосфат туршусу әмәлә кәлә билмәз, чүнки бу туршу ($K = -7{,}6.10^{-3}$) сиркә туршусундан ($K = 1{,}74.10^{-5}$) гүввәтлидир, она көрә дә ионлашмамыш H_3PO_4 молекулунун әмәлә кәлмәси үчүн кифајәт гәдәр мәһлула H^+ верә билмир. Дүзкүн формалашмыш $MgNH_4PO_4$ кристалларыны алмаг үчүн лазым олаг шәраитә әмәл етмәклә реаксијаны апармаг лазымдыр.

Сынаг шүшәсинә 1-2 дамчы магнезиум дузу мәһлул, 2-3 дамчы 2 н. HCl вә 1-2 дамчы Na_2HPO_4 мәһлуллары әлавә едиб гарышдырылыр. Әлдә олунмуш гарышыға дамчы-дамчы 2 н. NH_4OH мәһлулу әлавә етмәклә, гарышыг гарышдырылыр. Әввәлчә аммониум-һидроксид туршуну нејтраллашдырараг NH_4Cl әмәлә кәтирир ки, бу да $Mg(OH)_2$-ин чөкүнтүјә кечмәмәсинин гаршысыны алмаг үчүн лазымдыр. Нејтраллашдырма гуртардыгдан сонра характер кристаллик $MgNH_4PO_4$ чөкүнтүсү алыныр. Аммонниум-һидроксидин әлавә едилмәсинин аммонјакын ији кәләнә кими вә ја фенофталеин васитәсилә зәиф гәләви реаксија алынана кими (кағызын чәһрајы рәнкә бојанмасы pH=9 ујғун кәлир) давам етдирилир. Гүввәтли гәләви реаксијанын алынмасындан чәкинмәк лазымдыр. Чүнки pH>10-da $MgNH_4PO_4$ әвәзинә характер олмајан $Mg_3(PO_4)_2$ чөкүнтүсү чөкүр. Дурулашмыш мәһлулларда чөкүнтү ани олараг чөкмүр. Сынаг шүшәсинин диварынын шүшә чубуг васитәсилә сүртүлмәси, онун әмәлә кәлмәсини сүр'әтләндирир. Чөкүнтү алынмадыгда сынаг шүшәсиндә олан гарышығы бир мүддәт сахладыгдан сонра Mg^{2+} олмамасы һагда нәтичә чыхармаг олар.

3. Һәлл олан карбонатлар CO^{2-}_3 иону Mg^{2+} илә ағ аморф магнезиум әсаси карбонат $(MgOH)_2CO_3$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир ки, бу да Na_2CO_3, K_2CO_3 вә $(NH_4)_2CO_3$-дән фәргли олараг, суда зәиф һәлл олур:

$$2Mg^{2+} + 2CO^{2-}_3 + H_20 \rightarrow (MgOH)_2\,CO_3 \downarrow\ + CO_2\uparrow$$

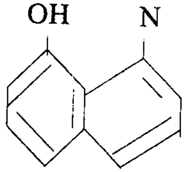
Чөкүнтү туршуларда вә аммониум дузларында һәлл олур. Буна көрә дә әкәр Na_2CO_3 әвәзинә реакент мәгсәдилә $(NH_4)_2CO_3$ көтүрүлмүш олса, онда Mg^{2+}-ун чөкмәси ашағыдакы реаксија кетдијиндән там олмајачагдыр:

$$(MgOH)_2CO_3 \downarrow + 2NH_4^+ + H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + 4NH_4OH + CO_2\uparrow$$

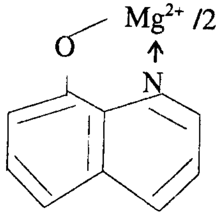
Әкәр анализ олунан мәһлулда аммониум дузларынын гатылығы артырылмыш оларса, онда $(MgOH)_2CO_3$ һеч чөкмәјә дә биләр.

NH_4Cl-ин иштиракы илә Mg^{2+}-ун $(NH_4)CO_3$-үн тәсиринә олан мүнасибәти I груп катионларына дахил олмасына әсас верир, анализин систематик кедишиндә о, биринчи група бирликдә галыр.

4. Оксихинолин C_6H_7ON магнезиум дузларынын аммониумһидроксидли мәһлулу илә зәиф һәлл олан дахили комплекс бирләшмәдән ибарәт јашылымтыл-сары кристаллик магнезиум оксихинолинат $Mg(C_9H_6ON)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Оксихинолинин структур формулу:



Mg^{2+} илә онун бирләшмәсинин структур формулу беләдир:



Реаксијаны апармаг үчүн магнезиум дузларынын мәһлулунун бир дамчысынын үзәринә NH_4Cl вә NH_4OH мәһлулларынын һәр бириндән бир дамчы әлавә едәрәк, реакентин 5%-ли спиртдә вә ја аммониум

һидроксиддәки мәһлулунун бир дамчысы илә тә'сир едирләр. Na^+, K^+, NH^+_4, һәмчинин Ba^{2+}, Sr^{2+} вә Sa^{2+} ионлары реаксијаја мане олмурлар.

Оксихинолинин өзүнүн чөкүнтүјә кечмәмәси үчүн реаксијаны гыздырмагла јеринә јетирирләр. Бу оксихинолинин спиртли мәһлулунун магнезиум дузунун сулу мәһлулу үзәринә әлавә етдикдә баш верир.

5. Үзви бојалар. Магнезиум һидроксид бә'зи үзви бојалары адсорбсија етмәк габилијјәтинә маликдир, чүнки онларын адсорбсија олунмуш вәзијјәтдәки рәнкләри мәһлулдакына нисбәтән башга рәнкдәдир. Бу һал Mg^{2+} тә'јининдә истифадә олуна биләр. Реакент кими мәсәлән, нитробензолазорезорсин тәтбиг едәрсә гәләви мүһитдә гырмызы вә ја гырмызы-бәнөвшәји рәнкә малик олур; магнезиум һидроксид илә адсорбсија олундугда исә ону тутгун-көј рәнкә бојајыр. Реаксијаны апармаг үчүн бир дамчы магнезиум дузу мәһлулу үзәринә 1-2 дамчы реакентин гәләви мәһлулу әлавә едилир. Mg^{2+} мигдарындан асылы олараг ја көј рәнкли чөкүнтү әмәлә кәлир, ја да мәһлулун гырмызы-бәнөвшәји рәнкини көј рәнкә чеврилир. Мәһлулун сары рәнк алмасы, анализ олунан мәһлулун чох туршреаксијаја малик олдуғуну көстәрир. Белә һалда онун үзәринә бир нечә дамчы гәләви мәһлулу әлавә етмәк лазымдыр. Ba^{2+}, Sr^{2+} вә Ca^{2+}, еләчә дә Al^{2+} вә Mn^{2+} ионлары реаксијаја манечилик төрәтмирләр. Әкәр аммониум дузларынын чох мигдары иштирак едәрсә, онлары чыхартмаг лазымдыр. Реаксија 0,5 мкг Mg^{2+} тә'јин етмәк имканыны верир.

n- нитробензолазорезорсин никел, кобалт вә кадмиумун-һидроксид бирләшмәләри илә бојанма верир.

Бу реакентин әвәзинә хинализариндән истифадә етдикдә магнезиумун аз мигдары илә гәләви мүһитдә мави рәнкләнмә верир, лакин онун мигдары чох олдугда әмәлә кәлән магнезиум һидроксид илә адсорбсија олунараг, јасәмән рәнкиндә чөкүнтү алыныр.

6. Дамчы реаксијасы она әсасланмышдыр ки, магнезиум-һидроксид аз да олса суда һәлл олараг pH=10 јарадыр, бу заман фенолфталеинин рәнки ал-гырмызы олур.

Реаксијаны апармаг үчүн фенолфталеин кағызынын золағы үзәринә анализ олунан мәһлулдан вә 2 н. аммониум-һидроксид мәһлулунун һәр бириндән бир дамчы гојулур. Кағыз гырмызы рәнкә бојаныр, бу да NH_4OH-ин артығынын иштирак етмәсиндән, еләчә дә магнезиум-һидроксидин әмәлә кәлмәсиндән асылыдыр:

$$Mg^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NH^+_4$$

Сонра, кағызы алов үзәриндә тутараг, еһтијатла гурудурлар. Бу заман аммонјак вә су учур: гырмызы рәнк итир. Әкәр јенидән кағызы су илә ислатсаг, онда Mg^{2+} иштирак етдикдә $Mg(OH)_2$-ин нисбәтән һәлл

олмасы нәтичәсиндә о, јенидән гызарачагдыр: Mg^{2+} иштирак етмәдикдә кағыз рәнксиз галачагдыр. **кечи**

Нәзәрдән рдијимиз реаксија Mg^{2+} -ин K^+, Na^+, Ba^{2+}, Sr^{2+} вә Ca^{2+} иштиракы илә тә'јин олунмасына имкан верир. III, IV вә V груп катионлары ирәличәдән мәһлулдан чыхарылмалыдыр. NH^+_4 ионунун иштирак етмәси $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсүнүн алынмасына мане олдуғундан, мәһлулда олмамалыдыр.

7. Микрокристаллоскопик реаксија. Mg^{2+}-ун микрокристаллоскопик үсулла тә'јини реаксијасы $MgNHPO_4$-ын әмәлә кәлмәсиндән истифадә олунур. Даһа гаты мәһлулларда сүр'әтли кристаллашма заманы вә ја чох мигдар аммониум дузлары олан мәһлулларда, онларын ајрылмасы улдузвари вә дендритләр, даһа доғрусу, ағач будағына бәнзәр формада кристаллашырлар.

Тәркибиндә NH_4Cl олан, магнезиум дузунун аммониум-һидроксидли мәһлулундан бир дамчы әшја шүшәсиндә јерләшдирилир. Сонра дамчы үзәриндә $Na_2HPO_4.12H_2O$ кристалы гојулур вә әмәлә кәлән кристаллара микроскоп алтында мүшаһидә апарылыр. Дурулашма сәрһәдди 1:83000-дир. Калиум, натриум вә аммониум дузлары реаксијаја мане олмурлар.

8. Mg^{2+}-ун K^+ вә Na^+ реакентләринә олан мүнасибәти, Mg^{2+} ионунун мүһүм реаксијалары илә таныш олдугдан сонра, K^+ вә Na^+ тә'јини үчүн тәтбиг едилән реакентләрә гаршы, онун өзүнү вә чүр апармасыны нәзәрдән кечирәк.

1) $NaHC_4H_4O_6$ вә $Na_3[Co(NO_2)_6]$ илә Mg^{2+} чөкүнтү вермир. Демәли, K^+ тә'јининдә Mg^{2+} мане олмур.

2) KH_2SbO_4 Mg^{2+} илә ағ кристаллик $Mg(H_2SbO_4)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир ки, бу да форма е'тибарилә NaH_2SbO_4-дән фәргләнмир. Онун үчүн Na^+-ун KH_2SbO_4 реаксијасы илә тә'јини үчүн Mg^{2+}-ун ирәличәдән ајырмаг лазымдыр. Бунун әвәзинә Na^+-ун микрокристаллоскопик реаксијасындан истифадә етмәк әлверишлидир, чүнки Mg^{2+} мане олмур.

§ 27. I груп катионлары гарышығынын анализи

Чәдвәл 8-дә I груп катионларына мүһүм реакентләрин тә'сиринин мүгајисәси верилмишдир. Галын һәрфләрлә даһа характер реаксијалар вә ја онларын тә'јин едилмәсиндә вә ја ајрылмасында истифадә олунан катионларын хассәләри көстәрилир. Тире чөкүнтүнүн (вә ја рәнкләнмәнин) олмадығыны билдирир.

Чәдвәл 8 һәм дә I груп катионларынын реаксијаларыны өјрәнәркән алдығымыз нәтичәләри әјани олараг нәзәрә чарпдырыр: а)NH^+_4 иону, K^+ вә Na^+-ун тә'јининә мане олур (KH_2SbO_4 реаксијасы илә); б)NH^+_4 вә Mg^{2+}-ун

тә'јин олунмасына I групун башга катионлары мане олурлар; в)Na^+ вә Mg^{2+} иштиракы илә K^+-ун тә'јин етмәк мүмкүндүр; г)NH^+_4-ун мәһлулдан чыхарылмасы бухарлашдырмагла вә сонра көзәртмәклә, Mg^{2+} исә гәләвиләрин тә'сириндән $Mg(OH)_2$ шәклиндә чөкдүрмәклә әлдә едилир.

I груп катионлары гарышығынын анализинин кедиши мүфәссәл алараг ашағыда верилмишдир.

Анализләри јеринә јетирмәјә башларкән онун мәгсәдләри јалныз анализ олунан маддәдә иштирак едән елементләрин (ионлар) тә'јининдән ибарәт олмајыб, һәм дә онлардан һансынын маддәнин башлыча тәркиб һиссәсини тәшкил етдији вә һансынын исә гарышыг һалда иштирак етдији суалы да һәлл етмәји јадда сахламаг лазымдыр.

Реаксија јаш үсулла апарылдыгда, алынмыш чөкүнтүнүн мигдарына, ионларын вә бирләшмәләрин әмәлә кәтирдикләри рәнкин интенсивлијинә әсасән бу барәдә асан мулаһизә јүрүтмәк олар.

Аловун рәнкләнмәси реаксијасы белә нәтичәләри чыхармаға имкан вермир, лакин онлары әлдә етмәк маддәләрин мигдари анализи үчүн даһа әлверишли методларын сечилмәсиндә чох мүһүмдүр.

Чәдвәл 8

I груп катионларынын реаксијалары

Реакентләр	Катионлар			
	K^+	Na^+	NH^+_4	Mg^{2+}
1	2	3	4	5
$NaHC_4H_4O_4$	Ағ кристаллик чөкүнтү **$KHC_4H_4O_4$**	—	Ағ кристаллик чөкүнтү $NH_4HC_4H_4O_4$	—
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	Сары кристаллик чөкүнтү $K_2Na[Co(NO_2)_6]$	—	Сары кристаллик чөкүнтү $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	—
KH_2SbO_4	—	Ағ кристаллик чөкүнтү **NaH_2SbO_4**	Ағ аморф чөкүнтү $HSbO_3$	Ағ кристаллик чөкүнтү $Mg(H_2SbO_4)_2$
$Zn(CH_3COO)_2$				
1	2	3	4	5
$UO_2(CH_3COO)_2$+CH_3COOH	—	**Сары кристаллик чөкүнтү синк-натриум**	—	—

		уранил-ацетат		
КОН, NaOH	—	—	**NH_3** ајрылыр	Ағ аморф чөкүнтү
Неслер реактиви $K_2[HgI_4]+KOH$	—	—	Гырмызы гонур чөкүнтү **$[Hg_2ONH_2]I$**	Ағ аморф чөкүнтү **$Mg(OH)_2$**
$Na_2HPO_4+NH_4OH++NH_4Cl$	—	—	—	Ағ кристаллик чөкүнтү **$MgNH_4PO_4$**
Оксихинолин	—	—	—	Јашылымтыл-сары чөкүнтү **$Mg(C_6H_6ON)_2$**
n - нитробензол азорезорсин вә ја хиналазирин	—	—	—	Көј чөкүнтү вә ја рәнкләнмә
$(NH_4)_2CO_3+NH_4OH+NH_4Cl$				
Дузларын көзәртмәјә мүнасибәти	аз учучу	аз учучу	**учучу**	аз учучу
Аловун бојанмасы	**бәнөвшәји**	**сары**	—	—

I груп катионларынын анализиндә Na^+ вә K^+ кәсри анализ методу илә тә'јин олунмасы (аловун рәнкләнмәси реаксијасы) илә кифајәтләнмәк олмаз. Na^+ вә K^+ катионларыны мүтләг јаш үсул реаксијалары васитәсилә тә'јин етмәк лазымдыр.

Ајры-ајрылыгда ионлары тә'јин етмәздән әввәл, тәхмини олараг анализ олунан мәһлулун pH-нын гијмәтини тә'јин етмәк лазымдыр, чүнки реаксијанын апарылма мүһитини јаратмаг аналитик реаксијалары јеринә јетирмәк шәраитинин ән мүһүм шәртләриндән биридир. Бундан әлавә, белә тә'јинат анализ олунан мәһлулун тәркиби һаггында бә'зи тәсәввүрләр верир. Мәсәлән, зәиф турш реаксија, мәһлулда NH^+_4 вә Mg^{2+} олмасы имканыны көстәрир. Гүввәтли турш реаксијада (pH=2) мәһлулда турш дузлар, Na_2HPO_4 вә ја сәрбәст туршулар, гәләви реаксијада гәләвиләрин зәиф турш дузлары (K_2CO_3 вә ја Na_2CO_3) иштирак едир. Мәһлулун pH-нын тә'јини ујғун нәтичәләр илә бир јердә анализин јеринә

јетирилмәси һесабатына дахил олунмалы, бу һагда ишин рәһбәринә мә'лумат верилмәлидир.

1. Мәһлулун рН-нын индикаторлар јығымы вә ја универсал индикатор васитәсилә тә'јини.

2. NH^+_4-ун мүәјјән едилмәси. Анализи NH^+_4-ун мүәјјән едилмәсиндән башламаг лазымдыр ки, онун мәһлулда иштирак етмәси K^+ вә Na^+-ун тәјининә мане олур; K^+ вә Na^+ NH^+_4 -ун тә'јининә мане олмур, белә ки, анализ шәраитиндә гәләви илә гыздырдыгда аммонјак јалныз аммониум дузларындан әмәлә кәлә биләр.

NH^+_4-у мүәјјән етмәк үчүн 1-2 дамчы анализ олунан мәһлул газ камерасында 2-4 дамчы 2 н. NaOH мәһлулу илә исладылмыш фенолфталеин (вә ја гырмызы лакмус) кағызы илә ишләнилир вә су һамамында гыздырылыр. Фенолфлалеин кағызынын (вә ја лакмусун көјәрмәси) гызармасы аммониумун олдуғуну көстәрир. Бу јохлама илә јанашы һәмчинин бир дамчы мәһлула 2-3 дамчы Неслер реактиви илә тә'сир етмәк олар. Гырмызы-гонур чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси NH^+_4 -ун олдуғуну тәсдиг един.

3. Mg^{2+} -ун мүәјјән едилмәси, кәсри методла јеринә јетириләбиләр, белә ки, I групун башга катионлары Mg^{2+}-ун тә'јининә мане олурлар. Бунун үчүн сынаг шүшәсинә турш реаксија алынан кими 2-3 дамчы 2 н. HCl мәһлулундан, 1-2 дамчы Na_2HPO_4 мәһлулу вә дамчы-дамчы NH_4OH мәһлулу төкүлүр. NH_4OH-ин әлавә едилмәси гарышдырмагла гәләви реаксија алынана кими вә ја аммонјак ији кәләнә кими давам етдирилир. Әкәр чөкүнтү ани олараг алынмырса, мәһлул мүәјјән вахта кими сахланылыр. $MgNH_4PO_4$ -ин ағ кристаллик чөкүнтүсү Mg^{2+}-ун олдуғуну көстәрир. Бу реаксијанын әвәзинә мәһлулун бир дамчысында Mg^{2+} үчүн дамчы вә ја микрокристаллоскопик реаксијаны хинализарин вә ортооксихинолинлә апармагла тә'јин етмәк олар.

4. Аммониумун чыхарылмасы. Әкәр NH^+_4 иштирак едирсә, K^+-у тә'јин етмәздән әввәл ону чыхартмаг лазымдыр. Бунун үчүн анализ олунан мәһлулдан 12-15 дамчы микропутада вә ја кичик чини касада јерләшдириб, гаты HNO_3 вә ја HCl илә туршулашдыраргг гурујана кими бухарлашдырылыр вә сонра аммониум дузлары там чыхана кими көзәрдилир. Буна инанмаг үчүн, путадан (вә ја касадан) гуру галыгдан бир гәдәр конусшәкилли сынаг шүшәсинин ичәрисинә гојуб 2-3 дамчы дистиллә су илә һәлл едиб вә 2-3 дамчы Неслер реактиви әлавә едилир. Нарынчы-гонур чөкүнтү вә ја сары рәнкләнмәнин алынмасы, NH^+_4-ун там чыхарылмадығыны көстәрир. Онда гуру галыг путада (вә ја касада) јенидән гаты HNO_3 вә HCl илә ишләнилир, бухарлашдырылыр вә көзәрдилир. Бу әмәлијјаты NH^+_4-ун јохланылмасы мәнфи нәтичә верәнә кими бир нечә дәфә тәкрар едирләр. NH^+_4-ун там чыхарылмасы әлдә едилдикдән сонра, мәһлул конусшәкилли сынаг шүшәсинә кечирилир.

Әкәр мәһлул MgOHCl-ин әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә буланыг вә ја чөкүнтүлү оларса, сентрифуга етмәклә ајрылыр вә ишләдилир. Сентрифугат ашағыдакы кими тәдгиг едилир.

I груп катионларынын анализиндә аммониумун чыхарылмасыны $(CH_2)_6N_4$ шәклиндә чеврилмәси јолу илә дә әлдә етмәклә K^+ ионун характер реаксијаларындан бири васитәсилә (бах: §25) тә'јин едилир; NH^+_4 иону мәһлулун ајрыча нүмунәсиндә микрокристаллоскопик реаксија васитәсилә тә'јин едилә билир.

5. K^+-ун мүәјјән едилмәси. NH^+_4-у парчаладыгдан сонра гуру галығы һәлл етдикдә анализ олунан мәһлулун pH-ы дәјишә биләр, буна көрә дә ону јохламаг лазымдыр. 1-2 дамчы анализ олунан мәһлулун үзәринә 2-3 дамчы $Na_3[Co(NO_2)_6]$ вә (реаксија турш оларса) 1-2 дамчы CH_3COONa әлавә едилир. Әкәр чөкүнтү алынмазса, бир мүддәт сахланылыр. Сары $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ чөкүнтүсү K^+-ун олдуғуну көстәрир.

Һәмчинин дамчы мәһлулу әшја шүшәси үзәриндә бухарландырыб сојутдугдан сонра гуру галығын үзәринә $Na_2PbCu(NO_2)_6$ мәһлулу төкдүкдән сонра микроскоп алтында мүшаһидә апармаг олар. Гара кубшәкилли $K_2PbCu(NO_2)_6$ кристалларынын әмәлә кәлмәси K^+-ун олдуғуну тәсдиг едир.

6. Na^+-ун мүәјјән едилмәсини ашағыдакы үсулларла апарырлар. 1) Әшја шүшәси үзәриндә бир дамчы анализ олунан мәһлул гурујана кими бухарландырылыр вә там сојудугдан сонра гуру галыг ураниласетат $UO_2(CH_3COO)_2$ мәһлулу илә ишләнилир. Микроскоп алтында тетраедр вә октаедрләрдән ибарәт $CH_3COONa.UO_2(CH_3COO)_2$ характер кристалларын әмәлә кәлмәси Na^+-ун олдуғуну көстәрир. Бу реаксијаны апармаг үчүн һәмчинин синк вә ја никел ураниласетатдан да истифадә етмәк олар. Бу реаксијаны апараркән K^+ ионунун јүксәк гатылығында $CH_3COOK.UO_2 \cdot \cdot (CH_3COO)_2$ кристаллик чөкүнтү вермәсини јадда сахламаг лазымдыр. Микроскоп алтында чөкүнтү ијнәшәкилли олуб, ујғун натриум дузларынын чөкүнтүсүндән асан фәргләнир. Реаксија чох мигдар K^+-ун иштиракы илә синкураниласетатла апарыларса, мәһлулу габагчадан 2-3 дәфә су илә дурулашдырмагла бир дамчы көтүрүб реаксијаны апармаг лазымдыр. Шүбһәли һалда чөкүнтү илә маједән бир дамчы көтүрүб микроскоп алтында бахмаг мәсләһәт көрүлүр.

2) Лабораторијада јухарыда көстәрилән реакентләр олмадыгда Na^+-у, KH_2SbO_4 реаксијасы илә нејтрал мүһити (pH7) көзләмәклә, сынаг шүшәсинин диварыны шүшә чубугла сүртмәклә вә мәһлулу сојутмагла тә'јин етмәк олар. Ағ кристаллик NaH_2SbO_4 чөкүнтүсү Na^+-ун варлығыны сүбут едир.

Лакин билмәлијик ки, Mg^{2+} иштирак етдикдә бу реаксија тәтбиг едилә билмәз, чүнки Mg^{2+}, NaH_2SbO_4-лә охшар $Mg(H_2SbO_4)_2$ чөкүнтүсү

əмәлә кәтирир. Әкәр 2-чи маддәјә əсасəн јохлама заманы Mg^{2+} тә'јин едилмишсә, о, тамамилә мәһлулдан чыхарылмалыдыр.

Бунун үчүн NH^+_4 чыхарылмыш мәһлула артыгламасы илә KOH (гүввәтли гәләви реаксија алынан кими) әлавә едилир вә бир нечә дәгигә гыздырылыр. Чөкмүш $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсү сентрифуга едилир вә тулланыр.

Na^+ вә KOH -ын артығындан ибарәт олан сентрифугаты һәр шејдән әввәл нејтраллашдырмаг вә гатылашдырмаг лазымдыр. Бунун үчүн сентрифугаты 2 н. HCl илә туршулашдырыб путада гурујана кими бухарландыраpaг HCl-ин артығыны чыхартмаг үчүн јүнкүл көзәрдирләр. Сонра путанын ичәрисиндәкини 3 дамчы суда (чох олмаз) һәлл едәрәк шәффаф мәһлулу сынаг шүшәсинә кечирдиб pH-ны јохлајыб, Na^+-у KH_2SbO_4 реаксијасы илә тә'јин едирләр.

7. **K^+ вә Na^+-ун тәхмини јохлама реаксијалары** K^+ вә Na^+-ун олмасы һагда алынмыш нәтичәләрин аловун рәнкләнмәси реаксијалары илә әввәлчәдән ади көзлә (Na^+ тә'јини) вә сонра индиго мәһлулу вә ја көј шүшә илә бахмагла (K^+ тә'јини) тәсдиг едилмәси фајдалыдыр.

Әкәр NH^+_4 тә'јин едилмәјибсә, Mg^{2+} варлығы дамчы реаксијасы илә (§26, б.6) тәсдиг едилә биләр.

8. **Кәсри методла K^+ вә Na^+-ун мүәјјән едилмәси.** Анализ олунан мәһлул II-V груп катионларындан ибарәтдирсә, мә'лум олдуғу кими, онлары мәһлулдан ардычыл олараг чөкдүрүрләр. Ајрылмадан сонра галмыш мәһлулда I груп катионларыны тә'јин едирләр. Ајрылма реаксијалары һәмишә гоша чөкмә вә башга сәбәбләр нәтичәсиндә итки илә мүшаһидә олунур (§42). Буна көрә дә I груп катионлары тә'јин олунан вахт ионларын гатылыглары чох ашағы олур. Чүнки K^+ вә Na^+-ун тә'јин реаксијалары нисбәтән аз һәссас олдуғундан бу ионлар анализин систематик кедишиндә бә'зән итә билирләр. Сәһвә јол вермәмәк үчүн, K^+ вә Na^+ -у анализин систематик кедишиндә тапмаздан әввәл, онларын кәсри метод васитәсилә мүәјјән едилмәсинә чалышмаг лазымдыр.

Биринчи үсул. 1)K^+-ун кәсри тә'јини. Әкәр анализ олунан мәһлулда NH^+_4 иштирак едирсә, онун 2-3 дамчысынын үзәринә бәрабәр һәчм 40%-ли формалдеһид мәһлулу вә 1 дамчы фенолфталемин әлавә едилир. Сонра pH=10-а ујғун кәлән сабит гырмызы рәнк алынан кими дамчы-дамчы Na_2CO_3 мәһлулу әлавә едилир. Әкәр бу заман карбонатлар вә һидроксил чөкүнтүләри әмәлә кәләрсә, мәһлулу 1-2 дәгигә гыздырыб, чөкүнтү сентрифуга едилмәклә ајрылыр вә тулланылыр. Сентрифугат гырмызы рәнк итәнә кими 2 н. CH_3COOH мәһлулу илә туршулашдыраpaг $Na_3[Co(NO_2)_6]$ реаксијасы илә K^+ тә'јин едилир.

Бу реаксијаны јеринә јетирәркән мәһлулу гыздырмаг лазымдыр. Әкәр NH^+_4 там чыхарылмамышса вә $(NH_4)_2$ $Na[Co(NO_2)_6]$ чөкүнтүсү

әмәлә кәлмишсә, гыздырдыгда о, парчаландығы һалда, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ чөкүнтүсү дәјишилмәмиш галачаг.

2) Na^+ мүәјјән едилмәси. Анализ олунан мәһлулун башга һиссәсинин үзәринә калиум карбонат мәһлулу әлавә едилир, карбонат вә һидроксид чөкүнтүләринин там чөкмәсинә инандыгдан сонра гыздырылыр, сонра сентрифуга етмәклә чөкүнтү ајрылыр вә тулланыр. Сентрифуга 2 н. сиркә туршусу мәһлулу илә јүнкүл туршулашдырылыр (pH=4-5). Бундан сонра Na^+ микрокристаллоскопик реаксија васитәсилә мүәјјән едилир. Нәзәрдән кечирдијимиз методда тә'јин едилән ионларын гарышығы олмајан кимјәви тәмиз Na_2CO_3 вә K_2CO_3 тәтбиг етмәк лазымдыр.

Икинчи үсул. Анализин башга үсулунда аммониум дузларынын парчаланмасы ағардычы әһәнкин тә'ситинә әсасланмышдыр:

$$2NH_4Cl + 3Ca\begin{matrix}\diagup OCl \\ \\ \diagdown Cl\end{matrix} + Ca(OH)_2 \rightarrow 4CaCl_2 + 2H_2O + N_2\uparrow$$

Ағардычы әһәнкдә ClO-Ca-Cl илә јанашы $Ca(OH)_2$ олур, о, әксәр катионлары ја һидроксид, ја да әсаси дузлар шәклиндә чөкдүрүр.

Мәһлулда галмыш Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, ионларынын иштиракындан K^+ ионуну $Na_3[Co(NO_2)_6]$, Na^+ ионуну исә синкураниласетатын тә'сири илә тә'јин едирләр. 15-20 дамчы анализ олунан мәһлула 1 г-а јахын ағардычы әһәнк вә 3 мл су әлавә едилир (N_2 газынын габарчыглары гуртарана кими) сынаг шүшәсинин ичәриси шүшә чубуг васитәсилә јахшы гарышдырылыр. Аммониум дузларынын тамам чыхдығына инанмаг үчүн мәһлула әлавә олараг аз мигдар ағардычы әһәнк (газ габарчыглары чыхмамалыдыр) әлавә едилир, сонра чөкүнтү мәһлулдан ајрылыр вә тулланыр. Мәһлул сиркә туршусу илә туршулашдырылыр вә бу заман әмәлә кәлән хлорун чыхмасы үчүн гајнадылыр (соручу шкафда). Бундан сонра мәһлулун ајры-ајры һиссәләриндә K^+-u $Na_3[Co(NO_2)_6]$ реаксијасы илә вә ја Na^+-у микрокристаллоскопик реаксија илә тә'јин едирләр.

IV ФӘСИЛ

ИКИНЧИ ГРУП КАТИОНЛАРЫ

§ 28. Һетерокен системләрдә таразлыг. Һәллолма һасили

III фәсилдә електролит мәһлулларында һомокен, даһа доғрусу ејничинсли системләр үчүн ион таразлығынын мисаллары нәзәрдән кечирилмишди. Анализдә даһа мүрәккәб олан һетерокен (ејничинсли олмајан) системләрдән дә истифадә едилир. Мәсәлән, ујғун маддәләрин чөкүнтүләри илә тәмасда олан дојмуш мәһлуллардан ибарәт систем, ики гарышмајан маје вә онда таразлыг һалында олан газ вә с.

Ајрылма сәтһи илә фәргләнән һетерокен системин ајры-ајры һиссәси онун фазасы адланыр. Белә ки, чөкүнтү вә дојмуш мәһлул һетерокен системин мүхтәлиф фазасыны тәшкил едир.

Еһтимал ки, анализин кедишиндә апарылан чөкдүрмә реаксијалары охшар һетерокен системин типләри илә растлашдығындан, онларын өјрәнилмәси чох вачибдир.

Белә тәсәввүр едәк ки, һәр һансы бир зәиф һәлл олан дуз, мәсәлән, AgCl, су илә тәмасдадыр. Бу дузун кристалларыны тәшкил едән Ag^+ вә Cl^- ионлары јахында јерләшмиш су диполлары тәрәфиндән чәзболунма һисс едәрәк кристал сәтһиндән тәдричлә ајрыларағ һидратлашмыш ионлар шәклинә кечирләр. Лакин бу һәллолма просеси илә јанашы буна әкс олан просес - мәһлулдан AgCl-ин чөкмәси просеси кедәчәкдир. Әмәлә кәлән һидратлашмыш Ag^+ вә Cl^- ионлары өзләринин һәрәкәти заманы AgCl кристаллары илә көрүшәрәк вә кристал гәфәсинин әкс јүклү ионлары тәрәфиндән чәзб олмаға мә'руз галараг, бә'зи һалларда деһидратлашараг јенидән кристал сәтһинә чөкүрләр. Нәзәрдән кечирдијимиз бир-биринә әкс просесләрин кедиши һәмишә олдуғу кими динамики таразлыг вәзијјәтинә кәтириб чыхардығындан ваһид заманда бәрк фазанын ваһид сәтһиндән мәһлула нә гәдәр Ag^+ вә Cl^- ионлары дахил олурса, мәһлулдан да бир о гәдәр чөкүрләр. Бу таразлыг алындыгдан сонра, мәһлулда Ag^+ вә Cl^--нун топланмасы нә гәдәр чох оларса, бәрк фаза да она бәрабәр мигдарда азалараг гуртардығы үчүн дојмуш мәһлул алыныр. Демәли, ујғун бәрк фазасы илә динамики таразлыгда олан мәһлула дојмуш мәһлул дејилир.

Бу таразлығы идарә едән үмуми гануну чыхартмаг үчүн Ag^+ вә Cl^--ун мәһлула кечмә просесинин (V_1) вә әксинә онларын AgCl кристалы сәтһиндә чөкмә просесинин (V_2) сүр'әтләрини ифадә едәк.

V_1 сүр'әти, даһа доғрусу ваһид сәтһинә топланмыш Ag^+ вә Cl^- ионларынын мәһлула кечән сајы, сәтһдә олан Ag^+ вә Cl^- ионларынын сајына мүтәнасиб гәбул етмәк олар ки, бу сајдакы ионлар мүәјјән вахт әрзиндә дәјишилмәмиш галырлар.

Демəли, сабит температурда həллолма сүр'əтини сабит кəмијјəт кими гəбул етмəк олар:

$$V_1=K_1$$

AgCl кристалларынын сəтhи үзəриндə чөкəн Ag^+ вə Cl^- ионлары просесинин сүр'əти V_2, ваhид заман əрзиндə ваhид сəтhдə Ag^+ вə Cl^- ионларынын тоггушмасынын сајындан асылыдыр. Əкəр мəhлулда ионларын həрəкəт сүр'əтини азалдан ионларарасы гүввə олмаса иди, сүр'əт мəhлулда олан Ag^+ вə Cl^- ионларынын гатылығына мүтəнасиб оларды. Бу гүввəнин тə'сирини нəзəрə алсаг, еhтимал ки, ионларын гатылығыны активлик илə əвəз етмəк лазым кəлəчəкдир, демəли,

$$V_2 = K_2 a_{Ag} + a_{Cl^-}$$

Бурада K_2-мүтəнасиблик əмсалыдыр, даhа доғрусу дəјишмəјəн температурда сабит кəмијјəтдир. Таразлыг заманы, $V_2=V_1$ даhа доғрусу

$$K_2 a_{Ag} + a_{cl^-} = K_1$$

$$a_{Ag^+} a_{Cl^-} = \frac{K_1}{K_2} = hh_{a_1 AgCl}$$

Белəликлə, чəтин həлл олан електролитлəрин ионларынын активлијинин hасили онун дојмуш мəhлулунда дəјишмəјəн тeператуpда сабит кəмијјəтдир. Белə ки, бу сабит маддəлəрин həллолма габилијјəтини характеризə етдијиндəн, ону *həллолма hасили* адландырыб hh_a илə ишарə едирлəр.

Ионларын активлик əмсалынын гијмəти, həллолма hасилинин ифадəсиндə, диссосиасија просесиндə иштирак едəн ионларын сајы бəрабəр дəрəчəдə hасилə галдырылыр, мəсəлəн:

$$hh_{a,Ca_3(PO_4)_2} = a^3_{Ca^{2+}} + a^2_{(PO_4)^{3-}}$$

Чидди десəк, Ag^+ вə Cl^- ионлары мигдарынын ваhид бəрк фаза сəтhиндə сабит галмасы тəсəввүрү, hеч дə дүз дејил. Чүнки кристаллар чөкдүрмə просесиндə, мəhлулда артыгламасы илə олан ејниадлы ионлардан (Ag^+ вə ја Cl^-) həмишə адсорбсија едирлəр. Мадам ки, адсорбсија олунмуш ионларын мигдары онларын мəhлулда олан гатылығындан асылыдыр, онда гатылығын

дәјишмәси илә бәрк фазанын ваһид сәтһиндә олан Ag^+ вә Cl^- ионларынын сајы мүәјјән гәдәр дәјишиләчәкдир. Бу дәјишиклијин сонунчу нәтичәјә тә'сир етмәдијини сүбут етмәк чәтин дејилдир.

Даһа мүфәссәл олараг һәр бир ион үчүн ајрылыгда таразлығын шәртини нәзәрдән кечирәк.

1. Ag^+ ионларынын мәһлула кечмә сүр'әти (V_1) бу ионларын ваһид бәрк фаза сәтһиндә (n_1) мигдарына мүтәнасибдир, даһа доғрусу

$$V_1 = K_1 n_1$$

Ag^+ ионларынын чөкмә сүр'әти мүтәнасибдир:

а) ваһид заман әрзиндә бәрк фазанын ваһид сәтһиндә топлушмуш Ag^+ ионларынын сајы a_{Ag^+};

б) Cl^- ионларынын (Ag^+ ионларынын чәзб едән) ваһид сәтһдә (n_2) сајы.

$$V_2 = K_2 n_2 a_{Ag^+}$$

Таразлыг һалында $V_1 = V_2$

$$K_1 n_1 = K_2 n_2 a_{Ag^+} \quad (2)$$

2. Ејни олараг Cl^- ионлары үчүн онларын мәһлула дахил олма сүр'әти

$$(V_3): V_3 = K_3 n_2$$

Бәрк фаза сәтһиндә онларын чөкмә сүр'әти (V_4):

$$V_4 = K_4 n_1 a_{Cl^+}$$

Таразлыгда: $V_3 = V_4$

$$V_3 n_2 = K_4 n_1 a_{Cl^+} \quad \mathbf{(3)}$$

Ајры-ајры ионлар үчүн алынмыш (2) вә (3) ифадәләриндән бүтүн системләрдә таразлығын үмуми бәрабәрлијини чыхартмаг үчүн, онлары ајры-ајрылыгда бир-биринә вураг:

$$K_1n_1K_3n_2=K_2n_2\, a_{Ag^+}\, K_4n_1\, a_{Cl^+}$$

Бу заман тәнлијин һәр ики һиссәсиндә олан n_1 вә n_2 кәмијјәтләри ихтисар олунар. Демәли, AgCl кристалларынын ваһид сәтһиндә Ag^+ вә Cl^- ионларынын мигдары нә гәдәр олур олсун, чөкдүрмәнин кедишиндә онлар нә чүр дәјишиләрсә дәјишсин, сонунчу нәтичәјә тә'сир көстәрә билмәз. Һәгигәтән дә K_2 вә K_4 сабит кәмијјәтләрини тәнлијин сол тәрәфинә кечирсәк аларыг:

$$\frac{K_1K_3}{K_2K_4}=a_{Ag^+}\; a_{Cl^+}$$

K_1K_3/K_2K_4 сабитләринин нисбәтини $hh_{a,\,AgCl}$ илә ишарә етсәк, јухарыда верилмиш (1) тәнлијини алмыш оларыг.

Ионларын активлији, онларын гатылыгларынын активлик әмсалларынын һасилинә бәрабәрдир, онда $hh_{a,\,AgCl}$ ифадәси үчүн belә јазмаг олар:

$$hh_{a,\,AgCl}=[Ag^+][Cl^-]\,f_{Ag^+} f_{Cl^-}$$

Лакин AgCl чох зәиф һәлл олан бирләшмәдир, дојмуш мәһлулда онун ионларынын гатылығы чох аздыр вә ионлapарасы гүввә практики олараг рол ојнамыр. Буна көрә дә сәһв етмәдән f_{Ag^+} вә f_{Cl^-} -и ваһидә бәрабәр көтүрмәк олар. Бурадан тәхмини бәрабәрлији алмыш оларыг:

$$hh_{a,\,AgCl}\approx[Ag^+][Cl^-]$$

вә адәтән бундан да истифадә едирләр.

Јахшы һәлл олан електролитләрдә f-ин гијмәти ваһидә бәрабәр олмадығындан ионларын активлијини онларын галыглары илә әвәз етмәк олмаз, һәмчинин AgCl-а охшар зәиф һәлл олан електролитләрдә, әкәр онлардан башга мәһлулда јүксәк гатылыға малик кәнар гүввәтли електролитләр иштирак едирсә, онда белә әвәзетмәни апармаг олмаз. Адәтән һәллолма һасили гајдасына әсасән һесабламалары апараркән, бөјүк дәгиглик тәләб олунмадығындан, активликдән истифадә етмәк аз әлверишлидир (бә'зән исә мүмкүн дејил). Буна көрә дә ону адәтән, бурада кедән сәһв нәзәрә алмадан гатылыг илә әвәз едирләр (һәтта кәнар електролитләр иштирак етдикдә белә).

Беләликлә, термодинамик сабит $hh_a=a_{Kt}+a_{An}$ - вә гатылыг сабити $hh_c=[Kt^+]\,[An^-]$ ашағыдакы нисбәтлә әлагәдардыр:

$$hh_a = hh_c f_1 f_2$$

Әкәр зәиф һәлл олан бирләшмәнин чөкдүрүлмәсиндә әлавә реаксијанын кетмәси мүмкүндүрсә, онда γ әмсалыны чыхартмаг лазымдыр. Мәсәлән, AgCl-и һидрокен-хлоридин чох бөјүк артығы илә чөкдүрдүкдә AgCl комплекс бирләшмә әмәлә кәтирдијиндән һәлл ола биләр:

$$Ag^+ + HCl \rightarrow AgCl^+ H^+$$

$$AgCl\downarrow + HCl \rightarrow [AgCl_2]^- + H^+$$

Күмүш ионларынын үмуми гатылығы C_{Ag}^+ ики гатылығын җәминдән ибарәтдир: AgCl чөкүнтүсүнүн һәлл олмасы нәтиҹәсиндә мәһлула кечмиш күмүш ионларынын $[Ag^+]$ гатылығы вә $[AgCl_2]^-$ комплексинин тәркибинә дахил олан күмүшүн гатылығындан:

$$C_{Ag+} = [Ag^+] + [AgCl_2]^-$$

Бурада $[Ag^+]$, күмүш ионларынын үмуми гатылығындан аз олаҹагдыр: $[Ag^+]<C_{Ag}^+$; $[Ag^+]=C_{Ag}^+\gamma_{Ag}^+$ беләки, $\gamma<1$. C_{Ag}^+-ун C_{Cl}^--а һасилини, һәллолма һасилинин шәрти сабити адландыраг. Бу үч сабитләр ашағыдакы нисбәтлә әлагәдардырлар:

$$hh_a = a_{Kt} + a_{An^-} = hh_c f_1 f_2 = hh_{\text{Ш}} f_1 f_2 \gamma_1 \gamma_2$$

γ әмсалыны һәмишә асан һесабламаг олмур, она көрә дә ону јалныз чох дәгиг һесабламалар апармаг лазым кәлдикдә нәзәрә алырлар. Әлавә реаксијалар чох аз кетдији һалларда, јалныз електростатик әмсалын f әлавә едилмәси кифајәтдир.

Кимјәви мә'лумат китабларында һәллолма һасилинин hh_a термодинамики сабитләри верилир. Буна көрә дә, әкәр мәһлулда ионларын гатылығыны *г-ион/л* шәклиндә ифадә етмәк лазым кәлирсә, онда әввәлҹә термодинамики сабитә әсасән, һәмин ионларын активлији тә'јин едилир, сонра исә, бу активлији, активлик әмсалына вуруб, ахтарылан гатылығы тапырлар.

Мүасир мүлаһизәјә әсасән $S_{KtAn} \neq a_{Kt^+}$ (вә ја a_{An^-})-дыр, бурада S_{KtAn} - һәлл олмадыр, чүнки мәһлулда һәмишә зәиф һәлл олан маддәнин ионлашмамыш молекуллары, еләҹә дә ион ҹүтләри вә полимер ионлар олур. Буна көрә садә һалда (әкәр ион ҹүтләри вә полимер ионлар нәзәрә алынмаза)

$$K = \frac{a_{Kt} + a_{An^-}}{a_{KtAn}} \text{ вә ја } a_{Kt}a_{An^-} = Ka_{KtAn} = hh_a$$

Һәр һалда, a_{KtAn} чох кичик кәмијјәт олдуғундан дәрсликдә белә гәбул едилмишдир:

$$hh_a = a_{Kt} + a_{An^-} = S^2$$

Һәлл олма һасили аналитик кимјада һәтта көстәрилән фәрзетмәләрлә белә, чох бөјүк әһәмијјәтә маликдир. О, анализин практикасында мејдана чыхан бир чох даһа мүрәккәб мәсәләләрин һәллолмасына имкан верир, белә ки, вәсфи јолла алынмыш нәтичәләр тәчрүбәдә һәмишә өзүнү доғрулдур. Кәләчәкдә һәлл олма һасили гајдасынын садәләшмиш формасындан истифадә едиләчәк, даһа доғрусу, активлик әмсалларыны вә башга әмсаллары нәзәрә алмадан, јалныз онлара лазым кәлдикдә мүрачиәт едиләчәкдир.

Зәиф һәлл олан електролитин һәллолма һасилини тапмаг үчүн бу вә ја башга үсулла һәмин температурада онун һәллолмасы тә'јин едилир. Һәлл олманы билдикдән сонра, ашағыдакы мисалда көстәрилдији кими, һәллолма һасилини асан һесабламаг олар.

Мәсәләләри һәлл етдикдә јадад сахламаг лазымдыр ки, әкәр зәиф һәлл олан маддә үчүн $hh_a < n \cdot 10^{-7}$ -дирсә, онда активлик әмсалыны нәзәрә алмамаг олар; әкәр $hh_a > n \cdot 10^{-7}$ гијмәтиндәдирсә, онда активлик әмсалыны нәзәрә алмаг лазымдыр. Бурада верилмиш мәсәлә 3 вә 5-и активлик әмсалыны нәзәрә алараг һәлл етмәк лазымдыр, галан мәсәләләрдә исә о нәзәрә алынмамалыдыр.

Сонралар бир сыра һалларда чох зәиф һәлл олан бирләшмәләрә ($hh_a < n \cdot 10^{-7}$) бахылдыгда, һәллолма һасили индексиз hh шәклиндә гејд едиләчәкдир.

Мәсәлә 1. 25^0С-дә дојмуш AgCl мәһлулунун 1л-дә $1{,}86{,}10^{-3}$ г дуздан ибарәт олдуғуну биләрәк, $hh_{a,AgCl}$ -ы зесабламалы.

Һәлли: Һәр шејдән әввәл AgCl-ин дојмуш мәһлулунун молјар гатылығыны тапараг AgCl-ин молекул чәкисинин 143,3-ә бәрабәр олдуғуну нәзәрә алыб, јазарыг:

$$C_{AgCl} = \frac{1{,}86.10^{-3}}{143{,}3} = 1{,}3.10^{-5}\ M$$

Һәр бир AgCl-ин грам молекулу һәлл олдугда һәр бириндән 1 г-ион Ag^+ вә Cl^- алындығындан, дојмуш AgCl мәһлулунда бу ионларын гатылығы белә дә олачагдыр. Демәли,

$$hh_{g,AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}3.10^{-5} \cdot 1{,}3.10^{-5} = 1{,}78.10^{-10} \approx hh_{a,AgCl}$$

Мәсәлә 2. 25^0С-дә дојмуш мәһлулун 1л-дә $2{,}2{,}10^{-2}$ г һәмин бирләшмәдән олдуғуну биләрәк, Ag_2CrO_4-үн һәллолма һасилини (hh_g, Ag_2CrO_4) тапмалы.

Һәлли: Шәртә әсасән

$$C_{Ag_2CrO_4} = \frac{2{,}2.10^{-2}}{331{,}8} = 6{,}5.10^{-5}\ M$$

Ag_2CrO_4-ын һәр бир грам-молекулу һәлл олдугда 1 г-ион CrO_4^{2-} вә 2 г-ион Ag^+ вердијиндән, јаза биләрик:

$$[CrO_4^{2-}] = 6{,}5.10^{-5}\ \text{г-ион/л}$$

$$[Ag^+] = 1{,}3.10^{-4}\ \text{г-ион/л}$$

бурадан

$$hh_{g,Ag_2CrO_4} = [Ag^+][CrO_4^{2-}] = [1{,}3.10^{-4}]^2.6{,}5.10^{-5} = 1{,}1.10^{-12} \approx hh_{a,Ag_2CrO_4}$$

Мәсәлә 3. $CaSO_4$-ын һәллолмасы тәхминән 1 г/л бәрабәрдир (отаг температурунда) $hh_{a,CaSO_4}$-ы һесабламалы.

Һәлли. $CaSO_4$-ын һәллолмасы чох бөјүк олдуғундан, ионларын активлик әмсалыны ваһидә бәрабәр гәбул етмәк олмаз. Активлик әмсалыны тапмаг үчүн һәр шејдән әввәл, мәһлулун ион гүввәсини һесаблајырыг. Бунун үчүн дојмуш мәһлулун молјар гатылығыны һесаблајаг:

$$C_{CaSO_4} = \frac{1}{136} = 7{,}4.10^{-3}\ M$$

Демәли,

$$[Ca^{2+}] = [SO_2^{2-}] = 7{,}4.10^{-3}\ \text{г-ион/л}$$

$$\mu = \left[\frac{1}{2}[Ca^{2+}]^2.2^2 + [SO_4^{2-}].2^2\right]^4 = -\frac{1}{2} - [77{,}4.10^{-3}.4 + 7{,}4.10^{-3}.4] = 0{,}03$$

Ҹәдвәл 5-дән тапарыг: $f_{Ca^{2+}} \approx f_{SO_4^{2-}} \approx 0{,}5$

Демәли

$$hh_{a,CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_2^{2-}]\, f_{Ca^{2+}} . f_{SO_4^{2-}} = (7{,}4.10^{-3}.0{,}5)^2 = 1{,}4.10^{-5}$$

Алынмыш нәтиҹәләр ҹәдвәлдәки гијмәтдән фәргләнир (hh_a=2,37.10^{-5}). Бу онунла изаһ едилир ки, ҹәдвәл 6-да верилмиш әдәдләр активлик әмсалынын орта гијмәтидир, бу да һәгигәтдә мүхтәлиф ионлар үчүн бир о гәдәр фәрглидир. Әкәр hh_{CaSO_4} активлик әмсалыны нәзәрә алмадан һесабласаг, онда 5,5·10^{-5}, даһа доғрусу практики алынан гијмәтдән чох фәргләнән гијмәт алмыш оларыг.

Белә бир вәзијјәти нәзәрә алмаг лазымдыр ки, AgCl-ин һәллолмасынын (1,3.10^{-5}), Ag_2CrO_4-ын һәллолмасындан аз олмасына (6,5.10^{-5}) бахмајараг, AgCl-ин һәллолма һасили (1,78.10^{-10}), Ag_2CrO_4-ын һәллолма һасилиндән (1,1.10^{-12}) чохдур. Бу онунла изаһ едилир ки, $hh_a Ag_2CrO_4$-ы һесабладыгда кичик әдәд олан $Ак^+$ ионларынын гатылығыны (1,3.10^{-4}) квадрата јүксәлтмәк лазымдыр: бу исә $hh_{a,AgCl}$-ин һесабламасында едилмир. Бундан белә чыхыр ки, һәллолма һасилинә әсасән һәллолманын мүгајисәси јалныз ејнитипли реаксијалар олдугда, белә ки, AgCl, BaSO4, $CaCO_3$ вә ја Ag_2CrO_4, $Ag_2C\hat{I}_3$, HgJ_2 вә с. мүмкүндүр. Еһтимал ки, әксинә олан мисалы, јә'ни һәллолма һасилинин гијмәтинә әсасән електролитин һәлл олмасыны һесабламаг чох асандыр.

Мәсәлә 4. 25^{0}С-дә $Mg(OH)_2$-ин һәллолма һасили hh_a=6,0·10^{-10}-дур, онун һәллолмасыны һесабламалы.

Ахтарылан һәллолманы (мол/л-лә) X илә ишарә едәк. Бу X мол $Mg(OH)_2$ мәһлула кечдикдә, орадакы ионларын гатылығы ашағыдакы кими олаҹагдыр:

$$[Mg^{2+}] = x;\ [OH^-] = 2x,$$

даһа доғрусу

$$hh_{c,Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^{-2}] = x[2x]^2 = 4x^3 \approx 6{,}0.10^{-10}$$

бурадан

$$X = \sqrt[3]{150.10^{-12}} \approx 5{,}3.10^{-4}\, мол / л$$

1л-дә грамла (У) ифадә олунан һәллолмаја кечмәк үчүн тапылмыш гијмәти $Mg(OH)_2$-ин молекул чәкисинин гијмәтинә вурмаг лазымдыр ки, бу да 58,31-ә бәрабәрдир. Бу заман аларыг:

$$y \approx 5{,}3.10^{-4}.58{,}31.10^{-2} \text{ г/л}$$

Мәсәлә 5. Һәллолма һасилинин гијмәтини $hh_{a,AgBrO_3} = 5{,}5\cdot10^{-5}$-ә бәрабәр олдуғуну билиб (25^0C-дә) бу дузун һәллолмасыны тапмалы.

Һәлли: $AgBrO_3$-ин һәллолма һасилинин гијмәти мүгајисә едиләчәк дәрәчәдә бөјүкдүр, одур ки, активлик әмсалыны нәзәрә алмамаг олмаз. Мәһлулун ион гүввәсини һесабламаг үчүн һәр шејдән әввәл, садә формул үзрә ионларын тәхмини гатылығыны һесаблајаг:

$$hh_{a,AgBrO_3} = [Ag^+][BrO_3^-]$$

$[Ag^+] = [BrO_3^-]$ олдуғундан јаза биләрик:

$$[Ag^+] = [BrO_3^-] \approx \sqrt{5{,}5.10^{-5}} \approx 7{,}4.10^{-3} \approx 0{,}007 г-ион/л$$

Демәли, $\mu = \frac{1}{2}(0{,}007.1^2 + 0{,}007.1^2) = 0{,}007$

Чәдвәл 6-дан тапырыг: $f_{Ag^+} = f_{BrO_3^-} = 0{,}90$

Инди исә $AgBrO_3$-ин дәгиг һәллолмасыны тапаг. Буну Х илә ишарә етсәк вә $[Ag^+]=[BrO_3^-]=x$ олса, аларыг:

$$[Ag^+]=[BrO_3^-] f_{Ag^+} f_{BrO_3^-} = x^2.0{,}90^2 = 5{,}5.10^{-5}$$

бурадан

$$X = \frac{\sqrt{5{,}5.10^{-5}}}{0{,}90} = \frac{7{,}4.10^{-3}}{0{,}90} = 8{,}2.10^{-3} мол/л$$

г/л -лә ифадә олунмуш һәллолмаја кечсәк, аларыг:

$$y = 8{,}2.10^{-3}.235{,}8 = 1{,}93 г/л$$

Әкәр һәллолманы һесаблајаркән активлик әмсалыны нәзәрә алмасајдыг, онда тапылмыш гијмәтин јеринә ашағыдакы ифадәни аларыг:

$$у = 7{,}4.10^{-3}.235{,}8 = 1{,}74\ г/л$$

§ 29. Һәллолмаја ејниадлы ионларын тә'сири. Дуз еффекти

Һәллолма һасили гајдасына әсасән, *ионларын активлијинин (вә ја садә һалда гатылыгларынын) һасили (ион һасили) верилмиш температурда зәиф һәлл олан електролитин өз һәллолма һасилинин гијмәтинә чатдыгда, һәмин електролитә нисбәтән мәһлул дојмуш олур.*

Әкәр ион һәллолма һасилиндән аз оларса, мәһлул дојмамыш олур. Әкәр ион һасили һәллолма һасилини кечәрсә, мәһлул ифрат дојмуш олур вә ондан тез вә ја кеч дә олса, һәлл олан маддәнин бир һиссәси бәрк фаза һалында (чөкүнтү) ајрылачагдыр.

Һәгигәтән, електролит ионларынын гатылығынын артырылмасы бәрк фаза сәтһиндә онун ионларынын чөкмә сүр'әтинин артмасына сәбәб олур. Ион һасили һәллолма һасилинә бәрабәр олдуғу заман, һәр ики сүр'әт - һәллолма вә чөкмә - бәрабәрләшир. Әкәр ион һасили даһа чох артарса вә һәллолма һасилини кечәрсә, онда чөкмә сүр'әти, һәллолма сүр'әтиндән чох олачаг вә мәһлулдан ајрылачаг. Белә ки, AgCl үчүн тапарыг:

а) дојмамыш мәһлулда $[Ag^+][Cl^-]<hh_{AgCl}$;

б) дојмуш мәһлулда $[Ag^+]\ [Cl^-]=hh_{AgCl}$;

в) ифрат дојмуш мәһлулда $[Ag^+]\ [Cl^-]>hh_{AgCl}$;

Һәр һансы бир електролитин дојмамыш мәһлулуну, онун үзәринә ејни иона малик електролит әлавә етмәклә, дојмуш вә һәтта ифрат дојмуш етмәк мүмкүндүр.

Һәгигәтән дә, әкәр AgCl-ин дојмамыш мәһлулу үзәринә аз-аз HCl вә ја KCl әлавә едилсә, әввәл $hh_{c,\ AgCl}$ (јә'ни $\approx 1{,}78\cdot 10^{-10}$, 25°С-дә)-дән аз олан ион һасили, тәдричлә она чатар вә нәһајәт, кечәр. Буна ујғун олараг мәһлул дојмамышлығдан дојмушлуға чеврилир вә сонра исә ифрат дојмуш олар.

Дејиләнләрдән ајдындыр ки, *зәиф һәлл олан електролитләрин һәллолмасы, онларын мәһлулларына һәр һансы ејниадлы иона малик гуввәтли електролит әлавә едиләрсә, азалар.*

Әкәр AgCl әвәзинә даһа јахшы һәлл олна дуз, мәсәлән калиум-хлорат $KClO_3$ көтүрсәк, онда ејниадлы ионун тә'сири әјани олараг ајдынлашыр. Белә ки, дојмуш $KClO_3$ мәһлулуна арасыкәсилмәдән гарышдырмагла аз-аз гаты KCl

вә ја $NaClO_3$ мәһлулу әлавә едилсә, онда бир мүддәтдән сонра ағ кристаллик $KClO_3$ чөкүнтүсү чөкүр.

Беләликлә, һәллолма һасили гајдасынак там ујғун олараг, $KClO_3$-ин һәллолмасы KCl вә ја $NaClO_3$ иштиракы илә, тәмиз суја нисбәтән азалмыш олур. Һәмчинин башга буна охшар һалларда да ејни һал мүшаһидә едилир.

Тәчрүбә көстәрир ки, нәинки ејниадлы ионлара малик дузлар, һәтта бу иона малик олмајан дузлар да, електролитләрин һәллолмасына тә'сир көстәрирләр. Адәтән бу заман һәллолма артыр. Бу һадисә "дуз еффекти" адланыр. Мәсәлән, $PbSO_4$-ын һәллолмасы KNO_3, $NaNO_3$ вә башга дузларын иштиракы илә артдығындан ујғун дузларын гатылыглары нә гәдәр чох олурса, һәллолма да бир о гәдәр гүввәтли олур.

Мадам ки, KNO_3 вә ја $NaNO_3$ Pb^{2+} вә ја SO_4^{2-} ионлары илә бирләшмәк габилијјәтинә малик мәһлула ионлар вермир (белә ки, $Pb(NO_3)_2$ вә K_2SO_4 гүввәтли електролитләрдир), $PbSO_4$-ын һәллолмасынын артмасы һәллолма һасили гајдасынын садәләшмиш формасы $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = hh_{a,PbSO_4}$ нөгтеји-нәзәринчә изаһ едилә билмәз.

Онун асан изаһыны ашағыда верилмиш даһа дәгиг тәнлијә әсасән сөјләмәк олар:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]f_{Зи^{2+}} f_{SO_4^{2-}} = hh_{a,PbSO_4}$$

Буну ашағыдакы шәкилдә јазмаг олар:

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

Һәгигәтән, $hh_{a,PbSO_4}$ кәмијјәти верилмиш тәнликдә чидди сабитдир. $f_{Pb^{2+}}$ $f_{SO_4^{2-}}$ активлик әмсаллары мәһлула һәр чүр ионлар дахил едилдикдә мәһлулун иоон гүввәсинин артамсы нәтичәсиндә адәтән азалыр. Буна көрә дә $[Pb^{2+}]$ $[SO_4^{2-}]$ һасили вә еләчә дә гурғушун-сулфатын һәллолмасы артмалыдыр.

Һәллолманын артмасынын физики сәбәби ајдындыр: мәһлула KNO_3 вә ја $NaNO_3$ әлавә етдикдә, Pb^{2+} вә SO_4^{2-} ионлары ионлар­арасы тә'сир нәтичәсиндә өз һәрәкәтләриндә сыхышдырылмыш олур вә $PbSO_4$ кристалларынын сәтһи илә аз көрүшүр. Бунун нәтичәсиндә Pb^{2+} вә SO_4^{2-}-ын мәһлула кечмә просеси, чөкмә просесинә нисбәтән даһа интенсив олур. Сонрадан мәһлулда ионларын гатылығы чохалдыгча јенидән таразлыг јараныр; $PbSO_4$-ын һәллолмасы артыр.

Мәһлула ејниадлы ионлара малик електролит әлавә едилдији заман ионларын активлик әмсаллары азалыр, белә һалда дуз еффекти әксинә олараг

пәрдәләнмиш олур вә буна көрә дә һадисәјә кејфијјәтчә бахдыгда ону нәзәрә алмамаг да олар. Дуз еффектинин олмасы нәтичәсиндә һәллолманын мигдарча ашағы дүшмәси, һәллолма һасили гајдасынын садә формасына ујғун кәлән мигдардан адәтән аз олур.

Мәсәлә 1. 0,01 М Na_2SO_4 мәһлулунда $BaSO_4$-ын һәллолмасыны садә формул үзрә $hh_{a,BaSO_4}$ әсасән һесабламалы вә һәмин дузун суда һәллолмасы илә мүгајисә етмәли.

Һәлли: Ахтарылан $BaSO_4$-ын һәллолмасыны x илә ишарә едәк. Бу x мол $BaSO_4$ x г-ион/л Ba^{2+} вә SO_4^{2-} верир. Һәмчинин Na_2SO_4-ын диссосиасијасынын нәтичәсиндә дә SO_4^{2-} иону әмәлә кәлир. Бу дузун һәр бир грам-молекулунун 1 г-ион SO_4^{2-} вердијини нәзәрә алараг јаза биләрик:

$$[Ba^{2+}]=x;\ [SO_4^{2-}]=0{,}01+x$$

Бу гијмәтләри $hh_{a,BaSO_4}$ садә тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$hh_{a,BaSO_4}=1{,}1\cdot 10^{-10}\approx X(0{,}01+x)$$

Әкәр нәзәрә алынса ки, $BaSO_4$-ын һәллолмасы чох кичикдир, һесаблама кифајәт гәдәр садәләшә биләр вә демәли, x кәмијјәтини 0,01-ә нисбәтән нәзәрә алмамаг олар. Буну етдикдә аларыг:

$$x\cdot 0{,}01\approx 1{,}1\cdot 10^{-10};\ x\approx 1{,}1\cdot 10^{-5}\ \text{мол/л}$$

Беләликлә, 0,01 мол/л Na_2SO_4-ын иштиракы илә $BaSO_4$-ын һәллолмасы тәхминән $1{,}05\cdot 10^{-5}:1{,}1\cdot 10^{-8}$, даһа доғрусу 950 дәфә азалмыш олур.

Мәсәлә 2. Һәмин мәсәләни ионларын активлик әмсалынын гијмәтини нәзәрә алараг һәлл етмәли.

Һәлли: Һәр шејдән әввәл мәһлулун ион гүввәсини һесаблајаг. $BaSO_4$-ын һәллолмасы чох кичик олдуғундан, ион гүввәси практики олараг јалныз Na_2SO_4-ын гатылығына әсасән тә'јин едилир. Na_2SO_4 дузунун јаратдығы ионлар гатылығы

$[SO_4^{2-}]=10^{-2}$ г-ион/л; $[Na^+]^2 2\cdot 10^{-2}$ г-ион/л бәрабәрдир.

Демәли:

$$\mu=\frac{1}{2}(Na^+).1^2+[SO_4^{2-}].2^2)]=\frac{1}{2}(2.10^{-2}+4.10^{-2})=0{,}03$$

тапылмыш ион гүввәсинә активлик әмсалынын $f_{Ba^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,54$ гијмәти ујғун кәлир.

$BaSO_4$-ын ахтарылан һәллолмасыны x илә ишарә едиб, биринчи мәсәләдәки шәрти нәзәрә алараг јаза биләрик:

$$x \cdot 0,01.0,54^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Бурадан

$$x = \frac{1,1.10^{-10}}{10^{-2}.0,54^2} = 3,8.10^{-8}\, мол / л$$

Беләликлә, $BaSO_4$-ын һәллолмасы Na_2SO_4-ын тә'сири илә садәләшмиш һәллолма һасилинин формулуна әсасән һесабламаја көрә 950 дәфә дејил, тәхминән 280 дәфә ашағы дүшүр.

Мәсәлә 3. 0,1M KNO_3 мәһлулунда $BaSO_4$-ын һәллолмасыны һесабламалы.

Һәлли: Мәһлулун ион гүввәсини тапырыг. Практики олараг о, јалныз KNO_3-ын гатылығына әсасән тә'јин едилир вә

$$\mu = \frac{1}{2}(0,1.1^2 + 0,1.1^2) = 0,1$$

Демәли, $BaSO_4$-ын һәллолмасыны x илә ишарә етсәк

$$x^2.0,33^2 = 1,1.10^{-10}$$

Бурадан

$$x = \frac{\sqrt{1,1.10^{-10}}}{0,33} = 3,2.10^{-5}\, мол / л$$

§ 30. Чөкүнтүләрин әмәлә кәлмәси. Там чөкмәјә мүхтәлиф факторларын тә'сири

Һәллолма һасили гајдасы чөкүнтүләрин һәлл олмасына ејниадлы ионларын тә'сирини ирәличәдән көрмәјә имкан верир. Әкәр чөкүнтү кимјәви реаксија нәтичәсиндә әмәлә кәлирсә вә ја һәлл олурса, белә һалда бу гајданын тәтбиг едилмәси даһа сәмәрәлидир.

Белә тәсәввүр едәк ки, гурғушун дузунун мәһлулу һәр һансы бир һәлл олан хлорид мәһлулу, мәсәлән NaCl илә гарышдырылыр. Бу заман Pb^{2+} ионлары Cl^- ионлары илә тоггушур вә $PbCl_2$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәк имканы јараныр. Лакин һәгигәтдә гурғушун-хлорид чөкмәсинин кетмәси, мәһлулун бу дуза гаршы ифрат дојмаглығындан асылыдыр. Мәһлул о вахт ифрат дојмуш олур ки, Pb^{2+} вә Cl^- -ун активликләри һасили hh_a, $PbCl_2$-нин гијмәтиндән јүксәк олуб, $\approx 1{,}6\cdot 10^{-5}$ -ә (25^0С-дә) бәрабәр олсун. Демәли, бу вә ја башга дузун мүәјјән едилмиш шәраитдә чөкүб вә ја чөкмәјәчәјини ирәличәдән көрмәк олар.

Мәсәлә 1. Бәрабәр һәчмдә 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ вә NaCl мәһлулларыны гарышдырсаг, $PbCl_2$ чөкүнтүсү чөкәрми?

Һәлли: гарышдырылан заман мәһлулун һәчми ики дәфә артдығындан, һәр бир маддәнин гатылығы 0,05 вә ја $5\cdot 10^{-2}$ М -ә кими азалыр. Мәһлуллары гарышдырдыгда еһтимал ки, Pb^{2+} вә Cl^- -ун гатылыглары илк заман белә олачаг. Белә ки, $PbCl_2$-ин һәллолмасы кифајәт гәдәр бөјүк олдуғундан, ионларын активлији гатылыгдан кәскин фәргләнир. Буна көрә дә мәһлулун ион гүввәсини һесаблајыб, бу ион гүввәсинә ујғун кәлән активлик әмсалыны тапмалы вә онлары hh_a, $PbCl_2$ ифадәси үчүн јеринә јазмаг лазымдыр.

Мадам ки, $[Pb^{2+}] = 5.10^{-2}$; $[NO_3^-] = 0{,}1$; $[Na^+] = 5.10^{-2}$; $[Cl^-] = 5.10^{-2}$;

$$\mu = \frac{1}{2}[510^{-2}.4 + 0{,}1 + 5.10^{-2} + 5.10^{-2}] = 0{,}2$$

Ион гүввәси $\mu = 0{,}2$ олдугда, $f_{Pb}{}^{2+} = 0{,}24$ вә $f_{Cl^-} = 0{,}70$ олар.
Pb^{2+} вә Cl^- - нын мәһлулда активликләри һасилини тапаг:

$$[Pb^{2+}].0{,}24[Cl^-][0{,}70]^2 = 5.10^{-2}.0{,}24[0.10^{-2}][0{,}7]^2 = 1{,}47.10^{-5}$$

$hh_{a,PbCl_2}$ -ын һәллолма һасили $1{,}6.10^{-5}$ -ә бәрабәрдир вә һәмин шәраитдә $PbCl_2$ бәрк фаза әмәлә кәтирмәјәчәкдир, белә ки, $1{,}47\cdot 10^{-5} < 1{,}6\cdot 10^{-5}$.

Беләликлә, бәрабәр һәчмдә 0,1 М гурғушун-нитрат вә натриум-хлорид мәһлуллары гарышдырылса, онда гурғушун-хлорид чөкүнтүсү чөкмәз. Әкәр

натриум-хлорид мәһлулуну 1 M мәһлул илә әвәз едиб һәмин тәчрүбәни тәкрар етмиш олсаг, онда чалхаладыгда $PbCl_2$-ин күлли мигдарда ағ чөкүнтүсү алынар.

Көстәрилән мисалдан ајдын олур ки, чөкдүрмә реаксијаларында чөкдүрүчү ионун гатылығынын нә гәдәр бөјүк ролу вардыр (бахылан мисалда NaCl). Адәтән онун мигдары нә гәдәр чох оларса, реаксијанын һәссаслығы да бир о гәдәр чох олур.

Дејиләнләрин һамысыны үмумиләшдирсәк, белә нәтичәјә кәлмәк олар: ***һәр һансы зәиф һәлл олан електролитин чөкүнтүсү о вахт әмәлә кәлир ки, мәһлулда онун ионларынын активлијинин һасили һәмин температурда онун һәллолма һасилини hh_a кечмиш олсун.***

Лакин, јадда сахламаг лазымдыр ки, ујғун реактивләрин гарышдырылмасындан сонра чөкмә ани олараг јох (ифрат дојмуш мәһлулун алынмасы), мүәјјән вахтдан сонра алына биләр. мә'лумдур ки, ејни заманда шүшә чубуг илә сүртүлмә, чалхалама вә бу кими механики тә'сирләрлә чөкүнтүнүн чөкмәсини сүр'әтләндирирләр. Чөкдүрүлән бирләшмәнин кристалынын мәһлула дахил едилмәси даһа јахшы тә'сир едир. Чөкдүрмә о вахта кими давам едир ки, ион һасили тәдричлә азалараг, чөкүнтүнүн һәллолма һасилинә бәрабәр олсун. Бу алындыгдан сонра, чөкүнтү илә мәһлул арасында динамики таразлыг јараныр вә сонрадан чөкмә гуртарыр.

Беләликлә, суда тамамилә һәлл олмајан маддә јохдур, онда һәллолма һасили һеч вахт сыфра бәрабәр олмаз. Белә ки, һәтта ән аз һәлл олан маддәләрин, мәсәлән, ағыр металларын сулфидләринин һәллолма һасилләри нә гәдәр кичик олмуш олсалар белә, онларын hh гијмәти өлчүлүр. Бурадан ајдындыр ки, ***һеч бир чөкдүрмә тамамилә там ола билмәз.*** Һәмишә һәллолма һасилинин гијмәтинә ујғун кәлән чөкдүрүлән ионларын бир һиссәси мәһлулда галмыш олур. Бә'зән бу һиссә о гәдәр аз олур ки, сонракы әмәлијјата һеч бир манечилик төрәтмир. Белә һалда чөкмәни практики там адландырмаг олар. Бә'зән аз да олса, чөкүнтүнү там чөкмүш һесаб етмәк олмур, онда аналитик чөкүнтүнүн практики алынмасы үчүн тәдбир көрүлмәлидир.

Чөкмәнин там алынмасынын чох мүһүм әһәмијјәти вардыр, белә ки, јалныз практики там чөкмә заманы анализдә онлары ајырмагла сонракы әмәлијјатларда манечилик төрәдән ионларын арадан галдырылмасыны апармаг олар. Буну нәзәрә алараг, там чөкмәнин һансы факторлардан асылы олмасы үзәриндә дајанаг.

1. Чөкдүрүлән бирләшмәнин һәлл олмасы. Ајдындыр ки, бәрабәр шәртләр дахилиндә һәр һансы ајрылма о вахт там ола биләр ки, чөкдүрүлән ионун һәлл олмасы даһа аз олсун. Мәсәлән, Pb^{2+} -у хлорид, сулфат вә сулфид шәклиндә чөкдүрмәк олар; бу бирләшмәләрин һәлл олма һасилләри вә һәлл олмалары ашағыда верилмишдир:

	$PbCl_2$	$PbSO_4$	PbS
һәлл олма һасили	$1,6.10^{-5}$	$1,6.10^{-8}$	$2,5.10^{-27}$
һәлл олма, мол/л-лә	$1,6.10^{-2}$	$1,26.10^{-4}$	5.10^{-14}

Верилмиш әдәдләрин мүгајисәсиндән ајдындыр ки, даһа чох һәлл олан бирләшмә-хлорид, даһа аз һәлл олан исә гурғушун-сулфиддир. Демәли, гурғушун PbS шәклиндә даһа там чөкдүјү һалда, $PbCl_2$ шәклиндә гисмән там чөкүр. Ахырынҹынын даһа һәгиги олмасына асан инанмаг олар. Бунун үчүн бөјүк сынаг шүшәсиндә вә ја колбада 10 мл 1 н $Pb(NO_3)_2$ мәһлулу илә 10-11 мл 1н NaCl мәһлулуну гарышдыраг. Бәрк чалхаладыгдан сонра $PbCl_2$ чөкүнтүсүнү сүзәк. Сүзүнтүдә там чөкмәни јохлајыб (үзәринә бир нечә дамчы NaCl әлавә етмәклә), ону ики һиссәјә ајыраг. Бунлардан биринин үзәринә $(NH_4)_2S$ мәһлулу, о биринә исә Na_2SO_4 мәһлулу әлавә едәк. Биринчи һалда гара PbS чөкүр, икинчи һалда исә адәтән чалхаладыгдан сонра аг $PbSO_4$ чөкүр (ифрат дојмуш мәһлулдан ајрылыр).

Еләчә дә Pb^{2-} -ун $PbSO_4$ шәклиндә чөкмәси, PbS-ә көрә нисбәтән там олмадығына асан инанмаг олар. Бунун үчүн 10 мл 1 н Na_2SO_4 мәһлулу үзәринә 10 мл 1 н $Pb(NO_3)_2$ мәһлулу әлавә едәк, $PbSO_4$ чөкүнтүсүнү сүзүб вә там чөкмәни јохлајыб, сүзүнтүјә $(NH_4)_2S$ мәһлулу илә тә'сир едәк. Сынаг шүшәсинин ичәрисиндә аз мигдар PbS әмәлә кәлдијиндән тутгун-гонур рәнкә бојаныр.

Јухарыда гејд едилән тәҹрүбәләр һәмин ионун әлавә едилмәси илә мүхтәлиф һәллолма һасилләринә малик зәиф һәлл олан бирләшмәнин там чөкмәсинин мүхтәлиф мәрһәләләрини ајдын көстәрир. Лакин јадда сахламаг лазымдыр ки, даһа дәгиг көстәричи һәллолма һасилинин гијмәти јох, чөкүнтүнүн 1 мол/л-лә ифадә олунан һәлл олмасыдыр. Һәгигәтән дә јухарыда көстәрилмишдир ки, AgCl-ин һәлл олмасы ($1,3\cdot10^{-5}$ M) Ag_2CrO_4 -ын һәлл олмасына нисбәтән ($6,5\cdot10^{-5}$ M) аздыр, бахмајараг ки, күмүш-хлоридин һәлл олма һасили ($1,78\cdot10^{-10}$), күмүш-хромата нисбәтән ($1,1\cdot10^{-12}$) чохдур. Буна көрә дә Ag^{+} мүхтәлиф бәрабәр шәртләр дахилиндә AgCl шәклиндә Ag_2CrO_4 -а нисбәтән там чөкүр.

2. Чөкдүрүчү реакентин әлавә олунма мигдары. Билдијимиз кими, һәр һансы чөкдүрүлән ионун там чөкмәси о вахт баш верир ки, әлавә едилән чөкдүрүчү реаксија тәнлијинин тәләб етдији мигдардан аз олмасын. Лакин, әкәр чөкүнтүнүн һәлл олма һасили истәнилән гәдәр аз дејилсә, онда еквивалент мигдар чөкдүрүчүнүн әлавә едилмәси адәтән практики олараг там чөкмә вермир. Һәлл олма һасили гајдасы көстәрир ки, әкәр бир гәдәр артыгламасы илә чөкдүрүчү әлавә едилсә, онда чөкмә даһа там олар. Һәгигәтдә дә, $PbSO_4$-ын чөкдүрүлмә просесиндә $[Pb^{2+}]$ $[SO_4^{2-}]$ ионларынын гатылығынын һасили (тәхминән) сабит гијмәтә маликдир вә $\approx hh_a$, $PbSO_4$ -ә бәрабәрдир, чөкдүрүчүнүн (Na_2SO_4 вә ја H_2SO_4) артығынын әлавә едилмәси илә мејдана чыхан SO_4^{2-}-нун гатылығынын артмасы, мәһлулда Pb^{2+} гатылғынын

ујғун олараг ашағы дүшмәсинә сәбәб олачагдыр, даһа доғрусу там чөкмәсини артырачагдыр.

Бунун нәтичәсиндә, һәр һансы бир ионун ајрылмасы үчүн суда кифајәт әлагәдәр һәлл олан бирләшмәнин әмәлә кәлмә реаксијасы тәтбиг едилирсә, онда чөкдүрмә заманы чөкдүрүчү, реакентин бир гәдәр артдығындан истифадә едилир, јә'ни реаксија тәнлијинә әсасән тәләб олунан мигдардан бир гәдәр артыг көтүрүлүр.

$a_{Pb^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = hh_{a,PbSO_4}$ тәнлијинә әсасән белә тәсәввүр етмәк олар ки, H_2SO_4 нә гәдәр чох әлавә едилсә, Pb^{2+} ионун чөкмәси дә бир о гәдәр там олар. Һәгигәтдә исә бу белә дејилдир. Сулфат туршусунун чох артығынын әлавә едилмәси нәинки чөкүнтүнүн һәлл олмасыны ашағы салыр, әксинә, ионлашма сабити $K_{HSO_4^-} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ олан HSO_4^- - ин әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә чөкүнтүнүн һәллолмасыны гүввәтли артырыр:

$$PbSO_4\downarrow + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2HSO_4^-$$

Һәмчинин $Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI^-$ реаксијасында:

I^-- ун артығынын әлавә едилмәси Hg_4^{2-} комплекс ионун әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә чөкүнтүнүн тамамилә һәлл олмасына сәбәб олур.

$$HgI_2\downarrow + 2I^- \rightarrow HgI_4^{2-}$$

Амфотер һидроксидләрин чөкүнтүләри дә чөкдүрүчүнүн (гәләвинин) артығында һәлл олмасына әсасланыр:

$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

Турш дузлар, комплекс вә ја башга һәлл олан бирләшмәләр әмәлә кәлмәдикдә белә, чөкдүрүчүнүн даһа чох мигдарыны тәтбиг етмәк мәсләһәт көрүлмүр. Чүнки чөкдүрүчү ионун гатылығынын артмасы нәтичәсиндә чөкүнтүнүн һәлл олмасынын ашағы дүшмәси илә јанашы, чөкдүрүчүнүн артығы дуз еффектинин күчләнмәси нәтичәсиндә чөкүнтүнүн һәлл олмасыны артырыр. Чөкдүрүчүнүн чох да бөјүк олмајан артығында чөкүнтүнүн һәлл олмасы азалыр, лакин чөкдүрүчүнүн даһа чох артығындан истифадә етдикдә әкс һадисә-чөкүнтүнүн һәлл олмасынын артмасы баш верә биләр. Бунун нәтичәси олараг ***адәтән бир јарымдан артыг чөкдүрүчү мигдары ишләдилмир;*** бә'зән ону даһа аз көтүрүрләр.

3. Мәһлулун рН-нын әһәмијјәти. Мүфәссәл олараг зәиф һәлл олан һидроксид бирләшмәләринин, еләчә дә зәиф вә гүввәтли туршу дузларынын чөкдүрүлмәсиндә мүһитин рН-нын тә'сирини нәзәрдән кечирәк.

Зәиф һәлл олан метал һидроксидләринин чөкдүрүлмәси. Бурада чөкдүрүчү OH^- ионудур, мәһлулун pH-нын гијмәти нә гәдәр бөјүк олса, онун да гатылығы бир о гәдәр бөјүк олачагдыр. Һидроксид чөкүнтүсүнүн чөкә биләчәји вә онун практики тамам чөкмәси OH^- ионларынын гатылығындан асылыдыр. Ајдындыр ки, һидроксид нә гәдәр чох һәлл олса, онун һәлл олма һасилини кечмәк үчүн, бир о гәдәр дә чох OH^- гатылығы лазымдыр, даһа доғрусу онун чөкмәсинин башланмасы үчүн бир о гәдәр дә pH-ын бөјүк гијмәти лазымдыр. Һәлл олма һасилинә әсасән, бу вә ја башга һидроксид бирләшмәләринин чөкмәсинин һансы pH-да башланыб вә гуртарачағыны тәхмини дә олса һесабламаг олар. Магнезиум һидроксид үчүн ($hh=6\cdot10^{-10}$) белә һесабламаны апараг. Әкәр мәһлулда Mg^{2+} -ун гатылығы $1\cdot10^{-2}$ **г-ион/л**-ә бәрабәрдирсә, онда

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = hh_{Mg(OH)_2} = 6.10^{-10}$$

тәнлијиндән OH^- гатылығыны һесабламаг олар:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{hh_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6.10^{-10}}{1.10^{-2}}} = 2{,}5.10-4 \quad г\text{-}ион/л$$

$$\text{Демәли, } pOH = -\lg 2{,}5.10^{-4} = -(0{,}4-4) = 3{,}6$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3{,}6 = 10{,}4$$

Беләликлә, 0,01М магнезиум дузу мәһлулундан $Mg(OH)_2$-ин чөкмәси $pH\approx10{,}4$-дә башланыр. Ионун там чөкмәси о вахт баш верир ки, онун мәһлулда гатылығы 10^{-5}-дән 10^{-6} *г-ион/л*-ә кими азалмыш олсун.

Mg^{2+} ионларынын гатылығы 10^{-6} *г-ион/л*-ә бәрабәр олдугда, OH^- -ын гијмәти белә олмалыдыр:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{6.10^{-10}}{10^{-6}}} \approx 2{,}5.10^{-2} \ г-ион/л$$

Бу $pOH\approx1{,}58$ вә $pH\approx12{,}42$-јә ујғун кәлир.

Әкәр $pH>12{,}42$ оларса, онда Mg^{2+} -ун чөкмәси даһа там олачагдыр (даһа доғрусу, мәһлулда галмыш Mg^{2+} ионларынын гатылығы 10^{-6} *г-ион/л* -дән ашағы олачагдыр). Әксинә, $pH<12{,}44$ олдугда, Mg^{2+}-ун чөкмәси там олмајачагдыр, $pH\geq10{,}4$-дә исә һеч чөкмәјәчәкдир. Беләликлә, Mg^{2+} -ун һидроксид шәклиндә

там чөкмәси $pH \geq 12{,}42$ олдуғу шәраитдә әлдә едилир. Әкәр белә һесаблама даһа аз һәлл олан бирләшмә-дәмир-3-һидроксид $Fe(OH)_3$ ($hh_a = 3{,}2 \cdot 10^{-33}$) үчүн апарыларса, онда тапмаг олар ки, онун 0,01 М дәмир (III) дузу мәһлулундан чөкмәсинин башланмасы $pH=2{,}2$ вә практики там чөкмәси исә $pH \geq 3{,}5$-дә олур.

Јухарыда көстәрилдији кими, магнезиум дузларынын 0,01М мәһлулундан $Mg(OH)_2$-ин чөкмәси, pH 10,4 башлајыр. 0,1 М NH_4OH мәһлулунун pH-ы 11,13-ә бәрабәрдир, бу мәһлул Mg^{2+}-у гисмән чөкдүрә биләр, бу да тәчрүбәдә тәсдиг едилир. Әкәр, NH_4OH мәһлулуна еквивалент мигдар NH_4Cl әлавә едилсә, онда аммониум буфер гарышығы алынар ки, бунун да pH-нын гијмәтини ашағыдакы формул үзрә һесабламаг олар:

$$pH = 14 - pK_{əсас} + \lg \frac{C_{əсас}}{C_{дуз}}$$

Нәзәрдән кечирдијимиз һал үчүн бу формулу тәтбиг етсәк, аларыг:

$$pH = 14 - 4{,}76 + \lg \frac{0{,}1}{0{,}1} = 9{,}24$$

Алынмыш 9,24 әдәди, $Mg(OH)_2$-ин чөкмәјә башладығы pH-ын гијмәтиндән (10,4) аз олдуғундан, белә гәрара кәлмәк олар ки, һәмин буфер гарышығы илә тә'сир етдикдә $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсү чөкмәјәчәкдир. Бу нәтичәнин доғрулуғуна биз Mg^{2+} ионунун реаксијаларыны өјрәнәркән әмин олмушдуг.

Әкәр NH_4OH+NH_4Cl гарышығы илә $FeCl_3$ мәһлулуна тә'сир етсәк, $Fe(OH)_3$ чөкүнтүсү әмәлә кәләр, белә ки, бу бирләшмәнин там чөкмәси $pH \geq 3{,}5$-дә әлдә едилир.

$Fe(OH)_3$-ын чөкмәси вә $Mg(OH)_2$ -ын чөкмәмәсинин сәбәби, NH_4Cl, өзүнүн ејни адлы NH_4^+ иону илә NH_4OH -ын ионлашма дәрәчәсини ашағы салдығындан, мәһлулда олан OH^--нун гатылығы $Mg(OH)_2$ чөкдүрә билмир. Әксинә, $Fe(OH)_3$ һәлл олма һасили ($3{,}2 \cdot 10^{-38}$) $Mg(OH)_2$ -нин һәлл олма һасилиндән ($6 \cdot 10^{-10}$) гат-гат аз олдуғундан, мәһлулда олан OH^--ын $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л гатылығында NH_4Cl иштиракында $Fe(OH)_3$ -ү чөкдүрәчәкдир.

Mg^{2+} вә Fe^{2+} -ун аммониум дузу иштиракында аммониум һидроксидиндә олан белә мүхтәлиф мүнасибәтини, бу ионларын ајрылмасы үчүн истифадә етмәк олар. Мәһлулун pH-нын тәнзим едилмәсинә әсасланан белә ајрылмалар анализдә тез-тез тәтбиг едилир вә бөјүк практики әһәмијјәтә маликдир.

Јухарыда көстрилмишдир ки, NH_4Cl иштирак етмәдән 0,1M NH_4OH мәһлулу Mg^{2+} -у муәјјән гәдәр чөкдүрүр. Лакин $Mg(OH)_2$-ин там чөкмәси $pH \geq 12,42$ олдугда әлдә едилир, NH_4OH-ин 0,1M мәһлулунун pH-ы исә 11,13-ә бәрабәрдир, буна көрә дә Mg^{2+}-ун аммониум-һидроксид илә чөкдүрүлмәси там ола билмәз. Бу реаксија мәһсулларындан бири NH_4^+ иону олмасыны нәзәрә алдыгда даһа ајдын олур:

$$Mg^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

Онун мәһлулда топланмасы буфер гарышығынын әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур, мәһлулун pH-ы тәдричлә азалыр вә $Mg(OH)_2$ чөкдүрмәк үчүн лазым олан гијмәтдән даһа ашағы дүшүр. Буна ујғун олараг Mg^{2+} аммониум-һидроксид иштиракында там чөкмүр.

Әкәр NH_4OH-ин әвәзинә магнезиум дузу мәһлулуна һәр һансы бир гәләви, мәсәлән, калиум-һидроксид илә тә'сир етсәк, онун чүзи артығынын иштиракы илә pH-ы 12,42 гијмәтинә чатдырмагла Mg^{2+}-ун практики там чөкмәсини әлдә етмәк олар.

Нәзәрдән кечирдијимиз мисалдан ајдын олур ки, бәрабәр шәртләр дахилиндә чөкдүрүчү нә гәдәр гүввәтли диссосиасија едирсә, һәр һансы бир ионун даһа там чөкмәси әлдә едилир.

Аз һәлл олан зәиф туршулар дузларынын чөкдүрүлмәси. Аз һәлл олан зәиф туршулар дузларынын, мәсәлән, карбонатларын, сулфидләрин, арсенатларын, хроматларын,оксалатларын, тартратларын вә чөкдүрүчү олараг зәиф туршу анионлары S^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-} олан дузларын чөкдүрүлмәсиндә һәмчинин мәһлулун pH-нын гијмәтинин бөјүк әһәмијјәти вардыр. Бу туршуларын зәиф олмасы нәтичәсиндә (даһа доғрусу, ионларына парчаланмаға аз мејл етмәси) онларын анионлары, мәһлулда H^+ иону илә көрүшәрәк, ону өзүнә бирләшдириб, HCO_3^-, HS^-, HSO_3^-, $H_2PO_4^-$ анионларыны вә ионлашмамыш H_2CO_3, H_2S, H_2SO_3, H_2PO_4 молекулларыны әмәлә кәтирирләр.

Демәли, CO_3^{2-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-} вә ***башга анионларын мәһлулда гатылыглары H^+ гатылыгындан гүввәтли дәрәчәдә асылыдыр: онларын гатылыгы H^+ гатылыгынын артмасы, даһа доғрусу, мәһлулун pH-нын гијмәтинин азалмасы илә азалыр***. Белә олдугда, һәмин дузун чөкүнтүјә кечиб-кечмәмәси pH-дан асылыдыр.

Һидроксид бирләшмәләриндә олдуғу кими, һәр һансы бир чәтин һәлл олан зәиф туршу дузунун практики олараг там чөкмәсинин әлдә етмәк үчүн, pH-ын гијмәти, һәмин дузун һәллолма һасилинин гијмәтиндән асылыдыр, hh-нин гијмәти нә гәдәр аз оларса, онун јүксәлмәси үчүн бир о гәдәр дә аз чөкдүрүчү ионун гатылығы тәләб олуначагдыр; ујғун олараг H^+ гатылығы чох олдугда (даһа доғрусу, мәһлулун pH-нын гијмәти аз олдугда) һәмин дузун там чөкмәси әлдә едилә биләр. Мәсәлән, һидрокен сулфид васитәси илә кадмиум-

сулфидин CdS ($hh=7,9\cdot10^{-27}$) кифајәт гәдәр там чөкмәси, нисбәтән гүввәтли турш мүһитдә (pH-0,5) әлдә едилир, һалбуки манган-сулфидин MnS ($hh=2,5\cdot10^{-10}$) чөкмәси исә јалныз гәләви вә ја нејтрал мүһитдә ($pH\geq7$) баш верир.

Һәлл олма һасилиндән башга зәиф туршуларын ионлашма сабитләринин дә бөјүк әһәмијјәти вардыр. Бу сабит нә гәдәр кичик оларса, чөкдүрән ионун гатылығынын H^+ ионлары илә бирләшмәси нәтичәсиндә азалмасы да бир о гәдәр гүввәтли олар. Мәсәлән, карбонат туршусу ($K_1=4,5\cdot10^{-7}$ $K_2=4,8\cdot10^{-11}$) оксалат туршусундан ($K_1=5,6\cdot10^{-2}$, $K_2=5,4\cdot10^{-5}$) кифајәт гәдәр зәифдир. Ca^{2+} -у онда $CaCO_3$ шәклиндә чөкдүрмәк үчүн, ону CaC_2O_4 шәклиндә чөкдүрмәјә нисбәтән мәһлулун pH-нын даһа бөјүк гијмәти тәләб олунур, бахмајараг ки, бу дузларын һәлл олма һасилләринин гијмәтләри ејнидир ($hh_{CaCO_3}=4,8\cdot10^{-9}$; $hh_{CaC_2O_4}=2,3\cdot10^{-9}$). Тәчрүбә вә һесаблама бу нәтичәни тамамилә тәсдиг едир. $CaCO_3$-ын там чөкмәси үчүн гәләви мүһитин ($pH>9$) јаранмасы тәләб олундуғу һалда, CaC_2O_4 үчүн о, $pH\approx4$-дә әлдә едилир.

Һәр һансы бир зәиф һәлл олан дузун там чөкмәсини әлдә етмәк үчүн лазым олан pH гијмәтинин һесабланмасы бир о гәдәр дә мүрәккәб мәсәлә дејил. Аз һәлл олан зәиф туршу дузларыны чөкдүрмәк үчүн, чөкдүрүчү олараг адәтән бу туршуларын һәлл олан дузлары көтүрүлүр ки, онлар да һидролиз нәтичәсиндә гәләви реаксија верир. Буна көрә дә мәһлулун pH-ы кифајәт гәдәр артыг мигдар чөкдүрүчүнүн иштиракы илә ирәличәдән мүәјјән едилир. Белә һалда мәсәләнин башга чүр гојулмасы мәсләһәтдир, белә ки, чөкдүрүчүнүн артығы илә јарадылан pH-ын гијмәтини тапмагла, бу вә ја башга ионун чөкдүрүлмәси, чөкдүрүчүнүн артығыны һесабламаг лазымдыр.

Мисал олараг II груп катионларынын груп реактиви аммониум-карбонат $(NH_4)_2CO_3$ васитәсилә чөкмәсини нәзәрдән кечирәк. Зәиф туршу $(H_2CO^4{}_3)^2$ вә зәиф әсасдан (NH_4OH) әмәлә кәлән аммониум-карбонат дузу сулу мәһлулда гүввәтли һидролиз едир.

Мә'лумдур ки, ики вә чохәсаслы дузларын һидролизи пилләли кедир. Ион шәклиндә һидролиз тәнликләри белә олур:

$$NH^+{}_4 + CO^{2-}{}_3 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + NH_4OH$$

$$NH^+{}_4 + HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NH_4OH$$

Мә'лумдур ки, һидролиз мәһсуллары нә гәдәр зәиф ионлашарса, һидролиз дә бир о гәдәр гүввәтли кедир. Биринчи мәрһәләнин һидролизи нәтичәсиндә әмәлә кәлән HCO_3^- иону ($K_{HCO_3^-}=4,8\cdot10^{-11}$), икинчи мәрһәләнин һидролиз мәһсулу олан H_2CO_3-а нисбәтән ($K_{H_2CO_3} = =4,5\cdot10^{-7}$) даһа зәиф ионлашыр. Буна көрә дә $(NH_4)_2CO_3$-ын биринчи мәрһәләдә һидролизи икинчи

мәрһәләјә нисбәтән мүгајисә едилмәјән дәрәҹәдә гүввәтли кедир. CO_3 ионларынын 90%-и HCO_3 ионуна чеврилир. Әксинә, икинҹи мәрһәлә үзрә һидролиз кифајәт дәрәҹәдә зәиф кедир, буна көрә дә ону сәһв етмәдән нәзәрә алмамаг олар. Әкәр II груп катионларыны чөкдүрдүкдә, $(NH_4)_2CO_3$ артығы 0,1М тәшкил едәрсә, онда онун бирләшмәјә дахил олан мигдары биринҹи јахынлашмада практики олараг CO_3^{2-} ионларынын һамысынын (0,1 *г-ион/л*) HCO_3^- ионларына чеврилдијиндән бунун гатылығы $[HCO_3]\approx0,1$ *г-ион/л* гијмәтинә јахын олаҹагдыр. Дикәр тәрәфдән, $(NH_4)_2CO_3$ -ын биринҹи пилләүзрә там һидролизи көстәрир ки, онун мәһлулу тамамилә маһијјәт е'тибарилә еквивалент мигдар сәрбәст аммониум һидроксиддән вә аммониум дузундан NH_4HCO_3 ибарәт олуб, $pH\approx9,2$ олан аммониум буфер гарышығыдыр. pH-ын бу гијмәтинә $[H^+]=6\cdot10^{-10}$ *г-ион/л*-ә ујғун кәлир. Тапылмыш $[HCO_3^-]$ вә $[H^+]$ гијмәтләрини карбонат туршусунун K_2 үчүн тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$K_{HCO_3^-} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{HCO_3^-} \approx \frac{6.10^{-10}[CO_3^{2-}]}{10^{-1}} \approx 4,8.10^{-11}$$

Бурадан:

$$[CO_3^{2-}] \approx \frac{4,8.10^{-11}.10^{-1}}{6.10^{-10}} \approx 0,8.10^{-2}$$

CO^{2-}_3-нун гатылығыны биләрәк, чөкдүрмә гуртардыгдан сонра, карбонатларын һәлл олма һасилләринин гијмәтиндән мәһлулда галан метал ионларынын гатылығыны тапмаг олар. Мәсәлән:

$$[Ba^{2+}] = \frac{hh_{BaCO_3}}{CO_3^{2-}} \approx \frac{5,1.10^{-9}}{0,8.10^{-2}} \approx 6,4.10^{-7}\ г - ион\ /\ л$$

Демәли, Ba^{2+}_9 чөкмәси практики олараг тамдыр. Мадам ки, $CaCO_3$ ($4,8\cdot10^{-9}$) вә $SrCO_3$-ын ($1,1\cdot10^{-10}$) һәллолма һасилләринин гијмәти $BaCO_3$-а нисбәтән даһа аздыр, онда Ca^- вә Sr^{2+} һәмин pH-да там чөкәҹәкдир.

Аз һәлл олан дузларын гүввәтли туршуларла чөкдүлүлмәси. Зәиф һәлл олан AgCl, AgBr, AgI вә с. дузлар үчүн чөкдүрүҹү ионлар олараг бирәсаслы гүввәтли туршуларын анионлары Cl^-, Br^-, I^- көтүрүлүр. Белә ки, HCl, HBr вә HI мәһлулда практики олараг там диссосиасија етдикләриндән бу анионлар, H^+ илә бирләшмирләр. Демәли, онларын дузларынын күмүш илә там

чөкмәси, мәһлулун pH-нын гијмәтиндән асылы дејилдир. Бә'зән мәһлулда туршулуғун артығы илә һесабламаг лазым кәлир, чүнки дуз еффекти артыр вә ја чөкдүрүлән дузун катионлары туршу анионлары илә бирләшәрәк комплекс верир вә бүтүн бунлар чөкүнтүнүн һәлл олмасынын артмасына сәбәб олур.

Чәтин һәлл олан сулфатлар үчүн иш бир гәдәр башга чүрдүр, белә ки, H_2SO_4 тамамилә биринчи пилләүзрә, H^+ вә HSO_4^- әмәлә кәлмәси илә ионлашыр. Икинчи пилләүзрә ионлашма:

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

кифајәт дәрәчәдә кетмәсинә бахмајараг ($K_{HSO_4^-} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$), ахыра кими кетмир.

Буна көрә дә SO_4^- гатылығы чох да аз олмадыгда вә H^+ гатылығы кифајәт гәдәр чох олдугда бу ионлар мүәјјән гәдәр бирләшәрәк HSO_4^- аниону әмәлә кәтирирләр. Демәли, бурада мәһлулун pH-нын гијмәтинә гаршы тамамилә лагејд галмаг олмаз. Гүввәтли турш мәһлуллардан аз һәлл олан сулфатлар нејтрал вә ја гәләви мәһллулара нисбәтән, бир гәдәр аз чөкмәлидир. Вәсфи анализдә бу вәзијјәт илә јалныз нисбәтән һәлл олан сулфатларын - $CaSO_4$, $SrSO_4$ вә $PbSO_4$-ын чөкдүрүлмәсиндә һесабламаг лазым кәлир. Бунлардан нисбәтән зәиф һәлл олан $BaSO_4$ гүввәтли турш мәһлуллардан белә кифајәт гәдәр там чөкүр.

Мәһлулун pH-нын гијмәтинин тәнзим едилмәси. Јухарыда көстәрилдији кими, ионларын кифајәт гәдәр там ајрылмасы үчүн, мәһлулун pH-ны тәнзим етмәк лазымдыр. Бунун үчүн анализ олунан мәһлула ујғун туршу, гәләви вә ја буфер гарышығы әлавә едилир. Туршу вә ја гәләвини дамчы-дамчы әлавә етмәклә, мәһлулу һәмишә гарышдырылыр вә ону ујғун индикатор кағызы илә вә ја универсал индикатор илә јохлајырлар.

Туршу вә ја гәләвини сечдикдә, онлар тәрәфиндән мәһлула дахил едилән ионлар, мәһлулда бу вә ја башга ионларын тә'јининә мане олмамасында анализин сонракы кедишиндә һәр һансы бир чәтинлик төрәтмәз. Мәсәлән, K^+ -ун тә'јининдә турш мәһлулу KOH вә ја NH_4OH илә нејтраллашдырмаг олмаз, бунун үчүн мүтләг NaOH ишләтмәк лазымдыр. Әксинә, Na^+ -у тә'јин етдикдә исә туршуну нејтраллашдырмаг үчүн NaOH дејил, KOH тәтбиг едилмәлидир. II аналитик груп катионлары вә ја Pb^{2+} ола билән гәләви мәһлулларын нејтраллашмасында, сулфат туршусунун тәтбиг едилмәси мәсләһәт көрүлмүр; о, бу катионларын зәиф һәлл олан сулфат бирләшмәләри шәклиндә чөкдүрүр ки, бу да анализи чәтинләшдирир. Бир чох һалларда мәһлулу чөкдүрмәдән әввәл лазым олан pH-ы јаратмаг кифајәт дејил, лакин нәзәрә алмаг лазымдыр ки, чөкдүрмә заманы кедән реаксија

нәтичәсиндә pH-ын гијмәти дәјишә биләр. Бу, чәтин һәлл олан дузлары чөкдүрдүкдә ујғун сәрбәст туршуларын тә'сириндән баш верә биләр:

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6\downarrow + H^+$$

$$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2H^+$$

$$Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2H^+$$

Верилмиш тәнликләрдән көрүндүјү кими, бу реаксијалар заманы H^+ ионлары әмәлә кәлмәси чөкдүрмә просесиндә тәдричлә азалыр. Әкәр pH-ын азалмасынын гаршысыны алмаг үчүн тәдбир көрүлмәзсә, бунун нәтичәсиндә чөкдүрмә там олмаз. Мә'лумдур ки, мүхтәлиф буфер гарышыглары мәһлулун pH-нын дәјишмәсинә гаршы тә'сир көстәрмә габилијјәтинә маликдир. Буна көрә дә pH-ы верилмиш сәвијјәдә сахламаг үчүн, мәһлула һәр һансы бир ујғун буфер гарышығы әлавә етмәк лазымдыр. Мәсәлән, јухарыда јазылан биринчи ики реаксијалары pH≈4,7 олан асетат буфер гарышығы иштиракында апарылар; белә шәраитә натриум-асетатын аниону CH_3COO^- илә H^+ ионлары бирләшмәси нәтичәсиндә K^+ вә Ca^{2+} -ун чөкмәси практики олараг там кедир. Һәмчинин бу чүр Zn^{2+} һидрокен-сулфид васитәсилә чөкдүрүлмәсини pH≈2 олан формалдеһид буфер гарышығы (гарышга туршусу HCOOH) вә онун формиат дузу иштиракы илә апармаг олар: белә шәраитдә синк-сулфид демәк олар ки, тамамилә чөкүр вә ејни заманда III групун башга сулфидли бирләшмәләринин чөкмәсинин гаршысы алыныр.

Белә үсулдан синкин III груп катионларынын һамысы иштирак етдикдә кәсри тә'јини үчүн истифадә етмәк олар.

Буфер гарышыгларын тәтбиг едилмәси она көрә дә әлверишлидир ки, онлар мәһлулда туршу вә ја гәләвинин аз мигдарда иштирак етмәсинә бахмајараг лазым олан pH-ы јарадырлар. Лакин һәр бир буфер гарышығы мүәјјән тутума маликдир вә мүәјјән мигдар, чох да бөјүк олмајан H^+ вә ја OH^- ионларыны бирләшдирә биләр. Әкәр бу ионларын һәр һансындан бири чох артыг оларса, онда pH-ын гијмәти бизим көзләдијимиз гијмәти вермәз вә өз сабитлијини сахламаз. Чүнки гүввәтли туршу вә ја гәләви мәһлулларда туршунун вә ја гәләвинин чох һиссәсини нејтраллашдырдыгдан сонра буфер гарышығы әлавә етмәклә бөјүк буфер тутумуна малик олан буфер гарышығындан истифадә етмәк лазым кәлир. Буфер гарышығынын тә'сири јалныз белә шәраитдә сәмәрәли олур.

Бә'зән гүввәтли турш мәһлула мүәјјән гәдәр зәиф туршунун гуру дузуну (CH_3COONa), гүввәтли гәләви мәһлула исә зәиф әсасын гуру дузуну (NH_4Cl) әлавә етмәклә мәһлулда pH-ын ујғун гијмәтинә малик буфер гарышығы јарадылыр.

§31. Кәсри чөкдүрмә

Аналитик тәчрүбәдә бә'зи һалларда реакент, мәһлулда иштирак едән ионлар илә бир дејил, ики вә ја бир нечә чәтин һәлл олан бирләшмә әмәлә кәтирир. Мәсәлән, груп реакентләри белә тә'сир көстәрир. Һәллолма һасили ганунуна әсасән белә һалларда ионларын чөкмәсинин кедишини асан баша дүшмәк олур.

Белә тәсәввүр етсәк ки, гатылыглары $[Cl^-] = [CrO_4^{2-}]=10^{-1}$ г-ион/л олан KCl вә K_2CrO_4 гарышығына дамчы-дамчы $AgNO_3$ мәһлулу әлавә едилир. Cl^- вә CrO_4^{2-} ионлары Ag^+ илә көрүшдүкдә ашағыдакы реаксијалар кедир:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

Бу дузларын һансы биринчи нөвбәдә чөкәчәкдир? Еһтимал ки, һәллолма һасилинин гијмәти тә'мин олунан кичик гатылыгларында AgCl вә Ag_2CrO_4 -ын башланғыч чөкмәси үчүн лазым олан Ag^+ гатылығынын гијмәтини онларын һәллолма һасилинин гијмәтиндән асан һесабламаг олар:

$$hh_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}78\cdot10^{-10}$$

$$hh_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1{,}1\cdot10^{-12}$$

Ag^+-ун гатылығыны ујғун олараг $[Ag^+]_{AgCl}$ вә $[Ag^+]_{Ag_2CrO_4}$ илә ифадә етсәк, јаза биләрик:

$$[Ag^+]_{AgCl} = \frac{hh_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}78\cdot10^{-10}}{10^{-1}} = 1{,}78\cdot10^{-9}\ \text{г-ион/л}$$

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\frac{hh_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{-2}]}} = \sqrt{\frac{1{,}1\cdot10^{-12}}{10^{-1}}} = 3{,}3\cdot10^{-5}\,\text{г-ион/л}$$

Демәли, биринчи олараг дузлардан аз һәлл олан вә һәлл олма һасили Ag_2CrO_4 -ә нисбәтән даһа тез әлдә едилән AgCl чөкәчәкдир. Дејиләнләрин һәгигәт олдуғуну тәчрүбәдә асан сүбут етмәк олар. Бунун үчүн балача сынаг шүшәсиндә бир нечә дамчы KCl вә K_2CrO_4 -ын ејни молјар гатылыглы

мәһлулларыны гарышдырыб, алынмыш гарышыға дамчы-дамчы, һәр дәфә сынаг шүшәсинин ичәрисини јахшы гарышдырмагла $AgNO_3$ мәһлулу әлавә едәк. Бу заман илк дәфә ағ кәсмиквари $AgCl$ чөкүнтүсү, сонра исә кәрпичи гырмызы Ag_2CrO_4 чөкүнтүсү чөкәчәкдир.

Ag_2CrO_4 чөкүнтүсү чөкмәјә нә вахт башлајыр? Буну һәлл олма һасили гајдасындан истифадә едәрәк, асан һесабламаг олар. Һәгигәтән, $[Ag^+]$ $[Cl^-]$ гатылыгларынын һасили чөкмә просесиндә һәр заман сабит галыб, hh_{AgCl} -ә бәрабәрдир. Cl^--ун тәдричлә чөкмәси илә мәһлулда Ag^+ -ун гатылығы артачагдыр. Нәһајәт, елә вахт чатачаг ки, Ag_2CrO_4 -ын һәлл олма һасилинин гијмәти алыначаг вә һәр ики дуз ејни заманда чөкмәјә башлајачагдыр. Бу о вахт алыначаг ки, ашағыдакы шәрт өдәнилмиш олсун:

$$\frac{hh_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{hh_{Ag_2CrO_4}}{CrO_4^{-2}}}$$

Ифадәни бир гәдәр дәјишмиш олсаг, аларыг:

$$\frac{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{hh_{Ag_2CrO_4}}}{hh_{AgCl_2}} = \frac{\sqrt{1{,}1\cdot10^{-12}}}{1{,}78\cdot10^{-10}} \approx 5{,}8\cdot10^3$$

Белә ки, шәртә әсасән CrO_4^{2-} -ын гатылығы мәһлулда 10^{-1} *г-ион/л*-ә бәрабәр олдуғундан һәмин вахт Cl^--ын гатылығынын нәјә бәрабәр олдуғуну асан тапмаг олар:

$$\frac{\sqrt{10^{-1}}}{[Cl^-]} = 5{,}8\cdot10^3, \text{ даһа доғрусу } [Cl^-] \approx \frac{0{,}32}{5{,}8\cdot10^3} = 5{,}7\cdot10^{-5} \text{ г-ион/л-дир.}$$

Демәли, CrO_4^{2-} -ын чөкмәси Cl^- мәһлулдан там чыхдыгдан сонра башланачагдыр. Бурадан ајдындыр ки, ***ионларын өз гарышыгларында чөкмәләринин ардычыллыгы, верилмиш реакентин тә'сириндән әмәлә кәлән зәиф һәлл олан бирләшмәнин һәллолма һасилинин гијмәтинә чатмасы илә әлдә едилир. Белә чөкдүрмә кәсри*** адланыр. Кәсри чөкдүрмә биринчи нөвбәдә адәтән реаксија заманы даһа зәиф һәлл олма габилијјәтинә малик бирләшмә чөкүр. Кәсри чөкдүрмә принсипи вәсфи анализдә вә чөкдүрмә хроматографијасында кениш истифадә олунур.

Ионларын ардычыл чөкмәси нәинки реаксија мәһсулларынын һәлл олмасындан, һәм дә мәһлулда олан ујғун ионларын гатылығындан асылыдыр. Чәтин һәлл олан електролит әмәлә кәтирән ионларын гатылыгларынын лазымынча дәјишдирилмәси, бу ардычыллығы әкс истигамәтдә дәјишдирә

биләр. Мәсәлән, әкәр Cl^- вә CrO_4^{2-} гатылыглары $[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} < [Ag^+]_{AgCl}$ кими сечилмиш олса, даһа доғрусу

$$\sqrt{\frac{hh_{Ag_2CrO_4}}{CrO_4^{-2}}} < \frac{hh_{AgCl}}{[Cl^-]}$$

оларса, онда әввәлчә AgCl јох, Ag_2CrO_4 чөкәчәкдир.

§ 32. Чөкүнтүләрин һәлл олмасы

Нәзәрдән кечирдијимиз мисаллар көстәрир ки, һәлл олма һасили гајдасы ионларын зәиф һәлл олан бирләшмәләр шәклиндә чөкдүрүлмәси илә әлагәдар олан мүхтәлиф суалларын һәллиндә истифадә едилир. Лакин о, анализ үчүн әһәмијјәтли олан әкс мәсәләнин һәллиндә, даһа доғрусу зәиф олан чөкүнтүләрин һәлл олмасы үчүн лазым олан шәраитин тапылмасында һеч дә аз әһәмијјәтә малик дејил. Белә тәсәввүр едәк ки, мәһлулда Mg^{2+} ионларыны тә'јин етмәк үчүн $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсү һәлл едилмишдир. Мәһлул чөкүнтү илә әлагәдар олуб, $Mg_2(OH)_2$ -нә нисбәтән дојмушдур, јә'ни $[Mg^{2+}]$ $[OH^-]$ ионларынын гатылығынын һасили $Mg(OH)_2$ -нин һәлл олма һасилинә бәрабәр олачагдыр.

Әкәр белә мәһлула һәр һансы бир туршу әлавә едиләрсә, онда туршунун һидрокен ионлары мәһлулда олан һидроксид ионлары илә бирләшәрәк ионлашмамыш H_2O молекулуну әмәлә кәтирәчәкләр вә нәтичәдә $[Mg^{2+}]$ $[OH^-]$ ионларынын гатылыгларынын һасили $hh_{Mg(OH)_2}$ -дән кичик олачаг. Мәһлул магнезиум һидроксидинә көрә дојмамыш олачаг вә онун чөкүнтүсү һәлл олачаг, даһа доғрусу мәһлула Mg^{2+} вә OH^- дахил олачагдыр. Бу о вахта кими давам едәчәкдир ки, $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ ионларынын гатылыгларынын һасили јенидән $hh_{Mg(OH)_2}$ гијмәтинә чатмыш олсун вә бундан сонра таразлыг јарансын. Әкәр туршунун әлавә едилмәси давам едәрсә, онда таразлыг позулараг јени мигдар чөкүнтү мәһлула кечәчәкдир. Нәһајәт, чөкүнтүнүн һамысы һәлл олачагдыр.

Беләликлә, ***һәр һансы бир чөкунтуну һәлл етмәк учун онун мәһлула вердији ионлардан биринә елә ион илә тә'сир етмәк лазымдыр ки, о, зәиф диссосиасија едән вә ја газ шәкилли бирләшмә әмәлә кәтирмиш олсун.***

Инди ашағыдакы мүлаһизәјә әсасән һәмин фикрә кәлмәк олар. $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ ион һасили таразлыг заманы тәхминән $hh_{Mg(OH)_2}$ -јә бәрабәр олан

өз сабит гијмәтини сахладыгда мәһлулда ионлардан биринин гатылығынын дәјишмәси, о бири ионун гатылығынын дәјишмәсинә сәбәб олачагдыр. Беләликлә, Mg^{2+} -ун гатылығыны ашағы салмаг үчүн, јә'ни онун там чөкмәсини тә'мин етмәк үчүн, чөкдүрүчүнүн артығы илә тә'сир етмәклә OH^- гатылығыны артырмаг лазымдыр.

Әксинә, әкәр мәһлулда Mg^{2+} гатылығыны артырмаг мәсәләси дурурса, јә'ни $Mg(OH)_2$ чөкүнтүсүнү һәлл етмәк лазымдырса, онда OH^- -ын гатылығыны һәр һансы бир зәиф ионлашмамыш електролит молекулуна бирләшдирмәклә ашағы салмаг лазымдыр.

$Mg(OH)_2$-нә туршулар илә тә'сир етдикдә кедән реаксија белә тәнликләрлә көстәрилә биләр:

$$Mg(OH)_2\downarrow \rightleftarrows \underset{\text{(мәһлул)}}{Mg(OH)_2} \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$2OH^- + 2H^+ \rightleftarrows 2H_2O$$

$$Mg(OH)^2{+}2H^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + 2H_2O$$

Башга зәиф һәлл олан әсасларын туршуларда һәлл олмалары да буна охшардыр, мәсәлән:

$$Mn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + 3H_2O$$

OH^- ионларыны мәһлула NH_4^+ әлавә етмәклә бирләшдирмәк олар, белә ки, нисбәтән зәиф ионлашан NH_4OH -ин бирләшмәси әмәлә кәлир. Буна көрә дә бир сыра һидроксид бирләшмәләри нәинки туршуларда, һәтта аммониум дузларында да һәлл олурлар:

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + 2NH_4OH$$

$$Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 2NH_4OH$$

Лакин NH_4OH суја нисбәтән даһа гүввәтли ионлашдығына көрә мәһлулда OH^--ын гатылығы, туршуларын әлавә едилмәсиндә олдуғу кими, ани ашағы дүшмүр. Демәли, аммониум дузларынын әсаслары һәллетмә тә'сири, туршуларын тә'виринә нисбәтән чох зәифдир вә аммониум дузларында јалныз даһа јахшы һәлл олан әсаслар һәлл олурлар. Әксинә, нисбәтән чәтин һәлл

олан әсаслар, мәсәлән, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ вә гүввәтли минерал туршуларда асан һәлл олараг, аммониум дузларында вә сиркә туршусуна һәлл олмурлар.

Суда аз һәлл олан туршулары, еһтимал ки, мәһлула вердији H^+ ионларыны һәр һансы бир гәләвинин вердији OH^- иону илә бирләшдирмәклә һәлл етмәк олар, мәсәлән:

$$H_2WO_4\downarrow + 2OH^- \rightleftarrows WO_4^{2-} + 2H_2O$$

Зәиф туршуларын аз һәлл олан дузларынын туршуларда һәлл олмасынын сәбәби, туршунун H^+ ионларынын дузун аниону илә бирләшәрәк зәиф туршунун ионлашмамыш молекулуну әмәлә кәтирмәсидир, мәсәлән:

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ \rightleftarrows H_2C_4H_4O_6 + K^+$$

Бурада чөкүнтү тәрәфиндән мәһлула верилмиш $HC_4H_4O_6^-$ аниону H^+ илә бирләшәрәк зәиф диссосиасија едән $H_2C_4H_4O_6$ молекулуну әмәлә кәтирир. Бу анионларын мәһлулда гатылығынын азалмасы илә $KHC_4H_4O_6$ чөкүнтүсүнүн һәлл олмасы нәтичәсиндә K^+-ун мәһлулда гатылығы артыр. Һәмчинин CaC_2O_4 чөкүнтүсү да туршуларда белә һәлл олур.

$$CaC_2O_4\downarrow + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^- + H^+ \rightarrow H_2C_2O_4$$

Суда аз һәлл олан сулфидләр дә ејни илә белә олурлар.

$$ZnS\downarrow + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + HS^-$$

$$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$$

Әксинә, ***гуввәтли туршуларын аз һәлл олан дузлары***, мәсәлән, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $AgCl$, AgI вә башгалары туршуларда һәлл олмадығындан зәиф диссосиасија едән бирләшмәләр әмәлә кәлә билмәз. Бир дә турш дузларын чөкүнтүләринин һәлл олмасы үзәриндә дајанмаг лазымдыр. $KHC_4H_4O_6$ кими дуз туршу вә гәләвиләрдә дә һәлл олур. Чүнки $KHC_4H_4O_6$ чөкүнтүсү тәрәфиндән мәһлула верилән $HC_4H_4O_6$ иону гисмән ионлашыр:

$$HC_4H_4O_6^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_4O_6^{2-}$$

Гәләвинин OH^- ионларынын мәһлула дахил олмасы H^+ ионларыны бирләшдирир, бунун нәтиҹәсиндә ионлашма таразлығы сағ тәрәфә јөнәлмиш олур вә $HC_4H_4O_6$ -ын гатылығы азалдығындан K^+ -ун гатылығы артыр вә чөкүнтү кифајәт гәдәр гәләвидә һәлл олур:

$$KHC_4H_4O_6\downarrow + OH^- \rightarrow K^+ + C_4H_4O_6^{2-} + H_2O$$

Нәзәрдән кечирдијимиз һалларын һамысында чөкүнтүләр һәлл оларкән ионларын бирләшмәсинин сәбәби һәр һансы бир зәиф електролитин ионлашмамыш молекулларынын әмәлә кәлмәсиндә иди (сујун, зәиф туршунун, NH_4OH -ин вә с.). Лакин ионларын бирләшмәси, кифајәт гәдәр давамлы комплекс ионларынын әмәлә кәлмәси нәтиҹәсиндә дә ола билмәсиндән чөкүнтүләрин һәлл олмасына тә'сир едир. Мәсәлән, күмүш-хлорид туршуларда һәлл олмур, лакин о, аммонјакын сулу мәһлулунда асан һәлл олур, белә ки, чөкүнтү тәрәфиндән мәһлула верилән Ag^+ иону аммонјак мәһлулу илә бирләшәрәк $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс ионларыны әмәлә кәтирир. Ag^+ ионларынын гатылығынын азалмасы чөкүнтү илә мәһлулун таразлығынын позулмасына сәбәб олур вә чөкүнтү мәһлула кечир:

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Һәмчинин еләҹә дә HgI_2 чөкүнтүсү KI-дә асан һәлл олур, онларын мәһлула вердикләри Hg^{2+} ионлары KI-ин диссосиасијасы нәтиҹәсиндә алынмыш ионларынын артығы илә $[HgI^{2-}_4]$ комплекс ионуну әмәлә кәтирир:

$$HgI_2\downarrow + 2I^- \rightarrow [Hg_4]^{2-}$$

Демәли, бурада ејниадлы I^- ионларынын әлавә олунмасы нәинки HgI_2 чөкүнтүсүнүн һәлл олмасыны азалтмыр, әксинә онун там һәлл олмасына сәбәб олур.

Јухарыда көстәрилмишдир ки, ајрылма реаксијаларында комплексләрин әмәлә кәлмәсиндә чөкдүрүҹү реакентин чох артығынын әлавә едилмәсиндән еһтијатлы олмаг лазымдыр.

Нәһајәт, чөкүнтүнүн һәлл олмасы тез-тез мүхтәлиф оксидләшмә-редуксија просесләринин кетмәси илә әлагәдар ола биләр. Белә ки, HCl вә H_2SO_4 һәлл олмајан CoS, NiS, CuS, Bi_2S_3 вә с. сулфидли бирләшмәләр гыздырылдыгда гаты HNO_3-дә асан һәлл олурлар, CuS-ин һәлл олмасы ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$3CuS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3S\downarrow + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

Бу реаксијанын маһијјəти, чөкүнтү тəрəфиндəн мəһлула верилмиш S^{2-} ионларынын нитрат туршусу илə S-ə кими оксидлəшмəсиндəн ибарəтдир.

Бунун нəтичəсиндə S^{2-} -ын мəһлулда гатылығы азалыр, Cu^{2+} - ки исə артыр, јə'ни CuS чөкүнтүсү һəлл олур.

Чөкүнтүнүн HCl-да һəлл олмајыб, HNO_3-да һəллолма һалларына тез-тез тəсадүф едилир. Буна көрə дə, суда зəиф һəлл олан мүхтəлиф маддəлəрин əввəлчə HCl-да һəлл олмасы јохланылыр. əкəр чөкүнтү онда һəлл олмазса, гаты нитрат туршусу илə тə'сир едилир вə нəһајəт, оксидлəшмə тə'сири нитрат туршусундан даһа чох олан чар арағындан (1 һəчм гаты HNO_3 илə 3 һəчм гаты HCl гарышығы) истифадə едирлəр.

Бə'зəн чөкүнтүнү һəлл етмəк үчүн, онун тəркибинə дахил олан елементлəрдəн һəр һансы бирини редуксија етмəк лазым кəлир. Мəсəлəн, манган (IV) һидроксидирин $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсү H_2SO_4 -да һəлл олмур, лакин мəһлула KNO_2 вə ја $NaNO_2$ əлавə едилсə, онда Mn^{IV} - Mn^{II} кими редуксија олунараг алынмыш бирлəшмə јахшы һəлл олачагдыр:

$$MnO(OH)_2\downarrow + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + 2H_2O$$

Əлбəттə, оксидлəшдиричилəрин (вə ја редуксијаедичилəрин) тəтбиг едилмəси о вахт маһијјəт дашыјыр ки, чөкүнтү компонентлəриндəн һəр һансы бири оксидлəшмə (вə ја редуксијаолунма) габилијјəтинə малик олсун. Ујғун елементлəри (Ba вə S) əн јүксəк оксидлəшмə дəрəчəсинə малик олан $BaSO_4$ чөкүнтүсүнү HNO_3 вə ја чар арағында һəлл етмəјə тəшəббүс көстəрмəк əһəмијјəтсиздир.

§ 33. Аз һəлл олан бирлəшмəлəрин башгаларына чеврилмəси

Аналитик кимјада тез-тез һəр һансы бир аз һəлл олан бирлəшмəлəрин (Ag_2CrO_4), ујғун реакент тə'сириндəн (KCl), башга зəиф һəлл олан бирлəшмəјə (AgCl) чеврилмəси реаксијасындан истифадə едилир.

Бу чүр реаксијаларын кедиши белə изаһ олунур. Ag_2CrO_4 чөкүнтүсү үзəриндəки мəһлулда Ag^+ ионлары олдуғундан, KCl-ин əлавə едилмəси нəтичəсиндə Cl^- ионлары илə гарышылыглы тə'сирдə олур.

Билирик ик, AgCl, Ag_2CrO_4 -а нисбəтəн зəиф һəлл олдуғундан, Ag^+ ионларынын гатылығы AgCl-ин һəлл олма һасилини кечмəк үчүн кифајəт етдијиндəн AgCl чөкүнтүјə кечир. Лакин Ag^+ -ун мəһлулдан ајрылмасы нəтичəсиндə мəһлул Ag_2CrO_4 -а нисбəтəн дојмамыш олур. Бунун нəтичəсиндə

о, һәлл олур. Әмәлә кәлмиш Ag^+ -ионлары һәмин дәгигә Cl^- ионлары илә әлагәјә кирир вә с. Просес ашағыдакы схем үзрә кедир:

$$\begin{array}{c} AgCrO4\downarrow \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO^{2-}_4 \\ + \\ 2KCl \rightarrow 2Cl^- + 2K^+ \\ \downarrow \\ 2AgCl\downarrow \end{array}$$

KCl кифајәт гәдәр олдугда Ag_2CrO_4-ын һамысы AgCl-ә чеврилмиш олур.

Бунун доғру олдуғуна тәчрүбәдә асан инанмаг олар. Әкәр бир нечә дамчы K_2CrO_4 мәһлулу үзәринә $AgNO_3$ мәһлулу илә тә'сир етсәк, онда Ag_2CrO_4 -ын гырмызы рәнкли чөкүнтүсү әмәлә кәлир. Сынаг шүшәсинә артыгламасы илә KCl мәһлулу әлавә едиб, оңу чалхаламагла чөкүнтү ағ рәнкдә олур (AgCl).

Бунун кими мүхтәлиф аз һәлл олан чөкүнтүләрин даһа аз һәлл олан башга чөкүнтүләрә чеврилмәсини дә һәмин шәраитдә әлдә етмиш олуруг. мәсәлән, $SrSO_4$ ($hh = 3{,}2\cdot10^{-7}$) чөкүнтүсү асанлыгла Na_2CO_3 мәһлулунун тә'сириндән $SrCO_3$-а ($hh = 1{,}1\cdot10^{-10}$) чеврилир. Бу бөјүк практики әһәмијјәтә маликдир, чүнки $SrSO_4$ гүввәтли туршунун аз һәлл олан дузу олдуғундан, туршуларда һәлл олмур. Буна көрә дә стронсиум сулфаты мәһлула кечирмәк үчүн әввәлчә ону карбонат, јә'ни туршуларда һәлл олан дуз шәклинә чевирирләр.

Әкәр $BaSO_4$ ($hh = 1{,}1\cdot10^{-10}$) вә $BaCO_3$ ($hh = 5{,}1\cdot10^{-9}$) һәлл олма һасилләринин гијмәтини мүгајисә етсәк, белә көрүнә биләр ки, бариум-сулфатын карбоната чеврилмәси мүмкүн дејил. лакин $BaCO_3$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси онун ион һасилинин гијмәти јүксәлмиш олдугда, јә'ни ашағыдакы шәраитдә алынар:

$$[Ba^{2+}][CO^{2-}_3] > hh_{BaCO_3} \text{ вә ја } [Ba^{2+}] > \frac{hh_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]}$$

Лакин көстрилән һалда Ba^{2+} гатылығы $BaSO_4$ -ын һәлл олмасы илә тә'јин едилир

$$[Ba^{2+}] = \frac{hh_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]}$$

$BaSO_4$ -ын $BaCO_3$ -а чеврилмәси ашағыдакы шәраитдә олмалыдыр:

$$\frac{hh_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} > \frac{hh_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]}; \text{ әкәр } \frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} \succ \frac{hh_{BaCO_3}}{hh_{BaSO_4}}$$

Бу ифадәдә һәллолма һасилләринин әдәди гијмәтләрини јеринә јазсаг аларыг:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{SO_4^{2-}]} \succ \frac{5{,}1 \cdot 10^{-9}}{1{,}1 \cdot 10^{-10}} \text{ вә ја } \frac{[CO_3^{2-}]}{SO_4^{2-}} \succ 50$$

Беләликлә, $BaSO_4$-ын $BaCO_3$ -а чеврилмәсинин кетмәси үчүн јалныз мәһлулда CO_3^2 ионларынын гатылығы 50 дәфә SO_4^{2-}-нин гатылығындан чох олмалыдыр. Белә ки, $BaSO_4$ -ын дојмуш мәһлулунда SO_4^{2-} гатылығы чох аз олдуғундан ($\approx 10^{-5}$ *г-ион/л*), бу шәраит асан јеринә јетирилир.

Лакин нәзәрдән кечирдијимиз реаксијанын ахыра кими кетмәдијини көрмәк чәтин дејил.

$$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$

тәнлијиндән ајдын олур ки, реаксијанын кедишиндә CO_3^{2-} ионларынын гатылығы азалыр, лакин SO_4^{2-} ионларынын гатылығы исә артыр вә бу гатылыгларын нисбәти 50-јә бәрабәр олдугда таразлыг јараныр вә сонрадан $BaSO_4$-ын $BaCO_3$ -а чеврилмәси дајаныр.

Әкәр чөкүнтү үзәриндәки мәһлулу сүзүб, јенидән Na_2CO_3 -ын јени порсијасы илә тә'сир етмиш олсаг, онда јенидән $BaCO_3$-ын әмәлә кәлмә реаксијасы башланар. Әмәлијјаты бир нечә дәфә тәкрар етмәклә, $BaSO_4$ -ы тамамилә $BaCO_3$ -а чевирмәк олар.

Беләликлә, $BaSO_4$ -ын нисбәтән һәлл олан $BaCO_3$ бирләшмәсинә чеврилмәси һәрчәнд мүмкүндүр, лакин чәтинликлә кедир вә реакент илә (Na_2CO_3) бир дәфә ишләдикдә баша чатмыр. Баша дүшмәк чәтин дејил ки чеврилмәнин әсасыны тәшкил едән бариум-сулфат вә карбонатын һәлл олма һасилләринин гијмәтләри бир-бириндән һеч дә чох (50 дәфә) фәргләнмир.

$$AgI\downarrow + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow + I^-$$

реаксијасында әмәлә кәлмиш бирләшмәнин (AgCl) һәлл олма һасили башланғыч маддәнин (AgI) һәлл олма һасилиндән чох олдуғу һалда, практики олараг бир нечә дәфә AgI чөкүнтүсүнү KCl мәһлулу илә ишләдикдә һәлл олма кетмир. Әкс реаксија олан AgCl-ин AgI-ә чеврилмәси практики олараг AgC

чөкүнтүсүнү бир дәфә KI мәһлулу илә ишләдикдә ахыра кими чох асан кедир. Буна тәчрүбәдә чох асанлыгла инанмаг олар. Белә ки, AgCl чөкүнтүсүнү алыб вә ону ана мәһлулдан ајырдыгдан сонра, KI мәһлулу илә гарышдырсаг, онда чөкүнтү AgCl-ин AgI -ә чеврилмәси нәтичәсиндә саралыр.

Бир зәиф һәлл олан бирләшмәнин башга бирләшмәјә чеврилмәси просеси ионларын ајрылмасы үчүн, хүсусилә онларын кәсри тә'јининдә мүвәфәгијјәтлә истифадә олуна биләр. Чөкдүрүчү мәгсәдилә ишләдилән, бәрк, суда зәиф һәлл олан реакентләр, бә'зән бөјүк сечичилик тә'сиринә малик олдугларындан, асан һәлл олан бирләшмәләрә нисбәтән кифајәт гәдәр үстүнлүјә малик олур. Белә ки, әкәр S^{2-} вә SO_3^{2-} -дән ибарәт мәһлула һәр һансы бир кадмиумун һәлл олан дуз илә тә'сир етсәк, мәсәлән $CdSO_4$, онда кадмиумун чәтин һәлл олан дузуну әмәлә кәлмәсиндән, һәр ики анион чөкәчәкир. $CdSO_3$ -ын һәллолмасы CdS-ин һәллолмасындан чохдур. Лакин $CdCO_3$ -дан зәиф һәлл олан $CdSO_3$ дузу илә әвәз етсәк, мәһлулдан SO_3^{2-} ионунун дејил, јалныз S^{2-} ионуну чөкдүрмәк олар. Бу метод көстәрилән анионларын ајрылмасы үчүн тәтбиг едилир.

Һәмчинин мис ионуну Cd^{2+} -дан, ајырмаг үчүн онларын сулфат бирләшмәләринин мәһлулу үзәринә бәрк PbS илә тә'сир етсәк, ајырмаг мүмкүндүр; реаксија ашағыдакы тәнликләр үзрә кедир:

$$PbS\downarrow + Cu^{2+} \rightarrow CuS\downarrow + Pb_{2+}$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$$

Мәһлулда Cd^{2+} ионлары галачагдыр. H_2S-ин тә'сириндән исә һәр ики металларын сулфид бирләшмәләри чөкәрди. Аз һәлл олан бирләшмәнин башга бир даһа аз һәлл олан бирләшмәјә чеврилмә реаксијасындан башга методлар васитәсилә ионларын ајрылма реаксијалары үчүн истифадә едилә биләр. Бә'зән чөкүнтүдә чәтин һәлл олан бирләшмәләрин гарышығына ујғун реакентләр тә'сир етдикдә һәр һансы бир елементин ионуну мәһлула кечириб, сонра исә алынмыш мәһлулда ону тә'јин етмәк мүмкүн олур.

Тиосианид туршусунун HSCN аниону, $FeCl_3$ тә'сири илә тә'јин олунур, бу заман о интенсив гырмызы рәнкә бојанан дәмир-тиосианид - $Fe(SCN)_3$ әмәлә кәлир:

$$3SCN^{-} + Fe^{+3} \rightarrow Fe(SCN)_3$$

I^- ионларынын мәһлулда олмасы бу реаксијаја мане олдуғундан, Fe^{3+} тә'сириндән оксидләшәрәк елементар јод әмәлә кәтирәрәк мәһлула $Fe(SCN)_3$ -ин рәнкинә охшар, гырмызы-гонур бојанма верир:

$$2I^- + 2Fe^{+3} \rightarrow I_2 + Fe^{+2}$$

I^- ионуну тиосианиддән ајырмаг үчүн анализ олунан мәһлул HNO_3 илә туршулашдырылыр вә она $AgNO_3$ мәһлулу илә тә'сир едилир. Бу заман I^- вә SCN^- ионлары AgI вә AgSCN шәклиндә чөкүрләр. Алынмыш чөкүнтү мәһлулдан ајрылыр, јујулур вә KBr мәһлулу илә чалхаланыр. Белә ки, hh_{AgBr}-ин ($5{,}3\cdot10^{-13}$) hh_{AgSCN}-ә ($1{,}1\cdot10^{-12}$) нисбәтән кичик олдуғундан күмүш-тиосианид күмүш-бромидә чеврилир:

$$AgSCN\downarrow + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow + SCN^-$$

Чөкүнтүдән мәһлула кечән SCN^- ионлары $FeCl_3$ реаксијасы илә тә'јин едилә биләр. Чүнки AgI-ин һәллолма һасили ($8{,}3\cdot10^{-17}$) AgBr -ә нисбәтән олдугча аздыр, AgI-ин AgBr-ә чеврилмәси, еләчә дә KBr тә'сириндән I^- -нун мәһлула кечмәси практики оалраг алынмыр. Беләликлә, I^- ионлары SCN^- -ин тә'јининә мане олмур.

Чөкүнтүдән јалныз һәмин ионун ајрылмасы үчүн тә'сир көстәрән реакентин сечилмәсиндә ујғун дузларын һәлл олма һасилләринин гијмәтләринин мүгајисәсинә о вахт әсасланмаг олар ки, әмәлә кәлмиш чөкүнтүләрин формуллары ејни типли олсун, нәзәрдән кечирдијимиз мисалда олдуғу кими. Әкәр чөкүнтүләр мүхтәлиф типли бирләшмәләрдирсә, мәсәлән $Ag_4[Fe(CN)_6]$ вә AgBr вә ја AgI вә Ag_2S вә с. белә һалда реакентин сечилмәси үчүн ејни гатылыгларда көтүрүлмүш (мәсәлән бир молјар) ионлардан һәр биринин ајрылыгда башланғыч чөкмәси үчүн тәтбиг едиләчәк чөкдүрүчү ионун гатылығыны һесабламаг лазымдыр:

$$[Ag^+]_{AgBr} = \frac{hh_{AgBr}}{1} = 5{,}3\cdot10^{-13}$$

$$[Ag^+]_{Ag_4[Fe(CN)_6]} = \sqrt{\frac{hh_{Ag_4[Fe(CN)_6]}}{1}} = \sqrt{1{,}5\cdot10^{-41}} = 0{,}63\cdot10^{-10}$$

Чөкдүрүлән маддәләр сыра илә дүзүлүр, бу да нәинки онларын ардычыл чөкмәсини, һәтта ардычыл олараг зәиф һәлл олан бирләшмәнин о бирисинә кечмәсини көстәрир. Мәһз белә күмүш дузлары үчүн бу сыра ашағыдакы кимидир:

$$Ag_3[Fe(CN)_6] \rightarrow AgCl \rightarrow Ag_4[Fe(CN)_6] \rightarrow AgCN \rightarrow AgSCN \rightarrow AgBr \rightarrow$$

$\rightarrow AgI \rightarrow Ag_2S$

Әкәр бу сыраны әмәлә кәтирән күмүш дузуна, мәсәлән, KI мәһлулу илә тә'сир етсәк, онда бу сырада AgI-дән солда јерләшәнләр AgI-ә чевриләчәкләр, ујғун анионлар исә јә'ни $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Cl^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ вә Br^- мәһлула кечәчәкләр:

$$Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow + 3I^- \rightleftarrows 3AgI\downarrow + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Әксинә, AgI-дән сыранын сағында јерләшән Ag_2S әввәл чөкдүјүндән, күмүш јодидә практики олараг чеврилмәјәчәкдир вә S^{2-} ионлары көзә чарпан мигдарда белә мәһлула кечмәјәчәкдир.

Јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз сыраны башга аз һәлл олан бирләшмәләр үчүн дә гурмаг олар, мәсәлән, бариум, гурғушун сулфат, мүхтәлиф металларын сулфидли бирләшмәләри вә с.

§ 34. Мүбадилә реаксијаларынын истигамәти

Мүбадилә реаксијаларынын истигамәтини мүәјјән едән ән мүһүм факторлардан бири, еһтимал ки, әмәлә кәлмиш маддәләрин һәлл олмасыдыр. Һәгигәтән, әкәр әмәлә кәлән бирләшмәнин һәр һансы биринин һәллолма һасили кифајәт гәдәр кичикдирсә вә о, һәддән артыг өртмүш оларса, реаксија онун практики олараг мәһлулдан там чөкмәси истигамәтиндә кедәчәкдир. Әкәр реаксија нәтичәсиндә бир дејил, бир нечә мүхтәлиф зәиф һәлл олан маддә алынарса, онда биринчи олараг онларын ән аз һәлл олмаларынын артмасы сырасы илә чөкәчәкдирләр.

Мүбадилә реаксијаларынын истигамәтини тә'јин едән башга фактор һәр һансы бир зәиф ионлашмыш бирләшмәләрин алынмасыдыр. Белә тип реаксијалара маһијјәти H^+ вә OH^- ионлары бирләшмәсиндән ибарәт олан, нејтраллашма реаксијасыны дахил етмәк олар:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Зәиф ионлашмыш маддә әмәлә кәтирмәнин сәбәби, зәиф туршуларын дузларындан гүввәтли туршулар васитәсилә вә ја гүввәтли гәләвиләрин зәиф әсаслары чыхартмаг просесидир. Белә ки, әкәр натриум-асетат CH_3COONa мәһлулуна HCl мәһлулу илә тә'сир етсәк, онда хлорид туршусунун H^+ ионларынын чох һиссәси ани олараг CH_3COO^- ионлары илә бирләшәрәк сиркә туршусунун ионлашмамыш молекулуну әмәлә кәтирәчәк:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Бу һалдан тез-тез тәҹрүбәдә мәһлулун туршулуғуну азалтмаг үчүн истифадә едирләр, мәсәлән, гүввәтли туршуларда һәлл олан, лакин сиркә туршусунда һәлл олмајан ($KHC_4H_4O_6$, CaC_2O_4, $BaCrO_4$, ZnS вә с.) чөкүнтүләрлә ишләркән, реаксијаны натриум-асетатын иштиракы илә апарылыр. Әкәр натриум-асетат бир гәдәр артыгламасы илә көтүрүләрсә, онда белә дузларын там чөкмәси үчүн практики олараг pH-ы кифајәт гәдәр сабит сахлајан асетат буфер гарышығы алыныр.

Бә'зән гүввәтли туршунун зәиф туршуларын дузлары илә гаршылыглы тә'сирдә олмаг габилијјәти турш мәһлулларын нејтраллашмасы заманы истифадә едилир; адәтән карбонатлардан - Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$ вә башгаларындан истифадә едилир ки, бунларын да H^+ илә гаршылыглы әлагәси анһидрид вә суја парчаланан сәрбәст H_2CO_3 әмәлә кәлмәси илә кедир:

$$2H^+ + CaCO_3\downarrow \rightarrow Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

Мүбадилә реаксијаларынын кетмәси үчүн лазым олан бу вә ја башга ионларын гатылығынын мәһлулда ашағы дүшмәси, нәинки зәиф һәлл олан вә ја зәиф ионлашмыш маддәнин әмәлә кәлмәси нәтиҹәсиндә, һәтта һәмин шәраитдә учучу маддәнин әмәлә кәлмәси нәтиҹәсиндә дә мејдана чыха биләр, мәсәлән:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

Узун мүддәт гыздырылдыгдан вә ја сусуз мүһитдә, HCl газ шәклиндә ајрылыр. Буна охшар, нитрат мәһлулларыны H_2SO_4 илә бухарлашдырдыгда HNO_3 ајрылыр ки, бу да мәһлулдан бухар шәклинә чыхыр:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2HNO_3\uparrow$$

NO_3^--нун бу ҹүр ајрылмасы үсулундан һәр заман мәһлулда оксидләшдиричинин иштиракы мәгсәдә ујғун олмадыгда истифадә едилир.

Еһтимал ки, бу үсул илә һәр һансы туршуну өз дузундан алдыгда, һәмин дуза, алынан туршуја нисбәтән аз учучу туршу илә тә'сир етмәк лазымдыр. Белә зәиф учучу туршу мәгсәдилә адәтән сулфат туршусу тәтбиг едилир.

Туршуларын учучулуғунун мүхтәлиф олмасындан истифадә едәрәк, бә'зән нисбәтән зәиф туршунун тә'сири илә даһа гүввәтли туршуну онун дузларындан чыхартмаг олар. Белә ик, NaCl мәһлулуну ән зәиф туршулардан бири илә, мәһз борат туршусу илә бухарлашдырмагла, учучу олмајан бор

туршусу дузлардан HCl-у чыхарыр. Әмәлә кәлән маддәләрдән биринин аз һәлл олмасына әсасланан һала

$$CuCl_2 + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2HCl$$

реаксијасында тәсадүф едирик. Дејиләнләрин һамысындан белә чыхыр ки, ***електролитләрин мәһлулларда мубадилә реаксијаларынын кетмәси үчүн лазым олан шәраит, һәр һансы бир ионун мәһлулдан реаксија нәтичәсиндә зәиф һәлл олан, зәиф ионлашан вә асан учан маддә әмәлә кәтирмәк нәтичәсиндә ајрылмасыдыр.***

Әкәр белә хүсусијјәтләрдән биринә малик маддә алына билмирсә, онда реаксија кетмир. Әкәр ашағыдакы реаксијанын ион тәнлијини јазсаг, бу, хүсусилә даһа ајдын олар:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + KCl$$

Һәгигәтән, ион тәнлијинин сағ вә сол тәрәфиндә олан ионларын һамысы тамамилә ејни вәзијјәтдә олурлар:

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- = Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

Даһа доғрусу, мәһлулда һеч бир реаксија кетмир.

II ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ

§ 35. II Груп катионларын үмуми характеристикасы

II аналитик груп катионларына Ca^{2+}, Si^{2+} вә Ba^{2+} ионлары аид едилир. II груп катионларын чәтин һәлл олан дузлар әмәлә кәтирмәси I груп катионларындан фәргләнир. Чәтин һәлл олан сулфатлар, фосфатлар, оксалатлар вә карбонатлар бу групун дузларыдыр. II груп катионларыны I груп катионларындан һансы дузлардан истифадә едиб ајырмаг үчүн ашағыдакы мүлаһизәләри унутмаг олмаз.

Истифадә едилән дузларын һәлл олмасы, даһа доғрусу һәлл олма һасилинин кәмијјәти чох кичик олмалыдыр. Мәсәлән, сулу мәһлулларда II груп катионларыны сулфатлар шәклиндә чөкдүрмәк олмаз. Чүнки, $CaSO_4$ -ын һәлл олма һасилинин кәмијјәти ($2{,}37\cdot10^{-5}$) чох бөјүкдүр. Гејд етмәк лазымдыр ки, системә етил спиртинин әлавә едилмәси, $CaSO_4$ дузунун һәлл олмасыны азалдыр. Гүввәтли туршуларын дузлары (сулфатлар) практики олараг туршуларда һәлл олмадығындан, онлары мәһлула кечирәрәк, I груп катионларындан ајырмаг чох чәтин әмәлијјатлардан биридир.

II груп катионларыны фосфатлар вә оксалатлар шәклиндә ајырмагда чәтинлик јарадыр. Она көрә дә анализин кедишини чәтинләшдирмәк үчүн PO_4^{3-} вә $C_2O_4^{2-}$ ионларындан истифадә етмәкдән чәкинмәк лазымдыр. Даһа мүнасиб II груп катионларынын I групдан карбонатлар шәклиндә - $CaCO_3$, $SrCO_3$ вә $BaCO_3$ ајрылмасыдыр. Һәгигәтән дә, бу бирләшмәләрин дузларынын һәллолма һасилләри кифајәт гәдәр аз олдуғундан II груп катионларынын һамысынын практики олараг там чөкдүрүр. II групун сонракы анализи үчүн алынмыш чөкүнтүнүн мәһлула кечирилмәси чох мүрәккәб дејилдир, чүнки сулфатлардан фәргли олараг, карбонатлар - зәиф туршунун дузларыдыр вә туршуларда асан һәлл олурлар. Нәһајәт, чөкдүрүчү CO_3^{2-} ионларынын артығы туршулашдырдыгда әмәлә кәлмиш карбонат туршусунун CO_2 вә H_2O-ја парчаланмасы нәтиҹәсиндә асанлыгла мәһлулдан кәнар едилир.

Гејд едиләнләрин һамысындан белә чыхыр ки, ***II аналитик груп катионларынын I груп катионларындан ајрылмасында анализ үчүн истифадә олунан даһа мүһум хассәләри $CaCO_3$, $SrCO_3$ вә $BaCO_3$ дузларынын суда практики там һәлл олмамаларыдыр.***

Әксинә, II груп катионларынын сулфидли бирләшмәләри, I груп катионларында олдугу кими, суда һәлл олурлар, бу да II груп катионларынын III, IV вә V групдан фәргләндирир.

II груп катионларынын карбонатлары мәһлулда ионларын $[Me^{2+}]$ $[CO_3^{2-}]$ гатылыгларынын һасили hh_{MeCO_3} гијмәтини кечдикдә (Me^{2+} - II групун һәр

һансы бир катионудур) чөкүрләр. Лакин *II групун груп реакенти* олараг јалныз аммониум-карбонат $(NH_4)_2CO_3$ тәтбиг едилә биләр. Белә ки, Na_2CO_3 вә ја K_2CO_3 мәһлула Na^+ вә ја K^+ ионларыны вердикләриндән, һәмин ионларын анализ олунан мәһлулда олмасыны мүәјјән етмәк мүмкүн олмајачагдыр. Аммониум мәһлула дахил едилмәси, сәһвә јол вермир, белә ки, аммониум мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә груп реакенти илә тә'сир етмәмишдән әввәл тә'јин едилир.

Икинчи аналитик груп катионларыны тәшкил едән металларын һамысы, Д.И.Менделејевин дөври системинин икинчи групуна аиддирләр. Онлар бөјүк дөврләрин биринчи јарысында, даһа доғрусу чүт сыраларында јерләшир вә гәләви-торпаг металлары адланырлар; сују отаг температурунда гүввәтли парчалајырлар:

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- + H_2\uparrow$$

Кимјәви активлик Са-дан Ва-а кетдикчә артыр. Һәмин истигамәтдә онларын бир сыра хассәләри, мәсәлән, дузларынын һәлл олмасы, һидроксидләринин гәләвилик хассәси вә с. дәјишир.

Билирик ки, II груп металларынын әсаслыг хассәси гүввәтли олдуғу үчүн онларын туршулардан әмәлә кәлмиш дузлары, демәк олар ки, һеч һидролизә мә'руз галмырлар вә мәһлулдакы реаксијалары нејтрал мүһитә ($pH \approx 6$) јахындырлар.

I груп катионларына ујғун Ca^{2+}, Sr^{2+} вә Ba^{2+} тамамланмыш сәккиз електронлу харичи тәбәгәјә маликдир. Сулу мәһлулда бу ионлар рәнксиздир.

§ 36. Груп реакентинин тә'сири

II груп катионларынын груп реакенти $(NH_4)_2CO_3$ васитәсилә чөкдүрүлмәси елә шәраитдә апарылыр ки, онларын I груп катионларындан ајрылмасы там әлдә едилмиш олсун. Икинчи грпу катионларынын зәиф аз һәлл олан дузлары мә'лум олдуғу кими, там чөкмә шәраитләриндән бириси мәһлулун лазым олан рН-нын гијмәтинин јарадылмасыдыр.

Бурада рН-ын гијмәти $(NH_4)_2CO_3$-ын иәһлулда артығынын кифајәт гәдәр олмасы илә ирәличәдән мүәјјән едилир, бу да мәһлулда демәк олар ки, тамамилә ашағыдакы тәнлик үзрә һидролиз едир:

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + NH_4OH$$

Бунун нәтичәси олараг аммониум-карбонат мәһлулу маһијјәт е'тибарилә тәхминән еквивалент мигдар NH_4OH вә аммониумун дузунун NH_4HCO_3

гарышығындан ибарәтдир, даһа доғрусу, $pH\approx9,2$ олан аммониум буфер гарышығындан ибарәтдир. Бу pH-да II груп катионларынын һәр үч карбонатларынын практики олараг там чөкмәси үчүн имкан јаранып. Магнезиум әсаси карбонат $(MgOH)_2CO_3$ еләчә дә магнезиум-һидроксид $Mg(OH)_2$ -ин зәиф һәлл олмасына бахмајараг, онлар $pH<9,2$ олдугда чөкмүрләр. Чүнки $Mg(OH)_2$-ин чөкмәсинин башланмасы $pH>10,4$ вә там чөкмәси исә pH 12,42-дә әлдә едилир. Тәхминән $(MgOH)_2CO_3$ -да чөкмә шәраити беләдир.

Беләликлә, чөкдүрмәни $pH\approx9,2$ апармагла, II вә I груп катионларынын тамамилә ајрылмасыны әлдә етмәк олур. $pH<9,2$, II груп катионларынын чөкдүрүлмәси там олмајачаг. $pH>10,4$ исә магнезиумун зәиф һәлл олан бирләшмәси аз да олса чөкәчәкдир.

Аммониум-карбонат мәһлулу еквивалент мигдар NH_4OH вә NH_4HCO_3 (даһа доғрусу HCO_3^- гарышығындан ибарәт олдуғундан, мәһлулун буфер тутумунун нәзәрә алынмасы зәрурилији јараныр. Демәли, II груп катионларыны $(NH_4)_2CO_3$ илә чөкдүрдүкдә мејдана чыхан реаксија ашағыдакы тәнлијә ујғун кәлир:

$$Me^{2+} + HCO_3^- + NH_4OH \rightarrow MeCO_3\downarrow + NH_4^+ + H_2O$$

Бу тәнликдән көрүнүр ки, реаксијада NH_4OH иштирак етдијиндән мәһлулда NH_4^+ иону топланыр. NH_4^+ -ун белә топланмасы мәһлулда олан аммониум-карбонатын туршулар илә гарышылыглы тә'сири нәтиҹәсиндә кедә биләр:

$$2H^+ + HCO_3^- + NH_4OH \rightarrow CO_2\uparrow + 2H_2O + NH_4^+$$

Аммониум буфер гарышығы pH-нын гијмәти ашағыдакы дүстур илә тә'јин едилир.

$$pH = 14 - pK_{NH4OH} + \lg\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = 9,24 + \lg\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

Мәһлулда NH_4^+ -ун топланмасы нәтиҹәсиндә NH_4OH - ын вә NH_4^+ гатылыгларынын нисбәти азалараг онун гијмәти ваһиддән аз олур. Буна ујғун олараг мәһлулун pH-нын гијмәти дә азалараг 9,24-дән аз олур.

Әкәр pH-ын белә азалмасы чүзи дә олса әһәмијјәтлидирсә, јә'ни мәһлулун буфер тутуму кифајәт дејилдирсә, онда II груп катионларын чөкдүрүлмәси там олмајачаг. Лакин буфер гарышығынын компонентләринин

гатылығы артдығча буфер тутуму артыр. Мәсәлән, 1N аммониум буфер гарышығынын буфер тутуму 0,1N нисбәтән хејли чох, ахырынчы исә 0,01N-а нисбәтән чохдур. Буна көрә дә NH_4OH вә NH_4^+ -ун гатылыгларынын кифајәт гәдәр чох дәјишмәси, 1N буфер гарышығынын рН-на тә'сир көстәрмәјәчәкдир, лакин онлар 0,1N вә ја 0,01N буфер гарышығынын рН-ын чох кәскин дәјишдирә биләр.

Демәли, рН-ын тәләб олунан гијмәтини тә'мин едән буфер гарышығынын (мәсәлән, аммониум-карбонат мәһлулу) мәһлула әлавә едилмәси кифајәт дејил, онун буфер тутумунун да кифајәт гәдәр олмасына тәшәббүс көстәрмәк лазымдыр. Буну әлдә етмәк үчүн II груп катионларыны аммониум-карбонат илә чөкдүрмәздән әввәл мәһлула аммонјакын ији кәлән кими (вә ја гәләви реаксијасына кими) аммониум-һидроксид, сонра исә бир гәдәр NH_4Cl әлавә едилир.

Аммониум-һидроксидин тә'сириндән сәрбәст туршулар нејтраллашараг бир гәдәр гәләви мүһит алыныр ки, бу да Mg^{2+} -у чөкдүрә биләр. NH_4Cl -ин әлавә едилмәси рН-ы лазым олан рН≈9 гијмәтинә (индикатор кағызы илә јохлајырлар) кими азалдыр. ејни заманда мәһлула аммониум-һидроксид вә аммониум-хлоридин әлавә едилмәси нәтичәсиндә буфер тутуму о гәдәр артыр ки, бу, чөкдүрмә просесиндә NH_4OH сәрф олунмасына, NH_4^+ топланмасына бахмајараг мәһлулун рН-нын аз-чох дәјишилмәсинә тә'сир көстәрәр билмир.

II груп катионларынын там чөкмәсинә тә'сир көстәрән башга шәртләрдән бири мәһлулун температурунун нәзәрә алынмасыдыр. Даһа доғрусу, аммониум-карбонаты бәрк һалда сахладыгда о, аз да олса сују ајырмагла парчаланыр вә аммониум-карбаминат (карбамин туршусунун NH_2COOH дузу адланан бирләшмә) әмәлә кәтирир:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + H_2O$$

Буна көрә дә сатышда олан аммониум-карбонат һәмишә тәркибиндә чохлу карбаминат сахладығындан һазырладығымыз мәһлулда CO_3^{2-}-нын гатылығыны хејли азалдыр. II груп катионларынын чөкдүрүлмәсини тәхминән 80^0C-јә гәдәр гыздырылмыш мәһлулда апардыгда, буну асан арадан көтүрмәк олар. чүнки температуру јүксәлтдикдә јухарыда верилмиш реаксијанын таразлығы сола доғру, јә'ни аммониум карбаминатын карбоната чеврилмәси истигамәтиндә сүрүшүр. Һәмчинин гыздырма аморф карбонат чөкүнтүләринин кристаллик чөкүнтүләрә чеврилмәсини сүр'әтләндирдијиндән әлверишлидир.

Беләликлә, ***II груп катионларыны онун грпу реакенти илә чөкдурулмәсини аммониум-һидроксид вә аммониум-хлорид иштиракы илә (рН=9,2-дә) мәһлулу 80⁰С-јә кими гыздырмагла апармаг лазымдыр.*** Чөкүнтүдә $CaSO_4$, $SrSO_4$ вә $BaSO_4$ алыныр, I груп катионлары, әлавә едилмиш аммониум дузлары илә бирликдә мәһлулда галыр.

Груп реакентинин тә'сирини өјрәнмәк үчүн 2-3 дамчы $BaCl_2$, $SrCl_2$ вә $CaCl_2$ мәһлулларына дамчы-дамчы 2N NH_4OH вә NH_4Cl мәһлуллары әлавә едилир вә сынаг шүшәсини су һамамында гыздырыб, $(NH_4)CO_3$ мәһлулу илә тә'сир едилир. Бу заман $BaCO_3$, $SrCO_3$ вә $CaCO_3$-ын ағ чөкүнтүләри чөкүр:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

II груп катионларынын карбонатлы бирләшмәләри зәиф карбонат туршусунун дузлары олуб, газ (CO_2) әмәлә кәлмәси илә парчаланырлар, II групун катионларынын карбонатлары HCl, HNO_3 вә CH_3COOH асан һәлл олурлар:

$$CaCO_3\downarrow + 2CH_2COOH \rightarrow Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

§37. Ba^{2+} ионларынын реаксијалары

1. Калиум-бихромат $K_2Cr_2O_7$. Ba^{2+} илә көзләнилдији кими $BaCr_2O_7$ дејил, сары $BaCrO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Бунун сәбәби ашағыдакындан ибарәтдир. $K_2Cr_2O_7$ мәһлулунда $Cr_2O_7^{2-}$ ионундан әлавә су илә гаршылыглы тә'сир нәтиҹәсиндә аз мигдар да олса, CrO_4^{2-} иону әмәлә кәлир:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

$$K_{HCrO_4^-} = \frac{[H^+][CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$$

CrO_4^{2-} ионларынын кифајәт гәдәр олмасы $BaCrO_4$-ын һәлл олма һасилинә нисбәтән даһа тез үстүнлүк тәшкил етмәсини әлдә едир. Буна көрә дә мәһз $BaCrO_4$ чөкүнтүсү алыныр:

$$2CrO_4^{2-} + 2Ba^{2+} = 2Ba^{2+} = 2BaCrO_4\downarrow$$

Һәр ики тәнлији бирләшдирсәк, нәзәрдән кечирдијимиз реаксијанын үмуми тәнлијини алмыш оларыг:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

$BaCrO_4$ чөкүнтүсү гүввәтли туршуларда һәлл олур вә сиркә туршусунда һәлл олмур. Белә ки, реаксија нәтичәсиндә гүввәтли туршу алындығындан, реаксија ахыра кими кетмир. Лакин мәһлула $K_2Cr_2O_7$ -дән әлавә CH_3COONa -да төкмүш олсаг, Ba^{2+} -ун чөкмәсини әлдә етмәк олар; бу заман гүввәтли туршу зәиф сиркә туршусу илә әвәз олуначаг.

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow 2\,BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Бу заман CH_3COONa -ун артығы реаксија нәтичәсиндә H^+ ионларынын алынмасына бахмајараг, онун бир һиссәсинин $BaCrO_4$ -ын там чөкмәси үчүн (pH≈5) асетат буфер гарышығынын алынмасына сәрф едилсин.

Sr^{2+} вә Ca^{2+} ионлары $K_2Cr_2O_7$ илә чөкүнтү вермирләр вә Ba^{2+} -ун тәнлијинә мане олмурлар. Нәзәрдән кечирдијимиз реаксија нәинки Ba^{2+} -ун тә'јини үчүн, һәтта онун Ca^{2+} вә Sr^{2+} -дан ајрылмасы үчүн ишләдилир.

$BaCrO_4$ чөкүнтүсү һәмчинин бариум дузлары мәһлулуна калиум-хромат илә тә'сир етдикдә дә алыныр. лакин K_2CrO_4, S^{2-} илә сары $SrCrO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирәрәк $BaCrO_4$-дан сиркә туршусунда һәлл олмасы илә фәргләнир. Буна көрә дә $SrCrO_4$-ын әмәлә кәлмәсинин гаршысыны алмаг үчүн, реаксијаны сиркә туршусу вә ја асетат буфер гарышығы иштиракы илә апарылырлар. Сиркә туршусунун H^+ иону CrO_4^{2-} анииону илә бирләшәрәк $HCrO_4^-$ әмәлә кәтирдијиндән мәһлулда CrO_4^{2-} гатылығы чох ашағы дүшәрәк $[Sr^{2+}]\,[CrO_4^{2-}]$ ионларынын һасили $SrCrO_4$ -ын һәлл олма һасилинин гијмәтинә чата билмәдијиндән чөкүнтү әмәлә кәлмир. Әксинә, CH_3COOH иштиракы илә нисбәтән аз һәлл олан бариум-хроматын һәлл олма һасилинин гијмәти буну кечмиш олдуғундан, сиркә туршусу онун чөкмәсинә манечилик төрәтмир.

2. **Сулфат туршусу вә һәлл олан сулфатлар.** SO_4^{2-} ионлары Ba^{2+} илә ағ $BaSO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Бариум-сулфат - гүввәтли туршунун аз һәлл олан дузудур, туршуларда һәлл олмур; $BaSO_4$-ы мәһлула кечирмәк үчүн, әввәлчә ону $BaCO_3$ -а чевирирләр, сонра исә туршуларда һәлл едирләр:

$$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$

$$BaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightarrow Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

Практики олараг бу чеврилмәни, $BaSO_4$-ы дојмуш натриум-карбонат мәһлулу илә гајнатмагла әлдә едирләр (јаш үсул).

Белә ки, $BaSO_4$ реаксијада әмәлә кәлән $BaCO_3$-а нисбәтән аз һәлл олма габилијјәтинә малик олдуғундан реаксија дөнәрдир $BaSO_4$ чөкүнтүсү бир нечә дәфә Na_2CO_3 мәһлулу илә ишләмәклә апармаг олар. Бу чүр ишләдикдә SO_4^{2-} ионларындан ибарәт чөкүнтү үзәриндәки мајени (реаксија нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш SO_4^{2-}) сүзүрләр вә ону јени һиссә Na_2CO_3 мәһлулу илә әвәз едирләр вә с.

Бариум-сулфаты һәмчинин карбоната кечирмәк үчүн, ону путанын ичәрисиндә беш-алты дәфә артыгламасы илә Na_2CO_3 вә K_2CO_3 (гуру үсул) гарышығы васитәсилә әридирләр. Карбонатлар гарышығы ујғун тәмиз маддәјә нисбәтән даһа ашағы әримә температуруна малик олдуғундан, ондан истифадә едирләр. Күтлә путада әридикдән сонра сојудурлар, сонра пута ичәрисиндә су олан касаја јерләшдирилир вә гыздырылыр. Реаксија нәтичәсиндә алынмыш Na_2SO_4 вә K_2SO_4, еләчә дә Na_2CO_3 вә K_2CO_3 -ин артығы илә бирликдә суда һәлл олурлар, $BaCO_3$ исә чөкүнтүдә галыр. Чөкүнтү мәһлулдан ајрылыр, дәгиг јујулур вә туршуда һәлл едилир.

3. Аммониум-оксалат. $(NH_4)_2C_2O_4$, даһа доғрусу, аммониум вә оксалат туршусунун дузу Ba^{2+} илә ағ BaC_2O_4 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow BaC_2O_4\downarrow$$

Чөкүнтү HCl вә HNO_3 -дә, еләчә дә гыздырдыгда, гаты CH_3COOH -да һәлл олур.

4. Натриум-һидрофосфат. Na_2HPO_4 Ba^{2+} илә HCl, HNO_3 вә CH_3COOH -да һәлл олан ағ $BaHPO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow BaHPO_4\downarrow$$

Әкәр реаксија гәләвиләр вә ја NH_4OH иштиракы илә апарылса, HPO_4^{2-} PO_4^{3-} -а чевриләр вә орта дуз чөкәр:

$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$$

$$2Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ba(PO_4)_2\downarrow$$

Бу чөкүнтүнүн туршулара олан нисбәти $BaHPO_4$-да олдуғу кимидир.

5. Аловун рәнкләнмәси реаксијасы. Бариумун учучу дузлары, мәсәлән, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ вә с. рәнксиз алову сарымтыл-јашыл рәнкә бојајыр.

§ 38. Sr^{2+} ионларынын реаксијалары

1. **Сулфат туршусу вә һәлл олан сулфатлар** туршуларда практики олараг һәлл олмајан ағ $SrSO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирирләр. $SrCO_3$ -ын $SrSO_4$-а нисбәтән аз һәлл олмасы нәтичәсиндә $BaSO_4$ -дан фәргли олараг стронсиум сулфат карбоната асан чеврилир.

2. **Кипс сују**, даһа доғрусу кипсин $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ дојмуш сулу мәһлулу Sr^{2+} илә $SrSO_4$ чөкүнтүсүнү (буланты) әмәлә кәтирир. Бу онунла изаһ едилир ки, кипсин суда зәиф һәлл олмасына бахмајараг, онун һәлл олма һасили ($2{,}37{\cdot}10^{-5}$), $SrSO_4$ -ын һәлл олма һасилиндән ($3{,}2{\cdot}10^{-7}$) кифајәт гәдәр чохдур. Буна көрә дә SO_4^{2-} ионларын гатылығы $CaSO_4$-ын дојмуш мәһлулунда $SrSO_4$-ын һәлл олма һасилинин гијмәтини кечмәк үчүн кифајәт едир. Лакин SO_4^{2-} ионларынын гатылығы һәр һалда чох аз олдуғундан, реаксијанын нәтичәсиндә күлли мигдарда чөкүнтү дејил, јалныз бир гәдәр көзләдикдә аз мигдар $SrSO_4$ булантысы (ифрат дојмуш мәһлулун әмәлә кәлмәси) әмәлә кәлир. Мәһлулун гыздырылмасы булантынын әмәлә кәлмәсини сүр'әтләндирир. Чүнки бариум сулфатын һәлл олма һасили ($1{,}1{\cdot}10^{-10}$) стронсиум сулфатын һәллолма һасилиндән аз олдуғу үчүн бариум дузлары кипс сују илә ани олараг $BaSO_4$ булантысыны әмәлә кәтирир. Демәли, $CaSO_4$ илә реаксија Sr^{2+}-ун тә'јини үчүн јалныз Ba^{2+} ајрылдығдан сонра тәтбиг едилә биләр.

3. **Натриум-һидрофосфат**. Na_2HPO_4 Sr^{2+} илә туршуларда һәлл олан (о чүмләдән сиркә туршусунда) ағ стронсиум-һидрофосфат чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Sr^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow SrHPO_4\downarrow$$

4. **Аммониум-оксалат**. $(NH_4)_2C_2O_4$ Sr^{2+} илә минерал туршуларда, гыздырдыгда исә гаты сиркә туршусунда һәлл олан SrC_2O_4 шәклиндә ағ чөкүнтү әмәлә кәтирир:

$$Sr^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow SrC_2O_4$$

5. **Sr^{2+} вә Ba^{2+} дамчы реаксијасы илә натриум-родизонат $Na_2C_6O_6$ илә тә'јини.** Сүзкәч кағызында стронсиум дузунун нејтрал мәһлулундан бир дамчы јерләшдириб үзәринә натриум родизонатын сулу мәһлулундан бир дамчы әлавә едилир. Бу заман кағызда стронсиум родизонат SrC_6O_6 чөкүнтүсүнүн гырмызы-гонур ләкәси алыныр. Ләкәни бир дамчы дурулашдырылмыш HCl илә ислатдыгда, чөкүнтү һәлл олдуғундан ләкә итир.

Родизонат илә Ba^{2+} ејнилә бариум-родизонатын (BaC_6O_6) гырмызы-гонур чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирдијиндән буну стронсиум-родизонатдан асанлыгла

фәргләндирмәк үчүн HCl тә'сириндән чөкүнтү турш барium-родизоната чевриләрәк чәһрајы-гырмызы рәнк алыр.

Реаксија II вә I аналитик груп катионларынын (башга груп катионлар олмамалыдыр) һамысынын иштиракы илә S^{2+} вә Ba^{2+} -у кәсри тә'јин етмәк үчүн чох әлверишлидир.

Сүзкәч кағызынын золағы үзәринә анализ олунан нејтрал мәһлулдан бир дамчы гојулур вә родизонат мәһлулунун бир дамчысы илә исладылыр. Јанашы олараг һәмин кағызын үзәринә бир дамчы родизонат мәһлулу гојулур вә рәнкләр мүгајисә едилир. Әкәр онлар ејни оларса, Ba^{2+} вә Sr^{2+} -ун һеч бири мәһлулда јохдур. Әкәр гырмызы-гонур ләкә алынарса, ону бир дамчы 0,5 н HCl мәһлулу илә исладырлар. Ләкәнин рәнксизләшмәси Ba^{2+}-ун олмадығыны вә Sr^{2+} -ун олдуғуну көстәрир. Әкәр ләкә гызарырса (дәгиг чәһрајы олурса), Ba^{2+} иштирак едир. Белә һалда Sr^{2+}-ун олмасыны мүәјјән етмәк үчүн ашағыдакы јохламаны апарырлар. Кағызын золағы мәһлул илә исладылыр вә ләкәнин мәркәзинә бир дамчы анализ олунан мәһлул гојулур. Бу заман Ba^{2+} родизонат илә реаксијаја кирмәјиб, $BaCrO_4$ шәклиндә чөкәчәкдир, лакин стронсиум-хромат бөјүк һәлл олма габилијјәтинә малик олдуғундан родизонат илә реаксијаја кирәчәкдир.

Там чөкмәнин алындығына инанмаг үчүн ләкә бир дә K_2CrO_4 илә исладылыр, сонра исә јенидән родизонат мәһлулу илә ишләдилир. Sr^{2+} иштирак едирсә, ләкә асан гырмызымтыл-гонур рәнкә бојаныр, о олмадыгда исә нарынчы рәнк алыныр (мүгајисә үчүн кағыз үзәринә бир дамчы реакентин әлавә едилмәсиндән алынан ләкәнин рәнки).

6. Микрокристаллоскопик реаксија. Бир дамчы анализ олунан стронсиум дузунун мәһлулу әшја шүшәси үзәриндә гурујана кими бухарлашдырылыр. Гуру галыг бир дамчы 2%-ли $Cu(NO_3)_2$ мәһлулунда һәлл едилир вә јенидән гурујанан кими бухарлашдырылыр. Сојугдан сонра 2 дамчы 0,05 н CH_3COOH мәһлулу әлавә едилир вә алынмыш шәффаф мәһлула KNO_2-нин кристалы дахил едилир. Бир нечә дәгигәдән сонра (дамчыны зәиф гыздырдыгда даһа тез) кәнарларда кичик көјүмтүл-јашыл үчгат нитритин - $K_2SrCu(NO_2)_6$ кубшәкилли кристаллары алыныр.

Дурулашма сәрһәдди 1:10000-дир Ba^{2+} вә Ca^{2+} ионлары јашыл рәнкли кристаллар верир. Онларын формалары стронсиум дузунун кристалларынын формасындан фәргләнирләр.

7. Аловун рәнкләнмәси реаксијасы. Стронсиумун учучу дузлары рәнксиз алову характер ал-гырмызы рәнкә бојајыр.

§39. Ca^{2+} ионларынын реаксијалары

1. Аммониум-оксилат $(NH_4)_2C_2O_4$ - Ca^{2+} илә минерал туршуларда һәлл олан, сиркә туршусунда исә һәлл олмајан ағ калсиум-оксалат чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

Ca^{2+} -ун бу мүһүм вәсфи реаксијасына Ba^{2+} вә Sr^{2+} $(NH_4)_2C_2O_4$ илә охшар чөкүнтүләр әмәлә кәтирдикләриндән, мане олурлар.

2. Һәлл олан сулфатлар (SO_4^{2-} ионлары) јалныз калсиумун нисбәтән гаты дузлары мәһлулундан ағ $CaSO_4$ чөкүнтүсүнү чөкдүрүрләр:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow$$

Чөкүнтү $(NH_4)_2SO_4$-ла комплекс дуз $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$ әмәлә кәтирдијиндән һәлл олур. Кипс сују калсиум дузлары мәһлулу илә буланты вермир (Ba^{2+} вә Sr^{2+} -дан фәргли).

3. Калиум-һексасианоферрат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ стронсиумун иштиракы илә Ca^{2+} -ун тә'јин олунмасына имкан верир, еләчә дә бу катионлары ајырыр. Реаксија беләә тәсәввүр едилир:

$$Ca^{2+} + 2NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Реаксијаны pH≈9-да даһа доғрусу аммониум буфери гарышығы иштиракы илә апарырлар. Ону јеринә јетирмәк үчүн 1-2 дамчы анализ олунан мәһлулун үзәринә дамчы-дамчы NH_4Cl вә NH_4OH мәһлуллары әлавә едилир, гыздырылыр вә тәхминән бәрабәр һәчмдә дојмуш $K_4[Fe(CN)_6]$ мәһлулу илә чөкдүрүлүр. Сиркә туршусунда һәлл олмајан ағ кристаллик $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ чөкүнтүсү чөкүр. Бу ону реаксијада ишләдилән аммониум һидроксидиндә олан $(NH_4)_2CO_3$ иштиракы илә әмәлә кәлә билән $SrCO_3$ -дан фәргләндирмәјә имкан верир.

Ba^{2+} ионунун гатылығы кифајәт гәдәр оларса, һәмчинин $K_4[Fe(CN)_6]$ илә чөкүнтү верә биләр. Буна көрә дә Ba^{2+} иштиракы илә бу реаксијаны Ca^{2+} -ун тә'јини үчүн тәтбиг етмәк лазым дејил.

4. Натриум-һидрофосфат. Na_2HPO_4 туршуларда, о чүмләдән сиркә туршусунда һәлл олан ағ $CaHPO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow CaHPO_4\downarrow$$

5. Микрокристаллоскопик реаксија. Әшја шүшәси үзәринә бир дамчы калсиум дузу мәһлулу јерләшдирилир вә бир дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу илә тә'сир едилир; дамчынын кәнарында гајма әмәлә кәләнә кими јүнкүл бухарлашдырылыр. Дурулашма сәрһәдди 1:25000 -дир. Бу реаксија илә адәтән Ba^{2+} вә Sr^{2+} -ун иштиракы илә Ca^{2+} -у тә'јин етмәк мүмкүн олур, беләки, бариум вә стронсиумун сулфат бирләшмәләри кичик кристаллар шәклиндә чөкдүкләриндән, кипсин характер ири кристалларыны асан фәргләндирмәк олур.

6. Аловун рәнкләнмәси реаксијасы. Калсиумун учучу дузлары рәнксиз алову кәрпичи-гырмызы рәнкә бојајыр.

§40. II вә I груп катионлары гарышығынын анализи

Мүһүм реакентләрин II груп катионларына тә'сиринин нәтичәси чәдвәл 10-да верилмишдир. Чәдвәлдән көрүндүјү кими, II груп катионларынын карбонатлары, фосфатлары, оксалат вә сулфатлары суда зәиф һәлл олурлар. Хромат бирләшмәләриндән јалныз $BaCrO_4$ вә $SrCrO_4$ зәиф һәлл олур; $CaCrO_4$ јахшы һәлл олур. Сулфат бирләшмәләринин һәлл олмасы Ba, Sr, Ca сырасы үзрә артыр.

II груп катионларынын реаксијалары Чәдвәл 9

Реакентләр	Катионлар		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$(NH_4)_2CO_3$	аг чөкүнтү $BaCO_3$	аг чөкүнтү $SrCO_3$	аг чөкүнтү $CaCO_3$
Na_2CO_3 вә K_2CO_3	$BaCO_3$ аг чөкүнтү	$SrCO_3$ аг чөкүнтү	$CaCO_3$ аг чөкүнтү
Na_2HPO_4	$BaHPO_4$ аг чөкүнтү	$SrHPO_4$ аг чөкүнтү	$CaHPO_4$ аг чөкүнтү
H_2SO_4 вә һәлл олан сулфатлар	$BaSO_4$ аг чөкүнтү	$SrSO_4$ аг чөкүнтү	$CaSO_4$ аг чөкүнтү
$CaSO_4$	$BaSO_4$ ани чөкүр аг чөкүнтү	СрСО$_4$ ани чөкмүр аг чөкүнтү	-
$(NH_4)_2C_2O_4$	BaC_2O_4	SrC_2O_4	CaC_2O_4
K_2CrO_4	$BaCrO_4$ сары чөкүнтү	$SrCrO_4$ сары чөкүнтү	-
$K_2Cr_2O_7+CH_3COONa$ вә ја $K_2CrO_4+CH_3COOH$	$BaCrO_4$	-	-
$K_4[Fe(CN)_6]+NH_4OH+NH_4Cl$	-**	-	аг чөкүнтү $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$
Аловун рәнкләнмәси	сары-јашыл	кәрпичи-гырмызы	кәрпичи-гырмызы

Өјрәнилмиш реаксијалара әсасланараг, II груп катионлары гарышығынын бир нечә мүхтәлиф анализ үсулларыны гејд етмәк олар, бунлардан биз даһа садәсинин үзәриндә дајанаг.

Анализин кедишинин тәсвириндән әлавә һәмчинин анализ әмәлијјатынын схеми (чәдвәл 10) вә ионларын ајрылмасы верилир.

Чөкүнтү јалныз чох да дуру олмајан мәһлуллардан чөкүр.

Ba^{2+} гатылығы чох олдугда чөкүнтү әмәлә кәлә биләр.

Јалныз схем үзрә ишләјиб, анализин кедишинин ујғун сәнәдләринин јазылышыны диггәтлә охумамаг, әлбәттә олмаз. Бу сөзсүз сәһвә кәтириб чыхарыр, ајры-ајры әмәлијјатларын јеринә јетирилмәси вә техникасы схемдә көстәрилмәмишдир.

Анализин кедишинин вә схеминин јазылышындан анализ олунан објектдә II груп катионлары илә јанашы, һәмчинин I груп катионларынын да иштирак етмәк имканлары нәзәрә алынмышдыр. Анализ олунан мәһлул һәмчинин чөкүнтүдән ибарәтдир. Тәдгиг олунан мәһлул туршуларда һәлл олан бирләшмәләрдән (мәсәлән, II груп катионларынын карбонатлар, оксалатлар вә фосфатлары, магнезиум-һидроксид вә с.), еләчә дә һәлл олмајан бариум, стронсиум вә калсиумун сулфатларындан ибарәт ола биләр.

II вә I груп катионлары гарышығынын анализ кедиши

1. Илкин јохламалар. Анализ, мәһлулдан ајрыча нүмунәләр көтүрмәклә илкин јохламалар апармагла башланыр.

1) *Мәһлулун pH-нын* индикатор јығымы вә ја универсал индикатор васитәсилә *тә'јин едилмәси.*

2) NH_4^+ -ун газ камерасында гәләви вә Неслер реактивинин тә'сириндән *мүәјјән едилмәси.* Јадда сахламаг лазымдыр ки, сонрадан NH_4^+ II групун груп реакенти васитәсилә мәһлула дахил едилдијиндән, мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә, о, ирәличәдән тә'јин едилмәлидир.

Көстәриш. Әкәр мәһлулда Mg^{2+} иштирак едирсә, онда гәләвиләрин тә'сириндән $Mg(OH)_2$ чөкәчәкдир. Еләчә дә тәркибиндә гәләви олан Неслер реактиви белә тә'сир көстрир. Бундан әлавә, NH_4^+ тә'јин етдикдә һәр ики реактив васитәсилә II груп катионларынын карбонатлары чөкүнтүсү алына бидәр, белә ки, гәләвиләр (NaOH вә KOH) адәтән тәркибләриндә Na_2CO_3 вә ја K_2CO_3 (һавадан CO_2-ни удмаг нәтичәсиндә) гарышығы сахлајырлар. NH_4^{+3}-ун тә'јининә бу чөкүнтүләрин алынмасы мане олмур.

3) *II групун сулфатларынын јохланылмасы* (јалныз чөкүнтү олдугда јеринә јетирилир). Чөкүнтүнү чалхалајыб, 2-3 дамчы буланыг маједән башга сынаг шүшәсинә көтүрүлүр вә үзәринә 3-4 дамчы 2 н HCl мәһлулу әлавә едилир. Әкәр чөкүнтү һәлл олмазса, II груп катионларынын сулфатлары олмасы мүәјјән едилир.

2. Чөкүнтүнүн һәлл олмасы, II груп катионларынын сулфатларынын ајрылмасы. *1) Сулфатлар олмадыгда* конусшәкилли сынаг шүшәсинин ичәрисинә 12-15 дамчы чөкүнтү илә бирликдә анализ олунан мәһлул јерләшдирилир вә мүмкүн гәдәр аз һәчмдә 2 н HCl мәһлулу илә гарышдырыб вә гыздырмагла һәлл едилир.

2) *Сулфатлар иштирак етдикдә.* анализ олунан мәһлулун 12-15 дамчысы үзәринә 4-5 дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едилир вә һәлл олмајан чөкүнтү јујулур. Сулфат туршусунун әлавә едилмәсинин ики мәгсәди вардыр: бир тәрәфдән туршуларда һәлл олан чөкүнтүләрин һамысынын һәлл олмасы кедир, дикәр тәрәфдән исә сулфат ионунун әлавә олунмасы бариум, стронсиум вә гисмән калсиумун сулфатларынын там чөкмәсини тә'мин едир. Әлбәттә, сулфатларын һәлл олан һидросулфатлара чеврилмәсинин гаршысыны алмаг үчүн сулфат туршсунун артыг мигдарыны нәзәрә алмаг лазымдыр.

SO_4^{2-} -ин мигдары мәһлулда кифајәт гәдәр олдугда Ba^{2+} вә Sr^{2+} тамамилә чөкүнтүјә кечир, Ca^{2+} исә һәмишә $CaSO_4$ -ын кифајәт гәдәр һәлл олмасы нәтичәсиндә гисмән мәһлулда галыр. Буна көрә дә сулфатлар чөкүнтүсүнүн анализиндә Ca^{2+} -у ахтармамаг да олар.

3. **Сулфатлар чөкүнтүсүнүн тәдгиги.** Бариум, стронсиум вә калсиумун сулфатларыны мәһлула кечирмәк үчүн, әввәлҹә Na_2CO_3-ин тә'сириндән онлары ујғун карбонатлара чевирмәк лазымдыр. Бунун үчүн чөкүнтүнү гајнар су һамамында (јахшы олар ки, чини касада вә ја путада гајнатмалы) 20 дамҹы дојмуш Na_2CO_3 мәһлулу илә вахташыры јахшы гарышдырмагла бир нечә дәгигә гыздырырлар. Чөкүнтүнү сентрифуга едиб, сентрифугаты туллајыр, чөкүнтүнү јенидән Na_2CO_3 мәһлулу илә ишләјирләр. Бу әмәлијјаты 2-3 дәфә тәкрар етдикдән сонра, чөкүнтү дәгиг (2 дәфә) гајнар дистиллә едилмиш су илә јујулур вә гыздырмагла 3-5 дамҹы 2 н CH_3COOH мәһлулунда һәлл едилир.

Дәгиг јујулманын сәбәби SO_4^{2-} -у чыхартмаг үчүндүр. Әкәр бу, едилмәзсә, онда чөкүнтү сиркә туршусу илә ишләнилән заман катионларын бир һиссәси јенидән сулфатлар шәклиндә чөкә биләрләр.

Әкәр чөкүнтүнүн CH_3COOH-да һәлл олмасы там кетмирсә, һәлл олмамыш чөкүнтү ($BaSO_4$ -ын бир һиссәси) сентрифуга едилир вә тулланыр, белә ки, јухарыда гејд олунан шәраитдә мәһлула мүтләг мүәјјән мигдар Ba^{2+} көчәҹәкдир ки, бу да онун тә'јини үчүн тамамилә кифајәт едир.

$BaSO_4$-ын $BaCO_3$-а даһа там чеврилмәси чөкүнтүнүн Na_2CO_3 вә K_2CO_3 гарышығы илә әридилмәси илә әлдә едилир (бу заман чөкүнтү ирәлиҹәдән еһтијатла пута вә ја чини касада гурудулмалыдыр). Әритмәни платин вә ја нихромдан һазырланмыш телин гулагҹығында апармаг әлверишлидир. Әритмә нәтиҹәсиндә алынмыш "инҹи", ичәрисиндә су олан сынаг шүшәсинә јерләшдирилир (тел илә бирликдә) вә су һамамында о вахта кими гыздырлыр ки, әринмиш күтлә нарын тоза чеврилмиш олсун, буну (мәһлулдан сентрифуга едиб, јумагла ајырдыгдан сонра) ашағыда көстәрилдији кими тәдгиг едирләр.

Сентрифугатда Ba^{2+} вә Sr^{2+} -ун олмасыны 7-9-ҹу бөлмәдә гејд едилдији кими, јохлајырлар.

Көстриш. Әкәр чөкүнтүдә II групун һансы сулфаты олмасынын мүәјјән едилмәси тәләб олунмурса, онда бу сентрифугаты ајрыҹа јох, ону 6-чы бөлмәдә алынмыш мәһлул илә бирләшдириб, тәдгиг етмәк әлверишлидир.

4. **II груп катионларынын иштирак етмәсинин јохланылмасы.** Сентрифугат (бах: б.2) вә ја сулфатлар иштирак етмәјән илк мәһлулун анализинә башламаздан әввәл, онда II груп катионларынын олмасыны мүәјјән етмәк лазымдыр. Онларын иштирак етмәсини јохламаг верилмиш мәһлулда сулфатлы чөкүнтүләр олдугда да лазымдыр, чүнки калсиум ионлары мәһлулда ола биләр.

Јохлама верилмиш мәһлулун һамысы илә дејил, онун ајрыҹа һиссәси илә апарылмалыдыр. Мәһлулун 2 дамҹысынын үзәринә гәләви реаксија алынана кими 2 н NH_4OH мәһлулу әлавә едилир, үзәринә 1

дамчы NH_4Cl мәһлулу, 2-3 дамчы $(NH_4)_2CO_3$ мәһлулу төкүб, гыздырылыр. Чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси II груп катионларынын иштирак етдијини көстрир. Белә һалда сонракы тәдгигаты 5-чи бөлмәдәки кими апарырлар. Әкәр II груп јохдурса, онда мәһлулда I груп катионлары §25-дә јазылдығы кими тәдгиг едилир.

5. II груп катионларынын I груп катионалрындан ајрылмасы. Һәр шејдән әввәл II груп катионларыны I груп катионларындан ајырмаг лазымдыр, белә ки, Ca^{2+}, Sr^{2+} вә Ba^{2+} I групун анализиндә ишләдилән бә'зи реакентләр илә (мәсәлән, Na_2HPO_4, $NaHC_4H_4O_6$ вә с.) чөкүнтүләр әмәлә кәтирирләр.

Универсал индикатор вә ја фенолфталеин кағызы илә јохламагла (о, ал-гырмызы дејил, чәһрајы рәнкә бојанмалыдыр) анализ олунан мәһлулун реаксијасыны pH≈9-а чатдырырлар. Бунун үчүн мәһлулда бир нечә дамчы 2 н NH_4OH вә NH_4Cl мәһлулларындан әлавә едиб pH-ны тә'јин едирләр. Әкәр pH<9 оларса, бир гәдәр NH_4OH әлавә едилир. Әкәр pH>9 оларса, онда NH_4Cl вә ја HCl әлавә едилир. Лазым олан мүһити јаратдыгдан сонра, мәһлул гыздырылыр вә үзәринә 8-10 дамчы $(NH_4)_2CO_3$ мәһлулу әлавә едилир. Сынаг шүшәсинин ичәрисини јахшы гарышдырыб вә ону 1-2 дәгигә су һамамында гыздырыб, чөкүнтүнү сентрифуга едирләр, ону мәһлулдан ајырмадан, там чөкмәни 1дамчы $(NH_4)_2CO_3$ мәһлулу әлавә етмәклә јохлајырлар.

II груп катионларынын там чөкмәси әлдә едилдикдән сонра, чөкүнтүнү мәһлулдан ајырыр вә бир дәфә гајнар су илә јујурлар. $SrSO_3$ вә $BaCO_3$ чөкүнтүсүнү 6-чы бәндә әсасән тәдгиг едирләр: тәркибиндә I груп катионлары $(NH_4)_2CO_3$-ин артығы вә аммониумун башга бирләшмәләри олан сентрифугаты §27-дә јазылдығы кими тәдгиг едирләр.

6. II груп катионларынын карбонаталры чөкүнтүсүнүн һәлл едилмәси. $BaCO_3$, $SrCO_3$ вә $CaCO_3$-дан ибарәт чөкүнтүнү гыздырмагла 8-10 дамчы 2 н CH_3COOH мәһлулунда һәлл едирләр. Әкәр мәһлул зәиф булантылы оларса, о, сентрифуга едилир вә чөкүнтү тулланыр, лакин там шәффаф сентрифугат башга сынаг шүшәсинә кечирилир вә 7-чи бәнд үзрә тәдгиг едилир.

7. Ba^{2+} -нун тә'јин едилмәси вә ајрылмасы. Бунун үчүн бир дамчы мәһлула һәр бириндән бир дамчы олмагла CH_3COOH вә $K_2Cr_2O_7$ мәһлуллары әлавә едилир. $BaCrO_4$-ын сары чөкүнтүсү Ba^{2+} -нун олдуғуну көстәрир.

Әкәр Ba^{2+} тә'јин едилмишсә, мәһлулун һамысынын үзәринә CH_3COOH әлавә етмәклә pH 4-5-ә чатдырылыр, бундан сонра исә чөкүнтү үзәриндәки маје нарынчы-сары рәнк алан кими дамчы-дамчы $K_2Cr_2O_7$ әлавә едилир. рәнкин әмәлә кәлмәси Cr_2O_7-нун мәһлулда артығыны көстәрир ки, бу да Ba^{2+}-нун там чөкмәсинә сүбутдур. 1-2

дəгигə гыздырдыгдан сонра $BaCrO_4$ чөкүнтүсү сентрифуга едилмəклə ајрылыр вə тулланылыр.

Мəһлулда Sr^{2+} -нун олуб-олмамасындан асылы олараг, сентрифугат мүхтəлиф чүр тəдгиг едилир. Əкəр Sr^{2+} оларса, сентрифугатын анализи 8-10-чу бөлмəдəки кими апарылыр. Əкəр Sr^{2+} олмазса, анализ 11-чи бөлмə үзрə апарылыр.

8. Sr^{2+} вə Ca^{2+} чөкдүрүлмəси. Һəр шејдəн əввəл Ba^{2+}-ну чөкдүрмəк үчүн əлавə едилмиш өзүнүн кəскин рəнки илə сонрадан Sr^{2+}-ун тəʼјининдə чəтинлик төрəдə билəн калиум-бихроматын артығындан азад олмаг лазымдыр. Бунун үчүн мəһлула гəлəви реаксија ($pH<10$) алынана кими Na_2CO_3 дузу əлавə едилир вə сынаг шүшəси 2-3 дəгигə су һамамында гыздырылыр. Сонра исə чөкмүш олан $SrCO_3$ вə $CaCO_3$ чөкүнтүлəри сентрифуга едилмəклə ајрылыр, јујулур вə ашағыда гејд едилдији кими, тəдгиг едилир. Хроматлар вə Na_2CO_3-ын артығындан ибарəт олан сентрифугат тəдгиг едилмир.

9. Sr^{2+} тəʼјини вə ајрылмасы. $SrCO_3$ вə $CaCO_3$-дəн ибарəт чөкүнтү 4-6 дамчы 2 н CH_3COOH мəһлулунда һəлл едилир вə əкəр мəһлулу там шəффаф олмазса, чөкүнтү (буланты) сентрифуга едилмəклə ајрылыр вə тулланылыр. 1-2 дамчы сентрифугат үзəринə 2-3 дамчы дојмуш $CaSO_4$ мəһлулу əлавə едиб су һамамында гыздырырлар. Бу мүддəтдəн сонра $SrSO_4$-ын ағ булантысынын əмəлə кəлмəси Sr^{2+}-ун олдуғуну көстəрир. Буланты олмадыгда əлавə олараг 10 дəг. гыздырылыр вə јалныз бундан сонра Sr^{2+}-ун олмамасы һагда нəтичə чыхарылыр. Əкəр $CaSO_4$-ын тəʼсириндəн буланты ани олараг алынарса, бу Ba^{2+}-ун там ајрылмадығыны көстəрир. Белə һалда Sr^{2+}-ун олмасы мəсəлəси һəлл едилмəмиш галыр.

Əкəр Sr^{2+} оларса, ону мəһлулун һамысындан $(NH_4)_2SO_4$ мəһлулунун артығыны (8-10 дамчы) вə бир дамчы NH_4OH əлавə едиб, 10-15 дəг гыздырмагла чөкдүрүрлəр. Бу заман Sr^{2+}, $SrSO_4$ шəклиндə чөкүр, Ca^{2+} сулфат исə кифајəт гəдəр бөјүк һəллолма һасилинə малик олдуғундан, əсасəн мəһлулда галыр. Һəмчинин буна $(NH_4)_2SO_4$ илə CaSO-ын комплекс бирлəшмəсинин əмəлə кəлмəси дə тəʼсир көстəрир.

Сентрифуга етмəклə чөкүнтүнү ајырыб јудугдан сонра Sr^{2+} үчүн јохлама реаксијасы апармаг олар. Сентрифугат 10-чу бөлмə үзрə тəдгиг едилир.

Көстəриш. Чөкүнтүдə Sr^{2+}-ун олмасыны аловун бојанмасы реаксијасы илə тəсдиг етмəк үчүн, чөкүнтүнү һəр шејдəн əввəл аз мигдар $CaSO_4$ гарышығындан ики дəфə $(NH_4)_2SO_4$ мəһлулу илə гыздырмагла вə гарышдырмагла јујуб ајырырлар. Сонра $SrSO_4$-ы

натриум карбонат мәһлулу илә гыздырмагла $SrCO_3$-а чеврилир, мәһлулдан ајырдыгдан сонра јујулур вә 1-2 дамчы HCl мәһлулунда һәлл едилир. Алынмыш $SrCl_2$ мәһлулу аловун рәнкләнмәси реаксијасында тәдгиг едилир. Аловун ал-гырмызы рәнки Sr^{2+}-ун олдуғуну көстәрир. Бунун әвәзиндә $SrCO_3$ чөкүнтүсүнү һәмчинин CH_3COOH-да һәлл едиб, мәһлулун бир дамчысы илә Sr^{2+} үчүн микрокристаллоскопик реаксијаны апармаг олар.

10. Ca^{2+}-ун тә'јин едилмәси. $SrSO_4$ ајрылдыгдан сонра сентрифугата 4-5 дамчы $(NH_4)_2C_2O_4$ мәһлулу әлавә едилир вә гыздырылыр. Ағ CaC_2O_4 чөкүнтүсүнүн алынмасы, Ca^{2+} -ун олдуғуну көстрир.

Јохламаг үчүн чөкүнтү сентрифуга едилир вә 2 н HCl мәһлулунун мүмкүн гәдәр аз һәчминдә шәлл едилир. Алынмыш мәһлулун бир дамчысында Ca^{2+}-ун H_2SO_4 илә микрокристаллоскопик реаксијасы апарылыр. Бу реаксијадан истифадә едәрәк, Ca^{2+} -у адәтән Ba^{2+} вә Sr^{2+} -ун иштиракы илә тә'јин етдикдә кипсин $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ кристаллары чох характер формаја малик олдуғундан, $BaSO_4$ вә $SrSO_4$-ын әмәлә кәтирдији чох кичик кристаллардан фәргләнир.

Ca^{2+}-ун $K_4[Fe(CN)_6]$ илә реаксијасыны тәтбиг етдикдә Sr^{2+} -ун иштиракы мане олмадығындан стронсиуму ајырмамаг да олар. $K_4[Fe(CN)_6]$ тә'сириндән алынмыш чөкүнтүнүн CH_3COOH-да һәлл олмасыны јохламаг лазымдыр, әкс һалда Ca^{2+} -у асанлыгла "вахтындан әввәл" тә'јин етмәк олар. Ba^{2+} ионларынын гатылығы кифајәт гәдәр оларса, $K_2[Fe(CN)_6]$ илә чөкүнтү верә биләр. Ba^{2+} иштирак етдикдә бу реаксијаны Ca^{2+} -у тә'јин етмәк үчүн истифадә етмәк олмаз.

Алынмыш мәһлулун бир дамчысы илә Ca^{2+} үчүн микрокристаллоскопик реаксија апарылыр. Кипсин $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ характер кристалларынын әмәлә кәлмәси Ca^{2+} ионларынын олдуғуну көстәрир.

Мәһлулун ајрыча нүмунәләриндә II груп катионларынын мүәјјән едилмәси (кәсри метод)

Катионларын анализинин систематик кедиши просесиндә II груп катионларын мүәјјән һиссәси итә билир. Бу, мүхтәлиф сәбәбләрдән ола биләр. Әввәла, III груп катионларыны онун груп реакенти $(NH_4)_2S$ илә NH_4OH иштиракында чөкдүрдүкдә II груп катионлары карбонатлар шәклиндә чөкә биләрләр, белә ки, бу реакентләрин тәркибиндә адәтән һавадан CO_2-ни уддугларындан $(NH_4)_2CO_3$ гарышығы ола биләр. Икинчиси, S^{2-}-нин һаванын оксикени һесабына SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ вә SO_4^{2-} кими оксидләшмәси нәтиҹәсиндә Ba^{2+} вә Sr^{2+} һәмчинин чөкүнтүјә кечә

биләр. Нәһајәт, III групун үчвалентли һидроксид бирләшмәләри илә бирликдә II груп катионлары гоша чөкә биләрләр.

Дејиләнләри нәзәрә алараг, анализин систематик кедишиндә II груп катионлары $(NH_4)_2CO_3$-ын тә'сириндән карбонат чөкүнтүләри шәклиндә чөкмәзсә, II груп катионларыны башланғыч мәһлулдан ајрыча нүмунәләр көтүрмәклә ахтармаг лазымдыр. Бу заман ашағыдакы методиканы тәтбиг етмәк олар.

1. Ca^{2+}-ун тә'јин едилмәси. 2 дамчы анализ олунан мәһлула булантылы чөкүнтү илә бир јердә (әкәр о, варса) 1 дамчы 4 н H_2SO_4 мәһлулу вә 3 дамчы етил (вә ја 6 дамчы метил) спирти әлавә едилир ($CaSO_4$-ын һәллолмасыны ашағы салмаг үчүн). $CaSO_4$-ын чөкмәсини сүр'әтләндирмәк үчүн, сынаг шүшәсинин диварыны шүшә чубугла сүртүрләр. 3-5 дәгигәдән сонра сентрифуга етмәклә там чөкмә јохланылыр вә чөкүнтү ајрылыр. Чөкүнтү бир нечә дәгигә 3-5 дамчы су илә чалхаланыр, бу заман $CaSO_4$ -ын чох һиссәси һәлл олур. Һәлл олмајан галыг сентрифуга едилир, бир дамчы сентрифугат әшја шүшәси үзәриндә бухарлашдырылыр вә микроскоп алтында кәнарларда әмәлә кәлмиш гајмаја мүшаһидә апарылыр. Ca^{2+} олдугда кипсин $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ узун ијнәвари, адәтән дәстә шәклиндә топланмыш кристаллары алыныр.

2. Ba^{2+} вә Sr^{2+} мүхтәлиф јолларла тә'јин олуна биләр. 1) Анализ олунан мәһлулдан 15-20 дамчы көтүрүб, HCl-ун тә'сири илә V груп катионлары чөкдүрүлүр. Ајрылдыгдан сонра алынмыш сентрифугата H_2SO_4 әлавә едилир. Бу заман $BaSO_4$, $SrSO_4$ вә $PbSO_4$ гисмән чөкүр (бариум, стронсиум, гурғушун вә гисмән калсиумун сулфат бирләшмәләри илк мәһлулда ола биләр, онда бу чөкүнтүнү ашағыда көстәрилдији кими тәдгиг етмәк лазымдыр).

Там чөкмәнин алынмасына инандыгдан сонра, чөкүнтү сентрифуга етмәклә ајрылыр, јујулур вә 10-15 дамчы 6 н NaOH мәһлулу илә гыздырылыр. Бу заман плүмбит Na_2PbO_2 әмәлә кәтирән $PbSO_4$ чөкүнтүдән ајрылыр. Һәллолмајан галыг сентрифуга едилир вә јујулур, бариум вә стронсиумун сулфатларыны карбонатлара чевирир, бу заман алынмыш $BaCO_3$ вә $SrCO_3$ чөкүнтүләри, һәмчинин $CaCO_2$ 3-5 дамчы 2н сиркә туршусу мәһлулунда һәлл едилир вә ади методла мәһлул Ba^{2+} вә Sr^{2+} -на көрә тәдгиг едилир (чәдвәл 11).

2) Әкәр илк мәһлулда сулфат иону оларса, онда Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} вә гисмән Ca^{2+} чөкүнтүдә сулфатлар шәклиндә олачаг. Белә һалда биринчи нөвбәдә 2 н H_2SO_4 әлавә етмәклә чөкмәмиш Ba^{2+} вә Pb^{2+}-ун сулфатларыны там чөкдүрүрләр (Ca^{2+} кифајәт гәдәр мәһлулда галачагдыр). Беләликлә, чөкүнтүдә ејни заманда V групун хлоридли вә Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}-ун сулфатлары олачагдыр. Бу чөкүнтүнүн там анализи I-V груп катионларынын гарышығынын анализинин систематик кедишиндә јазылмышдыр.

Чәдвәл 10

II вә I груп катионларын гарышыгынын анализ кедишинин схеми.

1. Илкин јохлама: а) мәһлулда pH-нын тә'јини; б) NH-ын ашкар едилмәси; в) II груп катионларынын сулфатларынын иштирак етмәсинин јохланмасы

2. Чөкүнтүнүн HCl-да һәлл едилмәси вә ја II груп катионларынын сулфатларынын H_2SO_4 тә'сириндән ајрылмасы

Чөкүнтү 2а: $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$). 3. Na_2CO_3-ын тә'сириндән сулфатларын чеврилмәси, јујулмасы, CH_3COOH-дә һәлл едилмәси. Мәһлул 6.6-да көстәрилмиш үсул илә алынан мәһлул илә бирләшдирилир вә ја ајрыча олараг Ba^{2+}, Sr^{2+} вә Ca^{2+} тәдгиг едилир (бах: 7-10)	Сентрифугат 2а: II вә I груп катионлары (HCl, H_2SO_4) 4. II груп катионларынын NH_4OH вә NH_4Cl иштиракы илә pH≈9 олдугда $(NH_4)_2CO_3$ -ын тә'сири илә јохланылмасы.
	5. Мәһлулун һамысындан һәмин реакентләрин тә'сири илә II групун ајрылмасы.

Чөкүнтү 7а: $BaCrO_4$ тәдгиг едилмир.	Чөкүнтү 5а: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$. 6.CH_3COOH-да һәлл етмәли. 7.Ba^{2+} -ун тә'јин едилмәси вә онун CH_3COONa иштиракы илә (pH≈5 олдугда) $K_2Cr_2O_7$ тә'сириндән ајрылмасы. Сентрифугат 7а: Sr^{2+}, Ca^{2+} 8. Sr^{2+} вә Ca^{2+} -ун Na_2CO_3 -ын артығы илә чөкдүрүлмәси (pH>10).	Сентрифугат 5а: Mg^{2+}, K^+, $(NH_4)_2CO_3$ -ын артығы вә аммониумун башга бирләшмәләри. I груп катионларынын анализиндә јазылдығы кими ишләнилир.

Чөкүнтү 8а: $SrCO_3$, $CaCO_3$ 9. CH_3COOH-да һәлл етмәли, $CaSO_4$ тә'сирилә Sr^{2+} -у ашкар етмәли вә ону $(NH_4)_2SO_4{}^4$ -ын артығынын тә'сири илә ајырмалы.	Сентрифугат 8а: K_2CrO_4, Na_2CO_3 тәдгиг едилмир. Сентрифугат 9а: Ca^{2+} вә $(NH_4)_2SO_4$ -ын артығы 10. Ca^{2+} -ун $(NH_4)_2C_2O_4$ тә'сири илә ашкар едилмәси HCl-да һәлл етмәли, Ca^{2+} јохлама реаксијасы апармалы
Чөкүнтү 9а: $SrSO_4$, Sr^{2+} үчүн јохлама реаксијасы апармалы.	

V ФӘСИЛ

III ГРУП КАТИОНЛАРЫ НӘЗӘРИ ӘСАСЛАР

§ 41. Сулфидләрин чөкдүрүлмәси

I вә II аналитик груп катионларынын сулфидләринин суда јахшы һәлл олмаларындан фәргли олараг, III, IV вә V груп катионларынын сулфид ионлары тә'сириндән әмәлә кәтирдикләри бирләшмәләр практики олараг суда һәлл олмур. Чәдвәл 2-дә верилмиш катионларын тәснифаты бу фәргә әсасланмышдыр. Демәли, анализин систематик кедишиндә III вә IV аналитик груплар сулфид ионларынын тә'сириндән I вә II групдан ајрылырлар. Лакин сулфид иону ашағыдакы тәнлик үзрә диссосиасија едән чох зәфи һидрокен-сулфид туршусунун H_2S анионудур:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- ; \quad HS^- \rightleftarrows H^+ + S2$$

H_2S зәиф туршу олдуғундан, мәһлулда олан S^{2-} ионлары, ондакы H^+ ионлары илә бирләшәрәк, HS^- вә диссосиасија олунмајан H_2S молекулуну әмәлә кәтирир. Бунун нәтичәсиндә S^{2-} ионларынын гатылығы H^+ ионларынын гатылығындан гүввәтли дәрәчәдә, јә'ни мәһлулун pH-дан асылыдыр. H_2S-ин һәр ики мәрһәләдәки ионлашма сабити тәнликләриндән бу гатылыглар арасындакы әлагәни мүәјјәнләшдирмәк олар:

$$K_{H_2S} = \frac{[H+][HS^-]}{[H_2S]} = 8{,}9 \cdot 10^{-4} \qquad pK_{H_2S} = 7{,}05$$

$$K_{HS^-} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}3 \cdot 10^{-13} \qquad pK_{HS^-} = 12{,}89$$

Һәр ики тәнлијин ајры-ајры һәдләрини бир-биринә вурсаг вә кәсрин сүр'әт вә мәхрәч $[HS^-]$-ә ихтисар етсәк, аларыг:

$$K_{H_2S(үмуми)} \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1{,}2 \cdot 10^{-20} \qquad (1)$$

$$[S^{2-}] = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-20}[H_2S]}{[H^+]^2} \qquad (2)$$

(2) тәнлији көстәрир ки, $[S^{2-}]$ гатылығы мәһлулдакы H^+ гатылығынын квадрат көкү илә әкс мүнасибәтдир. Белә ки, pH ваһид гәдәр азалдыгда, даһа доғрусу, H^+ 10 дәфә артдыгда, S^{2-} гатылығы 100 дәфә азалар.

S^{2-} гатылығы, H^+ гатылығы вә һидрокен-сулфидин C_s башланғыч гатылығы арасындакы асылылыг сәһ.71-дә формул (5) илә гејд едилмишдир:

$$|S^{2-}| = C_s \left[\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H_2S}K_{HS^-}}} \right]$$

вә ја

$$[S^{2-}] = \frac{K_{HS^-} K_{H_2S} C_S}{[H^+]^2 + K_{H_2S}[H^+] + K_{HS^-} - K_{H_2S}}$$

Долајысы илә бу вә ја башга сулфид бирләшмәсинин чөкүб вә ја чөкмәмәси, еләчә дә онун аз вә ја там чөкмәси мәһлулун pH-дан әһәмијјәтли дәрәчәдә асылы олмалыдыр. Мәсәлән, pH-ын чох да бөјүк олмајан гијмәтиндә, даһа доғрусу аз вә ја чох гүввәтли турш мәһлулларда, јалныз һәллолма һасилинин гијмәти чох кичик олан катионларын сулфидләри чөкә биләрләр, белә ки, онларын чөкмәси үчүн турш мәһлулда олан S^{2-} ионларынын чох аз гатылығы кифајәт едир. Әксинә, нејтрал вә ја гәләви мәһлулларда нәинки бу зәиф һәлл олан сулфидләр, һәтта чох бөјүк һәллолма һасилинә малик оланлар да чөкмәјә башлајачагдыр. Бурадан ајдындыр ки, S^{2-} ионлары илә чөкдүрмә апардыгда мәһлулда pH-ын гијмәтини тәнзим етмәклә катионларын ајрылмасыны јеринә јетирмәк олар.

IV аналитик групун III групдан ајрылмасы вә анализин систематик кедишиндә III групун чөкдүрүлмәси бу принсипә әсасланмышдыр.

III вә IV аналитик груп катионларынын бә'зи сулфидләринин һәллолма һасилләрини мүгајисә едәк:

Нисбәтән чох һәлл олан сулфидләр	III груп $hh_{MnS} = 2,5 .10^{-10}$	IV груп $hh_{CdS} = 7,9 \cdot 10^{-27}$
Нисбәтән аз һәлл олан сулфидләр.............................	$hh_{ZnS} = 2,5.10^{-22}$	$hh_{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$

Верилмиш әдәдләрдән ајдын олур ки, IV груп катионларынын сулфидләри III групун сулфидләринә нисбәтән даһа аз һәлл олма габилијјәтинә маликдир вә буна көрә дә рН-ын кичик гијмәтиндә, јә'ни даһа турш мәһлулларда чөкә биләрләр.

Вәсфи нәтичәдән һәмин групларын өзләринин ајрылмасы үчүн вә онларын II вә I груп ктаионларындан ајрылмасында тәләб олунан рН-ын гијмәтинин мигдари һесабланмасына кечәк.

Һәр шејдән әввәл һесаблајаг ки, IV груп катионларынын сулфидләринин там чөкмәси, рН-ын һансы гијмәтиндә әлдә едилир. Бунун үчүн CdS-ин там чөкмәси үчүн тәләб олунан рН-ын гијмәтини тапмаг кифајәт едәр, белә ки, әкәр о, кифајәт гәдәр там чөкмүшсә, онда IV групун башга сулфидләри ондан даһа аз һәллолма габилијјәтинә малик олдугларындан, һәмин рН-да даһа там чөкәчәкләр. Әкәр чөкдүрмәк үчүн мәһлулдан газ шәклиндә һидрокен-сулфид кечирилирсә, онда H_2S-ин гатылығы онун һәлл олмасына бәрабәр олуб, отаг температурунда $1 \cdot 10^{-1}$ мол/л тәшкил едир. Әкәр (1) тәнлији тәтбиг етдикдә аларыг:

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-20} \qquad [H_2S] = 1,2 \cdot 10^{-21} \qquad (3)$$

(3) тәнлијини $[H^+]$-а көрә һәлл етсәк, аларыг:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-21}}{[S^{2-}]}} \qquad (4)$$

Дикәр тәрәфдән, әввәлки кими мәһлулда чөкдүрүлән Cd^{2+} гатылығыны 10^{-6} *г-ион/л*-ә кими ашағы салдыгда, чөкмә там һесаб едилсә, јазмаг олар:

$$[S^{2-}] = \frac{hh_{CdS}}{[Cd^+]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-27}}{10^{-6}} = 7,9 \cdot 10^{-21} \quad \text{г-ион / л}$$

$[S^{2-}]$-ин алынмыш гијмәтини (4) тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}2 \cdot 10^{-21}}{7{,}9 \cdot 10^{-21}}} = 0{,}39 \ г\text{-}ион / л$$

Тапылмыш $[H^+]$ гијмәтинә pH-ын ашағыдакы гијмәти ујғун кәлир:

$$pH = -lg0{,}39 = 0{,}41$$

Беләликлә, CdS-ун там чөкмәси, еләчә дә IV групун галан катионларынын һамысынын чөкмәси pH≥0,41-дә әлдә едилир.

Белә ки, H_2S илә реаксија заманы H^+ ионлары ајрылдығындан тәдричлә мәһлулун pH-ы азалдығындан, чөкдүрмәни pH-ын бир гәдәр бөјүк гијмәтиндә башлајырлар, даһа доғрусу pH-0,5-дә, бу да $[H^+]$≈0,3 *г-ион/л*-ә ујғун кәлир.

Белә шәраитдә III групун катионларынын һамысы мәһлулда галыр, буна нөвбәти һесабламада инанмаг чәтин дејил.

Zn^{2+}-ин мәһлулда тәхмини гатылығыны $1 \cdot 10^{-2}$ *г-ион/л*-ә бәрабәр гәбул едәк, даһа доғрусу $[Zn^{2+}]=1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. $[H^+]$=0,3 *г-ион/л* олдугда, S^{2-} гатылығы бәрабәр олар:

$$[S^{2-}] = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-21}}{(0{,}3)^2} = 1{,}3 \cdot 10^{-20} \quad г\text{-}ион / л$$

Демәли, ZnS-ин ионларынын һасили белә олачагдыр:

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-20} = 1{,}3 \cdot 10^{-22}$$

Алынмыш $1{,}3 \cdot 10^{-22}$ гијмәти ZnS_β һәллолма һасилиндән $2{,}5 \cdot 10^{-22}$ - дән кичикдир. Белә күман етмәк олар ки, мәһлулун белә pH-да, Zn^{2+} бөјүк гатылыға малик олдугда, синк-сулфид чөкүнтүјә кечә биләр. Лакин тәчрүбәдә бу алынмыр, белә ки, һидрокен-сулфид васитәси илә ZnS-и чөкдүрдүкдә:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2H^+$$

мәһлулда һәмишә һидрокен ионлары топланыр.

H_2S-и $[H^+]$=0,3 *г-ион/л* олдугда IV вә III груп катионлары гарышығындан кечиртдикдә биринчи нөвбәдә зәиф һәлл олан IV групун сулфидләри ајрылыр мәсәлән, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} вә с. Бу H^+

ионларынын гатылығы даһа да артыдгда мүшаһидә олунур; охшар һесаблама илә һеч олмазса гатылығы 10^{-1} *г-ион/л* олан IV груп катионларынын икисинин иштиракы илә синк-сулфидин ајрылмасынын кетмәдијини көстәрмәк чәтин дејил.

III групун сулфидләринин һамысы (чох һәлл оланлар) pH 0,5-дә тәбии ки, һидрокен-сулфид илә чөкмүрләр. Әлбәттә II вә I аналитик груп катионларынын сулфидләри суда һәлл олдуғундан чөкмүрләр. Беләликлә, pH-0,5 -дә IV аналитик груп катионлары H_2S тә'сириндән III, II вә I груп катионларындан ајрыла биләрләр.

IV груп катионлары ајрылдыгдан сонра алынмыш сентрифугатда III груп катионларынын сулфидләри чөкдүрүлүр. Бу әмәлијјаты pH-ын һансы гијмәтиндә апармағы һесаблајаг. III груп катионларыны ја H_2S тә'сириндән, ја да $(NH_4)_2S$ тә'сириндән чөкдүрмәк олар. Биринчи һалда һесабламаны ејни илә IV груп катионларынын сулфидләринин чөкдүрүлмәсиндә олдуғу кими апарырлар. Јалныз бурада III груп катионларынын сулфидли бирләшмәләринин даһа асан һәлл оланынын MnS-ин ($hh=2{,}5\cdot10^{-10}$) һәлл олма һасилинин гијмәтини нәзәрә алараг апармаг лазымдыр.

Mn^{2+} -ын гатылығынын 10^{-6} *г-ион/л* ашағы дүшмәси шәраитиндә III груп катионларынын чөкмәсини там һесаб едиб, S^{2-} -ин тәләб олунан гатылығыны тапырыг:

$$[S^{2-}]=\frac{hh_{MnS}}{[Mn^{2+}]}=\frac{2{,}5\cdot10^{-10}}{10^{-6}}=2{,}5\cdot10^{-4}\quad \text{г-ион/л}$$

Бурадан, (4) тәнлијини тәтбиг етмәклә аларыг:

$$[H^+]=\sqrt{\frac{1{,}2\cdot10^{-21}}{[S^{2-}]}}=\sqrt{\frac{1{,}2\cdot10^{-21}}{2{,}5\cdot10^{-4}}}=2{,}2\cdot10^{-9}\quad \text{г-ион/л}$$

Демәли, pH $= -2{,}2\,10^{-9} = 8{,}7$

Беләликлә, III груп катионларынын һидрокен-сулфид или там чөкмәси pH-8,7-дә әлдә едилир.

Лакин бундан белә нәтичә чыхартмаг олмаз ки, тәркибиндә сәрбәст туршу олмајан мәһлулдан һидрокен-сулфид кечирмәклә, III груп катионларыны чөкдүрмәк олар. Онсуз да III груп катионларынын дузларынын мәһлулу туршулашдырылмамышдан әввәл, һидролиз нәтичәсиндә турш реаксијаја маликдирләр. Бундан әлавә, һидрокен-сулфид бир туршу кими суда һәлл олдугда pH-ы тәхминән 4-ә кими ашағы

салыр вә III груп катионларынын сулфидләринин чөкүнтүләри ајрылдыгда H^+ ионлары топланыр:

$$Me^{2+} + H_2S \rightleftarrows MeS\downarrow + 2H^+$$

Буна көрә дә IV групун сулфидләриндән фәргли олараг, III групун сулфидләри анализ олунан мәһлулдан һидрокен-сулфид кечиртдикдә адәтән чөкмүрләр.

Демәли, III груп катионларынын һамысынын H_2S тә'сириндән там чөкмәсини әлдә етмәк үчүн, ирәличәдән мәһлула pH-ы практики олараг сабит сахламаг (pH≥8,7) габилијјәтинә малик олан буфер мәһлул етмәк лазымдыр. Адәтән тәчрүбәдә бунун үчүн тәтбиг едилән јалныз әлверишли pH≈9,24 олан аммониум буфер гарышығыдыр (бах: чәдвәл 7).

H_2S-ин әвәзинә III груп катионларыны чөкдүрмәк үчүн һәмишә аммониум-сулфид мәһлулу - $(NH_4)_2S$ тәтбиг едилир ки, бу да III групун груп реакенти һесаб едилир.

II груп катионларынын ајрылмасында олдуғу кими III груп катионларыны аммониум-сулфид илә чөкдүрмәк үчүн тәләб олунан pH-ын гијмәти мәсәләси мүәјјән дәрәчәдә һәлл едилмиш олур, чүнки сулу мәһлулда $(NH_4)_2S$ практики оараг тамамилә һидролиз едир:

$$NH^+_4 + S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + NH_4OH$$

Демәли, $(NH_4)_2S$ мәһлулу маһијјәт е'тибарилә еквивалент аммонјак вә аммониум дузунун (NH_4HS) гарышығындан ибарәтдир, јә'ни $(NH_4)_2CO_3$ мәһлулуна охшар, өзү аммониум буфер гарышығыны (pH≈9,24) тәшкил едир. III груп катионларынын нә дәрәчәдә белә pH-да там чөкмәсини нәзәрдән кечирәк. pH-ын бу гијмәтинә ујғун кәлән H^+ -нун гатылығы $5{,}8\cdot10^{-10}$ *г-ион/л*-ә бәрабәрдир. Әкәр $(NH_4)_2S$-ин мәһлулдакы артығы 0,1*M* оларса, онда бу дуз һидролиз нәтичәсиндә практики олараг тамамилә NH_4HS-ә чеврилдијиндән, $[HS^-]=0{,}1$ *г-ион/л* јазмаг олар. $[H^+]$ вә $[HS^-]$-ин гијмәтләрини һидрокен-сулфидин K_{HS} - үчүн олан тәнликдә јеринә јазсаг, аларыг:

$$K_{HS^-} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{5{,}8\cdot10^{-10}[S^2]}{10^{-1}} = 1{,}3\cdot10^{-13}$$

бурадан $[S^{2-}] = 2{,}3\cdot10^{-5}$ *г-ион/л*

Там чөкдүрмә гуртардыгдан сонра, мәһлулда галан Mn^{2+} ионларынын гатылығыны һесаблајаг:

$$[Mn^{2+}] = \frac{hh_{MnS}}{[S^{2-}]} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-10}}{2{,}3 \cdot 10^{-5}} \approx 1{,}1 \cdot 10^{-5} \, \textit{г-ион/л}$$

Беләликлә, Mn^{2+} практики олараг там чөкүр. III груп катионларынын сулфидләринин һамысынын һәллолма һасилинин гијмәти MnS-ә нисбәтән даһа аз олдугларындан, онлар һәмин рН-да даһа там чөкмәлидир. Беләликлә, III вә IV аналитик груп катионларынын ајрылмасы, еләчә дә III групун II вә I групдан ајрылмасы, һәмин груп катионларынын әмәлә кәтирдикләри сулфидләрин һәллолма һасилләринин гијмәтинин мүхтәлиф олмасына әсасланмышдыр вә мәһлулун рН-нын е'тибарлы тәнзим едилмәси јолу илә әлдә едилир.

Белә чыхыр ки, јухарыда верилмиш әдәдләрлә бир гәдәр зиддијјәт мүшаһидә едилир. Орада һесабланмышдыр ки, манганын гатылығыны 10^{-6} *г-ион/л*-ә кими ашағы салмаг үчүн, јә'ни $[Mn^{2+}]=10^{-6}$ үчүн лазым олан рН 8,7-дир. Әкәр рН 9,24 олдугда $[Mn^{2+}]=10^{-5}$ *г-ион/л* олар. Бу онунла изаһ олунур ки, рН 8,7 олдугда S^{2-} гатылығынын $2{,}3 \cdot 10^{-5}$-ә бәрабәр олмасы үчүн мәһлулдакы HS^{-}-ин гатылығы тәхминән 4 *г-ион-л*-ә бәрабәр олмалыдыр. Әкәр ујғун олан буфер гарышығы әлавә етмәклә хүсусилә рН-8,7 јарадылмазса, H_2S бурахмагла буну әлдә етмәк мүмкүн дејилдир. Һәмчинин узун мүддәт кифајәт гәдәр H_2S бурахмаг лазымдыр, әкс һалда MnS-ин там чөкмәси әлдә едилмәјәчәкдир. S^{2-} ионларынын гатылығыны белә һалда даһа дәгиг формул үзрә һесабладыгда рН-8-дә һидрокен-сулфид мәһлулда башлыча олараг HS^{-} ионлары шәклиндә олачагдыр.

§42. Сулфидләрин туршуларын тә'սиринә мүнасибәти

III вә IV груп катионларынын сулфидләри туршулара мүхтәлиф чүр мүнасибәт бәсләјирләр. Бунун анализ үчүн бөјүк әһәмијјәти вардыр.

§32-дә көстәрилмишдир ки, һәр һансы бир чөкүнтүнү һәлл етмәк үчүн, онун мәһлула вермиш олдуғу ионлардан бирини бирләшдирмәк лазымдыр. Дузларын ионларынын белә бирләшдирилмәси адәтән туршуларын тә'сири илә әлдә едилдијиндән һидрокен ионлары дузларын анионлары илә бирләшәрәк, ујғун зәиф, даһа доғрусу аз ионлашан туршу әмәлә кәтирир.

Әкәр зәиф туршу дузунун формулуну MeAn шәклиндә, чөкүнтүнү һәлл едән туршунун формулуну исә HX шәклиндә ифадә етсәк, онда дузун чөкүнтүсүнүн һәллолмасында кедән просеси белә схем илә көстәрмәк олар:

$$\begin{array}{lcl} \textbf{чөкүнтү} & & \textbf{мәһлул} \\ MeAn & \rightleftarrows & Me^{+} + An^{-} \\ HX & \rightleftarrows & X^{-} + H^{+} \rightleftarrows HAn \end{array}$$

Реаксија нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш зәиф туршу HAn, аз дәрәчәдә дә олса, һәр һалда мәһлула һәмин An^- анионуну верәрәк ионлашыр, бунун да бирләшмәси нәтичәсиндә чөкүнтүнүн һәлл олмасы кедир. Буна көрә дә бу просес дөнәрдир вә нәһајәт һәллолмаја кәтириб чыхарыр. Бу о заман баш верәчәкдир ки, $[An^-]$ анионларынын гатылығы ејни заманда ики тәнлији тә'мин етмиш олсун:

$$[Me^+][An^-] = hh_{MeAn} \qquad (1)$$

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn} \qquad (2)$$

(1) тәнлијиндән $[An^-]$ гијмәтини тә'јин едиб, (2) тәнлијиндә мүәјјән дәјишикликдән сонра јеринә јазсаг, аларыг:

$$[Me^+][An^-] = \frac{[H^+]hh_{MeAn}}{K_{HAn}} \qquad (3)$$

Реаксијанын ион тәнлијиндән көрүнүр ки,

$$MeAn + H^+ \rightleftarrows Me^+ + HAn$$

1 мол MeAn чөкүнтүнүн мәһлула кечмәси, мәһлулда 1 г-ион Me^+ вә 1 мол HAn -ын әмәлә кәлмәси илә мүшајиәт олунур. Демәли, чөкүнтүнүн туршуда һәлл олмасыны (*мол/л*-лә) P илә ишарә етсәк, јаза биләрик:

$$P = [Me^+] = [HAn]$$

(3) тәнлијиндән алынар:

$$P = \sqrt{\frac{[H^+]hh_{MeAn}}{K_{HAn}}} \qquad (4)$$

Беләликлә, ***аз һәлл олан дузларын чөкунтуләринин туршуларда һәлл олмасы: а) чөкунтунун һәллолма һасили нә гәдәр бөјук оларса; б) әмәлә кәлмиш зәиф туршунун HAn ионлашма сабити нә гәдәр кичик оларса; в) мәһлулда $[H^+]$ гатылыгы нә гәдәр чох даһа догрусу, мәһлулун pH-нын гијмәти нә гәдәр кичик оларса, бир о гәдәр дә бөјук олачагдыр.***

Бу ганунаујғунлуг чәтин һәлл олан дузларын, о чүмләдән сулфатларын һамысына тәтбиг едилә биләр. Әкәр III вә IV груп катионларынын сулфидләринә ејни гатылыға малик ејни туршу илә тә'сир етмиш олсаг, онда реаксија мәһсулу ејни зәиф ионлашан бирләшмә (H_2S) олачагдыр; нәзәрдән кечирдијимиз сулфидләрин мүхтәлиф олмасы јалныз онларын һәлл олма һасилләринин мүхтәлиф олмасы илә изаһ едилир. Белә ки, IV груп катионларынын сулфидләринин һәлл олма һасилләри III груп катионларынын сулфидләринин һәллолма һасилләриндән олдугча кичикдир; көзләмәк олар ки, биринчиләр кифајәт гәдәр туршуларда аз һәлл олачаг. Һәгигәтән дә ***III груп катионларынын сулфидләри дурулашдырылмыш туршуларда (HCl вә H_2SO_4) јахшы һәлл олур, лакин IV груп катионларынын сулфидләри исә онларда практики олараг һәлл олмур.*** IV груп катионларынын сулфидләри еһтимал ки, мәһлула олдугча аз S^{2-} ионлары вердикләриндән, даһа доғрусу чүзи мигдар сулфид һәлл олдугда, чох аз мигдар H_2S әмәлә кәлән кими таразлыг јараныр. Әксинә, һәлл олма һасилләри мүгајисә олунан дәрәчәдә бөјүк олан III груп катионларынын сулфидләринә кәлдикдә, H_2S-ин әмәлә кәлмә просеси давам едир, белә ки, туршу кифајәт гәдәр олдугда, чөкүнтүнүн һамысы тамамилә һәлл олур (буна һәмчинин H_2S-ин газ шәклиндә ајрылмасы да көмәклик едир). Һесаблама бу изаһын дүзкүн олдуғуну тамамилә тәсдиг едир.

Һидрокен-сулфид туршусунун ионлашмасы пилләли кетдијиндән сулфидләрин туршуларда һәлл олмасынын һесабланмасы чәтинләшир. Әкс просес олан сулфидләр туршуларда һәлл оларкән S^{2-} ионларынын H^+ ионлары илә бирләшмәси, һәмчинин пилләи характер дашыјыр; әввәлчә H^+ ионларынын бирләшмәсиндән HS^- әмәлә кәлир вә гисмән ионлашмамыш H_2S молекулуна чеврилмәјә башлајыр. Әкәр әмәлә кәлмиш һәр ики реаксија мәһсулуну нәзәрә алсаг (даһа доғрусу, HS^- вә H_2S), онда туршуларда сулфидләрин һәллолмасыны һесабладыгда дөрдүнчү дәрәчәдән тәнлик алынмыш олур ки, бунун да һәлли кифајәт

гәдәр чәтиндир. Лакин, әкәр чөкүнтүнүн һәлл олма һасили кичикдирсә вә ујғун туршунун K_1-нин гијмәти K_2-јә нисбәтән кифајәт гәдәр бөјүкдүрсә (H_2S-дә олдуғу кими), онда сәһв етмәдән гәбул етмәк олар ки, H^+-нин артығы иштиракы илә HS^- ионларынын һамысы практики олараг тамамилә H_2S-ә чеврилир, даһа доғрусу, реаксија ики јүклү катионлар илә ашағыдакы кими кедир:

$$MeS + 2H^+ \rightleftarrows Me^{2+}\ H_2S$$

Белә еһтимала көрә сулфидин һәллолмасыны ашағыдакы тәнлик үзрә һесабламаг олар:

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{H_2S(үм)}$$

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_{H_2S(үм)}}$$

бурада $K_{H_2S(үм)} = K_{H_2S}K_{HS^-} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$

S^{2-}-анионларынын гатылығынын Me^{2+} катионлары илә әлагәси ашағыдакы тәнлик үзрәдир:

$$[Me^{2+}][H_2S] = hh_{MeS}$$

Бу тәнликдән $[S^{2-}]$-ин тә'јин едиб вә онун алынмыш гијмәтини (5) тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$[Me^{2+}][H_2S] = \frac{[H^+]^2\, hh_{MeS}}{K_{H_2S(үм)}} \qquad (6)$$

$$MeS + 2H^+ \rightleftarrows Me^{2+} + H_2S$$

Ашағыдакы реаксијанын тәнлијиндән көрүнүр ки,

$$MeS + 2H^- \leftrightarrows Me^{2+} + H_2S$$

MeS чөкүнтүсүнүн һәр бир молекулуну һәлл етмәк үчүн 2 г ион H^+ сәрф етмәк лазымдыр (даһа доғрусу, HCl типли 2 *мол* гүввәтли туршу); һәллолма 1 *г-ион* Me^{2+} вә 1 *мол* H_2S -ин әмәлә кәлмәси илә кедир. Демәли, һәлл едән туршунун илк гатылығыны C илә көстәрсәк, јазмаг олар:

$$P = [Me^{2+}] = [H_2S] \; ; \; [H^+] = C - 2P$$

$[Me^{2+}]$, $[H_2S]$ вә $[H^+]$ гијмәтләрини (6) тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$P^2 = (C-2p)^2 = \frac{hh_{MeS}}{K_{H_2S(үм)}}$$

Тәнлијин һәр ики һиссәсиндән квадрат көк алсаг вә тәнлији P-јә көрә һәлл етсәк, тапарыг:

$$P = \frac{C\sqrt{\dfrac{hh_{MeS}}{K_{H_2Sүм}}}}{2\sqrt{\dfrac{hh_{MeS}}{K_{H_2Sүм}} + 1}}$$

Сонра бу тәнлијин сағ тәрәфиндә дуран кәсрин сүр'әт вә мәхрәҹини $\sqrt{\dfrac{hh_{MeS}}{K_{H_2S(үм)}}}$ -ә бөлсәк, аларыг:

$$P = \frac{C}{2 + \sqrt{\dfrac{K_{H_2S}}{hh_{MeS}}}} \qquad (7)$$

(7) тәнлијиндән белә нәтиҹәјә кәлмәк олар.

1. Әкәр hh_{MeS}-ин $KH_2S_{(үм)}$-јә нисбәтән гијмәти бөјүк оларса (III груп катионлары сулфидләринин әксәријјәтиндә олдуғу кими), онда көк алтында олан кәмијјәт кичикдир. Белә һалда сулфидин һәлл олмасы реаксијасынын тәнлијинә ујғун, макимум гијмәтинә јахынлашыр, јә'ни C/2-дир.

Чәдвәл 12-дән көрүнүр ки, (7) тәнлијинин тәхмини олмасына бахмајараг, һесабламанын нәтичәси вәсфи олараг тәчрүбәнин әдәдләри илә тамамилә ујғундур. Чәдвәл 12-дә сулфидләрин HCl-да һәлл олмасы, һәлл олма һасилинин гијмәтинин тә'сирини јахшы изаһ един.

Әкәр сулфидин һәлл олмасынын һесабланмасыны туршунун башланғыч гатылығына әсасән дејил, таразлыг һалында H^+ гатылығына әсасән һесабламыш олсаг, онда P-нин гијмәти үчүн А.К.Бабко тәрәфиндән чыхарылмыш ашағыдакы тәнлик алынар:

$$P = \sqrt{hh_{MeS}(1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H_2S}K_{HS^-}})} \qquad (8)$$

Формулу чыхараркән S^{2-} ионларынын H^+ ионлары илә бирләшмәси просесинин пилләи характери нәзәрә алынмышдыр.

Лакин бу тәнлик дә һәлл олмајан гијмәтини кифајәт гәдәр дәгиг изаһ едә билмир, беләки, бурада ионларын активлик әмсаллары нәзәрә алынмамышдыр.

Чәдвәл 11

0,1 н HCl мәһлулунда бә'зи сулфидләрин һәллолмасы

[(7) тәнлијинә көрә һесабланмышдыр]

Сулфидләр	Һәллолма һасили	Сулфидләрин һәллолмасы, P	
		мол/л-лә	Һәллолманын максимум мүмкүн олмасы (C/2 фаизлә)
MnS (әт рәнки)	$2{,}5\cdot10^{-10}$ $2{,}5\cdot10^{-13}$	$5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-2}$	100,0 100,0
MnS (јашыл)	$5\cdot10^{-18}$	$4{,}9\cdot10^{-2}$	97,8
FeS	$1{,}6\cdot10^{-24}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	2,3
ZnS_α	$2{,}5\cdot10^{-22}$	$1{,}14\cdot10^{-2}$	22,7
ZnS_β	$3{,}2\cdot10^{-19}$	$4{,}6\cdot10^{-2}$	91,0,263
NiS_α	$2\cdot10^{-26}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	54,0
NiS_γ	$4\cdot10^{-21}$	$3{,}7\cdot10^{-2}$	0,83
CoS_α	$2\cdot10^{-25}$	$4{,}1\cdot10^{-4}$	0,16
CoS_β	$7{,}9\cdot10^{-27}$	$7\cdot10^{-5}$	$9{,}3\cdot10^{-2}$
CdS	$2{,}5\cdot10^{-27}$	$4{,}6\cdot10^{-5}$	$4{,}6\cdot10^{-6}$
PbS	$6{,}310^{-36}$	$2{,}3\cdot10^{-9}$	
CuS			

Чөкүнтүләр "гочалдыгча", даһа доғрусу ана мәһлулда сахланылдыгда, адәтән онларын һәлл олмасы азалыр. әсасән бу ики сәбәблә

изаһ олуна билəр: а) гочалдыгда чөкүнтүлəрин һидратлашмасы дəјишир, бу да һəлл олманын азалмасына сəбəб олур; б) чөкүнтүлəр галдыгда тəдричлə башга, зəиф һəлл олан модификасијаја чеврилир (мəсəлəн, NiSα, NiSγ, CoSα, CoSβ чеврилирлəр вə с. бах: чəдвəл 12).

Дикəр тəрəфдəн бə'зəн сулфидлəр комплекс ионлар əмəлə кəтирдијиндəн онларын һəлл олмаларынын јүксəлмəси мүшаһидə едилир. Мəсəлəн, HCl-ин кифајəт гəдəр гатылығында CdS чөкүнтүсү һəлл олараг, кифајəт гəдəр давамлы $[CdCl_4]^{2-}$ комплекс иону əмəлə кəтирир.

Белə һаллар нəинки јалныз нəзəрдəн кечирдијимиз катионларын сулфидлəри үчүн, һəмчинин башга аз һəлл олан електролитлəрдə дə мүшаһидə едилир. §32-дə көстəрилмишдир ки, магнезиумун ($hh=6\cdot10^{-10}$), манганын ($hh=4{,}5\cdot10^{-13}$), икивалентли дəмирин ($hh=1\cdot10^{-15}$) һидроксидлəри вə с. аммониум дузларында асан һəлл олурлар ки, бу да OH^- ионунун зəиф əсас NH_4OH-ə бирлəшмəси нəтичəсиндə əмəлə кəлир. ејни заманда $Fe(OH)_3$ ($hh=3{,}2\cdot10^{-38}$), буна бəнзəр һəлл олма һасиллəри чох кичик олан алуминиум вə хром һидроксидлəри кими аммониум дузларында һəлл олмурлар. Бундан истифадə едəрək анализин кедишиндə III груп катионларыны ики јарымгрупа бөлүрлəр.

Лакин, аммониум дузларынын əвəзинə һидроксидлəрə һəр һансы бир туршу илə тə'сир етсəк, онда һəлл олма асан кедəчəк, белə ки, реаксија нəтичəсиндə H_2O əмəлə кəлир ки, бу да NH_4OH-а нисбəтəн даһа аз ионлашыр.

Мүхтəлиф һəлледичилəр сулфидлəрə мүхтəлиф чүр тə'сир көстəрир. Белə ки, IV групун сулфидли бирлəшмəлəри HCl-да һəлл олмур, лакин HNO_3 илə гыздырдыгда S^{2-} оксидлəшдијиндəн асан һəлл олур:

$$S^{2-} + HNO_3 + 8H^+ \rightarrow S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Бу реаксијанын əсасыны сулфид ионунун оксидлəшмə просеси тəшкил едир:

$$S^{2-} - 2e \rightleftarrows S$$

Бу реаксијанын таразлыг сабити ашағыдакы кими јазылыр:

$$K^1 = \frac{[S]}{[S^{2-}]}$$

Лакин [S], даһа доғрусу сəрбəст күкүрдүн гатылығы, онун дојмуш мəһлулунда сабит кəмијјəтдир. Бурадан:

$$[S^{2-}] = \frac{[S]}{K^1} = K$$

$[S^{2-}]$-ин гијмәти K-нын гијмәтинә бәрабәр олдугда, таразлыг әлдә едилир. Буна көрә дә S^{2-}-ин оксидләшмәси елә гатылыгда кедир ки, һәмин гатылыгда S^{2-} ионларынын H^+ ионлары бирләшмәси мүшаһидә олунмур. Демәли, IV групун сулфидләринин HCl вә HNO_3-а олан тә'сирләринин маһијјәти елә реаксијаларын таразлыг сабитләринин фәрги илә мүәјјәнләшир ки, онларын нәтичәсиндә мәһлулдан S^{2-} ајрылмыш олсун.

Зәиф һәлл олан сулфидли бирләшмәлрин һәлл олмасы үчүн башга оксидләшдиричиләрдән дә истифадә етмәк олар. Белә ки, HCl-да һәлл олмајан NiS_γ вә CoS_β модификасијалары һидрокен-пероксидин тә'сири илә һәтта зәиф сиркә туршусунда белә асан һәлл олур:

$$NiS\downarrow + H_2O_2 + 2CH_3COOH \rightarrow Ni^{2+} + 2CH_3COO^- + S\downarrow + 2H_2O$$

§43. Коллоид системләр

Чөкдүрмә просеси чох тез-тез коллоид мәһлулларын әмәлә кәлмәси илә чәтинләшир. Бунун нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш чәтин һәлл олан ујғун маддәни (мәсәлән, III груп катионларынын сулфидләри) мәһлулдан нә сентрифуга етмәклә, нә дә сүзмәклә ајырмаг мүмкүн олмур.

Буна көрә дә коллоид мәһлулларын әмәлә кәлмәсинин гаршысыны алмаг үчүн вә ја онун парчаланмасы үчүн (әкәр бу һалы әлдә етмәк мүмкүндүрсә) өлчү көстәрмәк лазым кәлир. Коллоид мәһлулларын вә онларын аналитик кимја үчүн мүһүм хассәләрини јада салаг.

Әкәр маддәнин кичик һиссәчикләри һәр һансы бир башга маддә ичәрисиндә пајланарса, ***дисперс систем*** әмәлә кәләр. Онун хырдаланмыш һиссәчикләринә ***дисперс фаза***, маддәнин јајылдығы мүһитә исә ***дисперс муһит*** дејилир. Диспрес системләр, һәр шејдән әввәл диспрес дәрәчәсинә, даһа доғрусу һиссәчикләрин бөјүклүјүнә көрә бир-бириндән фәргләнир. Бу заман һиссәчикләр нә гәдәр кичик оларса, дисперсија дәрәчәси дә бир о гәдәр бөјүк һесаб едилир вә әксинә. Әкәр диспрес фазанын һиссәчикләри 100 нм-дән бөјүкдүрсә, буна ујғун кәлән диспрес системләрдә, һиссәчикләр бәрк һалда олдугда, ***суспензија*** вә ја ***асылган,*** маје олдугда исә ***емулсија*** адланыр. Суспензијаја мисал олараг ичәрисиндә буланыг кил һиссәчикләри олан

сују, емулсијаја исә ичәрисиндә асылы һалда ағ дамчылары олан сүдү көстәрмәк олар. Һиссәчикләринин өлчүсү 100 нм-дән 1 нм-ә кими олан диспрес системләрә ***коллоид мәһлуллар*** вә ја ***золлар***, һиссәчикләринин бөјүклүјү 1 нм-дән кичик олан системләрә ***һәгиги мәһлуллар*** вә ја садәчә олараг мәһлуллар дејилир.

Һәгиги мәһлулларда диспресија һиссәчикләри һәлл олан маддәнин ајры-ајры молекулларындан вә ја ионларындан ибарәтдир. Онлар о гәдәр кичикдирләр ки, онлары микроскоп алтында көрмәк мүмкүн дејил. Көзлә бахдыгда һәгиги мәһлуллар ејни чинслидир. Әксинә, диспрес һиссәчикләри адәтән чохлу молекулдан ибарәт олан суспензијалар вә емулсијалар, еләчә дә коллоид мәһлуллар, чох вә ја аз асан фәргләнән мүхтәлиф чинсликлә характеризә олунурлар. Суспензија вә емулсијанын мүхтәлифчинсли олмасы, һәр шејдән әввәл онларын шәффаф олмамасы, буланыглығы илә әлагәдардыр. Буну даһа ајдын сурәтдә суспензијаја вә емулсијаја микроскоп алтында бахдыгда диспрес фазанын ајры-ајры һиссәчикләрини мүәјјән етдикдә көрмәк олар.

Коллоид мәһлулларын даһа кичик һиссәчикләрини ади микроскопда көрмәк мүмкүн дејил. лакин әксәр һалда онларын олмасыны ултрамикроскопда ади микроскопда олдуғу кими анализ олунан објект ашағыдан дејил, јандан ишыгланыр, белә ки, ишыг шүасы мүшаһидәчинин көзүнә дүшмүр вә она белә кәлир ки, көрмә саһәси гаранлыгдыр. Коллоид мәһлулларын диспрес фазасынын һиссәчикләри, онларын үзәринә дүшән ишыг шүасыны сәпәләјир ки, буну да ултрамикроскопун алтында фәргләндирмәк олур. Мүшаһидәчи арасы кәсилмәдән гејри-гануни һәрәкәтдә олан (Броун һәрәкәти) ишыгланмыш нөгтәләри көрүр. Суспензија вә емулсијанын ири һиссәчикләри кағыз вә ја кил сүзкәчләринин мәсамәләриндән адәтән кечмир, коллоид мәһлулларын диспресфазасыны дмспрес мүһитдән ајырмаг мүмкүн дејил. Лакин тәбиәтдә мөвчуд олан вә ја сүн"и һазырлана билән "мембранлар" адланан пәрдәләрдән истифадә олунур ки, бунларын да мәсамәләри о гәдәр кичикдир ки, ондан һәтта коллоид мәһлулларын һиссәчикләри белә кечмир. Коллодиум, пергамент вә ја селлофандан һазырланмыш мембранлар тәтбиг едилир. Һәгиги мәһлулларда олан молекуллар, вә ионлар белә сүзкәчләрдән асан кечирләр.

Коллоид мәһлулларыны һәмчинин бу вә ја башга үсулла (мәсәлән, хүсуси "коллоид дәјирманынын" көмәклији илә) маддәнин даһа ири һиссәчикләрини коллоид өлчүләринә кими хырдаламагла алмаг олар.

Дисперсија методларынын әвәзинә коллоид мәһлуллары алмаг үчүн буна әкс олан ***конденсасија*** методларыны тәтбиг етмәк олар, бурада коллоид һиссәчикләр бу вә ја башга маддәнин ајры-ајры

молекулларынын вә ја ионларынын бир-биринә гошулмасы нәтичәсиндә алыныр. Белә гошулмалары һәр һансы бир маддәнин зәиф һәлл олан бирләшмәсинин алынмасы илә кедән кимјәви реаксијаларда мүшаһидә етмәк олар. Әкәр белә просесин нәтичәсиндә маддәнин ири һиссәчикләри алынырса, онда онлар ағырлыг гүввәсинин тә"сири нәтичәсиндә чөкүнтү шәклиндә чөкмүш олурлар. Әкәр тәчрүбәнин шәраитини елә сечмәк оларса, (бунлардан биринә мисал олараг, мәһлулда реаксијаја дахил олан маддәләрин кифајәт гәдәр гатылыгларынын ашағы олмасы) һиссәчикләрин бөјүмәси јухарыда көстәрилән өлчүјә чатдыгда 1-100 нм дајанмыш олсун, вә коллоид мәһлул алынсын.

Әввәлләр белә һесаб едирдиләр ки, јалныз бә"зи маддәләр коллоид мәһлуллар әмәлә кәтирмә габилијјәтинә маликдирләр. Буна көрә дә белә мәһлуллары әмәлә кәтирә билмәјән кристаллоидләрдән фәргли олараг онлар коллоидләр адыны алдылар. Сонралар сүбут едилди ки, лазым олан шәраитдә типик кристаллоидләр, мәсәлән NaCI, коллоид мәһлул верә биләр. Беләликлә, коллоид вә кристаллоидләрдән хүсуси синиф маддәләр кими данышмаг јох, маддәнин коллоид вә кристаллик вәзијјәтиндән данышмаг лазымдыр.

Кифајәт гәдәр сабит коллоид мәһлуллар алмаг үчүн, диспрес һиссәчикләринин бир-бири илә бирләшмәси лазымдыр, әкс һалда ири агрегатлар алындығындан, ағырлыг гүввәсинин тә"сирилә тез габын дибинә чөкмүш оларлар. Бунунла белә онларын коллоид мәһлулларда елә гүввә мөвчуддур ки, белә һиссәчикләрин бөјүмәсинә көмәк едир, мәсәлән, молекулјар чәзбетмә гүввәси. Һәмин истигамәтдә мајенин сәтһи кәркинлик гүввәси онун һиссәчикләр илә көрүшмә сәтһинин даһа да азалмасы имканына тә"сир көстәрир. Һиссәчикләрин сәтһи һәмишә һиссәчикләрин һәчмләринин чәминдән нә гәдәр кичик оларса, һиссәчикләр бир о гәдәр бөјүк олар.

Бунун һәгигәт олдуғуна ашағыдакы мүрәккәб олмајан һесаблама јолу илә инанмаг олар. Тинләри 1 см олан кубун сәтһи 6 $см^2$-дир. Әкәр онун тинләри 0,1 см олан кублара бөлсәк, онда онларын һамысынын сәтһләринин чәми (сајча 10^3) $6.0,1^2 \cdot 10^3=60$ $см^2$ олар, даһа доғрусу бөлүнмәздән әввәлкинә нисбәтән 10 дәфә чох олар. Ајрыча кубларла коллоидләрин өлчүләри әлдә едилдикдә, даһа доғрусу тинләрин өлчүсү 0,0001 мм вә ја 0,00001 см олдугда кубларын һамысынын үмуми сәтһи 600000 $см^2$ олачагдыр.

Лакин, бүтүн бунларын һамысына бахмајараг, характер коллоид мәһлуллар кифајәт гәдәр узун вахтда чөкүнтүјә кечмәјә биләр. Еһтимал ки, коллоид һиссәчикләрин бир-бири илә бирләшмәси үчүн манечилик төрәдән һәр һансы бир сәбәб вардыр.

Бу сәбәбләрдән бири коллоид һиссәчикләрин ејни адлы елктрик јүкләринә малик олмаларыдыр. Бу јүкләрин тә"сириндән коллоид

һиссәчикләр бир-бирини дәф едирләр. Бу дәф етмә онларын бирләшәрәк даһа бөјүк агрегатлар әмәлә кәтирмәсинә әкс тә"сир көстәрир.

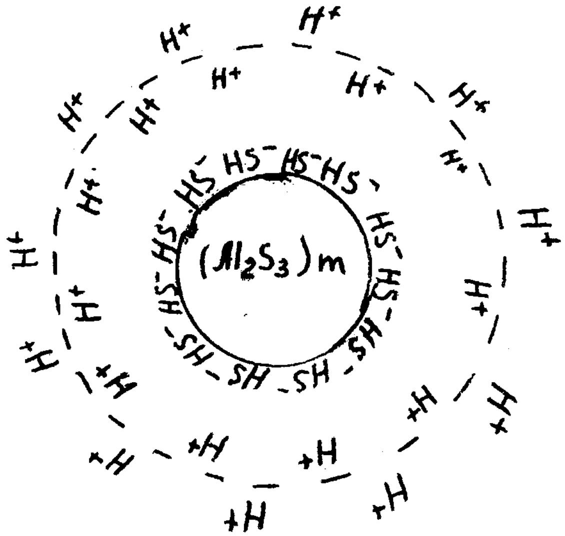
Коллоид мәһлуллардан електрик чәрәјаны бурахмагла, белә јүкләрин варлығына инанмаг һеч дә чәтин дејилдир. Бу заман коллоид һиссәчикләрин чоху, мәсәлән, металларын һиссәчикләри вә металларын сулфидли бирләшмәләри анода доғру һәрәкәт едирләр, даһа доғрусу, онлар мәнфи јүкләнмиш олурлар. Әксинә, башга һиссәчикләр, мәсәлән, металларын һидроксид бирләшмәләринин һиссәчикләри катода доғру һәрәкәт едирләр, даһа доғрусу, онлар мүсбәт јүкләнмиш олурлар.

Коллоид һиссәчикләрин јүкләнмәси әксәр һалда һиссәчикләр (нүвә) мәһлулдан һәр һансы ионлары, һәр шејдән әввәл ејниадлы, даһа доғрусу, кристал гәфәсинин тәркибинә дахил олан һиссәчикләрин адсорбсијасынын нәтичәсиндә мејдана чыхыр. Чүнки, арсен-(III) сулфидин золуну аларкән, арсенит мәһлулуна (арсенит) туршусунун H_3AsO_3 дузу) H_2S илә тә"сир етдикдә, бөјүк сајда (m) As_2S_3 молекулундан ајры-ајры һиссәчикләр әмәлә кәлдијиндән, мәһлулдан мүәјјән мигдар (n) HS^- анионларын адсорбсија едәрәк, мәнфи јүкләнмиш һиссәчикләр мәһлулдан онлара ујғун мигдар (n) әкс ишарәли H^+ ионларыны ("әкс ионлар") чәзб едирләр. Белә ки, онларын мүәјјән һиссәси (x) маје фазада галараг "диффузија тәбәгәсини" әмәлә кәтирдији һалда, башга һиссәси исә (n-x) һиссәчикләр тәрәфиндән адсорбсија олунур вә о һәрәкәт етдикдә, онунла бирликдә јерини дәјишир. Бу адсорбсија олунмуш тәбәгә, нечә дејәрләр, мүхтәлиф јүкләнмиш ионларын ики тәбәгәсиндән ибарәтдир, буна көрә дә ону икигат електрик тәбәгәси адландырырлар. Коллоид һиссәчикләрин үмуми јүкү, адсорбсија олунмуш тәбәгәдә әкс ионларын чәми, илк адсорбсија олунмуш ионларын јүкләринин чәмини өдәјә билмәмәси нәтичәсиндә алыныр. Коллоид һиссәчикләр диффузија тәбәгәси илә бирликдә митселланы әмәлә кәтирир. Схематик олараг буну ашағыдакы шәкилдә көстәрмәк олар:

$$\{[As_2S_3]_m, n, HS^-(n-x)H^+\}^{x-} \qquad xH^+$$

нүвә
јүкләнмиш һиссәчик
митселла (електронејтрал)

Бурадан ајдын олур ки, һиссәчик јүкләнмиш (бу һал үчүн мәнфи), митселла исә електронејтралдыр. As_2S_3 митселласынын гурулуш схеми шәкил б-дә көстәрилмишдир. Бир гәдәр KI артығы олан, мәһлулда әмәлә кәлмиш AgI митселлалары охшар гурулуша маликдир:



Шәкил 6. As_2S_3 митселланын гурулуш схемасы

$\{ [AgI]_{,m,} nI^{-}(n-x)K^{+}\}^{x-}$ xK^{+}

нүвә

јүкләнмиш һиссәчик

митселла (електронејтрал)

Әкәр һәмин зол $AgNO_3$-ын артығы иштиракы илә әмәлә кәлмишсә, онун митселларынын гурулушу ашағыда көстәрилмиш формул илә тәсвир олуна биләр:

$$[[AgI_{,m,}n]^{-}Ag^{+}(n-x)NO_3^{-}]^{x+}x\ NO_3^{-}$$

Көрүндүјү кими, митселлаларын нүвәси $[AgI]_m$ кимјәви тәркиб вә кристал гурулушуна көрә ејни һиссәчикләрин јүкләри исә мүхтәлиф олдуғундан, биринчи һалда о, I адсорбсијасы илә, икинчидә - мәһлулда артыгламасы илә олан Ag^{+}-ун адсорбсијасы илә әлагәдардыр. Маддәнин коллоид һиссәчикләринин адсорбсијасы нәтичәсиндә јүкләнәрәк, сабит коллоид һалына кечмәси ***стабилизаторлар*** адланыр. Һәзәрдән кечирдијимиз мисалда H_2S_6 KI вә $AgNO_3$ стабилизаторлардыр.

Јухарыда гејд едиләнләрдән ајдындыр ки, кифајјәт гәдәр сабит коллоид мәһлул алмаг үчүн нәинки ујғун коллоид һиссәчикләринин е"тибарлы дәрәчәдә дисперсләшмәси, һәм дә онларын даһа бөјүк

агрегатлар шәклиндә бирләшмәсинә мане олан стабилизаторлар иштирак етмәлидир.

Коллоид мәһлулларынын сабитлији һәм һиссәчикләрин електрик јүкләринин олмасы, һәм дә коллоид һиссәчикләринин дузлашмасы (һидратлашмасы) илә тә"јин едилир. Дузлашма, даһа доғрусу һәлледичи молекулларынын адсорбсијасы, һәмин молекулун дипол моменти илә мүәјјән едилир. Бунун нәтичәсиндә коллоид һиссәчикләри дузлашма өртүјү илә әһатә олундуғундан һиссәчикләрин бир-биринә кифајәт гәдәр јахынлашмасына имкан вермәдијиндән онларын даһа бөјүк агрегатлар шәклиндә бирләшмәсинә манечилик төрәдир. Мүхтәлиф коллоид һиссәчикләринин дузлашмаја олан мүнасибәти чох мүхтәлифдир, буна үјғун ***лиофил*** вә ***лиофоб*** коллоидләрини фәргләндирмәк лазымдыр. Әкәр һәлледичи су оларса, онлар ***һидрофил*** вә ***һидрофоб*** адланырлар.

Лиофил коллоидләр һәлледичијә гаршы чох јахынлыг көстәрдикләри вә чох гүввәтли дузлашдыглары һалда, һидрофоб коллоидләр һәлледичијә гаршы өзү-өзлүјүндә һисс едиләчәк дәрәчәдә һеч бир јахынлыг көстәрмирләр. Бу һалда һиссәчикләрин дузлашмыш өртүклә әһатә олунур, јүклү олмаларына бахмајараг, сабитлији сахлајан фактор лиофоб золлар олур.

Һидрофил коллоидләрә зүлал, јапышган, нишаста мәһлуллары вә с., һидрофоблара исә металларын золлары, мүхтәлиф дузларын сулфидли бирләшмәләри дахилдир. Метал һидроксидләрин золлары бунлар арасында орта вәзијјәт тутур. Әкәр һидрофоб зола аз мигдар һәр һансы бир електролит әлавә едилмиш оларса, онда коллоид һиссәчикләр бир-бири илә даһа бөјүк агрегатлар шәклиндә бирләшәрләр, даһа доғрусу коллоидин диспрес дәрәчәси ашағы дүшәчәкдир. ***Коагулјасија*** адланан бу просес, ***седиментасија*** илә гуртара биләр, даһа доғрусу ағырлыг гүввәси тә'сири алтында бәрк фаза шәклиндә чөкә биләр.

Бу нәзәријјәјә тамамилә үјғун олараг ***мүхтәлиф електролитләрин коагулјасијаедичи тә"сири, коллоид һиссәчикләринин әкси олан јүк илә јүкләнмиш електролит ионларын јүкләринин артмасы илә сүр"әтлә артыр.*** Белә ки, As_2S_3 золу үчүн Al^{3+} вә K^+ -ун ***коагулјасијаедичи гатылығы*** (даһа доғрусу, һәмин золун коагулјасијасыны мејдана чыхармаг үчүн минимум гатылыг) 1:20:1000 нисбәтләри кимидир. Һиссәчикләри адәтән мүсбәт јүкләнмиш $Fe(OH)_3$ золу үчүн електролит-коагулјантын тәркибинә дахил олан анионун јүкүнүн әһәмијјәти вардыр. Белә һалда коагулјасијаедичи тә"сир Cl, SO_4^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ сырасы үзрә сүр"әтлә артыр. Мәһлул мүхтәлиф адлы електрик јүкләри дашыдыгда белә коллоид һиссәчикләри мәһлулда көрүшдүкдә коагулјасија кедә биләр, мәсәлән, $Fe(OH)_3$ золуну As_2S_3 золу илә гарышдырдыгда вә с.

Коагулјасија һалы олдугча мүрәккәб олдуғу үчүн, садәләшмиш "адсорбсија нәзәријјәси" мүхтәлиф чүр тәчрүби әдәдләрин һамысынын кифајәт гәдәр кафи изаһыны верә билмир. Бунунла јанашы башга даһа мүрәккәб нәзәријјәләр тәклиф едилмишдир ки, бунлара мүфәссәл олараг коллоид кимја курсунда бахылыр.

Мәсәлән, 30-чу илләрдә коагулјасијанын електростатик нәзәријјәси һазырланмышдыр. Гыса олараг маһијјәти беләдир. Коллоид һиссәчикләринин адсорбсија тәбәгәси икигат електрик тәбәгәсиндән ибарәтдир; о, зет потенсиалы илә характеризә олунур. Гүввәтли електролит әлавә едилдикдә икигат електрик тәбәгәси сыхылыр. ξ потенсиалынын гијмәти критик гијмәтә кими ашағы дүшүр, зол гејри-сабит олр вә бәрк фаза шәклиндә ајрылмагла коагулјасија кедир.

Коагулјасијанын електрик нәзәријјәси өзүнүн бүтүн үстүн чәһәтләри илә јанашы, чатышмајан чәһәтләри дә вардыр. Биринчи нөвбәдәки сәһв золун сабитлијин позулмасыны көстәрән потенсиалынын критик гијмәт олмасыны мүһакимә үчүн әсас көтүрмәк олмаз.

Лиофил коллоидләрин сабитлијини тә"мин едән мүһүм фактор, һиссәчикләрдә дуз өртүјүнүн олмасыдыр. Коагулјасијаны әмәлә кәтирмәк үчүн бу өртүкләри парчаламаг лазымдыр. Бунларын парчаланмасыны мүхтәлиф үсулларла, о чүмләдән лиофоб коллоидләрдә олдуғуда даһа чох електролитләрин әлавә едилмәси илә апармаг олар. Јүксәк гатылыгда електролитин ионлары дузлашараг, коллоид һиссәчикләри характерини верир. Белә ки, бундан әлавә електролит ионларынын һиссәчикләри јүкләндијиндән, коллоидин коагулјасијасы кетдијиндән о, дузлашма адланыр.

Һидрофил коллоидә һидрофоб коллоид золунун әлавә едилмәси електролитләрин тә"виринә гаршы онун сабитлијини чох артырыр. Бу һадисәнин маһијјәти ***коллоид мудафиәси адланараг***, һидрофоб һиссәчикләр тәрәфиндән һидрофил коллоидләрин адсорбсија олунмасындан ибарәтдир ки, бунун нәтичәсиндә онларын ујғун дузлашмыш өртүкләри алыныр.

Мүдафиәедичи коллоидләрә мисал көстәрәк. Әкәр $AgNO_3$ мәһлулуна "мүдафиәедичи" коллоид олараг желатин әлавә едиб, сонра исә HCl мәһлулу илә тә"сир етсәк, ади һалда олдуғу кими ағ кәсмиквари чөкүнтү - AgCl алынмыр. Мәһлулда $AgCl^-$ ин золу алындығындан буланыр. Чөкдүрүчүнүн артығынын әлавә едилмәсинә бахмајараг, зол коагујалсија етмир.

Температурун јүксәлмәси адәтән коллоид мәһлулларын коагулјасијасына көмәк едир. О, һиссәчикләрә јүк верән ионларын адсорбсијасыны ашағы салыр, бундан әлавә онларын дузлашмыш өртүкләринин парчаланмасына сәбәб олур.

Коагулјасија нәтичәсиндә чөкмүш олан чөкүнтү кел адланыр. Һидрофил коллоидләр нисбәтән тез-тез һәлмәшик келләр верирләр (мәсәлән, желатин, нишаста, силикат туршусу вә с.).

Көстәрилмишдир ки, коллоид мәһлулларын әмәлә кәлмәси анализиндә чәтинләшмәнин баш вермәсинә сәбәб олур. Коллоид һиссәчикләр сүзкәчләрин мәсамәләриндән раһат кечирләр, онлары сүзмәк вә сентрифуга етмәк јолу илә ајырмаг мүмкүн дејил. Коллоид вәзијјәтиндә олан маддәни ајырмаг үчүн, коллоидин коагулјасијасыны апармаг лазым кәлир. Чөкдүрмә заманы електролит-коагулјант ролуну һәр шејдән әввәл чөкдүрүчү ојнајыр ки, буну да һәмишә бир гәдәр артыгламасы илә әлавә едирләр. Бундан әлавә, һәр һансы бир електролитин әлавә едилмәси, адәтән аммониум дузларынын, еләчә дә мәһлулун гыздырылмасы коагулјасијаја көмәклик едир.

Коагулјасијанын кетмәси үчүн анализ олунан мәһлулда мүдафиәедичи коллоидләр олмамалыдыр. Буна көрә дә анализ олунан мәһлулу гаты туршуларын гарышығы (HNO_3 вә H_2SO_4) илә (үзви бирләшмәләри CO_2 вә H_2O-јә кими оксидләшдирмәк үчүн) ишләмәклә үзви бирләшмәләри чыхартмаг лазымдыр.

Маддәнин коллоид вәзијјәтинә кечмәси чөкүнтүләр јујулдугда тез-тез баш верир. Бу, онунла изаһ едилир ки, чөкүнтү коагулјасија етмәк үчүн әлавә едилмиш вә чөкүнтү сәтһинә адсорбсија олунмуш електролит ионлары тәдричлә чөкүнтүдән јујулур. Онун һиссәчикләри јенидән јүкләнир вә бир-бирини дәф етмәјә башлајыр. Нәтичәдә коллоид мәһлул әмәлә кәлмәјә башларкән һиссәчикләр сүзкәчдән вә чөкүнтүдән мәһлула кечир. ***Пептизасија*** адланан белә хошакәлмәјән һалы арадан галдырмаг үчүн чөкүнтүнү бир нечә дәфә ади тәмиз су илә (адәтән һәр һансы бир аммониум дузу) јујурлар. Аммониум дузунун ионлары, чөкүнтү тәрәфиндән адсорбсија едиләрәк, тәдричлә јујулдугда ајрылан ионлары әвәз едирләр вә чөкүнтүнүн пептизасија олунмасынын гаршысыны алырлар.

§44 Гоша чөкмә

Чөкүнтүләр мәһлулда чөкәркән, өз сәтһләриндә ејни адлы вә мүхтәлиф кәнар ионлары адсорбсија едирләр. Хүсусилә, адсорбсија даһа кениш инкишаф етмиш сәтһә малик олан коллоид һиссәчикләриндә бөјүк олур. Аналитик, хүсусилә аз мигдар ("из шәклиндә") һәр һансы гарышығы тә"јин етдикдә адсорбсија һадисәси илә һесаблашмалы олур. Чөкдүрмә реаксијаларында бу аз мигдар

гарышыг чөкүнтү тәрәфиндән тамамилә чәзб едилир вә мәһлулда тә"јин едилә билмир.

Чөкүнтү тәрәфиндән мәһз һансы кәнар ионларын һәр һансы бир һалда адсорбсија олунмасы, чөкдүрмә шәраитиндән олдугча асылыдыр.

Тәчрүбә көстәрир ки, адәтән биринчи нөвбәдә һәмин коллоид һиссәчикләринин тәркибинә дахил олан ионлар адсорбсија етдијиндән һәр һансы ујғун електрик јүкүнү әлдә едә билир. Белә електрик јүкү һиссәчикләр, коагулјасија етдикдә кәнар әкс ишарә илә јүкләнмиш ионлары өзләри илә бирликдә чөкүнтүјә чәзб едирләр. Белә ки, әкәр аммониум-һидроксид мүһитиндә дәмир-3-һидроксиди чөкдүрмүш олсаг, онда $Fe(OH)_3$ һиссәчикләри OH^- адсорбсија етдикләриндән, мәнфи јүклә јүкләнмиш олдугларындан коагулјасија заманы мүхтәлиф катионлары, мәсәлән Mg^{2+}, Ca^{2+} вә хүсусилә асанлыгла Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} вә с. чәзб едир ки, бунунла да III груп катионларынын анализинә башламаг лазым кәлир.

Әксинә, дәмир-3-һидроксид зәиф турш мүһитдә чөкдүрүлсә, онда $Fe(OH)_3$ һиссәчикләри $Fe(OH)_2^+$ вә ја $Fe(OH)^{2+}$-ә адсорбсија етдикләриндән мүсбәт јүкләнмиш олурлар. Буна көрә дә чөкүнтү мәһлулдан мүхтәлиф анионлары (Cl, SO_4^{2-} вә с.) адсорбсија едир. Чөкүнтүләрин белә кәнар, тәчрүбәнин шәраитиндә һәмин чөкдүрүчү илә чөкә билмәјән ионлары чәзб етмәси гоша чөкмә адланыр.

Гоша чөкмә нәинки кәнар маддәләрин чөкүнтү һиссәчикләринин адсорбсија олунмасы нәтичәсиндә, һәм дә һәр һансы реал кристалын микрокапилјарлара вә чатлаглара дахили адсорбсијасы нәтичәсиндә әмәлә кәлә биләр. Дахили адсорбсијанын механизмини тәсәввүр етмәк чәтин дејил: чөкүнтүнүн бөјүмәкдә олан кристаллары сәтһинә ујғун ионлар адсорбсија етдикдә, маддәләрин јени тәбәгәләринин чөкмәси нәтичәсиндә мәһлулдан ајрылмыш олур.

Гоша чөкмәнин тез-тез әмәлә кәлмәсинин сәбәби гарышыг кристаллар адланан чөкүнтүләрин чөкмәсидир, даһа доғрусу, белә кристаллар ики вә ја бир нечә маддәдән әмәлә кәлиб, ејни кристал формасында кристаллашырлар. Гарышыг кристаллар әмәлә кәтирмә габилијјәтинә малик маддә ***изоморф*** адланыр. Нәзәрдән кечирдијимиз тип гоша чөкмә ***изоморф гоша чөкмә*** адланыб, өнчәдә нәзәрдән кечирдијимиз адсорбсија гоша чөкмәсиндән фәргләнир.

Нәһајәт, бә"зән гоша чөкмәнин сәбәби чөкүнтү илә гоша чөкән гарышығын арасында һәгиги кимјәви бирләшмәнин әмәлә кәлмәси илә изаһ олар биләр. Мәсәлән, манганы манганат туршусу-H_2MnO шәклиндә чөкдүрдүкдә Zn^{2+}-ин гоша чөкмәсинин сәбәби һәмин туршунун зәиф һәлл олан синк дузунун $ZnMnO_3$ әмәлә кәлмәсинин нәтичәсидир. Лакин белә тип гоша чөкмәјә нисбәтән аз тәсадүф едилир. Даһа чох адсорбсија вә ја изоморф гоша чөкмәләринә раст кәлмәк олур.

Демәли, гоша чөкмә заманы ики һалы фәргләндирмәк лазымдыр: а) гоша чөкмүш гарышыг чөкүнтү һиссәчикләрин сәтһиндәдир (сәтһи адсорбсија) вә б) гоша чөкмүш гарышыг окклјузә едилмишдир, даһа доғрусу, чөкүнтүнүн һиссәчикләринин дахилиндә тутулмушдур (дахили адсорбсија, гарышыг кристалларын әмәлә кәлмәси вә с.).

Биринчи һалда адсорбсија олунмуш ионлар мәһлулда олан ујғун ионлар илә динамики таразлыгдадыр ("адсорбсија таразлығы"). Чөкүнтүнү јудугда бу таразлыг һәмишә позулур вә адсорбсија олунмуш ионлар тәдричлә чөкүнтү сәтһиндән мәһлула кечирләр. Демәли, ***сәтһдә адсорбсија олунмуш гарышыгы чөкунтудән јумагла кәнар етмәк олар. Әксинә, окклјузә олунмуш гарышыгы јумагла арадан көтурмәк олмаз***. Онларын јенидән мәһлула кечирилмәси үчүн чөкүнтүнүн һамысыны јенидән һәлл етмәклә әлдә етмәк олар.

Әкәр чөкдүрмә реаксијасы заманы һәр һансы бир ион сүр"әтлә гоша чөкүрсә, ајрылмаздан әввәл ону кәсри реаксија илә тә"јин етмәк мәсләһәтдир. Бә"зән бир иону башгасы илә әвәз етмәк јолу илә гоша чөкмәни кифајәт гәдәр азалтмаг олар. Белә ки, $BaSO_4$ илә чох сүр"әтли гоша чөкмә габилијјәтинә малик Fe^{3+} ионлары иштиракы илә Ba^{2+} ионларыны SO_4^{2-} ионлары илә чөкдүрмәк лазым кәлирсә, ирәличәдән Fe^{3+} иону Fe^{2+} ионларына кими редуксија етмәк јахшыдыр, ахырынчы исә олдугча зәиф гоша чөкүр.

Чох мүһүм вә тез-тез тәтбиг едилән (хүсусилә мигдари анализдә) гоша чөкмә илә мүбаризә үсулу тәкрар чөкдүрмәкдир. Тәкрар чөкдүрмәнин маһијјәтини мисалла изаһ едәк. Әкәр Mg^{2+} иштиракы илә Ca^{2+} -у CaC_2O_4 шәклиндә чөкдүрүрүксә, онда бир гәдәр MgC_2O_4-дә гоша чөкәчәкдир. MgC_2O_4-ы етмәк үчүн, чөкүнтүнү мәһлулдан ајырырлар, азачыг јујурлар вә HCl-да һәлл едирләр. Бу заман Ca^{2+} -дан ибарәт вә бир гәдәр CaC_2O_4 олан илк мәһлулун һамысы алыныр. Әкәр туршуну нејтраллашдырыб, CaC_2O_4-ун јенидән чөкмәсини тәкрар етсәк (даһа доғрусу, ону тәкрар чөкдүрсәк), онда тәкрар чөкмә Mg^{2+}-ун биринчи чөкмәјә нисбәтән чох аз гатылығында кедәчәкдир. Буна көрә дә CaC_2O_4 чөкүнтүсү MgC_2O_4 гарышығындан практики олараг азад олачагдыр.

Гоша чөкмәдән әлавә аналитик, һәмчиинн ардычыл чөкмә һадисәси илә дә һесаблашмалыдыр. Онун маһијјәти чөкүнтүнү сахламагдан вә ја башга гарышығын тәдричлә чөкмәсиндән ибарәтдир.

Мәсәлән, турш мүһитдә һидрокен-сулфид тә"сириндән IV груп катионларыны III груп катионларындан ајырдыгда илк дәфә тәркибиндә синк-сулфид олмајан чөкүнтү алыныр. Лакин, чөкүнтүнүн мәһлулдан ајрылмасы, чөкүнтү алындыгдан бир мүддәт сонра апарыларса, о заман

чөкүнтү ZnS илә онун мәһлулдан ардычыл чөкмәси нәтичәсиндә чиркләнмиш олачагдыр.

Синк-сулфидин ардычыл чөкмәсини сәбәби мәһлулдан S^{2-} ионларыны IV групун катионларынын сулфидләринин адсорбсија етмәси нәтичәсиндә һиссәчикләрин сәтһиндә онларын гатылыглары мәһлула нисбәтән чохалараг, нәтичәдә S^{2-} вә Zn^{2+} -ин гатылыгларынын һасили hh_{ZnS} гијмәтини кечир. Буна көрә дә башга сулфид чөкүнтүләринин сәтһиндә, онлар олмадыгда, pH-ын һәмин гиймәтиндә онун алынмамасына бахмајараг, синк сулфид ајрылмыш олачагдыр.

Гоша чөкмә вә ардычыл чөкмә ионларын аналитик ајрылмаларынын чохунда чидди чәтинликләр төрәдир. Лакин гоша чөкмәнин көмәклији илә мәһлулда из шәклиндә олан бә"зи ионлар гатылашмыш ола биләрләр. Бундан да анализдә бә"зән истифадә едирләр.

Долајысијлә, мәһлулда из шәклиндә Cu^{2+} ионлары варса, онлар H_2O тә"сириндән чөкмәк габилијјәтинә малик олмайачаглар. Лакин, мәһлула бир гәдәр чивә (II) дузу әлавә едилсә, онда һидрокен сулфидин тә"сириндән әмәлә кәлән HgI чөкүнтүсү өзүнә Cu^{2+} ионларыны чәзб едәчәкдир. Алынмыш HgS+CuS чөкүнтүсүнү көзәртдикдә чивә ајрылмыш олачаг (әмәлә кәлмиш HgO-нин Hg вә O_2 учараг нарчаланмасы нәтичәсиндә), CuS исә CuO-нә чевриләчәкдир. Мис оксидини бир нечә дамчы HCl-да һәлл етдикдән сонра алынмыш мәһлулда Cu^{2+}-и асан тә'јин етмәк олар.

Гејд етдијимиз кими бу әмәлијјат коллектор илә чөкдүрмә адланыр. Бу мисалда коллектор (дашыјычы) ролуну HgS ојнадығындан Cu^{2+} ионлары гатылашараг, онун чох аз мигдарыны тә'јин етмәјә имкан верир. Коллекторлар илә чөкдүрмә мигдари анализдә из шәклиндә олан мүхтәлиф гарышыгларын тә'јининдә кениш истифадә олундуғундан сәнајенин бир сыра саһәләриндә вә еләчә дә елмдә чох мүһүм әһәмијјәти вардыр. Күлли мигдарда мүхтәлиф коллекторлар тәтбиг едилир, мәсәлән, манган - 4- оксид, каломел (Hg_2Cl_2) бир сыра башга дузлар, күкүрд вә с.

§ 45. Дузларын һидролизи

Анализдә дузларын һидролизи мүһүм рол ојнајыр. Белә ки, бир чох дуз мәһсулларынын pH-ы онларын һидролизиндән асылыдыр. Әкәр белә дузлардан чөкдүрүчү мәгсәди илә истифадә етмәк лазым кәлирсә, онларын артығынын әлавә едилмәси мәһлулун pH-ны, јә'ни там чөкмәни хејли дәрәчәдә тә'јин едир. Белә һаллар илә биз II вә III

аналитик груп катионларынын груп реакентләри васитәси илә чөкдүрүлмәсини нәзәрдән кечирәркән таныш олмушуг. Бә'зән реакентләрин һидролизи нәтичәсиндә бу вә ја башга чәтин һәлл олан бирләшмәнин әмәлә кәлмәси әвәзинә (мәсәлән, Al_2S_3, Cr_2S_3 вә с.) ујғун металларын һидроксидләринин әмәлә кәлмәси мүшаһидә едилир. Бунларын һамысы көстәрир ки, аналитик кимјаны өјрәнәркән һидролиз просесинә чидди фикир вермәк лазымдыр.

Һидролиз һәлл олан дузларын ионларынын сујун H^+ ***вә*** OH^- ***ионлары илә гаршылыглы тә'сиринә дејилир.***

Гүввәтли әсас вә зәиф туршунун гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлән дузларын һидролизи. Дузларын демәк олар ки, һамысы бә'зи мүстәсналар олмагла, гүввәтли електролитләрдир. Бу о демәкдир ки, һансы туршу вә әсасын гаршылыглы тә'сириндән алынмасына бахмајараг дузлар суда практики олараг тамамилә диссосиасија едир.

Сианид туршусу вә гүввәтли әсасдан әмәлә кәлән KCN дузуну суда һәлл етдикдә, бу дуз K^+ вә CN^--а парчаланыр. K^+ иону сулу мәһлулда OH^- ионлары илә көрүшәрәк, ионлашмамыш KOH молекулуну верә биләчәји һалда, јенидән сујун диполлары тә'сири алтында K^+ вә OH^- ионларына парчаланыр.

Лакин CN^- иону H^+-лә көрүшәрәк аз ионлашан зәиф туршунун ($K_{HNC}=6,1\cdot10^{-10}$) молекулуну әмәлә кәтирир. Схематик олараг бу просеси belә көстәрмәк олар:

$$KCN \rightleftarrows K^+ + CN^-$$

$$+$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$HCN$$

Реаксија нәтичәсиндә тәдричлә OH^- ионлары топландығындан дузларын һидролизи о вахта кими давам едир ки, топланмыш OH^- ионларынын гатылығы вә HCN туршусунун ионлашмасы нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш H^+ ионларынын гатылығы һасилләри сујун ион һасилинин $K_{H_2O}=10^{-14}$ гијмәтини өдәмиш олсун. Кимјәви реаксијаларын һамысында олдуғу кими, јаранмыш олан таразлыг дөнәрдир. Лакин јаранмыш олан таразлыгда OH^- ионларынын гатылығы H^+ ионларынын гатылығындан кифајәт гәдәр чох олмалыдыр. Башга сөзлә, KCN дузу

нејтрал дејил, гәләви реаксија вермәлидир (pH>7). Һәгигәтән, тәчрүбә көстәрир ки, 0,1 н мәһлулун pH-ы 11,1-дир. Һидролиз реаксијасыны ион формасында јазмыш олсаг, мәһлулун реаксијанын гәләвилик хассәси хүсусилә даһа ајдын олар. Бунун үчүн H_2O вә HCN-нын зәиф електролит олдуғуну нәзәрә алараг онлары молекул шәклиндә, KCN вә KOH-ны исә ионлар шәклиндә көстәрәрәк, реаксијанын ион тәнлијини јазаг:

$$K^+ + CN^- + H_2O \rightleftarrows K^+ + OH^- + HCN$$

вә нәһајәт:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN$$

KCN-а охшар CH_3COONa мәһлулунун һидролизи дә гәләви реаксијаја маликдир:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз реаксијалар арасында бүтүн охшар һалларла јанашы, мүһүм фәрг олдуғундан CH_3COOH-нун ионлашма сабити ($K=1,74 \cdot 10^{-5}$), HCN-нун ионлашма сабитинә нисбәтән олдугча бөјүкдүр. Демәли, HCN-да олдуғу кими, таразлыг заманында дузун аз һиссәси ујғун әсаса вә туршуја чеврилмиш олачаг, даһа доғрусу ***дузун һидролиз дәрәчәси*** аз олачагдыр. 0,1 н CH_3COONa-ын һидролиз дәрәчәси аз олдуғундан бу дузун мәһлулу (pH-8,88), һәмин гатылыгдакы KCN мәһлулуна (pH-11,1) нисбәтән зәиф гәләви реаксија малик олачагдыр.

Зәиф әсас вә гүввәтли туршуларын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлән дузларын һидролизи. Белә дузларын сулу мәһлулларында сујун OH^- ионларынын бирләшмәси вә мәһлулда H^+ топланмасы кедир, мәсәлән:

$$NH_4^+ + H_2O \; NH_4OH + H^+$$

Беләликлә, һидролиз нәтичәсиндә NH_4Cl мәһлулу турш реаксијаја маликдир. Һәгигәтән дә онун 0,1 н мәһлулунун pH-ы 5,12-дир. Һидролизин бу һалы илә биз III груп катионларыны өјрәнәркән растлашачағыг, белә ки, онларын әмәлә кәтирдикләри һидроксидләр әсаслардыр. ***Һидролиз нәтичәсиндә III груп катионларын зәиф***

туршуларын анионларындан әмәлә кәлмиш дузларынын мәһлуллары турш реаксијаја маликдир.

Зәиф әсас вә зәиф туршуларын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлән дузларын һидролизи. Бу һалда сујун H^+ вә OH^- ионлары бирләшир:

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow N_4^+ \;+\; CH_3COO^-$$
$$+ \qquad\qquad +$$
$$H_2O \rightleftarrows OH^- \;+\; H^+$$
$$\downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow\uparrow$$
$$NH_4OH \qquad CH_3COOH$$

NH_4OH-ын $(1{,}76\cdot10^{-5})$ вә CH_3COOH (1,74)-нун ионлашма сабитләри демәк олар ки, бир-биринә бәрабәр олдугларындан ионларынын бирләшмәси ејни дәрәчәдә кетдијиндән мәһлулун реаксијасы нејтрал галыр (pH 7). Лакин бурада һидролизин кифајәт дәрәчәдә кетмәсинә инанмаг чәтин дејил.

Һидролиз нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш әсас вә туршунун ионлашма сабитләринин гијмәти бир-биринә јахын, даһа доғрусу практики олараг онларын гүввәси бәрабәр олдуғундан нәзәрдән кечирдијимиз дузларын реаксијалары нејтрал олачагдыр. Белә дузларын мәһлуллары, ујғун туршуја нисбәтән даһа гүввәтли әсасдан әмәлә кәлдикләриндән, зәиф гәләви реаксијасына (pH 9,2) маликдир.

Гүввәтли әсаслар вә гүввәтли туршуларын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлән дузлар һидролизә мә'руз галмыр, чүнки бу дузлары суда һәлл етдикдә, сујун ионлашмасы нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш H^+ вә OH^- -ын бирләшмәси мүмкүн олмадығындан pH да дәјишилә билмәз. Демәли, гүввәтли туршу вә гүввәтли әсаслардан әмәлә кәлән дузларын мәһлулларынын pH-ы саф суда олдуғу кими pH 7-дир.

Беләликлә, һидролизин сәбәби сујун ионлашма таразлығынын зәиф ионлашмыш бирләшмәләринин әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә дәјишмәсидир. Әкәр белә бирләшмәләр алынмазса, даһа доғрусу, әкәр дузу әмәлә кәтирән туршу вә әсас гүввәтлидирсә, онда һидролиз кетмир. Әксинә, онлар нә гәдәр зәиф олсалар, сујун ионлашма таразлығы бир о гәдәр дә гүввәтли дәјишдијиндән дузун һидролиз дәрәчәси бир о гәдәр дә бөјүк олачаг. Һидролиз һаггында дејиләнләр чәдвәл 13-дә иллүстрасија етдирилир.

Чәдвәл12

Дузларын һидролизи

Әмәлә кәлмиш дузлар		Һидролиз	Мәһлулун реаксијасы
әсас	туршу		
гүввәтли	зәиф	кедир	гәләви (pH>7)
зәиф	гүввәтли	кедир	турш (pH>7)
зәиф	зәиф	чох гүввәтли кедир	туршу вә әсасын нисби гүввәсиндән асылыдыр
гүввәтли	гүввәтли	кетмир	нејтрал (pH≈7)*

Ики вә чохәсаслы туршуларын дузлары үчүн һидролиз просеси мүрәккәб олдуғундан туршунун ионлашма дәрәчәсинә ујғун һидролиз дә пилләли кедир. Мәсәлән, Na_2CO_3-ын һидролизини тәнликләрлә белә вермәк олар:

биринчи пиллә $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

икинчи пиллә $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$

HCO_3^- ($K_2=4,8.10^{-11}$) анионларынын ионлашмасы H_2CO_3 ($K_1=4,5.10^{-7}$) молекулуна нисбәтән чох аздыр, биринчи пилләдә һидролиз икинчијә нисбәтән мүгајисә олунмајан дәрәчәдә чох кедир.

Na_3PO_4-ын һидролизи үч пилләдә кедир, бунларын һамысындан гүввәтлиси биринчидир:

$$PO_2^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

Јадда сахламаг лазымдыр ки, ***дузларын пилләли һидролизини мәсәлән Na_2CO_3-ы, һидролизин ајры-ајры пилләсиндә тәнликләри чәмләшдирмәк јолу илә алынмыш јекун тәнлик илә јазмаг олмаз:***

$$CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2CO_3^- + OH^-$$

Һәгигәтән, һәр ики тәнлији чәмләдикдә үмуми үзв олан HCO_3-ихтисар олунур. Белә ихтисары јалныз о шәраитдә апармаг олар ки, һидролизин биринчи пилләсиндә әмәлә кәлмиш HCO_3^- -ын һамысы икинчи пилләнин һидролизинин тәнлијинә әсасән H_2CO_3-на чеврилмиш олсун. Һәгигәтдә исә јалныз чох аз һиссә HCO_3^- карбонат туршусуна чеврилир, онун чох һиссәси исә мәһлулда галмыш олур вә һидролизин

әсас мәһсулуну тәшкил едир; һалбуки јухарыда јазылмыш чәм тәнликдә реаксијанын бу ***башлыча мәһсулу*** һеч јохдур.

Демәли, һидролиздән сонра P ***г-ион*** мәһлулда (p-x) ***г-ион*** CO_3^- галыр, (x-y) ***г-ион*** HCO_3^- вә y ***мол*** H_2CO_3 әмәлә кәлир.

Јухарыда гејд едилдији кими, чохәсаслы туршуларын орта дузларынын һидролизи турш дузларын әмәлә кәлмәсинә кәтириб чыхарыр. Буна охшар, чох туршу галыглы әсасларын орта дузларынын һидролизиндә әсаси дузун катиону әмәлә кәлир ки, бунунда тәркибинә метал вә һидроксид ионлары дахил олур. Мәсәлән, I аналитик груп катионларынын анализиндә $MgCl_2$ мәһлулуну бухарлашдыран заман бу дузун ионларындан бири олан Cl^-, сујун OH^- иону илә әвәз олунур вә әсаси дуз MgOHCl әмәлә кәлир:

$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl\uparrow$$

Һидролиз заманы һидратлашмыш алүминиум иону илә ашағыдакы реаксијалар кедир:

$$Al(OH_2)_6^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH_2)_5OH^{2+} + H_3O^+ \quad \text{(I пиллә)}$$

$$Al(OH_2)OH^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH_2)_4(OH)_2^+\downarrow + H_3O^+ \quad \text{(II пиллә)}$$

$$Al(OH_2)_4(OH)_2^+\downarrow + H_2O \rightarrow Al(OH_2)_3(OH)_3\downarrow + H_3O^+ \quad \text{(III пиллә)}$$

Лакин бунунла алүминиум дузларынын һидролизиндә кедән просесләрин һамысы гуртармыр. Мүәјјән едилмишдир ки, мономер ионларла ($Al(OH)^{2+}$ вә $Al(OH)_2^+$ јанашы, мәһлулда полимер ионлар да $Al_2(OH)_2^{4+}$ вә $Al_3(OH)_6^{3+}$) мөвчуддур. Бундан әлавә, мәһлулда $[Al(OH)_5AL_2]_m^{(n+3)}$ вә $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ кими мүрәккәб комплекс ионларын мөвчуд олдуғуну күман етмәк олар.

Ејни илә Th^{IV} дузларынын һидролизиндә еһтимал ки, тәркиби $Th[OOH)\ Th]_n^{(n+4)+}$ (бурада н - мүхтәлиф гијмәтләрә маликдир, бә'зән 6-ны кечир) олан бир сыра полимер комплексләр әмәлә кәлир.

Дузларын һидролизиндә димер $Cu_2(OH)_2^{2+}$ әмәлә кәлмәси үстүнлүк тәшкил едир.

Дузларын һидролизи чох мүрәккәб олуб, чох пилләли просесдир вә буну дәгиг һесабламаларда нәзәрә алмаг лазым кәлир. Лакин реаксијанын јазылмасыны садәләшдирмәк үчүн бир сыра һалларда биз һидратлашмыш ионлардан вә молекулларын формулларындан истифадә

едәчәјик, даһа доғрусу, мәсәлән, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ вә с. кими дејил, $Al(OH)_3$ јазачағыг.

Көстәрилдији кими, һидролиз дөнән просес олуб, таразлығын јаранмасына кәтириб чыхарыр. Бу заман әксәр һалларда дузун чох аз һиссәси јени маддәјә чеврилмиш олур. Лакин дузун әмәлә кәлмәсиндә иштирак едән әсас вә туршу чох зәиф оларса вә ја һидролиз просесиндә әмәлә кәлмиш һәр һансы бир маддәнин мәһлула топланмыш мигдары онун чөкүнтүјә кечмәк имканыны верәрсә вә ја газ шәклиндә чыха биләрсә, онда һидролиз дөнән олмајачаг вә дузун практики олараг су илә там парчаланмасына кәтириб чыхарачагдыр. Белә һала биз Al_2S_3-ин һидролизиндә раст кәлирик:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Ајдындыр ки, белә дузлар јалныз су олмадыгда мөвчуд ола биләр. Бир чох аналитик реаксијалары јеринә јетирдикдә реакент мәгсәди илә ишләдилән дузларын һидролизи илә һесаблашмаг лазым кәлдијиндән, ***бә'зән һәмин дузун ионлары дејил, онун һидролиз мәһсулу реаксијаја дахил олур.*** Буну иллүстрасија етдирән мисалда көстәрәк.

Әксәр III аналитик груп катионлары $(NH_4)_2S$ реакенти илә FeS, MnS, ZnS вә с. сулфидләр шәклиндә чөкүр. лакин һәмин шәраитдә Al^{3+}, Cr^{3+} вә Ti^{4+} сулфидләр әвәзинә, ујғун һидроксидләр $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ вә $Ti(OH)_4$ (дәгиг олараг оксиһидратлар $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ вә $TiO_2 \cdot xH_2O$) әмәлә кәтирир. Аммониум-сулфидин һидролиз заманы кифајәт гәдәр аммониум-һидроксид әмәлә кәтирмәси нәзәрә алынарса, онда бунун сәбәби ајдын олар:

$$NH_4^+ + S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + NH_4OH$$

Мәһлулда јаранмыш OH^- -ын гатылығы, алүминиум, хром (III) вә титанын (IV) һидроксидләринин һәлл олма һасилләринин гијмәтини кечмәк үчүн кифајәт едир, бу да онларын чөкүнтүјә кечмәсинә сәбә олур. Әксинә, III групун башга катионлары үчүн биринчи нөвбәдә һидроксидләрә нисбәтән, даһа зәиф һәлл олан сулфидләрин һәллолма һасилләри әлдә едилир. Буна көрә дә чөкүнтүјә ујғун катионларын һидроксидләри дејил, мәһз сулфидләри кечир.

$(NH_4)_2S$ илә $AlCl_3$ арасындакы реаксија белә тәнлик илә ифадә едилә биләр:

$$6NH_4^+ + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow 3NH_4^+ + 3HS^- + 3NH_4OH$$

$$Al^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ \quad (1)$$

$$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$

Гејд етмәк лазымдыр ки, бу тәнлик $(NH_4)_2S$-ин һидролизинин биринчи пилләси нәзәрә алындығындан, просесин кедишини там дәгиг ифадә етмир. Һәгигәтдә исә әмәлә кәлмиш һидросулфидин мүәјјән һиссәси һидролизә мә'руз галыр:

$$NH_4^+ + HS^- + H_2O \rightarrow H_2S\uparrow + NH_4OH$$

Буна көрә дә јухарыда гејд олунан реаксија илә бәрабәр, ашағыдакы реаксија да кедир:

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

(1) вә ја (2) тәнликләри илә реаксијанын кедәчәји тәчрүбәнин шәраитиндән мәһлулун pH-нын гијмәтиндән вә температурундан чох дәрәчәдә асылыдыр. pH-ы артырдыгда әсасән HS^- pH ашағы дүшдүкдә исә (2) тәнлији үзрә H_2S әмәлә кәләчәкдир.

Бу просесдә температур јүксәлдикдә һидрокен-сулфидин чох һиссәси учур вә беләликлә реаксија мүһитдән чыхыр. Һәгигәтдә исә јухарыда көстәрилдији кими, алүминиум-һидроксидин чөкмәси она көрә кедир ки, OH^- ионларынын мәһлулдакы гатылыг $hh_{Al}(OH)_3$ -ы кечмәк үчүн кифајәт етсин. Лакин OH^- ионларынын гатылығы јалныз аммониум-сулфидин һидролизи нәтичәсиндә јаранмыш NH_4OH-ын әмәлә кәлмәси илә дејил, һәм дә алуминиум дузунун һидролизиндән әмәлә кәлмиш туршунун бирләшмәси нәтичәсиндә алыныр. H^+ бирләшмәси OH^- -ын әмәлә кәлмәсинә мүгабил дејилдир, онларын гатылыглары һасили сабитдир.

Һидролиз мәһсулларындан биринин бу вә ја башга реаксијаја сәрф олунмасындан онун таразлығынын дәјишмәсини башга һаллар үчүн дә нәзәрә алмаг лазымдыр. Әкәр $AlCl_3$ мәһлулуна тәдричлә гәләви әлавә етсәк, онда нејтраллашманын кетмәси илә һидролиз нәтичәсиндә алынмыш хлорид туршусунун һәмишә јени мигдары вә еләчә дә алүминиум-һидроксид әмәлә кәлмәсијлә чөкүнтүјә кечмәјә башлајачагдыр:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

$$3H^+ + 3OH^- \rightarrow 3H_2O$$

Лакин баша дүшмәк чәтин дејил ки, нә гәдәр ки, мәһлулда $AlCl_3$ вар о һәмишә олдуғу кими турш реаксија (һидролиз нәтичәсиндә) көстәрәчәкдир. Беләликлә, III груп катионлары дузларынын мәһлулларынын һидролизиндән асылы олан туршулуғу нејтраллашдырмаг илә арадан көтүрмәк олмаз. Әкәр бә'зи һалларда белә мәһлулларын нејтраллашмасындан данышылса, онда һидролиз нәтичәсиндә алынмыш туршу дејил, мәһлула әлавә едилмиш туршу нәзәрә алыныр. Бу туршуну белә нејтраллашдырмаг олар. Мәһлула дамчы-дамчы һәр һансы бир гәләви о вахта кими әлавә едилир ки, һидроксидләрин гарышдырылдыгда итмәјән булантысы әмәлә кәлсин; бу булантыны 1-2 дамчы туршуда һәлл едирләр вә нејтраллашма битмиш һесаб едилир. Лакин алынмыш мәһлул јенә дә турш реаксијаја ($pH<7$) малик олса да, бу туршулуг јалныз һидролиз нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш туршулуг илә мүәјјән едилир.

§46 Һидролиз сабитинин, һидролиз дәрәчәсинин вә һидролиз едән дузларын мәһлулларынын рН-нын һесабланмасы

Һидролиз дәрәчәси һидролиз олунмуш дузун үмуми мигдарынын һансы һиссәсинин, јә'ни сујун тә'сириндән ујғун туршу вә ја әсаса (вә ја турш, һәм дә әсаси дузлар) чеврилмәсини көстәрән әдәд дејилир. Һидролиз дәрәчәсини ујғун зәиф туршунун (вә ја әсасын) вә сујун ион һасилинин тәнликләринин ионлашма сабитләринә әсасән һесабламаг чәтин дејил.

Мүхтәлиф типли һидролиз дузларынын мәһлулларында һидролиз сабитини K_h, һидролиз дәрәчәсини h вә һидрокен ионлары гатылығыны $[H^+]$ (демәли, еләчә дә рН-ы) һесабламаг үчүн тәнлик чыхараг.

Дуз бирәсаслы зәиф туршу вә биртуршу галыглы гүввәтли әсасын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлмишдир. Зәиф туршуну HAn (бурада An - туршунун анионудур) илә ишарә едәк. Дузун һидролизи јалныз аниона көрә кедәчәкдир, чүнки катион һидролизин нәтичәсиндә зәиф ионлашан бирләшмә вермәдијиндән, һидратлашмыш ион шәклиндә мәһлулда галачагдыр.

$$An^- + H_2O \rightleftarrows HAn + OH^- \qquad (1)$$

Бу реаксијанын таразлыг сабитинин тәнлији белә олачагдыр:

$$K_{тар} = \frac{[OH^-][HAn]}{[An^-][H_2O]}$$

Дурулашмыш мәһлулларда су чох артыгламасы илә олдуғундан, сујун ионлашмајан молекулларынын һидролиз таразлығынын һәр һансы истигамәтә јөнәлмәсиндә дәјишилмәјән гатылығыны практики олараг сабит гәбул етмәк олар. Буна көрә дә, көстрилән таразлығын һәр ики тәрәфини $[H_2O]$-ја вурсаг, аларыг:

$$K_{тар}[H_2O] = \frac{[OH^-][HAn]}{[An^-]}$$

$K_{тар.}[H_2O]$ һасили сабит кәмијјәтдир, ону һидролиз сабити - K_h адландырырлар. Онда

$$K_h = \frac{[OH^-][HAn]}{[An^-]} \qquad (2)$$

K_h-ын әдәди гијмәтини K_{H_2O} вә K_{HAn} кәмијјәтләринә әсасән асан тапмаг олар. Һәгигәтән, су ионларынын һасили тәнлијиндән аларыг:

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

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

$[OH^-]$ үчүн бу ифадәни (2) тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$\frac{K_{H_2O}[HAn]}{[H^+][An^-]} = K_h$$

вә ја

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}} \qquad (3)$$

Беләликлә, (2) вә (3) тәнликләрини бирләшдирсәк, аларыг:

$$\frac{[OH^-][HAn]}{[An^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{AnH}} \qquad (4)$$

(4) тәнлијинә әсасән дузун һидролиз дәрәчәсини һесабламаг олар. Дузун гатылығыны C_{Ban} *мол/л*-ә бәрабәр олдуғуну гәбул едәк. Әкәр һидролиз дәрәчәси h-са, онда C_{BAnh} *г-ион* дуз һидролиз олунмушдур, бунун да нәтичәсиндә C_{BAn_h} *мол* HAn вә C_{BAn_h} *г-ион* әмәлә кәлмишдир. Буну нәзәрә алыб, (4) тәнлијиндән аларыг:

$$\frac{C^2{}_{BAn}h^2}{C_{BAn} - C_{BAn}h} = \frac{K_{H_2O}}{K_{AnH}}$$

бурадан

$$\frac{C_{BAn}h^2}{1-h} = \frac{K_{H_2O}}{K_{AnH}} \qquad (5)$$

Әкәр I-ә нисбәтән h кәмиjjәти чох кичикдирсә, онда

$$C_{BAn}h^2 \approx \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}}$$

вә

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{BAn}K_{HAn}}} \approx \sqrt{\frac{K_h}{C_{BAn}}} \qquad (6)$$

(6) тәнлиjиндән һидролиз дәрәҹәсинин о гәдәр бөjүк олмасы:

а) K_{H_2O} нә гәдәр бөjүк оларса, мәһлулун температуру о гәдәр jүксәк олар;

б) C_{BAn} нә гәдәр кичик оларса, һидролизә уғраjан дузун туршусу о гәдәр зәиф олар;

в) C_{BAn} гиjмәти нә гәдәр кичик оларса, даһа доғрусу мәһлул нә гәдәр гүввәтли дурулашарса, һидролиз дәрәҹәси бир о гәдәр дә чох олар.

Белә дузларын мәһлулларынын pH-ны (4) тәнлиjи үзрә һесабламаг олар. Һидролиз реаксиjасынын (I) тәнлиjиндән көрүндүjү кими, $[OH^-]=[H_{An}]$. Онда (4) тәнлиjини ашағыдакы кими дәjишдирмәк олар:

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[An^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}} \qquad (7)$$

Әкәр дузун һидролиз дәрәҹәси аздырса, (10%-дән аз) онда дузун һидролиз олунмаjан һиссәсинин гатылығыны $[An^-]= C_{BAn}$ (дуз гүввәтли електролит олдуғундан,практики олараг мәһлулда тамамилә дисосиасиjа етмишдир) һесаб етмәк олар. (7) тәнлиjиндән jазмаг олар:

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}} C_{BAn}$$

вә

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}} C_{BAn}}$$

$[OH^-]$ - дан $[H^+] = (K_{H_2O} / [OH^-])$-ә кечмиш олсаг, аларыг:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}K_{HAn}}{C_{BAn}}}$$

вә $$pH = -lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K_{H_2O} - \frac{1}{2}\lg K_{HAn} + \frac{1}{2}\lg C_{BAn}$$

$-lgC_{BAn}$ - ы PC_{BAn}, $-lgK_{HAn}$-ы pK_{HAn} вә $-\lg K_{H_2O}$ -ы pK_{H_2O} илә әвәз етсәк, аларыг:

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} + \frac{1}{2}pK_{HAn} - \frac{1}{2}pC_{BAn} \qquad (8)$$

Әкәр һидролиз дәрәчәси чох бөјүкдүрсә (>/ 10%), онда h-ын вә мәһлулун pH-нын һесабланмасы даһа дәгиг тәнлик илә апарылмалыдыр.

(5) тәнлијини там квадрат тәнлик кими һәлл етмәклә, һидролиз дәрәчәсини (h) һесаблајырлар. Онда:

$$h = \frac{-K_{H_2O}}{2C_{BAn}K_{HAn}} + \sqrt{\left(\frac{K_{H_2O}}{2C_{BAn}K_{HAn}}\right)^2 + \frac{K_{H_2O}}{C_{BAn}K_{HAn}}}$$

Дикәр тәрәфдән $[An^-] \neq C_{BAn}$, еләчә дә $[An^-] = C_{BAn} - [HAn] = C_{BAn}-[OH^-]$ олдуғуну нәзәрә алыб,б у гијмәтләри (7) тәнлијиндә јеринә јазаг:

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C_{BAn} - [OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}}$$

Квадрат тәнлији $[OH^-]$-а көрә һәлл едирик:

$$[OH^-] = \frac{-K_{H_2O}}{2K_{HAn}} + \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{4K^2_{HAn}} + \frac{K_{H_2O}C_{BAn}}{K_{HAn}}}$$

вә pH-ы тапырыг:

$$pH = pK_{H_2O} - pOH \qquad (10)$$

pH-ын һесабланмасы үчүн мүвәффәгиjjәтлә h вә C_{BAn} кәмиjjәтләриндән истифадә етдикдә h дузун һидролизи нәтичәсиндә алынмыш $[OH^-]$-ын һәмин C_{BAn} дузуна олан нисбәтини ифадә едир:

$$[OH^-] = C_{BAn} h; \quad pOH = -\lg (C_{BAn} h);$$

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - p(C_{BAn} h) \qquad (11)$$

Дуз бир әсаслы гүввәтли туршу вә бир туршу галыглы зәиф әсасын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлмишдир. Белә һалда jалныз зәиф әсасын катиону һидролиз едир:

$$B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + H^+$$

$$K_h = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \qquad (12)$$

бурадан

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{BAn} K_{BOH}}} \approx \sqrt{\frac{K_h}{C_{BAn}}} \qquad (13)$$

Jадда сахламаг лазымдыр ки, бу тәхмини формул үзрә jалныз зәиф һидролиз едән ($h<10\%$) дузларын һидролиз дәрәчәсини һесабламаг олар.

Бундан әввәл олдуғу кими, $[H^+]$ вә pH-ы белә тип дузларын мәһлулларында һесабламаг үчүн тәнлик гурмаг лазымдыр:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} C_{BAn}}{C_{BOH}}}$$

$$Pн = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{BOH} + \frac{1}{2} pC_{BAn} \qquad (14)$$

Дуз зәиф бир туршу галыглы әсасларын вә бир әсаслы зәиф туршуларын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлмишдир. Бурада һидролизә һәм зәиф туршунун аниону вә һәм дә зәиф әсасын катиону мә'руз галыр:

$$B^+ + An^- + H_2O \rightleftarrows HAn + BOH \qquad (15)$$

$[HAn]/[An^-]$ вә $[BOH]/[B^+]$ нисбәтләри туршу вә әсасын ионлашма сабитинә әсасән бәрабәрдир:

$$\frac{[HAn]}{[An^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HAn}} \quad \text{вә} \quad \frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{BOH}}$$

(15) тәнлијиндә алынмыш әдәдләри јеринә јазсаг,аларыг:

$$K_h = \frac{[HAn][BOH]}{[An^-][B^+]} = \frac{[H^+][OH^-]}{K_{HAn}K_{BOH}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}K_{BOH}}$$

Әввәлки кими дузун үмуми гатылығыны C_{BAn}, һидролиз дәрәҹәсини исә h илә ишарә едәк. Онда һидролизә мә"руз галан дузун мол илә гатылығы C_{BAn} h-ә бәрабәр олаҹагдыр.Бу дузун һидролиз заманы һәр бир молекулундан бир молекул туршу вә бир молекул әсас әмәлә кәлир. Онда аларыг :

$$[HAn] = [BOH] = C_{BAn}\,h$$

һидролиз олунмајан дузда исә $C_{BAn} - C_{BAn}h = C_{BAn}(1\text{-}h)$ галаҹагдыр.

Ону практики олараг там диссосиасија олунмуш һесаб едиб, биринҹи јахынлашма үчүн аларыг:

$$[An^-] = [B^+] = C_{BAn}(1\text{-}h)$$

Тапылмыш гатылығын гијмәтини (15) тәнлијиндә јеринә јазыб вә (16) тәнлијини нәзәрә алмагла јаза биләрик:

$$\frac{C_{BAn}h\,C_{BAn}h}{C_{HAn}(1-h)C_{BAn}(1-h)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}K_{BOH}} = K_h$$

бурадан

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}K_{BOH}}} = \sqrt{K_h} \qquad (17)$$

вә ән нәһајәт

$$h = \frac{\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}K_{BOH}}}}{1+\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}K_{BOH}}}} = \frac{\sqrt{K_h}}{1+\sqrt{K_h}} \qquad (18)$$

Әкәр h<<1-дирсә, онда (17)тәнлиjинин мәхрәчиндәки кәсрдә h-ын гиjмәтини нәзәрә алмадыгда ону ашағыдакы дүстур үзрә һесабламаг олар:

$$h= \sqrt{K_h} \qquad (19)$$

Әкәр һидролиз сабити кичикдирсә, онда һидролиз чох да дәрин кетмир. Буна охшар дузларын мәһлулларынын туршулуғуну ашағыдакы кими тә"jин етмәк олар.

Бу һалда jенидән практики олараг [HAn] ≈ [BOH] вә $[An^-] = [B^+] = C_{BAn}$ гә"бул едәк. Онда һесабламаны (16) тәнлиjи үзрә апармаг олар:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}K_{BOH}} - \frac{[HAn]^2}{C_{BAn}^2} \qquad (20)$$

Дикәр тәрәфдән,

$$[HAn] = \frac{[H^+][An^-]}{K_{HAn}} = \frac{[H^+]C_{BAn}}{K_{HAn}}$$

онда [HAn]-нын бу гиjмәтләри (20) тәнлиjиндә jеринә jазсаг вә ону $[H^+]$-а көрә һәлл етсәк, аларыг:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}K_{HAn}}{K_{BOH}}}$$

$$\text{вә} \quad pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} + \frac{1}{2}pK_{HAn} - \frac{1}{2}pK_{BOH} \qquad (21)$$

(21) тәнлиjи көстәрир ки, әкәр pK_{HAn} вә pK_{BOH}-нын гиjмәтләри тәхминән бәрабәр оларса, һидролиз олунан дузларын мәһлуллары демәк олар ки, нejтрал реаксиjа (pH≈7) верирләр.Әкәр $pK_{HAn}<pK_{BOH}$ оларса,онда реаксиjа мүһити туршдур (pH<7). Әкәр $pK_{HAn}>pK_{BOH}$, онда реаксиjа мүһити гәләвидир (pH>7). Әкәр дузун һидролизи нәтичәсиндә әсаса

нисбәтән гүввәтли туршу алынарса, мәһлул зәиф турш реаксија олачагдыр. Әксинә, әсас даһа гүввәтли оларса, онда мәһлулун реаксијасы зәиф гәләви олачагдыр.

Бу һалларда һидролиз мәһсулларынын гатылыглары бир-биринә јахын олмасына бахмајараг,бәрабәр дејил,даһа доғрусу $[HAn] \neq [BOH]$-дир. Буна көрә дә дузун һидролизи барәдә данышмаг јох,ајры-ајрылыгда катион вә анионун һидролизинә бахмаг лазымдыр.

Лакин, һидролиз дәрәчәси чох бөјүк дејилсә, мәһлулда дузун B^+ вә An^- нун чох гатылыгда иштирак етмәси һидролиз нәтичәсиндә алынмыш зәиф туршу вә зәиф әсасын ионлашмасыны сыхышдырыр. Буна көрә дә практики һесаб етмәк олар ки, $[BOH] \approx [HAn]$. Бу, h вә pH-ын (18) вә ја (19) вә (21) тәхмини дүстурлары илә һесаблама апармаға имкан верир.

Нәзәрдән кечирилән дузларын һидролизинин үч һалындан әлавә, аналитик кимја үчүн, чох әсаслы зәиф туршулар вә биртуршу галыглы гүввәтли вә ја зәиф әсасларын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлмиш орта вә турш дузларын (Na_2S,$(NH_4)_2S$, $NaHS$, NH_4HS, Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 типли дузлар вә с.) һидролизинин дә әһәмијјәти вардыр.

Зәиф чохтуршу галыглы әсаслардан әмәлә кәлән дузларын, мәсәлән $FeCl_3$, $Fe(CH_3COO)_3$ вә с. һидролизи нәтичәсиндә зәиф һәлл олан бирләшмәләр вә ја коллоид мәһлулар әмәлә кәлмәјиндән, чәтинлик төрәдирләр.Буна көрә дә белә һалларын һидролизинә бахылмајачаг.

Орта дуз чохәсаслы зәиф туршулар вә биртуршу галыглы гүввәтли әсасларын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлмишдир. Үмуми формулу B_nAn (бурада B^+ бир туршу галыглы гүввәтли әсасын атионудур, $n \geq 2$) олан белә типли орта дузлар пилләвари һидролиз едирләр:

$$An^{n-} + H_2O \rightleftharpoons HAn^{(n-1)-} + OH^-$$

$$HAn^{(n-1)-} + H_2O \rightleftharpoons H_2An^{(n-2)-} + OH^- \text{ вә с.}$$

Адәтән чохәсаслы зәиф туршунун пилләли ионлашма сабитләри өз араларында гијмәтләринә көрә кәскин фәргләнир, буна көрә дә һидролизин сонракы пилләләриндә алынан әдәдләри нәзәрә алмадан, биринчи јахынлашма гијмәтинә әсасән белә дузларын мәһлулларынын K_h, h вә pH-ы һидролизин биринчи пилләсинә әсасән (3), (6) вә [(8) вә ја (11)], һәмчинин (3), (9) вә [(10) вә ја (11)] тәнликләринә әсасән һесабламаг олар.

Орта дуз чохәсаслы зәиф туршу вә биртуршулу галыглы зәиф әсасын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлмишдир.

B_nAn (бурада B^+ биртуршу галыглы зәиф әсасын катионудур, лакин $n \geq 2$) үмуми формуллу охшар орта дузлар, пилләли һидролиз едир, белә ки,һидролизә һәм катион вә һәм дә анион мәруз галыр:

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

$$An^{n-} + H_2O \rightleftharpoons HAn^{(n-1)} + OH^-$$

$$HAn^{(n-1)-} + H_2O \rightleftharpoons H_2An^{(n-2)} + OH^- \text{ вә с.}$$

Бу һалда, әввәлки мисалда дејиләнләри нәзәрә алараг анионун ардычыл пилләли һидролизи дејил, јалныз биринчи пилләә нәзәрә алыныр. Дикәр тәрәфдән, B^+ катиону вә An^{n-} аниону һидролиз етмир, лакин әмәлә кәлмиш H^+ вә OH^- ионлары бирләшиб сујун ионлашмамыш молекулуну әмәлә кәтирир, белә тәсәввүр етмәк олар ки, дузун ионларынын бөјүк һиссәси һидролизә мә"руз галыр. Әкәр $K_{HAn}^{(n-1)}$ вә K_{BOH} лазыми гәдәр аздырса вә гијмәтләринә көрә бир-бирләриндән кифајәт гәдәр гүввәтли фәргләнирләрсә, онда һидролизин чох пилләли вә лазыми гәдәр дәринә кетмәси һадисәсини нәзәрә алмамаг олмаз. Буна көрә дә h вә pH-ы даһа дәгиг, чох пилләли олмасына көрә һәлли мүрәккәб олан тәнлик илә һесабламаг лазымдыр.

Адәтән белә дузларын K_h, h вә pH-нын тәхмини гијмәтләрини кифајәт гәдәр алмаг үчүн ашағыдакы тәнликләрдән истифадә етмәк олар. Әкәр диссосиасија олунмуш дуз тәмамилә B_2An тәркибинә маликдирсә, онда һидролизин икинчи мәрһәләсини нәзәрә алмадан (әкәр K_h кичикдирсә) јазмаг олар:

$$B_2An \rightleftharpoons 2B^+ + An^{2-} \text{ (диссосиасија)}$$

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

$$An^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HAn + OH^- \text{ (һидролиз)}$$

һидролиз просеси чәм һалында ашағыдакы кими јазылыр:

$$B^+ + An^{2-} + H_2O \rightleftharpoons BOH + HAn$$

(белә ки, катион вә анионун һидролизи нәтичәсиндә алынмыш H^+ вә OH^+ ионлары јенидән сујун ионлашмамыш молекулуну верәчәк). Демәли, һидролиз сабити

$$K_h = \frac{[BOH][HAn^-]}{[B^+][An^-]} = \frac{[BOH][HAn^-]K_{H_2O}}{[H^+][OH^-][An^-][H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}K_{HAn^-}}$$

һидролиз дәрәчәси исә

$$h = \frac{[BOH]}{C_{B_2An}} \approx \frac{[HAn^-]}{C_{B_2An}}$$

Биринчи јахынлашмада

$$[BOH] \approx [HAn^-] \approx hC_{B_2An}$$

$$[B^+] = 2C_{B_2An} - [BOH] = C_{B_2An}(2 - h)$$

вә

$$[An^{2-}] = C_{B_2An} - [HAn] = C_{B_2An}(1 - h)$$

h≤1 олдуғуну нәзәрә алыб, јазмаг олар:

$$K_h = \frac{h^2C^2B_2An}{C^2_{B_2An}(2-h)(1-h)} \approx \frac{h^2}{2}$$

вә

$$h = \sqrt{2K_h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}K_{HAn}}} \qquad (23)$$

Әкәр нәзәрә алынса ки, $[An^-]^2 = C_{B_2An} - [HAn^-]$, мәһлулун pH-ны ја (21) тәнлијинә әсасән тәхмини, ја да бир гәдәр дәгиг h вә $KHAn^-$ әдәләринә әсасән һесабламаг олар:

$$[HAn^-] = \frac{[H^+]C_{B_2An} - [HAn^-]}{K_{HAn^-}} = \frac{[H^+]C_{B_2An}}{K_{HAn^-} + [H^+]} \approx hC_{B_2An}$$

$[H^+]$- ә көрә бу таразлығы һәлл етмиш олсаг, тапарыг:

$$[H^+] = \frac{hK_{HAn^-}}{1-h} = \frac{\sqrt{2\frac{K_{H_2O}K_{HAn^-}}{K_{BOH}}}}{1-\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}K_{HAn^-}}2}}$$

Белә ки, h<<1 һалыны нәзәрдән кечирдијимиз үчүн, кәсрин мәхрәчинин икинчи һәддини нәзәрә алмасаг, јазмаг олар:

$$[H^+] = \sqrt{2K_{H_2O}\frac{K_{HAn^-}}{K_{BOH}}}$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} + \frac{1}{2}pK_{HAn^-} - \frac{1}{2}pK_{BOH} - \frac{1}{2}\lg 2$$

Көрүндүјү кими, (24) тәнлији (21)-дән аз фәргләнир .

Әкәр башланғычда тапылмыш K_h гијмәти кифајәт гәдәр бөјүк оларса,онда h вә pH-ы еләчә дә мүәјјән дәрәчәдә тәхмини гијмәтлә, ашағыдакы кими һесабламаг лазымдыр. B_2An типли дуз ашағыдакы тәнлик үзрә диссосасија едир:

$$B_2An \rightleftharpoons 2B^+ + An^{2-}$$

Әкәр K_h кифајәт гәдәр бөјүкдүрсә, онда $[B^+]=C_{B_2An}$ вә $[An^-]= C_{B_2An}$ һесаб етмәк олмаз. Бу һалда $[B^+] +2\, C_{B_2An}$ вә $[An^{2-}] \neq C_{B_2An}$ олар.

Нәтичәдә әкәр мәһлулда һидролиз олунмамыш анионун $[An^{2-}]$ гатылығы галмышса, онда һидролиз едән анионун гатылығы $[HAn^-] =(C_{B_2An}-[An^{2-}])$ бәрабәр олачаг. Биринчи јахынлашмада һидролиз олунмуш катионун гатылығы да белә олачагдыр. Даһа доғрусу $[BOH]=(C_{B_2An^-}-[An^{2-}])$. Катионун һидролиз олунмајан һиссәсинин гатылығы бәрабәр олачагдыр:

$$[B^+] = 2C_{B_2An} - (C_{B_2An^-} - [An^{2-}] = (C_{B_2An^-} + [An^{2-}].$$

Гатылығын бүтүн бу ифадәләрини (16) тәнлијиндә нәзәрә алсаг, аларыг:

$$K_h = \frac{(C_{B_2An^-} - [An^{2-}])^2}{(C_{B_2An^-} + [An^{2-}][An^{2-}]} = \frac{H_{H_2O}}{K_{HAn^-} K_{BOH}} \qquad (25)$$

K_h бөјүк олдуғундан, даһа доғрусу һидролиз дәрин кетдијиндән $[An^{2-}]$ дузун башланғыч үмуми гатылығына (C) көрә мө"тәризә ичәрисиндә олан $[An^{2-}]$ гијмәтини нәзәрә алмамаг да олар. Онда (25) тәнлији ашағыдакы ифадәни алмыш олар:

$$K_h = \frac{C^2_{B_2An}}{(C_{B_2An^-} - [An^{2-}]} = \frac{C_{B_2An}}{[An^{2-}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn} - K_{BOH}}$$

вә нәһајәт

$$[An^{2-}] = C_{B_2An} \frac{K_{HAn} - K_{BOH}}{K_{H_2O}} = \frac{C_{B_2An}}{K_h} \qquad (26)$$

олар. (26) тәнлијиндән $[An^{2-}]$ гатылығыны тапдыгдан сонра, галан гатылыгларын һамысыны һесабламаг олар:

$$[B^+] = C_{B_2An} + [An^{2-}] = C_{B_2An} + \frac{C_{B_2An}}{K_h} = C_{B_2An} \frac{K_h + 1}{K_h} \qquad (28)$$

Демәли, бу дузун An^{2-}ионларынын һидролиз дәрәчәси:

$$\frac{[HAn^-]}{C_{B_2An}} = \frac{C_{B_2An} - [An^{2-}]}{C_{B_2An}} = 1 - \frac{[An^{2-}]}{C_{B_2An}} = 1 - \frac{1}{K_h} \qquad (29)$$

B^+ ионларынын һидролиз дәрәчәси:

$$h_{B+} = \frac{[BOH]}{2C_{B_2An}} = \frac{C_{B_2An} - [An^{2-}]}{C_{B_2An}} \qquad (30)$$

Ашағыда верилмиш ики бәрабәрликдән биринә әсасән гатылығы C_{B_2An} мол/л олан B_2An дузу үчүн мәһлулун pH-ны һесабламаг олар:

$$\frac{[HAn^-]}{[An^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_{HAn^-}} \text{ вә ја } \frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{BOH}}$$

Биринчи бәрабәрликдән аларыг:

$$[H^+] = K_{HAn^-} \frac{[K_{HAn^-}]}{[An^{2-}]}$$

(28) тәнлијиндән $[HAn^-]$-нын вә (26) тәнлијиндән исә $[An^{2-}]$ гијмәтләрини јеринә јазсаг, аларыг:

$$[H^+] = K_{HAn^-} (K_h\text{-}1)$$

бурадан

$$pH = pK_{HAn^-} + p(K_h\text{-}1) \qquad (31)$$

Икинчи бәрабәрликдән аларыг:

$$[OH^-] = K_{BOH} \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

(28) тәнлијиндән BOH вә (27)-дән $[B^+]$-нин гијмәтләрини јеринә јазсаг, аларыг:

$$[OH^-] = K_{BOH} \frac{K_h - 1}{(K_h + 1)}$$

бурадан

$$Poн = pK_{BOH} + p(K_h\text{-}1) - p\ (K_h\text{+}1)$$

вә

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - pK_{BOH} - pK(K_h\text{-}1) + p(K_h\text{+}1) \qquad (32)$$

Даһа дәгиг һесабламада, хүсусилә һидролиз сабити чох да бөјүк олмадыгда, $[An^{2-}]$-ны тапмаг үчүн (25) тәнлијиндән, мө"тәризә ичәрисиндә олан $[An^{2-}]$ гијмәтини нәзәрә алмадан вә ону $[An^{2-}]$-на көрә там квадрат тәнлик кими һәлл етмәклә, истифадә етмәк олар:

$$[An^{2-}] = \frac{-C_{B_2An}(2+K_h)}{2(K_h-1)} + \sqrt{\frac{C^2_{B_2An}(2+K_h)^2}{4(K_h-1)^2} + \frac{C^2_{B_2An}}{(K_h-1)}} \qquad (33)$$

Сонрасына исә јухарыда гејд олундуғу кими әмәл едилир.

Турш дуз чохәсаслы зәиф туршу вә биртуршу галыглы гүввәтли әсасын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлмишдир. Бу типдән олан турш дузларын һидролизи, әкәр зәиф туршунун әсаслығы ≥ 2 оларса, пилләли кедир. Мисал олараг B_2HAn тәркибли дузу (бурада B^+ - биртурушу галыглы гүввәтли әсасын катионудур) нәзәрдән кечирәк. Чохәсаслы зәиф туршунун аниону олан дузун мәһлулунда, һидрокен ионларынын бирләшмәси вә ја ионлашма һесабына әмәлә кәлмиш ионлар вә молекуллар иштирак етмәлидирләр. Бу һалда дузун өзүнүн аниону HAn^{2-} илә јанашы мәһлулда H_2An^-,An^{3-} ионлары вә H_3An молекуллары иштирак едәчәк. Бу ионларын һамысынын гатылыглары, еләчәдә туршунун ионлашмамыш молекулу һәмин зәиф туршунун ионлашма сабитләринин һамысыны өдәмәлидир. Дејиләнләрә ујғун олараг HAn^{2-} һидролизини беләјазмаг олар:

$$HAn^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2An^- + OH^-$$

$$H_2An^- + H_2O \rightleftharpoons H_3An + OH^-$$

Дикәр тәрәфдән, HAn^{2-}-нун ионлашмасы вә An^{3-} ионларыны верир. Биринчи јахынлашмада һидролизин икинчи пилләсини, (о, биринчи пилләнин һидролизинә нисбәтән аздыр), H_3An молекулунун ионлашмасыны (H_3An^-нун гатылғы H_2An^--нун гатылығына нисбәтән аз вә HAn^{2-}нун гатылығына нисбәтән исә даһа аздыр) нәзәрә алмамаг да олар. H^+ вә OH^- ионлары арасында таразлыг әлдә едилдикдә HAn^{2-} тип ионларын һидролизини там шәкилдә ашағыдакы кими јазмаг олар:

$$HAn^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2An^- + OH^-$$

$$HAn^{2-} \rightleftharpoons H^+ + An^{3-}$$

$$2HAn^{2-} \rightleftharpoons H_2An^- + An^{3-} \qquad (34)$$

Демәли, бу ионларын гатылығы зәиф H_3An туршусунун ики ионлашма сабитини ($K_{HAn^{2-}}$ вә $K_{H_2An^-}$) өдәмәлидир:

$$K_{H_2An^-} = \frac{[H^+][HAn^{2-}]}{[H_2An^-]} \quad \text{вә} \quad K_{HAn^{2-}} = \frac{[H^+][HAn^{3-}]}{[HAn^{2-}]}$$

Бурадан

$$\frac{[H^+]}{K_{H_2An^-}} = \frac{[H_2An^-]}{[HAn^{2-}]} \text{ вә } \frac{K_{HAn^{2-}}]}{[H^+]} = \frac{[An^{3-}]}{[HAn^{2-}]} \qquad (35)$$

аларыг.

(34) тәнлијинә әсасән дузун һидролиз сабити беләифадә олунур:

$$K_h = \frac{[H_2An^-][An^{3-}]}{[HAn^{2-}]^2} = \frac{[H_2An^-][An^{3-}]}{[HAn^{2-}]\,[HAn^{2-}]}$$

(36) тәнлијинин сағ һиссәсинә $\frac{[H_2An^-]}{[HAn^{2-}]}$ вә $\frac{[An^{3-}]}{[HAn^{2-}]}$ нисбәтләри әвәзинә (35) тәнлијиндән бунлара ујғун кәлән гијмәтләри јазсаг, аларыг:

$$K_h = \frac{[H_2An^-][An^{3-}]}{[HAn^{2-}]\,[HAn^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_{H_2An^-}} \frac{K_{HAn^{2-}}}{[H^+]} = \frac{K_{HAn^{2-}}}{K_{H_2An^-}} \qquad (37)$$

(34) тәнлији көстәрир ки, һидролиз заманы ики HAn^{2-} ионундан, H_2An^- вә An^{3-} ионлары алыныр. Демәли, әкәр x ионлары HAn^{2-} ионуна һидролиз едирсә, онда $x/2H_2An^-$ вә $x/2An^{3-}$ алынар. Һидролиз олунмамыш (C- x) гәдәр HAn^{2-} ионлары галар.

(37) тәнлијиндә бу гијмәтләри јеринә јазсаг, аларыг:

$$K_h = \frac{K_{HAn^{2-}}}{K_{H_2An^-}} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{\left(C_{B_2HAn-x^2}\right)} = \frac{x^2}{4(C_{B_2HAn-x})^2}$$

Әкәр x- ин гијмәти C_{B_2HAn} - ә нисбәтән кичик оларса, бу да адәтән мүмкүндүр, онда мәхрәҹдә оалн x- ин гијмәтини нәзәрә алмамаг да олар. Белә олдугда сонунҹу ифадәни аларыг:

$$K_h = \frac{K_{HAn^{2-}}}{K_{H_2An}} = \frac{x^2}{4C^2_{B_2HAn}} \qquad (38)$$

(38) тәнлијинин х- ә көрә һәлли чохәсаслы туршуларын турш дузларынын һидролиз дәрәчәсини һесабламаға имкан верир:

$$x = \sqrt{4C^2_{B_2HAn}K_h} = 2C_{B_2HAn}\sqrt{K_h} = 2C_{B_2An}\sqrt{\frac{K_{HAn}^{2-}}{K_{H_2An^-}}}$$

вә

$$h = \frac{x}{C^2_{B_2HAn}} = \sqrt{K_h} = 2C_{B_2An}$$

B_2HAn типли дуз мәһлулунун pH- ны K_{HAn}^{2-} - вә $K_{H_2An^-}$ гијмәтләринә әсасән тапмаг олар.

(34) тәнлијинә әсасән турш дузун B_2HAn һидролиз мәһсулларынын HAn^{2-} ионларынын гатылығы бир- биринә бәрабәрдир: $[H_2An^-]=[An^{3-}]$. Бурадан K_h үчүн олан ифадәни (бах: 37) белә јазмаг олар:

$$K_h = \frac{[H_2An^-]^2}{[HAn^{2-}]^2} = \frac{K_{HAn}^{2-}}{K_{H_2An^-}}$$

H_2An^- ионунун ионлашма сабитиндән алырыг:

$$\frac{[H_2An^-]}{[HAn^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_{H_2An}}$$

Беләликлә,

$$K_h = \frac{[H_2An^-]^2}{[HAn^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{[K_{H_2An^-}]^2} = \frac{K_{HAn}}{K_{H_2An^-}}$$

Бурадан

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2An^-} - K_{HAn^{2-}}}$$

вә

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2An^-} + \frac{1}{2}pK_{HAn^{2-}} \quad (40)$$

Турш дуз чохәсаслы зәиф туршу вә биртуршу галыглы зәиф әсасын гаршылыглы тә'сириндән әмәлә кәлмишдир. Әкәр мисал үчүн BHAn (бурада B^+ - биртуршу галыглы зәиф әсасын катионудур) тәркиби турш дуз көтүрүлмүшсә, онда һидролизә B^+ катиону вә HAn^- аниону мә"руз галыр. Чохәсаслы зәиф туршуларын анионларынын һидролизи мүрәккәб кедир. Белә ки, мәһлулда ионларын һамысы (HAn^-, An^{2-}, H^+ вә OH^-) туршу, әсас вә сујун ионлашмамыш молекуллары (H_2An, BOH вә H_2O) таразлыгда олмалыдыр.

Ионлашма сабитинин һансынын аз олмасындан асылы олараг (туршу H_2An вә ја әсас BOH), мәһлулда OH^- вә ја H^+ ионлары үстүнлүк тәшкил едәчәк. Демәли, бу ионлашма сабитләринин гијмәтиндән асылы олараг һәмин ионлардан бири (HAn^- вә ја B^+) чох дәрәчәдә һидролиз едәчәкдир.

Садә һалда нәзәрә алаг ки, HAn^- вә B^+ бәрабәр дәрәчәдә һидролиз едирләр. (HAn^- ионлашмасыны нәзәрә алмырыг, даһа доғрусу An^{2-} - нун әмәлә кәлмәсини). Онда

$$HAn^- + H_2O \rightleftarrows H_2An + OH^-$$
$$B^+ + OH^- \rightleftarrows BOH$$
$$\overline{HAn^- + B^+ + H_2O \rightleftarrows H_2An + BOH}$$

Бурадан (16) вә (18 вә ја 19) дүстурларына әсасән K_h вә h- ын тәхмини гијмәтләрини кифајәт дәрәчәдә һесабламаг олар, даһа доғрусу HAn^- анионуна бирәсаслы зәиф туршунун аниону кими бахмаг олар. Лакин белә дуз мәһлулунун pH- ны (36) дүстуруна әсасән һесабламаг олмаз, чүнки алынмыш pH гүввәтли вә ја зәиф әсасдан һәмин турш дузун әмәлә кәлмәси ејни дәрәчәдә асылы олмајачагдыр. Мәсәлән, онда биз NaHS вә NH_4HS мәһлуллары үчүн pH- ын ејни гијмәтини аларыг ки, бу да һәгигәтә ујғун дејилдир.

Бә"зи јахынлашма илә BHAn (бурада B^+ - зәиф әсасын катионудур) типли дузларын мәһлулларынын һидролиз дәрәчәсини вә зәиф туршуну вә ја зәиф әсасын ионлашма сабитләриндән истифадә едәрәк pH- ы һесабламаг олар.

Јухарыдакы һесабланмасыны һидролиз дәрәчәси вә зәиф туршунун ионлашма сабитинә әсасән апармыш олсаг, онда аларыг:

$$\frac{h_{HAn^-}}{1-h_{HAn^-}} = \frac{[H_2An]}{[HAn^-]} = \frac{[H^+]}{K_{H_2An}}$$

Бурадан

$$[H^+] = \frac{h_{HAn^-} K_{H_2An}}{(1-h_{HAn^-})}$$

вә

$$pH = pK_{H_2An} + ph_{HAn^-} - p(1 - h_{HAn^-})$$

Әкәр һәмин һесабламаны әсасын һидролиз дәрәчәси вә ионлашма сабитинә көрә апарсаг, онда

$$\frac{h_{B^+}}{1-h_{B^+}} = \frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{BOH}}$$

Бурадан

$$[OH^-] = \frac{h_{B^+} K_{BOH}}{(1-h_{B^+})}; \quad pOH = pK_{BOH} + ph_B + p(1 - h_{B^+})$$

вә нәһајәт

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - pK_{BOH} - ph_{B^+} + p(1 - h_{B^+}) \quad (4.2)$$

Јухарыда көстәрилмиш һесабламаларын һамысында һидролиз мәһсулларынын гатылығы бәрабәр гәбул едилмиш,һалбуки, һидролиз нәтичәсиндә алынмыш зәиф туршу вә зәиф әсасын ионлашма сабитләри бир-бириндән фәргләнмишләр. Һидролиз нәтичәсиндә алынмыш зәиф чохәсаслы туршунун пилләли һидролизи нәзәрә алынмамышдыр.

Һидролиз едән дузларын,онларын типиндән асылы олмајараг h вә pH кәмијјәтләринин тамамилә дәгиг вә биррәгәмли һесабламаг имканы верән үсул мә"лумдур. Бунун үчүн үмуми гајда олараг,електролит мәһлулларынын һамысыны (зәиф вә гүввәтли) електронејтрал гәбул едирләр: башга сөзлә десәк, мәһлулда олан мүсбәт јүклә јүкләнмиш һиссәчикләрин һамысынын гатылығынын чәми, мәнфи јүклә јүкләнмиш һиссәчикләрин гатылыгларынын чәминә бәрабәрдир. Мисал олараг B_3An типли дузларын һидролизи, үч әсаслы зәиф туршу вә зәиф биртуршу

галыглы әсасдан әмәлә кәлән, мәсәлән $(NH_4)_3PO_4$ нәзәрдән кечирәк, белә күман едирик ки, ион вә молекулларын полимерләшмәси кетмир.

Белә дузун мәһлулунда, сәзсүз $Ан^{3-}$,HAn^{2-} ,H_2An^- ,B^+,H^+ вә OH^- ионлары, еләчә дә H_3An, BOH вә H_2O молекуллары иштирак едирләр.

Електролит мәһлулларынын електронејтраллыг гајдасыны әсасән

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [H_2An^-] + [HAn^{2-}] + [An^{3-}] \qquad (43)$$

(43) тәнлијиндә OH^- сол тәрәфдә, лакин $[B^+]$ исә сағ тәрәфә кечириб вә OH^- - ы $K_{H_2O}/[H^+]$ илә ифадә етсәк, аларыг:

$$[H^+] - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = [H_2An^-] + [HAn^{2-}] + [An^{3-}] - [B^+] \qquad (44)$$

Дикәр тәрәфдән, дузун башланғыч гатылығыны C_{B_3An} илә ишарә етсәк, ашағыдакы бәрабәрлији јаза биләрик:

$$C_{B_3An} = [H_3An] + [H_2An^-] + [HAn^{2-}] + [An^-] = [B^+] + [BOH] \qquad (45)$$

(44) тәнлијини $[H^+]$- на кәрә һәлл етмәк үчүн An^{3-} ,HAn^{2-} ,H_2An^- ,вә B^+ гатылыгларыны ујғун ионлашма сабитләриндән тапмаг лазымдыр:

$$K_{H_3An} = \frac{[H^+][H_2An^-]}{[H_3An]}; \quad K_{H_2An^-} = \frac{[H^+][HAn^{2-}]}{[H_2An^-]}$$

вә

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

Биринчи үч тәнлији бир- биринә вурсаг,

$$K_{H_3An}\hat{E}_{H_2An^-}K_{HAn^{2-}} = \frac{[H^+]^3[An^{3--}]}{[H_3An]}$$

бурадан

$$[H_3An] = \frac{[H^+]^3[An^{3-}]}{[H_3An^-]\cdot K_{H_2An} - K_{HAn^{2-}}}$$

Икинчи вә үчүнчү тәнлиіи бир- биринә вурсаг,аларыг:

$$K_{H_2An}K_{HAn^{-2}} = \frac{[H^+]\,[An^{3-}]}{[H_3An^-]}$$

Бурадан $$[H_2An^-] = \frac{[H^+]^2[An^{3-}]}{K_{H_2An^-}K_{HAn^{-2}}}$$

HAn^{2-} вә BOH - ын гатылығыны ујғун олараг үч вә дөрдүнчү тәнликләрдән тапырыг:

$$[HAn^{2-}] = \frac{[H^+][An^{3-}]}{K_{HAn^{-2}}} \quad \text{вә} \quad [BOH] = \frac{[B^+]K_{H_2O}}{[BOH][H^+]}$$

$[H_3An]$, $[H_2An^-]$, $[HAn^{2-}]$ вә $[BOH]$ ифадәләрини(45)- дә јеринә јазсаг вә онлары $[An^{3-}]$ вә $[B^+]$ көрә һәлл етмиш олсаг,

$$[An^{3-}]= \frac{K_{H_3An}K_{H_2An^-}K_{HAn^{2-}}C_{B_3An}}{[H^+]^3 + K_{H_3An}[H^+]^2 + K_{H_2An^-}[H^+] + K_{H_3An}K_{H_2An^-}K_{HAn^{2-}}} \qquad (46)$$

$$[B^+] = \frac{K_{BOH}[H^+]C_{B_3An}}{K_{BOH}[H^+] + K_{H_2O}} \qquad (47)$$

ифадәләрини јаза биләрик.

(46)- нын мәхрәчини α илә гејд етсәк, онда ону белә шәкилдә јазмаг олар:

$$[An^{3-}] = \frac{K_{H_3An}K_{H_2An^-}K_{HAn^{2-}}K_{B_3An}}{\alpha} \qquad (46a)$$

H_2An^- вә HAn^{2-} гатылыглары үчүн ујғун тәнликләриндә $[An^{3-}]$ ифадәсини јеринә јазсаг, аларыг:

$$[H_2An^-] = \frac{[H^+]^2 K_{H_3An}K_{H_2An} \cdot C_{B_3An}}{\alpha} \qquad (48)$$

$$[HAn^{2-}] = \frac{[H^+]K_{H_3An}K_{H_2An} - C_{B_3An}}{\alpha} \qquad (49)$$

Гијмәтләри (44) тәнлијинә кечириб,ону H^+ - а көрә һәлл етдикдән сонра һәмин електролитин мәһлулда pH- нын гијмәтини тапырлар.

$[H^+]$ кәмијјәтинә әсасән α- нын [(46) тәнлијинин мәхрәчинин гијмәтини һесабладыгдан сонра B_3An дузунун һидролиз дәрәчәсини тапырлар:

$$h = \frac{C_{B_3An} - [An^{3-}]}{C_{B_3An}} = \frac{\alpha - K_{H_3An}K_{H_2An}K_{HAn^{2-}}}{\alpha} \qquad (50)$$

Протолитик нәзәријјәси мөвгејиндән һидролиз Бренстедин туршу-әсаслар нәзәријјәсинә әсасән туршулар вә әсаслар һаггында мүасир бахышда ионлашма сабити вә һидролиз сабити арасында принсип е"тибарилә фәрг јохдур. Мә"лумдур ки, су амфолит олуб,һәм протонлашма:

$$H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$$

вә һәм дә протону вермәк:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

габилијјәтинә маликдир. Бу ики реаксијаны чәм шәклиндә јазмаг олар:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Су молекулунун протонлашмасынын кетмәси үчүн,мәһлулда өз протонуну вермә габилијјәтинә малик олан, даһа гүввәтли туршу иштирак етмәлидир:

$$\underset{\text{туршу 1}}{CH_3COOH} + \underset{\text{әсас 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{әсас 1}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{туршу 2}}{H_3O^+}$$

Әксинә, су молекулуну протон вермәси үчүн, даһа гүввәтли әсасын иштиракы лазымдыр:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

вә ја

$$\underset{\text{әсас 1}}{CH_2COO^-} + \underset{\text{туршу 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{туршу 1}}{CH_3COOH} + \underset{\text{әсас 2}}{OH^-}$$

Дејиләнләрдән беләчыхыр ки, сулу мәһлулларда гошалашмыш ҹүтләр вар:

туршу /әсас вә H_3O^+/ H_2O вә ја H_2O/OH^-

Үмуми һалда јазмаг олар:

$$\text{туршу 1} + H_2O \rightleftarrows \text{әсас 1} + H_3O^+ \quad (51)$$

$$\text{әсас 2} + H_2O \rightleftarrows \text{туршу 2} + OH^- \quad (52)$$

Туршу 1 вә әсас 2- нин гаршылыглы тә"сириндән, аларыг:

$$\text{туршу 1} + \text{әсас 2} \rightleftarrows \text{әсас1} + \text{туршу 2}$$

мәсәлән:

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+$$

(51) реаксијасынын таразлыг сабити (K_T) беләолачаг:

$$K_т = \frac{[\text{ә с а с}][H_3O^+]}{[\text{т у р ш у}][H_2O]}$$

вә

$$K_т[H_2O] = K_{туршу} = \frac{[\text{ә с а с}][H_3O^+]}{[\text{т у р шу}]} \quad (53)$$

$K_{туршу}$ нә гәдәр чох оларса, туршу да бир о гәдәр гүввәтли олачаг вә H_3O^+- нун гатылығы чох олачагдыр. Бурадан гүввәтли туршунун туршу-әсас ҹүтүндә даһа зәиф әсас гүввәтли туршуја вә әксинә, зәиф туршу даһа гүввәтли әсас ујғун кәлир (оксидләшмә- редуксија ҹүтләринин там охшарыдыр).

Фактик олараг $K_{туршу}$ классик анлајышы, туршунун ионлашма сабитинә K_{HAn} ујғун кәлир. Ејни илә (52) тәнлији үчүн белә олар:

$$K_{әсас} = \frac{[\text{туршу}][\text{туршу}][OH^-]}{[\text{әсас}]} \quad (54)$$

Һәмчинин мә"лумдур ки, K_{H_2O} =$[H_3O^+][OH^-]$ вә бурадан $[OH^-]$= $(KH_2O/[H_3O^+])$ OH^- - ын бу гијмәтини (54) тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$K_{әсас} = \frac{[туршу][туршу]K_{H_2O}}{[әсас][H_3O^+]}$$

(53) тәнлијиндән ајдындыр ки, $\frac{[туршу][туршу]}{[әсас][H_3O^+]} = \frac{1}{K_{туршу}}$

бурадан $$K_{әсас} = \frac{K_{H_2O}}{K_{туршу}} \quad (55)$$

$K_{әсас}$- ын гијмәти классик мүлаһизәдә һидролиз сабитинә ујғун кәлир. Дикәр тәрәфдән, $K_{әсас}$ сабити туршу вә әсасы бир үмуми характеристика - $K_{туршу}$ кәмијјәти илә бирләшдирир.

Бели ки, әкәр һәмин туршу H_3O^+- ә нисбәтән даһа гүввәтлидирсә, онда (51) тәнлијиндә таразлыг тамамилә сағa доғру сүрүшмүш олур вә мәһлулда практики олараг јалныз онунла гошалашмыш зәиф әсас иштирак едир. Әксинә, әкәр әсас OH^- - а нисбәтән гүввәтлидирсә, онда (52) тәнлијиндә таразлыг сағa доғру сүрүшмүш олачаг вә мәһлулда јалныз практики олараг онунла гошалашмыш зәиф туршу иштирак едәчәкдир. Мәсәлән:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + H_3O^+$$

$$NaOH + H_2O \rightleftarrows Na + (H_2O) + OH^-$$

- $\lg[H_3O^+]$=pH олдуғуну нәзәрә алыб, бу кәмијјәти мүхтәлиф һалларда белә һесаблајырлар.

Гүввәтли туршу вә әсаслар үчүн:

$$pH = p\,[H_3O^+] = pC_{туршу}$$

$$pOH = p[OH^-] = pC_{әсас}$$

вә ја

$$pH = pK_{H_2O} - p\,[OH^-] = pK_{H_2O} - pC_{әсас}$$

Јухарыда көстәрилдији кими,гүввәтли туршу вә гүввәтли әсас тамамилә ујғун олараг H_3O^+ вә OH^- - а чеврилир. Зәиф туршулар үчүн (туршу тамамилә H_3O- ә чеврилмәдикдә) (53) тәнлијинә әсасән, аларыг:

$$[H_3O^+] = K_{туршу}\frac{K_{туршу}}{[әсас]}$$

Лакин əсас $[H_3O^+]$ (51) тəнликдəн $K_{туршу}$ чох кичик олдуғундан [туршу] $\approx C_{туршу}$ олар. Бурадан

$$[H_3O^+]^2 = K_{туршу} C_{туршу} \text{ вə } [H_3O^+] = \sqrt{K_{туршу} C_{туршу}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{туршу} + \frac{1}{2} pC_{туршу} \qquad (56)$$

(56) дустуруна əсасəн гүввəтли туршу илə зəиф əсасын гаршылыглы тə"сириндəн əмəлə кəлəн, мəсəлəн NH_4CL типли, дузларын pH- ны һесабламаг олар. Тутаг ки, дуз тамамилə диссосиасија олунмушдур, онда:

$$\underset{}{NH_4Cl} \rightleftharpoons \underset{туршу}{NH_4^+} + \underset{əсас}{Cl^-}$$

Cl^- иону чох зəиф əсасдыр вə мəһлулун pH- на тə"сир көстəрə билмəз. Буна көрə дə мүһитин pH- ны NH_4^+ туршусу мүəјјəн едир:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad (57)$$

$$K_{NH_4^+} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \qquad (58)$$

(57) тəнлијиндəн белə чыхыр ки, $[NH_3]=[H_3O^+]$:дикəр тəрəфдəн, $K_{NH_4^+}$ кичик олдуғундан, $[NH_4^+]\approx C_{дуз}$ гəбул етмəк олар. Бу әдəди (58) тəнлијиндə јеринə јазсаг, аларыг:

$$[H_3O^+]^2 = K_{NH_4^+} C_{дуз}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{H_4^+} C_{дуз}}$$

$$\text{вə } pH = \frac{1}{2} pK_{NH_4^+} + \frac{1}{2} p\,C_{дуз} \qquad (59)$$

Көрүндүјү кими, (59) тəнлији (56)- ла ејнидир.(59) тəнлијини бир гəдəр дəјишдирмəк, гəбул едилсə

$$K_{туршу} = \frac{K_{H_2O}}{K_{ә\ сас}}$$

бурадан

$$pK_{туршу} = pK_{H_2O} - pK_{әсас}$$

Нәзәрә алынса ки, $pK_{туршу} = pK_{NH_4^+}$: $pK_{әсас} = pK_{NH_3}$ вә (59) тәнлијиндә $pK_{NH_4^+}$ онун гијмәтинә ујғун дәјишдирсәк, аларыг:

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} - \frac{1}{2}pK_{NH_3} + \frac{1}{2}p\,C_{дуз} \qquad (60)$$

Зәиф әсаслар (әсас тамамилә OH^- - на чеврилмәдикдә) вә зәиф туршу вә гүввәтли әсасын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлән дузлар үчүн pH- ы һесабламаг (52) тәнлијинә әсасән зәиф әсас үчүн олар.

$$K_p = \frac{K_{турш\ у}[OH^-]}{[әсас][H_2O]}$$

$$K_T[H_2O] = K_{әсас} = \frac{K_{туршу}\,[OH^-]}{[ә\ сас\ ]} \qquad (61)$$

Әкәр $K_{әсас}$ аз оларса, онда $[әсас] \approx C_{дуз}$ вә $[туршу] = [OH^-]$: онда (61) тәнлији мүәјјән дәјишикликдән сонра белә олар:

$$[OH^-]^2 = K_{әсас}\,C_{әсас} \quad вә \quad [OH^-] = \sqrt{K_{әсас}\,C_{әсас}}$$

Нәзәрә алынса ки, $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$, онда:

$$\frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} = \sqrt{K_{әсас}\,C_{әсас}} \qquad вә \qquad [H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{ә\ сас}C_{ә\ сас}}}$$

Дикәр тәрәфдән, $K_{әсас} = \frac{K_{H_2O}}{K_{турш}}$, демәли

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K^2_{H_2O} K_{туршу}}{K_{H_2O} C_{ә\,сас}}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_{туршу}}{C_{ә\,сас}}}$$

$$pH = \frac{1}{2}\, pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{туршу} - \frac{1}{2} pC_{әсас} \qquad (62)$$

Мәсәлән, натриум асетат тамамилә диссосиасија етмишдир:

$$CH_3COONa \longrightarrow \underset{әсас}{CH_3COO^-} + \underset{туршу}{Na^+}$$

Na^+ чох зәиф туршудур вә мәһлулун pH- на тә"сир көстәрмир. Демәли, јалныз әсасын CH_3COO^- тә"сирини нәзәрә алсаг, онда аларыг:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$K_{CH_3COO^-} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_{ә\,сас}$$

Әкәр $K_{әсас}$ аздырса, онда $[CH_3COO^-] \approx C_{дуз}$ вә $[CH_3COOH]=[OH^-]$ олар. Онда аларыг:

$$[OH^-]^2 = K_{CH_3COO^-} C_{дуз}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{CH_3COO^-} - C_{дуз}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{CH_3COO^-} C_{дуз}}} = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{ә\,сас} C_{дуз}}}$$

$$pH=\frac{1}{2}pK_{H_2O}+\frac{1}{2}pK_{туршу}-\frac{1}{2}pC_{дуз} \quad (63)$$

Әкәр мәһлулда зәиф туршу илә онун дузунун гарышығы гүввәтли туршунун тәсириндән әмәлә кәләрсә, белә мәһлулун pH-ы ашағыдакы бәрабәрликлә һесабланыр:

$$pH=pK_{һАн}+pC_{туршу}-pC_{дуз} \quad (64)$$

Мисал олараг CH_3COOH вә CH_3COONa гарышығындан ибарәт олан мәһлулун pH- нын һесабланмасыны нәзәрдән кечирәк:

$$\underset{туршу}{CH_3COOH}+H_2O \rightleftarrows \underset{әсас}{CH_3COO^-}+H_3O^+$$

$$K_{туршу}=\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad (65)$$

CH_3COONa дузу тамамилә диссосиасија едир:

$$CH_3COONa \rightarrow \underset{әсас}{CH_3COO^-}+\underset{туршу}{Na^+}$$

Na^+ - чох зәиф туршудур вә мәһлулун pH- на тә"сир көстәрмир,

$$\underset{әсас}{CH_3COO^-}+H_2O \rightleftarrows \underset{туршу}{CH_3COOH}+OH^-$$

$$K_{әсас}=\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}=\frac{[CH_3COOH]K_{H_2O}}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} \quad (66)$$

(65) тәнлијиндән

$$[H_3O^+]=K_{туршу}\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

(66) тәнлијиндән

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}[CH_3COOH]}{K_{\text{әсас}}\,[CH_3COO^-]}$$

Ејни мәһлула бахылдығындан онда (65) тәнлијиндән H_3O^+ (66) тәнлијиндәки H_3O^+-а бәрабәр олмалыдыр:

$$[H_3O^+] = K_{\text{туршу}}\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_{H_2O}[CH_3COOH]}{K_{\text{әсас}}\,[CH_3COO^-]} \quad (67)$$

Лакин ($K_{H_2O}/K_{\text{әсас}}$)=$K_{\text{туршу}}$ олдуғундан, бу гијмәти (67) тәнлијиндә јеринә јазсаг, аларыг:

$$[H_3O^+] = K_{\text{туршу}}\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (68)$$

CH_3COOH-зәиф туршудур вә кифајәт гәдәр аз диссосиасија едир, буна көрә дә туршунун диссосиасијасы һесабына алынмыш CH_3COO^- ионларын гатылығыны нәзәрә алмамаг олар. CH_3COO^- әсасы зәифдир, она көрә дә CH_3COO^--нун су илә гаршылыглы тә"сириндән алынмыш CH_3COOH молекулларынын гатылығыны нәзәрә алмамаг олар. Демәли, белә тәсәввүр етмәк олар ки,$[CH_3COOH]=C_{\text{туршу}}$, лакин $[CH_3COO^-]\approx C_{\text{дуз}}$. Бу гијмәтләри (68) тәнлијиндә јеринә јазсаг,аларыг:

$$[H_3O^+] = K_{\text{туршу}}\frac{K_{\text{туршу}}}{C_{\text{дуз}}}$$

$$pH = pK_{\text{туршу}} + pC_{\text{туршу}} - pC_{\text{дуз}} \quad (69)$$

Беләликлә, көрүрүк ки, бу тәнлик буфер мәһлуллар һагда классик тәсәввүрүнә әсасән алынмыш (64) тәнлијинин ејнидир.

Мәһз буна көрә Бренстед нәзәријјәси туршуларын, әсасларын, дузларын, јә"ни онларын молекуллары илә гаршылыглы тә"сири просесләринә үмуми бир нөгтеји-нәзәрчә бахмаға имкан верир.

Мисал 1. Зәиф бирәсаслы туршулар илә гүввәтли биртуршу галыглы әсасларын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлән дуз мәһлулларынын K_h, h вә pH-нын һесабланмасы.

1) 0,1 М натриум асетат CH_3COONa мәһлулу үчүн:

$$K_{CH_3COOH} = 1{,}74.10^{-5} \quad (\text{pH}\,K_{CH_3COOH} \approx 4{,}76)$$

Һидролиз тәнлији $CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$
(3) вә (4) тәнликләринә әсасән:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{1{,}74 \cdot 10^{-5}} \approx 5{,}7 \cdot 10^{-10}$$

Белә ки, K_h кичик олдуғундан, 0,1 М CH_3COONa дузу мәһлулунун һидролиз дәрәчәсини (6) тәнлијинә әсасән һесабламаг олар:

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_{NaC_2H_3O_2}}} = \sqrt{\frac{5{,}7 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} \approx 7{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ вә ја } 0{,}0076\%$$

(8) тәнлијинә әсасән бу мәһлулун pH-ы белә олачагдыр:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} \text{p}K_{CH_3COOH} - \frac{1}{2} \text{p}C_{NaC_2H_3O_2} \approx 7{,}00 + 2{,}38 - 0{,}5 \approx 8{,}88$$

2) 0,1 М калиум сианид KCN мәһлулу үчүн:

$$K_{HCN} = 6{,}20 \cdot 10^{-1} (\text{p } K_{HCN} = 9{,}21)$$

Һидролиз тәнлији: $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$

Бу һалда $K_{HCN} << K_{CH_3COOH}$ олмасына бахмајараг,һесабламада биз тамамилә инанырыг ки, K_h вә h кифајәт гәдәр кичикдир вә буна көрә дә (3), (6) вә (8) тәнликләри истифадә едилә биләр:

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = \frac{10^{-14}}{6{,}2 \cdot 10^{-10}} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-5}$$

$$h=\sqrt{\frac{K_h}{C_{KCN}}}=\sqrt{\frac{1,6\cdot10^{-5}}{10^{-1}}}\approx1,3\cdot10^{-2}\approx0,013 \text{ вә ја } 1,3\%$$

Мисал 2. Бирәсаслы гүввәтли туршулар вә биртуршулу галыглы зәиф әсасларын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлмиш дуз мәһлулларынын K_h, h вә pH-нын һесабланмасы.

0,1 M аммониум хлорид NH_4Cl мәһлулу үчүн :

$$K_{NH_4OH}=1,76\cdot10^{-5} \quad (pK_{NH_4OH}\approx4,75)$$

һидролиз тәнлији: $NH^+_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$

(12), (13) вә (14) тәнликләринә әсасән аларыг:

$$K_h=\frac{[K_{NH_4OH}][H^+]}{[K_{NH^+_4}]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}}=\frac{10^{-14}}{1,76\cdot10^{-5}}\approx5,6\cdot10^{-10}$$

$$h=\sqrt{\frac{K_h}{C_{NH_4Cl}}}=\sqrt{\frac{5,6\cdot10^{-10}}{10^{-1}}}\approx7,4\cdot10 \text{ вә ја } 0,0074\%$$

$$pH=\frac{1}{2}pK_{H_2O}-\frac{1}{2}pK_{NH_4OH}+\frac{1}{2}pC_{NH_4OH}\approx7-2,38+0,5=5,12$$

Мисал 3. Бирәсаслы зәиф туршу вә биртуршу галыглы зәиф әсасын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлән дузун мәһлулунун K_h, h вә pH-нын һесабланмасы .

I). 0,1 м аммониум асетат CH_3COONH_4 мәһлулу үчүн:

$$K_{CH_3COOH}=1,74\cdot10^{-5} \ (p\,K_{CH_3COOH}\approx4,76)$$

$$K_{NH_4OH}=1,76\cdot10^{-5} \ (pK_{NH_4OH}\approx4,75)$$

һидролиз тәнлији: $NH^+_4\ CH_3COO^- + H_2O \quad NH_4OH + CH_3COOH$

(16), (19) вә (21) тәнликләринә әсасән аларыг:

$$K_h=\frac{[HN_4OH][CH_3COOH]}{[NH_4^+][CH_3COO^-]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}K_{NH_4OH}}=\frac{10^{-14}}{1{,}74\cdot10^{-5}\cdot1{,}76\cdot10^{-5}}=3{,}2\cdot10^{-5}$$

$$h=\sqrt{K_h}=\sqrt{3{,}2\cdot10^{-5}}\approx5{,}7\cdot10^{-3}$$ вә ја 0,57%

$$pH=\frac{1}{2}pK_{H_2O}+\frac{1}{2}pK_{CH_3COOH}-\frac{1}{2}pK_{NH_4OH}\approx7{,}00$$

2). 0,1м аммониум сианид NH_4CN мәһлулу үчүн:

$$K_{NH_4OH}=1{,}76\cdot10^{-5}\ (pK_{NH_4OH}\approx4{,}75)$$

$$K_{HCN}=6{,}20\cdot10^{-10}\ (p\,K_{HCN}\approx9{,}21)$$

һидролизин тәнлији: $NH^+_4+CN^-+H_2O \rightleftarrows CN^-$

(16), (18) вә (21) тәнликләриндән истифадә едәрәк, бу мәһлулун тәхмини K_h, h ә pH-ны һесабламаг олар:

$$K_h=\frac{[NH_4OH][HCN]}{[NH_4^+][CN^-]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}K_{HCN}}=\frac{10^{-14}}{1{,}76\cdot10^{-5}\cdot6{,}2\cdot10^{-10}}\approx0{,}912$$

$$pH=\frac{1}{2}pK_{H_2O}+\frac{1}{2}pK_{HCN}-\frac{1}{2}pK_{NH_4OH}\approx7{,}0+4{,}6-2{,}38\approx9{,}22$$

Белә һалда, $pK_{HCN}>>pK_{NH_4OH}$-дыр, алынмыш h вә pH-ын гијмәти чох тәхмини олмалыдыр. Лакин ашағыда верилмиш тәнлик (електролитләр мәһлулларынын електронејтраллығына әсасән) дәгиг һесаблама нәтичәсиндә әксини сүбут едир, мәһз буна көрә (18) вә (21) тәнликләриндән h вә pH-ы һесабламаг үчүн истифадә етмәк олар. Белә һидролиз тәнлијинә әсасән NH_4CN дузунун мәһлулунда NH_4OH, HCN, H_2O молекуллары вә NH_4^+, CN^-, H^+ вә OH^- (сујун) ионлары иштирак едир. Мәһлулларын електронејтраллығына әсасән көстәрмәк олар ки,

$$[H^+]+[NH^{4+}]=[OH^-]+[CN^-]$$

$$[H^+]-[OH^-]=[CN^-]-[NH^4_+].$$

Бу тәнлик көстәрир ки, јалныз $[H^+]=[OH^-]$ олдугда, јә"ни зәиф туршунун вә әсасын ионлашма сабитләри бир-биринә бәрабәр олдугда ($K_{туршу}=K_{әсас}$) катион вә анионун, һәмчинин әсас вә туршунун да гатылыглары бәрабәрдир: $[An^-]=[B^+]$ вә $[HAn]=[BOH]$. Белә һалда $h_{An^-}=h_{B^+}$ (CH_3COONH_4 дузунун һидролиз мисалына бах). Белә ки, (21) формула әсасән $[H^+]$ ирәличәдән һесабламада $[H^+]=10^{-9,22}$-дир, $[OH^-]$ исә $10^{-4,73}$-дир, бу әдәдләр арасындакы мүтләг фәргин гијмәти чох кичик кәмијјәтдир:

$$[OH^-]-[H^+]=10^{-4,78}-10^{-9,22}=[NH^+_4]-[CN^-]$$

Буна көрә дә дузун һидролиз олунмајан катион вә анионунун гатылыглары арасындакы мүтләг фәрг ($[NH^4_+]-[CN^-]$) дә практики олараг кичик кәмијјәт олмалыдыр. Бурадан белә чыхыр ки, һидролиз мәһсулларынын гатылығы тәхминән бәрабәрдир, даһа дөғрусу ($[NH_4OH]\approx[HCN]$ вә $h_{NH_4^+}\approx h_{CN^-}$. Лакин $[NH_4OH] < [HCN]$ олдуғундан NH_4^+ иону CN^- ионуна нисбәтән бир гәдәр аз һидролиз етмишдир, даһа доғрусу $h_{NH_4^+} < h_{CN^-}$.

Нәһајәт, биринчи јахынлашмада бу дузун һидролиз дәрәчәси ~50%-ә чатыр, буфер мәһсулларын нәзәријјәсинә әсасән NH_4CN дузунун мәһлулу максимум буфер һәчминә маликдир вә нисбәтән аз дәјишмәси $[NH_4OH]/[NH_4^+]$ вә ја $[HCN]/[CN^-]$ тәчрүби олараг мәһлулун pH-нын гијмәтинә тә"сир көстәрә билмәз. Буна көрә дә садәләшмиш тәнлијә әсасән һесабланмыш мәһлулун pH-нын гијмәти онун һәгиги гијмәтиндән һеч дә узаг дејил вә (43) тәнлијиндән истифадә етмәјә еһтијач јохдур.

Дејиләнләрин һамысы тәсдиг едир ки, белә дузларын мәһлулларынын K_h, h вә pH-ы һесабламаг үчүн садәләшмиш тәнлијин тәтбиги доғрудур.

Мисал 4. Чохәсаслы зәиф туршу вә биртуршу галыглы гүввәтли әсасын гаршылыглы тә"сириндән алынмыш орта дузларын мәһлулларынын K_h, h вә pH- ны һесабламалы.

1) 0,1 М натриум сулфид Na_2S мәһлулу үчүн

$$K_{H_2S}=8{,}9\cdot10^{-8}\ (pK_{H_2S}\approx7{,}05)$$

$$K_{HS^-}=1{,}3\cdot10^{-13}(pK_{HS^-}\approx12{,}89)$$

Һидролиз тәнлији: $S^{2-}+H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$

HS^- ионунун һидролиз етмәк габилијјәтинә бахмајараг, турш дузун NaHS һидролизини нәзәрдән кечирдикдә сонрадан көрүнәчәк ки, HS^-

ионларынын һидролиз дәрәчәси аздыр вә бу просеси нәзәрә алмадан, (3) тәнлији илә һидролиз сабитини ифадә етмәк олар:

$$K_h=\frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{HS^-}}=\frac{10^{-14}}{1,3\cdot 10^{-13}}\approx 7,7\cdot 10^{-2}\approx 0,077$$

K_h кәмијјәтинин нисбәтән бөјүк олдуғуну нәзәрә алыб, бу дузун һидролиз дәрәчәсини h (9) тәнлији илә һесабламаг лазымдыр:

$$h=\frac{-K_{H_2O}}{2C_{Na_2S}K_{HS^-}}+\sqrt{\left(\frac{K_{H_2O}}{2C_{Na_2S}K_{HS^-}}\right)^2+\frac{K_{H_2O}}{C_{Na_2S}K_{HS^-}}}=\frac{10^{-14}}{2\cdot 10^{-1}\cdot 1,3\cdot 10^{-13}}+$$

$$+\sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{2\cdot 10^{-1}\cdot 1,3\cdot 10^{-13}}\right)^2+\frac{10^{-14}}{10^{-1}\cdot 1,3\cdot 10^{-13}}}\approx 0,573 \text{ вә ја } 57,3\%$$

0,1 M Na_2S дузунун 57,3%-и HS^--а чеврилдијиндән OH^- ионларынын әмәлә кәлмәсини һесаблајаг:

$$[OH^-]=0,1\cdot 0,573=5,73\cdot 10^{-2}\approx 10^{-1,24} \text{ вә } pOH=1,24$$

Бурадан (11) тәнлијинә әсасән $pH=pK_{H_2O}-pOH=14-1,24=12,76$.

2)0,1 M натриум фосфат Na_3PO_4 мәһлулу үчүн:

$K_{H_3PO_4}=7,6\cdot 10^{-3}$ $(pK_{H_3PO_4}\approx 2,12)$

$K_{H_2PO_4^-}=6,2\cdot 10^{-8}$ $(pK_{H_2PO_4^-}\approx 7,21)$

$K_{H_2PO_4^{2-}}=4,4\cdot 10^{-13}$ $(pK_{H_2PO_4^{2-}}\approx 12,36)$

Һидролизин тәнлији: $PO^{3-}_4+H_2O \rightleftharpoons HPO^{2-}_4+OH^-$

HPO_4^{2-} ионларынын сонрадан $H_2PO_4^-$ вә H_3PO_4 әмәлә кәлмәси илә һидролиз етмәсинә бахмајараг, икинчи вә үчүнчү һидролиз дәрәчәсини нәзәрә алмадан, биринчи јахынлашма үчүн K_h, h вә pH-ы бу дуз үчүн (3), (9) вә (11) тәнликләринә әсасән һесабламаг олар:

$$K_h=\frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{HPO_4^{2-}}}=\frac{10^{-14}}{4,4\cdot10^{-3}}\approx2,27\cdot10^{-2}\approx0,023$$

$$h=\frac{-K_{H_2O}}{2C_{Na_3PO_4}K_{HPO_4^{2-}}}+\sqrt{\left(\frac{K_{H_2O}}{2C_{Na_3PO_4}K_{HPO_4^{2-}}}\right)^2+\frac{K_{H_2O}}{C_{Na_3PO_4}K_{HPO_4^{2-}}}}=$$

$$=\frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-1}\cdot4,4\cdot10^{-13}}+\sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-1}\cdot4,4\cdot10^{-13}}\right)^2+\frac{10^{-14}}{10^{-1}\cdot4,4\cdot10^{-13}}}\approx0,377 \text{ вә ја } 37,7\%.$$

$$[OH^-]=10^{-1}\cdot0,377\approx3,77\cdot10^{-2}\approx10^{-1,42}$$

Бурадан pOH=1,42 вә pH≈pK_{H_2O}-pOH=14,00-1,42≈12,58.

Мисал 5. Зәиф чохәсаслы туршу вә зәиф биртуршу галыглы әсасын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлән орта дузлар мәһлулларынын K_h,h вә pH-нын һесабланмасы.

1) 0,1 M аммониум сулфид $(NH_4)_2S$ мәһлулу үчүн:

K_{H_2S}=8,9·10^{-8} (pK_{H_2S} ≈7,05)

K_{HS^-}=1,3· 10^{-13} (pK_{HS^-} ≈12,89)

K_{NH_4OH}=1,76· 10^{-5} (pK_{NH_4OH} ≈ 4,75)

$(NH_4)_2S$ дузунун биринчи һидролиз пилләси ашағыдакы тәнлик үзрә ифадә олунур:

$$NH_4^+ + S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + NH_4OH$$

Дејилдији кими, HS^--нун һидролизи зәиф кедир вә биринчи јахынлашмада бу просеси нәзәрә алмамаг да олар. Лакин бу һалда, $K_{туршу}$ вә $K_{әсас}$ гијмәтләри арасындакы (1,3.10^{-13} вә 1,76.10^{-5} улғун олараг) бөјүк фәрги еләчә дә S^{2-}-нун пилләли һидролизини нәзәрә алараг һидролиз нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш HS^- вә NH_4OH гатылыгларыны бәрабәр һесабламаг олмаз. Бурада $[HS^-] \neq [NH_4OH]$. Лакин чох дәрәчәли тәнлијин һәлли бөјүк чәтинлик төрәтдијиндән аммониум сулфид мәһлулу үчүн K_h, h вә pH-ын гијмәти һагда бә"зи тәсәввүрләр алмаг үчүн садәләшмиш һесабламалардан истифадә етмәк олар.

Һесабламаны (16),(29 вә 30) вә (32) тәнликләринә әсасән, бунларла јашашы (26), (27) вә (28) тәнликләриндән истифадә едәрәк апараг. Көстәрилән шәраитдә дузун һидролиз сабити беләифадә олунур:

$$Kh=\frac{[HS^-][NH_4OH]}{[S^{2-}][NH_4^+]}=\frac{-K_{H_2O}}{K_{HS^-}K_{NH_4OH}}=\frac{10^{-14}}{1,3\cdot10^{-13}\cdot1,76\cdot10^{-5}}\approx10^{3,64}=4365$$

Бу кәмијјәт көстәрир ки,$(NH_4)_2S$ дузу мәһлулда тәҹрүби олараг тәмамилә һидролиз едир. Онда (26) вә (28) тәнликләринә әсасән аларыг:

$$[S^{2-}]=\frac{C_{(NH_4)_2S}}{K_h}=\frac{10^{-1}}{10^{3,64}}\approx2,3\cdot10^{-5}$$

$$[HS^-]\approx[NH_3OH]\approx C_{(NH_4)_2S}\text{-}[S^{2-}]\approx10^{-4,64}\approx0,99977$$

Бу гијмәтләри (29) вә (30) тәнликләриндә јеринә јазаг:

$$h_{S^{2-}}=\frac{[HS^-]}{C_{(NH_4)_2S}}=\frac{0,099977}{0,1}\approx0,99977 \text{ вә ја } 99,98\%$$

Башга сөзлә десәк, S^{2-} иону тәҹрүби олараг тамамилә HS^- чеврилдији һалда, NH_4^+ исә 50% NH_4OH-нә чеврилмишдир: демәли, мәһлулда ејни гатылыға малик зәиф әсас вә зәиф әсас дузунун, аммониум һидроксид-аммониум буфер гарышығы алыныр ки, бунун үчүн $pOH\approx pK_{NH_4OH^-}$ -дыр. Бурадан (32) тәнлијинә әсасән 0,1M $(NH_4)_2S$ мәһлулунун pH-ы ашағыдакы кими олар:

$$pH=pK_{H_2O}-p\,K_{NH_4OH}=14-4,75\approx9,25$$

2). 0,1M аммониум карбонат $(NH_4)_2CO_3$ үчүн:

$$K_{H_2CO_3}=4,5\cdot10^{-7}\ (pK_{H_2CO_3}\approx6,35)$$
$$K_{HCO_3^-}=4,8\cdot10^{-11}\ (pK_{HCO_3^-}\approx10,32)$$
$$K_{NH_4OH}=1,76\cdot10^{-5}\ (pK_{NH_4OH}\approx4,75)$$

Белә ки, CO_3^{2-} ионларынын һидролизинин икинчи пилләси зәиф кедир, $(NH_4)_2CO_3$ дузунун һидролизинин биринчи јахынлашмаја көрә белә јазмаг олар:

$$NH^+_4 + CO^{2-}_3 + H_2O \rightleftarrows NH_2OH + HCO^-_3$$

(16), (29), (30), (32),(33), (27) вә (28) тәнликләриндән истифадә едәрәк бу мәһлулун K_h, h вә pH-ны һесабламаг олар:

$$K_h = \frac{[NH_4OH][HCO_3^-]}{[NH_4^+][CO_3^{2-}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}K_{HCO_3^-}} \approx \frac{10^{-14}}{1{,}76\cdot10^{-5}\cdot4{,}86\cdot10^{-11}} \approx 10^{1{,}07} \approx 11{,}84$$

(33) вә (28) тәнликләринә әсасән

$$[CO^{2-}_3] = \frac{-C_{(NH_4)_2CO_3(2+K_h)}}{2(K_h-1)} + \sqrt{\left(\frac{C_{(NH_4)_2CO_3(2+K_h)}}{2(K_h-1)}\right)^2 + \frac{C^2{}_{(NH_4)_2CO_3}}{2(K_h-1)}} =$$

$$= \frac{-10^{-1}(2+11{,}84)}{2(11{,}84-1)} + \sqrt{\left(\frac{10^{-1}(2+11{,}84)}{2(11{,}84-1)}\right)^2 + \frac{(10^{-1})}{(11{,}84-1)}} \approx 6{,}86\cdot10^{-3} \approx 0{,}0086$$

$$[NH_4OH] \approx [HCO^-_3] \approx C_{(NH_4)_2CO_3} - [CO^{2-}_3] \approx 10^{-1} - 0{,}00686 \approx 0{,}09314$$

$$h_{CO_3^{2-}} = \frac{[HCO_3^-]}{C_{(NH_4)_2CO_3}} \approx \frac{0{,}09314}{0{,}1} \approx 0{,}9314 \text{ вә ја } \sim 93{,}14\%$$

$$h_{NH_4^+} = \frac{[NH_4OH]}{2C_{(NH_4)_2CO_3}} \approx \frac{0{,}09314}{0{,}2} \approx 0{,}4657 \text{ вә ја } 46{,}57\%$$

Әввәлки мәсәләдә олдуғу кими NH_4OH вә NH_4^+ гарышығы буфер мәһлул үчүн NH_4^+ гатылығына әсасән (27) тәнлији үзрә pH-ы һесабламаг олар:

$$(NH_4^+)= C_{(NH_4)_2CO_3} +[CO_3^{2-}]\approx 0,1+0,00686\approx 0,10686$$

вə ја

$$(NH_4^+)=2C_{(NH_4)_2CO_3} -[NH_4OH]\approx 0,2-0,09314\approx 0,10686$$

Бурадан (32) тəнлијинə əсасəн аларыг:

$$pH=pK_{H_2O}-pK_{NH_4OH}-p[NH_4OH]+[NH_4^+]\approx 14-4,75+2,269-1,029\approx 9,19$$

Мисал 6. Зəиф чохəсаслы туршуларын вə гүввəтли биртуршу галыглы əсасларын гаршылыглы тə"сириндəн алынмыш турш дуз мəһлулларынын K_h, h вə pH-нын һесабланмасы.

1). 0,1M натриум һидросулфид NaHS мəһлулу үчүн:

$$K_{H_2S}=8,9\cdot 10^{-8} \qquad (pK_{H_2S}\approx 7,05)$$
$$K_{HS^-}=1,3\cdot 10^{-13} \qquad (pK_{HS^-}\approx 12,89)$$

Һидросулфид (HS^-) ионлары ашағыдакы схем үзрə һидролиз един вə ионлашырлар:

$$HS^-+H_2O \rightleftarrows H_2S+OH^-$$
$$HS^- \rightleftarrows S^{2-}+H^+$$
$$2HS^- \rightleftarrows H_2S+S^{2-}$$

(37), (39) вə (40) тəнликлəриндəн истифадə едəрəк, бу дузларын мəһлулларынын K_h, h вə pH-ы тапырыг:

$$K_h=\frac{[H_2S][S^{2-}]}{[HS^-]^2}=\frac{K_{HS^-}}{K_{H_2S}}=\frac{1,3\cdot 10^{-13}}{8,9\cdot 10^{-8}}\approx 10^{-5,85}\approx 1,4\cdot 10^{-6}$$

$$h=2\sqrt{K_h}=2\sqrt{1,4\cdot 10^{-6}}\approx 2,4\cdot 10^{-3}\approx 0,0024 \text{ вə ја } \sim 0,24\%$$

$$pH=\frac{1}{2}pK_{H_2S}+\frac{1}{2}pK_{HS^-}\approx 3,525+6,445\approx 9,97$$

2). 0,1 M натриум һидрофосфат Na_2HPO_4 мəһлулу үчүн:

$$K_{H_3PO_4}=7,6\cdot 10^{-3} \ (p\,K_{H_3PO_4}\approx 2,12); \quad K_{H_2PO_4^-}=6,2\cdot 10^{-8} \ (p\,K_{H_2PO_4^-}\approx 7,21)$$

$$K_{HPO_4^{2}}=4{,}4\cdot10^{-13} \quad (\text{p}\,K_{HPO_4^{2-}}\approx12{,}36)$$

HPO_4^{2-} ионларынын биринҹи пиллә үзрә һидролизини вә ионлашмасыны ашағыдакы тәнликләрлә ифадә етмәк олар:

$$HPO_4^{2-}+H_2O \rightleftharpoons H_2PO^-_4+OH^-$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO^{3-}_4+H^+$$

$H_2PO_4^-$ иону һидролиз етмәк габилијјәтинә малик олса да, мәһлулда чохлу мигдарда олан HPO_4^{2-} ионларынын һидролиз дәрәҹәси аз олдуғундан ашағыдакы тәнлик үзрә кедән просеси нәзәрә алмамаг олар:

$$H_2PO^-_4+ H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4+ OH^-$$

һидролиз тәнлијини биринҹи јахынлашма үчүн белә шәкилдә ифадә етмәк олар:

$$2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO^-_4+PO^{3-}_4$$

Демәли, (37), (38), вә (40) тәнликләриндән истифадә едәрәк, бу турш дузун мәһлулунун K_h, вә pH-нын һесабланмасыны тәхмини јеринә јетирмәк олар:

$$K_h=\frac{[H_2PO_4^-][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]^2}=\frac{HPO_4^{2-}}{H_2PO_4^-}\approx\frac{4{,}4\cdot10^{-13}}{6{,}2\cdot10^{-8}}\approx10^{-5{,}15}\approx7{,}1\cdot10^{6}$$

$$h=2\sqrt{K_h}\approx2\sqrt{7{,}1\cdot10^{-3}}\approx0{,}0053 \text{ вә ја } \sim0{,}53\%$$

$$\text{pH}=\frac{1}{2}pK_{H_2PO_4^-}+\frac{1}{2}pK_{HPO_4^{2-}}\approx3{,}61+6{,}18\approx9{,}79$$

3) 0,1 М натриум диһидрофосфат NaH_2PO_4 үчүн:

$$K_{H_3PO_4}=7{,}6\cdot10^{-3} \; (\text{p}K_{H_3PO_4}\approx2{,}12);$$
$$K_{H_3PO_4^-}=6{,}2\cdot10^{-8} \; (\text{p}K_{H_3PO_4^-}\approx7{,}21);$$
$$K_{HPO_4^{2-}}=4{,}4\cdot10^{-13} \; (\text{p}K_{HPO_4^{2-}}\approx12{,}36)$$

һәмчинин мисал 6(2) да олдуғу кими:

$$H_2PO^-_4 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$$

$$H_2PO^-_4 \rightleftarrows HPO^{2-}_4 + H^+$$

$$2H_2PO^-_4 \leftarrow H_3PO_4 + HPO^{2-}_4$$

$$K_h = \frac{[H_3PO_4][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{2-}]^2} = \frac{K_{H_2PO_4^-}}{K_{H_3PO_4}} \approx \frac{6{,}2\cdot10^{-8}}{7{,}6\cdot10^{-3}} \approx 10^{-5{,}09} \approx 8{,}1\cdot10^{6}$$

$$h = 2\sqrt{K_h} \approx 2\sqrt{8{,}1\cdot10^{-6}} \approx 5{,}7\cdot10^{-3} \approx 0{,}0057 \text{ вә ја } \sim 0{,}57\%$$

$$pH + \frac{1}{2}pK_{H_3PO_4} + \frac{1}{2}pK_{H_2PO_4} \approx 1{,}06 + 3{,}61 \approx 4{,}67$$

NaH_2PO_4 дузунун һидролиз дәрәчәсинин (~0,57%), Na_2HPO_4дузунун һидролиз дәрәчәсинә нисбәтән (~0,53%) бир гәдәр чох алынмасы фактындан беле чыхыр ки, даһа зәиф туршунун дузу суда даһа гүввәтли һидролиз етмәси һагда тәсәввүрләрлә ујғунлашмыр. Бу нисби ујғунсузлуг ики сәбәбдән изаһ едирлир. Әввәла һесабламада биз һидролиз просесинин пилләли олмасыны нәзәрә алмамышыг: икинчиси, $H_2PO^-_4$-ин ионлашмасы HPO^{2-}_4- нисбәтән гүввәтлидир. Мәһлулда HPO_4^{2-} нисбәтән $H_2PO_4^-$ионлашмасы һесабына чохлу мигдарда H^+ - ионлары вардыр. Бу H^+ ионлары OH^- ионларыны чох мигдарда өзүнә бирләшдирир вә HPO_4^{2-} һидролизинә нисбәтән $H_2PO_4^-$ ин һидролизини гүввәтли дәјишдирир.

Дејиләнләр һәмчинин Na_2SO_3 вә $NaHSO_3$ дузларынын һидролиз дәрәчәсини һесабламаг үчүн һәгигидир, бунларын да нәтичәләри чәдвәл 14-дә верилмишдир. Әкәр бу дузларын мәһлулларынын pH-ын ујғун туршуларын ионлашма сабитинә әсасән SO_3^{2-}, HSO_3^- вә H_2SO_3 -ин гатылыгларыны вә h-ы һесабласаг, онда алынмыш әдәдләр чәдвәл 13-дә верилән әдәдләр илә кифајәт дәрәчәдә ујғун кәлир.

Белә ки, 0,1 M $NaHSO_3$ мәһлулунун pH-ы 4,49, $[H^+]$ исә $3{,}25.10^{-5}$-ә бәрәбәрдир. Бу гијмәти һәр ики ионлашма сабитләри үчүн олан ифадәдә јеринә јазсаг:

$$K_{H_2SO_3} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} \quad \text{вә} \quad K_{H_2SO_3^-} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$$

вә $[HSO^-_3]\approx 0,1$ гәбул едәк:

$$[H_2SO_3]=[SO^{2-}_3]=1,9\cdot 10^{-4}$$

Демәли, һидролизин һесабына $[H_2SO_3]+[SO_3^{2-}]=3,8.10^{-4}$ M әмәлә кәлмишдир вә 0,1 M $NaHSO_3$ мәһлулунун һидролиз сабити белә олачагдыр:

$$h=\frac{3,8\cdot 10^{-4}\cdot 100}{0,1}=0,38\%$$

Бу һесаблама мисал 6(4) -дә апарылмыш охшар һесаблама илә ујғун кәлир. Тәбиидир ки, әкәр мәһлулларынын електронејтраллыг тәнлијиндән истифадә едилсә, бүтүн бу һалларын һамысында h вә pH үчүн даһа дәгиг нәтичә алмаг олар.

О чүмләдән фосфатларын мәһлуллары үчүн:

$$[H^+]+[Na^+]=[OH^-]+[H_2PO^-_4]+[HPO^{2-}_4]+[PO^{3-}_4]$$

4) 0,1 M натирум һидрокарбонат $NaHCO_3$ мәһлулу үчүн:

$$K_{H_2CO_3}=4,5\cdot 10^{-7}\ (pK_{H_2CO_3}=6,35)$$

$$K_{HCO_3^-}=4,8\cdot 10^{-11}\ (pK_{HCO_3}=10,32)$$

Өнчәки мисаллара бәнзәр

$$HCO^-_3+H_2O \rightleftarrows H_2CO_3+OH^-$$

$$HCO^-_3 \rightleftarrows CO^{2-}_3+H^+$$

$$2HCO^-_3 \rightleftarrows H_2CO_3+CO^{2-}_3$$

$$K_h=\frac{[H_2CO_3][CO_3^{2-}]}{[HCO^-]^2}=\frac{K_{HCO_3^-}}{K_{H_2CO_3}}=\frac{4,8\cdot 10^{-11}}{4,5\cdot 10^{-7}}\approx 10^{-3,97}\approx 1,1\cdot 10^{-4}$$

$$h=2\sqrt{K_h}\approx 2\sqrt{1,1\cdot 10^{-4}}\approx 2,1\cdot 10^{-2}\approx 0,021 \text{ вә ја } \sim 2,1\%$$

$$pH=\frac{1}{2}pK_{H_2CO_3}+\frac{1}{2}pK_{HCO_3^-}\approx 3,18+5,16\approx 8,34 \text{ аларыг.}$$

Мисал 7. Зәиф чохәсаслы туршулар вә зәиф биртуршу галыглы әсасларын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлән турш дузларын мәһлулларынын K_h, h вә pH-нын һесабланмасы

1) 0,1 М аммониум һидросулфид NH_4HS мәһлулу үчүн:

$$K_{H_2S}=8{,}9\cdot10^{-8} \qquad (pK_{H_2S}\approx 7{,}05)$$
$$K_{HS^-}=1{,}3\cdot10^{-13} \qquad (pK_{HS^-}\approx 12{,}89)$$
$$K_{NH_4OH}=1{,}76\cdot10^{-5} \qquad (pK_{NH_4OH}\approx 4{,}75)$$

Һидролизә HS^- ионлары ашағыдакы тәнлик үзрә мә"руз галыр:

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$

Әмәлә кәлмиш OH^- иону гисмән NH_4^+ иону илә гаршылыглы тә"сирдә олур:

$$NH_4^+ \ OH^- \rightleftharpoons NH_4OH$$

Дикәр тәрәфдән HS^- иону H^+ вә S^{2-} әмәлә кәтирмәклә ионлашыр:

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

Өз нөвбәсиндә, H^+ ионлары OH^- ионлары илә гаршылыглы тә"сири нәтичәсиндә су әмәлә кәлир.

Белә һидролиз схеми онунла әсаслана биләр ки, таразлыг јаранан заман мәһлулда ион (H^+, OH^-,NH_4^+, HS^-,S^{2-}) вә молекулларын NH_4OH, H_2S, H_2O һамысы иштирак етсин вә онларын гатылыглары һәм туршунун вә һәм дә әсасын K_{H_2S}, K_{HS^-}, K_{NH_4OH} ионлашма сабитини, еләчә дә сујун ион һасилини K_{H_2O} өдәмиш олсун.

Бу дузларын мәһлуларынын K_h, h вә рН-ны дүзкүн тә"јин етмәк үчүн мәһлуларынын електронејтраллыг тәнлијиндән истифадә етмәк лазым кәләрди ки, бу да чох мүрәккәбдир.

Лакин, турш дузларын һидролиз дәрәчәси чох аз олдуғундан S^{2-} әмәлә кәлмә реаксијасыны нәзәрә алмамаг олар. NH_4HS дузу мәһлулунун K_h, h вә рН-ны (16), (19) вә (21) тәнликләринә әсасән, бу турш дузу зәиф бирәсаслы туршу вә зәиф биртуршу галыглы әсасын гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлән орта дуза охшадараг рН-ы һесабламаг олар:

$$K_h=\frac{[NH_4OH][H_2S]}{[NH_4^+][HS^-]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}K_{H_2S}}=\frac{10^{-14}}{1{,}76\cdot10^{-5}\cdot8{,}9\cdot10^{-8}}\approx10^{-2{,}2}\approx6{,}3\cdot10^{-3}\approx0{,}0063$$

$$h=\sqrt{K_h}\approx\sqrt{10^{-2{,}2}}\approx10^{-1{,}1}\approx7{,}9\cdot10^{-2}\approx0{,}079 \text{ вә ја } \sim7{,}9\%$$

$$pH=\frac{1}{2}pK_{H_2O}+\frac{1}{2}pK_{H_2S}-\frac{1}{2}pK_{NH_4OH}\approx7+3{,}57-2{,}38\approx8{,}15$$

Чәдвәл 13

Бә"зи дузларын 0,1 *M* мәһлулларынын pH-ы вә һидролиз дәрәчәси (25^0С-дә)

Дуз	Һидролиз заманы әмәлә кәлмиш зәиф електролитләр		Һидролиз дәрәчәси, %-лә	Мәһлулун pH-ы
CN_3COONa	CH_3COOH	$1,74 .10^{-5}$	0,0076	8,88
NH_4Cl	NH_4OH	$1,76 \ . 10^{-5}$	0,0074	5,12
KCN	HCN	$6,2 \ . \ 10^{-10}$	1,3	11,10
NH_4CN	HCN вә NH_4OH	Јухары бах	48,8	9,23
Na_2SO_3	HSO^-_3	$6,2 .10^{-8}$	0,13	10,10
$NaHSO_3$	H_2SO_3	$1,7 .10^{-2}$	0,38	4,49
Na_2CO_3	HCO^-_3	$4,8 \ . \ 10^{-11}$	4,46	11,65
$NaHCO_3$	H_2CO_3	$4,5 \ . \ 10^{-7}$	2,1	8,34
$(NH_4)_2CO_3$	HCO^-_3 vә NH_4OH	јухары бах	93,14	9,19
CH_3COONH_4	CH_2COOH vә NH_4OH	јухары бах	0,57	7,00
Na_3PO_4	$HPO^{2-}{}_4$	$4,4 .10^{-13}$	37,7	12,58
Na_2HPO_4	H_3PO_4	$6,2 .10^{-8}$	0,53	9,79
NaH_2PO_4	HS^-	$7,6 \ . \ 10^{-3}$	0,57	4,67
Na2S	H_2S	$1,3 .10^{-13}$	57,3	12,76
NaHS	HS^- vә NH_4OH	$8,9.10^{-8}$	0,24	9,97
$(NH_4)_2S$	H_2S vә HN_4OH	јухары бах	99,98	9,25
NH_4HS	H_2S vә NH_4OH	јухары бах	7,9	8,15
NaC10	HC10	$5{\cdot}10^{-8}$	0,14	10,15

§ 47. АМФОТЕРЛИК

Мә"лум олдуғу кими, типик металларын һидроксидләри әсасдыр. Гејри металларын һидроксидләри вә бә"зи нисбәтән типик металлар, мәсәлән хром вә манган (јүксәк оксидләшмә дәрәчәсиндә олдугда), өзүнүн кимјәви хассәсинә көрә әкс синиф бирләшмәләрә- туршулара дахилдирләр. Лакин елә һидроксид бирләшмәләринә дә раст кәлмәк олур ки, бунлар бири-биринә әкс олан туршу вә әсаслыг хассәләрини

әвәз едирләр: онлар ***амфотер,*** һадисәнин өзү исә ***амфотерлик*** адланыр.

Биз амфотерлик илә III-V груп катионларыны өјрәнәркән бир нечә дәфә растлашачағыг: о анализдә бөјүк әһәмијјәтә маликдир.

Амфотер һидроксидләрдән синк һидроксидини нәзәрдән кечирәк. Синк һидроксидинин әсаслыг хассәси башга әсасларда олдуғу кими, туршу илә тә""сир етдикдә һәлл олараг ујғун дузлар әмәлә кәтирир, мәсәлән:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2H_2O$$

Лакин $Zn(OH)_2$ гәләвиләрдә һәлл олараг синкатлар әмәлә кәтирир. Јәни синк һидроксид өзүнү туршу кими апарыр, хүсусилә, буну ашағыдакы кими јазмағы гәбул етсәк даһа ајдын олар:

$$H_2ZnO_2\downarrow + 2OH^- \rightleftharpoons ZnO^{2-}_2 + 2H_2O$$

Беләликлә, $Zn(OH)_2$ өзүндә туршу вә әсасларын хассәләрини бирләшдирир, јә"ни типик амфотер һидроксиддир. $Zn(OH)_2$ -нә охшар, һәмчинин амфотерлик хассәсинә $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $As(OH)_3$ вә с. маликдир.

Елементләрин һидроксидләринин белә садә тәркиби һаггында тәсәввүр, оксидләшмә дәрәчәси үчдән јухары оланлар үчүн һәгигәтә ујғун дејил. Бу һидроксидләр һәгиги һалда $Al_2O_3xH_2O$, FiO_2xH_2O вә с. типли сулу оксидләрдән ибарәтдир. Һидратлашмыш иондан әмәлә кәлән амфотер һидроксидләрин гәләвинин артығында һәлл олмасыны алминиум һидроксидинин мисалында көстәрмәк олар:

$$2[Al(OH_2)_6]^{3+} + 6OH^- \rightleftharpoons Al_2O_3 \cdot n\,H_2O\downarrow + (15-n)H_2O$$

$$Al_2O_3 \cdot n\,H_2O\downarrow + 2OH^- \rightleftharpoons 2[Al(OH)_4]^- + (n-3)H_2O$$

Синк һидроксидинин гәләвинин артығында һәлл олмасы ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Бу просесә комплекс әмәлә кәтирмә кими бахмаг олар: амфотер һидроксидләрини гәләвидә һәлл етдикдә, онларын молекулларынын гәләвинин OH^- ионлары илә бирләшмәси ујғун комплекс ионларын әмәлә кәлмәсинә $[Al(OH)_4]^-$, $Zn(OH)_4]^{2-}$ вә с. сәбәб олур. Реал олараг ZnO_2^{2-} вә AlO_2^- ионлары мәһлулда мөвчуд дејил.

Гејд едәк ки, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ вә $[Al(OH)_4]^-$ ионлары ZnO^{2-}_2 вә AlO_2^--дан јалныз сујун олмасы илә фәргләнир вә маһијјәт е"тибарилә ZnO^{2-}_2 вә AlO_2^- - ионларынын һидратларындан ибарәтдир. Белә ки:

$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow (Zn(OH)_4]^{2-}$$

вә

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightarrow [Al(OH)_4^-$$

Јухарыдакы тәнлији јаздыгда ионларын һидратлашмасы нәзәрә алынмыр, биз онлары ZnO_2^{2-}, AlO_2^- вә с. шәкилдә амфотерлијин классик нәзәријјәсинә ујғун олараг јазачағыг.

Һәмчинин реаксијанын тәнлијинин јазылмасыны садәләшдирмәк үчүн $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ вә с. тәркибли һидроксидләрин мөвчуд олмасына әсасланачағыг. $Al(OH)_3$ вә $Cr(OH)_3$ гәләвинин тә"сириндән әмәлә кәлән дузларын (алүминатларын вә хромитләрин) тәркибиндән бир молекул сујун итирилмәси илә алынан $HAlO_2$, $HCrO_2$ бирләшмәләринә ујғун кәлир. $Al(OH)_3$-ин NaOH илә гаршылыглы тә"сир реаксијасынын тәнлији белә шәкил алыр:

$$H_3AlO_3\downarrow + OH^- \rightleftharpoons AlO^-_2 + 2H_2O$$

Амфотер һидроксидләр әсас вә туршу хассәләрини дашыдығындан електролитик диссосиасија нәзәријјәсинә әсасән биринчи OH^- ионларына, икинчи исә H^+ ионларына көрә амфотер һидроксидләрин ионлашмасында ејни заманда бу вә дикәр ионлар әмәлә кәлир. Мәсәлән, $Zn(OH)_2$ олдуғу кими молекулларын бир һиссәси ашағыдакы тәнликлә ионлашыр:

$$Zn(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$$

Дикәр һиссәси исә:

$$Zn(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons 2H^+ + ZnO^{2-}_2$$

vә ya

$$Zn(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons H_2\,ZnO_2 \rightleftharpoons 2H^+ + ZnO^{2-}_2$$ ионлашыр.

Белә еһтимала әсасән, $Zn(OH)_2$-ин туршу вә гәләвиләрдә һәлл олмасыны асанлыгла изаһ етмәк олар. Һәгигәтән гәләвидән ајрылан H^+ иону илә бирләшәрәк $Zn(OH)_2$ әмәлә кәтирир. Бунун нәтичәсиндә мәһлул $Zn(OH)_2$-нә нисбәтән дојмамыш олдуғундан чөкүнтүнүн һәлл олмасына даһа доғрусу синкатын әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

Турш мәһлулда синк иону Zn^{2+} катиону, гәләвидә исә ZnO_2^{2-} (даһа доғрусу $[Zn(OH)_2]^{2-}$) аниону шәклиндә иштирак едир.

Әкәр, ZnO_2^{2-} ионларыны Zn^{2+} катионуна чевирмәк лазым кәлирсә, онда мәһлулу туршулашдырмаг лазымдыр. Бу заман әввәл $Zn(OH)_2$ чөкүнтүсү чөкәчәк, о да сонрадан туршунун артығында һәлл олачагдыр:

$$ZnO_2^{2-} + 2H^+ = Zn(OH)_2\downarrow$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$

Чәмләшдирсәк, реаксијанын үмуми тәнлијини алмыш оларыг:

$$ZnO_2^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2H_2O \qquad (I)$$

Мүһит турш олдугда, системә гәләви илә тә"сир етдикдә, јенидән ZnO_2^{2-} аниону әмәлә кәлир (гәләвинин артығында): (I) реаксија дөнәрдир вә кимјәви таразлыға кәлиб чыхмалыдыр. Синк дузларынын мәһлулларында һәр бир шәраитдә һәм Zn^{2+} катиону вә һәм дә ZnO_2^{2-} аниону иштирак етдијиндән, бунлар арасындакы гатылығын нисбәти мәһлулда H^+ ионларынынын гатылығы илә тә"јин едилир. Бу таразлыға күтләләрин тә"сири ганунуну тәтбиг етмиш олсаг, јазмаг олар:

$$\frac{[Zn^{2+}][H_2O]^2}{[ZnO_2^{2-}][H^+]^4} = K_1$$

Тәнлијин сағ тәрәфинә $[H_2O]^2$ вә $[H^+]^4$ кәмијјәтләрини кечирсәк

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[ZnO_2^{2-}]} = \frac{K_1}{[H_2O]^2}[H^+]^4 \text{ аларыг.}$$

$[H_2O]$ практики сабит кәмијјәт олдуғундан:

$$\frac{K_1}{[H_2O]^2} = K$$

вә ја

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[ZnO_2^{2-}]} = K[H^+]^4 \qquad (2)$$

(2) тәнлијиндән көрүнүр ки, H^+ гатылығынын артмасы Zn^{2+} гатылығынын чох сүр'әтлә артмасына, ZnO_2^{2-} гатылығынын исә азалмасыны

сәбәб олур. Мәһлулу гәләвиләшдирдикдә әкс истигамәтли дәјишикликләр баш верәчәкдир.

$Zn(OH)_2$ һагда дејиләнләрин һамысыны башга амфотер һидроксидләрин һамысына тамамилә тәтбиг етмәк олар.

Нәзәрдән кечирдијимиз нәзәријјәјә әсасән һәр бир амфотер һидроксид бирләшмәси ики типдә ионлашдығындан ионлашма сабитләринин туршу ($K_{туршу}$) вә әсас ($K_{әсас}$) типләрини фәргләндирмәк лазым кәлир. һәр ики сабитләрин гијмәтини мүгајисә етмәклә, һәмин һидроксидин һансы хассәјә (әсас вә ја туршу) малик олдуғуну ифадә етмәк олар. Белә ки, гурғушун һидроксидиниринчи ионлашма пилләси үчүн $K_{туршу}$ вә $K_{әсас}$ гијмәтләрини мүгајисә етдикдә

$$K_{әсас}= \frac{[Pb(OH)][OH^-]}{[Pb(OH)_2]} \approx 1.10^{-3}$$

вә

$$K_{туршу}= \frac{[HPbO_2^-][H^+]}{[H_2PbO_2]} \approx 1.10^{-11}$$

$Pb(OH)_2$-дә әсаслыг хассәси туршулуға нисбәтән даһа гүввәтли ифадә едилмишдир. $As(OH)_3$-дә исә $K_{туршу}$=5,1.10^{-10}, $K_{әсас}$=1.10^{-14}, јә"ни туршулуг хассәси даһа гүввәтли ифадә олунмушдур.

Чәтин һәлл олан һидроксидләр OH^- -ын мүәјјән гатылығында, јә"ни һидроксид бирләшмәсинин һәллолма һасилинин гијмәтиндән вә метал ионларынын гатылығындан асылы олан мәһлулун мүәјјән pH гијмәтиндә чөкүнтүјә кечирләр. Белә ки, §30-да көстәрилмишдир ки, Mg^{2+}-нун гатылығы 1.10^{-2} г-ион/л-ә бәрабәр олдугда, $Mg(OH)_2$-ин чөкмәси pH 10,4-дә башлајыр вә pH 12,42-дә исә практики олараг там чөкмә алыныр. Әкәр сонрадан pH-ы артырсаг, онда Mg^{2+} чөкмәси даһа там алынар. Гәләвинин артығынын әлавә едилмәси һеч бир хоша кәлмәјән әлавә һалын (дуз еффектинин артмасындан башга) мејдана чыхмасына сәбәб олмур. Әксинә, амфотер һидроксидләрә кәлдикдә, јухарыда көрдүјүмүз кими, гәләвинин артығы чөкүнтүнү һәлл едир. Буна көрә дә амфотер һидроксидләрин чөкмә саһәләринин pH-ларынын гијмәти мәһдуддур. Мәсәлән, $Al(OH)_3$-ин практики там чөкмәси pH=5-дә әлдә едилдији һалда, pH≈10-да чөкүнтү AlO_2^- әмәлә кәтирмәклә һәлл олмаға башлајыр. Демәли, Al^{3+} һидроксид шәклиндә мәһлулун pH-ны 5-10 сәрһәддиндә сахламаг лазымдыр. Бу сәрһәддә pH-ы јарада билән һәр һансы бир реакент еһтимал ки, алүминиуму һидроксид шәклиндә чөкдүрәчәкдир. Мәсәлән, $Al(OH)_3$-ин турш мәһлуллардан чөкмәсини $(NH_4)_2S$ тә"сири илә әлдә етмәк олар, S^{2-} аниону H^+ илә бирләшәрәк, мәһлулда лазым олан pH-ы јарадыр (~9,2-јә бәрабәр). Һәмчинин буна башга зәиф туршуларын

дузлары илә Na_2CO_3, $Na_2S_2O_3$, KSN вә с. чөкдүрдүкдә дә мүшаһидә етмәк олар.

Дикәр тәрәфдән, әкәр гүввәтли гәләви мәһлулдан (pH>10) алүминиум һидроксиди алмаг лазым кәлирсә, OH^- ионуну бирләшдирмәклә pH-ын гијмәтини ашағы салмаг лазым кәлир. OH^- -ын белә бирләшмәсини нәинки H^+ ионларынын, еләчә дә NH_4^+ вә ја зәиф әсасларын башга катионлары илә тә"сир етмәклә әлдә етмәк олар. Буна көрә дә, алүминат мәһлулуна гәләви илә аммониум буфер гарышығыны (pH≈9) әмәлә кәтирән NH_4Cl -ин артығы әлавә едилсә, $Al(OH)_3$-ин чөкмәси кедәчәкдир.

Реаксија ашағыдакы тәнликләрлә көстәрилә биләр:

$$AlO^-_2 + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + OH^-$$
$$OH^- + NH^+_4 \rightarrow NH_4OH$$

$$ALO^-_2 + NH^+_4 + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_4OH$$

Тәнликдән көрүндүјү кими, реаксијанын маһијјәти OH^- ионларынын NH_4^+ ионлары илә бирләшмәси нәтичәсиндә алүминатын һидролиз таразлығынын позулмасына кәтириб чыхарыр.

Електролитик диссосиасија нәгтеји нәзәринчә, әсасларын, туршулуг вә ја амфотерлик хассәси онларын диссосиасијасынын типи илә тә"јин едилир. Белә ки, әкәр һәмин һидроксид OH^- -нун әмәлә кәлмәси илә диссосиасија едирсә, о әсасдыр. Әкәр диссосиасија нәтичәсиндә H^+ ионлары әмәлә кәлирсә, һидроксид туршу кими тәсәввүр едилмәлидир. Әкәр диссосиасија заманы бу вә ја дикәр ионлар әмәлә кәлирсә, һәмин һидроксид амфотердир.

Коссел нәзәријјәсинә әсасән һидроксидләрин молекуллары Кулон ганунунда ифадә олунан ионлардан ибарәт олмуш кими бахылыр. Әкәр ионларын јүкүнү e_1 вә e_2, онларын радиусларыны r_1 вә r_2 илә ишарә етсәк, онлар арасындакы чәзбетмә гүввәси (вакуумда) ашағыдакы кими олар:

$$f = \frac{l_1 l_2}{(r_1 + r_2)^2}$$

Бу гүввәнин гијмәти нә гәдәр аз оларса, ионлар арасындакы әлагә дә бир о гәдәр давамсыз олар вә маддә суда һәлл оларкән, онун позулмасы бир о гәдәр дә асан олар. Бурадан ајдындыр ки, NaOH молекулунда давамсыз әлагә Na^+ вә O^{2-} арасында олмалыдыр, чүнки Na^+ -ун радиусу H^+ -нин (протон) радиусундан даһа бөјүкдүр. Мәһлулда NaOH-ин диссосиасијасы заманы мүшаһидә едилән молекулун гырылмасы (Na^+вә

OH^- ионларынын әмәлә кәлмәси илә) әлагәнин давамсыз олмасы илә изаһ едилир.

Магнезиум һидроксидиндә Mg^{2+} иону ики мүсбәт јүкә малик олдуғундан Mg^{2+} -нун радиусу ($0.78.10^{-8}$ см) Na^+ -нун радиусуна нисбәтән ($0,98\cdot10^{-8}$ см) кичикдир. Бунларын һамысы $Mg(OH)_2$ молекулунда метал илә оксикен арасында әлагәнин сабитлијини, NaOH молекулуна нисбәтән чохалдыр, лакин магнезиум һидроксидин молекулунда H^+ вә O^{2-} арасындакы әлагә, натриум һидроксид молекулуна нисбәтән зәиф олмалыдыр. Һәгигәтән дә H^+ ионлары O^{2-} ионларыны нәинки чәзб едир, һәтта ејни јүкләнмиш метал ионларыны да дәф едир. H^+ вә O^{2-} ионларынын чәзб етмә гүввәси һәр ики һалда ејни галмасына бахмајараг $Mg(OH)_2$-ын јүкүнүн чох олмасы нәтичәсиндә, онун үчүн дәф етмә гүввәси чох олмалыдыр. Лакин магнезиум һидроксиддән OH^- вә H^+ -нун ајрылмасы NaOH-нә нисбәтән кифајәт гәдәр зәиф олдуғундан әсас олур.

Дөври системиндә һәмин үфүги сыранын башга елементләринә кечдикдә (Al,Si,P,S вә Cl) електронларын верилмәси тәдричлә артыр (алүминиумда 3-дән хлорда 7-јә кими), лакин радиуслары азалыр, дәјишилмәнин истигамәти сахланылыр: һәр бир сонракы елементин һидроксидиндән OH^- -ын ајрылмасы чәтин H^+-ун ајрылмасы исә даһа асан олур. Белә ки, $Al(OH)_3$ молекулундан бу вә ја башга ионунун ајрылмасы $Al(OH)_3$-нин амфотерлик хассәси илә изаһ едилир.

§ 48. Комплекс бирләшмәләр

$Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe(SN)_2$ вә с. кими ади тип дузларла јанашы, үчүнчү вә сонракы аналитик груп катионларынын реаксијасыны өјрәндикдә, биз даһа мүрәккәб тәркибә малик бирләшмәләрлә растлашачағыг. Беләләри калиум алүминат зәји $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ калиум хромат зәји $KSr(SO_4)_2\cdot12H_2O$, Мор дузу $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ $.6H_2O$, калиум һексасианоферрат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ вә с.-дир.

Бу маддәләрин молекуллары тәркиб е"тибарилә илә даһа садә дузларын електронејтрал молекулларынын бир-бири илә бирләшмәси нәтичәсиндә әмәлә кәлир, мәсәлән:

$$K_2SO_4+Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2KAl(SO_4)_2$$

$$(NH_4)_2SO_4+FeSO_4 \rightleftarrows (NH_4)_2\,Fe(SO_4)_2$$

$$Fe(CN)_2+4KCN \rightleftarrows K_4[Fe(CN)6]$$

Анализ үчүн мәһз белә бирләшмәләрин ионлашмасынын нә чүр кетмәси вачибдир. Буну конкрет мисалларла нәзәрдән кечирәк.

Мор дузундан $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ бир гәдәр суда һәлл едирләр, алынмыш мәһлула $(NH_4)_2S$ илә тә"сир етмәклә гара рәнкли FeS чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси илә Fe^{2+} ионуну тә"јин етмәк олар:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows FeS\downarrow$$

Бу реаксија көстәрир ки, Мор дузу мәһлулунда Fe^{2+} иштирак едир. Еләчә дә NaOH-ун NH_4^+ (гыздырдыгда NH_3-ын ајрылмасы) вә SO_4^{2-}-ин исә $BaCl_2$ илә ($BaSO_4$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси) реаксијалары дәгиг баша кәлир. Мор дузунун диссосиасијасы ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \rightleftarrows 2NH^+_4 + Fe^{2+} + 2SO^{2-}_4$$

Ејни илә калиум-алүминиум зәјинин диссосиасијасы кедир:

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftarrows K^+ + Al^{3+} + 2SO^{2-}_4$$

Демәли, *бу дузлар мәһлулда ујғун садә дузларын тәркибини әмәлә кәтирән ионларын һамысына диссосиасија едир, даһа доғрусу өзләрини садә дузларын гарышығы кими апарырлар.*

Лакин јүксәк дәрәчәли бирләшмәләр һәмишә јухарыда гејд олундуғу кими диссосиасија етмир. Мәсәлән, калиум һексасианоферрат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ $NaHC_4H_4O_6$ тә"сириндән характер ағ кристал $KHC_4H_4O_6$ чөкүнтүсүнү вердијиндән мәһлулда K^+ -нун иштирак етдијини сүбут едир. Мәһлулун башга һиссәсинин үзәринә $(NH_4)_2$ S илә тә"сир етдикдә FeS чөкүнтүсү әмәлә кәлмир. Һәмчинин еләчә дә CN^- үчүн реаскија алынмыр. Ејни заманда $K_4[Fe(CN)_6]$ ајрылыгда көтүрүлмүш Fe^{2+}, еләчә дә CN^--ә хас олмајан бир сыра башга реаксијалар верир. Мәсәлән, $FeCl_3$ илә тә"сир етдикдә түнд көј рәнкли "берлин абысы" $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ чөкүнтүсү чөкүр:

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$$

Фактларын һамысы сүбут едир ки, $K_4[Fe(CN)_6]$ мәһлулунда нә Fe^{2+}, нә дә CN^- јохдур, лакин мүрәккәб вә ја өзүнүн хүсуси реаксијасына малик, ону әмәлә кәтирән Fe^{2+} вә CN^- ионларнын реаксијаларындан фәргли, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ комплекс иону иштирак едир. Демәли, $K_4[Fe(CN)_6]$-ин диссосиасијасы ашағыдакы реаксија үзрә кедир:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Һәмчинин һәмин дузу електролиз васитәси илә өјрәндикдә дә дәмир комплекс анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ шәклиндә катода јох, анода доғру һәрәкәт едир.

Көстәрилән хассәни ифадә етмәк үчүн дузун формулуну $K_4[Fe(CN)_6]$ шәклиндә јазырлар, даһа доғрусу комплекси әмәлә кәтирән атомларын групуну квадрат мө'тәризә ичәрисинә алырлар. $K_4[Fe(CN)_6]$-ә охшар дузлар, комплекс бирләшмәләр синфинә дахилдир: комплекс иону әмәлә кәтирән ион вә ја молекуллар, бу ионлар үчүн характер олан аналитик реаксија васитәсилә тә"јин олуна билмирләр.

Зәјләр бирләшмәләри тез-тез икигат дузлар адланыб маһијјәт е"тибарилә фөвгәладә аз давамлы комплекс бирләшмәләрдир.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ комплекс иону, мүсбәт јүкләнмиш Fe^{2+} ионундан вә алты мәнфи јүкләнмиш CN^- ионларынын бирләшмәсиндән ибарәтдир: башга һалда мәнфи јүкләнмиш ионларын əвәзинә комплексләрин тәркибинә нејтрал NH_3, H_2O молекуллары вә бә"зи башга маддәләр дахил ола биләрләр.

Мәсәлән, $AgNO_3$ мәһлулуна аммониум һидроксид илә тә"сир етдикдә ашағыдакы реаксија кедир:

$$Ag^+ + 2NH_4OH \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$$

$[Ag(NH_3)_2]^+$ комплексинин әмәлә кәлмәсини, Ag^+ үчүн апарылмыш бә"зи реаксијаларын вермәмәси тәсдиг едир. Белә ки, әкәр $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ мәһлулуна һәр һансы бир хлорид васитәси илә тә"сир етсәк, онда $AgCl$ чөкүнтүсү әмәлә кәлмир. Һәмчинин Na_2HPO_4 вә ја $KBrO_3$ тә"сирләриндән Ag_3PO_4 вә $AgBrO_3$ чөкүнтүләри әмәлә кәлмир.

§ 49. Комплекс бирләшмәләрин гурулушу

Вернерин (1893-чү ил) ***координасија нәзәријјәсинә*** əсасән комплекс бирләшмәнин молекулунда мәркәз вәзијјәтини адәтән ***мәркәзи ион*** вә ја ***комплексәмәләкәтиричи*** адланан мүсбәт јүкләнмиш ион тутур. Билаваситә онун јахынлығында онунла координасијада олан, мәнфи јүкләнмиш вә ја нејтрал молекуллардан ибарәт ***лигандлар*** адланан бирләшмәләр јерләшир. Комплекс әмәләкәтиричи илә лигандлар бирликдә ***бирләшмәнин дахили координасија*** сферасыны тәшкил едир. Əксәр һалда дахили сферадан башга мүсбәт вә ја мәнфи ионлардан ибарәт олан ***харичи координасија сферасы*** да вардыр.

Харичи сферанын ионлары комплекс ион илә ионокен əлагәдәдир, даһа доғрусу маддә суда һәлл олдугда, онлар сәрбәст ионлар шәклиндә ајрылырлар. Əксинә, комплекс әмәләкәтиричи илә лиганд арасында әлагә гејри-ионокен хассә дашыјыр вә сулу мәһлулда дахили коор-

динасија сферасынын һамысы комплекс ион шәклиндә олур. Белә ки, $K_4[Fe(CN)_6]$-да комплекс әмәләкәтиричи Fe^{2+}, лиганд исә CN^- -дур. Харичи координасија сферасында K^+ ионлары јерләшир. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ групу комплексин дахили сферасыны тәшкил едир.

Комплекс ионларын јүкләри комплекс әмәләкәтиричи вә лигандларын јүкләринин чәбри чәминә бәрабәрдир. Белә ки, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионунун јүкү бәрабәрдир: (+2)+(-6)=-4.

Һәр шејдән әввәл "ионун јүкү", "оксидләшмә дәрәчәси" вә "валентлији" гысача ифадә едәк. Јухарыда көстәрилмишдир ки, мәһлулда ионлар јалныз бир нөв атомлардан (K^+, Na^+,Mg^{2+},Cl^-,I^- вә с.) вә мүрәккәб, јә"ни бир дејил, бир нечә нөв ибарәт ола биләр. Мүрәккәб ионлара комплекс ионлар,һәмчинин тәркибиндә оксикен олан туршу галыглы анионлар: SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, MnO_4^-, CrO_4^{2-} вә с. дахилдир. Бу анионлар ахыр нәтичәдә комплекс ионлардыр.

Садә ионларда онун јүкү, еләчә дә оксидләшмә дәрәчәси вә елементин валетлији ујғун кәлир.

Мәсәлән, K^+,Na^+,Li^+,Rb^+,Cs^+ ионлары + I јүкә малик олдуғундан ујғун елементләрин атому бир електрон итирәрәк, бу ионлары Cl^-, Br^-,J^- ионлары исә -I јүкә малик олдуғундан ујғун елементләрин атомлары бир електрон гәбул едәрәк һәмин ионлары әмәлә кәтирмишләр.

Һәмчинин мүрәккәб ионлар да мүәјјән јүкә маликдирләр. Белә ки, SO_4^{2-}, SO_3^{2-} , S^{2-} ионларынын һамысы мәһлулда -2 јүклүдүр. Лакин бу ионларын тәркибинә дахил олан күкүрдүн оксидләшмә дәрәчәси мүхтәлифдир. SO_4^{2-} ионунда күкүрдүн оксидләшмә дәрәчәси +6-ја бәрабәр олдуғу һалда, SO_3^{2-} ионунда +4, S^{2-} ионунда исә күкүрдүн оксидләшмә дәрәчәси -2-јә бәрабәрдир ки, бу да S^{2-} ионунун јүкүнә ујғун кәлир. Һәмчинин ејни илә дәмирин оксидләшмә дәрәчәси садә Fe^{2+} ионунда вә мүрәккәб $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионунда +2-јә бәрабәр олачагдыр. Биринчи һалда дәмирин оксидләшмә дәрәчәси садә Fe^{2+} ионунун јүкүнә вә дәмирин валентлијинә ујғун кәлир. Мүрәккәб $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионунда исә дәмирин оксидләшмә дәрәчәси +2, мүрәккәб ионун јүкү исә -4, дәмирин һәмин комплекс бирләшмәдә валентлији исә 6-ја бәрабәрдир, белә ки, дәмир һәр бири -I јүкә малик, алты CN^- групу илә координасија әлагәсиндәдир. Беләликлә, комплекс бирләшмәдә һәмин елементин валентлији һәмин бирләшмәдә мәркәзи атом-комплекс әмәләкәтиричи әлдә етдији әлагәләрин һамысынын чәминә дејилир.

Әкәр лиганд нејтрал молекуллардан ибарәтдирсә, онларын иштирак етмәси еһтимал ки, комплексин јүкүнә тә"сир көстәрмәјәчәкдир. Буна көрә дә белә һалда онун јүкү комплекс әмәлә кәтиричинин јүкүнә бәрабәрдир: мәсәлән, $[Ag(NH_3)_2]^+$ ионунун јүкү Ag^+ ионунда олдуғу кимидир.

Комплексин јүкү һагда һәмчинин харичи координасија сферасынын тәркибинә әсасән мүлаһизә апармаг олар. Комплексин јүкүнү мүәјјән етдикдә әкәр комплексәмәләкәтиричинин оксидләшмә дәрәчәси мә"лум дејилдирсә, ону асан тә"јин етмәк олар. Белә ки, $Na_3[Co(NO)_2]_6$ комплекс бирләшмәсинин харичи сферасында үч мүсбәт јүкләнмиш бирвалентли Na^+ иону олдуғундан молекулларын һамысы електронејтралдыр, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ комплексин јүкү -3 -ә бәрабәр омалыдыр. NO_2^- иону лиганд олмагла 6 мәнфи јүк дашымагла, компексәмәләкәтиричинин јүкү +3-ә бәрабәр олмалыдыр.

Беләликлә, һексанитрокобалтат ионунда кобалтын оксидләшмә дәрәчәси +3-ә бәрабәр олдуғу һалда, һәмин ионда онун координасија әдәди алтыја бәрәбәрдир.

Комплексдә һәмин комплексәмәләкәтиричи илә координасија олунан лигандларын үмуми сајына координасија әдәди дејилир.

Әксәр комплексәмәләкәтиричиләрдә (Cr^{3+},Co^{2+},Fe^{2+},Fe^{3+},Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{4+} вә с.) координасија әдәди 6-ја бәрабәрдир. Координасија әдәдинин сајы 4 олан Cd^{2+},Cu^{2+}, Hg^{2+},Pt^{2+} вә с. ионларда мүшаһидә едилир. Елә комплексләр мөвчуддур ки, онларда комплексәмәләкәтиричи 2,3,8 координасија әдәдинә вә с. малик ола билир.

Координасија әдәди комплекс бирләшмәләр кимјасында һеч дә елементин оксидләшмә дәрәчәсинә нисбәтән аз рол ојнамыр. Координасија әдәдинин гијмәти мүхтәлиф комплекс бирләшмәләрин дүстуруну јазмаға имкан верир. Мәсәлән, Cd^{2+} координасија әдәдинин 4-ә бәрабәр олдуғуну биләрәк, белә гәрара кәлмәк олар ки, онун аммонјакат комплекс бирләшмәләринин тәркиби $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cd(NH_3)_4]SO_4$, $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ вә с. формуллара ујғун кәлмәлидир.

Һәмчинин кадмиумун сианид комплекс бирләшмәләри $K_2[Cd(CN)_4]$, $Na_2[Cd(CN)_4]$ вә с. формуллара малик олдуғундан һәр бир ујғун комплекс ион, өз тәркибиндә мүсбәт ики валентли Cd иону ну вә дөрд мәнфи бирвалентли CN^- ионуну сахладығындан, ики мәнфи јүкә малик аниондан ибарәт олмалыдыр.

Мә"лум шәраитдә һәмин комплексәмәләкәтиричи үчүн характер олан максимум координасија әдәди әлдә едилмәзсә ***координасион дојмамыш*** адланан бирләшмәләр әмәлә кәлир.

Тәдгигатчыларын көстәрдији кими, гатылыг шәриатинин бөјүк әһәмијјәти вардыр. Мәсәлән, дәмир (III) дузлары вә роданид (HSCN-нун дузлары) арасында кедән реаксијада Fe^{3+} -нун максимум координасија әдәдинә ујғун кәлән $[Fe)CN)_6]^{3-}$ комплекси, јалныз SCN^- -ин чох бөјүк артығында әмәлә кәлир. SCN^- -ин гатылығы аз олдугда дәмирин башга даһа кичик координасија әдәдинә малик һәтта $[Fe(SCN)]^{2+}$ кими комплекси әмәлә кәлир.

Әксәр һалларда лигандлар комплексдә јалныз бир координасија јерини тутмаг габилијјәтинә малик бир валентли мәнфи јүкләнмиш ионлардан, һәмчинин NH_3, H_2O, C_2H_5OH (етил спирти) вә с. кими молекуллардан ибарәтдир. Лакин ани олараг ики вә ја чох јер тутан лигандлар да мә"лумдур. Белә лигандлар комплекс бирләшмәнин дахили сферасында һәмин лигандын нечә јер тута билмәсиндән асылы олараг бидентат, тридентат, тетрадентат вә с. адланырлар.

Елементләрин дөври системинин бөјүк дөврләрин ортасында јерләшмиш елементләр, хүсусилә III, IV вә V аналитик груп елементләри комплексләр әмәлә кәтирмәк габилијјәтинә даһа гүввәтли мејл көстәрир. Мәһз бу груп металларын катионлары комплексәмәләкәтиричи ролуну ојнадығы үчүн мүхтәлиф комплекс бирләшмәләр әмәлә кәтирир.

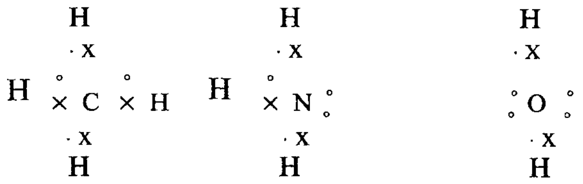
Комплекс бирләшмәләрин әмәлә кәлмәси материјанын гурулушунун електрон нәзәријјәси нөгтеји-нәзәринчә, валентлик һагтында тәсәввүрүн ади чәрчивәсинә јерләшә билмир, лиганд вә комплексәмәләкәтиричи ион арасында тә"сир көстәрән електростатик чәзбетмә гүввәсинин мејдана чыхмасынын нәтичәси кими изаһ едилмәлидир.

Бу заман нәзәрә алмаг лазымдыр ки, әкс ишарәли јүкләр арасында електростатик чәзбетмә гүввәси бу јүкләрин сајынын бәрабәр олуб-олмамасындан асылы олмајараг бүтүн һалларын һамысында тә"сир көстәрир, мәсәлән, Fe^{2+} иону, $2CN^-$ ионуну чәзб едәрәк, онунла електронејтрал $Fe(CN)_2$ молекулуну әмәлә кәтирир: лакин молекул әмәлә кәлдикдән сонра да, онун тәркибинә дахил олан Fe^{2+} иону әкс јүкләнмиш мәнфи иону чәзб етмәк габилијјәтини сахлајыр. Демәли, әкәр мәһлулда CN^- -ин артығы оларса, онда Fe^{2+} иону ики аниондан даһа чох чәзб едир. Лакин о јалныз мәһдуд мигдар анионлары сахлаја биләр, чүнки Fe^{2+} ионларынын кифајәт гәдәр јахынлығында CN^- ионларынын тута биләчәји јерин сајы мәһдуддур.

Дикәр тәрәфдән, Fe^{2+} ионуна чәзб олунмагла, CN^- ионлары ејни ишарәли јүкә малик олдугларындан, бир-бирләрини дәф едир. Көстәрилән ионлар нә гәдәр чох Fe^{2+} ионуна бирләширсә, дәфетмә гүввәсинин гијмәти бир о гәдәр бөјүк, даһа доғрусу Fe^{2+} вә CN^- ионларынын арасындакы чәзбетмә гүввәсиндән чох олдуғундан CN^- ионларынын бирләшмәси мүмкүн олмур. Бу һалда о, јалныз Fe^{2+} ионуна 6 CN^- ионларыны бирләшдирдикдән сонра, даһа доғрусу $[Fe(CN)_6]^{4-}$ комплекси әмәлә кәлдикдән сонра баш верәчәкдир.

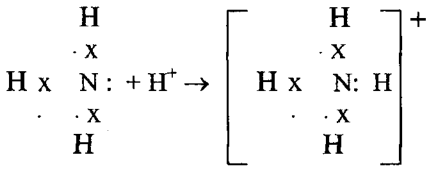
Әкәр лиганд NH_3, H_2O вә с. кими нејтрал молекуллардырса, бунларын комплексәмәләкәтиричи илә бирләшмәси онунла изаһ олунур ки, бу молекуллар-диполлар, мәркәзи иона гаршы оријентасија етдикдә онлар тәрәфиндән чәзб едилирләр.

Белә комплексләрин әмәлә кәлмәси комплексәмәләкәтиричи илә лиганд арасында хүсуси тип ковалент әлагәнин мејдана чыхдығыны изаһ едир.Ковалент әлагә һәр ики бирләшән атомлар үчүн үмуми олан електрон чүтләринин һесабына јеринә јетирилир. Мәсәлән:

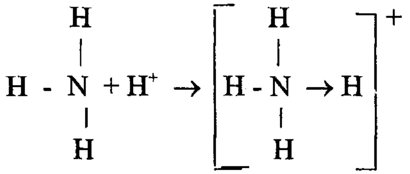


Верилмиш схемдә һидрокен атомунун белә чүтләринин әмәлә кәлмәсиндә електронлары хач, башга атомларын вердикләри електронлар исә нөгтәләр илә ишарә едилмишдир. Бу схемләрдән көрүнүр ки, һәр бир електрон чүтү һәр ики атомун бирләшмәси иштиракы илә мејдана чыхыр.

Үмуми електрон чүтләринин әмәлә кәлмәси атомларын биринин һесабына да кедә биләр. Мәсәлән, бир чүт "Сәрбәст" електрону олан аммонјак молекулуну (јалныз азот атомуна мәхсус олан), бу сәрбәст чүтү үмумиләшдирмәк һесабына H^+ иону илә бирләшдирмәк олар. Әмәлә кәлмиш аммониум ионуна, башга аммиакатлар кими, комплекс ион шәклиндә бахмаг олар. Аммониум ионунун әмәлә кәлмәси схемини ашағыдакы кими көстәрмәк олар:



вә ја



Илк әввәл бирләшән атомлардан биринә мәхсус олан вә онун башга атомун үмуми һимајәсинә кечән електрон чүтүнүн һесабына һәјата кечирилән белә әлагә координасија вә ја донор-акцептор әлагә адланыр.

Координасија әлагәсини схематик олараг ох шәклиндә (→) донордан аксептора доғру истигамәтләнмиш вә ја нөгтәли хәтли ишарә едирләр.

Координасија әлагәсинин мејдана чыхмасы һесабына башга комплексләрин әмәлә кәлмәси изаһ едилә биләр, мәсәлән:

$$4NH_3 + Cd^{2+} \rightarrow \left[H_3N \rightarrow \overset{NH_3 \downarrow}{\underset{| \atop NH_3}{Cd}} \rightarrow NH_3 \right]^{2+}$$

Еләчә дә өз хассәләри е"тибарилә типик комплекс бирләшмәләрә дахил едилә билән мүхтәлиф кристалһидратларын

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, $[Co(OH_2)_6](NO_3)_2$, $[Cu(OH_2)_4]SO_4.H_2O$ вә с.

әмәлә кәлмәсини изаһ етмәк олар :

Јухарыда верилмиш һәр ики нәзәријјә (Косселин вә Лјүисин) комлекс бирләшмәләрин мөвчуд олмасыны вә гурулушуну там дәгигликлә изаһ едә билмәди. Бирләшмәләрин координасија нәзәријјәсинин инкишафынын нөвбәти мәрһәләси молекулјар орбитал нәзәријјәси олду, Сон заманлар молекулјар орбитал вә кристал саһәси нәзәријјәләрини бирләшдирән лигандлар саһәси нәзәријјәси јарадылмышдыр.

Комплекс бирләшмәләрин гурулушу һагтындакы әлагәнин характери гејри-үзви вә үмуми кимјанын мөвзусу олдуғу үчүн бу дәрсликдә кифајәт гәдәр бахыла билмәз.

§50. Комплексләрин давамлылығы

Комплекс бирләшмәләрлә вә икигат дузлар арасында кәскин сәрһәд гојмаг олмаз. Тәчрүби олараг сүбут едилмишдир ки, икигат дузларын даһа гаты мәһлулларында, садә ионларла јанашы һәмчинин комплекс ионлар да вар. Мәсәлән, Мор дузу мәһлулда $[Fe(SO_4)_2]^{2-}$ иону олдуғу кими вә с. Дикәр тәрәфдән, комплекс ионлар ујғун олараг молекуллара ионлашмаг габилијјәтиндән мәһрум едилмәмишләр, буна нөвбәти тәчрүбәдә инанмаг чәтин дејил.

$AgNO_3$ мәһлулуна аммонјакын ији кәләнә кими NH_4OH мәһлулу әлавә едилир. Күмүшүн аммонјакат комплекс дузу $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ әмәлә кәлдијиндән, алынмыш мәһлула $KBrO_3$ вә KCl илә тә"сир етдикдә $AgBrO_3$ вә $AgCl$ чөкүнтүләри алынмыр. Лакин $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ мәһлулунун ајры-ајры нүмунәләринә күмүш иону үчүн олан реакенләрдән KBr, KI вә H_2S илә тә"сир етмиш олсаг, Ag^+ иону $AgBr$ (сарымтыл рәнкли), AgI (сары рәнкли) чөкүнтүләр әмәлә кәтирдијиндән, беләчыхыр ки, бу реаксијалар $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ мәһлулу илә алыныр. Анчаг $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ биринчи ики реаксијада өзүнү типик комплекс бирләшмә хассәсинә

малик апардығы һалда, ахырынчы үч реаксијаларда бу дуз өзүнү икигат дузлара охшар апарыр. Бу фактлар ону сүбут едир ки, $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ мәһлулунда комплекс ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ илә јанашы һәмчинин Ag^+ катиону да вардыр.

Лакин онларын гатылығы о гәдәр аздыр ки, јалныз ујғун реакентләрин тә"сириндән нисбәтән зәиф һәлл олан дузларын AgBr, AgI вә Ag_2S һәллолма һасилләринин гијмәтләри әлдә едилдијиндән $AgBrO_3$ вә AgCl кими дузлар чох һәлл олдуглары үчүн һәллолма һасилләринин гијмәтләри әлдә едилмир. Демәли, нәзәрдән кечирдијимиз дузун диссосиасијасы мәрһәләләр үзрә кедир:

биринчи мәрһәлә

$$[Ag(NH_3)_2NO_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + NO_3^-$$

Бу мәрһәләдә һәмин бирләшмә гүввәтли електролит олдуғу үчүн практики олараг там ионлашыр,

биринчи пилләː

$$[Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows AgNH_3^+ + NH_3 \quad (1)$$

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

икинчи пилләː

$$AgNH_3^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3$$

$$K_{[Ag(NH_3)]^+} = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]} \quad (2)$$

Комплексин диссосиасијасы јалныз чүз"и дәрәчәдә кетдијиндән үмуми ионлашма сабитинин гијмәти ајры-ајры пилләләрдәки ионлашма сабитләринин һасили илә характеризә олунур.

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

Бу сабитин гијмәти нә гәдәр бөјүк оларса, комплекс бир о гәдәр дә гүввәтли ионлашараг, бир о гәдәр дә гејри-давамлы олар. Бу сабит ***давамсызлыг сабити*** вә ја ***комплексин парчаланма сабити*** адланыр.

Гејри-давамлылыг сабитинин әкс гијмәти комплексин әмәлә кәлмә сабити вә ја давамлылыг сабити адланыр. Бунлар арасында белә нисбәт мөвчуддур:

$$K_c = \frac{1}{K_{г/с}}$$

Мүхтәлиф комплексләрин давамсызлыг сабитләри мүхтәлиф гијмәтләрә маликдир. Мәсәлән, $[AgS_2O_3]^-$ комплексинин гејри-давамлылыг сабити $1.5.10^{-9}$-а, $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекси исә $1,4 \cdot 10^{-20}$-јә бәрабәрдир. $[Ag(CN)_2]^-$ комплекси исә көстәрилән күмүш ионларынын комплексинин үчүндән дә даһа чох давамлыдыр.

Мүхтәлиф комплекс бирләшмәләрин гејри-давамлылыг сабитләрини билмәклә, нәзәри олараг комплекс дузлар мәһлулларында ујғун садә ионларын гатылығыны һесабламаг олар.

Мисал. а) $[Ag(NH_3)_2NO_3$, б) $K[Ag(CN)_2]$ 0,01 М мәһлулларында Ag^+ гатылығыны тапмалы.

Һәлли. Ахтарылан Ag^+ гатылығыны x илә ишарә едиб, комплексинин ионлашма тәнлијиндән тапырыг:

$$[NH_3] = 2x; \quad [Ag(NH_3)^+_2] = 0,01 - x \approx 0,01$$

белә ки, комплексин ионлашма дәрәчәси чох аздыр. Онун үчүн

$$K_{г/д} = \frac{x(2x)^2}{0,01} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

бурадан

$$x = [Ag^+] = \sqrt{\frac{5,8 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Ејнилә $[Ag(CN)_2]^-$ комплекси үчүн һесаблама апарылыр:

$$K_{г/д} = \frac{x(2x)^2}{0,01} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-22}}{4}} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

Верилмиш һесабланма көстәрир ки, комплекс дузларын мәһлулларынын ејни молјар гатылығында ујғун садә ионларын гатылыглары нә гәдәр чох оларса, комплексин гејри-давамлылыг сабитинин гијмәти дә бир о гәдәр бөјүк олар. Гејри-давамлылыг сабитинин K гијмәти аз олан ($1,4.10^{-20}$) $[Ag(CN)_2]^-$ комплексинә нисбәтән гејри-давамлылыг сабити бөјүк олан ($5,8.10^{-8}$) $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплексинин 0,01 М мәһлулунда тәхминән 16600 дәфәдән чох Ag^+ олур. Әлбәттә, Ag^+ гатылыгларынын бу фәрги өзүнү реаксијада көстәрмәлидир. Фәгәт, Ag^+ гатылығынын

азалмасы нәтичәсиндә нәинки һәллолма һасили өдәнилмәмиш олан зәиф һәлл олан күмүш дузларыны, һәтта аз сајда чөкдүрмә реаксијаларыны әлдә етмәк олар. Бу нәзәри мүлаһизәләр тәчрүбәдә өзүнү тамамилә доғрулдур.

Чәтин һәлл олан бирләшмәләрин һәлл олмасында комплексләшдирән реакентин артығынын чох бөјүк әһәмијјәти вардыр. Мәсәлән, мәһлулунун гатылығындан асылы олараг мүхтәлиф тәркибә вә мүхтәлиф давамлылыға малик олан комплекс ионлар алына биләр: $[Ag(S_2O_3)]^-$ иону үчүн $K_{г.саб.}=1,5\cdot10^{-9}$: $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ иону үчүн $K_{г.саб.}=3,5\cdot10^{-14}$: $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ иону үчүн $K_{г.\ саб.}=9,3.10^{-15}$ вә $[Ag^+]=10^{-2}$ г-ион/л олдуғундан

$$[S^{2-}] > \frac{6,3\cdot10^{-50}}{(10^{-2})^2} \approx 6,3\cdot10^{-46} \text{ г-ион/л}$$

Беләликлә, S^{2-} ионунун мәһлулдакы гатылығынын $>6,3\cdot10^{-46}$ г-ион/л олмасы, Ag_2S чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси үчүн $[Ag^+]=10^{-2}$ г-ион/л олан гатылығы кифајәт едир.

Әкәр белә һесабламаны күмүшүн комплекс бирләшмәси үчүн апарсаг, комплекс ионун гејри-давамлылыг сабитинә әсасән Ag^+ -ун гатылығыны һесабладыгдан сонра, ујғун чәтин һәлл олан бирләшмәнин һәллолма һасилиндән истифадә едәрәк, чөкдүрүчү ионун мәһлулда минимум гатылығынын нә гәдәр олдуғуну билмәк олар. Мәсәлән, $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс иону үчүн:

$$K_{г/с} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5,8\cdot10^{-8}$$

Белә тәсәввүр едәк ки, $[Ag(NH_3)_2]^+$ вә NH_3- ын таразлыг гатылыглары 10^{-2} г-ион/л, $[Ag^+]=5,8\cdot10^{6}$ г-ион/л-ә бәрабәрдир.

Көрүндүјү кими чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси үчүн, чөкдүрүчү ионларын гатылығы ујғун олараг бәрабәр олмалыдыр:

$$[BrO_3^-] > \frac{5,5\cdot10^{-5}}{5,5\cdot10^{-6}} \approx 9,5 \text{ г-ион/л}$$

$$[Cl^-] > \frac{1,78\cdot10^{-10}}{5,8\cdot10^{-6}} \approx 3,1\cdot10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$[Br^-] > \frac{5,3\cdot10^{-13}}{5,8\cdot10^{-6}} \approx 9,1\cdot10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

$$[J^-] > \frac{8,3\cdot 10^{-17}}{5,8\cdot 10^{-6}} \approx 1,4\cdot 10^{-11} \text{ г-ион/л}$$

$$[S^{2-}] > \frac{6,3\cdot 10^{-50}}{5,8\cdot 10^{-6}} \approx 1,8\cdot 10^{-39} \text{ г-ион/л}$$

Комплекс ионунун давамсызлыг сабити бәрабәрдир:

$$K_{г/с} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1,4\cdot 10^{-20}$$

Бу комплекс бирләшмәнин вә лигандын мәһлулда гатылығынын 10^{-2} г-ион/л бәрабәр олдуғуну нәзәрә алараг тапырыг:

$$[Ag^+] = 1,4\cdot 10^{-18} \text{ г-ион/л}$$

Онда ујғун чәтин һәлл олан бирләшмәни чөкдүрмәк үчүн чөкдүрүчү ионларын гатылығы бәрабәр олмалыдыр:

$$[BrO_3^-] > \frac{5,5\cdot 10^{-5}}{1,4\cdot 10^{-18}} \approx 3,9\cdot 10^{13} \text{ г-ион/л}$$

$$[Cl^-] > \frac{1,78\cdot 10^{-10}}{1,4\cdot 10^{-18}} \approx 1,3\cdot 10^{18} \text{ г-ион/л}$$

$$[Br^-] > \frac{5,3\cdot 10^{-13}}{1,4\cdot 10^{-18}} \approx 3,8\cdot 10^{5} \text{ г-ион/л}$$

$$[I^-] > \frac{8,3\cdot 10^{-17}}{1,4\cdot 10^{-18}} \approx 5,9\cdot 10^{1} \text{ г-ион/л}$$

$$[S^-] > \frac{6,3\cdot 10^{-50}}{(1,4\cdot 10^{-18})} \approx 3,2\cdot 10^{-14} \text{ г-ион/л}$$

Күмүшүн һипосулфит комплексләри үчүн чөкдүрүчү ионун лазым олан гатылығы, мәһлулда комплекс ионун тәркибиндән асылы олараг дәјишиләчәкдир.

Мәсәлән, әкәр мәһлулда $[Ag(S_2O_3)]^-$ комплекс ионунун вә лигандынын гатылыглары 10^{-2} г-ион/л-дирсә, бу комплекс ионун давамсызлыг сабити гијмәтиндән тапырыг:

$$K_{г/с}=\frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}{[Ag(S_2O_3)^-]}=1,5\cdot10^{-9}$$

$$[Ag^+]=K_{г/с}=1,5\cdot10^{-9}\text{ г-ион/л}$$

Онда чөкдүрүчү ионларын гатылыглары бәрабәр олмалыдыр:

$$[BrO_3^-]>\frac{5,5\cdot10^{-5}}{1,5\cdot10^{-9}}\approx3,7\cdot10^{4}\text{ г-ион/л}$$

$$[Cl^-]>\frac{1,78\cdot10^{-10}}{1,5\cdot10^{-9}}\approx1,2\cdot10^{-1}\text{ г-ион/л}$$

$$[Br^-]>\frac{5,3\cdot10^{-13}}{1,5\cdot10^{-9}}\approx3,5\cdot10^{-4}\text{ г-ион/л}$$

$$[I^-]\ \frac{8,3\cdot10^{-17}}{1,5\cdot10^{-9}}\approx5,5\cdot10^{-1}\text{ г-ион/л}$$

$$[S^{2-}]\ \frac{6,3\cdot10^{-50}}{(1,5\cdot10^{-9})^2}\approx2,5\cdot10^{-1}\text{ г-ион/л}$$

Бу һесабламаларын чәдвәл 14-дә верилмиш мүгајисәли нәтичәләри, көстәрилән комплекс бирләшмәләр үчүн лигандын чүз"и артығы белә иштирак етдикдә (10^{-2} г-мол/л) бромат иону, практики олараг $AgBrO_3$-ы чөкдүрә билмир. BrO_3^- ионларынын чох бөјүк гатылыгда чөкүнтүсү әмәлә кәлир.

Һәмин комплекс мәһлулундан AgCl, AgBr вә ја AgI чөкүнтүләринин алынмасы үчүн лазым олан Cl^-, Br^- вә I^- -ин минимум гатылығы, бу бирләшмәнин ујғун һәллолма һасилләринин гијмәтинин азалмасы илә азалыр.

Ag_2S чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси үчүн, о гәдәр аз мигдар S^{2-} ионунун гатылығы лазымдыр ки, нәзәрдән кечирдијимиз күмүшүн комплекс бирләшмәләринин мәһлулларынын һамысында бу сулфид бирләшмәси чөксүн. Башга сөзлә десәк, практики олараг һәр һансы бир лигандын артығы күмүш сулфиди Ag_2S мәһлула кечирә билмир. AgI, AgBr вә даһа чох AgCl чөкүнтүләри ујғун гатылыгда натриум тиосулфатын тә"сириндән нисбәтән асан һәлл олурлар.

Чәдвәл 14

Күмүшүн комплекс бирләшмәләринин 0,01 М мәһлулларындан 0,01 г-ион лигандын артығы иштиракы илә чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси үчүн лазым олан реакент ионунун минимум гатылығы

Реакент (күмүш иону илә әмәлә кәтирән ион)	Күмүш иону				Реакент илә әмәлә кәлән ионун чөкүнтүсү
	$[Ag(CN)_2]^-$ $K_{г/с}$= 1,4.10^{-20}	$[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ $K_{г/с}$= 9,3.10^{-15}	$Ag(NH_3)_2]^+$ $K_{г/с}$= 5,3.10^{-8}	Ag^+ 0,01 М садә дуз мәһлулу	
BrO_3^-	$\geq 3,9 \cdot 10^{13}$	$\geq 5,9 \cdot 10^{5}$	$\geq 9,5$	$\geq 5,5 \cdot 10^{-3}$	$AgBrO_3$ hh=5,5·10^{-5}
Cl^-	$\geq 1,3 \cdot 10^{8}$	$\geq 1,9$	$\geq 3,1 \cdot 10^{-5}$	$\geq 1,8 \cdot 10^{-8}$	AgCl hh=1,78·10^{-10}
Br^-	$\geq 3,8 \cdot 10^{5}$	$\geq 5,7 \cdot 10^{-3}$	$\geq 7,9 \cdot 10^{-8}$	$\geq 5,3 \cdot 10^{-11}$	AgBr hh=5,3·10^{-13}
I^-	$\geq 5,9 \cdot 10^{1}$	$\geq 8,9 \cdot 10^{-7}$	$\geq 1,4 \cdot 10^{-11}$	$\geq 8,3 \cdot 10^{-15}$	AgBr hh=8,3·10^{-17}
S^{2-}	$\geq 3,2 \cdot 10^{-14}$	$\geq 7,3 \cdot 10^{30}$	$\geq 1,9 \cdot 10^{-39}$	$\geq 6,3 \cdot 10^{-46}$	AgCl hh=6,3·10^{-50}

Дејиләнләрин һамысындан ајдын олур ки, ***чөкдурмә реаксијалары заманы комплекс дузларын өзләрини апармалары комплексин гејри-давамлылыг сабити вә чөкән бирләшмәнин һәллолма һасили арасындакы нисбәт илә муәјјән едилир.*** Кг/с нә гәдәр чох вә һәллолма һасили нә гәдәр аз оларса вә әксинә, чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәсинә о гәдәр чох еһтимал вардыр.

Мәһлулда лигандлар шәклиндә һәмин комплексин тәркибинә дахил олан ионларын (вә ја ионлашмамыш молекулларын) артығынын иштирак етмәси чөкдүрмә реаксијаларынын кедишинә гүввәтли тә"сир көстәрир. Әкәр $Na[AgS_2O_3]$ комплекс дузу мәһлулуна NaS_2O_3 әлавә едилсә, әлавә едилмиш ејни адлы $S_2O_3^{2-}$ ионлары комплексин ионлашма дәрәчәсини вә Ag^+ гатылығыны мәһлулда азалдыр. Һесаблама көстәрир ки, $Na_2S_2O_3$ мәһлулунун чүз"и артығы һәр һансы бир комплексләрин әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә ола биләр. Мәсәлән, $[Ag(NH)_2]Cl$ мәһлулуна KCN илә тә"сир етдикдә ашағыдакы реаксија кедәр:

$$[Ag(NH)_2]^+ + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

Комплексләр ујғун лигандларын бирләшмәси нәтичәсиндә парчалана биләр. Әкәр мисин түнд-мави рәнкли комплекс дузу мәһлулуна $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ һәр һансы бир туршу (H_2SO_4) илә тә"сир етсәк, онда рәнк дәјишәрәк зәиф-мави олар. Рәнк дәјишмәнин сәбәби, түнд-мави рәнки әмәлә кәтирән $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ионларынын NH_3 молекулу илә һидрокен ионунун гаршылыглы тә"сириндән парчаланмасындан асылыдыр. Бу, даһа сабит NH_4^+ комплекс ионларын әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур, мәһлулун зәиф-мави рәнкләнмәси Cu^{2+} ионларынын варлығы илә мүәјјән едилир:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 4NH^+_4$$

Мәһлулун туршулашдырылмасы, ујғун зәиф туршу молекулларынын әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә чох зәиф туршу анионларындан ибарәт олан комплексләрин парчаланмасына сәбәб ола биләр. Бу, ағыр метал катионларынын туршу хассәли бә"зи үзви бирләшмәләрлә (мәсәлән, фенолларла, диметилглиоксимлә, ализарин тип бојаларла вә с.) әмәлә кәтирдији комплексләрдә мүшаһидә олунур.

Дејиләнләрдән белә чыхыр ки, ***икигат вә комплекс дузлар арасында принсипиал фәрг јохдур.***

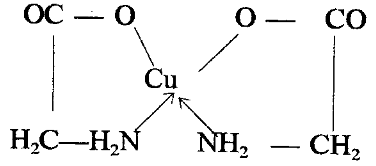
§ 51. Дахили комплекс бирләшмәләр. Политуршулар вә полисулфидләр

Үзви реакентләр васитәси илә мүхтәлиф катионларын әмәлә кәтирдикләри комплекс бирләшмәләр, адәтән дахили комплекс (хелат) адланан бирләшмәләрә дахилдир вә аналитик кимја үчүн бөјүк әһәмијјәтә маликдир.

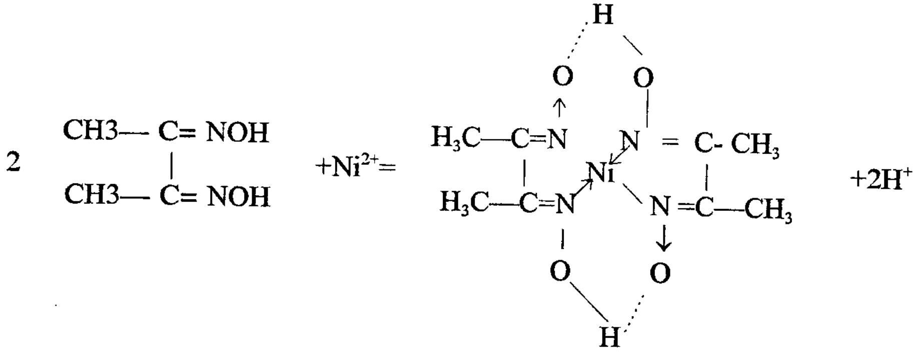
Илк дәфә олараг үзви бирләшмәләри гејри-үзви анализдә 1884-чү илдә кобалтын тә"јини үчүн α-нитрозо-β-нафтолу тәклиф едән М.А.Илински тәтбиг етмишдир. Лакин 1905-чи илдә Чугајев истифадә едилди. Ni^{2+} үчүн ән јахшы реакент олан диметилглиоксим үзви реакенти тәклиф етди.

Үзви бирләшмәләрин дуз әмәлә кәтирмәк габилијјәти, онларын молекулларында туршу хассәсинә малик мүәјјән функсионал групларын олмасындан асылыдыр. Белә груплар: -COOH, -OH,=NOH,=NH,-NH_2-SO_3H вә с. ибарәтдир. Бунлара дахил олан һидрокен атому, мә"лум шәраитдә метал ионуну əвəз етмәк габилијјәтинә маликдир. Әкәр белә груплардан бири илә јанашы үзви бирләшмәнин молекулунда һәмин катион үчүн лиганд ролуну ојнајан башга груп иштирак едирсә, онда катион, туршу групундакы һидрокен атомунун әвәз едәрәк, лиганд групу илә координасија әдәди јарада биләр. Бу заман алынан дуз дахили комплекс адланыр. Дахили комплекс дуза садә мисал олараг мис гликолјаты көстәрмәк олар, даһа доғрусу тәркибиндә туршу групундан -

COOH әлавә бир дә Cu^{2+} иону илә сәрбәст координасија кирмәк габилијјәтинә малик $-NH_2$ групу олан мисин амино-сиркә туршусунун дузу (гликол NH_2-CH_2-COOH) Мис гликолјатын гурулушу ашағыдакы формула ујғундур:



Бурада Cu^{2+} иону координасија јерләринин һамысыны тамамилә әвәз едән ионун хассәләринә маликдир. Бәнзәр дахили комплекс дузлара Ni^{2+}- ин диметилглиоксим илә реаксијасы ашағыдакы тәнлик үзрә көстәрилә биләр:



Көрүндүјү кими диметилглиоксимин ики молекулунда Ni^{2+} иону туршу групунда =NOH ики һидрокенини әвәз етмәси илә јанашы, ики азот атому илә координасија әлагәси васитәси илә бирләшир. Верилмиш мисаллардан көрүнүнр ки, дахили комплекс дузларын молекуллары тсиклик (һәлгәви) гурулуша маликдир.

Дахили комплекс бирләшмәләр анализ үчүн әһәмијјәтлидир, чүнки ***онлар адәтән суда зәиф һәлл олур, парлаг рәнкә маликдирләр вә чох зәиф ионлашырлар.***

Дахили комплекс дуз әмәлә кәләндә катионлар, ади дузун әмәлә кәлмәсиндә ајдынлашмајан, чох кәскин фәрди хүсусијјәт көстәрирләр. Бу хүсусијјәт үзви реактивләрин тә"сиринин сечичилик габилијјәтинә малик олмасына сәбәб олур. Тәҹрүбә көстәрир ки, әксәр һалда характер гырмызы рәнкли Ni^{2+}-ионун чөкүнтүсүнү нәинки диметилглиоксим, һәтта молекулунда

— C= NOH
|
— C =NOH

групу олан башга үзви бирләшмәләр дә (диоксимләр) верир. Бу груп Ni^{2+} -у үчүн сәчиjjәви һесаб едилир. Буна охшар башга ионларын чохлары үчүн сәчиjjәви груплар вардыр.

Сәчиjjәви група малик реакентләрин аналитик хассәләринә онун бирләшмәси олдуғу радикал да мүәjjән тә"сир көстәрир. Буна көрә дә бу радикаллары дәjишдирмәклә, бә"зән кифаjәт гәдәр онларын һәссаслыг вә jа сечичилиjинин артырылмасы истигамәтиндә jахынлашдырмаг мүмкүн олур.

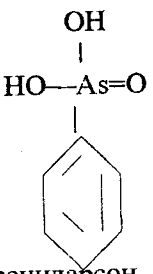
Бу вә jа башга групу дахил етмәклә гурулушуну вә молекулларынын тәркибини дәjишдирмәк имканыны вә үзви бирләшмәләрин күлли мигдар олдуғуну нәзәрә алараг jени сәчиjjәви вә мүхтәлиф ионлар үчүн чох һәссас реакентләр jаратмаг мүмкүндүр.

В.И.Кузнетсов вә И.П.Алимаринин ишләриндән көтүрүлмүш ашағыдакы мисалда буну изаһ едәк. Арсенат туршусу турш мүһитдә оксидләшмә дәрәчәси 3 вә 4 олан металларын әксәриjjәтини чөкдүрүр. Әкәр бу туршунун һидроксид групунун бирини фенил радикалы ($-C_6H_5$) илә әвәз етсәк, бөjүк сечичилик габилиjjәтинә малик фениларсен туршусуну аларыг. О минерал туршулар иштиракы илә jалныз сиркониум, гафниум, галаj (IV), ниобиум, тантал вә титан (там олмаjан) ионларыны чөкдүрәчәкдир.

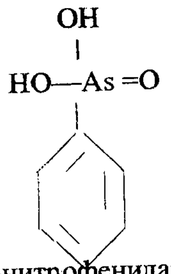
Әкәр фениларсен туршусунун молекулунда бензол һәлгәсиндәки орто -вәзиjjәтдә олан һидрокен атомуну нитрогруп илә ($-NO_2$) әвәз етсәк, онда о-нитрофениларсен туршусу аларыг ки, бу да Sn^{IV} үчүн чох сечичи реакентдир (хлорид вә чахыр туршулары иштиракы илә jалныз бу елементи чөкдүрүр).

OH
|
HO — As =O
|
OH

арсенат туршусу



фениларсон туршусу

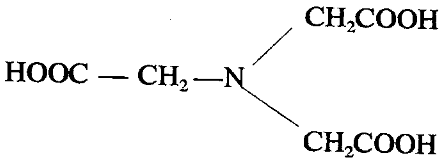


о-нитрофениларсон туршусу

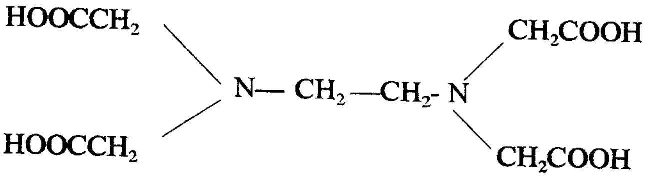
Аналитик кимjада чохлу мигдарда катионлары кәсри jолла тә"jин едән, еләчә дә әксәр катионлар илә комплекс бирләшмәләр әмәлә

кәтирән, јә"ни универсал характер дашыјан реакентләрдән кениш истифадә едилир. Белә ***универсал*** чөкдүрүчүјә гәләви металларын катионларындан башга, pH-ын мүхтәлиф гијмәтләриндә катионларын һамысыны чөкдүрмәк габилијјәтинә малик олан, о-оксихинолони C_9H_6OH көстәрмәк олар.

Һәмчинин әксәр катионлар илә сабит һәлл олан комплексләр әмәлә кәтирән үзви маддәләр компексионлар адыны алмышлар. Комплексионлар чох әсаслы үзви туршулар олуб (вә ја онларын дузлары) тәркибләриндә амин групу олан (аминотуршулар) нитритрисиркә туршусудур:



вә етилендиаминтетрасиркә туршусу



Етилендиаминтетрасиркә туршусунун ики әвәзли натриум дузу (ЕДТА), вә ја комплексион III (трилон Б), ики, үч вә дөрд валентли катионларын һамысы илә pH-нын мүхтәлиф гијмәтләриндә һәлл олан комплексләр әмәлә кәтирир. Бу хассәдән катионларын ајрылмасында аналитик "пәрдәләнмә" үчүн истифадә едилә биләр.

Бә"зи һалларда анионун оксикени башга туршунун аниону илә әвәз олунур. Мәсәлән, фосфат туршусу H_3PO_4, $(NH_4)_3\ [PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ тәркибли аммониум дузуну јаратмаг габилијјәтинә маликдир.

Көрүндүјү кими, фосфат туршусунун оксикенли молибдат туршусунун мүрәккәб аниону илә әвәз олунур. Охшар бирләшмәни арсенат туршусу да верир: $(NH_4)_3\ [AsMo_{12}O_{40}] \cdot yH_2O$

Изополитуршулардан фәргли олараг, бу бирләшмәләр ***һетерополитуршулар*** адланыр. Һетерополитуршуларын тәркибинә комплексәмәләкәтиричи мәгсәди илә тез-тез Si вә B дахил олур, лигандлар мәгсәдини исә-волфрамат, ванадат вә с. туршуларын анионлары тәшкил едир.

§ 52. Комплекс бирләшмәләрин анализ үчүн әһәмиііәти

Комплексләрин әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә комплекс бирләшмәләрин тәркибинә дахил олан ионларын реаксијаларынын чоху баш тутмур. Бу вәзијјәти анализин кедишиндә нәзәрә алмаг лазымдыр, белә ки, о, дүзкүн олмајан нәтичә верә биләр.

Молекулунда СНОН групу олан үзви бирләшмәләр, мәсәлән мүхтәлиф сахарозалар, чахыр вә лимон туршулары, глисериин вә с. бир сыра катионлар илә комплекс әмәлә кәтирәрәк анализдә ишләдилән OH^- иону вә башга реакентләр илә чөкүнтү вермир. Буна көрә дә анализә башламаздан әввәл, анализ олунан објектдән үзви маддәләри чыхартмаг лазымдыр. Комплексләрин әмәлә кәлмәси нәинки анализдә әнкәл ола биләр, һәтта ону һәддән артыг јүнкүлләшдирир. Мисаллар кәтирәк.

1. Fe^{3+} ионунун чох заман мәһлулда иштирак етмәси, бир сыра ионларын (Co^{2+}, Ti^{IV} вә с.) тә"јин олмасына тез-тез мане олур. Белә һалларда Fe^{3+} ионунун һәр һансы бир чәтин олан бирләшмә шәклиндә, мәсәлән $Fe(OH)_3$, ајырмаг әвәзинә, ујғун ионлары тә"јин етдикдә Fe^{3+} ионунун чахыр вә ја лимон туршусуну әлавә етмәклә давамлы комплекс шәклинә кечирмәк әлверишлидир. Бу үсулла мәһлулда Fe^{3+} гатылығыны кифајәт гәдәр ашағы салмагла бизи марагландыран ионларын тә"јининә мане олан ионлары арадан галдырмаг олар.

Чахыр вә ја лимон туршуларынын әвәзинә фосфат туршусу вә ја аммониум флүорид әлавә етмәклә Fe^{3+} илә $[Fe(RO_4)_2]^{3-}$ вә $[FeF_6]^{3-}$ комплексләрини әмәлә кәтирмәк олар.

2. IV груп катионларынын систематик анализинин кедишиндә башга катионлар ајрылдыгдан сонра, Cu^{2+} вә Cd^{2+} мәһлулда галыр. Cd^{2+} ионунун ән сәчијјәви реаксијасы олан H_2S тә"сириндән парлаг- сары CdS чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәсинә Cu^{2+} мане олур. Чүнки H_2S илә Cu^{2+} гара CuS чөкүнтүсү әмәлә кәтирир. Буна көрә дә Cu^{2+} ионуну мәһлулдан чыхартмаг лазым кәлир. Бунун әлдә едилмәси Cu^{2+} ну Al, Zn вә ја Fe металлары васитәсилә металлик мисә кими редуксија етмәклә апарырлар. (Cd^{2+} иону турш мүһитдә редуксија олунмур). Даһа садәси, мәһлула KCN әлавә етмәклә Cu^{2+} вә Cd^{2+} ионларыны һәлл олан сианид комплексләри $[Cu(CN)_4]^{3-}$ вә $[Cd(CN)_4]^{2-}$ шәклиндә бирләшдирмәкдир. Бу заман мис ионларынын мәһлулда гатылығы чох ашағы дүшдүјүндән мис сулдифин мәһлулда һәллолма һасили әлдә едилә билмир. Әксинә, давамлылығы даһа аз олан $[Cd(CN)_4]^{2-}$ иону мәһлула кифајәт гәдәр Cd^{2+} ионлары вердијиндән, H_2S тә"сириндән CdS чөкүнтүсү чөкүр.

Беләликлә, Cd^{2+} үчүн H_2S илә сәчијјәви олмајан реаксијасы KCN иштиракы илә апарыларса, кифајәт гәдәр сәчијјәви олур.

3. IV груп катионларынын анализинин кедишини даһа да садәләшдирмәк үчүн Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} vә Rb^{2+} катионларындан ибарәт

гарышыға глисерин SH_2OH-$SHOH$-SH_2OH әлавә етсәк, Cd^{2+} иону мүстәсна олмагла, галан катион ларын һамысы гәләвидә парчаланмајан комплексләр әмәлә кәтирир. Әкәр глисерин әлавә едилдикдән сонра мәһлула натриум гәләвиси илә тә"сир етсәк, онда Cd^{2+} иону $Cd(OH)_2$ шәклиндә чөкәчәкдир, галан катионлар исә мәһлулдан ајры- ајры нүмунәләр көтүрмәклә сәчијјәви реаксијалар васитәси илә тә"јин едилә биләрләр. Чүнки мәһлулда олан ујғун глисерин комплексләри бу реаксијаларын кетмәси үчүн кифајәт гатылыгда мәһлула ујғун садә ионлар верирләр.

Нәзәрдән кечирдијимиз манечилик төрәдән ионлары (Fe^{3+}, Cu^{2+} вә с.) ***"пәрдәләмәк" адланан кифајәт гәдәр давамлы комплексләр шәклиндә бирләшдирмә усулу анализ дә тез-тез тәтбиг едилир вә бөјүк практики әһәмијјәтә маликдир***, белә ки, тә"јинат һеч бир јолла мүмкүн олмадыгда, ионларын чохунун кәсри үсулла тә"јин олунмасына имкан јарадыр.

Комплекс бирләшмәләрин анализ үчүн даһа бөјүк өлчүдәки әһәмијјәти бирләшмәләрин ајры-ајры ионлар үчүн әмәлә кәлмә реаксијаларынын чох һәссас олмасы вә сәчијјәвилијидир.

Белә ки, Fe^{3+} ионуну $K_4[Fe(CN)_6]$ реакенти тә"сириндән мави чөкүнтү "берлин абысы" $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ вә ја роданид ионунун тә"сириндән мүхтәлиф тәркибли гырмызы рәнкли һәлл олан комплексләрин әмәлә кәлмәсинә көрә тә"јин етмәк олар.

Cu^{2+} ионуну гонур чөкүнтү $Cu[Fe(CN)_6]$ вә ја мави рәнкли һәлл олан аммонјакат комплексинин $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ әмәлә кәлмәсинә көрә тә"јин етмәк мүмкүндүр.

Co^{2+} ионуну һәлл олан роданид комплексинин әмәлә кәлмәси илә вә ја һәлл олмајан $Co[Hg(SCN)_4]$ мави рәнкли комплекс шәклиндә асан тә"јин етмәк олар.

Јухарыда көстәрилдији кими, Ni^{2+} иону диметилглиоксим илә чох сәчијјәви олан чәһрајы рәнкли бирләшмә верир.

Белә мисаллары чох көстәрмәк олар. Демәк олар ки, катионларын һамысы үчүн һәссас реакентләр олдуғундан бунлар характер хассәјә малик олан комплекс бирләшмәләр верирләр.

Анализдә комплекс бирләшмәләрин әһәмијјәтиндән данышдыгда, комплекс әмәләкәлмәнин туршулуг-әсаслыға вә комплексә дахил олан бирләшмәләрин оксидләшмә-редуксија хассәләринә тә"сирини дә гејд етмәк лазымдыр.

Әкәр һәр һансы зәиф туршунун аниону комплекс әмәлә кәтирирсә, онда H^+ илә онун әлагәси зәифләјир вә башланғыча нисбәтән даһа гүввәтли туршу әмәлә кәлир. Белә ки, оксалат туршусунун туршулуг хассәси Mg^{2+} иштиракы илә артараг, $C_2O_4^{2-}$ аниону комплекс шәклиндә бирләшдирир.

Әкәр алүминиум дузу олан мәһлула һәр һансы бир флүорит әлавә едилмиш оларса, чох давамлы $[AlF_6]^{3-}$ комплекси әмәлә кәлдијиндән, алүминиум һидроксидин әмәлә кәлмәси гејри- мүмкүн олур. Буна үјғун олараг алүминиум дузунун һидролиз дәрәчәси азалыр. Белә мисаллары чох кәтирмәк олар.

Һәмчинин бирләшмәнин оксидләшмә-редуксија хассәси комплекс әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә дәјишилир. Адәтән оксидләшдиричинин (вә ја редуксијаедичинин) кимјәви активлији мәһлулда онларын гатылығынын азалмасы нәтичәсиндә азалыр. Чүнки системә флүоридин әлавә едилмәси нәтичәсиндә Fe^{3+} ионун $[FeF_6]^{3-}$ комплексини әмәлә кәтирмәси нәтичәсиндә I^- иону I_2-а кими оксидләшмә габилијјәтини итирир. Һәмчинин оксалат туршусунун молибдат туршусу артығы иштиракында әмәлә кәтирдији комплекс бирләшмәнин нәтичәсиндә, онун редуксија олунмаг габилијјәти о гәдәр ашағы дүшүр ки, калиум перманганат ону оксидләшдирә билмир.

Лакин комплекс әмәлә кәлмә нәтичәсиндә бирләшмәнин оксидләшмә габилијјәтинин артмасы һалларындан анализдә истифадә едирләр. Мәсәлән, молибдат туршусунда $MoO_3{\cdot}H_2O$ тәркибинә дахил олан Mo^{VI} үзви реакент бензидини $-NH_2-S_6H_4-S_6H_4-NH_2$ оксидләшдирмир, лакин фосформолибдат комплекс туршу әмәлә кәлдикдән сонра, бензидин асан оксидләшир.

§ 53. Оксидләшмә-редуксија реаксијалары

Мә"лум олдуғу кими,әввәлләр оксидләшмәни маддәјә оксикенин бирләшмәси вә ја ондан һидрокенин чыхарылмасы просеси кими, редуксија олунманы исә-бунун әкс просеси кими баша дүшүрдүләр. Лакин бир сыра реаксијалар вар ки, орада нә оксикен вә нә дә һидрокен иштирак етмәдији һалда, оксидләшмә-редуксија просесинә дахил едилмәлидир. "Оксидләшмә" вә "Редуксија" анлајышы мүасир електрон нәзәријјәсинә әсасән кимјәви һадисәләр саһәсинә 1913-чү илдә оксидләшмә-редуксија просесинә мүасир бахышлары ифадә едән Л.В.Писаржевски тәтбиг етмишдир.

Електрон нәзәријјәси нөгтеји-нәзәринчә оксидләшмә-редуксија реаксијалары кимјәви просесләрин һамысында електронларын атом вә ја ионларын бириндән о бириләринә кечмәсинин мүшаһидәси кими баша душулмәлидир. Мәсәлән:

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \qquad (I)$$

Реаксијада кедән дәјишиклији Sn^{2+} иону ики електрон итиририк, Sn^{4+} ионуна чеврилир. Схематик олараг буну ашағыдакы тәнлик үзрә көстәрмәк олар:

$$Sn^{2+} - 2e = Sn^{4+} \qquad (2)$$

Sn^{2+} ионлары тәрәфиндән итирилмиш електронлар ики Fe^{3+} ионларына кечәрәк, онларын јүкләрини азалдыр:

$$2\,Fe^{3+} + 2\,e \rightleftarrows 2Fe^{2+} \qquad (3)$$

Тәҹрүбә илә сүбут етмәк олар ки, нәзәрдән кечирдијимиз реаксијада һәгигәтән електронларын кечмәси баш верир.

Ајрыҹа көтүрүлмүш ики 1 вә 2 стәканлара (шәкил 6) електрик кечирмәни артырмаг вә бу дузларын һидролизинин гаршысыны алмаг үчүн HCl илә туршулашдырылмыш 0,1 M $FeCl_3$ вә $SnCl_2$ мәһлуллары төкүлүр. Бу стәканлары "електролит ачары" адланан, даһа доғрусу, KCl мәһлулу илә долдурулмуш U-шәкилли бору илә (3) бирләшдирирләр ки, ионлар бир стәкандан о бирисинә диффузија едә билсин. Мәһлулларын һәр биринә платин електродлар вә дөврәјә һәссас волтметр (4) гошуб, онлары бир-бирилә мис тел васитәси илә бирләшдирирләр (биринҹи нөв кечириҹи). Волтметрин ибрәсинин мејл етмәси алынмыш галваник елементин хариҹи дөврәсиндә електрик ҹәрәјанынын мејдана чыхмасыны көстәрир вә онун истигамәтини мүәјјән етмәјә имкан верир. Көстәрилмиш һалда електронлар ичәрисиндә $SnCl_2$ мәһлулу олан габдан (2), $FeCl_3$ мәһлулу олан габа (1) доғру јерини дәјишир. Әкәр бир мүддәтдән сонра бу мәһлуллары ујғун реакентләр васитәси илә јохласаг, онда $SnCl_2$ мәһлулунда Sn^{2+} ионларынын вә $FeCl_3$ мәһлулунда исә Fe^{2+} ионларынын олдуғу мејдана чыхар.

Бу ону көстәрир ки, һәгигәтән 2 вә 1 габларында јухарыда (2) вә (3)-ҹү тәнликләрлә ифадә олунан просесләр кедир вә Sn^{2+}-дән Fe^{3+}- ә доғру електронларын кечмәси мүшаһидә олунур. Әкәр бу тәнликләри ајры-ајрылыгда топласаг, галваник елементдә кедән (1) реаксијанын үмуми тәнлијини алмыш оларыг.

Галваник елементин иши заманы Cl^- ионлары дәјишиклијә уғрамыр, бору (3) васитәси илә 1-ҹи габдан 2-ҹи габа кечәрәк ҹәрәјанын дахили дөврәјә јер дәјишмәсини јеринә јетирир.

Електрик ҹәрәјаны галваник елементдә кедән башга оксидләшмә-редуксија реаксијаларында да мејдана чыхыр.

Белә елементләрин һәр бири мүәјјән електрик һәрәкәт гүввәсинә (е.һ.г.) маликдир ки, бунлар да реаксијада иштирак едән маддәләрин електронларынын пајланмаға тәшәббүс көстәрмәсинин өлчүсүдүр.

Оксикен типик елемент олуб, онун атомлары електрон бирләшдирмәјә чалышаркән гаршылыглы тә'сирдә олан атом вә ја молекуллар она өз електронларыны верир.

Буну нәзәрә алараг, *мувафиг атомлар, молекуллар вә ионлар тәрәфиндән електронларын итирилмәси илә мүшајиәт олунан кимјәви просесләрин һамысы оксидләшмә кими баша дүшүлүр. Редуксија оксидләшмәнин әкс просеси олдуғундан, електронларын бирләшмәси илә характеризә олунур.*

Јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз реаксијада Sn^{2+} иону Sn^{4+} кими оксидләшмишдир, амма Fe^{3+} иону исә Fe^{2+} кими редуксија олунмушдур.

Оксидләшмә-редуксија просесләринә аид даһа бир нечә мисал көстәрәк:

$$2\,Cu + O_2 \rightleftarrows 2\,CuO \quad (4e) \qquad Cu + Cl_2 \rightleftarrows CuCl_2 \quad (2e) \qquad 2I^- + Cl_2 \rightleftarrows I_2 + 2\,Cl^- \quad (2e)$$

Ион вә ја молекулларын тәркибинә дахил олан оксидләшән атомларын електронлары итирмәси онларын мүсбәт јүкләринин артмасына сәбәб олачагдыр. Көстәрилән мисалда мис атому оксидләшәрәк, Cu(II) ионуна чеврилир: галај (II) иону исә даһа ики електрон итирәрәк, галај (IV) ионуна чеврилир; I^- иону бир електрону итириб, електронејтрал јода I_2 чеврилир вә с.

Бундан фәргли олараг, оксидләшмәнин әксинә олан редуксија просесиндә електронларын алынмасы елементин атом, ион вә ја молекулунда оксидләшмә дәрәчәсинин азалмасына сәбәб олур. Мәсәлән, күкүрдүн ардычыл олараг SO^{2-}_4 иону, сәрбәст күкүрд S вә S^{2-} иону әмәлә кәлә биләр.

Мәһлулларда мүсбәт јүкләнмиш 3-дән јухары јүкә малик садә ионлар мөвчуд дејил. Бу ионлар ја һидратлашараг аква комплексләр әмәлә кәтирир, ја да мәһлулда иштирак едән туршуларын анионлары илә бирләшәрәк комплекс бирләшмәләр верир (мәсәлән, $[SnCl_5]^-$, $[SnCl_5]^{2-}$ вә с.). Лакин оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын јазылышыны садәләшдирмәк үчүн бу ионлары садә ионлар шәклиндә көстәрирләр (мәсәлән, Sn^{4+}). Јадда сахламаг лазымдыр ки, бу мәһлулда олан ионун һәгиги вәзијјәтинә ујғун кәлмир.

Реаксијалар заманы електронлар сәрбәст галмајараг бир атомдан, молекул вә ја ионлардан башгасына кечир, һәмишә бир маддәнин оксидләшмәси башгасынын редуксија олунмасы илә мүшаиәт олунур. Бунлардан биринин олуб, о биринин олмамасы просеси ағласығылмаздыр.

Башга бир маддәнин оксидләшмәсинә сәбәб олан һәр һансы бир маддә өзү бу заман редуксија олунурса, ***оксидләшдиричи*** адланыр.

Әксинә, реаксијада оксидләшән вә башга маддәнин редуксијасына сәбәб олан маддә ***редуксијаедичи*** адланыр.

Јухарыда дејиләнләрин һамысындан ајдын олур ки, оксидләшмә-редуксија реаксијаларында *оксидләшдиричи ролу оксидләшән маддәләрдән алынмыш електронлары бирләшдирмәкдән ибарәтдир. Әксинә,* ***редуксијаедичи,*** *даһа доғрусу, оксидләшән маддә онлары верир.*

Електронлар сәрбәст гала билмәдикләриндән, *редуксијаедичи тәрәфиндән верилмиш електронларын сајы оксидләшдиричинин алдығы електронларын сајына бәрабәр олмалыдыр.* Бу, оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын тәнликләриндә әмсалларын тапылмасы үчүн истифадә олуна биләр. Редуксија заманы итирилмиш вә ја алынмыш електронларын сајына көрә ујғун елементләрин оксидләшмә дәрәчәсини мүәјјән едирләр. Адәтән онларын оксидләшмә дәрәчәсини ашағыда көстәрилән вәзијјәтә әсасән мүәјјән етмәк олур.

1. Һидрокен вә металлар оксидләшмә-редуксија реаксијаларында демәк олар ки, һәмишә електронларыны итирир. Һидрокенин оксидләшмә дәрәчәси, адәтән, ваһидә вә онун иону бир мүсбәт јүкә маликдир.
2. Оксикен, адәтән ики електрон гәбул едир; даһа доғрусу, онун редуксијаолунма дәрәчәси икијә бәрабәрдир (бу ганундан кәнара чыхмаға надир һалларда тәсадүф едилир).
3. Елементин әмәлә кәтирдији иондан асылы олараг, галан елементләрин һамысы мүсбәт вә ја мәнфи јүкләнмиш олур.
4. Молекулу тәшкил едән елементар һиссәчикләрин јүкләринин чәми сыфра бәрабәрдир, даһа доғрусу, молекул електронејтралдыр. Һәмчинин елементләрин атомларынын сајы да сыфра бәрабәрдир.

Мисал үчүн HNO_3 молекулунда олан азотун оксидләшмә дәрәчәсини тапаг. Бир атом һидрокенин оксидләшмә дәрәчәси ваһидә бәрабәрдир, даһа доғрусу, бир електрон итирмишдир; һәр бир оксикен атомунун редуксијаолунма дәрәчәси икијә бәрабәрдир. Демәли, үч оксикен атому алты електрон аларса вә бир азот атому беш електрон верәрсә молекул електронејтралдыр.

5. Мүрәккәб ионда мүхтәлиф формалы атомларын итирмиш вә алмыш олдуглары електронларын мигдары арасындакы фәрг онун валентлијини вә јүкләрин сајыны тә'јин едир.

Оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын тәнлијини дүзәлдәркән там електрон-ион схемләриндән истифадә етмәк лазымдыр. Бу схемләр реаксијада иштирак едән елементләрин атомларынын оксидләшмә дәрәчәсини дәјишмәсини, реаксијада иштирак едән ион вә ја молекулун тәркибинин дәјишмәсини дә көстәрир. Јухарыда көстәрилмишдир ки, һәр һансы бир оксидләшмә-редуксија просеси, әкәр бу просес галваник елементдә кедирсә, електрик чәрәјаны мәнбәји вәзифәсини көрә биләр. Бунун үчүн редуксијаедичи вә оксидләшдиричи бир ајры габларда олмалы вә електронларыны дәјишә билмәлидир. Бир габда редуксија-

едичинин оксидләшмә реаксијасы, о бирисиндә исә оксидләшдиричинин (електрод васитәси илә редуксијаедичинин вердији електронлары алмыш олан) редуксија олунма реаксијасы кедир. Әкәр һәр ики габда кедән реаксијаларын тәнлијини ајры-ајрылыгда јазмыш олсаг, верилмиш вә алынмыш електронларын сајыны бәрабәрләшдирсәк, тәнлијин ајры-ајры үзвләрини чәмләсәк, онда галваник елементдә кедән оксидләшмә-редуксија просесинин үмуми тәнлијини алмыш оларыг.

1. Дәмирин (II) нитрат туршусу, даһа доғрусу, нитрат иону илә оксидләшмә реаксијасы үчүн електрон-ион тәнлијини чыхараг. Fe^{2+} иону Fe^{3+} ионуна кими оксидләшәрәк, бир електрон верир:

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \qquad (4)$$

NO_3^- иону оксидләшдиричи олдуғундан, нисбәтән турш мүһитдә NO-ја кими редуксија олунур, даһа доғрусу, үч електрон гәбул едир:

$$NO^-_3 + 3e \rightarrow NO \qquad (5)$$

Лакин бу тәнлик дүзкүн тәртиб едилмәдијиндән онун сол тәрәфиндә сағ тәрәфинә нисбәтән ики оксикен атому чохдур. Бу оксикен атомларыны бирләшдирмәк үчүн дөрд һидрокен иону лазым кәлир:

$$NO^-_3 + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$$

Редуксијаедичи тәрәфиндән верилмиш вә оксидләшдиричи тәрәфиндән гәбул едилмиш електронларын сајыны бәрабәрләшдирмәк үчүн (4) тәнлијини (3)-ә вурмаг лазымдыр. Бу тәнликләрин ајры-ајры үзвләрини чәмләјәк:

$$3Fe^{2+} - 3e \rightarrow 3Fe^{3+}$$

$$NO^-_3 + 4H^+ + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$$

$$3Fe^{2+} + NO^-_3 + 4H^- \rightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

Тәнлијин сол вә сағ тәрәфиндәки оксикен атомларынын сајындан көрүнүр ки, о, дүзкүн тәртиб едилмишдир. Бундан әлавә, о билаваситә ион тәнлији шәклиндә алынмышдыр. Бу, електрон-ион методунун үстүнлүјүнү көстәрир; белә ки, ион тәнлији мәһлулда кедән просесләри даһа дүзкүн әкс етдирир.

Бу метод ади үсулла елементләрин оксидләшмә дәрәчәсини һесаблајаркән дүзкүн нәтичә алынмадыгда даһа әлверишлидир. Белә һаллара реаксијаларда һидрокен пероксид вә ја башга пероксид бирләшмәләри иштирак етдикдә тәсадүф едирик; мәсәлән, аммониум персулфат

$(NH_4)_2S_2O_8$, еләчә дә бир-бири илә карбон атому илә бирләшән үзви маддәләрин реаксиіаларында (мәсәлән, оксалат туршусунда $H_2C_2O_4$).

2. Турш мүһитдә оксалат-ионларынын $C_2O^{-2}_4$ перманганат MnO^-_4 иону илә оксидләшмә реаксијасыны нәзәрдән кечирәк. Оксалат туршусунун гурулуш формулу:

$$\begin{array}{c} O = C - OH \\ | \\ O = C - OH \end{array}$$

Бу бирләшмәдә карбонун оксидләшмә дәрәчәси дөрддүр. Оксалат туршусу MnO^-_4 илә CO_2 кими оксидләшдијиндән карбонун оксидләшмә дәрәчәси әввәлчә олдуғу кими галыр. Електронларын верилмәси карбон атомлары арасындакы ковалент әлагәнин гырылмасы һесабына $C_2O_4^{2-}$ иону верир:

$$C_2O_4^{2-} - 2e \rightarrow 2CO_2\uparrow \qquad (6)$$

Турш мүһитдә MnO^-_4 иону Mn^{2+} кими редуксија олунур, даһа доғрусу 5 електрон алыр. Перманганат ионунун тәркибиндә олан оксикени бирләшдирмәк үчүн (4) тәнлији (3)-ә вураг:

$$MnO^-_4 + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (7)$$

$C_2O^{2-}_4$ иону тәрәфиндән верилмиш вә MnO^-_4 иону тәрәфиндән гәбул едилмиш електронларын сајыны бәрабәрләшдирмәк үчүн (6) тәнлијини 5-ә, (7)-ни исә 2-јә вурдугдан сонра онларын ајры-ајры үзвләрини топламаг лазымдыр:

$$5C_2O^{2-}_4 - 10e \rightarrow 10\,CO_2$$

$$2MnO^-_4 + 16\,H + 10e \rightarrow 2Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

$$\overline{5C_2O^{2-}_4 + 2MnO^-_4 + 16H^+ \rightarrow 10\,CO_2\uparrow + 8\,H_2O}$$

Алынмыш ион тәнлијинин дүзкүн олдуғуну билмәк үчүн онун сол вә сағ һиссәсиндә олан оксикен атомларынын сајыны һесаблајаг: 20+8=20 +8. Тәнлик дүзкүн тәртиб едилмишдир.

3. Персулфат $C_2O^{2-}_8$ иону илә Cr^{3+} -нун $Cr_2O^{2-}_7$ кими оксидләшмә реаксијасынын тәнлијини чыхардаг;

Оксидләшдиричинин тәркибиндә оксикен олдугда (мәсәлән, NO^-_3 вә MnO^-_4), бу оксикени бирләшдирмәк үчүн һидрокен иону лазым кәлир. Буна көрә дә бир гајда олараг, белә оксидләшдиричиләрин иштиракы илә реаксија турш мүһитдә кедир.

Cr^{3+} ионунун оксидләшмәси (әкс һал) нәтичәсиндә тәркибиндә оксикен олан $Cr_2O_7^{2-}$ ионунун әмәлә кәлмәси просеси кедир. Бу оксикен су молекулундан алына биләр. Буна көрә дә тәркибиндә оксикен олан һәмин ионун әмәлә кәлмәси үчүн лазым олан оксикен атомларына ујғун, тәнлијин сол тәрәфиндә су молекуллары јазмагла оксидләшмә просесини јазмаг олар:

$$2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e \rightarrow Cr_2O^{2-}_7 + 14H^+$$

Оксидләшдиричи персулфат туршусунун анионудур. Ондакы күкүрд атомунун оксидләшмә дәрәчәси алтыдыр.

Персулфат туршусунун редуксија мәһсулу SO^{2-}_4 -ионудур, бурада да күкүрд атому алты оксидләшмә дәрәчәсинә маликдир. Буна көрә дә редуксијаедичијә тә'сир көстәрән електронлар, пероксид групунда олан оксикен атомлары арасындакы координасија әлагәсинин гырылмасы һесабына алыныр:

$$S_2O_3^{2-} + 2e \rightarrow SO^{2-}_4$$

Беләликлә, һәр бир Cr^{3+} иону 3 електрон верир, һәр бир $S_2O^{2-}_8$ иону исә 2 електрон алыр. Бурадан:

$$2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e \rightarrow Cr_2O^{2-}_7 + 14H^+$$
$$3S_2O_8^{2-} + 6e \rightarrow 6SO^{2-}_4$$

$$2Cr^{3+} + 3S_2O^{2-}_8 - 7H_2O \rightarrow Cr_2O^{2-}_7 + 6SO^{2-}_4 + 14H^+$$

4. Гәләви мүһитдә H_2O_2 тә'сириндән CrO_2^- -нун CrO^{2-}_4 - на кими оксидләшмә реаксијасынын тәнлијини тәртиб едәк. Редуксијаедичи, даһа доғрусу, CrO^-_2 үчүн аларыг:

$$CrO^-_2 + 4OH^- - 3e \rightarrow CrO^{2-}_4 + 2H_2O$$

Оксидләшдиричи һидрокен пероксиддир H-O-O-H. Онун редуксија олунмасы нәтичәсиндә пероксид әлагәсинин парчаланмасы кедир. Бу заман H_2O_2 молекулу 2 електрон гәбул едир:

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$$

Редуксијаедичи тәрәфиндән верилмиш вә оксидләшдиричи тәрәфиндән гәбул едилмиш електронларын сајыны бәрабәрләшдирмәк үчүн биринчи тәнлији 2-јә, икинчи тәнлији исә 3-ә вуруруг:

$$2CrO^-_2 + 8OH^- - 6e \rightarrow 2CrO^{2-}_4 + 4H_2O$$

$$3H_2O_2 + 6e \rightarrow 6OH^-$$

$$2CrO^-_2 + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO^{2-}_4 + 4H_2O$$

5. Јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз мисалда оксидләшдиричи вәзифәсини H_2O_2 көрдүјү үчүн гәләви мүһитдә характердир.

Лакин бир нечә даһа гүввәтли оксидләшдиричиләрлә $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $MnO(OH)_3$ һидрокен пероксид турш мүһитдә өзүнү редуксијаедичи кими апарараг, оксикенә кими оксидләшир:

$$H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2\uparrow + 2H^+$$

Мисал олараг MnO^-_4-ын Mn^{2+} кими турш мүһитдә H_2O_2 тә'сириндән редуксијаолунма реаксијасыны чыхардаг:

$$5H_2O_2 - 10e \rightarrow 5O_2\uparrow + 10H^+$$

$$2MnO^-_4 + 16H^+ + 10e \rightarrow 2Mn^{2+} 8H_2O$$

$$2MnO^-_4 + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

7. Турш мүһитдә I^- ионларынын $Cr_2O^{2-}_7$ ионлары илә оксидләшәси:

$$6I^- - 6e \rightarrow 3I_2$$

$$Cr_2O^{2-}_7 + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6I^- + Cr_2O^{2-}_7 + 14H^+ \rightarrow 3J_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

8. FeS-ин дурулашдырылмын HNO_3 мәһлулунда һәлл олмасы:

$$FeS\downarrow - 3e \rightarrow Fe^{3+} + S\downarrow$$

$$NO^-_3 + 4H^+ + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$$

$$FeS\downarrow + NO^-_3 + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + S\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$$

9. Na BiO_3 тә'сириндән Mn^{2+}- нун MnO^-_4 кими оскидләшмәси:

$$2Mn^{2+} + 8H_2O - 10e \rightarrow 2MnO^-_4 + 16H^+$$

$$5NaBiO_3\downarrow + 3OH^+ + 10e \rightarrow 5Na^+ + 5Bi^{3+} + 15H_2O$$

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3\downarrow + 14H^+ \rightarrow 2MeO^-_4 + 5Na^+ + 5Bi^{3+} + 7H_2O$$

10. $S_2O_8^{2-}$ тә'сириндән Mn^{2+}-нун MnO^-_4 кими оксидләшмәси:

$$2Mn^{2+} + 8H_2O - 10\,e \rightarrow 2MnO^-_4 + 16H^+$$
$$5S_2O^{2-}_8 + 10e \rightarrow 10SO^{2-}_4$$

$$2Mn^{2+} + 5S_2O^{2-}_8 + 8H_2O \rightarrow 2MnO^-_4 + 10SO^{2-}_4 + 16H^+$$

12. Mn^{IV}-Mn^{VI} кими сода вә калиум хлорат васитәси илә оксидләшмәси. Әридилмә бәрк маддәләрлә (реаксија бәрк фазада кедир) кетдијиндән реаксијаларын ион тәнлијини јазмаг олар. Редуксија-едичидән оксидләшдиричијә кечән електронларын сајыны һесабламаг үчүн схем тәртиб едәк:

$$2KClO_3 + 6Na_2CO_3 + 12e \rightarrow 2KCl + 3O_2 + 6CO_2\uparrow + 6Na_2O$$
$$6MnO(OH)_2 + 3O_2 + 6Na_2O - 12\,e \rightarrow 6\,Na_2MnO_4 + 6H_2O$$

$$6MnO(OH)_2 + 3KClO_3 + 6Na_2O_3 \rightarrow 6Na_2MnO_4 + 2KCl + 6H_2O + 6CO_2\uparrow$$

Әмсалларын һамысыны 2 дәфә азалдаг:

$$2MnO(OH)_2 + KClO_3 + 3Na_2O_3 \rightarrow 3Na_2MnO_4 + KCl + 3H_2O\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

13. Гаты нитрат туршусу тә'сири илә As_2S_3-ин оксидләшмәси. Бу оксидләшмә-редуксија реаксијасынын даһа мүрәккәб һалыдыр, чүнки As_2S_3 молекулунда һәр ики елемент оксидләшмәјә мә'руз галыр. Бурада арсенин оксидләшмә дәрәчәси 3-дүр, һәмчинин арсенат туршусуна кечәрәк, онун оксидләшмә дәрәчәси 5 олур. Беләликлә, ики арсен атому дөрд електрон итирир.

As_2S_3 -дә күкүрдүн редуксија олунма дәрәчәси 2-дир. Реаксијанын нәтичәсиндә сулфат туршусунда күкүрдүн оксидләшмә дәрәчәси 6-дыр. Беләликлә, һәр бир күкүрд атому 8 електрон, үч атом күкүрд исә 24 електрон итирир. Гаты нитрат туршусу илә оксидләшмә заманы As_2S_3 молекулунун һәр бири чәми 28 електрон итирир. Бу гәдәр електронлары оксидләшдиричи, даһа доғрусу, нитрат туршусу алмалы олачагдыр. Гаты нитрат туршусу, фәргли олараг NO_2-јә кими редуксија олунур. Бунларын һамысыны нәзәрә алыб, ашағыдакы бәрабәрликләри тәртиб едирик:

$$As_2S_3\downarrow + 20H_2O - 28e \rightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28H^+$$

$$28NO^-_3 + 56H^+ + 28e \rightarrow 28NO_2\uparrow + 28H_2O$$

Бу тәнликләри чәмләсәк, аларыг:

$$As_2S_3+28HNO_3 \rightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2\uparrow + H_2O$$

Мәсәләләр вә суаллар

Көстәриш. Верилмиш мисалларда чөкдүрүлән ионларын гатылыглары 10-6 г-ион/л кими ашағы дүшдүкдә, чөкдүрмә практики олараг там һесаб едилир. Һәмин чәтин һәлл олан бирләшмәнин чөкдүрүлмәсинин башланғычында онун нисбәтән һәлл олан формасы әмәлә кәлир. Буна көрә дә hh гијмәтини нисбәтән һәлл олан форма үчүн көтүрмәк лазымдыр. Чәтин һәлл олан бирләшмә "гочалдыгдан" сонра өзүнүн даһа зәиф һәлл олан модификасијасына кечир. Она көрә дә мисалын һәллиндә чөкүнтүнүн һәлл олмасында һәмин бирләшмәнин hh-нын даһа зәиф формасына ујғун кәлән гијмәтини көтүрмәк лазым кәлир.

Чәтин һәлл олан бирләшмәләрин мүхтәлиф формалары үчүн hh-нин гијмәти чәдвәл 12-дә верилмишдир.

Һәмчинин нәзәрә алмаг лазым кәлир ки, отаг температурунда дојмуш сулу мәһлулларында һидрокен сулфидин гатылығыны онун һәлл олмасына, даһа доғрусу, 10-1 М-а бәрабәр һесаб етмәк олар.

1.Әкәр HCl илә 0,5 н гатылыға кими туршулашдырылмыш 0,001 М $CdCl_2$ мәһлулундан H_2S кечирсәк, CdS чөкүнтүсү әмәлә кәлә биләрми?

Чаваб: чөкүнтү әмәлә кәләр.

2. Мәһлулун pH-нын һансы гијмәтиндә һидрокен сулфид илә дәмир (II) сулфидин там чөкмәсини әлдә етмәк олар?

Чаваб: pH≥4,81 олдугда.

3. pH-ын һансы гијмәтиндә Fe^{2+} иону -0,1 М-а ујғун дуз мәһлулларында һидрокен сулфидин тә'сириндән чөкмәз?

Чаваб: pH≤2,3 олдугда.

4. 0,01 М синк дузу мәһлулунда pH-ын һансы гијмәтиндә һидрокен-сулфид илә ZnS чөкмәсинин гаршысы алынар?

Чаваб: pH≤ 1,46 олдугда.

5. 0,1 М $ZnCl_2$ мәһлулуна (формиат буфер гарышығы иштиракы илә мәһлулун pH 2,0 сабит сахламагла) H_2S бурахыларса, нечә фаиз синк чөкмүш олар?

Чаваб: 99,98%

6. Тәркибиндә гатылығы 0,5 н HCl олан 0,1 M $CuCl_2$ мәһлулу отаг температурунда һидрокен-сулфид илә дојдурулур. Реаксијада H^+ әмәлә кәлдијини нәзәрә алараг, чөкмәмиш Cu^{2+} ионларынын гатылығыны һесабламалы.

Көстәриш. $Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2H^+$ реаксијанын тәнлијинә әсасән 0,1 г-ион Cu^{2+} чөкдүрүлмәси, 0,2 г-ион H^+ әмәлә кәлмәси илә мүшаһидә олунур. Демәли, чөкдүрмәнин ахырында H^+ гатылығы 0,5+0,2=0,7 г-ион/л-ә бәрабәр олачагдыр. $[H^+]$-ын бу гијмәтинә әсасән, сонрадан таразлыг һалында $[S^{2-}]$ гијмәти һесабланыр вә буна ујғун кәлән Cu^{2+} гатылығы мүәјјән едилир.

Чаваб: $[Cu^{2+}]=2,6\cdot10^{-15}$ г-ион/л.

7. Аммониум-сулфид васитәси илә чөкдүрмә гуртардыгдан сонра (әкәр онун гатылығы 0,01M-ә бәрабәр оларса вә мәһлулун pH-ы 9,25-ә бәрабәр сахланыларса) мәһлулда Fe^{2+} гатылығы нә чүр олачагдыр? Һесабламаны: а) $(NH_4)_2S$-ин икинчи һидролиз пилләсини нәзәрә алмадан, б) ону нәзәрә алараг апармалы. Алынмыш нәтичәләри мүгајисә етмәли.

Көстәриш. Икинчи һидролиз пилләсинә әсасән һесабламаны ашағыдакы кими апармаг лазымдыр. Һәр шејдән әввәл, pH-ын гијмәтинә әсасән $[H^+]$ гијмәти тапылыр. Ашағыдакы

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 1,3\cdot10^{-13} \quad \text{вә} \quad \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1K_2 = 1,2\cdot10^{-20}$$

тәнликләрдә јеринә јазыб, $[HS^-]$ вә $[H_2S]$ кәмијјәтләринин $[S^{2-}]$ кәмијјәти илә ифадә едирләр.

Маддәнин сахланма ганунуна әсасән $[S^{2-}]+[HS^-]+[H_2S]=10^{-2}$ олдуғундан, бу тәнликдә $[HS^-]$ вә $[H_2S]$ ифадәләринин тапылмыш гијмәтини јазсаг, S^{2-} гијмәтини асан һесабламаг олар. Сонра исә ади үсулла Fe^{2+} -нин ахтарылан гатылығыны һесаблајырлар.

Чаваб: һәр ики һалда тәхминән $2,21\cdot10^{-12}$ г-ион/л-ә јахын әдәд алыныр.

8. Һәмин мисалы аммониум-сулфид васитәси илә pH=9,25 олдугда Zn^{2+}-нун чөкдүрүлмәси үчүн һәлл етмәли.

Чаваб: $[Zn^{2+}]\approx1\cdot10^{-16}$ г-ион/л

9. Әкәр чөкдүрмә pH≈5-дә апарылса иди, онда аммониум сулфид васитәси илә (онун артығы 0,1M олдугда) Mn^{2+} вә Zn^{2+} гатылығы нечә оларды?

Чаваб: $[Mn^{2+}] \approx 20$ г-ион/л; $[Zn^{2+}]=2.10^{-11}$ г-ион/л

10. H_2S-ин (отаг температурунда) дојмуш сулу мәһлулунда S^{2-} гатылығы нечәјә бәрабәрдир? Әкәр мәһлулу pH 0,5 -ә кими туршулашдырсаг, о нечә дәфә дәјишәр?

Көстәриш. Биринчи суала чаваб вердикдә, һидрокен сулфидин K_2 үчүн олан тәнлијиндән истифадә етмәли: мадам ки, диссосиасијасынын икинчи пилләси олдугча чох аз дәрәчәдә кедир, H^+ вә HS^- гатылыгларыны практики олараг бәрабәр көтүрмәк олар.

Чаваб: $[S^{2-}]=1,3.10^{-13}$ г-ион/л; =10 млн дәфә азалар.

11. Карбон 4 оксидини (20^0С-дә) дојдурурлар; а) тәмиз су илә; в) 0,1н HCl мәһлулу илә. Һәмин температурда CO_2 илә дојмуш мәһлулун гатылығыны $3,8.10^{-2}$ М бәрабәр гәбул едиб, һәр ики һалда мәһлулда CO_3^{2-} -нун гатылығыны һесаблајын. Көстәрилән гатылыға HCl-ун иштиракы нә чүр тә"сир көстәрир?

Чаваб: а) $4,8.10^{-11}$; в)$8,2.10^{-17}$; ~600000 дәфә азалдыр.

12. Ујғун металларын 0,2 н асетат мәһлулларындан газ шәкилли CO_2 кечиртдикдә $CaCO_3$ (hh=$4,8.10^{-9}$) вә $PbCO_3$ (hh=$1,0.10^{-13}$) чөкүб вә ја чөкмәмәсини һесаблајын.

Чаваб: $CaCO_3$ чөкмәјәчәкдир, лакин $PbCO_3$ (гисмән) чөкәчәкдир.

13. Һәллолма һасилинэ әсасән: а) $H_2C_4H_4O_6$ тә"сириндән HCl иштиракы илә $KHC_4H_4O_6$ чөкмәмәсинин вә HCl иштирак етмәдән онун там чөкмәсинин сәбәбини, б) һәмин дузун там чөкмәсинә әлавә едилмиш CH_3COONa-ын тә"сиринин сәбәбини изаһ един.

14. а) нә үчүн ZnS сулфат туршусунда һәлл олур, лакин CH_3COOH-да исә һәлл олмур? б) нә үчүн синк сулфиддән фәргли олараг, манган вә дәмир (II) сулфидләри һәр ики туршуда һәлл олур? в) нә үчүн бисмут сулфид нәинки сиркә туршусунда, һәтта дурулашдырылмыш сулфат вә ја хлорид туршуларында да һәлл олмур? г) нә үчүн Bi_2S_3 јухарыдакы туршуларда һәлл олмадығы һалда, гыздырдыгда HNO_3 -да һәлл олур? д) нә үчүн HgS һәмчинин нитрат туршусунда дә һәлл олмур?

15. а) нә үчүн алүминиум вә дәмир (III) фосфатлары CH_3COOH-да һәлл олмадығы һалда, суда аз һәлл олан әксәр фосфатлар, онда һәлл олурлар? в) нә үчүн дәмир (II) һидроксид һәм туршуларда вә һәм дә аммониум дузларында һәлл олур, лакин дәмир (III) һидроксид исә јалныз туршуларда һәлл олдуғу һалда, аммониум дузларында һәлл олмур?

16. Никел сулфидин ән зәиф һәлл олан модификасијасынын һәллолма һасили 1.10^{-26}-ја бәрабәрдир. NiS-ин көстәрилән модификасијасынын 0,1 н HCl мәһлулунда һәлл олмасыны һесаблајын.

17. Һансы һалда вә нә үчүн дуз мәһлулу а) нејтрал, б) турш, в) гәләви рексијаја малик олур?

18. Дузларын һидролиз мәһсулларыны онларын тәркибинә дахил олан катион вә анионун оксидләшмә дәрәчәсиндән асылы олараг көстәрин. О чүмләдән: $Me^{1+}An^{1-}$, $Me_2^{1+}An^{II-}$, $Me_3^{1+}An^{III-}$,$Me^{II+}An_2^{1-}$ вә $Me^{III+}An_3^{1-}$ тип дузларын һидролизини нәзәрдән кечирмәли, онларын һидролизини ујғун реаксија тәнликләри илә көстәрмәли.

19. Нә үчүн Na_2SO_3-ин һидролизини $Na_2SO_3+2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH+H_2SO_4$ чәм тәнлији илә ифадә етмәк олмаз?

20. Нә үчүн $AlCl_3$ мәһлулуна натриум карбонат илә тә"сир етдикдә $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү чөкүр? Реаксијанын тәнлији? Нә үчүн Al^{3+} ионундан фәргли олараг Mn^{2+} иону Na_2SO_3 тә"սириндән һидроксид шәклиндә дејил, карбонат шәклиндә чөкүр?

21. Һансы үсулларла һидролизи гүввәтләндирмәк олар?

22. Na_2SO_3 вә $NaHSO_3$-ин һидролиз сабитләринин гијмәтләрини һесабламалы.

Чаваб: $K_{Na_2SO_3} \approx 1,6 \cdot 10^{-7}$; $K_{NaHSO_3} = 3,7 \cdot 10^{-6}$.

23. 1 М мәһлулда Na_2SO_3 вә $NaHSO_3$-ин һидролиз дәрәчәсини (h) һесабламалы .

Чаваб: $h_{Na_2SO_3} \approx 0,13\%$; $h_{NaHSO_3} \approx 0,38\%$.

24. Fe^{3+} ионунун сәчијјәви реаксијаларындан бири аммониум роданидин NH_4SCN тә"сири илә дәмир роданидин $Fe(SCN)_3$ әмәлә кәлмәси мәһлула гырмызы рәнк верир. Әкәр аммониум роданидлә а)$(NH_4)_2FeSO_4 \cdot 12H_2O$ дузу мәһлулуна: б) дәмирин комплекс дузу $K_3[Fe(CN)_6]$ мәһлулуна тә"сир едилсә, бу рәнк әмәлә кәләрми?

25. $K_3[Fe(CN)_6]$ мәһлулу дәмир (II) дузлары илә ашағыдакы тәнлик үзрә реаксијаја кирир.

$$2K_3[Fe(CN)_6]+3FeSO_4 \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]\downarrow 3K_2SO_4$$

Реаксијанын ион тәнлијини јазмалы.

26. а) комплекс ионларын валентлији: б) $K_2[PbCl]$, $H[AuCl]$, $[Co(NH_3)_6]SO_4$ бирләшмәләриндә комплексәмәләкәтиричиләрин координасија әдәдләри вә јүкләри нәјә бәрабәрдир?

27.а) Комплексләрин валентлијини б) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $K_3[Co(NO_2)_6]$ бирләшмәләр сырасында харичи координасија сферасында ионларын сајынын дәјишилмәсини изләјин. Көстәрилән бирләшмәләр сырасында ејни молјар гатылыға малик мәһсулларын електирк кечирмәси нә чүр дәјишмәлидир.

28. $PtCl_2Br_2 \cdot 4NH_3$ ејни емпирик гурулуша малик ики бирләшмә, $AgNO_3$ мәһлулу тә"сириндән мүхтәлиф чүр реаксија верирләр. Бунлардан бири $AgNO_3$ тә"сириндән AgCl чөкүнтүсү верир, о бири исә AgBr

чөкүнтүсүнү. Көстәрилән фәргләнмәни изаһ етмәли вә бу бирләшмәләрин һәр бири үчүн координасија формулуну јазмалы.

29. Емпирик формулу $CoBrSO_4 \cdot 5NH_3$-ә ујғун кәлән ики изомер арасындакы фәрг һансы реакентин тә"сири илә мүәјјән едилә биләр?

30. Комплекс дузларын 0,1 М мәһлулларында сонрадан кәлән $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; $Na[AgS_2O_3]$, $K[Ag(CN)_2]Ag^+$ ионунун (г-ион/л) гатылығыны һесабламалы.

Чаваб: $1.1.10^{-3}$: $1,2.10^{-5}$: $7,05.10^{-8}$ г-ион/л

31. 0,2 М $K[Ag(CN)_2]$ мәһлулу бәрабәр һәчмдә 0,2 М KI мәһлулу илә гарышдырылырса, AgI чөкүнтүсү әмәлә кәлә биләрми? Алынмыш нәтичә тәчрүбәнин әдәдләри илә дүз кәлирми? (бах: чәдвәл 15).

32. Әкәр кадмиумун аммонјакат комплекс $[Cd(NH_3)_4]SO_4$ мәһлулуну KCN илә ишләсәк, о, кадмиум сианид комплексинә чевриләр. Реаксијанын тәнлијини молекулјар вә ион формаларында јазмалы вә бу реаксијаларын кетмәсинин сәбәбини изаһ етмәли.

33. Cd^{2+}-иону гәләвиләрин тә"сириндән ағ $Cd(OH)_2$ чөкүнтүсүнү, H_2S-ин тә"сириндән исә-сары CdS чөкүнтүсү әмәлә кәтирир. Әкәр кадмиум дузу мәһлулуна әввәлчә KCN-ин артығы әлавә едиб, сонра исә көстәрилән реакентләр илә тә"сир етсәк, онда чөкүнтү гәләвинин дејил, јалныз H_2S-ин тә"сириндән әмәлә кәлир. Буну изаһ етмәли.

34. Нә үчүн $K[Ag(CN)_2]$ мәһлулунда Ag^+ гатылығынын чох аз олмасына бахмајараг, H_2S-ин тә'сириндән чохлу мигдар Ag_2S чөкүнтүсү әмәлә кәлир?

35. Ашағыда верилмиш реаксијаларын ион тәнликләрини дүзәлдин вә һансы ион вә ја атомларын оксидләшиб вә һансынын редуксија олундуғуну көстәрир:

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$$

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 \rightarrow 2Ag^+\downarrow + Fe_2(SO_4)_3$$

$$2KI + Br_2 \rightarrow 2KBr + I_2$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$$

Көстәрилән маддәләрин молекулунун тәркибинә дахил олан елементләрин атомларынын јүкү һансы дәјишиклијә мә"руз галыр?

III ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ

§ 54. III групун үмуми характеристикасы

III аналитик груп катионларына Al, Cr, Ti, Fe, Mn, Zn, Co, Ni металларынын ионлары вә бәзи аз јајылмыш елементләрин башга катионлары дахилдир.

Бу груп I вә II груп катионларындан ујғун сулфидләринин суда һәлл олмамасы илә фәргләнир, лакин дурулашмыш туршуларда асан һәлл олдугларындан, IV вә V груплардан фәргләнир.

III груп катионларынын сулфидләри туршуларда һәлл олдуғундан ујғун дузларын туршулашдырылмыш мәһлуллары һидрокен сулфид васитәси илә чөкә билмир. Туршулашдырылмыш мәһлулда һәмчинин һидрокен сулфид ја III груп катионларынын сулфид бирләшмәләрини чөкдүрмүр, ја да там олмур (ZnS). H_2S тә"сириндән III аналитик груп катионларынын ајрылмасы pH≥8,7-дә аммониум буфер гарышығы (pH 8-9) иштиракы илә груп реакенти олан $(NH_4)_2S$-ин тә"сири илә апарылыр.

Аммониум сулфид лазым олан шәраитдә III групун әксәр катионларыны сулфидләр шәклиндә чөкдүрүр: Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, NiS вә CoS.

Һидроксид бирләшмәләринә нисбәтән зәиф һәлл олан Al^{3+},Cr^{3+} вә Ti^{IV} ионлары, $(NH_4)_2S$-ин тә"сириндән һидроксидләр шәклиндә чөкүр. Al^{3+}, Cr^{3+} вә Ti^{IV}-дан башга, бу дәрсликдә бахылмајан III групун чохлу башга катионлары (мәсәлән, Be^{2+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Zr^{IV} вә с.) һәмчинин һидроксид бирләшмәләри шәклиндә чөкүр.

Сулфидләр шәклиндә чөкән III аналитик груп катионлары елементләрин дөври системиндә дөрдүнчү бөјүк дөврүн орта һиссәсиндә јерләширләр, даһа дөғрусу, бу катионлар үчүнчү електрон тәбәгәсиндә 8-дән 18-ә кими електронлар олан тамамланмамыш елементләрә ујғун кәлир. Буна көрә дә бу катионларын бир гајда оларағ, харичи електрон тәбәгәси тамамланмамышдыр. Тамамланмыш 18 електрон тәбәгәсинә малик олан Zn^{2+} мүстәсналыг хассә е"тибарилә (һидрокен сулфид васитәси илә чөкмәк габилијјәтинә көрә) III вә IV аналитик груп катионлары арасында кечид тәшкил едир.

Груп реакенти тә"сириндән һидроксидләр шәклиндә чөкән III аналитик груп катионлары, Cr^{3+} вә Be^{2+} мүстәсна олмагла, дөври системин III-IV групларында кичик вә ја бөјүк дөврләрин биринчи јарысында јерләшир. Онлар биринчи ики груп катионлары кими тамамланмыш 8 електронлу харичи тәбәгәјә (Cr^{3+} мүстәсна олмагла) маликдир.

III аналитик груп катионларыны әмәлә кәтирән елементләрин дөври системдә јерләшмәси анализ үчүн чох бөјүк әһәмијјәти олан вә бу групу

I вә II аналитик груплардан фәргләндирән бир сыра хүсусијјәтләрлә әлагәдардыр. Бунларын бир нечәси үзәриндә дајанаг.

Ионларын јүкү III аналитик групу тәшкил едән елементләр, дөври системин ән мүхтәлиф групларына (II,III,IV,VI,VII вә VIII) дахилдирләр. Бунлардан сабит јүкә јалныз онун ашағы группары (II вә III) дахил олан елементләр, хүсусән синк тамамланмыш 18 електрондан ибарәт тәбәгәјә вә алүминиум тамамланмыш 8 електрондан ибарәт тәбәгәјә маликдир. Онлар Zn^{2+} вә Al^{3+} катионларыны әмәлә кәтирир.Тамамланмамыш 18 електронлу харичи тәбәгәјә малик дөври системин јухары групунун елементләри титан (IV груп), хром (VI груп), манган (VII груп), дәмир, кобалт, никел (VIII груп) бир нечә оксидләшмә дәрәчәсиндә мүхтәлиф јүклү ионлар шәклиндә ола билир.

Мә'лум олдуғу кими, мүхтәлиф јүкә малик ионлар мүхтәлиф реаксијалар верир. Лакин бу ионларын һамысы кифајәт гәдәр давамлы дејилдир. Мәсәлән, Mn^{3+} вә Cr^{2+} чох гејри-давамлыдыр вә анализин кедишиндә асанлыгла Mn^{2+} вә Cr^{2+} -на чеврилирләр. Әксинә, дәмирин һәр ики катиону Fe^{2+} вә Fe^{3+} кифајәт гәдәр давамлыдыр. Биз Al^{3+}, Cr^{3+},Ti^{IV},Fe^{3+},Mn^{2+},Zn^{2+},Co^{2+} вә Ni^{2+} катионларыны өјрәнәчәјик.

Оксидләр вә онларын һидратларынын кимјәви характери. I вә II аналитик групларa гәләви вә гәләви торпаг металларынын катионлары, даһа доғрусу, металлыг хассәләри даһа кәскин олунан елементләр дахилдир. I вә II груп катионларынын һидроксидләринин магнезиум һидроксид мүстәсна олмагла нисбәтән гүввәтли вә суда һәлл олан әсаслар кими апарырлар. Лакин дөври системдә сағa доғру јерләшән групларa кечдикчә, онлара дахил олан елементләрин металлыг хассәләри тәдричән зәифләјир, гејри-металлыг хассәси исә гүввәтләнир. Бөјүк дөврләрин икинчи јарысында -VII груп елементләриндә максимума чатыр. Туршулуг хассәси һәр шејдән артыг дөври системин VI вә VII групунда јерләшмиш оксидләшмә дәрәчәсинә малик елементләрдә гүввәтли ифадә олунур.

VI груп елементи-хром CrO, Cr_2O_3 вә CrO_3 оксидләрини әмәлә кәтирир. Бунлардан биринчи-CrO әсаси оксиддир, буна ујғун кәлән $Cr(OH)_2$ зәиф әсас олдуғундан јалныз туршуларла дуз әмәлә кәтирир. Cr_2O_3 јалныз туршуларла дејил, әсасларла да дузлар әмәлә кәтирир ($CrCl_3$, $KCrO_2$ вә с.) CrO_3- исә хромат H_2CrO_4 вә бихромат $H_2Cr_2O_7$ туршуларына ујғун кәлән туршу оксидиндән ибарәтдир (хром анһидриди). Дејиләнләрдән белә чыхыр ки, хром (III) мәһлулда ја Cr^{3+} катиону шәклиндә, ја да CrO^{2-} аниону шәклиндә ола биләр, белә ки, биринчи турш мүһитдә, икинчи исә гәләви мүһитдә үстүнлүк тәшкил едир. Хром (VI) мәһлулларда CrO_4^{2-} (гәләви мүһит) вә ја $Cr_2O_7^{2-}$ (турш мүһит) анионлары шәклиндә олур (§ 45).

IV груп елементләриндән титан, Ti_2O_3 вә TiO_2 оксидләрини әмәлә кәтирир. Бунлардан биринчиси әсаси оксид олуб, туршуларла дузлар

әмәлә кәтирир, мәсәлән, $TiCl_3$, $Ti_2(SO_4)_3$; бу дузлар бәнөвшәји рәнкә бојанмышлар. Онлар гүввәтли редуксијаедичидир. Титан оксиди TiO_2 амфотердир,буна ујғун кәлән дузлар ($Ti(SO_4)_2$, $TiCl_4$), бунларын һидратлашмыш комплекс ионлар: $[TiCl_5(H_2O)]^-$, $[TiCl_6]^{2-}$, $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ti(OH)_2HSO_4]^+$ вә с. шәклиндә олур.

Сонралар титанын сәчијјәви реаксијаларыны јаздыгда, биз ону Ti^{4+} иону шәклиндә көстәрәчәјик. Лакин јадда сахламаг лазымдыр ки, шәраитдән асылы олараг бу реаксијалар чох мүрәккәб механизмә маликдир. Һәмчинин Na_2TiO_3, K_2TiO_3 вә с. кими дузлар; титан TiO_3^{2-} анионуну әмәлә кәтирир. Бу дузлара ујғун кәлән туршу H_2TiO_3 метатитанат адланыр.

Манган оксидләриндән (VII груп) MnO,Mn_2O_3,MnO_2,MnO_3 вә Mn_2O_7 биринчи ики оксид әсаси, ахырынчы үч оксид исә туршу хассәсинә маликдир. Туршу оксидләринә ујғун кәлән $MnO(OH)_2$ (вә ја H_2MnO_3) һипоманганит H_2MnO_4 манганат вә $HMnO_4$ перманганат туршуларыдыр. Манганын әмәлә кәтирдији ионлардан бурада Mn^{2+} катиону вә MnO_4^- (перманганат иону) анион нәзәрдән кечирилир. Бахмајараг ки, MnO_4^- CrO_4^{2-} вә $Cr_2O_7^{2-}$ анионлары кими анионларын анализиндә тә"јин едилир, лакин онларын мүһүм реаксијалары Mn^{2+} вә Cr^{3+} катионларынын реаксијалары илә бирликдә бахылачаг.

Дузларын һидролизи. III груп катионларынын әмәлә кәтирдији һидроксидләринин әсаслыг хассәси зәиф ифадә олунмушдур, она көрә дә онлара ујғун кәлән дузлар чох вә ја аз мигдарда һидролизә мә"руз галмалыдыр. Мүхтәлиф дузларын мәһлулларынын pH-нын гијмәти һаггында әсасән чәдвәл 9-ун вериләнләринә көрә тәхмини тәсәввүр јаратмаг олар. Мәсәлән, 0,01 М $FeCl_3$ мәһлулунда $Fe(OH)_3$-ин чөкмәси pH 2,2-дә башланыр. Буна көрә дә бу мәһлулун pH-ы 2,2-дән аз олачагдыр.

Јүксәк гатылыгларда дәмир (III) дузлары мәһлулларынын туршулуғу даһа чох ола биләр. Белә ки, I М $FeCl_3$ вә ја $Fe_2(SO_4)_3$ мәһлулларында pH-ын гијмәти 1,5-дән јухары ола билмәз, һалбуки, белә һалда $Fe(OH)_3$ чөкмәјә башлар. Һәмчинин дәмир (III) дузларына охшар, кифајәт гәдәр гүввәтли турш реаксијаја алүминиум вә хром (III) дузлары да малик олмалыдыр, чүнки 0,01 М дузларын мәһлулларында $Al(OH)_3$ -ин чөкмәси pH 4,0-да, $Cr(OH)_3$-ин исә pH 4,25-дә башлајыр.

Даһа турш реаксијаја титан (IV) дузларынын мәһлуллары маликдир, чүнки 0,01М мәһлулда титанын сулу оксиди pH 1,4-дә чөкмәјә башлајыр. Кобалт, никел, манган вә синк дузларынын мәһлуллары јухарыда көстәрилмиш катионлардан фәргли олараг, јалныз чох зәиф турш реаксијаја маликдир. Һидроксидләрин чөкмәсинин башланғыч pH-нын һесабланмасына әсасланан бу мүлаһизәләрин һамысы онларын тәхмини

олмасына бахмајараг, надир мүстәсналар олмагла, тәчрүбәдә кифајәт гәдәр јахшы тәсдиг олунурлар.

Бә"зән мәһлуллары сахладыгда әсаси дузлар вә ја һидроксидләр чөкүнтүләринин чөкмәсинә кәтирән һидролизи өнләмәк үчүн бу вә ја башга туршулар әлавә едилир. Мәсәлән, Ti(IV), Fe^{3+} вә Fe^{2+}, еләчә дә $AlCl_3$ мәһлулларыны һәмишә туршулашдырырлар. Буна көрә дә белә мәһлулларын pH-ы, адәтән, ваһиддән кичик вә ја она бәрабәр олур.

Мүхтәлиф дузларын мәһлулларынын pH-нын гијмәтләри кәскин фәргләнмәси нәтичәсиндә анализ олунан мәһлулун pH-нын тә"јини мәһлулда бу вә ја башга ионларын олмасы (вә ја олмамасы) имканыны көстәрир.

Чох зәиф туршулардан, мәсәлән H_2S, H_2CO_3, HCN вә саирдән әмәлә кәлән дузларын һидролизи бә"зән (Al^{3+}, Cr^{3+} вә Ti^{IV} дузлары үчүн) елә сүр'әтләнир ки, сулу мәһлулда ујғун дузун мөвчуд олмасы гәти мүмкүн олмур. Буна көрә дә, һәр һансы бир реакентин тә"сириндән мәһлулда тамамилә һидролиз едән дузу әмәлә кәтирән ион варса, онда нәтичәдә ујғун һидроксид алынар.

Оксидләшмә-редуксија хассәләри. I вә II аналитик груп катионларыны өјрәнәркән биз һәмишә мүбадилә реаксијалары илә растлашмышдыг. Бу груп катионларынын тә"јининдә оксидләшмә-редуксија реаксијаларындан истифадә олунмадығындан онларын оксидләшмә дәрәчәләри сабитдир. III аналитик групда дәјишән оксидләшмә дәрәчәсинә малик, дөври системин али груп елементләри нәзәрдән кечирилир. Буна көрә дә III групун анализиндә оксидләшмә-редуксија реаксијаларындан кениш истифадә олунур. Хүсусилә онлар манган, хром вә дәмирин тә"јини вә ајрылмасы үчүн бөјүк әһәмијјәтә маликдирләр. Еһтимал ки, оксидләшдиричи ион (вә ја бирләшмә) јүксәк оксидләшмәк дәрәчәсинә малик олсун. Беләләри MnO_4^-, CrO_4^{2-} (вә ја $Cr_2O_7^{2-}$), Fe^{3+} вә с. дир. Онлар електронлары гәбул едәрәк елементин ашағы оксидләшмә дәрәчәсинә малик ионлара (вә ја бирләшмәләрә), даһа доғрусу, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+} кими редуксија олунурлар. Бу ахырынчылар редуксијаедичиләр олуб, оксидләшмәк габилијјәтинә маликдир.

Комплекс әмәлә кәтирмәк габилијјәти. Комплекс әмәлә кәтирмәк габилијјәти системинин бөјүк дөврләрин орта һиссәләриндә јерләшмиш елементләри көстәрирләр. Бурадан ајдындыр ки, комплекс әмәләкәлмә просеси III аналитик груп катионларынын анализиндә мүһүм рол ојнајыр. III груп катионларынын анализинин систематик кедишиндә Co^{2+},Ni^{2+}, вә Zn^{2+} катионларынын аммониум һидроксидин артығында $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ вә $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ аммонјакат комплексләринин әмәлә кәлмәк габилијјәтиндән истифадә едилир. Реаксијаја NH_4Cl-ин әлавә едилмәсиндә мәгсәд, манган һидроксидин һәллолма һасилинин кечмәмәси вә Mn^{2+} -нун көстәрилән комплексләр илә бирликдә мәһлулда

галмасы мүмкүндүр. Чүнки NH_4OH+NH_4Cl (бах чәдвәл 9) гарышығынын јаратмыш олдуғу pH (9)-да һәллолма һасилинин гијмәтләри јүксәк олдуғундан вә тәчрүбәнин шәраитинә әсасән, бу катионлар аммонјакат комплексләри әмәлә кәтирмәдикләриндән Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} вә Ti^{IV} һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр.

Беләликлә, аммониум-һидроксид илә амммониум дузу гарышығынын тә"сириндән үчүнчү груп катионларыны ики јарымгрупа бөлмәк олар. NH_4OH-ин әвәзинә, һәмчинин үзви әсас-пиридин C_5H_5N илә тә"сир етмәк олар, бу заман Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} вә Co^{2+} $[Me(C_5H_5N)_2]^{2+}$ тәркибли комплексләр әмәлә кәтирәрәк, мәһлулда галырлар. Пиридинин иштиракы мәһлулда pH 6,5 јаратмасы нәтичәсиндә (чәдвәл 9-дан көрүндүјү кими) Fe^{3+},Al^{3+},Cr^{3+} вә Ti^{IV} тамамилә һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр.

Дәмир, синк вә кобалт ионларынын тә"јин олунмасында сианид, роданид вә чивә роданид комплексләринин, еләчә дә бә"зи III груп катионларынын үзви реакентләр-диметилглиоксим, α -нитризо- β -нафтол вә с. илә компексләрин әмәлә кәлмәсинин бөјүк әһәмијјәти вардыр.

III груп катионларынын реаксијаларыны өјрәнәркән биз бу вә ја башга реаксијалара манечилик төрәдән ионлары пәрдәләмәк үчүн комплексәмәләкәлмәнин тәтбиги илә растлашачағыг.

§ 55. Груп реакентинин тә"сири

III груп катионларыны ја гәләви мүһитдә һидрокен сулфид вә ја да онун реакенти олан аммониум сулфид $(NH_4)_2S$ васитәси илә чөкдүрүрләр. Һәмишә олдуғу кими, зәиф туршулардан әмәлә кәлән дузлары чөкдүрмәк үчүн ән мүһүм шәртләрдән бири мәһлулун pH-нын гијмәтидир. Һесаблама көстәрир ки, III груп катионларынын һамысынын һидрокен сулфид васитәси илә кифајәт гәдәр там чөкмәси үчүн мәһлулда $pH \geq 8,7$ јаратмаг лазымдыр. III груп катионларынын дузлары мәһлулуларынын $pH<7$ олдуғундан H^+ ионларынын реаксија нәтичәсиндә топланмасына буна көрә дә бу топлантыја бахмајараг, тәчрүбәнин pH-ны (8,7-дән аз олмамаг шәртилә) сабит сахламаг үчүн, мәһлула буфер гарышығы әлавә етмәк лазымдыр. Адәтән, анализдә тәтбиг олунан гарышыглардан бу һал үчүн тамамилә јарарлысы јалныз pH 8-9 (NH_4OH вә NH_4Cl гатылыгларынын нисбәтиндән асылы олараг) олан аммониум буферидир.

$$Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2H^+$$

Илк бахышда белә көрүнә биләр ки, III груп катионларыны аммониум сулфид илә чөкдүрдүкдә буфер гарышығы әлавә етмәјин мә"насы јохдур, белә ки, биринчи пилләүзрә ~100% һидролизин нәтичәсиндә

$(NH_4)_2S$ мәһлулунун өзү pH 9,25-ә малик (чәдвәл 9) аммониум буфер гарышығыдыр.

$$2NH^+_4 + S^{2-} + H_2O \rightarrow NH^+_4 + HS^- + NH_2OH$$

Лакин һәгигәтдә исә бу белә дејилдир. Икинчи груп катионларынын чөкдүрүлмәсиндә олдуғу кими, нәинки мәһлула лазым олан pH-а малик буфер мәһлулун әлавә едилмәси, һәтта бу кәмијјәтин практики олараг сабит сахланылмасы, даһа доғрусу, буфер гарышығынын тутумунун кифајәт гәдәр олмасы үчүн дә чалышмаг лазымдыр. Һәгигәтән мәһлула јалныз $(NH_4)_2S$ әлавә етмәклә мәһдуд олмамаг имканы ашағыдакы мүлаһизәләр илә тәсдиг олунур.

1. III груп катионлары дузларынын мәһлулу һидролизин нәтичәси олараг турш реаксија вердијиндән, анализин систематик кедишиндә һидрокен сулфид илә IV вә V груп катионларыны чөкдүрәркән мәһлула HCl әлавә едилир.

Бу туршунун нејтраллашмасы үчүн чох бөјүк мигдарда $(NH_4)_2S$-ин әлавә едилмәси нәтичәсиндә һаваја зәһәрли һидрокен сулфидин ајрылмасына сәбәб олур:

$$(NH_4)_2S+2HCl \rightarrow 2NH_4Cl+H_2S\uparrow$$

2. Јухарыда јазылмыш тәнликдә $(NH_4)_2S$-ин һидролизи нәзәрә алынмадығындан онун мәһлулу NH_4OH вә NH_4HS гарышығындан ибарәтдир. Бу вәзијјәти нәзәрә алараг реаксијаны ион тәнлији шәклиндә белә јазмаг олар:

$$NH_4OH + HS^- + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow + H_2O + NH_4^+$$

Ајдындыр ки, аммониум сулфидин туршулар илә гаршылыглы тә"сири NH_4OH ишләдилмәси вә NH_4^+ топланмасы илә мүшајәт олунур. Һәмчинин III груп катионларынын чөкдүрүлмәсиндә дә белә олур:

$$Me^{2+} + NH_4OH + HS^- \rightarrow NeS\downarrow + H_2O + NH_4^+$$

Демәли, $(NH_4)_2S$ мәһлулунун ејни мигдарда NH_4OH молекулларына вә NH_4^+ ионларынын малик олмасына бахмајараг, көстәрилән реаксијанын кедиши нәтичәсиндә онларын гатылыгларынын бәрабәрлији позулур. Гатылыгларын нисбәти ваһиддән кичик олмасы мәһлулун pH-нын гијмәтини 9,25-дән ашағы ендирир:

$$pH = 14 - 4,76 + \lg \frac{[NH_2OH]}{[NH_4^+]}$$

Әкәр бу pH-ын ашағы дүшмәси көзә чарпан дәрәчәдәдирсә, даһа доғрусу, мәһлулун буфер тутуму кифајәт гәдәр дејилсә, III груп катионларынын чөкмәси там олмаја биләр.

3. Гејд етмәк лазымдыр ки, $(NH_4)_2S$ чох заман полисулфидләрин гарышығыны, $(NH_4)_2S_2$ өзүндә сахлајараг һаванын оксикени илә аммониум сулфидин оксидләшмәси нәтичәсиндә әмәлә кәлир. Полисулфидләр туршуларын тә"сириндән күкүрдү ајырыр:

$$(NH_4)_2S_2 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + H_2S\uparrow + S\downarrow$$

Сулфид чөкүнтүләринин күкүрд илә чиркләнмәси дә мәгсәдә ујғун дејилдир.

Јухарыда гејд едиләнләрин һамысы көстәрир ки, турш мәһлула билаваситә аммониум сулфид илә тә"сир етмәк, онун лазым олан pH-а малик олмасына бахмајараг, мәгсәдә ујғун дејилдир. Әввәлчә туршуну аммониум һидроксид васитәси илә нејтраллашдырмаг лазымдыр. Аммониум һидроксидин әлавә едилмәси Mg^{2+} чөкмәсинә сәбәб олдуғундан кифајәт гәдәр NH_4Cl әлавә едилир ки, мәһлулун pH-ы 9,3-дән чох олмасын. Башга сөзлә, $(NH_4)_2S$-и әлавә етмәздән әввәл мәһлула аммониум буфер гарышығыны дахил етмәк лазымдыр ки, мәһлулун буфер тутумуну о гәдәр артырсын ки, NH_4^+-ун топланмасы вә III груп катионларынын чөкдүрүлмәси кедишиндә NH_4OH иштиракы pH-ын гијмәтини көзә чарпан дәрәчәдә дәјишә билмәсин.

NH_4Cl-ин әлавә едилмәси сулфидләрин коллоид мәһлулларынын коагулјасијасына, көмәклик көстәрир. Белә шәраитдә чөкдүрмә заманы III груп катионларынын һамысы Al^{3+},Cr^{3+} вә Ti^{IV} мүстәсна олмагла, тамамилә сулфидләр шәклиндә чөкүр. Al^{3+},Cr^{3+} ионлары вә Ti^{IV} ујғун сулфидләрә нисбәтән, даһа зәиф һәлл олан һидроксидләр шәклиндә чөкүр. Буна көрә дә сулфидләрә нисбәтән һидроксидләрин һәллолма һасилләри, даһа тез әлдә едилдијиндән мәһз онлар чөкүнтүјә кечир.

Јухарыда көстәрилмишдир ки, III груп катионларынын чөкдүрүлмәси зәиф гәләви мүһитдә pH~ 9 олдугда апарылыр. Гејд етмәк лазымдыр ки, бурада гүввәтли гәләви мүһити јаратмаг олмаз. Чүнки: а) III груп катионлары илә бир јердә Mg^{2+} тамамилә чөкәр; б) реаксија нәтичәсиндә алынмыш алүминиум вә хромун (III) амфотер һидроксидләри AlO_2^- вә CrO_2^- әмәлә кәтирмәклә һәлл олараг II вә I груп катионлары илә бирликдә мәһлулда галар.

Беләликлә, III груп катионларынын онун груп реакенти $(NH_4)_2S$ илә чөкдүрүлмәсини NH_4OH вә NH_4Cl иштиракы илә pH≈9-да апарырлар. Чөкүнтүјә III груп катионларынын һамысы сулфидләр шәклиндә кечир, Al^{3+}, Cr^{3+} вә Ti^{IV} мүстәсналыг тәшкил едир ки, бунлар да һидроксидләр

шәклиндә чөкүр. II вә I груп катионлары $(NH_4)_2S$-ин артығы илә бир јердә вә аммониумун башга бирләшмәләри мәһлулда галыр.

Нәзәрә алмаг лазымдыр ки, S^{2-} һаванын оксикени илә оксидләшмәси нәтичәсиндә $(NH_4)_2S$ тез-тез өзүндә SO_4^{2-} гарышығыны сахлајыр. Дикәр тәрәфдән $(NH_4)_2S$ мәһлулу, еләчә дә туршунун нејтраллашмасы үчүн ишләдилән аммониум һидроксид CO_3^{2-} гарышығыны сахлаја биләр (һавадан CO_2 -ны удмасы нәтичәсиндә). Мә"лумдур ки, бу анионларын һәр икиси II груп катионларыны чөкдүрүр. Бундан әлавә, ахырынчыларын үчјүклү III груп катионларынын һидроксидләри илә гоша чөкмәсини нәзәрә алмаг лазымдыр. Буна көрә дә III вә II груп катионларыны ајырдыгда II груп катионларынын мүәјјән һиссәси итирилдијиндән III груп катионлары илә гисмән чөкмүш олур. Хүсусилә гәнаәтбәхш олмајан һалларда һәтта II груп катионлары тамамилә итә биләр.

Нәһајәт, III груп катионларынын сулфидли бирләшмәләринин туршулара олан мүнасибәти үзәриндә дајанаг. Бунларын һәллолма һасилләринин гијмәти кифајәт гәдәр бөјүкдүр, онлар (һәллолма һасилләринин гијмәти даһа кичик олан IV групун сулфидләриндән фәргли олараг) дурулашмыш туршуларда асан һәлл олур. Никел вә кобалтын сулфидләри мүстәсналыг тәшкил етдијиндән (сојугда) дурулашдырылмыш HCl вә H_2SO_4-да практики олараг һәлл олмур. Буна бахмајараг, Co^{2+} вә Ni^{2+} ионлары H_2S илә турш мүһитдә чөкмүр (мәсәлән, $pH \leq 2$ олдугда). Заһирән бу зидијјәтин сәбәби NiS вә CoS-ин бир нечә аллотропик шәкилдәјишмәјә малик олуб, мүхтәлиф һәллолма габилијјәти илә изаһ едилир. Чөкмә заманы илк әввәл даһа чох һәллолма габилијјәтинә малик һәллолма һасилләри ујғун олараг $3{,}2.10^{-19}$ вә $4{,}0.10^{-21}$ олан NiS вә CoS бирләшмәләр әмәлә кәлир. Һәллолма һасилләринин гијмәтләринә әсасән бу чүр сулфид формалары туршуларда јахшы һәлл олур вә турш мүһитдә H_2S тә"сириндән чөкмүр. NiS ($hh=2.10^{-26}$) вә CoS ($hh=2.10^{-25}$), HCl-да һәлл олмур (чәдвәл 12). Бә"зән бундан Ni^{2+} вә Co^{2+} ионларыны III групун галан катионларындан ајырмаг үчүн истифадә едирләр.

Груп реакентинин III групун ајры-ајры котионларына тә"сири илә таныш олаг.

I. Конус шәкилли сынаг шүшәсинә һәр бириндән 2 дамчы дәмир (II), дәмир (III), манган, синк, никел вә кобалт дузлары мәһлуллары төкүб, бунларын үзәринә 2-3 дамчы NH_4OH, NH_4Cl вә $(NH_4)_2S$ мәһлуллары әлавә едилир. Бу заман ујғун сулфидләрин чөкүнтүләри чөкүр:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$$

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Fe_2S_3\downarrow$$

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS\downarrow$$

FeS, Fe_2S_3, CoS вә NiS чөкүнтүләри гара рәнкли, MnS әт рәнкли вә ZnS ағ рәнклидир. III груп сулфидләрин һамысы, NiS вә CoS мүстәсна олмагла, дурулашдырылмыш HCl вә H_2SO_4-дә H_2S газы чыхмагла һәлл олур:

$$FeS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S\uparrow$$

$$MnS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2S\uparrow$$

Fe_2S_3 һәлл олан заман Fe^{3+} иону ајрылан һидрокен сулфидин һесабына Fe^{2+} кими редуксија олунараг, күкүрдүн ағ булантысыны әмәлә кәтирир:

$$Fe_2S_3\downarrow + 6H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2S\uparrow$$

$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + S\downarrow$$

Һәр ики тәнлији чәмләсәк, реаксијанын үмуми тәнлијини алмыш оларыг:

$$Fe_2S_3\downarrow + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H_2S\uparrow$$

NiS вә CoS-ин (јухары бах) һәлл олмасыны әлдә етмәк үчүн јалныз туршуларла дејил, һәмчинин оксидләшдиричи илә дә тә"сир етмәк лазымдыр; мәсәлән, һидрокен пероксид. Реаксија гыздырмагла кедир:

$$NiS\downarrow + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O + S\downarrow$$

$$CoS\downarrow + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Co^{2+} + 2H_2O + S\downarrow$$

Гыздырмагла 6 н. нитрат туршусу да ејни тә"сир көстәрир. KNO_2 вә ја $NaNO_2$-ын бир нечә кристалларынын әлавә едилмәси оксидләшмә реаксијасыны каталитик сүр"этләндирир:

$$3CoS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Co^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

CoS вә NiS бирләшмәләрини һәмчинин чар арағында (I һәчм гаты нитрат туршусунун HNO_3, 3 һәчм гаты HCl илә гарышығы) гыздырмагла һәлл етмәк олар. Һәмчинин нитрат туршусунун вә чар арағынын тә"сириндән III групун галан сулфидләрин (вә һидроксидләрин) һамысы һәлл олур.

2. $(NH_4)_2S$ мәһлулу илә алүминиум, хром вә титан мәһлулларына тә"сир етдикдә Al_2S_3, Cr_2S_3 вә TiS_2 әвәзинә $Al(OH)_3$ (ағ рәнкли), $Cr(OH)_3$ вә $Ti(OH)_4$ (ағ рәнкли) һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр. Cr^{3+} үчүн реаксијаны белә јазмаг олар:

$$Cr^{3+}+3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$

Реаксија заманы әмәлә кәлмиш HS^- ионларынын бир һиссәси сонрадан һидролиз нәтичәсиндә H_2S-ә чеврилир, ејни заманда гисмән ашағыдакы реаксија да кедир:

$$Cr^{3+}+3HS^- + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Ејни кәнлији Al^{3+} вә Ti^{IV} үчүн тәртиб етмәк олар.

$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ вә $Ti(OH)_4$ чөкүнтүләри, III груп катионларынын сулфидләринә охшар, дурулашдырылмыш туршуларда һәлл олур.

§ 56. Al^{3+} ионларынын реаксијалары

Al^{3+} сулу мәһлулда рәнксиздир.

1. **Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH** еһтијатла әлавә едилдикдә (дамчы-дамчы) Al^{3+} -ну $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү шәклиндә чөкдүрүр.

Сынаг шүшәсинә 5-6 дамчы алүминиум дузу мәһлулу јерләшдирилир вә үзәринә 1 дамчы 2 н. NaOH мәһлулу әлавә едилир. Мајенин бир һиссәсини буланыг чөкүнтү илә бирликдә башга сынаг шүшәсинә кечирилир вә үзәринә һәр һансы бир туршудан бир нечә дамчы әлавә едиб, чөкүнтүнүн һәлл олмасыны мүшаһидә едирләр:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O \qquad (1)$$

Мајенин галан һиссәсинин үзәринә бир нечә дамчы NaOH вә ја KOH мәһлулу әлавә едиб гарышдырырлар. Бу заман чөкүнтү алүминатын алынмасы илә һәлл олур:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O \qquad (2)$$

Беләликлә, $Al(OH)_3$ өзүнү типик амфотер һидроксид кими апарыр. (1) реаксијада онун әсаси, (2)-дә исә туршу хассәләри ајдынлашыр. $Al(OH)_3$-ин там чөкмәси pH5-дә әлдә едилир (§44), сонрадан гәләвинин әлавә едилмәси (pH>10) AlO_2^- әмәлә кәлмәси илә $Al(OH)_3$-ин һәлл олмасына сәбәб олур. Бурадан ајдындыр ки, алүминат мәһлулларындан $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү вә сонра Al^{3+} катионларыны алмаг үчүн һәр һансы бир туршу васитәси илә мәһлулун pH-ын гијмәтини ашағы салмаг лазымдыр. Буна инанмаг үчүн, јухарыда көстәрилән тәчрүбә үзрә алынмыш алүминат мәһлулуна дамчы-дамчы дурулашдырылмыш HCl мәһлулу әлавә едилир. Әввәлчә $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү чөкәчәкдир. Туршунун сонрадан

әлавә едилмәси (даһа доғрусу, рН-ы азалтдыгда) чөкүнтү јенидән һәлл олачагдыр:

$$AlO_2^- + H^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

Бунлары топласаг AlO_2^- анионларынын Al^{3+} катионларына чеврилмәси заманы реаксијанын үмуми тәнлијини алмыш оларыг:

$$AlO_2^- + 4H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 2H_2O$$

Реаксијаны $Al(OH)_3$ -ин әмәлә кәлмәси мәрһәләсиндә сахланмасы үчүн, елә реакент илә тә"сир етмәк лазымдыр ки, о мәһлулун рН-нын гијмәтини 5 ваһиддән ашағы салмасын. Әлверишли реакент NH_4Cl-дир. Һәгигәтдә дә, NH_4^+ иону OH^- ионлары илә бирләшәрәк, мәһлулун рН-нын гијмәтини ашағы салыр. Лакин әмәлә кәлмиш NH_4Cl-ин артығы рН 9 олан аммониум буфер гарышығыны (һәр ики компонентләрин гатылыглары бәрабәр олдугда) јарадыр. Демәли, чөкүнтү һәлл олмајачаг вә реаксија $Al(OH)_3$ әмәлә кәлмәси мәрһәләсиндә дајаначагдыр:

$$Al(OH)_3 + 2H_2O + NH^+_4 \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_4OH$$

Бу реаксијадан анализин систематик кедишиндә Al^{3+} -ун тә'јининдә тез-тез истифадә олунур. Ону апармаг үчүн бир нечә дамчы алүминат мәһлулу үзәринә дојмуш NH_4Cl мәһлулу (вә ја бир гәдәр гуру дуз) әлавә едилир вә бир нечә дәгигә гыздырылыр. $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү бә"зән сујун үзәринә ағ һәлмәшик памбыг шәклиндә ајрылыр.

Реаксијанын кифајәт гәдәр е"тибарлы олмасы үчүн, мәһлулу узун мүддәт гыздырмагла (гајнатмагла), аммонјак тамамилә чыхана кими апарырлар. Әкәр мәһлулда ола билән гәләвинин NH_4Cl илә гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлән аммонјакын артығы бөјүк олуб, мәһлулун рН-ы > 10-дан чох оларса, онда $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү чөкмүр. Буна көрә дә NH_4OH тә"сириндән алүминиум һидроксидин е"тибарлы чөкмәси HCl әлавә етмәклә туршулашдырылмыш мәһлулда әввәлчәдән AlO_2^- ионларыны Al^{3+} катионуна чевирдикдән сонра чөкдүрмәкдир.

2. Аммониум һидроксид NH_4OH Al^{3+} ионуну, реактивин артығында бир гәдәр һәлл олан Ал$(OH)_3$ шәклиндә чөкдүрүр. (алүминиум һидроксидин амфотер хассәсинин мејдана чыхмасы). Билдијимиз кими $Al(OH)_3$-ин һәллолма һасили чох аздыр вә Al^{3+} иону аммониум һидроксид илә комплекс әмәлә кәтирмир, $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү аммониум дузларында һәлл олмур. Буна көрә дә $Al(OH)_3$ мәһлулдан аммониум һидроксид илә аммониум дузлары гарышығы мәһлулунун тә"сириндән чөкүр. Бу онунла

изаh едилир ки, $Al(OH)_3$-ин там чөкмәси pH 5-дә әлдә едилдији һалда, NH_4OH+NH_4Cl гарышығынын pH-ы һәр ики компонентин гатылығынын нисбәтиндән асылы олараг 8-10 олур.

3. **Зәиф туршу вә гүввәтли әсасдан әмәлә кәлән дузлар,** Na_2CO_3, Na_2SO_3, KNO_2 Al^{3+} ионуну $Al(OH)_3$ шәклиндә чөкдүрүр, белә ки, бу дузларын мәһлуллары һидролиз нәтичәсиндә кифајәт гәдәр гатылыгла OH^- маликдир. Мәсәлән:

$$3CO^{2-}_3 + 2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow 2Al\,(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

Јада салаг ки, груп реакенти $(NH_4)_2S$-дә Al^{3+} ионуна белә тә"сир көстәрир.

4. **Натриум асетат CH_3COONa** алуминиум дузлары мәһлуллары илә памбыгвари чөкүнтү верир. Бу бирләшмәнин дәгиг тәркиби мүәјјән едилмәмишдир. Һидролизи гүввәтләндирмәк үчүн мәһлулу су илә чох дурулашдырыб гајнатмаг лазымдыр.

5. **Натриум һидрофосфат** Na_2HPO_4 Al^{3+} -ну гүввәтли туршуларда һәлл олан, лакин сиркә туршусунда практики олараг һәлл олмајан ағ $AlPO_4$ шәклиндә чөкдүрүр:

$$Al^{3+} + HPO^{2-}_4 \rightarrow AlPO_4 + H^+$$

Һидрокен ионлары әлавә едилмиш HPO_4^{2-} ионларынын артығы илә бирләшәрәк $H_2PO_4^-$ әмәлә кәтирир:

$$H^+ + HPO^{2-}_4 \rightarrow H_2PO^-_4$$

Демәли, мәһлулда pH>7 гијмәтини сахлајан фосфат буфер гарышығы (Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4) алыныр ки, бу да $AlPO_4$-ын тамамилә чөкмәси үчүн кифајәтдир. Јухарыда јазылмыш тәнликләри чәмләдикдән сонра, реаксијанын үмуми тәнлијини алмыш оларыг:

$$Al^{3+} + 2HPO^{2-}_4 \rightarrow AlPO_4\downarrow + H_2PO^-_4$$

Na_2HPO_4 тә"сириндән Al^{3+} иону $Al_2(HPO_4)_3$ һидрофосфат шәклиндә дејил, $AlPO_4$ шәклиндә чөкмәси һалына диггәт вермәк лазымдыр.

PO_4^{3-} ионларынын мәһлулда гатылығынын чох аз олмасына бахмајараг, $AlPO_4$-ын башга фосфат бирләшмәләринә нисбәтән, кифајәт гәдәр аз һәлл олмасы нәтичәсиндә реаксија заманы биринчи нөвбәдә һәмин дуз үчүн һәллолма һасили әлдә едилир ки, о да чөкүнтүјә кечир. Әкәр чөкмә башламышса, онда мәһлулдан PO_4^{3-} чыхмасы һәмин дәгигә HPO_4^{2-} ионунун сонракы диссосиасијасынын һесабына олачагдыр, јә'ни практики олараг мәһлулда Al^{3+} ионларынын һамысы $AlPO_4$ шәклиндә чөкүнтүјә кечәчәкдир.

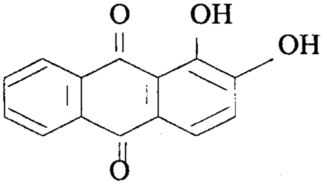
Al^{3+} -дан фәргли олараг II груп катионлары һәмин реакент илә һидрофосфатлар $BaHPO_4$, $CaHPO_4$ вә с. шәклиндә чөкдүјүндән мәһз бу дузларын биринчи нөвбәдә һәллолма һасилләри әлдә едилир. Әкәр реаксија OH^- ионлары HPO_4^{2-} илә реаксијаја дахил олан гәләви иштиракында апарылырса, онда һәмчинин орта дузлары да алмаг олар мәс. $Ba_3(PO_4)_2$;

$$HPO^{2-}_4 + OH^- \rightleftharpoons PO^{3-}_4 + H_2O$$

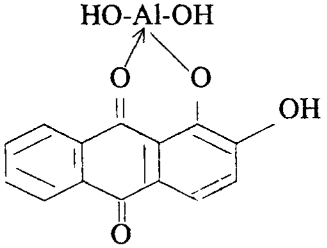
Бунун нәтичәсиндә мәһлулда PO_4^{3-} ионларынын гатылығы чохалыр вә HPO_4^{2-} ионларынын гатылығы исә ашағы дүшдүјүндән биринчи нөвбәдә фосфат бирләшмәләринин $Ba_3(PO_4)_2$ һәллолма һасилләринин гијмәти әлдә едилир.

Дејиләнләрин һамысы бир даһа кәсри чөкдүрмә принсипинин әһәмијјәтини (§29) изаһ едир: әкәр реаксијада һәмишә бир нечә мүхтәлиф зәиф һәлл олан бирләшмә алынырса, онда һәллолма һасили фактики олараг әмәлә кәлир. Бу, Al^{3+} ионуна зәиф туршуларын дузлары вә Ba^{2+} ионуна $K_2Cr_2O_7$ мәһлулу илә тә"сир етдикдә дә баш верир.

6. Ализарин алүминиум һидроксиди илә ал-гырмызы рәнкли, "алүминиум лакы" адланан аз һәлл олан бирләшмә верир.

Ализаринин формулу: 

Еһтимал ки, алынмыш бирләшмәнин тәркиби ашағыдакы формула ујғун кәлир:



Әввәлләр белә тәсәввүр едилирди ки, бурада дәјишән тәркибә малик адсорбсион бирләшмә әмәлә кәлир. Белә бирләшмәләрин әмәлә кәлмәси илә биз Mg^{2+} үчүн реаксијалары өјрәнәркән раст кәлмишдик.

Ализарин илә белә рәнкли бојаны башга катионлар да верир. Буна көрә дә онлары Al-дан ајырмаг лазымдыр. Реаксијанын дамчы методу илә јеринә јетирдикдә, $K_4[Fe(CN)_6]$ тәтбиг етдикдә реаксијаја манечилик төрәдән катионлар зәиф һәлл олан һексасианоферратлар (II) әмәлә

кәтирир вә дамчынын мәркәзиндә галмыш олурлар. Al^{3+} иону $K_4[Fe(CN)_6]$ илә чөкүнтү вермәдијиндән ләкәнин әтрафына диффузија едәрәк о, NH_4OH иштиракы илә ализаринин тә"сириндән тә"јин едилә билир:

Реаксијанын јеринә јетирилмәси техникасы беләдир. Сүзкәч кағызы золағы үзәринә бир дамчы $K_4[Fe(CN)_6]$ мәһлулу гојулур. Јаш ләкәнин мәркәзинә бир дамчы анализ олунан мәһлул јерләшдирилир. Бунун үчүн капилјарын учу кағыза тохунулур, бу да капилјар гүввәсинин тә"сири илә бир гәдәр анализ олунан мәһлулу сахлајыр вә капилјары белә вәзијјәтдә бир нечә санијә сахлајырлар. Әкәр мәһлулда Al^{3+} -дән башга реаксијаја манечилик төрәдән катионлар (мәсәлән, Fe^{3+}) оларса, онда ләкәнин мәркәзиндә зәиф һәлл олан һексасианоферратлар (II) чөкүнтүсү алыныр. Адсорбсија олунмуш Al^{3+} ионларыны јумаг үчүн, һәмин үсулла чөкүнтү үзәринә бир дамчы сујун әлавә едилмәси фајдалыдыр.

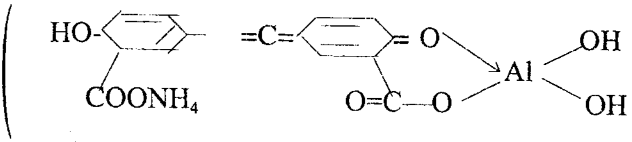
Ләкәни аммонјак бухарлары илә ишләјирләр, бунун үчүн кағызы аммониум һидроксидин гаты мәһлулу олан шүшәнин ағзына тутурлар.

Ләкәнин әтрафыны ичәрисиндә ализарин мәһлулу олан капилјар илә доландырыр вә јенидән аммонјак бухарлары илә ишләјирләр. Бу заман турш мүһитдә ализаринә хас олан сары рәнкли бојанма галмамалыдыр.

Al^{3+} олдугда бәнөвшәји фонда чәһрајы һәлгә алынмалыдыр. Бу фон гәләви мүһитдә ализаринин гәбул етдији рәнки тәшкил едир. Әкәр фон Al^{3+}-ун әмәлә кәтирдији чәһрајы рәнки мүшаһидә апармаға бир гәдәр чәтинлик төрәдир, кағызы еһтијатла аловун үстүндә һүндүрдән тутмагла гурудурлар. Бу заман аммонјак учдуғундан, ализаринин бәнөвшәји рәнки сарыја чевриләрәк, алүминиум лакынын мүшаһидәсинә мане олмур. Реаксија башга катионлар иштиракы илә Al^{3+} ионунун кәсри тә"јини үчүн тәтбиг едилир.

Бу реаксијаны һәмчинин зәиф сиркә туршусу мүһитиндә сынаг шүшәсиндә дә апармаг олар. Чәһрајы чөкүнтүнүн коагулјасијасынын јахшы кетмәси үчүн мәһлулу гыздырмаг лазымдыр.

7. **Алүминон**-ауринүчкарбон туршусунун аммониум дузу $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_2$ $Al(OH_3)$ илә гырмызы рәнкли бирләшмә әмәлә кәтирир ки, буна да белә гурулуш верирләр:

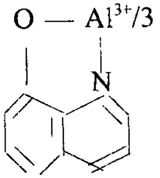


Реаксијаны јеринә јетирмәк үчүн бир гәдәр сиркә туршусу олан алүминиум дузу мәһлулунун 2 дамчысынын үзәринә, 1-2 дамчы 0,01%-ли алүминон мәһлулу әлавә едилир вә су һамамында гыздырылыр. Сонра NH_4OH мәһлулу төкәрәк (иј кәләнә кими) 2-3 дамчы $(NH_4)_2CO_3$ мәһлулу

әлавә едилир. Гырмызы памбыгвари алүминиум лакынын әмәлә кәлмәси Al^{3+} олдуғуну сүбут едир. Реаксија чох һәссасдыр. Нәзәрә алмаг лазымдыр ки, Al^{3+} ионундан башга алүминон илә гырмызы рәнкли лак Fe^{3+}, Cr^{3+} вә Ca^{2+} ионлары да әмәлә кәтирир. Алүминиум лакындан фәргли олараг, хромун әмәлә кәтирдији лак NH_4OH-ин, калсиумун әмәлә кәтирдији лак исә $(NH_4)_2CO_3$-ин тә"сириндән парчаланыр. Fe^{3+} иону әввәлчәдән тамамилә ајрылмалыдыр (гәләвинин артығынын тә'сириндән бундан сонра алынмыш AlO_2^- ионундан ибарәт мәһлул CH_3COOH илә туршулашдырылыр.).

8. Лорин нејтрал вә ја сиркә туршусу илә туршулашдырылмыш алүминиум дузлары мәһлулуна әлавә едилдикдә јашыл флуоресесенсија верир. Реаксијаны јеринә јетирмәк үчүн 1-2 дамчы алүминиум мәһлулу үзәринә бир нечә дамчы CH_3COOH вә 1мл-ә јахын су әлавә едиб, 1 дамчы морин мәһлулу илә тә"сир едилир. Реаксија чох һәссасдыр. Лакин електрик ишығында флуоресенсија пис сечилир.

9. 8-оксихинолин асетат буфер мәһлулу иштиракилә алүминиум дузлары pH≈5-дә (магнезиумдан фәргли олараг) јашымтыл-сары кристаллик, минерал туршуларда һәлл олан алүминиум оксихинолјат чөкүнтүсүнү верир. Чөкүнтүнүн тәркиби ашағыдакы формула ујғун кәлир:



вә ја $Al(C_9H_6NO)_3$

10. Гуру үсулла реаксија. Алүминиумун бәрк бирләшмәләри онлары чох дурулашдырылмыш $Co(NO_3)_2$ мәһлулу илә ишләјиб көзәртдикдән сонра "тенар мависи" адланан кобалт алүминат $Co(AlO_2)_2$ алындығындан мави рәнкә бојаныр:

$$Al_2(SO_4)_3 + Co(NO_3)_2 \rightarrow Co(AlO_2)_2 + 3SO\uparrow + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Реаксијаны јеринә јетирмәк үчүн алүминиумун бир гәдәр гуру дузу нихром телинин гулагчығы ичәрисинә јерләшдирилир. 1-2 дамчы кобалт дузу мәһлул илә исладылыр вә газ лампасы аловунда көзәрдилир.

§ 57. Хром ионларынын реаксијалары

Хром ики сыра сабит дузлар әмәлә кәтирир: хром (III) вә хром (VI) дузлары. Хром оксиди дузларынын мәһлуллрындакы хром үчјүклү Cr^{3+} катиону шәклиндәдир.

Мүхтәлиф оксидләшдиричиләрин тә"сири илә хром (III) Cr^{IV} кечәрәк, хромат туршусунун CrO_4^{2-} (хромат иону) вә ја бихромат туршусунун $Cr_2O_7^{2-}$ (бихромат иону) анионларыны әмәлә кәтирир.

Хром (III) дузларынын мәһлуллары јашыл вә ја бәнөвшәји рәнкә маликдир, хроматларын мәһлуллары сары, бихроматларын мәһлуллары исә нарынҹы рәнкдәдир.

Cr^{3+} ионларынын реаксијалары

1. Јејичи гәләви NaOH вә KOH Cr^{3+} иону илә бозумтул-бәнөвшәји вә ја бозумтул-јашыл рәнкли $Cr(OH)_3$ чөкүнтүсүнү верир ки, бу да амфотер хассәјә маликдир. Реаксија тәнликләри Al^{3+} ионунун ујғун реаксија тәнликләри илә ејнидир.

$Cr(OH)_3$-нә гәләвиләрлә тә"сир етдикдә алынмыш $NaCrO_2$ вә $KCrO_2$ хромитләри парлаг јашыл рәнкә бојанмышлар.

Алүминатлардан фәргли олараг, онлар гајнатдыгда $Cr(OH)_3$ әмәлә кәтирмәси илә дөнмәз парчаланырлар (һидролиз):

$$NaCrO_2 + 2H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow = NaOH$$

2. Аммониум һидроксид NH_4OH вә зәиф туршулардан әмәлә кәлән дузлар [Na_2CO_3, $(NH_4)_2S$] Cr^{3+} ионуну $Cr(OH)_3$ шәклиндә чөкдүрүр. $Cr(OH)_3$-ин там чөкмәси үчүн pH≈6 олдугда әлдә едилир, о һәмчинин аммониум буфер гарышығы тә"сириндән ($NH_4OH + NH_4Cl$) јарадылан pH 8-10 (Al^{3+} -реаксијасы илә мүгајисә етмәли) алына биләр.

3. Натриум асетат CH_3COONa (гыздырдыгда) комплекс катион әмәлә кәтирдијиндән (Al^{3+} вә Fe^{2+}-дән фәргли олараг Cr^{3+} ионуну чөкдүрмүр.

4. Натриум һидрофосфат Na_2HPO_4 Cr^{3+} иону илә јашымтыл чөкүнтүсүнү верир. Реаксија һәмчинин Al^{3+} ионунда олдуғу кими кедир. Чөкүнтү минерал туршуларда вә гәләвиләрдә һәлл олур.

5. Хром (III)-ун вә хром (IV)- ја кими оксидләшмәсини мүхтәлиф оксидләшдиричиләрин тә"сири илә апармаг олар, мәсәлән, H_2O_2, Na_2O_2,Cl_2 вә Br_2,$KMnO_4$, $(NH_4)_2SrO_8$ вә с. Гәләви мүһитдә CrO_4^{2-} иону әмәл кәлир. Турш мүһитдә оксидләшмә исә $Cr_2O_7^{2-}$ ионларынын әмәлә кәлмәсинә кәтириб чыхарыр. Дејиләнләри нәзәрә алыб, ајрылыгда оксидләшмәнин һәр ики һалыны нәзәрдән кечирәк.

1) Оксидләшмәни гәләви мүһитдә һәр шејдән әввәл һидрокен пероксид вә ја натриум пероксидин тә"сири илә апарырлар. Һидрокен пероксид илә оксидләшмәни нәзәрдән кечирәк. Гәләви мүһитдә хром (III) хромитләр шәклиндә олур, мәсәлән $KCrO_2$, буна көрә дә реаксијаны ашағыдакы тәнлик кими көстәрмәк олар:

$$2CrO^{-}_{2} + 3H_2O_2 + 2OH^{-} \rightarrow 2CrO^{2-}_{4} + 4H_2O$$

2-3 дамчы хром (III) дузлары мәһлулуна 4-5 дамчы 2 н NaOH мәһлулу, 2-3 дамчы 3% -ли һидрокен пероксид мәһлулу төкүлүр вә мәһлулун јашыл рәнки сарыја кечәнә кими бир нечә дәгигә гыздырылыр.

Мәһлулу сонракы тәчрүбәләр үчүн сахлајырлар (CrO_4^{2-} -ын тә"јини). Гејд олунмуш тәчрүбәдә һидрокен пероксиди натриум пероксид илә (бунун су илә гаршылыглы тә"сириндән H_2O_2 вә NaOH әмәлә кәлир) вә ја бромлу (вә јахуд хлорлу) су илә әвәз етмәк олар. Бромлу сујун тә"сириндән реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$2CrO^{-}_{2}+3Br_2+8OH^{-} \rightarrow 2CrO^{2-}_{4}+6Br^{-} +4H_2O$$

2) Турш мүһитдә оксидләшмә $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ вә бә"зи башга даһа гүввәтли оксидләшдиричиләр тә"сириндән һәјата кечирилир. Мәсәлән, аммониум персулфатын $(NH_4)_2S_2O_8$ $Cr_2(SO_4)_3$ -а тә"сирини нәзәрдән кечирәк. Реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$2Cr^{3+}+3S_2O^{2-}_{8} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O^{2-}_{7} + 6SO^{2-}_{4} +14H^{+}$$

Реаксијаны апармаг үчүн сынаг шүшәсинә 5-6 дамчы $(NH_4)_2S_2O_8$ мәһлулу, үзәринә 1 дамчы 2н H_2SO_4 туршусу вә күмүш дузу мәһлуллары әлавә едилир, алынмыш гарышыға 2-3 дамчы $Cr_2(SO_4)_3$ мәһлулу вә ја $Cr(NO_3)_3$ ($CrCl_3$ јох!) төкүб, гыздырылыр. Бу заман рәнк дәјишмәси әмәлә кәлир. Алынмыш мәһлул сонракы тәчрүбәләр үчүн сахланылыр.

Калиум перманганат да Cr^{3+} ионуна персулфатда олдуғу кими тә"сир көстәрир:

$$2Cr^{3+} + \quad 2MnO^{-}_{4} + 5H_2O \rightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow + Cr_2O^{2-}_{7} + 6H^{+}$$

Реаксија гыздырмагла гонур рәнкли манганат туршусунун $MnO(OH)_2$ әмәлә кәлмәси илә кедир.

6. Гуру үсулла реаксија (мунчугларын алынмасы). Јухарыда көстәрилән үсулларын бири илә $Cr(OH)_3$ чөкүнтүсүнү алыб, ону сентрифуга едирләр. Сентрифугат тулланылыр, чөкүнтү исә пипет васитәси илә сүзкәч кағызы үзәринә кечирилир. Платин телин (вә ја нихром телинин) гулагчығыны гырмызы олана гәдәр көзәрдиб, кристаллик натриум тетрабората (боракс) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ вә ја (даһа јахшы) натриум һидрофосфата $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ тохундурулур. Јапышмыш кристаллары газ лампасы аловунда, күтләнин шишмәси гуртарана кими көзәрдирләр. Тели аловдан чыхарыб, алынмыш шүшә вари (мунчуг) күтләни сојудурлар. Сонра исә $Cr(OH)_3$ чөкүнтүсүнү кағыз үзәриндән көтүрүр вә јенидән

көзәрдирләр. Алынмыш күтлә сојудугдан сонра зүмрүдү-јашыл рәнкдә оларса хромун олмасыны сүбут едир. Бу да хром фосфатын $CrPO_4$ вә ја хром метаборатын $Cr(BO_2)_3$ әмәлә кәлмәсиндән асылыдыр:

$$3NaNH_4HPO_4 + 2Cr(OH)_3 \rightarrow 2CrPO_4 + Na_2PO_4 + 3NH_3\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

$$3Na_2B_4O_7 + 2Cr(OH)_3 \rightarrow 2Cr(BO_2)_3 + 6NaBO_2 + 3H_2O\uparrow$$

CrO_4^{2-} вә $Cr_2O_7^{2-}$ ионларынын реаксијалары

1. **Аз һәлл олан дузларын әмәлә кәлмәси.** CrO_4^{2-} иону Pb^{2+}, Ag^+ вә Ba^{2+} илә зәиф һәлл олан дузлар әмәлә кәтирир ки, бундан да онун тә"јин олунмасында вә ајрылмасында истифадә етмәк олар. Реаксијалар ашағыдакы тәнликләр үзрә кедир:

$CrO_4^{2-} + Ba^{2+}$	$\rightarrow$	$BaCrO_4\downarrow$ сары рәнкдә
$CrO_4^{2-} + Pb^{2+}$	$\rightarrow$	$BaCrO_4\downarrow$ сары рәнкдә
$CrO_4^{2-} + 2Ag^+$	$\rightarrow$	$Ag_2CrO_4\downarrow$ кәрпичи-гырмызы рәнкдә

Реаксијаны асетат буфери гарышығы иштиракында апармаг лазымдыр.

2. Бензидин $C1_2H_3(NH_2)_2$ сиркә туршусу иштиракилә хром (VI) иону васитәсилә оксидләшәрәк, мави рәнкли бојанмыш мәһлул әмәлә кәтирир. Cr^{3+} -ун бу тә"јин реаксијасыны H_2O_2 (вә ја Na_2O_2) тә"сириндән Cr^{3+} -ун CrO_4^{2-} -а кими оксидләшдирдикдән сонра дамчы методу илә апарырлар. H_2O_2 илә реаксија заманы алынмыш мәһлул бир дамчы сүзкәч кағызы золағы үзәринә гојулур вә буна бензидинин асетат мәһлулу илә тә"сир едилир. Ләкә мавиләшир. Реаксија 0,25 мкг хрому тә"јин етмәк имканы верир. Дурулашма сәрһәдди 1:200 000-дир. Нәзәрдән кечирдијимиз реаксијадан башга катионларын һамысынын иштиракы илә Cr^{3+} -нун кәсри тә"јини үчүн истифадә етмәк олар.

Бунун үчүн реаксијаны саат шүшәсинә (вә ја путанын гапағында), ораја 3-5 дамчы анализ олунан мәһлул јерләшдириб, үзәринә бир гәдәр бәрк натриум пероксид Na_2O_2 әлавә едилир вә гарышыг јахшы гарышдырылыр. Бу заман Cr^{3+} иону CrO_4^{2-} -а кими оксидләшир.

Реаксија гарышығыны 2-3 дамчы су илә дурулашдырыб, учу капилјар шәклиндә дартылмыш шүшә бору васитәси илә капилјар гүввәси тә"сири нәтичәсиндә бир гәдәр чөкүнтү илә бирликдә маје көтүрүлүр. Сонра капилјарын учу илә сүзкәч кағызына тохунмагла, о вахта кими

сахланылыр ки, мәркәздә олан чөкүнтүнүн әтрафында бир нечә миллиметр ениндә су зонасы әмәлә кәлсин. Бу золагда CrO_4^{2-} ионлары, чөкүнтүдә исә мүхтәлиф һидроксид бирләшмәләри, о ҹүмләдән $Cr(OH)_3$ вә $MnO(OH)_2$ олур.

Кағыз үзәриндә алынмыш јаш ләкәнин әтрафыны ичәрисиндә бензидин олан капилјар илә доландырырлар. Әкәр анализ олунан мәһлулда хром варса, ләкәнин әтрафында мави һәлгә әмәлә кәлир.

Реаксијаны апараркән көзләмәк лазымдыр ки, бензидин мәһлулу ләкәнин мәркәзинә һопмасын, белә ки, әкс һалда чөкүнтүдә олан $Co(OH)_3$ вә $MnO(OH)_2$, бензидини оксидләшдирән маддәләрин һесабына CrO_4^{2-} иштирак етмәдикдә белә, мавиләшмә алына биләр. Демәли, *реаксија јалныз о шәраитдә инандырычыдыр ки, мави һәлгә илә чөкүнтү арасында бојанмамыш зона олсун.*

3. Перхромат туршусунун H_2CrO_6 әмәлә кәлмәси. H_2O_2 илә туршулашдырылмыш хромат мәһлулуна вә ја бихромата тә"сир етдикдә перхромат туршусу H_2CrO_6 алындығындан, мәһлул интенсив көј рәнкә бојаныр:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftarrows 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

Сулу мәһлулда перхромат туршусу олдугда гејри-давамлыдыр. О, Cr^{3+} ионунун әмәлә кәлмәси илә парчаланыр вә мави рәнк тез јашыла кечир. Лакин, мәһлула амил спирти $C_5H_{11}OH$ вә ја диетил ефири $(C_2H_5)_2O$ әлавә едилсә, онда мәһлулу чалхаладыгда перхромат туршусу бу һәллედичиләр тәбәгәсинә кечәрәк онун давамлылығыны күчлү артырыр.

Јазылмыш реаксијаны әввәлдә өјрәнилмиш Cr^{3+} -нун $Cr_2O_7^{2-}$ -на кими оксидләшмә реаксијаларынын һәр һансы бири илә комбинасија етсәк, III групун дикәр катионларынын һамысынын иштиракы илә хромун кәсри тә"јини үчүн истифадә етмәк олар. Һамысындан е'тибарлысы турш мүһитдә $KMnO_4$ реаксијасындан истифадә етмәкдир.

Бир нечә дамчы анализ олунан мәһлулу нитрат туршусу илә туршулашдырыб, үзәринә артыгламасы илә $KMnO_4$ әлавә едәрәк бир нечә дәгигә су һамамында гыздырырлар. Сонра мәһлулун рәнкини мүшаһидә едирләр. О, парлаг-моруғу рәнкдә олмалыдыр. Белә рәнк көтүрүлмүш $KMnO_4$-ын мигдарынын мәһлулда олан редуксијаедичиләрин һамысынын, о ҹүмләдән Cr^{3+}, оксидләшмәсинә кифајәт етдијини сүбут едир. Әкәр моруғу рәнк алынмазса, онда бир гәдәр $KMnO_4$ әлавә едиб, јенидән гыздырмаг лазымдыр. Моруғу рәнкин алынмасы әлдә едилдикдән сонра, $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсү сентрифуга едилир вә тулланылыр. Сентрифугат јахшы сојудулур (әкс һалда перхромат туршусу тез парчалана биләр), онун үзәринә 8-10 дамчы амил спирти (вә ја диетил ефири) вә бир нечә дамчы H_2O_2 әлавә едилир. Бу заман перманганатын артығы Mn^{2+} кими редуксија олунур, лакин $Cr_2O_7^{2-}$ иону исә перхромат туршусуну

әмәлә кәтирир ки, чалхаландыгда о амил спирти тәбәгәсинә кечәрәк, ону мави рәнкә бојајыр, бу да анализ олунан мәһлулда хромун олдуғуну тәсдиг едир.

Реаксијаны јеринә јетирәркән јадда сахламаг лазымдыр ки, перманганат илә биринчи нөвбәдә Fe^{2+} иону оксидләшир вә јалныз бундан сонра, һәмин просес гуртардыгда, Cr^{3+} оксидләшмәси башлајыр. Демәли, әкәр $KMnO_4$ аз көтүрүлмүш оларса, мәһлулда хром иону олса белә перхромат туршусу алынмаја да биләр. Мәһлулу һәддән артыг гүввәтли туршулашдырмаг олмаз, чүнки бу заман перманганат $MnO(OH)_2$ оксикенин ајрылмасы илә парчаланыр.

4. **Cr^{IV} -ун Cr^{III}-а кими редуксијасы** турш мүһитдә мүхтәлиф редуксијаедичиләрин, мәсәлән, Na_2SO_3, H_2S, етил спирти C_2H_5OH, дәмир (II) дузлары вә с. маддәләрин тә"сири илә јеринә јетирилә биләр. Реаксијаны апармаг үчүн H_2SO_4 илә туршулашдырылмыш $K_2Cr_2O_7$ мәһлулу үзәринә бир нечә дамчы Na_2SO_3 мәһлулу әлавә едилир:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO^{2-}_3 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO^{2-}_4 + 4H_2O$$

$K_2Cr_2O_7$-ын гаты сулфат туршусу илә гарышығы ("хром гарышығы") оксидләшмә хассәсинә маликдир вә кимјәви лабораторијаларда шүшәнин сәтһиндән јағы кәнар етмәк мәгсәдилә габларын јујулмасы үчүн кениш тәтбиг едилир.

§ 58. Ti^{IV} ионларынын* реаксијалары.

Ti^{IV} дузларынын мәһлуллары рәнксиздир.

1. **Аммониум сулфид** Ti^{IV} иону илә ортотитанат туршусунун H_4TiO_4 ағ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ti^{IV} + 4S^{2-} + 4H_2O \rightarrow H_4TiO_4\downarrow + 4HS^-$$

Чөкүнтү туршуда һәлл олур. Узун мүддәт гајнатдыгда о, метатитанат туршусуна H_2TiO_4 кечир, дурулашдырылмыш туршуларда зәиф һәлл олур:

$$H_4TiO_4\downarrow \rightarrow H_2TiO_3\downarrow + H_2O$$

2. **Јејичи гәләвиләр вә аммониум һидроксид** ортотитанат туршусуну H_4TiO_4 әмәлә кәтирир.

3. **Титан (IV) дузларынын һидролизи.** H_4TiO_4 һәм туршу, һәм дә әсаси хассәјә, јә"ни туршуларда һәлл олмаг габилијјәтинә маликдир.

---

* Әввәлдә дејилдији кими мәһлулларда Ti^{IV} ионлары мөвчуд дејилдир; Ti^{IV} мүһитдән асылы олараг мүхтәлиф комплекс ионлар әмәлә кәтирир. Лакин садәләшдирмәк үчүн биз бундан јалныз титан ионунун шәрти ишарәсиндән истифадә едәчәјик.

Лакин бу маддәнин әсаслыг хассәси чох зәиф ифадә олунмушдур. Буна көрә дә титан (IV) дузлары гүввәтли туршулардан кифајәт дәрәчәдә һидролиз едир вә турш реаксијаја маликдир:

$$Ti(SO_4)_2+2H_2O \rightleftarrows Ti(OH)_2(HSO_4)_2$$

Зәиф туршулардан әмәлә кәлән дузлар исә сулу мәһлулда там мөвчуд олмаг габилијјәтинә малик дејилдир. Әкәр тәркибиндә Ti^{IV} катионлары олан мәһлула зәиф туршунун һәр һансы бир дузу илә тә"сир етсәк, онда ағ чөкүнтү $TiO_2 \cdot nH_2O$ әмәлә кәлир. Јухарыда көстәрилдији кими, аммониум сулфид дә ејни чүр тә"сир едир.

4. Ti^{IV} -үн Ti^{3+} -ә кими редуксијасы. Титан (IV) дузлары мәһлулуну 1-2 дамчы гаты HCl илә туршулашдырараг вә бир парча синк металынын гырынтысыны әлавә едиб, көзләјирләр, бу заман ашағыдакы реаксија кедир:

$$2Ti^{IV} + Zn \rightarrow 2Ti^{3+}\downarrow + Zn^{2+}$$

Реаксија Ti^{3+} үчүн хас олан зәиф-бәнөвшәји рәнкин әмәлә кәлмәси илә мүшајәт олунур. Бу заман јалныз мәһлулун узун мүддәт синк илә гаршылыглы тә"сириндән сонра вә титан дузларынын гатылығы кифајәт гәдәр олдугда һисс олунур.

5. Һидрокен пероксид H_2O_2 турш мүһитдә нарынчы-сары рәнк верир ки, бу да титанын пероксид бирләшмәсинин әмәлә кәлдијини көстәрир:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 \rightarrow [TiO_2(SO_4)_2]^{2-} + 2H^+$$

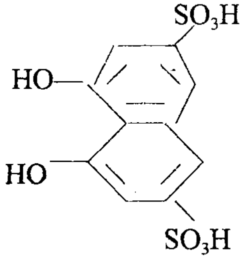
вә ја

$$Ti(OH)_2^{2+} + H_2O_2 + (x\text{-}2)H_2O \rightarrow [TiO_2(H_2O)_x]^{2+}$$

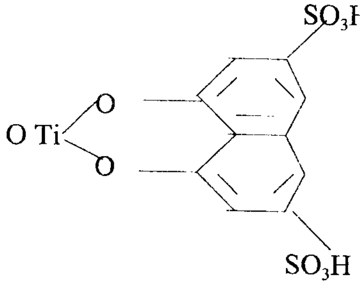
Бу Ti^{IV}-нын ән характер реаксијаларындан биридир.

6. Хромотроп туршусу. Сүзкәч кағызында вә ја дамчы лөвһәсиндә һәр бириндән бир дамчы олмаг шәртилә анализ олунан мәһлул хромотроп туршусу илә гарышдырылыр. Бу заман характер гырмызы-гонур рәнк алыныр.

Хромотроп туршусунун формулу:



Онун титан илә әмәлә кәтирдији бирләшмәнин еһтимал олунан тәркиби:



Fe^{3+} иону реакент илә јашыл рәнк вердијиндән ону ирәличәдән Fe^{2+} - јә кими $SnCl_2$ тә"сири илә редуксија етмәк лазымдыр.

Сүзкәч кағызына бир дамчы $SnCl_2$, сонра исә анализ олунан мәһлул јерләшдирилир. Үстүндән јенә бир дамчы $SnCl_2$ әлавә етдикдән сонра, ләкә хромотроп туршусунун мәһлулу илә исладылыр. Ti^{IV} алындыгда гонур ләкә вә ја һәлгә алыныр. Реаксија 2 мкг титаны тә"јин етмәк имканы верир.

Алимаринә көрә реаксијанын һәссаслығы ону нејтрал мүһитдә мәсәлән, CH_3COOH + CH_3COO-Na буфер гарышығынын иштиракы илә апардыгда, хејли артыр.

Хромотроп туршусу мәһлулу гејри-давамлы олдуғундан, ирәличәдән онун мәһлулу илә исладылмыш вә гурудулмуш* сүзкәч кағызындан истифадә етмәк јахшыдыр. Белә кағыз вәрәгинин үзәринә бир дамчы анализ олунан мәһлул гојулур. Ti^{IV} иону олдугда характер гырмызы-гонур рәнкли ләкә алыныр. Fe^{3+} иону хромотроп туршусу илә јашыл бојанма верир. Буна көрә дә мәһлулда Fe^{3+} олдугда, хромотроп туршусунун мәһлулу илә һопдурулмуш кағыз үзәринә Fe^{3+} - Fe^{2+} кими редуксија етмәк үчүн, бир дамчы $SnCl_2$ мәһлулу әлавә етмәклә тәчрүбәни тәкрар етмәк лазымдыр, III групун дикәр катионлары реаксијаја мане олмур.

§ 59. Дәмир ионларынын реаксијалары

Дәмир ики сыра дузлар әмәлә кәтирир: дәмир (II) вә (III) дузлары. Дәмир (III) дузларынын мәһлуллары үчјүклү Fe^{3+} катионларына маликдир. Бу ионларын реаксијалары тамамилә фәргләндијиндән, биз бунлары ајрылыгда нәзәрдән кечирәчәјик.

---

* Сүзкәч кағызыны 10%-ли хромотроп туршусу мәһлулу илә һопдурурлар, отаг температурунда гурудуб, ағзы чилаланмыш тыхач илә бағлы олан габын ичәрисиндә сахлајырлар.

Fe^{3+} ионларынын реаксиіалары

Дәмир (III) дузлары сары вә іа гырмызы-гонур рәнкә маликдир.

1. Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH вә аммониум һидроксид NH_4OH Fe^{3+} иону илә гырмызы-гонур $Fe(OH)_3$ чөкүнтүсүнү верир. $Al(OH)_3$ вә $Cr(OH)_3$-дән фәргли олараг, дәмир һидроксиди практики олараг амфотерлик хассәсинә малик дејилдир вә буна көрә дә гәләвинин артығында һәлл олмур (јохламалы). $Fe(OH)_3$-ин там чөкмәси pH=3,5 дә әлдә едилдијиндән, о, $Al(OH)_3$ вә $Cr(OH)_3$-ә охшар, аммониум һидроксидин вә онун аммониум дузлары илә гарышығы тә"сириндән дә чөкүр.

2. Натриум асетат CH_3COONa сојудугда Fe^{3+} иону илә суда һәлл олан гырмызы рәнкли комплекс бирләшмә $[Fe(CH_3COO)_6O]^+$ верир (Cr^{3+} -а охшар). Гыздырдыгда бу бирләшмә чөкүнтүјә кечир (Cr^{3+} -дан фәргли олараг). Алүминиум һәмин шәраитдә ағ рәнкли әсаси дуз чөкүнтүсүнү верир. III групун башга катионлары CH_3COONa илә чөкүнтү вермир.

3. Гәләви металларын карбонатлары вә аммониум карбонат Fe^{3+} иону илә гонур әсаси дузлар чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир, бунлар гыздырдыгда һидроксидә чеврилир.

4. Аммониум роданид NH_4SCN вә KSCN илә гырмызы-ган рәнкли дәмир роданид мәһлулуну верир.

Роданид ионунун гатылығындан асылы олараг мүхтәлиф тәркибли комплексләр әмәлә кәлә биләр:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [FeSCN]^{2+} \qquad Fe^{3+} + 2SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_2]^+$$

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_3] \qquad Fe^{3+} + 6SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

Реакентин артығынын әлавә едилмәси рәнки гүввәтләндирир. Бу Fe^{3+} -нун ән мүһүм вә ән әсас һәссас реаксијаларындан биридир. Лакин о, һәмишә е"тибарлы дејилдир, белә ки, Fe^{3+} илә комплекс әмәлә кәтирән бир сыра маддәләр, рәнкин әмәлә кәлмәсинә мане олур. Мәсәлән, F^- иону Fe^{3+} илә зәиф ионлашан комплекс $[FeF_6]^{3-}$ әмәлә кәтирир.

Дәмир (III) дузу мәһлулуна 1-2 дамчы NH_4SCN мәһлулу әлавә етдикдә гырмызы бојанма әмәлә кәлдикдән сонра NH_4F вә іа NaF илә тә"сир едилсә, рәнк итир:

$$Fe(SCN)_3 + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-} + 3SCN^-$$

Фосфат туршусу, оксалат, чахыр, лимон туршулары дузларынын вә с. әлавә едилмәси дә белә тә"сир көстәрир.

5. Калиум һексасианоферрат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ Fe^{3+} иону илә түнд-мави "берлин абысы" чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

Реаксијанын кедишинә мүһүтүн туршулашдырылмасы әлверишли тә"сир көстәрир. Чох гүввәтли туршулашдырмаг мәсләһәт көрүлмүр: бу заман чөкүнтү вә еләчә дә реактивин чох артығыны әлавә етдикдә һәлл олур. Гәләвиләр берлин абысыны $Fe(OH)_3$ ајырмагла парчалајыр.

6.Натриум һидрофосфат Na_2HPO_4 Fe^{3+} иону илә гүввәтли туршуларда һәлл олур, лакин сиркә туршусунда һәлл олмајан зәиф-сары рәнкли $FePO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

7. Оксидләшмә-редуксија реаксијалары. Fe^{3+}-у Fe^{2+}-на кими редуксија олунмаг габилијјәтинә маликдир, о, оксидләшдиричидир. Мәсәлән, дәмир (III) дузларынын туршулашдырылмыш мәһлулундан һидрокен сулфид кечирдикдә H_2S -ин ағ буланты шәклиндә ајрылан күкүрдә кими оксидләшмәси кедир:

$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + S\downarrow$$

Јада салаг ки, бу реаксија Fe_2S_3 чөкүнтүсүнү туршуларда һәлл етдикдә дә кедир (§ 53). Fe^{3+} иону һәмчинин Sn^{2+} -u Sn^{IV} кими вә I^- ионуну I_2 кими оксидләшдирир:

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{IV} + 2Fe^{2+}$$

$$2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$$

Ахырынчы реаксијанын кедишини туршулашдырылмыш KJ мәһлулуна дәмир (III) дузу әлавә етдикдән сонра гонур рәнкин алынмасы илә билмәк олар. Әкәр һәмин сынаг шүшәсинә I_2 -ун суја нисбәтән даһа јахшы һәлледичиси олан бир нечә дамчы бензол C_6H_6 (вә ја хлороформ) әлавә едилсә вә чалхаланса, I_2 -ун чох һиссәси үзви һәлледичи тәбәгәсинә кечәрәк, ону јода хас олан бәнөвшәји рәнкә бојајар.

Лакин Fe^{3+} иону зәиф оксидләшдиричидир. Буна көрә дә о, јалныз нисбәтән гүввәтли редуксијаедичиләри оксидләшдирмәк габилијјәтинә маликдир. Нисбәтән даһа зәиф редуксијаедичиләр, мәсәлән, Br^-, Cl^- вә с. оксидләшмир.

8. Сүртмә (Ф.М.Флавитски) методу илә Fe^{III}-ун тә"јини. Кичик чини касаја (вә ја чини лөвһәјә) бир нечә бәрк $Fe_2(SO_4)_3$ кристаллары јерләшдириб, тәхминән бәрабәр мигдар бәрк аммониум роданид NH_4SCN илә чини дәстәјин назик тәрәфи илә сүртүрләр. Бу заман реаксија гарышығы $Fe(CNS)_3$ вә ја башга тәркибли комплексләр әмәлә кәлдијиндән гырмызы-гонур рәнк алыр.

Әкәр гуру дуз дејил, мәһлул анализ едилирсә, онда Fe^{3+} тә"јин етмәк үчүн онун бир нечә дамчысыны 1-2 дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу илә гуруја̄на кими бухарлашдырмаг вә сојутдугдан сонра алынмыш гуру галыгда јухарыда гејд олунан реаксијаны апармаг лазымдыр.

Fe^{2+} ионларынын реаксијалары

Дәмир (II) дузлары мәһлулу зәиф-јашыл рәнкә бојаныб. Дурулашдырылмыш мәһлуллары рәнксиздир.

1. **Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH** Fe^{2+} $Fe(OH)_2$ шәклиндә чөкдүрүрләр:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$$

Әкәр чөкдүрмә һавасыз мүһитдә апарылса, онда ағ рәнкли $Fe(OH)_2$ чөкүнтүсү чөкүр. Ади шәраитдә гисмән о, оксидләшдијиндән чиркин-јашыл рәнкә малик олур. Чөкүнтүнү ајырдыгда һавада онун рәнкинин сүр"әтлә дәјишмәсини мүшаһидә етмәк әлверишли олур. Оксидләшмәнин ахырынчы мәһсулу $Fe(OH)_3$-дир. $Fe(OH)_2$ вә $Fe(OH)_3$ чөкүнтүләри туршуларда һәлл олурлар, гәләвиләрдә исә һәлл олмурлар.

2. **Аммониум һидроксид NH_4OH** $Fe(OH)_2$-и чөкдүрүр, лакин бу чөкмә там дејилдир. Аммониум дузлары иштиракында $Fe(OH)_2$ гәти чөкмүр. Бунун сәбәби, $Mg(OH)_2$-дә олдуғу кими $Fe(OH)_2$ (hh=1,10^{-15})-нин кифајәт гәдәр бөјүк һәллолма һасилинин гијмәтинә малик олмасыдыр, һансы ки, әлавә едилән аммониум буфер гарышығынын OH^- гатылығы илә әлдә едилә билмир. Буна бахмајараг, сахладыгда һаванын оксикени һесабына тәдричлә $Fe(OH)_2$-ин оксидләшмә мәһсулларын чөкмәси башлајыр.

3. **Гәләви металларын вә аммониумун карбонатлары** Fe^{2+} иону илә ағ $FeCO_3$ чөкүнтүсүнү верир, бу да һавада сүр"әтлә гонурлашараг оксидләшмә нәтичәсиндә $Fe(OH)_3$-ин әмәлә кәлмәсинә сәбәб олан чөкүнтү верир:

$$4FeCO_3\downarrow + 6H_2O + O_2 \rightarrow 4CO_2\uparrow + 4Fe(OH)_3\downarrow$$

4. **Калиум һексасианоферрат** (III) ($H_3[Fe(CN)_6]$ ионлары илә мави "турнбул мависи" чөкүнтүсүнү верир.

Мүасир мә"луматлара әсасән, бу чөкүнтүнүн тәркиби "берлин абысы"нын тәркибинә ујғун кәлир. Реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

"Берлин абысы" вә "турнбул мависи"нин рәнкләри арасында фәрг онунла изаһ едилир ки, јухарыда јазылмыш формул чөкүнтүнүн тәркибинә там ујғун кәлмир. Белә ки, бирләшмәнин тәркибинә K^+ ионлары дахилдир. Бу чөкмә шәраитиндән асылы олараг дәјишир. Чөкүнтү туршуларда һәлл олмур, лакин гәләвиләрдә парчаланыр.

Нәзәрдән кечирдијимиз реаксија Fe^{2+} иону үчүн даһа характердир.

5. **Диметилглиоксим (Чугајев реактиви)** Fe^{2+} иону илә суда һәлл олан гырмызы рәнкли дахили комплекс дузларыны верир. Реаксијаны аммониум һидроксид мүһитиндә чахыр туршусу иштиракы илә апарырлар, бу да Fe^{3+} ионларыны комплекс шәклиндә бирләшдирир ки, аммониум һидроксид илә $Fe(OH)_3$ чөкүнтүсүнү вермәсин.

Билдијимиз кими диметилглиоксим Ni^{2+} ионунун мүһүм реакентидир вә онунла чәһрајы рәнкли чөкүнтү әмәлә кәтирир, Fe^{2+} ионунун иштиракы Ni^{2+} тә"јининә манечилик төрәдир. Нәзәрдән кечирдијимиз реаксијаны Fe^{2+} тә"јини үчүн јалныз о вахт тәтбиг етмәк олар ки, мәһлулда Ni^{2+} ионунун олмадығы сүбут едилсин (вә ја KCN тә"сириндән ону давамлы $[Ni(CN)_4]^{2-}$ комплексинә кечиртдикдән сонра).

6. **Fe^{2+} -ун Fe^{3+}-ә кими оксидләшмәси**. Fe^{3+} иону зәиф оксидләшдиричи ролуна маликдир, лакин Fe^{2+} иону кифајәт гәдәр гүввәтли редуксијаедичидир вә бир сыра оксидләшдиричиләрин, мәсәлән, турш мүһитдә H_2O_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 вә с. тә"сириндән оксидләшмәк габилијјәтинә маликдир. Мүфәссәл олараг нитрат туршусу васитәси илә оксидләшмәнин үзәриндә дајанаг. Реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$3Fe^{2+} + 4H^{3+} + NO^-_3 \rightarrow 3Fe^{3+} + 2H_2O + NO\uparrow$$

Реаксијаны апармаг үчүн 2-3 дамчы дәмир (II) дузлары мәһлулуна 2 дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу вә 1-2 дамчы 6 н HNO_3 мәһлулу әлавә едилир. Гыздырма парчаланан гејри-давамлы комплекс бирләшмәнин $[Fe(NO)]SO_4$ әмәлә кәлмәсиндән асылы олараг гонур рәнк итәнә кими давам едилир.

Дәмир (II) сулфиди нитрат туршусунда һәлл етдикдә дә һәмин реаксија кедир:

$$FeS\downarrow + 4H^+ + NO^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + S\downarrow + 2H_2O + NO\uparrow$$

Беләликлә, III груп катионларыны II вә I катионларындан ајырдыгдан сонра дәмир мәһлулда Fe^{3+} шәклиндә олачагдыр. Анализ үчүн бу әлверишлидир, чүнки Fe^{3+} иону мәһлулдан ајрылма заманы Fe^{2+} ионуна нисбәтән там чөкүр.

Fe^{2+} ионунун гәләви мүһитдә оксидләшмәси H_2O_2 тә"сири илә јеринә јетирилә биләр:

$$2Fe^{2+} + 4OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow$$

§ 60. Mn^{2+} ионларынын реаксијалары

Манган дузларынын мәһлуллары зәиф-чәһрајы рәнкә маликдир. Дурулашдырылмыш мәһлуллары рәнксиздир.

1. Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH Mn^{2+} -иону илә $Mn(OH)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир ки, бу да туршуларда һәлл олур, лакин гәләвиләрдә һәлл олмур:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

Чөкүнтү һавада Mn^{2+}-нин манган (IV) кими оксидләшмәси нәтичәсиндә, даһа доғрусу, һипоманганат туршусунун $MnO(OH)_2$ (вә ја H_2MnO_3) әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә сүр"этлә гонур рәнкә бојаныр. Әкәр гәләвидән әлавә, манган (II) дузуна оксидләшдиричи илә дә тә"сир етсәк (H_2O_2 вә ја бромлу су), онда $MnO(OH)_2$ ани олараг тутгун-гонур рәнкли чөкүнтү шәклиндә чөкәр:

$$Mn^{2+} + 2OH^- + H_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

$Mn(OH)_2$ -дән фәрғли олараг $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсү дурулашдырылмыш H_2SO_4-да һәлл олмур. Лакин, H_2SO_4 -дан башга бир-ики дамчы H_2O_2 мәһлулу әлавә едилсә, онда һәллолма кедәр. Белә шәраитдә (јә"ни турш мүһитдә) H_2O_2 Mn^{IV}-ә редуксијаедичи кими тә"сир көстәрәрәк, сәрбәст оксикенә кими оксидләшир:

$$MnO(OH)_2 + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + 3H_2O + O_2\uparrow$$

$MnO(OH)_2$ чөкүнтүсүнү H_2SO_4-нда һәлл етдикдә манган (IV)-ин манган (II) кими редуксија олунмасыны һәмчинин нитрит мәһлулу ($NaNO_2$ вә ја KNO_2) әлавә етмәклә әлдә етмәк олар ки, бу да ујғун нитрата оксидләшир ($NaNO_3$ вә ја KNO_3). Сулфат туршусундан фәргли олараг, хлорид туршусу $MnO(OH)_2$-ну (гыздырдыгда) һәлл едир, бурада редуксијаедичи ролуну Cl^- иону ојнајыр ки, бу да Cl_2 кими оксидләшир:

$$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + 3H_2O + Cl_2\uparrow$$

2. Аммониум һидроксид NH_4OH әсаси гәләвиләрә охшар Mn^{2+} ионуну чөкдүрүрүр. Лакин чөкмә там дејилдир, чүнки $hh_{Mn(OH)_2}$ һәлл олмасы нисбәтән бөјүкдүр вә реаксија заманы NH^{4+} ионлары топланыр:

$$Mn^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NH^+_4\uparrow$$

Бунун нәтичәсиндә мәһлулун pH-ы 10,83-дән (манган һидроксидин там чөкмәси үчүн лазым олан кәмијјәт) аз олур. Әкәр мәһлула кифајәт гәдәр NH_4Cl әлавә едилмиш оларса, онда мәһлулун pH-ы даһа ашағы дүшдүјүндән $Mn(OH)_2$ чокүнтүсү һеч әмәлә кәлмәјәчәкдир. Јада салаг ки, ејни һал $Mg(OH)_2$ вә $Fe(OH)_2$ үчүн дә мүшаһидә едилмишдир. Mn^{2+} ионунун аммониум һидроксид илә аммониум дузу гарышығынын тә"升синә мүнасибәтиндән онун Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} вә Ti^{IV}-дан ајрылмасында истифадә олунур. Онлар да бу гарышыг илә практики там $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ вә $Ti(OH)_4$ шәклиндә чөкүрләр. Лакин бу ајрылма там дејилдир, чүнки Mn^{2+} аммониум һидроксид мүһитиндә тәдричлә һаванын оксикени илә Mn(IV) кими оксидләшәрәк $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсү шәклиндә чөкүр.

3. **Аммониумун вә гәләви металларын карбонатлары** туршуларда һәлл олан ағ $MnCO_3$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

4. **Натриум һидрофосфат Na_2HPO_4** минерал туршуларда вә сиркә туршусунда һәлл олан (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} вә Ti^{IV}-дан фәргли олараг) ағ $Mn_3(PO_4)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

5. **Mn^{2+} -нун MnO_4^- -а кими оксидләшмәси** Mn^{2+} тә"јини үчүн бөјүк әһәмијјәтә малик олуб, мүхтәлиф оксидләшдиричиләрин тә"сириндән јеринә јетириләбиләр. Ашағыдакы методлары нәзәрдән кечирәк.

I) **Гурғушун дөрд оксид PbO_2 илә оксидләшмә.** Шүшә күрәк илә бир гәдәр PbO_2 тозуну (вә ја Pb_3O_4) сынаг шүшәсиндә јерләшдириб, 4-5 дамчы 6 н нитрат туршусу мәһлулу әлавә едиб гыздырырлар. 1-2 дәг. сонра сентрифуга едәрәк чөкүнтүнү ајырмадан, мәһлулун рәнкинә мүшаһидә апарырлар. Әкәр о, моруғу бәнөвшәји (MnO_4^- -ын рәнки) рәнкдә оларса, реактивин тәркибиндә манган вардыр вә тәчрүбә үчүн јарарсыздыр. Рәнк алынмадыгда һәмин сынаг шүшәсинә HNO_3 вә PbO_2 гарышығындан 1 дамчы тәркибиндә Cl^- ионлары олмајан $MnSO_4$ вә ја $Mn(NO_3)_2$, анализ олунан Mn^{2+} мәһлулуна әлавә едилир, гарышдырылыр вә јенидән гыздырылыр. Бу заман Mn^{2+} перманганат туршусуна кими $HMnO_4$ оксидләшир ки, бу да сәчијјәви моруғу бәнөвшәји рәнкә маликдир:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2\downarrow + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Тәнликдән көрүндүјү кими, бурада оксидләшдиричи PbO_2-дир.

Бу вә бундан сонракы реаксијаны јеринә јетирдикдә манган (II) дузу мәһлулундан чох аз мигдар әлавә етмәк лазымдыр ки, онун артығы әмәлә кәлмиш олан MnO_4^--ы $MnO(OH)_2$ кими редуксија едир:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H_2O \rightarrow 5MnO(OH)_2\downarrow + 4H^+$$

Әкәр алынмыш моруғу-гырмызы мәһлула әлавә олараг 3-4 дамчы манган (II) дузу мәһлулу әлавә едиб јенидән гыздырсаг, онда рәнк итәр. Һәмин сәбәбдән мәһлулда башга редуксијаедичиләр вә хүсусилә Cl^- ионларынын олмасы MnO_4^- -ы $MnO(OH)_2$ кими вә ја һәтта Mn^{2+} кими редуксија едирләр:

$$2MnO^-_4 + 16H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2\uparrow$$

2) Аммониум персулфат $(NH_4)_2S_2O_8$ илә оксидләшдирмәни Ag^+ катализатору иштиракы илә апарырлар. Ag^+ ионлары, еһтимал ки, аммониум персулфат илә Ag^{2+} ионларына кими оксидләшир:

$$2Ag^+ + S_2O^{2-}_8 \rightarrow 2Ag^{2+} + 2SO^{2-}_4$$

Сонра күмүш Ag^{2+} ионлары Mn^{2+}-ы MnO^{4-} -ә кими оксидләшдирәрәк, јенидән Ag^+ кими редуксија олунур:

$$Mn^{2+} + 5Ag^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO^-_4 + 5Ag^+ + 8H^+$$

Беләликлә, катализатор рекенерасија олунур вә јенидән реаксијаја дахил олур. Чәм шәклиндә реаксијанын тәнлијини белә тәсәввүр етмәк олар:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O^{2-}_8 + 8H_2O \rightarrow 2MnO^-_4 + 10SO^{2-}_4 + 16H^+$$

Ag^+ иштирак етмәдикдә, еләчә дә Mn^{2+} артығы иштиракы илә MnO^-_4 әвәзинә гонур $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсү әмәлә кәлир.

Реаксијаны јеринә јетирмәк үчүн 5-6 дамчы $(NH_4)_2S_2O_8$ мәһлулуна 1 дамчы 2 н H_2SO_4 (вә ја HNO_3), 1-2 дамчы гаты H_3PO_4 вә 2 дамчы күмүш дузу мәһлулу әлавә едиб гыздырырлар. Гыздырылмыш оксидләшдиричи гарышығына шүшә чубуг васитәси илә мүмкүн гәдәр аз мигдарда, ичәрисиндә Cl^- ионлары олмајан, анализ олунан Mn^{2+} мәһлулу әлавә едир вә гарышдырырлар.

Әкәр MnO^-_4 -ын әмәлә кәлдијини сүбут едән алынмыш моруғу-бәнөвшәји рәнк зәифдирсә, анлиз олунан мәһлулдан јенә аз мигдар әлавә етмәк олар. Әкәр әксинә Mn^{2+} гатылығынын чох јүксәк гатылыгда олдуғуну көстәрән гонур $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсү чөкәрсә, белә һалда бир дамчы анализ олунан мәһлулу бир нечә дамчы су илә әввәлчәдән дурулашдырмагда тәчрүбәни тәкрар едирләр.

Белә ки, Cr^{3+} иону да $(NH_4)_2S_2O_8$ илә $Cr_2O_7^{2-}$ кими оксидләшдијиндән, һәмин реаксија илә Mn^{2+} тә"јинини Cr^{3+} ионунун тә"јини илә бирләшдирмәк олар. Бу заман јухарыда јазылдығы кими Mn^{2+} үчүн реаксијаны апарыб, һәмин сынаг шүшәсинә бир гәдәр (2-3 дамчы) анализ олунан

мəһлулдан тəкрар əлавə едир вə јенидəн гыздырырлар. Чөкмүш $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсүнү сентрифуга едир вə сентрифугатда (сојудугдан сонра) $Cr_2O_7^{2-}$ -ну перхлорат туршусуна H_2CrO_4 чевирмəклə тə"јин едирлəр.

3). **Натриум бисмутат** $NaBiO_3$ илə оксидлəшмə ашағыдакы тəнлик үзрə кедир:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14\,H^+ \rightarrow 2MnO^-_4 + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

Бу реаксија башгаларындан фəргли олараг сојутдугда кедир вə буна Mn (II) дузларынын чүз"и артығы мане олмур.

Сојугда Cl^- ионлары MnO_4^- илə јанашы реаксијаја кирир; буна көрə дə илк вахтлар онларын иштиракы илə мəһлулун моруғу рəнкинин əмəлə кəлмəсинə мүшаһидə апармаг олур. Əлбəттə, мəһлулда хлоридлəрин чох мигдарындан чəкинмəк лазымдыр.

Реаксијаны апармаг үчүн 1-2 дамчы манган (II) дузу мəһлулу үзəринə 3-4 дамчы 6 н HNO_3 мəһлулу вə 5-6 дамчы су əлавə етдикдəн сонра мəһлула шүшə күрəк илə бир аз $NaBiO_3$ тозу дахил едирлəр. Гарышдырыб, реактивин артығыны сентрифуга едир вə мəһлулун рəнкинə мүшаһидə апарырлар. Бу реаксија олдугча һəссас вə əлверишлидир.

Нəзəрдəн кечирдијимиз реаксијада əмəлə кəлəн перманганат туршусу $HMnO_4$ əн гүввəтли оксидлəшдиричилəрдəн бири олуб, чохлу мүхтəлиф редуксијаедичилəри оксидлəшдирмəк габилијјəтинə маликдир. Əкəр бу оксидлəшмə турш мүһитдə кедирсə, Mn(VII) Mn^{2+} кими редуксија олуначагдыр. Гəлəви вə ја нејтрал мүһитдə оксидлəшмə реаксијасы заманы $Mn^{(VII)}$ јалныз Mn^{IV} кими редуксија олуначагдыр ки, бу да гонур $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсү шəклиндə чөкəчəкдир.

H_2SO_4 илə туршулашдырылмыш дəмир (II) дузу мəһлулунун үзəринə дамчы-дамчы дурулашдырылмыш калиум-перманганат мəһлулу əлавə едир вə онун рəнксизлəшмəсинə мүшаһидə апарырлар. Реаксија ашағыдыкы тəнлик үзрə кедир:

$$5Fe^{2+} + MnO^-_4 + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$KMnO_4$-ин рəнксизлəшмəси ону гајнајана кими гыздырылмыш вə H_2SO_4 илə туршулашдырылмыш оксалат туршусу мəһлулу вə ја онун дузу үзəринə əлавə етдикдə дə баш верир:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO^-_4 + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

Һəр ики реаксија мигдари анализдə бөјүк əһəмијјəтə маликдир.

MnO^-_4 -ын Mn^{2+} кими редуксијасы редуксијаедичи ролуну ојнајан һидрокен пероксидин H_2O_2 тə"сири илə əлдə едилир:

$$2MnO^-_4 + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

6. Бензидин $C_{12}H_8$ $(NH_2)_2$ манганын (IV) бирләшмәләри илә оксидләшәрәк мави рәнкә бојанмыш мәһлул әмәлә кәтирир. Реаксијаны дамчы методу илә апармаг әлверишлидир.

Манган (II) дузу мәһлулунун бир дамчысыны сүзкәч кағызы золағы үзәринә јерләшдириб аммонјак бухары илә ишләјирләр. Әмәлә кәлмиш $Mn(OH)_2$ һаванын оксикени илә сүр"әтлә оксидләшәрәк $MnO(OH)_2$ чеврилир; бу заман ләкә гонур рәнк алыр. Буна сонрадан бензидинин асетат мәһлулундан бир дамчы тә"сир етсәк, мави рәнк алынар (CrO_4^{2-} - нун ујғун реаксијасы илә мүгајисә етмәли). Реаксија 0,15 мкг Mn^{2+} тә"јин етмәк имканы верир. Дурулашма сәрһәдди 1:330000-дир.

Co^{2+} мигдары чох олдугда Mn^{2+} иштирак етмәдикдә зәиф мави рәнк алына биләр. Бунун гаршысыны алмаг үчүн дамчыны аммониум-һидроксид әлавә етмәздән габаг, кағыз үзәриндә бир дамчы аммониум хлорид мәһлулу илә ишләмәк лазымдыр.

7. Күмүш хлорид AgCl Mn^{2+} күмүш металына кими редуксија едир. Реаксија дамчы методу илә апарырлар.

Сүзкәч кағызынын золағы үзәринә бир дамчы HCl мәһлулу гојулур. Алынмыш јаш ләкәнин мәркәзинә капилјар илә күмүш дузу мәһлулу јерләшдирирләр. Бу заман кағызда AgCl чөкүнтүсү әмәлә кәлир. Капилјар гүввәсинин сахлаја билдији мигдар су илә долдурулмуш капилјары ләкәнин мәркәзинә гојуб чөкүнтүнү дәгиг јујурлар. Капилјары о вахта кими сахламаг лазымдыр ки, ләкәнин диаметри 2-3 дәфә бөјүмүш олсун. Сонра јујулмуш чөкүнтү тә"јин олунан Mn^{2+} мәһлулунун бир дамчысы илә исладылыр вә гаты NaOH мәһлулунун кичик дамчысы илә тә"сир едилир. Mn^{2+} иштирак етдикдә AgCl-и метал күмүшә кими редуксија етдијиндән, ләкә гаралыр:

$$2AgCl + Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Ag\downarrow + MnO(OH)_2\downarrow + 2Cl^- + H_2O$$

8. Гуру үсулла реаксија. Хромун реаксијаларында олдуғу кими Na_2CO_3-ын мунчуғуну алыб, онун васитәси илә тәдгиг едилән манган иштирак едән бәрк маддәдән, мәсәлән $MnSO_4$ вә ја $MnO(OH)_2$ чөкүнтүсүндән бир гәдәр көтүрүр вә гүвзәтли көзәрдирләр. Бундан сонра мунчуг илә бир гәдәр $KClO_3$ кристаллары көтүрүб јенидән еһтијатла көзәрдирләр. Јашыл (вә ја мави) рәнкдә мунчуғун әмәлә кәлмәси анализ олунан мәһлулда Mn^{2+} олдуғуну көстәрир. Бу һалда реаксијанын тәнлији ашағыдакы кими кедир:

$$3MnO(OH)_2 + 3Na_2CO_3 + KCl_3 \rightarrow 3Na_2MnO_4 + KCl + 3H_2O\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

Алынмыш манганын Na_2MnO_4 бирләшмәси манганат туршусунун дузу олуб, манганын VI оксидләшмә дәрәчәсинә ујғун кәлир. Мунчуғун јашыл рәнкли олмасы Na_2MnO_4 дузунун олмасы илә әлагәдардыр.

§ 61. Zn^{2+} ионларынын реаксијалары

Zn^{2+} дузларынын мәһлуллары рәнксиздир.

1. Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH Zn^{2+} иону илә ағ рәнкли $Zn(OH)_2$ чөкүнтүсүнү (вә ја H_2ZnO_2) әмәлә кәтирир. Чөкүнтү туршуларда вә гәләвиләрдә һәлл олур, (амфотерлик) мәсәлән:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$H_2ZnO_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

Синкат иону ZnO_2^{2-} алүминатлардан фәргли олараг NH_4Cl-ин тә"сириндән $Zn(OH)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир, белә ки, о аммониум дузларында һәлл олур.

2. Аммониум һидроксид NH_4OH $Zn(OH)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирәрәк NH_4OH-ин артығында һәлл олур; $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ вә ја $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

$$Zn(OH)_2\downarrow + 6NH_4OH \rightarrow [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 6H_2O$$

Синк һидроксидин кифајәт гәдәр бөјүк һәллолма һасилинә малик олдуғундан (hh $Zn(OH)_2 = 7{,}1.10^{-18}$), аммониум хлориддә һәлл олур. Буна көрә дә Zn^{2+} аммониум дузларынын иштиракы илә һидроксид бирләшмәси шәклиндә чөкмүр.

3. Аммониум вә гәләви металларын карбонатлары туршуларда һәлл олан дәјишән тәркибли ағ чөкүнтү әмәлә кәтирир.

4. Натриум һидрофосфат Na_2HPO_4 туршуларда, гәләвиләрдә вә аммониум һидроксиддә һәлл олан $Zn_3(PO_4)_2$ чөкүнтүсүнү верир. Аммониум дузларынын иштиракы илә даһа аз һәлл олан икигат $ZnNH_4PO_4$ дузунун чөкүнтүсү чөкүр.

5. Һидрокен сулфид H_2S Zn^{2+} -ну ағ рәнкли ZnS чөкүнтүсү шәклиндә чөкдүрүр:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 3H^+$$

Zn^{2+} ионунун H_2S-ә олан мүнасибәти ону һидрокен сулфид илә чәкмәјән III груп катионларынын һамысындан фәргләндирир вә IV груп катионларына јахынлашдырыр. Zn^{2+} ионларынын чәкмәси онунла изаһ олунур ки, ZnS-ин һәллолма һасилинин гијмәти III груп катионларынын башга сулфидләриндән кифајәт гәдәр кичикдир. Һесаблама вә тәчрүбә

көстәрир ки, Zn^{2+} ионунун там чөкмәси pH 2-дән аз олмадығда әлдә едилир.

pH ≈ 2-дә H_2S илә тә"сир етмәклә Zn^{2+} -ну III групун галан катионларынын (еләчә дә II вә I групу) иштиракилә тә"јин етмәк олар. Реаксијаја јалныз Fe^{3+} мане олур, чүнки о, H_2S-и сәрбәст күкүрдә кими оксидләшдирдијиндән ZnS-ә охшар ағ чөкүнтү шәклиндә чөкүр. Әлбәттә, мәһлулда башга оксидләшдиричиләр, мәсәлән MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, һидрокен пероксид вә с. олмамалыдыр.

Катионларын анализинин систематик кедишиндә, IV груп катионларыны турш мүһитдә (pH≈ 0,5) мәһлулдан сулфид васитәси илә чөкдүрдүкдән сонра, III групун анализинә башлајырлар. Бу заман Fe^{3+} иону Fe^{2+} кими рудуксија олунур, Zn^{2+} ионунун тә"јининә мане олмур. IV груп катионлары ајрылдығдан сонра алынмыш мәһлулун pH-ны 0,5-дән 2 кими артырсаг (јә"ни H^+ гатылығыны 0,3-дән 0,01 г-ион/л-ә кими азалтсаг) вә H_2S илә тә"сир етсәк, онда туршуларда һәлл олан ағ ZnS чөкүнтүсүнүн чөкмәсинә әсасән, Zn^{2+} тә"јин етмәк олар. pH-ын гијмәтини 2-јә кими чатдырмағын ән садәси мәһлула формиат буфер гарышығы $HCOOH+HCOONH_4$, даһа доғрусу лазым олан гатылыгда көтүрүлмүш, гарышга туршусу илә онун дузу гарышығынын әлавә едилмәсидир.

Әкәр мәһлулда IV вә V груплар јохдурса, Fe^{3+} ионларынын манечилијини арадан галдырылмасынын әлверишли үсулу, мәһлулу сојугда $CaCO_3$ тозу илә чалхаламагдыр. Бу заман мәһлулда олан туршу нејтраллашыр вә pH тәхминән 5-ә кими артыр. $Fe(OH)_3$-ин там чөкмәси pH 3,5-дә әлдә едилдијиндән Fe^{3+} ајрылмыш олачагдыр. $Fe(OH)_3$ илә бирликдә $Al(OH)_3$, $Ti(OH)_4$ вә гисмән $Cr(OH)_3$ чөкәрләр. Әксинә, Zn^{2+} иону тамамилә мәһлулда галар, чүнки $Zn(OH)_2$-ин чөкмәси јалныз pH 6,43 (Zn^{2+}-ун гатылығы 10^{-2} г-ион/л) башлајыр. $CaCO_3$ илә реаксијаны сојугда апармаг лазымдыр, чүнки гыздырдыгда бу дузун һидролизи чох гүввәтләндијиндән, $Zn(OH)_2$ чөкә биләр.

$CaCO_3$ тә"сириндән әмәлә кәлмиш һидроксид чөкүнтүләрини вә реакентин артығыны кәнар едиб, pH 2-дә һидрокен сулфид илә Zn^{2+} -ну тә"јин едирләр. Мәһлулун pH-нын 2 гијмәтинә чатдырылмасы јухарыда гејд олунан үсул илә нејтрал мәһлула формиат буфер гарышығы әлавә етмәклә әлдә едилә биләр.

6. Калиум һексасианоферрат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ Zn^{2+} иону илә гәләвиләрдә һәлл олан синк вә калиум һексасианоферрат (II) икигат дуз чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Бу реаксија Zn^{2+} -ну Al^{3+} -дан фәргләндирир, јәни Al^{3+} $K_4[Fe(CN)_6]$ илә чөкүнтү әмәлә кәтирмир.

7. Калиум һексасианоферрат (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ Zn^{2+} иону илә HCl туршусунда һәлл олан гонур-сары рәнкли $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

8. **Дитизон хлороформ** ($CHCl_4$) вә ја карбон-4-хлориддә (CCl_4) һәлл олараг Zn^{2+} илә моруғу-гырмызы рәнкә бојанмыш дахили комплекс дуз әмәлә кәтирир; башга елементләрин охшар бирләшмәләриндән (дитозонтлардан) фәргли олараг бу дуз гәләви мүһитдә нәинки $CHCl_3$ вә ја CCl_4 тәбәгәләрини, һәтта су тәбәгәсини дә бојајыр. Реаксија Zn^{2+} -нун кәсри тә"јини үчүн III групун катионларынын һамысынын иштиракы илә ишләдилир. Онун даһа әлверишли тәтбиг олунмасы беләдир. Микропутада (вә ја саат шүшәсиндә) 3 дамчы анализ олунан аз мигдар бәрк натриум пероксид Na_2O_2 илә ишләнилир. Сүр"әтлә кедән реаксијадан сонра, ZnO_2^{2-}, AlO_2^- вә CrO_4^{2-} ионларындан, еләчә дә NaOH артығындан ибарәт ола билән, мәһлулун бир дамчысыны һидроксид чөкүнтүләри илә бирликдә, капилјар васитәси илә сүзкәч кағызы золағы үзәринә гојурлар. Капилјарын учуну кағыз үзәриндә о вахта кими сахлајырлар ки, чөкүнтүнүн әтрафында тәхминән бир нечә мм енində су зонасы әмәлә кәлсин. Сонра јаш ләкәнин әтрафыны, ичәрисиндә дитизон мәһлулу олан капилјар илә доландырырлар. Сәчијјәви моруғу-гырмызы һәлгәнин әмәлә кәлмәси Zn^{2+} олдуғуну көстәрир. Әкәр Zn^{2+} олмазса, һәлгә нарынчы рәнкдә олур ки, бу да гәләви мүһитдә дитизона мәхсусдур. Бу рәнкләри фәргләндирмәк үчүн кағыз үзәринә 2 н NaOH мәһлулу јерләшдириб үзәринә бир дамчы дитизон мәһлулу әлавә етмәк лазымдыр.

9. Аммониум тетрароданомеркуриат $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ $CoCl_2$-ин иштиракилә. Сынаг шүшәсинә 2-3 дамчы чох зәиф (0,02%-ли) $CoCl_2$ мәһлулу төкүлүр вә үзәринә бәрабәр һәчмдә $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ әлавә едилир. Сынаг шүшәсинин дивары шүшә чубуг васитәси илә 1/2 дәг. сүртүлүр, бу заман мави рәнкдә чөкүнтү алынмалыдыр. Сонра һәмин сынаг шүшәсинә 1 дамчы синк дузу мәһлулу әлавә едиб, јенидән 1/2 дәг. шүшә чубуг васитәси илә сынаг шүшәсинин диварыны сүртмәклә мави рәнкли чөкүнтү чөкүр, бу да $Co[Hg(SCN)_4]$ вә $Zn[Hg(SCN)_4]$-дән ибарәтдир:

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Co[Hg(SCN)_4]\downarrow$$

$$Zn^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Zn[Hg(SCN)_4]\downarrow$$

Zn^{2+} -нун ролу әмәлә кәтирдији ағ $Zn[Hg\{SCN)_4]$ вә мави рәнкли $Co[Hg(SCN)_4]$ чөкүнтүсүнүн чөкмәсини сүр"әтләндирир, $Zn[Hg(SCN)_4$ олмадыгда чөкүнтү саатларла чөкмәјә биләр (ифрат дојмуш мәһлулун алынмасы). Чүнки, Co^{2+} ионунун мигдарындан асылы олараг, һәр ики бирләшмә ачыг мави вә ја түнд мави рәнкли гарышыг кристаллары әмәлә кәтирир. Нәзәрә алмаг лазымдыр ки, кобалтын нисбәтән гаты мәһлуллары илә $Co[Hg(SCN)_4]$ чөкүнтүсү Zn^{2+} олмадыгда белә сүр"әтлә

алыныр. Буна көрә дә гатылығы 0,02% чох олан $CoCl_2$ мәһлулларынын тәтбиги мәсләһәт дејил.

Реаксијаја Co^{2+}-нун чох мигдары, еләчә дә Ni^{2+} вә Fe^{2+} $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ илә јашыл рәнкли чөкүнтүләр әмәлә кәтирән ионлар мане олур. Fe^{2+} иштиракы илә чөкүнтү бәнөвшәји рәнкдә алына биләр. Бундан әлавә, чөкүнтүнүн рәнки әмәлә кәлән дәмир роданидин $Fe(SCN)_3$ кәскин рәнки илә пәрдәләнир. Бу чәтинликләри NaF вә NH_4F әлавә етмәклә вә Fe^{3+} -ны $[FeF_6]^{3-}$ комплексинә бирләшдирмәклә арадан галдырмаг олар.

Реаксијаны јеринә јетирәркән јадда сахламаг лазымдыр ки, ону гүввәтли турш мүһитдә апармаг олмаз, белә ки, $Zn[Hg(SCN)_4]$ чөкүнтүсү гаты туршуларда һәлл олур. Гәләвиләрин тә"сириндән о, тәтбиг олунан реакент $(NH_4)_2[(SCN)_4]$ кими, сары HgO чөкүнтүсүнүн алынмасы илә парчаланыр. Демәли, реаксијаны ја зәиф вә ја да мәһлулун орта туршулуғунда (туршунун гатылығы 0,5 н јухары олмамалыдыр) апармаг лазымдыр.

10. Бәнөвшәји метил бојасы. Әкәр нејтрал вә ја чох зәиф турш синк дузу мәһлулуна NH_4SCN иштиракында бәнөвшәји метил бојасы илә тә'сир етсәк, дузун кичик кристалларынын бәнөвшәји рәнкли суспензијасы алыныр. Дуз бәнөвшәји метилин үзви катиону вә комплекс аниону $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ -дан әмәлә кәлмишдир.

Практики олараг реаксијаны даһа јахшы апармаг үчүн 2 мл суја 5 дамчы чахыр туршусунун дојмуш мәһлулуну, 1 дамчы HCl мәһлулу (сыхлығы 1,12), 2 дамчы 20%-ли NH_4SCN мәһлулу вә 2 дамчы 0,06%-ли бәнөвшәји метил мәһлулу әлавә едирләр. H^+ тә'сириндән мави-јашыл рәнкә бојанмыш мәһлулу јары бөлүб, онун бир јарысыны мүгајисә үчүн сахлајырлар, икинчи јарысынын үзәринә исә 1-2 дамчы анализ олунан Zn^{2+} мәһлулу әлавә едирләр вә чалхалајырлар. Рәнкин бәнөвшәјијә Zn^{2+} олдуғуну көстәрир. Туршунун артығы реаксија үчүн зәрәрлидир. Буна көрә дә јохламаны апармаздан әввәл турш мәһлулу мүмкүн гәдәр дәгиг нејтраллашдырырлар. Тәтбиг олунан реакентләрин һамысынын гатылығынын вә мигдарынын дәгиг көтүрүлмәсинә фикир верилмәлидир, әкс һалда тәдгигатын нәтичәси дүзкүн олмаја да биләр. Бу реаксијаја Fe^{3+} вә Cu^{2+} мане олурлар. Бунлар иштирак етдикдә, мәһлулу гурғушун металы илә гыздырырлар ки, Fe^{3+} — Fe^{2+} кими Cu^{2+} исә мис металына кими редуксија олунсун.

Лакин даһа е'тибарлысы, бу реаксијанын анализини систематик анализин кедишиндә III груп катионларыны аммониум дузлары иштиракы илә аммониум һидроксид тә'сириндән ајырдыгдан сонра тәтбиг олунмасыдыр. Алынмыш Mn^{2+} вә кобалт, никел вә синкин аммонјакат комплексләриндән ибарәт аммонјаклы мәһлул, мүмкүн гәдәр HCl илә дәгиг нејтраллашдырылыр вә јухарыда көстәрилдији кими Zn^{2+} үчүн јохланылыр.

11. Микрокристаллоскопик реаксија. CH_3COOH илә туршулашдырылмыш вә гыздырылмыш бир дамчы синк дузу мәһлул үзәринә әшја шүшәси үзәриндә бир дамчы $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ мәһлулу әлавә едәрәк әмәлә кәлмиш $Zn[Hg(SCN)_4]$ кристалларыны микроскоп алтында мүшаһидә едирләр. Онлар характер хач вә дендритләр шәклинә маликдир.

Минерал туршулар илә туршулашдырылмыш вә ја синк дузларынын дурулашдырылмыш мәһлулларындан кристаллар гејри-бәрабәр тәрәфли үчбучаглар вә паз шәклиндә әмәлә кәлирләр. Белә мәһлулун ирәличәдән бир дамчысыны әшја шүшәсиндә јерләшдириб, бухарландырмаг мәсләһәтдир. Гуру Галығы сојудугдан сонра бир дамчы реакент илә ишләјирләр. Дурулашма сәрһәдди 1:10000.

12. Гуру үсулла реаксија. Чох да бөјүк олмајан сүзкәч кағызы золағыны синк дузу мәһлулу вә дурулашдырылмыш $Co(NO_3)_2$ мәһлулу илә исладырлар, гурудурлар вә јандырырлар. Кобалт синкат - "Ринман јашылы" әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә кағызын күлү јашыл рәнкә бојанмыш олур:

$$Zn(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 \rightarrow CoZnO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

§62. Co^{2+} - ионларынын реаксијалары

Кристаллоһидратлар вә дурулашмыш кобалт дузларынын мәһлуллары чәһрајы рәнкдәдир. Бу рәнк һидратлашмыш $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ ионларына мәнсубдур.

1. **Јејичи гәләвиләр** NaOH вә KOH Co^{2+} иону илә мави рәнкли әсаси дуз чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Co^{2+} + Cl^- + OH^- \rightarrow CoOHCl\downarrow$$

Гәләвинин сонрадан әлавә едилмәси вә гыздырылмасы чөкүнтүнү чәһраји рәнкли кобалт (II) һидроксидинә чевирир:

$$CoOHCl\downarrow + OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + Cl^-$$

Һавада чөкүнтү $Co(OH)_2$ тәдричлә гонурлашараг, кобалт (III) һидроксидинә чеврилир:

$$4Co(OH)_2\downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

Әкәр кобалт дузлары мәһлулуна гәләви вә һидрокен пероксид илә тә'сир етдикдәи түнд-гонур рәнкли $Co(OH)_3$ чөкүнтү чөкәчәкдир:

$$2Co^{2+} + 4OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow$$

Чөкүнтү H_2SO_4 - да һәлл олмур, лакин онун турш мүһитдә Co^{III} -ну CO^{II} -јә кими (Mn илә мүгајисә един) редуксија едән H_2O_2 вә $NaNO_2$ гарышығында һәлл олур.

2. Аммониум һидроксид NH_4OH Co^{2+} илә мави рәнкли әсаси дуз чөкүнтүсүнү вердијиндән NH_4OH-ин чох бөјүк артығында вә ја аммониум дузларында чиркин-јашыл рәнкли комплекс бирләшмәнин әмәлә кәлмәси илә һәлл олур:

$$CoOHCl\downarrow + 7NH_4OH \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + NH^+_4 + Cl^- + 6N_2O$$

Буна көрә дә аммониум дузлары иштиракы илә NH_4OH Co^{2+} ионуну чөкдүрмүр. Лакин, мәһлулда Fe^{3+}, Al^{3+} вә ја Cr^{3+} иштирак едирсә, онда бунлары ајырдыгда Co^{2+} гисмән гоша чөкүр.

3. Гәләви металларын карбонатлары Co^{2+} илә дурулашмыш туршуларда, аммониум һидроксиндә вә аммониум карбонатда һәлл олан гырмызымтыл дәјишән тәркибли әсаси дуз чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

4. **Натриум һидрофосфат Na_2HPO_4** бәнөвшәји $Co_3(PO_4)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирдијиндән туршуларда, о чүмләдән сиркә туршусунда һәлл олур. Гәләвиләрин тә'сириндән о, $Co(OH)_2$, аммониум һидроксидин тә'сириндән исә чиркин-јашыл рәнкли комплекс дуз әмәлә кәтирдијиндән һәлл олур.

5. **Аммониум роданид** NH_4SCN Co^{2+} илә $(NH_4)_2$ $[Co(SCN)_4]$ тәркибли комплекс дуз әмәлә кәтирир:

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Әкәр мәһлула амил спирти әлавә етсәк (вә ја онун ефир илә гарышығыны) вә чалхаласаг, онда әмәлә кәлмиш комплекс бирләшмә бу һәлледичи тәбәгәсинә (о суја нисбәтән, бурада даһа јахшы һәлл олур) кечәрәк, ону мави рәнкә бојајыр.

Даһа характер олан Co^{2+} ионунун бу реаксијасыны јеринә јетирәркән, нәзәрә алмаг лазымдыр ки $[Co(SCN)_4]^{2-}$ комплекси чох гејри-давамлыдыр ($K_{r/c}=1.10^{-3}$).

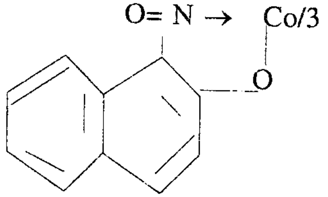
Реаксијанын алынмасы үчүн мәһлула роданид ионунун артығыны әлавә етмәклә комплексин Co^{2+} вә SCN^- ионларына диссосиасијасыны ашағы салмаг лазымдыр. 2 дамчы кобалт (II) дузунун мәһлулу үзәринә 8 дамчы дојмуш NH_4SCN мәһлулу (даһа јахшысы бир гәдәр гуру дуз) вә 5-6 дамчы амил спирти әлавә едирләр. Реаксијаја Fe^{3+} мане олур. NH_4SCN илә гырмызы-ган рәнкли бојанма верир: о, Co^{2-} нун әмәлә кәтирдији рәнки пәрдәләјир. Буна көрә дә мәһлулун гырмызы рәнки итәнә кими

NH_4F вә ја NaF әлавә етмәклә Fe^{3+} ы $[FeF_6]^{3-}$ комплекс шәклиндә пәрдәләјирләр.

Ашағыдакы үсул илә реаксијаны јеринә јетирдикдә һәссаслыг артыр: 1-2 дамчы анализ олунан зәиф турш мәһлула (әкәр Fe^{3+} иштирак едирсә, бир нечә миллиграм бәрк флүорид әлавә едилир) гарышдырмагла 5 дамчы NH_4SCN-ин асетонда дојмуш мәһлулу илә тә'сир едирләр. Co^{2+} ионунун мигдарындан асылы олараг, мәһлул мави вә ја јашыл рәнкә бојаныр. Co^{2+} мигдары чох аз олдугда аммониум роданиди гуру дуз шәклиндә көтүрмәк лазымдыр.

Нәһајәт, нәзәрдән кечирдијимиз реаксијаны гәзет кағызы золағында дамчы методу васитәси илә апармаг чох әлверишлидир. Онун тәркибиндә "ајдынлашдырычы" маддә — лигнин вардыр ки, бунун да иштиракында кобалтын роданид комплекси јүксәк давамлылыға малик олур вә су илә парчаланмыр. Реаксијаны апармаг үчүн, габагчадан NH_4SCN вә NH_4F дојмуш мәһлуллары илә һопдурулмуш вә гурудулмуш кағыздан истифадә етмәк јахшыдыр. Белә кағыза анализ олунан мәһлулдан бир дамчы әлавә етдикдә мави рәнкли ләкә алыныр.

6. **α - нитрозо- β -нафтол** $C_{10}H_6(NO)(OH)$ (Илински реактиви- Co^{2+} - Co^{3+} кими оксидләшдирәрәк гырмызы-гонур рәнкли һәчмли дахили комплекс дузун $[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:



Реаксијаны апармаг үчүн 2-3 дамчы нејтрал вә ја зәиф турш кобалт (II) дузу мәһлулуну (гүввәтли турш мәһлула CH_3COONa әлавә етмәк лазымдыр) бир нечә дамчы су илә дурулашдырараг үзәринә 2-3 дамчы реакент әлавә едиб, гыздырырлар. Реаксијада Fe^{3+} иону реакент илә гонуру-гара чөкүнтү әмәлә кәтирдијиндән мане олур.

7. **Аммониум тетрароданомеркуриат** $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ Co^{2+} тә'сир етдикдә мави $Co[Hg(SCN)_4]$ чөкүнтүсүнү верир. Аз мигдар синк дузунун әлавә едилмәси, онун чөкмәсини сүр'әтләндирир.

Чөкүнтү мави мәһлулун алынмасы илә HCl-да һәлл олур, су илә дурулашдыгда онун рәнки чәһрајыја чеврилир. Јејичи гәләвиләр вә аммонјак реакенти парчалајараг, сары рәнкли чивә оксиди чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Дуру HCl-да чөкүнтү демәк олар ки, һәлл олмур.

8. **Калиум нитрит KNO_2** артыгламасы илә чох да дуру олмајан сиркә туршусу илә туршулашдырылмыш кобалт (II) дузу мәһлулу үзәриндә

әлавә олунмуш һалда комплекс дузун $K_3[Co(NO_2)_6]$ сары кристаллик чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Co^{2+} + 7NO_2^- + 3K^+ + 2CH_2COOH \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + 2CH_3COO^- + H_2O$$

Бу реаксија Co^{2+} - ионуну Ni^{2+}-дән ајырмаг үчүн ишләдилә биләр. Дурулашдырылмыш мәһлулларда чөкүнтү гыздырдыгда вә көзәрдикдә мејдана чыхыр.

9. Микрокристаллоскопик реаксија. Микроскоп алтында Co^{2+} ионуну јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз парлаг мави рәнкли кристалларынын алынма реаксијасы васитәси илә мүәјјән етмәк олар. Реаксијаны апармаг үчүн бир дамчы нејтрал вә ја зәиф турш кобалт (II) дузу мәһлулу әшја шүшәси үзәриндә гуруја кими бухарландырылыр вә сојудугдан сонра бир дамчы реакент илә ишләнилир. Fe^{3+} иштирак етдикдә реакенти әлавә етмәздән әввәл дамчы үзәринә NaF дәнәсини салмаг лазымдыр.

10. Гуру үсулла реаксија. 1)Натриум тетраборат мунчуғунун әмәлә кәлмәси. Кобалт бирләшмәси натриум тетраборат илә $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ мави рәнкли мунчуг верир. Ni^{2+}-нун мигдары гонур рәнкли мунчуг әмәлә кәтирдијиндән реаксијаја мане олур.

2) Сүртүлмә методу (Ф.М.Флавитскинин). Анализ олунан гарышығын бир нечә кристалларыны чини касада вә ја чини лөвһәдә дәстәјин назик тәрәфи илә бир нечә NH_4SCN кристаллары илә сүртүрләр. Әкәр гарышыг гонур олурса (бу Fe^{3+} ионунун олдуғуну көстәрир), ону бир нечә натриум тиосулфат $Na_2S_2O_3$ кристаллары илә сүртүрләр. Бу заман дәмир (III) - дәмир (II) кими редуксија олунур вә $Fe(SCN)_3$-ин гырмызы-гонур рәнки итир. Кобалтын иштиракы илә гарышығын бу рәнки $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ мави рәнки илә әвәз олунур. Әкәр алынмыш мави рәнкли реаксија гарышығыны бир дамчы су илә ишләсәк, онда кобалтын роданид комплекси һидратлашмыш $[Co(OH_2)_6]_2$ ионуна чевриләчәкдир. Демәли, сујун иштиракы реаксијаја мане олур. Буна көрә дә јаш үсулла ону јеринә јетирдикдә реаксија мәһсулуну су илә гарышмајан үзви һәллედичи илә (амил спирти) екстраксија етмәк лазым кәлир.

Мараглыдыр ки, сүртмә методу илә сујун иштиракы илә кетмәјән бир сыра реаксијалары јеринә јетирмәк мүмкүндүр. Мәсәлән, Co^{2+}-ну анализ олунан гарышығы $Na_2S_2O_3$ илә сүртмәклә мүәјјән етмәк олар.

§ 63. Ni^{2+} - ионларынын реаксијалары

Тәркибиндә никел (II) иону олан сулу мәһлуллар һидратлашмыш ионлар әмәлә кәлдијиндән јашыл рәнкә бојанырлар.

1. **Јејичи гәләвиләр** NaOH вә KOH Ni^{2+} - иону илә јашыл $Ni(OH)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$

Чөкүнтү туршуларда, аммониум һидроксидиндә вә аммониум дузларында һәлл олур.

2. **Аммониум һидроксид** NH_4OH әввәлчә јашыл әсаси дуз $(NiOH)_2SO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир, бу да сонрадан NH_4OH артығында мави рәнкли комплекс әмәлә кәлмәси илә һәлл олур:

$$Ni^{2+} + 6NH_4OH \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

Аммонјак Ni^{2+} илә $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ комплекс катионуну әмәлә кәтирмәси нәтиҹәсиндә ону чөкдүрмүр.

3. **Гәләви металларын карбонатлары** јашыл рәнкли, туршуларда, аммониум һидроксиддә вә аммониум карбонатда һәлл олан никел карбонат $NiCO_3$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

4. **Натриум һидрофосфат** Na_2HPO_4 јашыл рәнкли, туршуларда, о ҹүмләдән сиркә туршусунда һәлл олан $Ni_3(PO_4)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Чөкүнтү һәмчинин аммониум һидроксиддә һәлл олдуғу һалда, јејичи гәләвиләрдә һәлл олмур.

5. **Диметилглиоксим** (Чугајев реактиви) Ni^{2+} - иону илә аммониум һидроксид мүһитиндә характер гырмызы дахили комплекс дуз чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Реаксијаны јеринә јетирмәк үчүн бир дамчы никел дузу мәһлулуна һәр бириндән бир дамчы олмагла диметилглиоксим вә дурулашмыш аммониум һидроксид мәһлуллары әлавә едилир. Ni^{2+} - ионунун бу мүһүм реаксијасынын јеринә јетирмәк шәраитинә кәлдикдә, һәр шејдән әввәл мәһлулун pH-нын гијмәтинин тә'сирини гејд етмәк лазымдыр.

Мәһлулда туршулуғун мигдары чох олдугда реаксија алынмыр, чүнки диметилглиоксим — зәиф туршу олдуғундан, онун әмәлә кәтирдији комплекс H^+ тә'сириндән парчаланыр. Һәмчинин аммониум һидроксидин артығындан чәкинмәк лазымдыр. Үмумијјәтлә, Ni^{2+}-нун диметилглиоксим илә кифајәт гәдәр там чөкмәси јалныз pH-ын 5-10 сәрһәддиндә кедир. Реаксијаны асетат буфер гарышығы иштиракы илә дә (CH_3COOH илә CH_3COONa артығынын гарышығы) pH≈5-дә апармаг олар. Нәзәрдән кечирдијимиз реаксијада Fe^{2+} иштирак едәрсә, диметилглиоксим илә һәлл олан гырмызы рәнкли дахили комплекс дуз әмәлә кәләр.

Na_2HPO_4 илә реаксијаны кағыз үзәриндә апармагла Ni^{2+} -ионуну манечилик төрәдән ионлар иштиракы илә тә'јин етмәк олар. Реаксијаны кағыз золағы үзәринә бир дамчы Na_2HPO_4 јерләшдириб, мәркәзиндә

алынмыш јаш ләкәјә ичәрисиндә анализ олунан мәһлул олан капилјар илә тохунурлар вә јенидән Na_2HPO_4 мәһлулу илә тә'сир едирләр. Бундан сонра ләкәнин әтрафыны ичәрисиндә диметилглиоксим олан капилјар илә доландырараг аммонјак бухары илә ишләјирләр. Ni^{2+} олдугда чәһрајы һәлгә алыныр.

§ 64. III, II вә I груп катионлары гарышығынын анализи

III груп катионларынын мүһүм реаксијалары чәд.17-дә мүгајисә едилир. III групу өјрәнәркән, биз II вә I груплардан фәргли оларaг, кимјәви чеврилмәләрин бөјүк мүхтәлифлији вә мүрәккәб олмасы илә растлашдыг. Буну нәзәрә аларaг, III групун анализинин бир сыра мүхтәлиф методларыны гејд етмәк олар. Онлар бир-бирләриндән һәр шејдән әввәл III груп катионларынын јарымгруплара ајрылма үсуллары илә фәргләнирләр.

Һидрокен пероксидин тәтбиги илә олан методла јарымгруплара ајырмаг үчүн һидрокен пероксидин вә ја натриум пероксидин иштиракы илә гәләвинин артығынын тә'сириндән истифадә олунур. Бу заман Al^{3+} вә Zn^{2+} катионлары AlO^-_2 вә ZnO^{2-}_2 анионларына чеврилərәк вә гәләви мүһитдә һидрокен пероксидин тә'сириндән Cr (III) оксидләшмәси нәтичәсиндә алынан CrO^{2-}_4 илә бирликдә мәһлулда галырлар. Галан катионлар $Ti(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$ вә $Ni(OH)_2$ шәклиндә чөкүрләр.

Аммониум һидроксид методу илә јарымгруплара ајрылмағын әсасыны аммониум дузлары иштиракы илә NH_4OH тә'сириндән Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{IV} вә Fe^{3+} һидроксид шәклиндә чөкмәләри, Mn^{2+}, Fe^{2+}, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ вә $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ катионларынын мәһлулда галмасы тәшкил едир. Аммониум һидроксидинин әвәзинә аммониум дузлары иштиракы илә пиридин C_5H_5N тәтбиг едилсә (pH 6,5) алүминиум, дәмир (III), хром (III) вә титан (IV) һидроксидләр шәклиндә чөкәрәк, јердә галан III групун катионлары пиридинлә бирликдә һәлл олан комплекс дузлар шәклиндә мәһлулда галырлар.

Гәләви методу васитәси илә јарымгруплара ајрылма, гыздырмагла NaOH-ин артығынын тә'сири илә апарылдыгда Al^{3+} вә Zn^{2+} алүминат-ион (AlO^-_2) вә синкат-ион (ZnO^{2-}_2) мәһлулда галараг, III групун галан катионлары исә һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр.

Асетат методунда (әсасән хром олмадыгда тәтбиг олунан) Al^{3+} вә Fe^{3+} CH_3COONa илә гыздырмагла әсаси асетатлар, титан исә $Ti(OH)_4$ шәклиндә чөкүрләр.

Бу методлары тәтбиг етдикдә, CoS, NiS вә III групун галан сулфидләринин дурулашдырылмыш HCl-да һәлл олмасындан истифадә едәрәк,

Co^{2+} вә Ni^{2+} адәтән ирәличәдән ајырырлар. Лакин бу ајрылма чох да там олмадығы үчүн јарыммикроанализ шәраитиндә јарарсыздыр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, III груп катионларынын ајрылмасынын галан башга методлары гоша чөкмә һадисәләри илә һәддиндән артыг мүрәккәбләширлә. Чүнки аммониум һидроксид методунда алүминиум, хром, титан вә дәмирин һидроксидләри илә бирликдә көзә чарпан дәрәчәдә Co^{2+}, Ni^{2+} вә гисмән Mn^{2+} гоша чөкүрләр. Буна көрә дә онлары јарымгруплара ајырмаздан әввәл, тә'јин етмәк мәсләһәтдир. Һидрокен пероксидин тәтбиги методунда (вә хүсусилә гәләви методунда) чөкүнтүјә кечән ионларла бир јердә Zn^{2+} чөкүр.

Ашағыда III, II вә I груп катионлары гарышығынын һидрокен пероксид, аммониум һидроксид вә пиридини тәтбиг етмәклә методларын јазылмасы верилмишдир. Биринчи ики метод ујғун схемләрлә иллүстрасија олунур (чәд.18 вә 19-а бах), бунлар анализи јеринә јетирмәјин тә'лиматы дејил, јалныз әмәлијјатын кедишинин ардычыллығыны вә ионларын ајрылмасы просесини көстәрир.

Јадда сахламаг лазымдыр ки, нәзәрдән кечирдијимиз анализ методларын һамысы јалныз PO^{3-}_4 иштирак етмәдикдә тәтбиг едилә биләр.

II вә I груп катионлары рәнксиздирләр вә әксәр һалда ағ чөкүнтүләр верирләр, III групун бир сыра катионлары рәнклидирләр (Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2}, Fe^{3+}) вә рәнкли чөкүнтүләр әмәлә кәтирирләр. Бу вә ја башга рәнкләнмә чох мүһүм аналитик нишанәләрдән бирини тәшкил едир, буна исә чох чидди диггәт јетирмәк лазым кәлир. Бә'зән бу анализи чох јүнкүлләшдирир вә онун нәтичәләринин дүзкүн олмасына инамы артырыр. Әкәр, анализ олунан мәһлул рәнксиздирсә, онда јухарыда көстәрилән рәнкли катионларын чүз'и мигдары белә иштирак едә билмәз.

Һәмчинин $(NH_4)_2S$ тә'сириндән рәнксиз чөкүнтүнүн алынмасы анализ олунан мәһлулда Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} вә Co олмадығыны көстәрир, белә ки, бунларын сулфидләри гара рәнкдәдирләр. Әкәр чөкүнтү тәмиз ағ рәнклидирсә, мәһлулда Al^{3+}, Zn^{2+} вә ја Ti^{IV}, чиркин-јашыл рәнклидирсә Cr^{3+}, әт рәнкдәдирсә — Mn^{2+} олдуғуну көстәрмәк олар. Әлбәттә, мүхтәлиф ионларын бир јердә олмасы нәтичәсиндә рәнкләр бир-бирини пәрдәләјир; лакин бир сыра һалларда белә пәрдәләнмәк баш вермир. Рәнки мүшаһидә апармагла анализ чох асанлашыр. Дикәр тәрәфдән, мәһлулун рәнкини вә ја чөкүнтүләри нәзәрә алараг, бә'зән сәһвләри мүәјјән етмәк олур. Мәсәлән, III групун анализи заманы Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+} вә Ni^{2+} тапылмајыбса, сулфид чөкүнтүләри гара рәнкдәдирсә, ајдындыр ки, һарада исә сәһв бурахылмышдыр. Бу мисалдан анализ олунан мәһлулун өзүнүн рәнкини вә онун анализи нәтичәсиндә алынмыш чөкүнтүләрин рәнкләрини нәзәрә алмаг олдугча вачибдир. Әкәр мәһлул гүввәтли гәләви реаксијасына маликдирсә (pH> 10) вә аммонјак ији вермирсә, һидроксидләри амфотер хассәјә малик олмајан катионларын

һеч бири иштирак едә билмәз. Демәли, белә һалда III груп катионларындан јалныз алүминиум, хром вә синки ахтармаг лазымдыр, бунлар гәләви мәһлулларда AlO^-_2, CrO^-_2 (вә ја CrO^{2-}_4) вә ZnO^{2-}_2 анионлары шәклиндә иштирак едирләр. Әкәр мәһлулун гәләвилији аммониум һидроксидин вә ја онун һәр һансы бир аммониум дузу илә гарышығындан мејдана чыхырса, онда мәһлулда Fe^{2+}, Mn^{2+}, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ вә $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ иштирак едә биләр, лакин Fe^{3+}, Ti^{IV}, Al^{3+} вә Cr^{3+} (әкәр pH 10-дан јухары дејилдирсә) иштирак едә билмәзләр.

Туршреаксија заманы мәһлулда III груп катионларынын һамысы ола биләр. Лакин бурада да pH-ын гијмәти әһәмијјәтсиз дејилдир. Әкәр мәһлул $pH \geq 5$ маликдирсә, онда чох бөјүк еһтималлыгла орада Ti^{IV} вә Fe^{3+} олмадығы гәрарына кәлмәәк олар. $Fe(OH)_3$ шәклиндә pH 3,5, лакин титан исә — даһа чох турш мүһитдә (чәд.10-а бах) тамамилә чөкүрләр. Лакин бунларын һамысына бахмајараг pH гијмәтинин тә'јини вә мәһлулун рәнкинин мүшаһидәси чох әһәмијјәтлидир, чүнки белә мүшаһидә аналитикә бә'зи тәхмини көстәриш верир. Анализин нәтичәси илә мүгајисә етдикдә хүсусилә әкәр кимјәви индивидуал маддәләр тә'јин едилирсә, онун дүзкүн јеринә јетирилмәси барәдә инамы артырыр. Мәһлулун турш реаксијасы нәинки мәһлулда бу вә ја башга III груп катионларынын иштирак етмәсиндән, һәтта анализин кедишиндә чох вахт әлавә олунан сәрбәст туршунун иштиракындан асылыдыр. Әлбәттә, белә һалларда мәһлулун pH-ны билаваситә тә'јин етмәк мә'насыздыр. Мәһлулда иштирак едән катионларын аналитик нишанәләрини көстәрән һәр һансы бир өлчү кими pH-ын гијмәтини алмаг үчүн, ирәличәдән сәрбәст туршуну гарышдырдыгда итмәјән буланты алынана кими нејтраллашдырмаг вә јалныз бундан сонра pH-ы тә'јин етмәк лазымдыр. Анализин кедишиндә pH-ын тә'јининин III груп катионларыны аммониум сулфид мәһлулу илә чөкдүрмәздән әввәл апармаг мәсләһәтдир.

Һидрокен пероксидин тәтбиги илә олан метод

1. **Илкин мүшаһидәләр вә јохламалар.** 1) Мәһлулун рәнкиндә вә чөкүнтүдә мүшаһидә апармаг вә онда олан вә ја олмајан ајрыча рәнкли катионлар һаггында еһтималын гәрара алынмасы.

2) Чөкүнтүнүн һәлл олмасы вә II групун сулфатларынын ајрылмасы. **Анализ олунан мәһлул чөкүнтү шәклиндә оларса, гарышдырмагла сынаг шүшәсинә 2 дамчы төкүб үзәринә 2-3 дамчы 2 N HCl әлавә едәрәк гыздырырлар. Әкәр чөкүнтү һәлл оларса анализ олунан мәһлулун јарысы үзәринә 2 N HCl мәһлулу әлавә етмәклә һәлл едиләрәк ашағыда көстәрилдији кими тәдгиг едирләр.**

Әкәр чөкүнтү тамамилә һәлл олмурса, Ba^{2+} вә Cr^{2+} сулфатларынын иштирак етдијини көстәрир. Белә һалда мәһлулун һамысыны бир нечә дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу илә туршулашдырырлар. Бунунла ејни заманда ики мәгсәд әлдә едилир: бир тәрәфдән туршуда һәлл олан чөкүнтүләрин һамысы һәлл едилир (карбонатлар, һидроксидләр, фосфатлар вә с.), дикәр тәрәфдән исә, әкәр мәһлулда So^{2-}_4 ионларынын гатылығы II груп катионларынын һамысынын сулфатлар шәклиндә там чөкмәси үчүн аздырса, онда H_2SO_4 әлавә едилдикдән сонра, онларын там чөкмәләри мејдана чыхыр. Сонра там чөкмәнин алынмасы үчүн јохлама апарылыр, бунун үчүн сынаг шүшәсинә H_2SO_4 әлавә едилдикдән сонракы мәһлулдан бир гәдәр сентрифуга едилир вә алынмыш шәффаф мәһлула бир нечә дамчы H_2SO_4 илә тә'сир едилир. Чөкүнтүнүн алынмамасы Ba^{2+} вә Cr^{2+} сулфатларынын там чөкдүјүнү көстәрир.

Мәһлул сулфатлар илә бирликдә гајнар су һамамында 2-3 дәгигә гыздырылыр. Һәлл олмајан $BaSO_4$ вә $CrSO_4$ чөкүнтүләри сентрифуга едилир, јујулур вә анализ олунур. Мәһлул ашағыда јазылдығы кими тәдгиг едилир.

3) Мәһлулун pH-нын тә'јини. Әкәр анализин кедишинин әввәлки мәрһәләсиндә мәһлул туршулашдырылмышса, pH-ы III груп катионларыны аммониум сулфид илә чөкдүрмәздән әввәл, мәһлулу гарышдырдыгда, итмәјән булантынын әмәлә кәлмәсинә гәдәр нејтраллашдырдыгдан сонра тә'јин етмәк лазымдыр. мәһлулун pH-ы 2-дән ашағы олмасы сәрбәст туршунун олмасыны көстәрир.

4) NH^+_4 мүәјјән едилмәси. III груп катионларыны груп реакенти васитәси илә чөкдүрәркән мәһлула NH^+_4 дахил едилир вә буна көрә дә NH^+_4 бу чөкдүрмәдән әввәл кәсри методла мүәјјән едилмәлидир. Тә'јинаты 1-2 дамчы анализ олунан мәһлула газ камерасында NaOH-ин артығы илә ја да Неслер реактивинин тә'сири илә апарырлар. Ахырынчы һалда ирәличәдән ајрыча нүмунә көтүрмәклә (1-2 дамчы) гәләви тә'сириндән III груп катионларынын һидроксид бирләшмәләрини чөкдүрүрләр, чөкүнтү сентрифуга едилир вә алынмыш сентрифугатда NH^+_4 иону тә'јин едилир.

5) Fe^{3+} вә Fe^{2+} мүәјјән едилмәси III груп катионларыны чөкдүрмәдән әввәл апарылмалыдыр. Белә ки, бу чөкдүрмәдән вә чөкүнтүнү HNO_3-да һәлл етдикдән сонра дәмирин һамысы Fe^{3+} шәклиндә олачагдыр.

Әкәр III груп катионларынын сулфид вә һидроксидләрини хлорид туршусу илә ишләдилирсә (NiS вә CoS-и ајырмаг үчүн), онда дәмирин һамысы һидрокен сулфид тә'сириндән редуксија олуначаг вә Fe^{2+} шәклиндә олачагдыр.

Fe^{3+} мүәјјән етмәк үчүн дамчы лөвһәсиндә вә ја сынаг шүшәсиндә 1 дамчы анализ олунан мәһлулу 2 н HCl вә $K_4[Fe(CN)_6]$ мәһлуллары илә гарышдырырлар. $Fe_4[Fe(CN)_6]$ берлин абысынын мави чөкүнтүсүнүн

алынмасы Fe^{3+} олдуғуну тәсдиг едир. Туршулашмыш мәһлулун башга һиссәсинә бир дамчы NH_4SCN мәһлулу илә тә'сир етмәк олар; $Fe(SCN)_3$ әмәлә кәлдијиндән гырмызы бојанма алыныр. Fe^{2+} иону, туршулашдырылмыш мәһлулун ајрыча нүмунәсинә $K_3[Fe(CN)_6]$ васитәси илә тә'сир етмәклә мүәјјән едилир. Мави чөкүнтү Fe^{2+} олдуғуну көстәрир.

6) Zn^{2+} тә'јин олунмасыны кәсри методла апармаг мәгсәдәујғундур, чүнки систематик анализдә гоша чөкмә нәтичәсиндә бә'зән бу ионлары тә'јин етмәк мүмкүн олмур. Zn^{2+} тә'јин етмәк үчүн ја H_2S реаксијасындан, ја да дитизон илә олан реаксијадан истифадә олунур.

Биринчи һалда II груп катионларынын сулфатлары ајрылдыгдан сонракы мәһлулун 5 дамчысы итмәјән буланты әмәлә кәләнә кими Na_2CO_3 илә нејтраллашдырылыр, буланты 1-2 дамчы 2 н HCl мәһлулунда һәлл едилир. Алынмыш зәиф турш мәһлула тәхминән ики һәчм су, бир дәгигә мүддәтиндә сүр'әтлә чалхаладыгда мүәјјән һиссәси һәлл олмајан шәкилдә галмаг шәртилә $CaCO_3$ тозу әлавә едилир. Бу заман pH-ын гијмәти тәхминән 5-ә кими галхыр вә реаксијаја манечилик төрәдән Fe^{3+} Fe(OH) шәклиндә чөкүр, лакин Zn^{2+} мәһлулда галыр. Чөкүнтү ајрылыр вә тулланылыр, сентрифугата 10 дамчы формиат буфер гарышығы әлавә едиләрәк (pH=2), мәһлулдан 1-2 дәгигә H_2S газы кечирирләр. Ағ чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси вә HCl-да һәлл олмасы Zn^{2+} олдуғуну көстәрир, Формиат гарышығы әвәзинә мәһлула 1/4 һәчм 0,05 н HCl мәһлулу етдикдән сонра, pH-ы јохлајыб, һидрокен сулфид илә тә'сир етмәк олар.

Һәмчинин Zn^{2+} вә Al^{3+} -у III групун башга катионларындан 30%-ли NaOH вә ја KOH мәһлулу илә тә'сир етмәклә ајырмаг олар. Мәһлулда јалныз ZnO^{2-}_2 вә AlO^-_2 олачагдыр. Бу мәһлула һидрокен сулфид илә тә'сир едилир: ағ чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси синкин олдуғуну көстәрир. ZnS ајрылдыгдан сонракы филтрат CN_3COOH илә туршулашдырылыр вә гајнатмагла һидрокен сулфид чыхарылдыгдан сонра Al^{3+} үчүн јохлама апарылыр.

Бә'зи һалларда, мәсәлән мәһлулда Fe^{3+}-дан әлавә, башга оксидләшдиричиләр олдугда, сәрбәст күкүрд чөкә биләр. Бә'зән чөкүнтүдә из шәклиндә никел вә кобалтын сулфид бирләшмәләри ола биләр: чөкүнтү боз вә һәтта гара ола биләр. Һәмчинин титанат туршусу H_4TiO_4 гисмән чөкүнтү верә биләр. Буна көрә дә, һидрокен сулфид тә'сириндән чөкүнтүнү алыб, Zn^{2+} үчүн јохлама реаксијасы апармаг лазымдыр. Бу чөкүнтү үчүн ишләнилир, сентрифуга едилир вә сентрифугатда Zn^{2+} ионунун олмасы $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ реаксијасы илә микрокристаллоскопик јохланылыр.

Zn^{2+} -ионуну һәмчинин дитизонла дамчы реаксијасы илә тә'јин етмәк олар. Характер моруғу-гырмызы синк дитизонат һәлгәсинин

алынмасы Zn^{2+} олдуғуну көстәрир. Синк олмадыгда әмәлә кәлмиш натриум дитизонатын һәлгәси нарынчы рәнкдә алыныр. Сәһв етмәмәк үчүн, анализ олунан мәһлулун ләкәсинин јанына 1 дамчы 2 н NaOH мәһлулу јерләшдириб вә дитизон илә тә'сир етмәклә, рәнкләри мүгајисә етмәли.

7) Ti тә'јин едилмәсини кәсри методла апармаг јахшы олар, хүсусилә әкәр III груп катионларынын аммониум сулфид васитәси илә чөкдүрүлмәси гыздырмаг илә апарылмышса, титан туршуларда һәлл олмајан метатитанат H_2TiO_3 туршусуна кечә биләр вә анализин кедишиндә ону мүәјјән етмәк олмаз.

Титаны даһа јахшы хромотроп туршусу илә дамчы реаксијасы васитәси илә тә'јин етмәкдир. Һәмчинин ону турш мүһитдә H_2O_2 тә'сириндән, Fe^{3+} - ионуну ирәличәдән фосфат туршусу илә комплекс шәкилдә бирләшдирмәклә мүәјјән етмәк олар. Бу онун үчүн лазымдыр ки, Fe^{3+} сары рәнкли олдуғундан, еләчә дә әмәлә кәлмиш титанын пероксид бирләшмәси һәмин рәнкдәдир. Сынаг шүшәсинә 2 дамчы анализ олунан мәһлул 1 дамчы фосфат туршусу мәһлулу вә 2-3 дамчы 3%-ли H_2O_2 әлавә едилир. Әкәр анализ олунан мәһлул рәнклидирсә, (јашыл вә ја чәһрајы рәнк) вә саралма пис һисс олунурса, мүгајисә үчүн "Кор тәчрүбә" адланан мәһлул һазырламаг лазымдыр. Бунун үчүн башга сынаг шүшәсинә һәмчинин 2 дамчы анализ олунан мәһлул, 1 дамчы H_3PO_4 вә 2-3 дамчы су көтүрүлүр. Әкәр биринчи сынаг шүшәсиндәки мәһлул, икинчијә нисбәтән сарыдырса, бу титанын олдуғуну көстәрир.

2. **III груп катионларынын II вә I груп катионларындан ајрылмасы.** III груп катионлары II вә I групларын анализиндә тәтбиг едилән Na_2HPO_4, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$ вә башга реакентләр илә чөкүнтүләр верирләр, буна көрә дә һәр шејдән әввәл III груп катионларыны ајырмаг лазымдыр.

Конус шәкилли сынаг шүшәсинә 20-25 дамчы (артыг олмаз) анализ олунан мәһлулдан көтүрүб вә үзәринә 6-8 дамчы NH_4Cl мәһлулу әлавә едиб, туршуну аммониум һидроксид васитәси илә нејтраллашдырырлар. Аммониум һидроксидин артығы NiS вә башга сулфидләрин коллоид мәһлуллар әмәлә кәтирдији үчүн нејтраллашманы еһтијатла, дамчыдамчы 2 н NH_4OH әлавә етмәклә вә һәр дәфә сынаг шүшәсинин ичәрисиндәкини гарышдырмагла апармаг лазымдыр. Аммониум һидроксидинин әлавә едилмәсини гарышдырдыгда итмәјән буланты вә зәиф гәләви мүһитин ($pH \approx 9$) јаранмасына кими давам едирләр. Бу јолла анализ олунан мәһлулу һазырлајыб, ону гајнајана кими гыздырырлар вә гарышдырмагла III груп катионларыны 12-15 дамчы $(NH_4)_2S$ мәһлулу илә чөкдүрүрләр. Чөкүнтү һиссәчикләринин јахшы коагулјасија етмәси үчүн сынаг шүшәсинин ичәрисиндәкини јенидән су һамамында бир нечә дәгигә гыздырараг чөкүнтүнү сентрифуга едиб там чөкмәни 1 дамчы

$(NH_4)_2S$ мәһлулу әлавә етмәклә јохлајырлар. Әкәр чөкмә там дејилдирсә, әлавә олараг 5,6 дамчы $(NH_4)_2S$ әлавә едилир, гыздырылыр, сентрифуга едилир вә јенидән там чөкмә јохланылыр.

Там чөкмә әлдә едилдикдән сонра, сентрифугат башга сынаг шүшәсинә кечирәрәк ики дәфә NH_4NO_3-лы исти су илә јујулур; онун пептизасија олунмасынын гаршысыны алмаг үчүн аммониум нитрат әлавә едилир. Јумагда мәгсәд — чөкүнтүнүн әсас күтләсиндән адсорбсија олунмуш Cl^- ионларыны кәнар етмәкдир, бу да Mn^{2+} - ионунун MnO^-_4-а кими оксидләшмә реаксијасы илә тә'јининә мане олур.

III груп катионларынын сулфид вә һидроксид чөкүнтүләрини алыб, чөкүнтүнүн рәнки мүшаһидә едилир вә бунун әсасында онун мүмкүн олан тәркиби һаггында, илк тәхмини нәтичә чыхарылыр. Чөкүнтүнүн сонракы анализи 6.4-дә олдуғу кими апарылыр; II вә I груп, еләчә дә $(NH_4)_2S$-ин артығындан ибарәт олан сентрифугат 6.3-дә көстәрилдији кими ишләнилир.

Әлавә. Әкәр бу вә ја дикәр чатышмамазлыгдан мәһлулдан сентрифуга етмәклә чөкүнтү пис ајрылырса, бир дамчы дојмуш NH_4NO_3 мәһлулуну әлавә етмәклә вә гыздырмагла әмәлә кәлмиш коллоид мәһлулунун коагулјасијасыны тә'мин етмәк лазымдыр.

3. Мәһлулун II вә I груп катионларыны тә'јин етмәк үчүн һазырланмасы. S^{2-} - ионларынын һаванын оксикени һесабына SO^{2-}_4 - ионларына кими оксидләшмәсинин гаршысыны алмаг вә II груп катионларынын сулфатлар шәклиндә чөкмәмәси үчүн сентрифуга едилдикдән сонра $(NH_4)_2S$-ин артығыны һәмин дәгигә сентрифугата туршу әлавә едиб, гыздырмагла парчаламаг лазымдыр.

Мәһлулу чини касаја кечириб, CH_3COOH илә туршулашдырырлар вә тәхминән јарысы галана кими бухарландырырлар. Чөкмүш олан күкүрдү сентрифуга етмәклә ајырыб, сүзүнтүнү гурујана кими бухарландырыб, аммониум дузларынын чыхмасы үчүн көзәрдирләр (бу дузларын чох мигдары II груп катионларынын аммониум карбонат илә там чөкмәсинә мане ола биләр). Сојудугдан сонра гуру галығы 10-12 дамчы 2 н HCl мәһлулунда һәлл едирләр вә § 40-дә көстәрилдији кими II вә I груп катионларыны тәдгиг едирләр.

Әлавә. Әкәр гуру галын NCl-да тамамилә һәлл олмурса, онда онун һәлл олан һиссәсиндә II груп катионларынын сулфат бирләшмәләрини јохламаг лазымдыр.

4. III груп катионларынын сулфид вә һидроксид чөкүнтүләринин һәлл олмасы вә Fe^{2+}-нун Fe^{3+} -ә кими оксидләшмәси. III груп катионларынын јахшы јујулмуш сулфид вә һидроксид чөкүнтүләрини реаксијаны сүр'әтләндирмәк үчүн 1-2 дамчы KNO_2 мәһлулу әлавә едиб 4-6 дамчы 6 н HNO_3 мәһлулу илә гыздырмагла ишләјирләр. Әкәр 2-3 дәгигә гыздырдыгда гара чөкүнтү галырса, јенидән 3-4 дамчы HNO_3 әлавә

едиб гыздырырлар. Күкүрд чөкүнтүсүнү сентрифуга едиб, туллајырлар. Сентрифугаты 5-6 дамчы су илә дурулашдырырлар.

Нитрат туршусуну она көрә тәтбиг едирләр ки, CoS вә NiS чөкүнтүләри хлорид вә сулфат туршуларында һәлл олмурлар. Бундан әлавә, HNO_3 Fe^{2+}-ну Fe^{3+} -ни кими оксидләшдирдијиндән анализ үчүн әлверишлидир. Алынмыш мәһлул 6.5-дә јазылдығы кими тәдгиг едилир.

III груп катионларынын сулфид вә һидроксид чөкүнтүләринин һәлл едилмәсинин башга үсулу да мөвҹуддур ки, бу да NiS вә CoS -и бу групун дикәр катионларындан ајырмаға кәтириб чыхарыр.

Сулфид вә һидроксидләр чөкүнтүсүнү 15-20 дәгигә ана мәһлул илә бирликдә сахламаг лазымдыр. Бу вахт әрзиндә чөкүнтү "гоҹалыр" вә илк әввәл әмәлә кәлмиш нисбәтән һәлл олан NiS_α вә CoS_α модификасија-лары даһа чәтин һәлл олан $NiS\gamma$ -дә вә CoS_β модификасијаларына чевриилдијиндән 2 н HCl-да һәлл олмурлар. Һалбуки, III груп катионларынын галан сулфид вә һидроксидләри онда һәлл олурлар.

Буна көрә дә сулфид вә һидроксидләрин јығылмыш чөкүнтүсүнү 2 н HCl илә ишләмәклә III групун катионларынын һамысыны мәһлула кечирдирләр. Ni^{2+} вә Co^{2+} мүстәсна олмагла, бунлар NiS_α вә CoS_β шәклиндә чөкүнтүдә галырлар. Һәлл олмајан шәкилдә галмыш Ni^{2+} вә Co^{2+} ионларынын сулфидләрини сентрифуга етмәклә ајырыб, јујуб вә 3%-ли H_2O_2 вә ја сиркә туршусу мүһитиндә (2 н CH_3COOH) натриум нитрит илә ишләјиб чөкүнтүнү һәлл едирләр.

Мәһлулу һидрокен сулфидин тамамилә чыхмасына кими гыздырдыгдан сонра, ону ики һиссәјә бөлүрләр ки, лазым олан шәраити јаратдыгдан сонра Co^{2+} вә Ni^{2+} ујғун сечиҹи реаксијалары васитәси илә тә'јин едирләр.

5. Fe^{3+}, Mn^{2+}, CO^{2+}, Ni^{2+} вә Ti^{IV} -нын Al^{3+}, Cr^{3+} вә Zn^{2+}-дан ајрылмасы. Ti(IV), Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} вә Zn^{2+} илә бирликдә HNO_3-нун артығындан ибарәт олан сентрифугата (б. 4-ә бах), гәләви реаксија алынана кими гаты (30%-ли) NaOH мәһлулу әлавә едилир. Бу заман HNO_3 нејтраллашыр вә јухарыда сајдығымыз катионларын һамысы һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр. Сонрадан 5-8 дамчы NaOH мәһлулу вә 4-5 дамчы 3%-ли H_2O_2 мәһлулу әлавә едирләр. Сүр'әтлә кедән реаксија гуртардыгдан сонра маје бир нечә дәгигә су һамамында гыздырылыр.

Гәләвинин артығы тә'сириндән амфотер һидроксидләр $Al(OH)_3$ вә $Zn(OH)_2$ һәлл олан алүминат вә синкат ионларыны әмәлә кәтирирләр. Хром һидроксид $Cr(OH)_3$ NaOH-ын артығы тә'сириндән гыздырдыгда хромата (CrO^{2-}_4) кими оксидләшир. Бу заман һидроксидләри амфотер хассәсинә малик олмајан III групун башга катионлары чөкүнтүдә галырлар, беләки, манган һидрокен пероксид тә'сириндән Mn^{IV} кими, кобалт

исə Co^{III} кими оксидлəширлəр. Демəли, чөкүнтүдə $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ вə $Ti(OH)_4$ ола билəрлəр.

Чөкүнтүнү алыб онун рəнкинə диггəт едирлəр, бундан сонра јујурлар вə тəдгиг едирлəр (б. 6-ја бах). Сентрифугаты б. 10-да көстəрилдији кими тəдгиг едирлəр.

6. **Чөкүнтүнүн һəлл олмасы вə Co^{+2} тə'јини.** Јујулмуш һидроксид чөкүнтүсүнү гыздырмагла бир нечə дамчы 2 н H_2SO_4-да мəһлулунда һəлл едирлəр. $Co(OH)_3$ вə $MnO(OH)_2$ сулфат туршусунда һəлл олмурлар, онларын мəһлула кечмəси үчүн H_2SO_4 илə јанашы $Co^{III}Mn^{IV}$ вə Mn^{II} вə Co^{II} кими редуксија едəн һəр һансы бир ујғун редуксијаедичи илə тə'сир етмəк лазымдыр. Редуксијаедичи кими мəһлула 2-3 дамчы KNO_2 мəһлулу əлавə едирлəр. KNO_2-нин артығынын парчаланмасы мəһлулу су һамамында 2-3 дəгигə гыздырмагла əлдə едилир. Ајрыча нүмунəдə Co^{2+} тə'јин едирлəр. Бунун үчүн 2 дамчы мəһлулун үзəринə 8-10 дамчы дојмуш NH_4SCN мəһлулу (јахшысы бир гəдəр бəрк дуз əлавə етмəк) əлавə едилир. Əкəр $Fe(SCN)_3$ əмəлə кəлмəси нəтичəсиндə ган-гырмызы рəнки верəн Fe^{3+} иону иштирак едирсə, ону гырмызы рəнк итəнə кими NaF вə ја NH_4F бəрк һалда əлавə етмəклə $[FeF_6]^3$ комплексинə кечирирлəр. Бундан сонра 5-7 дамчы амил спирти $C_5H_{11}OH$ əлавə едирлəр вə чалхалајырлар. Үзвү фазанын мави рəнкə бојанмасы $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ əмəлə кəлмəсини көстəрир.

Даһа əлверишлиси Co^{2+} ионунун, ирəличəдəн үзəринə NH_4SCN вə NH_4F мəһлуллары илə һопдурулмуш вə гурудулмуш гəзет кағызы золағында дамчы реаксијасы илə тə'јин етмəкдир. Co^{2+} олдугда кағызда мави лəкə əмəлə кəлир. Əкəр һəмчинин Fe^{3+} варса, əввəлчə $Fe(SCN)_3$ - ин гонур рəнки əмəлə кəлир, бу да F^- - ионларынын тə'сириндəн тез итəрəк, мави рəнк $[Co(SCN)_4]^{2-}$ илə əвəз олунур. Co^{2+}-ну микрокристаллоскопик реаксија вə ја Илински реаксијасы илə (Fe^{3+} олмадыгда) тə'јин етмəк олар.

7. **Fe^{3+}, Mn^{2+} вə Ti^{IV} -нын Ni^{2+} вə Co^{2+} -дан ајрылмасы**. Мəһлулда гəлəви реаксија алынана кими гаты (25%-ли) NH_4OH мəһлулундан 5-6 дамчы əлавə едəрəк 4-5 дамчы 3%-ли H_2O_2 төкүб, оксикенин (3-4 дəгигə) габарчыглары чыхыб гуртарана кими сынаг шүшəсинин ичəрисиндəкини гыздырырлар. $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ вə $Ti(OH)_4$ ибарəт чөкүнтүнү (онун рəнки гејд едилир) сентрифуга едиб, дəгиг јујурлар (Mn-нын тə'јининə мане олан Cl^- ионларыны чыхартмаг үчүн) вə б.8-дə көстəрилдији кими тəдгиг едирлəр.

Сентрифугатда ола билəчəк $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (мави рəнкдə) вə $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (чəһрајы рəнкдə) ионларыны б.9-да көстəрилдији кими тəдгиг едирлəр.

8. **Mn^{2+} вә Fe^{3+} тә'јини.** 1) Чөкүнтүнү 15-20 дамчы су илә буландырыб, 5 дамчы 6 н HNO_3 мәһлулу, 10 дамчы су вә бир гәдәр $NaBiO_3$ тозу әлавә едирләр. Гарышдырмагла, гарышығы 1-2 дәгигә сахлаjыб $NaBiO_3$ -ын артығыны сентрифуга етмәклә аjырырлар. Мәһлулун моруғу-бәнөвшәjи рәнки (MnO^-_4) манганын олдуғуну көстәрир.

Mn^{2+} тә'јин етмәк үчүн PbO_2 вә ја $(NH_4)_2$ S_2O_8 илә билдијимиз реаксијаны тәтбиг етмәк олар. MnO^-_4-ы $MnO(OH)_2$ вә ја Mn^{2+} кими редуксија едән Cl^- ионларынын мәһлулда олмасы гүввәтли мане олур. $NaBiO_3$ илә олан реаксија башгаларына нисбәтән Cl^- ионуна аз һәссасдыр.

2) Әкәр тәхмини јохламадан сонра, дәмир ионунун олмасы шүбһә алтында галырса, јохлама реаксијасы апармаг олар. Бунун үчүн чөкүнтүнүн бир һиссәсини HCl-да һәлл едирләр вә алынмыш мәһлула $K_4[Fe(CN)_6]$ вә ја NH_4SCN илә тә'сир едирләр.

3) Хлорид туршулу мәһлулда титан үчүн хромотроп туршусу вә ја H_2O_2 -ин јохлама реаксијасыны апармаг олар. Fe^{3+}- ионуну фосфат туршусу илә комплексә кечирирләр. Әкәр бундан өнчәки ајрылма гыздырмагла апарылмышса, онда бурада титанын тә'јини адәтән баш тутмур.

9. **Ni^{2+}-нун тә'јини.** Никел вә кобалтын аммонјакат комплексләри ола билән мәһлулун ајрыча нүмунәсиндә Ni^{2+} тә'јин едирләр. Бунун үчүн 1-2 дамчы мәһлулу дамчы лөвһәсиндә 3-4 дамчы диметил-глиоксимин аммониум һидроксиддәки мәһлулу илә ишләјирләр. Гырмызы чөкүнтү Ni^{2+} олдуғуну көстәрир. Һәмин реаксијаны Na_2HPO_4 иштиракы илә дамчы методу илә апармаг олар.

Әкәр Ni^{2+} үчүн сәчијјәви рәнк алынмырса, мәһлулун pH-ны јохлајырлар вә гүввәтли гәләви реаксија олдугда (pH ≥ 10) сиркә туршусу (25%-ли) илә pH-ы елә тәнзим едирләр ки, онун гијмәти 5-9 сәрһәддиндән кәнара чыхмасын вә бундан сонра реаксијаны тәкрар едирләр. Бу әмәлијјатдан сонра Co^{2+} үчүн јенидән јохлама реаксијасы апармаға еһтијач јохдур.

10. **CrO^{2-}_4 тә'јини вә ајрылмасы.** Сентрифугатын сары рәнкли олмасы онда CrO^{2-}_4 олдуғуну көстәрир. Буну ашағыдакы CrO^{2-}_4-ын реаксијасы илә јохлајырлар.

1) Ичәрисиндә анализ олунан сентрифугат олан капилјарын учу илә сүзкәч кағызы золағына тохунараг бир нечә санијә һәмин вәзијјәтдә сахлајырлар. Јаш ләкәнин әтрафы бензидин мәһлулун долдурулмуш капилјар илә доландырылыр. Мави һәлгәнин алынмасы хромун олдуғуну тәсдиг едир.

2) 2-3 дамчы анализ олунан сентрифугата бир дамчы фенолфталеин вә гырмызы рәнк итәнә кими дамчы-дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едирләр. Рәнксизләшмиш мәһлула јенә 1-2 дамчы туршу әлавә едиб вә

мәһлулу сојудуб (әкәр о истидирсә), амил спирти илә H_2O_2 тә'сириндән онда CrO^{2-}_4 тә'јин едирләр. Спирт тәбәгәсинин перхромат туршусу H_2CrO_6 тә'сириндән мави рәнкә бојанмасы CrO^{2-}_4 ионунун олдуғуну тәсдиг едир.

Әкәр CrO^{2-}_4 иштирак едәрсә, ону сиркә туршусу мүһитиндә $BaCrO_4$ шәклиндә чөкдүрмәклә ајырырлар. Бунун үчүн сиркә туршусу (30%-ли) әлавә етмәклә мәһлулун pH-ны 4-5 кими кәтирирләр, бундан сонра гыздырырлар вә $BaCl_2$ мәһлулу илә хроматы чөкдүрүрләр. Там чөкмә әлдә едилдикдән сонра $BaCrO_4$ чөкүнтүсүнү (ола билсин, $BaSO_4$) сентрифуга едирләр вә туллајырлар. Сентрифугат Ba^{2+} артығы илә бирликдә өзүндә Al^{3+} вә Zn^{2+} сахлаја биләр, буну 6.11-дә көстәрилдији кими тәдгиг едирләр.

11. Al^{3+} вә Zn^{2+} тә'јинини, CrO^{2-}_3 иону олмадыгда 6.10 вә ја 6.5 әсасән алынмыш сентрифугатдан, ајрыча нүмунә көтүрмәклә апарырлар. Ахырынчы һалда мәһлулу 30%-ли сиркә туршусу илә pH 5 кими туршулашдырмаг лазымдыр. Мәһлулу ики һиссәјә ајрырырлар.

1) Al^{3+} тә'јини. Сиркә туршулу мәһлулун бир һиссәсинә бир нечә дамчы дојмуш NH_4Cl мәһлулу (аммониум дузларында һәлл олан синк һидроксидин чөкмәсинин гаршысыны алмаг үчүн) вә бир о гәдәр NH_4OH әлавә едирләр ки, мәһлул зәиф гәләви (pH 9) олсун вә су һамамында бир нечә дәгигә гыздырырлар. Памбыгвари ағ $Al(OH)_3$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси Al^{3+} олдуғуну көстәрир. Онун мигдары аз олдугда памбыгвари $Al(OH)_3$ јалныз сынаг шүшәсинин ичәрисинә диггәтлә бахдыгда көрмәк олар.

Чөкүнтүнү алыб, Al^{3+} ун олмасыны алүминон, ализарин вә ја морин илә јохлама реаксијасы васитәси илә тәсдиг едирләр. Бунун үчүн чөкүнтүнү сентрифуга едиб вә јујуб гыздырмагла ону бир нечә дамчы сиркә туршусунда һәлл етмәк вә сонрадан § 56-да көстәрилдији кими һәрәкәт етмәк лазымдыр.

ӘЛАВӘ. Al^{3+} тә'јининин дүзкүнлүјү өз вахтында мәһлулун сиркә туршусу илә туршулашдырылмасы вә аммониум һидроксид илә чөкдүрүлмәсиндән асылыдыр. Әкәр CH_3COOH кифајәт гәдәр әлавә едилмәјибсә вә мәһлул гәләви реаксијаја маликдирсә, алүминиум AlO^-_2 ионлары шәклиндә олачагдыр ки, бу да аммониум һидроксидин тә'сириндән чөкүнтү вермир.

Дикәр тәрәфдән, әкәр чөкдүрмә заманы аммониум һидроксид кифајәт гәдәр аз әлавә едилмишсә, мәһлул турш реаксијаја малик олачагдыр вә һәмчинин чөкүнтү чәкмәјәчәкдир. Еләчә дә аммониум һидроксидин чох артығындан чәкинмәк лазымдыр, чүнки о чөкүнтүнүн һәлл олмасына вә алүминатын әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур.

2) Zn^{2+} тә'јини. Сиркә туршусу илә туршулашдырылмыш мәһлулун икинчи һиссәсини гыздырырлар вә ондан H_2S кечирирләр. HCl-да һәлл олан ағ ZnS чөкүнтүсү олдуғуну көстәрир.

Јохламаг үчүн чөкүнтүнү сентрифуга едиб, 3-4 дамчы 2 н HCl мәһлулунда һәлл етмәк олар, гыздырдыгдан сонра (H_2S-и чыхартмаг үчүн) алынмыш мәһлулда Zn^{2+} ионунун $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ илә микро-кристаллоскопик реаксија вә ја гарышыг кристалларын әмәлә кәлмәси $Zn[Hg(SCN)_4]$ реаксијасы илә тәдгиг етмәк олар (§ 61).

ӘЛАВӘ. Нәзәрдән кечирилән методла Zn^{2+}-нун кифајәт дәрәчәдә $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $So(ON)_3$ вә $Ni(ON)_2$ илә гоша чөкмәси мүмкүндүр. Zn^{2+}- ионуну тәхмини јохламада тә'јин етдикдә, биз сонрадан онун олмасыны мүәјјән едә билмәрик. Бу сәһвләри арадан галдырмаг үчүн, Zn^{2+} ионунун ирәличәдән нүмунәдә тә'јини мәсләһәт көрүлүр (§ 14).

Һидрокен пероксидин тәтбиги методу илә III, II вә I груп катионлары гарышығынын анализинин апарылмасы схеми чәд.15-дә верилир.

Аммонјаклы метод

Аммонјаклы метод илә анализ јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз H_2O_2 тәтбиги методунда олдуғу кими, јә'ни јазылмыш анализ кедишинин 1-4 бәндләринә әсасән башланыр. Сонракы тәдгигаты исә ашағыда гејд едилдији кими апарырлар.

5. Co^{2+} вә Mn^{2+} тә'јини. NH_4Cl-ин иштиракы илә аммониум һидроксид тә'сириндән ардычыл олараг алүминиум, хром, дәмир (III) вә титаны һидроксидләр шәклиндә чөкдүрдүкдә Co^{2+} вә Mn^{2+} ионлары гоша чөкүрләр. Буна көрә онлары көстәрмиш олдуғумуз чөкдүрмәјә кими тә'јин олунмасы мәгсәдә ујғундур. Тә'јинаты III груп катионларын сулфид вә һидроксидләринин чөкүнтүләрини HNO_3-да һәлл етдикдән сонра алынмыш мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә апарырлар.

1) Co^{2+} - ионуну ирәличәдән нәзәрдән кечирдијимиз методда олан һәмин реаксијаларла һәлл етдикдән сонра алынмыш мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә апарырлар.

2) Mn^{2+} тә'јин етмәк үчүн мәһлулун бир дамчысыны 10-15 дамчы су илә дурулашдырырлар, 3-5 дамчы 6 н HNO_3 мәһлулу әлавә едирләр вә бир гәдәр $NaBiO_3$ тозу дахил едирләр. Шүшә чүбугла гарышдырыб $NaBiO_3$-ин артығыны сентрифуга етмәклә ајырырлар. Мәһлулун моруғу-бәнөвшәји вә ја чәһрајы рәнк алмасы (MnO^-_4) вә Mn^{2+} олдуғуну көстәрир.

Чәдвәл 15

III-I груп катионлары гарышығынын анализи кедишинин схеми (аммонјаклы метод)

<table>
<tr><td colspan="2">1. Илкин јохлама: а) мәһлулун рәнки, ији, чөкүнтүнүн олмасы, онун рәнки, чөкүнтүнүн HCl-да һәлл олмасынын јохланылмасы, мәһлулун pH-нын тә'јини; б) NH^{+}_{4}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ti^{IV} мүәјјән едилмәси (мәһлулдан ајры-ајры нүмунәләр көтүрмәклә)</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">2. Мәһлулун чөкүнтү илә бирликдә HCl илә ишләнмәси; II груп катионларынын сулфатларынын там чөкдүрүлмәси, $BaSO_4$, $CrSO_4$, $(CaSO_4)$ ајрылмасы. Сулфатлар чөкүнтүсүнү чәдвәл 12 б.3-ә әсасән тәдгиг едирләр.</td></tr>
<tr><td colspan="3">3. Аммониум дузлары вә NH_4OH иштиракы илә $(NH_4)_2$ S тә'సириндән III груп катионларынын чөкдүрүлмәси. Чөкүнтүнүн тәркибинин NH_4NO_3 олан су илә јујулмасы.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Чөкүнтү: $Al_2O.xH_2O$, $Cr_2O_3.\ xH_2O.xH_2O$, Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, CoS вә NiS_5. Гыздырмагла чөкүнтүнүн HNO_3-да һәлл едилмәси. Күкүрд чөкүнтүсүнүн ајрылмасы.</td><td>Сентрифугат: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Sa^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, (NH^{+4})</td></tr>
<tr><td colspan="2">6. Al^{3+}, Cr^{3+} вә Fe^{3+} вә $Ti^{(IV)}$-нын аммониум дузлары иштиракы илә NH_4OH-ин артығы тә'сириндән чөкдүрүлмәси.</td><td rowspan="2">Сиркә туршусу илә гыздырмагла $(NH_4)_2S$-ин артығынын парчаланмасы (соруҹу шкафда) күкүрд чөкүнтүсүнүн ајрылмасы.
Гаты HNO_3 илә бухарлашдырмагла аммониум дузларынын чох һиссәсинин чыхарылмасы вә гуру галығын көзәрдилмәси. Бу галығын HCl илә туршулашдырылмыш суда һәлл едилмәси. Чәдвәл 12-јә сасән II вә I груп катионларынын тә'јин едилмәси.</td></tr>
<tr><td>Чөкүнтү: $Fe_2O_3\ .\ x\ H_2O$, $Cr_2O_3.\ xH_2O$, $Al_2O_3.\ x\ H_2O$, $TiO_2.\ x\ H_2O$ вә гисмән манган, кобалт вә никелин һидроксид бирләшмәләри.</td><td>Сентрифугат: Mn^{2+} $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Мәһлулун бир һиссәсиндә Ni^{2+} тә'јини.</td></tr>
</table>

7. Al^{3+} вә Cr^{3+} ионларынын Fe^{3+} вә Ti^{IV} һәмчинин еләдә аз мигдар Mn^{2+}, Co^{2+} вә Ni^{2+}) 6 н NaOH артығы вә 3%-ли H_2O_2 тә'сири илә ајрылмасы.		8. Формиат буфер мәһлулу иштиракы илә H_2S тә'сириндән Zn^{2+} ионунун чөкдүрүлмәси.		олан күкүрдүн ајрылмасы. Аммониум дузларынын чох һиссәсинин гаты HNO_3 илә бухарлашдырылмагла ајрылмасы
Чөкүнтү: Fe_2O_3. х H_2O, TiO_2. х H_2O [MnO_2. х H_2O, Co_2O_3. х H_2O, Ni $(OH)_2$] тәдгиг едилмир.	Сентрифугат $[Al(OH)_4]_2$ вә CrO^{2-} а) $CrO^{2-}{}_4$ тә'јин едилмәси вә ајрылмасы; б) Al^{3+} тә'јин едилмәси	Чөкүнтү: ZnS (гисмән CoS вә NiS һәмчинин ајрыла биләр) HCl-да һәлл едилир. Zn^{2+} үчүн јохлама реаксијасы	Сентрифугат: Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} тәдгиг едилмир.	

ƏЛАВƏ. Mn^{2+} үчүн $PвO_2$ вə ја $(NH_4)_2S_2O_8$ илə реаксијалары тəтбиг етмəк олар. Реаксија чох аз мигдар Cl^- ионлары иштиракында апарыларса MnO^-_4-ы $MnO(OH)_2$ вə ја Mn^{2+} кими редуксија етдиклəриндəн (гонур рəнкли чөкүнтү) мане олурлар. Лакин бунунла јанашы III груп катионларыны чөкдүрəркəн Cl^- ионлары чөкүнтү тəрəфиндəн абсорбсија олунур вə чөкүнтү һəлл олдугда онларын көзəчарпан мигдары (хүсксəн чөкүнтү јахшы јујулмамыш оларса) анализ олунан мəһлула дахил олур. Mn^{2+} ионунун сојугда $NaBiO_3$ илə олан реаксијасында бу демəк олар ки, мане олмур. Лакин бунунла јанашы III груп катионларыны чөкдүрəркəн Cl^- ионлары чөкүнтү тəрəфиндəн абсорбсија олунур вə чөкүнтү һəлл олдугда онларын көзəчарпан мигдары (хүсксəн чөкүнтү јахшы јујулмамыш оларса) анализ олунан мəһлула дахил олур. Mn^{2+} ионунун сојугда апарылан $NaBiO_3$ илə олан реаксијасында бу демəк олар ки, мане олмур. Лакин јухарыдакы реаксија тəтбиг олунурса, Cl^- -ну ајырмаг лазымдыр. Бунун үчүн мəһлулун 1-2 дамчысыны гыздырмагла 2 н NaOH мəһлулу илə чөкдүрүб, чөкүнтүнү сентрифуга етмəклə, ики дəфə јујуб, 2-3 дамчы 2N H_2SO_4 һəлл едиб, алынмыш дуру мəһлулда Mn^{2+} тə'јин етмəк олар.

Cl^- -ионуну һəчминин микропутада анализ олунан мəһлулун 1-2 дамчысыны 3-4 дамчы 2 н H_2SO_4 мəһлулу вə ја гаты HNO_3 илə гурујана кими бухарлашдырмагла газ шəкилли HCl формасында чыхартмаг олар. Гуру галығы сојудугдан сонра бир нечə дамчы суда һəлл едирлəр вə мəһлулун бир дамчысы илə јухарыда көстəрилəн Mn^{2+} -нун реаксијасыны апарырлар.

6. Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} вə Ti^{IV} -нын чөкдүрүлмəси. III груп катионларындан ибарəт нитрат туршулу мəһлула, 8-10 дамчы дојмуш NH_4Cl мəһлулу илə чөкдүрүрлəр. Аммониум һидроксиди гəлəви реаксија алынан кими əлавə едирлəр. Бу əмəлијјат заманы Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} вə Ti^{IV} һидроксидлəри чөкүнтүјə кечир. III групун галан катионлары (һидроксид бирлəшмəлəри) аммониум һидроксидин артығында вə ја аммониум дузларында һəлл оланлар. Мəһлулда күтлəнин башлыча һиссəси Mn^{2+}, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ вə $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ шəкилдə олачагдыр. Лакин Mn^{2+} вə Co^{2+} ионларынын бир һиссəси ујғун һидроксидлəр шəклиндə чөкүнтүдə гала билəрлəр. Чөкүнтүнүн анализин 6.7-дə көстəрилдији кими, сентрифугатын исə 6.9-да олдуғу кими апарырлар.

7. Fe^{3+} вə Ti^{IV}-нын Cr^{3+} вə Al^{3+}-дан ајрылмасы. Чөкүнтүнү (6.6-ја бах) 5-6 дамчы 6 н NaOH мəһлулу илə ишлəјирлəр вə гыздырырлар. Гыздырмағы кəсмəдəн, 5-6 дамчы 3%-ли H_2O_2 мəһлулу (дамчы-дамчы) əлавə едирлəр. Һəр дамчыдан сонра сынаг шүшəсинин ичəриси мүəјјəн мүддəт гарышдырырлар. Чөкүнтүнү 2-3 дəгигə гыздырырлар, сентрифуга едирлəр вə ону мəһлулдан ајырырлар.

Алүминиум-һидроксид $Al(OH)_3$ гәләвидә һәлл олараг алүминат (AlO^-_2) әмәлә кәтирир; $Cr(OH)_3$ гәләвиләрдә H_2O_2 иштиракилә CrO^{2-}_4 ионуну верир. Беләликлә, чөкүнтүдә $Fe(OH)_3$, $Ti(OH)_4$ һәмчинин әввәлдән һидроксид шәклиндә гоша чөкмүш манган (II) вә кобалт (II) галыр, бунлар да сонрадан H_2O_2 тә'сириндән $MnO(OH)_3$ кими оксидләширләр. CrO^{2-}_4, AlO^-_2 вә NaOH-ин артығындан ибарәт олан сентрифугат, б.8-дә көстәрилдији кими анализ олунур.

8. Хром вә алүминиум ионларынын тә'јини. Б.7 үзрә алынмыш мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә апарылыр.

1) Хромун (VI) тә'јинини б.10-да јазылмыш һидрокен пероксиди тәтбиг етмәклә ирәлидә нәзәрдән кечирдијимиз методла апарырлар.

2) Алүнимиуму мүәјјән етмәк үчүн, CrO^{2-}_4-ну ајырмадан, анализ олунан гүввәтли гәләви мәһлул H_2SO_4 (2 н) илә $pH \geq 4$ кими туршулашдырырлар. Сонра исә зәиф гәләви реаксијаја кими ($pH \approx 9$) аммониум һидроксид әлавә едирләр вә гыздырырлар. Ағ памбыгвари $Al(OH)_3$ чөкүнтүсү Al^{3+} олдуғуну көстәрир. Al^{3+} олдугда чөкүнтүнү сентрифуга едирләр, јујурлар, сиркә туршусунда һәлл едирләр вә Al^{3+} үчүн ализарин, алүминон вә ја морин (§ 56) јохлама реаксијаларыны апарырлар.

9. Ni^{2+} тә'јини. Никел, кобалт, синк, еләчә дә Mn^{2+} - нун аммонјакат комплексләриндән ибарәт ола билән аммонјаклы мәһлулун ајрыча нүмунәсиндә диметилглиоксимин тә'сири илә тә'јин едирләр. Реаксијаны һидрокен пероксид (б.9) ишләдилән методла јазылдығы кими апарырлар.

10. Zn^{2+} үчүн јохлама реаксијасы. Әкәр Zn^{2+} илкин јохламаларда мүәјјән едилмишсә, бурада мәһлулу HCl илә зәиф туршулашдырмагла Zn^{2+} тә'јини үчүн реаксијаны тәкрар етмәк олар. Алынмыш зәиф турш мәһлулу сојугда $CaCO_3$ тозу илә чалхалајырлар вә б.16 дејилдији кими һәрәкәт едирләр.

III, II вә I груп катионлары гарышығынын аммонјаклы методу илә анализинин схеми чәд.16-да верилмишдир.

Чәдвәл 16

III -I груп катионлары гарышығынын анализ кедишинин схеми (һидрокен пероксидин тәтбиги илә олан метод)

<table>
<tr><td colspan="3">1. Илкин јохлама: а) мәһлулун рәнки, ији, чөкүнтүнүн олмасы, онун рәнки, чөкүнтүнүн HCl-да һәлл олмасынын јохланылмасы, мәһлулун pH-нын тә'јини; б) NH^{+4}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ti^{IV} мүәјјән едилмәси (мәһлулдан ајры-ајры нүмунәләр көтүрмәклә)</td></tr>
<tr><td colspan="3">2. Мәһлулун чөкүнтү илә бирликдә HCl илә ишләнмәси; II груп катионларынын сулфатларынын там чөкдүрүлмәси, $BaSO_4$, $CrSO_4$, ($CaSO_4$) ајрылмасы. Сулфат чөкүнтүләри чәдвәл 12 б.3-дә олдуғу кими ишләјирләр.</td></tr>
<tr><td colspan="3">3. Аммониум дузлары вә NH_4OH иштиракы илә $(NH_4)_2$ S тә'сириндән III груп катионларынын чөкдүрүлмәси. Чөкүнтүнүн тәркибинин NH_4NO_3 олан су илә јујулмасы.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Чөкүнтү: $Al_2O.xH_2O$, $Cr_2O_3.\ xH_2O$, Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, CoS вә NiS_5. Гыздырмагла чөкүнтүнүн HNO_3-да һәлл едилмәси. Күкүрд чөкүнтүсүнүн ајрылмасы.</td><td>Сентрифугат: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Sa^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, (NH^+_4)</td></tr>
<tr><td colspan="2">6. Al^{3+}, Cr^{3+} вә Zn^{2+} ионунун Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} вә $ТиI^{V}$-дан 30%-ли NaOH вә 3%-ли H_2O_2артығы иштиракы илә гыздырмагла ајрылмасы.</td><td rowspan="2">4.$(NH_4)_2S$-ин артығынын CH_3COOH илә гыздырмагла парчаланмасы (соручу шкафда) чөкмүш</td></tr>
<tr><td colspan="2">Чекүнтү: Fe_2O_3 . x H_2O, MnO_2. xH_2O, Co_2S_3. x H_2O. Мәһлул: CrO^{2-}_4, $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$</td></tr>
<tr><td>7. Чөкүнтүнүн H_2SO_4 илә KNO_2 гарышығында һәлл едилмәси. Мәһлул: Fe^{3+}, Mn^{2+}, So^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{IV}. Мәһлулун</td><td>9. Мәһлулун бир һиссәсиндә CrO^{2-}_4</td><td>олан күкүрдүн ај-рылмасы. Аммониум</td></tr>
</table>

бир һиссәсиндә Co^{2+} тә'јин едилмәси.			тә'јин едилмәси. Әкәр о мүәјјән едилмишсә, онун мәһлулун һамысындан сиркә туршусу	дузларынын чох һиссәсинин гаты NHO_3 илә бухарлашдырылмагла ајрылмасы
8. Fe^{3+}, Mn^{2+} вә Ti^{IV} -нын Co^{2+} вә Ni^{2+}-дан NH_4OH-ин артығы вә 3%-ли H_2O илә ајрылмасы.			буфер мәһлулунда Na_2SO_4-ын иштиракы илә $BaCl_{12}$ тә'сириндән ајрылмасы.	вә гуру галығын көзәрдилмәси. Бу чөкүнтүнүн HCl туршусу илә туршулашдырылмыш суда һәлл едилмәси.
Чөкүнтү: $Fe_2O_3.xH_2O$, $MnO_2.\ xH_2O$ $TiO_2.\ xH_2O.Mn^{2+}$ тә'јин едилмәси, дәмир вә титан үчүн јохлама реаксијалары.	Мәһлул $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ Ni^{2+} тә'јин едилмәси.	Чөкүнтү $BaSrO_4$ ($BaSO_4$) тәдгиг едилмир.	Мәһлул Al^{3+}, Zn^{2+} мәһлулун ајры-ајры һиссәсиндә Al^{3+} вә Zn^{2+} тә'јин едилир.	II вә I груп катионларынын мүәјјән едилмәси.

VI ФƏСИЛ

IV ВƏ V ГРУП КАТИОНЛАРЫ

Əввəлдə көстəрилдиjи кими (I фəсил, §3) IV вə V аналитик груп катионларынын һамысы турш мүһитдə һидрокен сулфид тə'сириндəн зəиф һəлл олан сулфидлəр шəклиндə чөкүрлəр. Бу груп катионлары бир чох үмуми хассəлəрə — комплекс əмəлə кəтирмəк габилиjjəтинə, оксидлəшмə-редуксиjа реаксиjаларына вə с. маликдирлəр. V груп катионлары күмүш (I), гурғушун (II) вə чивə (I) бу групун башга катионларындан фəргли олараг хлоридлəринин зəиф һəлл олмасы илə фəрглəнирлəр. Һидрокен сулфид васитəси илə чөкдүрмə һидрокен хлорид туршусу илə туршулашдырылмыш мəһлулда апарылдығындан бу катионлар зəиф һəлл олан хлоридлəр $AgCl$, Hg_2Cl_2 вə $PbCl_2$ шəклиндə аjрылырлар.

Үмумиjjəтлə,IV вə V груп катионларынын хассəлəри чох jахындыр, бу груп катионларынын хассəлəринин өjрəнилмəси илə əлагəдар олараг олан нəзəри мəсəлəлəрин мүлаһизəси, һəр ики груп үчүн бирликдə апарылачагдыр.

Бу фəсилдə паралел олараг реаксиjаларын өjрəнилмəси вə IV вə V груп катионларынын анализ кедиши илə jанашы оксидлəшмə-редуксиjа просеслəринин нəзəриjjəсинин өjрəнилмəси дə jетəрлидир. Бурада оксидлəшмə-редуксиjа потенсиалы вə оксидлəшмə-редуксиjа реаксиjаларынын истигамəти онларын кетмəсинə реаксиjа мүһитинин вə реаксиjада гаршылыглы тə'сир көстəрəн маддəлəрин гатылығынын, елəчə дə, оксидлəшмə-редуксиjа просеслəринин таразлыг сабитлəринин тə'сирлəри нəзəрдəн кечирилир.

НƏЗƏРИ ƏСАСЛАР

§ 65. Оксидлəшмə-редуксиjа потенсиаллары

Мүхтəлиф оксидлəшмə-редуксиjа просеслəрини өjрəндикдə, биз һəмишə бир оксидлəшдиричинин һəр һансы бир маддəни вə jа иону асан оксидлəшдирə билдиjи кими, башга оксидлəшдиричинин бу чүр оксидлəшдирмəк габилиjjəтинə малик олмадығыны мүшаһидə едирик. Өрнеjин, Cl_2 Br- -ионуну оксидлəшдирир:

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

Дәмир (III) Br^- - ионуну Br_2 кими оксидләшдирә билмир, лакин I^- онунла асан оксидләшир:

$$2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$$

Еһтимал ки, бурада ејни олмајан "гүввә", даһа доғрусу оксидләшдиричиләр вә редуксијаедичиләрин кимјәви активлијинин мүхтәлифлији мејдана чыхыр. Бу һалда Fe^{3+}-ә нисбәтән, Cl_2 гүввәтли оксидләшдиричидир. I- иону Fe^{3+}-ну Fe^{2+} кими редуксија етмәк габилијјәтинә малик олдуғундан о, Fe^{3+} - ионуну редуксија едә билмәјән Br^- - ионуна нисбәтән, даһа гүввәтли редуксијаедичидир вә с.

Әкәр нәзәрә алынарса ки, редуксијаедичи електронлары верирсә, оксидләшдиричинин вәзифәси електронлары гәбул етмәкдир. Даһа доғрусу, оксидләшдиричи вә ја редуксијаедичинин гүввәсиндәки гејд олунан фәрг, онларын тәркибинә дахил олан атомлар вә ја ионларын електронлары алмаг вә ја вермәк габилијјәтинин мүхтәлиф олмасы илә әлагәдардыр.

Һәр һансы бир атом, ион вә ја молекул нә гәдәр асан електронлары итирирсә, о бир гәдәр дә даһа гүввәтли редуксијаедичи олур, һәр һансы бир атомун, ионун вә ја молекулун електронлары гәбул етмәк габилијјәти нә гәдәр бөјүк оларса, онун оксидләшдиричи кими активлији дә бир о гәдәр чох олачагдыр. Мүхтәлиф атомларын, ионларын вә молекулларын електронлары итирмәси вә ја бирләшдирмәсини бу вә ја башга реаксијаны галваник елементдә (§ 53-ә бах) өјрәнмәк нәтичәсиндә әлдә етмәк олар. Елементләрин өлчүлмүш електрик һәрәкәт гүввәси (е.һ.г.), ону тәшкил едән һәр ики јарым елементин таразлыг потенсиалларынын фәргиндән ибарәт олуб, електронларын редуксијаедичинин атомларындан оксидләшдиричинин атомуна кечмәк өлчүсүдүр.

Галваник елементини тәшкил едән, ајры-ајры јарым елементләрин тәркибиндә һәмишә нәинки оксидләшдиричи (вә ја редуксијаедичи) һәтта онлардан әмәлә кәлән маддәләр дә олур. Белә ки, ашағыдакы системдә реаксија нәтичәсиндә чәрәјан верән елементдә

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

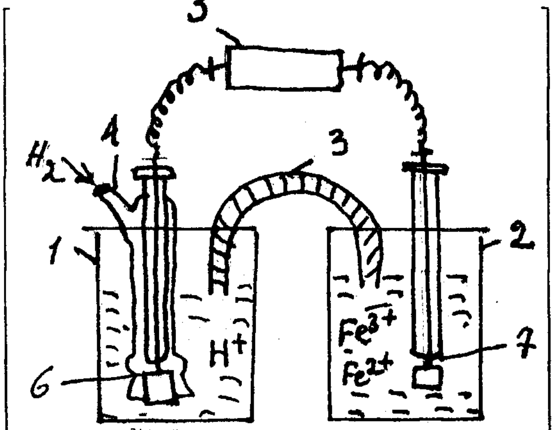
габлардан бириндә нәинки Sn^{2+} ионлары, һәтта ондан әмәлә кәлән Sn^{4+} -ионлары да вардыр. Бу ионлар бир јердә Sn^{4+}/Sn^{2+} илә ишарә олунан, оксидләшмә-редуксија адланан чүтләри тәшкил едирләр. Һәмин елементин һәр бир јарым елементи ујғун оксидләшмә-редуксија чүтүндән ибарәтдир, мәсәлән, һазырки вәзијјәтдә Sn^{4+}/Sn^{2+} вә Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Һәр һансы оксидләшмә-редуксија чүтләриндә, јүксәк оксидләшмә дәрәчәсинә малик елементдән (Sn^{4+}, Fe^{3+}) әмәлә кәлән оксидләшән фор-

ма вә ән ашағы оксидләшмә дәрәчәсинә малик (Sn^{2+}, Fe^{2+}) елементдән әмәлә кәлән редуксија олунмуш форманы фәргләндирмәк лазымдыр. Һәр бир оксидләшмә-редуксија чүтүндә оксидләшмиш форма оксидләшдиричи, редуксија олунан исә редуксијаедичи олурлар.

Мүхтәлиф оксидләшмә-редуксија чүтләрини чалашдырмагла галваник елемент алыныр, бурада мүхтәлиф оксидләшмә-редуксија реаксијалары кедир.

Бу елементләрин е.һ.г.-ни өлчмәк јолу илә мүхтәлиф оксидләшдиричи вә редуксијаедичиләрин гүввәсинин мигдари характеристикасыны алмаг үчүн, ајры-ајры чүтләри һәмишә ејни стандарт чүтләр илә чалашдырмаг лазымдыр. Белә чүтә H^+ - ионларынын гатылығы (даһа доғрусу активлији) 1 г-ион/л бәрабәр олан вә газ шәкилли һидрокенин тәзјиги 1 атм. бәрабәр 2 H^+/H_2 чүтүнү мисал көстәрмәк олар. 0 стандарт (нормал) һидрокен електроду адланыр. Һидрокен електродунун гурулушу шәк. 7-дә көстәрилмишдир. Стәкана (1) гатылығы 1 мол/л олан H_2SO_4 мәһлулу төкүлүр вә ичәрисинә үзәри електролитик кичик дисперс платин тәбәгәси илә өртүлмүш платин електрод салыныр (“платин гарасы“). Бору (4) васитәси илә мәһлула кимјәви тәмиз һидрокен бурахылыр, бу да платин електродла көрүшәрәк, кичик дисперсләшмиш платин илә адсорбсија олунур. Буна көрә дә електрод һидрокендән һазырланмыш кими тә’сир көстәрир. Бејнәлхалг мүгавиләјә әсасән стандарт һидрокен електродунун потенсиалы сыфыр гәбул едилмишдир.



Шәкил.7. Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтүнүн стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиалыны тә’јин едән чиһазын схеми: 1,2 -стәканлар; 3- “електролитик ачар“, 4-потенсиометр; 5-платинләшмиш платин електроду; 6-платин електрод

Стандарт һидрокен електроду илә ичәрисиндә индикатор електроду салынмыш — һамар платин лөвһә олан стәкан (2) дә олан башга чүтү, мәсәлән Fe^{3+}/Fe^{2+} чалашдырмагла шәк.7-дә көстәрилән галваник елементи алмаг олар.

1 вә 2 стәканлары KCl мәһлулу илә долдурулмуш бору (3) (електролитик ачар) илә бирләшдирилир. Алынмыш елементин електрик һәрәкәт гүввәсини (е.һ.г.) потенсиометр адланан чиһазын көмәклији илә өлчмәк олар. Бу е.һ.г. һәмин чүтүн шәрти шкалада потенсиалыны

характеризә едир. Тәчрүбәдә тапылмышдыр ки, Fe^{III} вә Fe^{II} гатылыглары (активликләри) ваһидә бәрабәр олдугда, потенсиал E_0=+0,77v-а бәрабәрдир. Бу потенсиал һәмин чүтүн стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиалы адланыр.

Бә'зән нәзәрдән кечирдијимиз потенсиалы һәмчинин "ред-окс" потенсиал адландырырлар. "Ред-окс" ады башланғыч сөзләрин бирләшмәсиндән reductio (редуксија олма) вә oxydato (оксидләшмә(мејдана чыхмышдыр. Сонрадан ифадәнин гыса олмасы үчүн биз бу терминдән истифадә едәчәјик.

Шәкил 7-дә чәкилмиш чиһазын схеминдә оксидләшдиричидән (редуксијаедичидән) електронлары гәбуледичи (веричи) вәзифәсини көрән индиферент електрод ролуну платин лөвһә ојнајыр, лакин KCl илә долдурулмуш бору исә, ики габ арасындакы електрик рабитәсини јаратмаг үчүн "көрпү" вәзифәсини көрүр.

Потенсиалын гијмәти көстәрир ки, алынмыш елементдә һәмин чүт мүсбәт гүтб ролуну ојнајыр ки, бурада редуксија олунма просеси кедир. Стандарт һидрокен електроду мәнфи гүтб ролуну ојнајыр ки, бурада оксидләшмә просеси кедир. Буна ујғун олараг, мәнфи гүтбдә електронларын верилмәси, мүсбәтдә исә — онларын гәбул едилмәси кедир, онда елементдә ашағыдакы електрокимјәви просесләр кетмәлидир:

1-чи стәканда $H_2\uparrow$ - 2e $\rightarrow$ $2H^+$

2-чи стәканда $2Fe^{3+}$ + 2e $\rightarrow$ $2Fe^{2+}$

Дөврәдә реаксијанын үмуми тәнлији:

$$2Fe^{3-} + 2H_2\uparrow \rightarrow 2H^+ + 2Fe^{2+}$$

Әкәр стандарт һидрокен електроду илә Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтү әвәзинә $Cl_2/2Cl^-$ чүтүнү комбинасија етсәк, онун стандарт ред-окс потенсиалынын $E^0Cl_2/2Cl^-$ = +1,36 v бәрабәр олдуғуну тапарыг. Бу о демәкдир ки, елементдә ашағыдакы реаксија кедир:

$$H_2\uparrow + Cl_2 \xrightarrow{2e} 2N^+ + 2Cl^-$$

Бу да јухарыда нәзәрдән кечирдијимиз һалда олдуғу кими, H_2-дән електронлары алмаға кәтириб чыхарыр, јалныз фәрг ондадыр ки, бу електронлары алан оксидләшдиричи Fe^{3+}- ионлары дејил, газ шәкиилли

Cl_2-дур. Лакин бурада елементин е.һ.г. (1,36 v) 0,77 v-дән чох бөјүкдүр, олдуғундан Cl_2 електронлары бирләшдирмәк үчүн бөјүк габилијјәтә маликдир, даһа доғрусу, Fe^{3+} нисбәтән даһа гүввәтли оксидләшдиричидир.

Лакин бу әдәд јалныз һәмин чүтүн тәркибинә дахил олан оксидләшдиричинин гүввәсини көстәрмир. Һәмчинин ујғун редуксија едичиләрин даһа доғрусу Fe^{2+} вә Cl^- - ионларынын гүввәсини мүгајисә едирләр.

Һәгигәтдә дә, Cl_2 гүввәтли оксидләшдиричидир, бу о демәкдир ки, онун атому електронлары гәбул етмәк, даһа доғрусу Cl^- ионуна чевирмәк габилијјәтинә маликдир, даһа доғрусу, чох зәиф редуксијаедичидән ибарәтдир. Әксинә, Fe^{3+} - ионуна електронларын бирләшмәси нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш Fe^{2+} иону ујғун олараг $Cl_2/2Cl^-$ чүтү стандарт ред-окс потенсиалы илә мүгајисә етдикдә, Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтүндә стандарт ред-окс потенсиалынын гијмәти кичик олдуғундан, Cl^- нисбәтән даһа гүввәтли редуксијаедичидән ибарәтдир.

Беләликлә, стандарт һидрокен електродуна нисбәтән өлчүлмүш, стандарт ред-окс потенсиал чүтүнүн гијмәтинә әсасән, чүтүн тәркибинә дахил олан оксидләшдиричи вә редуксијаедичинин оксидләшмә вә редуксија активлијини мүһакимә етмәк олар.

Һәмчинин чүтүн стандарт ред-окс потенсиалы нә гәдәр бөјүк оларса, ујғун оксидләшән форма бир о гәдәр дә гүввәтли оксидләшдиричидир вә ја о гәдәр дә зәиф редуксијаедичидир.

Еһтимал ки, $2H^+/H_2\uparrow$ чүтүнүн оксидләшән формасы, даһа доғрусу H^+ - ионлары, Fe^{3+}- ионуна нисбәтән, даһа зәиф оксидләшдиричидир. Лакин сәрбәст H_2 даһа актив редуксијаедичидир, нәинки Fe^{2+} ионлары. $Zn^{2+}/Zn\downarrow$ чүтү үчүн стандарт ред-окс потенсиалы:

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn\downarrow} = -0{,}76\ \text{v}\ .$$

Чүтүн таразлыг потенсиалы нәинки онун тәртибинә дахил олан оксидләшдиричи вә редуксијаедичинин тәбиәтиндән, һәмдә онларын гатылығындан асылыдыр.Оксидләшдирчи вә редуксијаедичинин гатылығынын тәсирини ирәличәдән көрмәк чәтин дејилдир. Ајдындыр ки, ионларынын мәһлулдакы гатылығы нә гәдәр чох оларса, онларын оксидләшмә активлији дә бир о гәдәр чох олар. Буна көрә дә ујғун реаксијада әкс просесин кетмәсинә тәсир көстәрән Fe^{2+} ионларынын гатылығы бир о гәдәр аз олар. Демәли һәмин чүтүн оксидләшмә редуксија потенсиалы $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ нисбәтинин артмасы илә оксидләшән вә редуксија олунан формаларын гатылыглары нисбәтинин артмасы илә чохалмалыдыр.

Таразлыг һалында оксидләшмә редуксија потенсиалынын (Е) волтла ифадә олунан гијмәти вә ред-окс чүтү компонентләринин көтүрүлән гатылыглары нисбәти арасында мигдари асылылыг Nernst тәнлији илә јазылыр:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{окс.}]}{[\text{ред}]} \qquad (1)$$

E^0 - чүтүн стандарт редокс потенсиалы, v;

[окс.] - оксидләшән форманын гатылығы (активлији);

[ред.] - редуксија олунан форманын гатылығы (активлији);

R - газ сабити 8,314 чоул (град.мол);

Т - мүтләг температур, ОК;

F - Фарадеј әдәди, 96500 кулон;

n - оксидләшән вә ја редуксија формаларын алдығы вә ја итирдији електронларын сајы;

(1) Тәнликдән көрүндүјү кими, чүтүн стандарт редокс потенсиалы [окс.]=[ред.]=1 олдугда lg[окс.]=0. О заман $E=E^0$.

Әкәр сабитләрин әдәди гијмәтләрини јеринә јазсаг вә натурал логарифмадан онлуг логарифмаја кечсәк, онда 25°С температур үчүн:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{окс.}]}{[\text{ред.}]} \qquad (2)$$

Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтү үчүн редокс таразлыг потенсиалыны ашағыдакы формул үзрә һесабламаг олар:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 + \frac{0{,}059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{окс.}]}{[\text{ред.}]}$$

Әкәр, $[Fe^{3+}] = 1$ г-ион/л, $[Fe^{2+}]=0{,}0001$ г-ион/л оларса, онда

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 + \frac{0{,}059}{1} \cdot \lg 10^4 = 1{,}006\text{V}$$

Анчаг оксидләшән форманын редуксија олунан формаја чеврилмәсиндә реаксија тәнлијиндә, ваһидә бәрабәр олмајан әмсал варса, онлар Nernst тәнлијиндә ујғун гатылыглар үчүн көстәрилән дәрәчәјә јүксәлмәлидир. Белә ки, $Br_2/2Br^-$ чүтү үчүн

$$E = E^0 + \frac{0{,}59}{2} \cdot \lg \frac{[Br_2]}{[Br]^2}$$

$Zn^{2+}/Zn\downarrow$ чүтүнә охшар һаллар үчүн, редуксија олунан форма металдан ибарәт олдугда, онун гатылығы сабит кәмијјәт олдуғундан Е үчүн олан ифадәјә дахил олмур:

$$E_{Zn^{2+}/Zn\downarrow} = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \lg[Zn^{2+}]$$

Еһтимал ки, E^0 кәмијјәти - (0,76 v) $[Zn^{2+}]=1$ г-ион/л олдугда таразлыг потенсиалынын гијмәтинә бәрабәр оларса јалныз белә һалда $\lg[Zn^{2+}] = 0$, јә'ни $E = E^0$ олар.

Бу вахта кими Нернст тәнлијини окситдләшдиричи вә ја редуксијаедичи садә (елементар) ионлар олан оксидләшмә-редуксија реаксијаларына тәтбиги нәзәрдән кечирилмишдир. Бу ионлар реаксија заманы өз јүкләрини дәјишәрәк тәркибләрини сабит сахлајырлар. Бә"зән оксидләшдиричи вә ја редуксијаедичи реаксијаларда мүрәккәб ионлар иштирак етмәклә кедир. Мәсәлән, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионлары $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионларына кими MnO^-_4 ионлары исә MnO_4^{2-} ионларына кими редуксија олуна биләрләр. Чох тез-тез мүрәккәб ионлар оксидләшмә вә ја редуксија просесиндә тәркибин дәјишмәсинә мә"руз галырлар. Чүнки оксидләшмә реаксијаларда турш мүһитдә; MnO^-_4 ионлары Mn^{2+} ионларына кими $Cr_2O^{2-}_7$ ионлары Cr^{3+} кими, AsO_4^{3-} ионлары AsO_3^{3-} кими, SO_4^{2-} вә SO_3^{2-} ионларына, елементләр күкүрдә вә ја H_2S кими вә с. чеврилирләр, мәсәлән:

$$MnO^-_4 + 8H^+ + 5\,e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 5e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e \rightarrow AsO_3^{3-} + H_2O$$

$$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \rightarrow S + 4H_2O$$

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \rightarrow H_2S + 5H_2O.$$

Верилмиш тәнликләрдән көрүнүр ки, мүрәккәб ионларын редуксија олунмасы вә ја оксидләшмәси просесиндәки дәјишикликләрдә һидрокен иону бөјүк рол ојнајараг, мүрәккәб ионун оксикен атомуну су молекулу шәклиндә бирләшдирир. Ајдындыр ки, белә һалда оксидләшмә-редуксија просесинин кедишини, даһа доғрусу, ујғун чүтләрин оксидләшмә-редуксија потенсиаллары мәһлулдакы H^+- ионларынын гатылығындан асылы олмалыдыр.

H^+- гатылығы Нернст тәнлијиндә логарифма ишарәси илә кәсрин сурәтинә кечир; о реаксијанын тәнлијиндә H^+ әмсалына бәрабәр дәрәчәдә јүксәлир. Белә ки, MnO_4^-/Mn^{2+} чүтү үчүн

$$E_{Mn_4^-/Mn^{2+}} = E_0 + \frac{0{,}059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Беләликлә, H^+ - ионларынын гатылығынын дәјишмәси хүсусилә һәмин чүтүн оксидләшмә-редуксија потенсиалынын гијмәтинә гүввәтли тә"сир көстәрир, онларын гатылығы артдыгча, даһа доғрусу мәһлулун pH-ы азалдыгча, бу гүввә сүр"әтлә артыр.

Верилмиш тәнликдән көрүнүр ки, һәмин чүтүн стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиалы $[MnO_4^-]=[Mn^{2+}]=1$ вә $[H+]=1$ г-ион/л олдугда јалныз бу шәраитдә $E=E^0$ олар.

§ 66. Оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын истигамәти

Нернст тәнлијинә дахил олан стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиалынын гијмәти E^0, чохлу мигдар мүхтәлиф чүтләр үчүн өлчүлмүшдүр (чәдвәл 17). Бу чәдвәлдә чүтләрин стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиалларынын E^0 гијмәтинин артмасы сырасы илә јерләшмиш мүхтәлиф компонентләрин формуллары верилмишдир. Икинчи графада оксидләшдиричиләрин (биринчи графа) ујғун редуксијаедичиләрә (үчүнчү графа) чеврилмәси нәтичәсиндә алынмыш електронларын сајы n көстәрилмишдир.

Стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиаллары гијмәтләринин артмасы оксидләшдиричинин гүввәсинин азалмасына ујғун кәлир. Чәдвәл 17-дә ән гүввәтли оксидләшдиричиләр биринчи графанын сонунда, даһа гүввәтли редуксијаедичиләр исә чәдвәлин үчүнчү графасынын башланғычында јерләшмишләр.

Чәдвәл 17

Бә"зи чүтләрин (25°C-дә) стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиаллары

Ишарәләр: ↑ -газ; М - маје; ↓ - бәрк күтлә

Оксидләшән форма (оксидләшдиричиләр)	Електронларын сајы n	Редуксија олунан форма (редуксијаедичиләр)	Стандарт оксидләшмә-редуксија потенсиалы E^0, v-ла
1	2	3	4
Zn^{2+}	2	Zn↓	-7628
Fe^{2+}	2	Fe↓	-0,440
Sn^{2+}	2	Sn↓	-0,140
Pb^{2+}	2	Pb↓	-0,126
Fe^{3+}	3	Fe↓	-0,04
$2H^+$	2	H_2↑	-0,00
S↓ $+2H^+$	2	H_2S↑	+0,14
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
$SO_4^{2-}+4H^+$	2	$H_2SO_3+H_2O$	+0,17
Cu^{2+}	2	Cu↓	+0,337
I_2↓	2	$2I^-$	+0,536
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
$NO^-_3+4H^+$	3	NO↑$+2H_2O$	+0,96
HNO_2+H+	1	NO↑$+H_2O$	+0,99
Br_2(M)	2	$2Br^-$	+1,087
Cl_2↑	2	$2Cl^-$	+1,359
$MnO_4^-+8H^+$	5	$Mn^{2+}+4H_2O$	+1,51
F_2↑	2	$2F^-$	+2,87

Мәсәлән, оксидләшдиричиләрдән ән гүввәтлиси F_2-дур, бунун E^0-нын ән бөјүк гијмәти (+2,87v) ујғун кәлир. Һәмчинин ән гүввәтли оксидләшдиричиләр сырасына озон O_3 (+2,87 v), аммониум персулфат $(NH_4)_2S_2O_8$ (+2,0 v), натриум бисмутат $NaBiO_3$ (>+1,8 v), һидрокен пероксид H_2O_2(+1,77 v), турш мүшитдә калиум перманганат $KMnO_4$ (+1,51в), Cl_2(+1,36в), Ai^+, Ai^{3+}, Ag^+ ионларыны вә с. көстәрмәк олар.

Нисбәтән гүввәтли редуксијаедичиләрә гәләви вә гәләви торпаг металлары, һәмчинин Mg, Al, Zn вә с. дахилдир.

Фәал редуксијаедичиләрә S^{2-}, I^-, Fe^{2+} вә с. дахилдир. Гәтијјән редуксијаедичилик хассәси олмајан F^--ионудур. Мә"лум олдуғу кими, F^- -ионундан јалныз електролиз просеси илә електронлары гопартмаг олар.

Мүхтәлиф оксидләшдиричи вә редуксијаедичиләрин нисби гүввәсини билмәклә, онлар арасында кедән реаксијанын истигамәтини габагчадан хәбәр вермәк олар. Белә һесаб едәк ки,

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{3+}$$

реаксијасында Fe^{3+} -иону илә Sn^{2+}- ионунун Sn^{4+} кими оксидләшмәсинә доғру вә ја әкс истигамәтдә кетдијини мүәјјән етмәк лазымдыр: Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтүнүн (+0,77v) стандарт потенсиалы Sn^{4+}/Sn^{2+} чүүтүнә (0,15v) нисбәтән чохдур. Буна көрә дә, әкәр бу чүтләрдән галваник елемент дүзәлтмиш олсаг, онун мәнфи гүтб Sn^{4+}/Sn^{2+} чүтү, - Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтү исә мүсбәт ола биләрди. Дәмәли, елементдә ашағыдакы просесләр кетдијиндән,

$$Sn^{2+} - 2e \rightarrow Sn^{4+}; \qquad Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2Fe^{2+};$$

реаксија Sn^{2+} -ионунун Sn^{4+} кими оксидләшмәси истигамәтиндә кедәрди:

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+};$$

Һәр бир оксидләшмә-редуксија просесиндә көтүрүлмүш оксидләшдиричи вә ја редуксијаедичидән јени редуксијаедичи вә оксидләшдиричи алынмасынын көрмәк һеч дә чәтин дејилдир:

$$окс._1 + ред_2 \rightarrow ред_1 + окс._2$$

Нәзәрдән кечирдијимиз мисалда Sn^{4+}/Sn^{2+} вә Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтләринин реаксијада әмәлә кәлән стандарт потенсиалларынын ујғун гијмәти (оксидләшдиричи Sn^{4+} вә редуксијаедичи Fe^{2+}, башланғыч маддәләрә (Fe^{3+} вә Sn^{2+}) нисбәтән зәифдирләр. Бу бүтүн башга оксидләшмә-редуксија реаксијалары үчүн һәгигәтдир.

Гејд едәк ки, һәр бир оксидләшдиричи јалныз ондан јухарыда дуран (чәдвәлин үчүнчү графасында) вә стандарт потенсиалын гијмәти аз олан маддәни оксидләшдирә биләр вә әксинә: һәр бир редуксијаедичи јалныз ондан ашағыда дајанан (чәдвәлин биринчи графасында) бөјүк стандарт потенсиала малик олан маддәни редуксија едә биләр. Оксидләшмә-редуксија просеси вә протолитик реаксија арасындакы охшарлыға нәзәр салаг:

1) Оксидләшмә-редуксија реаксијасы електронлар кечиди, лакин протолитик реаксија исә - протонлар кечиди илә мүшајиәт олунур.

2) Оксидләшмә-редуксија реаксијаларында көтүрүлмүш оксидләшдиричи вә редуксијаедичидән јени редуксијаедичи вә оксидләшдиричи алыныр; һәмчинин протолитик реаксијада көтүрүлмүш туршу вә әсасдан ашағыдакы схемдән көрүндүјү кими јени әсас вә туршу алыныр:

$$\text{окс.}_1 + \text{ред}_2 \rightarrow \text{окс.}_2 + \text{ред}_1$$
$$\text{туршу}_1 + \text{әсас}_2 \rightarrow \text{туршу}_2 + \text{әсас}_1$$

3) Електронлар нә гәдәр асан верилирсә, редуксијаедичи бир о гәдәр гүввәтлидир; оксидләшдиричи нә гәдәр гүввәтли оларса, онун електронлары бирләшдирмәк габиләјјәти бир о гәдәр чох олур. Буна охшар, туршунун протолитик нәзәријјәсминә әсасән, туршу нә гәдәр гүввәтли оларса, бир о гәдәр дә електронлары асан верир, лакин әсас нә гәдәр гүввәтли оларса, онун протонлары гәбул етмәк габилијјәти бир о гәдәр чох олур.

4) Гүввәтли оксидләшдиричи, електрону гәбул едәрәк, зәиф редуксијаедичијә чеврилир вә әксинә. Еләчә дә, гүввәтли әсас протонлары бирләшдирәрәк зәиф туршуја чеврилир вә зәиф туршу протонлары верәрәк гүввәтли әсас әмәлә кәтирир.

Јухарыда верилмиш гајданын тәтбиги мисалларыны нәзәрдән кечирәк.

1) Чәдвәл 17-дән көрүнүр ки, Zn металы (E^0=0,76v), Pb (E^0=0,13v) вә ја Cu (E^0=+0,34v) нисбәтән даһа гүввәтли редуксијаедичидир. Фәгәт, синк дузлары мәһлулуна вә ја мисә металлик синк илә тә"сир етдикдә ашағыдакы реаксијалар кетмәлидир:

$$Pb^{2+} + Zn \rightarrow Pb\downarrow + Zn^{2+}; \qquad Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu\downarrow + Zn^{2+};$$

Әкәр металларын һамысыны стандарт ред-окс потенсиалларынын ујғун чүтләри гијмәтләринин артмасы сырасы илә дүзсәк, онда кәркинлик сырасы вә ја металларын активлик сырасы әмәлә кәләр: Lì, K, Ba, Ca, Na, Na, Sr, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Nì, Sn, Pb, H, Cu, Sb, Bì, Hg, Ag, Ag, Pt, Au.

Метал бу сыранын нә гәдәр сонунда јерләшәрсә, бир о гәдәр дә о даһа гүввәтли редуксијаедичидир вә онун кимјәви активлији даһа бөјүкдүр. Бир ганун олараг, сағда дајанан металларын һеч бири ондан солда дуран метал ионуну онун дузлары мәһлулундан чыхартмаг (даһа доғрусу редуксија етмәк) габилијјәтинә малик дејилдир, лакин солда дајанмыш металлар өзүндән сағда дуран металлары онларын дузлары мәһлулундан

чыхарырлар. Һидрокендән солда јерләшән металларын һамысы, туршу мәһлулларындан H_2 чыхардығындан туршуларда һәлл олурлар. Һидрокендән сағда дуран металлар дурулашмыш туршуларда һәлл олмурлар (нитрат туршусу мүстәсна олмагла).

2) Икинчи мисал кими I^-, Br^- вә Cl^--ионларынын анализиндә бунларын тә"јини үчүн бөјүк әһәмијјәтә малик олан мүхтәлиф оксидләшдиричиләрә олан мүнасибәтини нәзәрәдн кечирәк. Сәрбәст Cl_2 тә"сириндән Br^- иону Br_2 кими оксидләшә билдији һалда, Fe^{3+} тә"сириндән оксидләшмәз. Әкәр стандарт ред-окс потенсиалынын чәдвәлиндә Cl_2, Br_2 вә Fe^{3+} јерләшмәләринин нәзәрдән кечирсәк, онда бунун сәбәби тамамилә ајдын олар. Һәгигәтән дә Br_2 газы Cl_2-а нисбәтән даһа зәиф оксидләшдиричи олдуғу һалда, Fe^{3+} исә бунлара нисбәтән даһа гүввәтлидир. Јәни:

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

реаксијасы јухарыда көстәрилән гануна ујғун кәлир. Әксинә,

$$2Fe^{3+} + 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2Fe^{2+}$$

реаксијасы исә она ујғун кәлмир, чүнки даһа зәиф оксидләшдиричи (Fe^{3+}) вә редуксијаедичидән (Br), даһа гүввәтлиси (Br_2 вә Fe^{2+}) алыныр.

$$2Fe^{3+} + 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2Fe^{2+}$$

Стандарт редокс потенсиаллары чәдвәлиндән истифадә етдикдә белә гәрара кәлмәк олар ки, нитрат туршусу I^- ионуну оксидләшдирдији һалда, Br^- ионуну оксидләшдирмир.

Нитрат туршусундан фәргли олараг, турш мүһитдә перманганат иону (E^0=1,51v), нәинки I^--ну, һәтта Br^- вә Cl^- ионларыны да оксидләшдирир. Ајдындыр ки, Br_2, I^- ионуну оксидләшдирдији һалда Cl^- ионуну оксидләшдирмир.

3) Анализ заманы тез-тез тәдгиг олунан мәһлулуда бир нечә редуксијаедичи [Br^- вә I^-) ола билир ки, әлавә едилән оксидләшдиричи (Cl_2 мәһлулу) илә реаксијаја кирә биләрләр.

Әчәба, онларын оксидләшмәси просеси һансы ардычыллыгла кедә биләр. Чәдвәлә нәзәр јетирмәклә, асан көрмәк олар ки, I^--иону оксидләшиб гуртардыгдан сонра, јалныз Br^- -иону оксидләшмәјә башлаја биләр.

Һәгигәтдә дә, һәр һансы бир сәбәбдән хлор илә бромун оксидләшмәси кедирсә, онда әмәлә кәлмиш Br_2 молекулу $Br_2/2Br^-$ чүтүнүнү стандарт потенсиалларынын чәдвәлдәки вәзијјәтинә әсасән һәмин дәгигә

$2I^-/I_2$-јә кими оксидләшәр. Бу просес о вахта кими давам едәчәкдир ки, I^- ионларынын һамысы I_2 кими оксидләшмиш олсун (билаваситә хлорун өзүнүн тә"сириндән вә ја әмәлә кәлмиш сәрбәст бромун тә"сириндән оксидлоәшмәнин кетмәсиндән асылы олмајараг).

Дејиләндән беләә нәтичә чыхартмаг олар ки, һәр һансы бир оксидләшдиричинини тә"сири һәр шејдән әввәл мәһлулуда иштирак едән даһа гүввәтли редуксијаедичијә јөнәлмишдир. Һәр һансы редуксијаедичинин тә"сири нөвбәдә даһа гүввәтли оксидләшдиричијә јөнәлмишдир. Башга сөзлә, һәмин шәраитдә мүмкүн олан оксидләшмә-редуксија просесләринин һамысындан биринчи нөвбәдә даһа бөјүк олан стандарт ред-окс потенсиаллары фәргинә ујғун кәлән просес кедир.

Әкәр $SnCl_4$ мәһлулуна Fe металы илә тә"сир етсәк, онда ашағыда реаксија кедәр.

$$Sn^{4+} + Fe \rightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$$

лакин Sn^{4+}- ионунун металлик галаја кими редуксија олунма реаксијасы кетмәз, белә ки, ахырынчы реаксија Sn^{2+} кими редуксија олунма реаксија [+0,15-(0,44)]=+0,59 v нисбәтән потенсиаллар фәргинин кичик гијмәтинә [+0,01-(0,44)]=+0,45 v ујғун кәлир.

4) Нәһајәт, белә тәсәввүр едәк ки, металлик дәмир дузу HNO_3-да һәлл едилир вә бу реаксија һансы тәнлик үзрә кедир. Стандарт ред-окс потенсиаллар чәдвәлиндән истифадә едәрәк, бу мәсәләни һәлл етмәли.

Гејд едәк ки, ики H^+ вә NO^-_3 оксидләшдиричиләри вардыр. Лакин NO^-_3 чәдвәлдә H^+ -дан чох ашағыда дурур вә даһа бөјүк оксидләшмә активлијинә маликдир. Демәли, јухарыда верилмиш гануна әсасән бу реаксијада оксидләшдиричи мәгсәди илә H^+ дејил, NO^-_3 иштирак едәчәкдир. Сонрадан белә бир суал мејдана чыхыр ки, реаксија дәмирин һансы дәрәчәсинә кими кедәчәкдир. Баша дүшмәк чәтин дејилдир ки, Fe^{3+}-ионунун әмәлә кәлмәсинә нисбәтән (1,00 v), Fe^{2+} -нун әмәлә кәлмәсинин бөјүк потенсиаллар фәргинә (1,40 v) малик олмасына бахмајараг, HNO_3-нун артығынын иштиракы илә Fe^{3+} алынар. Әкәр Fe^{2+} иону алынмыш оларса, онда онлар, чәдвәлдә тутдуглары вәзијјәтләринә әсасән нитрат туршусунун артығынын тә"сири нәтичәсиндә һәмин дәгигә Fe^{3+} кими оксидләшәрдиләр. Нәзәрдән кечирдијимиз реаксијаны ашағыдакы тәнлик үзрә јазмаг олар:

$$Fe\downarrow + 4H^+ + NO^-_3 \rightarrow Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

§ 67. Ред-окс чүтү компонентләри гатылығынын вә реаксија мүһитинин оксидләшмә-редуксија потенсиалынын гијмәтинә тә"сири

Әввәлки параграфда нәзәрдән кечирилән мисаллар көстәрир ки, стандарт потенсиалдан истифадә едәрәк, оксидләшмә-редуксија просесләринин истигамәти һагда мүлаһизә јүрүтмәк олар, даһа доғрусу оксидләшдиричи вә редуксијаедичинин сечмәк олар.

Лакин бу чәдвәлдән истифадә етдикдә, јадда сахламаг лазымдыр ки, онда верилмиш потенсиаллар стандартдырлар, јә"ни мүәјјән гатылыглара ([ОК]=[Ред]=1) аиддирләр. Бунун нәтичәси олараг реаксијанын истигамәти тамам әксинә дәјишә биләр. Мәсәлән, E^0 гијмәтинә әсасән Sn^{2+}/Sn чүтү үчүн (-0,14v) вә $Pb^{2+}/Pb\downarrow$ (-0,13v) металлик галај Pb^{2+} ионуну редуксија етмәлидир.

$$Pb^{2+} + Sn\downarrow \rightarrow Pb\downarrow + Sn^{2+}$$

Әкәр Pb^{2+} ионларынын гатылығынын 0,1 г-ион/л-ә кими азалтсаг, онда Нернст тәнлијинә әсасән Pb^{2+}/Pb чүтүнүн оксидләшмә-редуксија таразлығынын потенсиалы ашағы дүшүр вә Sn^{2+}/Sn (0,14 v) чүтүнә нисбәтән аз олур. Буна көрә дә реаксијанын истигамәти Sn^{2+}(1г-ион/л) вә Pb (0,1г-ион/л) һәмин гатылығында тамам әкс истигамәтдә дәјишилмиш ола биләр:

$$Pb\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow Sn\downarrow + Pb^{2+}$$

Еһтимал ки, нәзәрдән кечирдијимиз реаксијанын истигамәтинин дәјишмәси ионлардан биринин гатылығынын дәјишмәси илә әлдә етмәк олар, чүнки һәр ики чүтүн стандарт потенсиалларынын фәрги аздыр (0,01v).

$$2Ag^+ + H_2\uparrow \rightarrow 2H^+ + 2Ag\downarrow$$

реаксијасында бу фәрг 0,80v тәшкил едир, буна көрә дә реаксијанын истигамәтинин дәјишмәси јалныз Ag^+ гатылығынын олдугча чох азалмасында мүмкүн олачагдыр. Гатылығын белә азалмасы о вахт кедә биләр ки, реаксијанын нәтичәсиндә кифајәт гәдәр аз һәлл олан дуз вә ја күмүшүн зәиф диссоиасија едән комплекси әмәлә кәлсин. Мәсәлән, белә тәсәввүр едәк ки, металлик күмүшә 1м һидрокен јодид туршусу илә тә"сир едилир. Белә ки, AgI-ин һәлл олма һасили 10^{-16}-ја, лакин мәһлулда I-гатылығы 1г-ион\л-ә бәрабәрдир. $[Ag^+]$ бу гијмәтиндә Ag^+/Ag чүтүнүн реал потенсиалы $E_{Ag^+}/Ag=0,80-0,058\ lg10^{-16} = -0,13$ v-а бәрабәрдир.

$Ag^+/Ag\downarrow$ чүтү потенсиалынын бу мәнфи гијмәти нәзәрдән кечирдијимиз шәраитдә реаксија сағдан сола доғру кетмәлидир. Беләликлә, ме-

тал күмүш һидрокен јодид туршусундан һидрокени чыхарыр, һалбуки, кәркинлик сырасында о һидрокендән сағда дурур вә буна көрә дә ону башга туршуларын мәһлулларындан чыхара билмәз. Әкәр реаксијада H^+ ионлары иштирак едирсә, онларын гатылыглары оксидләшмә-редуксија потенсиалынын гијмәтинә чох гүввәтли тә"сир көстәрир вә бу гатылыгларынын дәјишмәси реаксијанын истигамәтинини дәјишмәсинә сәбәб ола биләр.

Мәсәлән, $H_3AsO_4/HAsO^-_2$ (+0,56 v) вә $I_2/2I^-$ (вә ја $J^-_3/3I^-$) (+0,536v) чүтләрини Е гијмәтләринә әсасән, AsO_4^{3-} иону I^- ионуну I_2 кими оксидләшдирмәлидир:

$$H_3ASO_4 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow HAsO_2 + I_2 + 2H_2O$$

Лакин реаксија $NaHCO_3$-ын артығы иштиракы илә апарылырса, (pH=8), онда $NaHCO_3$-ын әлавә едилмәси илә H^+ гатылығынын 10^{-8} г-ион/л-ә кими азалмасы $I_2/2I$- чүтүнүн потенсиалына тә"сир көстәрмәјәчәк.

Әксинә, оксидләшән форманын редуксија олунан формаја чеврилмәси H^+- ионлары иштиракы илә кедән $H_3ASO_4/HAsO_2$ чүтүнүн, тәнлик (1)-дән көрүндүјү кими таразлыг потенсиалынын гијмәтии ашағы дүшәчәкдир:

$$E_{H_3AsO_4/HAsO_2} = 0{,}56 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[HAsO_2]}$$

$[H_3AsO_4] = [HAsO_2]$ вә $[H^2]=10^{-8}$ олдугда аларыг:

$$E_{H_3AsO_4/HAsO_2} = 0{,}56 + \frac{0{,}059}{2} = \lg(10^{-8})^2 = 0{,}068 \text{ v}.$$

Чүнки 0,%88 <0,54 (1) реаксијасы әкс истигамәтдә кедәчәкдир.

Бүтүн бу нәтичәләрин һамысы күтләләрин тә"сири гануна әсасән алына биләр. Әввәлдә дејилдији кими, H^+ ишләдилмәси адәтән оксидләшмә реаксијаларында мүшаһидә едилдијиндән оксикен атому һидрокен ионлары илә бирләшәрәк H_2O молекулуну әмәлә кәтирир. Буна көрә дә мәһлулун туршулуғу бөјүк рол ојнајыр.

Билирик ки, редокс чүтүндә оксидләшән компонентләрин H^+ иштиракы илә редуксија олунмасы $[H^+]=1$ олдугда һәгигидир, оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын истигамәти һаггында һәмин реаксијада иштирак едән ики стандарт потенсиалларын чүтләринин мүгајисә едилмәси јалныз $[H^+]=1$ шәраитиндә мүмкүндүр. H^+ гатылығынын башга гијмәтиндә ајры-ајры чүтләрин потенсиаллары елә кәскин дәјишә биләр ки, бу да

реаксијанын истигамәтини әксинә дәјишәр. Бунун доғру олдуғуна тәчрүбәдән инанмаг олар:

1. Сынаг шүшүәсиндә KI вә KNO_2 мәһлуллары гарышдырылыр. $HNO_2/NO\uparrow$ (0,99v) ред-окс чүтүнүн стандарт потенсиалынын гијмәтинин $I_2/2I$ (0,54v) чүтүнүн стандарт потенсиалынын чүтүнә нисбәтән бөјүк гијмәтә малик олмасына бахмајараг, I ионунун I_2 кими оксидләшмәси кетмир. Лакин мәһлула бир гәдәр H_2SO_4, HCl вә һәтта CH_3COOH әлавә олунан кими һәмин дәгигә NO ајрылмасы илә кедән шиддәтли реаксија башланыр вә түнд-гонур јод чөкүнтүсү әмәлә кәлир:

$$2I^- + 2NO^-_2 + 4H^+ \rightarrow I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Буна охшар, гәләви вә ја нејтрал мүһитдә I иону әксәр башга оксидләшдиричи анионлар илә реаксијаја дахил олмур, мәсәлән CrO^{2-}_4, IO^-_3, BrO^-_3, ClO^-_3, ASO_4^{3-} вә с. туршулашдырдыгда I^--нун I_2-а кими оксидләшмәси кедир.

2. K_2CrO_4 вә Na_2S мәһлулларыны гарышдырдыгда һеч бир дәјишиклик кетмир. Әкәр алынмыш гарышығы туршулашдырсаг, онда ашағыдакы реаксија кедир:

$$3S^{2-}+2CrO_4^{2-}+16H^+\rightarrow 3S\downarrow+2Cr^{3+}+8H_2O$$

һәмчинин башга редуксијаедичи - анионлар (CL, Br, I^-, SO_3^{2}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, $C_2O_4^{2-}$, ASO_3^{3-} вә с.) CrO_4^{2-} иону илә јалныз турш мүһитдә оксидләширләр.

NO_3^-, CrO_4^{2-} вә башга чохлу оксидләшдиричиләрдән фәргли олараг MnO_4^- нәинки јалныз турш мүһитдә, һәтта гәләви мүһитдә дә оксидләшмәк габилијјәтинә маликдир. Турш мүһитдә оксидләшдирдикдә MnO_4^- 5 електрон аларат, Mn^{2+} кими редуксија олунур. Гәләви (вә ја нејтрал) мүһитдә бу анион јалныз 3 електрон гәбул едиб, MnO_2 вә ја манганат туршусуна $MnO(OH)_2$ кими редуксија олунараг гонур чөкүнтү шәклиндә чөкүр. Ујғун оларат перманганатын турш вә гәләви мүһитдә оксидләшмә активлији чох гүввәтли фәргләнирләр, стандарт потенсиаллары чүтләринин мүгајисәсиндән ајдын олур ки, MnO_4/Mn^{2+} (E=+1,51) вә MnO^-_4/MnO_2 (Eo=+0,60в) MnO^-_4-үн турш вә гәләви мүһитдә редуксија олунма просесинин мүхтәлиф олмасыны ајдынлашдырмаг үчүн MnO_2-нин Mn^{2+} кими оксидләшмәсинин тәнлијини нәзәрдән кечирмәк кифајәтдир.

$$\mathbf{MnO_2\downarrow+4H^+ +2e \rightarrow Mn^{2+}+2H_2O}$$

Верилмиш тәнлик көстәрир ки, турш мүһитдә даһа сабит форма Mn^{2+}-дыр (ашағы оксидләшмә дәрәчәси). Әкәр бу реаксијада илк әввәл MnO_2 әмәлә кәлмиш олса иди, онда H^+ гатылығынын чохлуғу тә'сириндән о Mn^{2+} -на кими редуксија олунмулы иди. Әксинә, гәләви вә ја нејтрал мүһитдә нәзәрдән кечирдијимиз таразлыг MnO_2, $MnO(0H)_2$ әмәлә кәлмәси истигамәтинә, даһа доғрусу һидратлашмыш $MnO_2.x\ H_2O$ бирләшмәсинини алынмасына јөнәлмиш оларды. Ајдындыр ки, бу бирләшмә һәмин шәраитдә MnO^-_4-ын редуксијасынын ахырынчы мәһсулудур.

§ 68. Оксидләшмә-редуксија просесләриндә таразлыг вә онун сүр"әтинин мүәјјән едилмәси

Оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын истигамәтини әксинә дәјишдирмәк имканы, еһтимал ки, бу реаксијаларын дөнәрлијинин нәтичәсидир. Дөнәр реаксијалар, мә"лумдур ки, кимјәви таразлығын јаранмасына кәтириб чыхарыр. Һәр ики чүтүн редокс потенсиалларынын гијмәтини билмәклә, таразлыг сабитинин һесабламаг олар. Белә һесабламаны $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$ реаксијасы үчүн апараг. Бу реаксијанын таразлыг сабити ашағыдакы тәнлик үзрә ифадә олунур.

$$K = \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2} \qquad (1)$$

Sn^{4+}/Sn^{2+} вә Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтләри үчүн потенсиалларынын ифадәсини јазаг:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \qquad (2)$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (3)$$

Бу тәнликләрдән көрүнүр ки, Sn^{4+} вә Fe^{2+} гатылыглары артдыгча, Sn^{2+} вә Fe^{3+} гатылыглары азалдығындан реаксија нәтичәсиндә әввәлчә аз олан биринчи чүтүн таразлыг потенсиалы тәдричән артмалы, икинчи чүтүн таразлыг потенсиалы исә азалмалыдыр. Нәһајәт, бу потенсиаллар бәрабәрләширләр.

Лакин мә'лумдур ки, електронлар кечиди јалныз потенсиаллар фәрги олдугда мүмкүндүр вә о олмадыгда кәсилмәлидир. Демәли $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ олдугда таразлыг јаранача гдыр. Бу таразлығын $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ вә $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ гијмәтләрини (2) вә (3) тәнликләриндә јеринә јазсаг, алырыг:

$$E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

бурадан

$$\frac{0,059}{2}\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - 0,059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$$

Алынмыш тәнликдә сол һиссәнин икинчи үзвүнүн ашағыдакы кими башга шәкилә салаг:

$$0,059\ \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} \text{ вә } \frac{0,059}{2}$$

әмсалыны мө"тәризәдән кәнара чыхартсаг

$$\frac{0,059}{2}\left(\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \lg\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}\right) = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$$

бурадан

$$\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \lg\frac{[Fe^{3+}]^2}{\lg\frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}} = \frac{(E^0{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0{}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}})\cdot 2}{0,059}$$

Тәнликдә логарифм ишарәси илә олан ифадә, нәзәрдән кечирдијимиз реаксијанын таразлыг сабитиндән ибарәтдир; к=10^{21}.

$$\lg k\frac{\left(E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}\right)\cdot 2}{0,059} = \frac{(0,77-0,15)^2}{0,059} \approx 21$$

Алынмыш әдәд көстәрир ки, реаксија мәһсулләры гатылыгларынын вурма һасилләри онун таразлыг һалында вәзијјәтиндән 10^{21} дәфә башланғыч маддәләрин реаксијаја дахил олмајан галыгларынын вурма һасилиндән чохдур.

Бу систумдә, еһтимал ки, реаксија Sn^{2+} вә Fe^{3+}-дән Sn^{4+} вә Fe^{2+} алынмасы истигамәтиндә кедир. Реаксијанын таразлыг сабити илә ујғун стандарт потенсиалларынын гијмәти арасында әлагә үмуми шәкилдә (25°С температур үчүн) ашағыдакы тәнлик үзрә көстәрилә биләр:

$$\lg k=\frac{\left(E_{1}^{o}-E_{11}^{o}\right)\cdot n}{0{,}059}$$

бурада E_1 вә $E_{П}$ көтүрүлмүш оксидләшдиричи (E_1) вә редуксијаедичијә ($E_{П}$) ујғун чүтләрин стандарт ред-окс потенсиалларыдыр.

Әкәр $E_1^o > E_{П}^o$ оларса, онда lgK>0 вә K>1. Бу о демәкдир ки, таразлыг шәраитиндә реаксијада әмәлә кәлән мәһсулларын гатылыгларынын вурма һасили, реаксијаја дахил едилмиш гаршылыглы тә"сирдә олмајан маддәләрин гатылыгларынын вурма һасилиндән чохдур. Башга сөзлә. реаксија һәгигәтән дә һәмин истигамәтдә кедир вә E_1^o- $E_{П}^o$ фәрги кифајәт гәдәр бөјүкдүрсә, реаксија практики олараг ахыра кими кедәчәкдир. Әксинә, әкәр $E_1 > E_{П}$ онда K стандарт потенсиалларын фәрги кифајәт гәдәр олдугда чох кичик әдәд олачагдыр. Бу о демәкдир ки, таразлыг гүввәтли олараг сола сүрүшмүшдүр, даһа доғрусу, һазырки һалда реаксија әкс истигамәтдә кетмәлидир.

Әкәр һәр ики чүтүн стандарт потенсиалларынын фәрги аздырса, онда таразлыг сабити ваһидә јахындыр; јәни реаксијаны истәнилән истигамәтә јөнәлтмәк үчүн лазым олан шәраит јарадылмазса, онда ујғун реаксија ахыра кими кедә билмәз. Чүнки ашағыдакы реаксијанын

$$A_3AsO_4+2I^-+2H^+ \rightarrow HAsO_2+I_2+2H_2O$$

таразлыг сабити (ујғун стандарт потенсиаллар фәрги -0,02v) чәми -10 бәрабәрдир, көтүрүлмүш маддәләрин там чеврилмәси үчүн мәһлула гаты HCl әлавә етмәклә, H^+ ионларынын гатылығы артырмаг лазымдыр. Тәнликдән көрүндүјү кими таразлығын сүрүшмәсинә һәмчинин мәһлулда I^- гатылығынын артырылмасы да көмәклик едир:

$$\frac{[HAsO_2][I_2]}{[HAsO_4][I^-]^2[H^+]^2}=K\approx 10$$

Гејд етмәк лазымдыр ки, стандарт потенсиалларын гијмәтинә әсасән һәлә таразлыг сүр"әтинин јаранмасы һаггында мүлаһизә јүрүтмәк олмаз, белә ки, бә"зән бөјүк потенсиаллар фәргинә бөјүк јох, кичик реаксија сүр"әти ујғун кәлир. Мәсәлән, оксикен васитәси илә һидрокенин оксидләшмәси, стандарт потенсиаллар фәргин-1,23 v гијмәтиндә отаг температурунда олдугча зәиф кедир. Әксинә, Fe^{2+} -нун оксикен васитәсилә илә Fe^{3+} кими оксидләшмәси, стандарт потенсиалларын фәрги аз олмасына (-0,46v) бахмајараг нисбәтән сүр"әтлә кедир.

Зәиф кедән реаксијаларын сүр"әтләнмәсинин мүхтәлиф үсулларла әлдә етмәк олар. Температурун 10 дәрәчәдән бир артырылмасы реаксија-

нын орта һесабла 2-3 дәфә сүр"әтини һәндәси силсилә үзрә артырыр. Реаксијанын сүр"әтинә тә"сир едән башга амил, реаксијаја дахил олан маддәләрин гатылыгларыдыр. Күтләләрин тә"сири ганунуна әсасән һомокен мүһитдә реаксијанын сүр"әти реаксијада гаршылыглы тә"сирдә олан маддәләрин гатылыгларнынын вурма һасили илә дүз мүтәнасибдир, белә ки, бу гатылыг стехиометрик әмсала ујғун кәлән бәрабәрликдә үстә јүксәлмәлидир.

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2\downarrow + 2H_2O$$

Реаксијанын сүр"әти күтләләрин тә"сири гануна әсасән јаза биләрик:

$$V = K\,[I^-]^2\,[H_2O_2][H^+]^2$$

Әкәр $[I]=[H_2O_2]=[H^+]=C$ оларса, онда $V=KC^5$ аларыг. Лакин тәчрүбә көстәрир ки, нәзәрдән кечирдијимиз реаксијанын сүр"әти бешинчи дәрәчәдән гатылыға мүтәнасиб дејилдир, күтләләрин тә"сири ганунундан бу квадрат үстә даһа доғрусу $V=KC^2$ маликдир. Күтләләрин тә"сири ганунундан бу чүрә кәнара чыхмаг бир чох башга оксидләшмә-редуксија просесләриндә мүшаһидә едилир. Белә кәнара чыхмаларынын сәбәби оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын мүрәккәб кетмәсиндән ибарәтдир.

Мүрәккәб реаксијанын сүр"әти ајры-ајры мәрһәләләрин сүр"әтиндән асылыдыр вә буна көрә дә реаксијанын сүр!әти ирәличәдән чәм тәнлијинә әсасән сөјләнилә билмәз.

Чохлу оксидләшмә-редуксија прогсесләринин бир сыра аралыг мәрһәләләрлә кетмәси ашағыдакы мүлаһизәдән ајдын олур. Мәһлулда кимјәви реаксијанын кетмәси, еһтимал ки, гаршылыглы тә"сирдә олан ионлар вә ја молекулларын тохунмасы заманындан башлајыр. Ејни шәраитдә тохунмаг еһтималы һәмин реаксијада нә гәдәр ионларынын (вә ја молекулларын) иштирак етмәсиндән асылыдыр

Мәсәләләр вә суаллар

1.$Mn^{2+}/Mn\downarrow$ чүтүнүн стандарт потенсиалы -1,19 v-а бәрабәрдир. Бу чүтдән вә стандарт һидрокен електродундан әмәлә кәлмиш галваник елементин ишиндә һансы просесләр кедәчәкдир.Реаксијанын үмуми тәнлијини дүзәлдин.

2. Буну ејниле Sb^{3+}/Sb вә $2H^{+}/H2\uparrow$ чүтләриндән әмәлә кәлән елемент үчүн етмәли.

3. Mn^{2+} гатылығы: а) 2 г-ион/л; б) 0,005 г-ион/л-ә бәрабәр олдугда $Mn^{2+}/Mn\downarrow$ чүтүнүн таразлыг потенсиалы нәјә бәрабәрдир

Чаваб: а) E=1,18H v; б) E=1,258v.

4. Елемент стандарт һидрокен електроду вә $Ni^{2+}/Ni\downarrow$ чүтүндән тәшкил едилмишдир. Ni^{2+} гатылығы 0,01 г-ион/л-ә бәрабәр олдугда, онун е.һ.г. 0, 288 v-а бәрабәрдир. Никел електроду мәнфи гүтб ролуну ојнајыр. $Ni^{2+}/Ni\downarrow$ чүүтүнүн стандарт потенсиалыны тә"јин етмәли.

Чаваб: E=0,23v.

5. Турш мүһитдә $[MnO_4]=[Mn^{2+}]$ олдугда вә һидрокен ионларынын гатылығы:

а) 1 г-ион/л; б) 10-5 г-ион/л-ә бәрабәр олдугда MnO^{-}_4/Mn^{2+} чүтүнүн таразлыг потенсиалы нәјә бәрабәрдир

Чаваб: А) 1,51v; в) 1,038v.

6. Sn^{4+} гатылығыны 0,001 г-ион/л, лакин Sn^{2+} исә 0,1 г-ион/л-ә бәрабәр олдугда Sn^{4+}/Sn^{2+} чүтүнүн таразлыг потенсиалы нечәјә бәрабәрдир

Чаваб: E=0,091v.

7. Sn^{4+}/Sn^{2+} вә Fe^{3+}/Fe^{2+} чүтләриндән ибарәт елементин е.һ.г. нечәјә бәрабәрдир, әкәр Sn^{4+} вә Fe^{2+} һәр биринин гатылығы 0,01 г-ион/л бәрабәр олдуғу һалда, Sn^{2+} вә Fe^{3+} гатылыгларынын һәр бири 1г-ион/л бәрабәрдир.

Чаваб: 0,797v.

8. Металлик гурғушун миси онун дуз мәһлулларындан чыхара биләрми: Металлик мисин тә"сириндән $FeSO_4$ мәһлулундан дәмири чыхартмаг оларамы?

9. Su, Cu, Al, Hg металларынын һансылары туршулардан һидрокени чыхартмаг габилијјәтинә маликдир?

10. Турш мүһитдә $K_2Cr_2O_7$ тә"сириндән а) Fe^{2+}-ну Fe^{3+} кими; б) AsO^{-}_2-ну ASO_4^{3-} кими; в) Mn^{2+}-ну MnO^{-}_4 кими; г) SO_3^{2-} ну SO_4^{2-} кими; д) SO_4^{2-}-ну $S_2O_8^{2-}$ кими оксидләшдирмәк оларамы?

11. Sn^{2+} тә"сириндән: а) Br_2-у $\overline{Br}$-на кими; б) Fe^{3+} -ну металлик Fe кими; в) Fe^{3+}-ну Fe^{2+} кими редуксија етмәк оларамы?

12. Әкәр туршулашдырылмыш $Fe_2(S0_4)_3$ мәһлулуна металлик алүминум илә тә"сир етдикдә Fe^{3+} иону Fe^{2+} кими вә ја металлик дәмирә кими редуксија олунармы?

13. Cu^{2+} вә Cd^{2+} олан туршулашдырылмыш мәһлулуа металлик дәмир илә тә"сир етдикдә нә баш верә биләр?

14. Нә үчүн металлик дәмир HCl-нун артығы илә тә"сир етдикдә $FeCl_2$, лакин нитрат туршусунун артығы илә тә"сир етдикдә исә $Fe(N0_3)_3$ алыныр?

15. MnO_4,$Cr_2O_7^{2-}$ вә Fe^{3+} ибарәт олан турш мәһлула H_2S илә тә"сир едирләр. Бу заман һансы реаксијалар вә һансы ардычыллыгла кедәр.

16. Ag^+/Ag вә стандарт һидрокен електродундан ибарәт галваник елементдә електролитләрдән бирини тәшкил едән $AgN0_3$ мәһлулуна еквивалент мигдар HCl әлавә едирләр. hh $_{AgCl}$ гијмәтини нәзәрә алдыгда, бу дәјишиклик елементдә чәрәјан шиддәтинин дәјишмәсинә сәбәб ола билмәсини көстәрин.

Чаваб: дәјишдирмир.

17.0,1 M $AgNO_3$ мәһлулу үзәринә јухарыда көстәрилән мисалдакы елементин електролилитләриндән бири олуб, мәһлулда CN^- ионларынын гатылығы 1г-ион/л-ә бәрабәр олана кими бәрк KCN әлавә едилир $[Ag(CN)_2]$ комплексинин давамсызлыг саб. гијмәтини нәзәәрә алыб, дөврәдә һәмин истигамәтдә чәрәјанын дәјишә биләчәјини һәлл един.

Чаваб: дәјишилир.

18. Ујғун ионларын гатылығы 1г-ион/л-ә бәрабәр олан Cu^+/Cu вә Cd^{2+}/Cd чүтләриндән ибарәт елементин ишиндә һансы реаксија кедир. Елементдә олан бир електролитә, мәһлулда әмәлә кәлмиш $[Cu(CN_4)]^{3-}$ вә $[Cd(CN)_4]^{2-}$ -дән ибарәт комплексләрдә CN^- ионларынын гатылығынын 1г-ион/л олмасы үчүн лазыми гәдәр бәрк KCN әлавә етмәклә бу реаксијанын истигамәти дәјишәрми?

Чаваб: Әкс истигамәтдә дәјишәр.

19. Реаксијанын таразлыг сабитләрини һесабламаг үчүн формуллары чыхартмалы вә онларын әдәди гијмәтләрини тапмалы.

Чаваб: a) lgK=13,2; lgK=1,6.10^{13}; b) lgK=62,7; K=5.10^{62}.

IV ВӘ V ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ

§69. IV Аналитик груп катионлары сулфидләринин хассәләри

§ 3, 41 вә 42-дә көстәрилдији кими, IV вә V аналитик груп катионларынын һамысы һидрокен сулфид илә турш мүһитдә чөкүрләр (pH=0,5 олдугда). Бу груп катионларынын охшарлығы бунунла әлагәдардыр.

Лакин бу катионларын сулфидләринин хассәләриндә, еләчә дә катионларын өзләринин башга реакентә олан мүнасибәтиндә мүәјјән мүхтәлифлик дә вардыр. Мәсәлән, Ag^{+}, $[Hg^{2+}]^{2+}$ хлорид туршусу васитәси илә зәиф һәлл олан хлоридләр шәклиндә чөкүрләр. Бу катионлар анализин кедишиндә биринчи нөвбәдә хлоридләр шәкилиндә ајрылырлар вә буна көрә дә ајрыча V аналитик груп катионларына дахил олурлар. Бу групун хассәси, характер реаксијалары вә анализин кедиши сонрадан нәзәрдән кечириләчәкдир.

Дикәр тәрәфдән, турш мүһитдән һидрокен сулфид тә"сириндән чөкән галан елементләр, Д.И.Менделејевин дөври системиндә јерләшмәләриндән асылы олараг, мүхтәлиф хассәләрә малик олан сулфидләр верирләр. Онлары ики јарым група бөлмәк олар.

1) Мис јарым групу [Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+},(Pb^{2+}), Bi^{3+},Sn^{2+} вә s.].

Бу јарым групун катионларынын күкүрдлү бирләшмәләри, онун тәркибинә дахил олан елементләрин әсаслыг хассәси үстүнлүк тәшкил етдијиндән гәләвиләрдә һәлл олмурлар.

2) Арсен јарым групу (AS^{V} AS^{III}, Sb^{V}, Sb^{III},Sn^{IV} вә с.).

Бу јарым груп ионларынын сулфидләри гәләвиләрдә вә јухарыда гејд олунан реакентләрин һамысында һәлл олурлар. Sn^{2+} катиону бир гәдәр мүстәсналыг тәшкил едир, бунун сулфиди гәләвиләрдә, Na_2S вә $(NH_4)_2S$ дә һәлл олмур ки, бу да Sn^{IV} нисбәтән Sn^{2+} ионунун даһа әсаси хассәјә малик олмасы илә изаһ едилир. SnS јалныз аммониум полисулфиддә һәлл ола биләр, белә ки, бу заман Sn^{2+}-нун Sn^{IV} кими оксидләшмәси кедир, һәмчинин ирәличәдән Sn^{2+} ионунун Sn^{IV} кими һәр һансы бир ујғун кәлән оксидләшдиричиләр илә оксидләшдирмәк олар.

Нәзәрдән кечирдијимиз дөрдүнчү вә бешинчи аналитик груп катионларынын елементләри Д.И.Менделејевин дөври системинин 4,5 вә 6-чы бөјүк дөврләринин јарысында 1,II,IV вә V групларда јерләшмишләр. Бу металларын ионлары ја харичи тәбәгәдә тамамланмыш 18 електрона, ја да ики харичи тәбәгәдә 18+2 електронларындан ибарәтдирләр. Cu^{2+} мүстәсналыг тәшкил едир, харичи електрон тәбәгәси тамамланмышдыр. Белә катионларын деформасија олунмаг габилијјәтинә малик S^{2-} ионлары

илә гаршылыглы тә"сир нәтичәсиндә һәр ики ионун гүввәтли полјаризасијасы кедир вә онларын харичи електрон тәбәгәләри кифајәт гәдәр дәјишилир.

Нәтичәдә атомлар (ионлар) арасында әлагә ковалент типинә јахынлашыр. Буна ујғун олараг харичи електрон тәбәгәсиндә 18 вә ја 18+2 електрон гурулушуна малик катионларын һамысы һәллолма һасилинин гијмәти чох кичик олан сулфидләр әмәлә кәтирирләр вә буна көрә дә IV вә V аналитик груп катионларына дахилдирләр.

Бундан фәргли олараг, тамамланмыш 2 вә 8 харичи електрон тәбәгәсинә малик катионлар, зәиф полјаричасија етмирләр. Belә катионларын S^{2-} аниону илә гаршылыглы тә"сири електрон тәбәгәсиндә көзә чарпан дәрәчәдә дәјишиклик әмәлә кәтирмир. Белә катионлар бир ганун олараг суда зәиф һәлл олан сулфидләр әмәлә кәтирмәдијиндән I вә II аналитик група дахилдирләр. Бура һәмчинин үчүнчү групун о катионлары дахилдир ки, онлар Al^{3+} охшар аммонум сулфидин тә"сириндән һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр.

Кечид електрон гурулуша малик,јә"ни харичи електрон тәбәгәси тамамланмамыш 18 електрона малик олан катионлар орта вәзијјәт тутурлар.Онлар нисбәтән гүввәтли полјаризаторлаар олуб, ејни заманда өзләри көзә чарпан дәрәчәдә полјаризасија етдијиндән S^{2-} иону илә гаршылыглы тә"сир заманы зәиф һәлл олан сулфидләр верирләр.Лакин сулфидләр әмәлә кәтирән елементләрин дөври системдә јерләшмәсиндән асылы олараг , онларын һәлл олмалары кәскин сурәтдә фәргләнирләр. Мәһз дөври системин икинчи вә үчүнчү дөвр елементләриндән әмәлә кәлән катионлар: Ru^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Os^{IV}, Yr^{I},Pt^{I} һәмчинин 18 вә 18+2 гурулуша малик електронлар кими IV вә V аналитик груплара дахилдирләр.Бунун сәбәби онларда 18 вә 32 електрон тәбәгәсинин олмасы онларын полјаризә олунмаг вә фәрди полјаризасија габилијјәтини гүввәтләндирмәсидир; бу катионларын S^{2-} бирләшмәләринин гаршылыглы тә"сиринин полјаризасијасынын гүввәтләнмәси ујғун сулфидләрин һәлл олмасынын азалмасына кәтириб чыхарыр.

Дөври системин биринчи триадасынын елементләриндән әмәлә кәлән катионлар Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} һәмчинин Mn^{2+} 18 вә там 32 електрон тәбәгәсинә малик дејилдир, бунларын полјаризә олунма тә"сири вә хүсуси полјаризә олунмалары нисбәтән бөјүк дејилдир.Буна ујғун онларын сулфидләринин суда зәиф һәлл олмаларына бахмајараг, IV вә V аналитик груп катионларынын сулфидләринә нисбәтән, һәлл олма һасилләрини гијмәти бөјүкдүр вә буна көрә дә Ш аналитик група дахилдирләр.

Јухарыда катионларын харичи електрон гурулушлары һагда дејиләнләрин һамысы чәдвәл 21-дә иллүстрасија олунур.

Cu^{2+} - ионуна нисбәтән чох гејри-давамлы катион олан Cu^{+}, икинчи дәрәчәли әһәмијјәтә малик олдуғундан, бурада нәзәрдән кечирилмир. $[Hg_2]^{2+}$ катиону, зәиф һәлл олан Hg_2Cl_2 бирләшмәсини әмәлә кәтирди-

јиндән V група дахилдир. Hg^{2+} -катиону мис јарымгрупу илә IV групун арсен јарымгрупу арасында аралыг вәзијјәт тутур. Бу јарым групларын бөлүнмәсиндән асылы олараг о һәр ики јарымгрупа дахил едилә биләр.

Дәрсликдә гәбул едилмиш бөлкү үсулуна әсасән, Hg^{2+} катиону анализин кедишиндә арсен јарымгрупунда галыр. Ш групда олдуғу кими, нәзәрдән кечирдијимиз катионларын һидроксидләри (күмүш һидроксиди мүстәсна олмагла) нисбәтән зәиф әсаслар олдуғундан, онларын дузлары чох вә ја аз мигдарда гүввәтли һидролиз едирләр вә мәһлулда турш реаксијаја маликдирләр.

IV групун әксәр катионлары үчүн аммониум һидрокисд, сианид вә башга маддәләрлә комплекс әмәлә кәтирмәк габилијјәтләри чох сәчијјәвидир; аммонјакат комплексләри әмәлә кәтирмәјән јалныз Pb^{2+} vә Bi^{3+} ионларыдыр.

Хүсусилә арсен јарымгрупунун ионларынын суда һәлл олан тиодузлар әмәлә кәтирилмәләри үзәриндә дајанмаг лазымдыр. Јухарыда көстәрилмишдир ки, бу јарымгрупун ионларынын сулфидләри кичик һәллолма һасили гијмәтинә маликдирләр, онлар дурулашмыш туршуларда һәлл олмурлар (оксидләшмә габилјјәтинә малик олмајан) вә турш мүһитдә һидрокен сулфид илә чөкүрләр (pH=0,5 олдугда).

Мис јарымгрупу катионларынын сулфидләриндән фәргли олараг, бу сулфидләр Na_2S, K_2S вә ја $(NH_4)_2S$ тә"сириндән тиоузлар адланан бирләшмәләр әмәлә кәтирирдәр.

Чәдвәл 18

Катионларын електрон гурулушу вә аналитик групплар

Електрон гурулушу	Катионлар	Аналитик групплар
Тамамланмамыш 2 вә 8 електронлу харичи тәбәгә	Li, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, (Mg^{2+}), Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}	I вә II
	Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, лантонид ионлары, Ac^{3+}, актиноид ионлары, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Af^{IV}, Nb^V, Ta^V, $(Cr^{3+}]$	III I јарымгруп $(NH_4)_2S$ тә"сириндән сулфидләр шәклиндә чөкәнләр
Тамамланмыш 18 електронлу харичи тәбәгә	V^{IV}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}(Zn^{2+}, Zn^{3+}, Ga^{3+})	III вә II јарым груп, $(NH_4)_2S$ тә"сириндән сулфидләр шәклиндә чөкәнләр
	Cu^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Os^{IV}, Yr^{IV}, Pt^{IV}	IV вә V
Тамамланмыш 18 електронлу харичи тәбәгә	Cu^{2+}, Ag^+, Au^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{2+}, Ga^{3+}, Yn^{3+}, Ge^{IV}, Sn^{IV}, Sb^V, As^V	IV вә V
Харичи електрон структурасы 18+2 оланлар	Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{3+}	

Тиодузлар тиотуршуларын ујғун дузларындан ибарәтдирләр, мәсәлән тиогалај N_2SnS_3, тиоарсенит H_3AsS_3 вә с. Бу туршулар тәртиб е"тибарилә оксикенли туршулара охшардыр, ејни елементә маликдирләр, фәрг ондадыр ки, оксикен атомлары она охшар елемент олан ејни мигдар күкүрд атомлары илә әвәз олунмушлар, мәсәлән:

Арсенит	туршусу	H_3AsO_3	-тиоарсенит	туршусу	H_3AsS_3
Арсенат	-"-	H_3AS0_4	-тиоарсенат	-"-	H_3AsS_4
Стибит	-"-	H_3Sb0_4	тиостибинт	-"-	H_3SbS_4
Станнит	-"-	H_2Sn0_3	тиостаннит	-"-	H_2SnS_3

Тиодузлар сабит олмадығындан турш мәһлулларда һидрокен сулфидин ајрылмасы вә ујғун сулфидләрин алынмасы сонунчу парчаланыр. Тиотуршулардан фәргли олараг, онларын дузлары тамамилә сабитдирләр.

Јухарыда гејд олунан тиодузларын әмәлә кәлмәси реаксијасы, туршу оксидләри илә әсаси оксидләрин гаршылыглы тә"сириндән оксикенли турушларын дузларынын алынма реаксијаларына охшардыр. Белә ки, $SnS_2\downarrow + Na_2S \rightarrow Na_2SnS_3$ реаксијасы $Sn0_2\downarrow + Na_20 \rightarrow Na_2Sn0_3$ реаксијасына охшардыр.

Мис јарымгрупунун сулфидли бирләшмәләринин, арсен јарымгрупунун сулфидләри илә мүгајисәси көстәрир ки, ахырынчыларда туршулуг хассәси ајдын ифадә олунмушдур.Онлар тиотуршуларын тиоанһридләрин олдуғу үчүн ујғун сулфидләр әмәлә кәтирмәклә оксикенли туршуларда олдуғу кими, сују ајырмагла анһидридләр әмәлә кәтирирләр, мәсәлән:

$$H_2SnO_3 \rightarrow H_2O + SnO_2\downarrow \qquad H_2Sns_3 \rightarrow H_2S\uparrow + SnS_2$$

$$2H_3AsO_3 \rightarrow 3H_2O + As_2O_3\downarrow \quad 2H_3AsS_3 \rightarrow 3H_2S\uparrow + As_2S_3\downarrow$$

Арсен јарымгрупу сулфидләринин туршулуг хассәси ујғун елементләрин Д.И. Менделејевин дөври системиндә јерләшмәси илә әлагәдардыр. Онлар дөври системин IV (Sn) вә V(As вә Sb)групларынын бөјүк дөврләринин икинчи јарысында јерләширләр. Бурада јерләшән елементләр даһа ајдын гејри-металлыг хассәсини ифадә едирләр, бу да оксидләринин вә сулфидләринин туршулуг хассәсини тә"јин едир. Бу заман, туршулуг хассәси V груп елементләриндән As вә Sb -да хүсусән онларын јүксәк оксидләшмә дәрәчәсинә малик бирләшмәләриндә, јә"ни Sb_2S_5 вә AS_2S_5-дә ифадә олунмалыдыр. IV груп елементләриндән Sn-да туршулуг хассәси зәиф олдуғундан јалныз јүксәк оксидләшмә дәрәчәси олан бирләшмәсиндә SnS әсаси сулфид вә буна ујғун Na_2S вә $(NH_4)_{32}S$ илә тиодуз әмәлә кәтирмир. Чүнки галајы һәр ики јарымгрупда јох, бир

јарымгрупда тә"јин етмәк мәгсәдә даһа ујғун олдуғундан, ону ирәличәдән јүксәк оксидләшмә дәрәчәсинә чевирирләр.

Арсен јарым групу ионларынын харичи електрон тәбәгәләринин гурулушу, мис јарым групу катионларында олдуғу кимидир. Арсен јарым групуна ашағыдакы ионлар дахилдир: а)харичи електрон тәбәгәстндә 18 вә ја (18+2) олан; б) харичи тәбәгәләри 8 електрондан 18-ә гәдәр тамамланмыш олан, 18-дән 32 гәдәр електрон тәбәгәләри олмасы ионларын полјаризасија едичи тә"сирини вә хүсуси полјаризасијасыны артырыр.

Мәһз IV вә V груп ионларынын харичи електрон гурулушларынын ејни олмасы нәтичәсиндә турш мүһитдә бунларын һидрокен сулфидә гаршы олан тә"сири ејни, јә"ни әмәлә кәлмиш сулфидләрин чох кичик һәллолма габилијјәтинә малик олмаларыдыр. Сулфидләрин кимјәви хассәләриндәки IV аналитик групун ајрылмасынын әсасыны тәшкил едән фәрг онун Н.И.Блокун апардығы тәдгигата әсасән бу груп катионларынын ион потенсиалы адланан гијмәтләри илә әлагәсидир.

Бу потенсиалы ионун јүкүнүн онун ефектив радиусуна олан Z\R нисбәтинә дејилир. Ион потенсиалына кобуд да олса ион тәрәфиндән јарадылан електрик саһә гүввәсинин јахынлашмыш өлчүсү кими бахмаг олар. Бә"зән, ејни харичи електрон гурулушуна малик олан ионларын туршу-әсаслыг хассәсини мүгајисә етмәк үчүн, ион потенсиалы бу хассәләрин јахынлашмыш өлчүсү кими истифадә едилә биләр. Белә ки, чәдвәл 19-дан көрүнүр ки,ејни харизи електрон гурулушуна малик ионлар ион потенсиалынын чүз'и фәргләнмәси илә Z/R әсаси сулфидләр әмәлә кәтирирләр. Әксинә, Z/R-ын гијмәти бөјүк олан ионлар туршу сулфидләрини (тианһидридләри) әмәлә кәтирир ки, бунлар да јејичи гәләвиләрдә вә металларын сулфидләринин мәһлулларында [Na_2S,$(NH_4)_2S$ вә с.) тиодузлар әмәлә кәтирмәклә һәлл олурлар.

Арсен јарым групу катионларынын сулфидләринин хассәләринин башга групдан ајрылмасы үчүн ики әмәлијјат лазымдыр:

а)Турш мүһитдә (pH=0,5) мис групу илә (V групун хлорид бирләшмәләри алындыгдан сонра) бирликдә һидрокен сулфид тә"сириндән III,II вә I груп катионларындан ајрылмасы;

б) IV групун сулфидләринин (H_2S илә чөкдүрүлдүкдән сонра алынмыш) арсен јарым групунун сулфидләрини тиодузлара чевирмәк габилијјәтинә малик, һәр һансы бир реакент васитәси илә ишләмәклә мис јарым групунун сулфидләриндән ајрылмасы ;

Бу заман мис јарым групу сулфидләри чөкүнтүдә галыр вә арсен јарым групундан ајрылыр.

Мөвчуд гарышыгдан арсен јарым групу ионларынын башга груп катионларындан гәти ајрылмасы,јалныз јухарыда көстәрилән икинчи әмәлијјатдан сонра мүмкүндүр, онда бу јарым групун груп реакенти

кими арсен јарым групунун сулфидләрини һәлл едиб,тиодузлар әмәлә кәтирән реакент һесаб едирләр.

Бу мәгсәд үчүн аналитик тәчрүбәләрдә мүхтәлиф маддәләр ишләдилир,мәсәлән,аммониум полисулфид $(NH_4)_2S_2$, бунун үстүн чәһәти ондан ибарәтдир ки, оксидләшдиричи олдуғундан, әввәлчә SnS-и SnS_2-јә кими оксидләшдирир, бу да сонрадан тиодузлар әмәлә кәтирмәклә һәлл олур:

$$SnS\downarrow + (NH_4)_2S_2 \rightarrow SeS_2\downarrow + (NH_4)_2S$$

$$SnS_2\downarrow + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

Лакин $(NH_4)_2$ S_2 -ин тәтбиг едилмәсининин ашағыдакы чатышмајан чәһәтләри вардыр:

а)CuS-ин гисмән һәлл олараг CuS^{2-}_2 әмәлә кәтирмәси;

б)мәһлулу сонрадан туршулашдырдыгда$(NH_4)_2S_2$-ин артығынын парчаланмасы нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш күкүрд илә сулфид чөкүнтүләринин гүввәтли чиркләнмәси:

IV вә V груп ионларынын әмәлә кәтирдији сулфидләрин кимјәви хассәләринә ион потенсиалы Z/R гијмәтинин тә'сири

Ионлар	Харичи електрон тәбәгәсинин гурулушу	Ион потенсиалы Z/R	Сулфидләрин кимјәви хассәләри
Au^+, Ag^+, Cu^+, Ag^{+2}, Cd^{2+}, (Zn^{2+})	18 електрон	0,7-2,4	әсаси
Sn^{IV}, Ge^{IV}, Sb^V, As^V	18 електрон	5,4-10,6	туршу
Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}	18+2 -е-	1,5-2,9	әсаси
Sb^{III}, As^{III}	18+2 -е-	3,3-4,4	туршу

в) $(NH_4)_2S_2$-дән истифадә етдикдә бә"зән елә гарышыг алынып ки, сентрифуга етмәклә ајырмаг чәтин олур. Арсен јарым групунун груп ракенти Na_2S натриум сулфиддир. Сулу мәһлулда практики олараг тамам һидролиз едән аммониум сулфидә нисбәтән, һәмин туршудан (H_2S) әмәлә кәлән дуз натриум сулфид, даһа гүввәтли әсасдыр, һидролизә олдугча аз (хүсусилә натриум һидроксидин иштиракы илә) мә"руз галыр. Буна көрә дә Na_2S (NH_2)$_2$S вә ја $(NH_4)_2S_2$ мәһлулларына нисбәтән даһа чох S^{2-} ионлары сахлајыр

Лакин мәһлулда S^{2-} ионларынын гатылығы чох олдугда, HgS һәмчинин һәлл олараг тиодуз әмли кәтирир:

$$HgS\downarrow + S^{2-} \rightarrow HgS_2^{2-}$$

Na_2S илә тә'сир етдикдә Hg^{2+} ионун HgS_2^{2-}анионун шәклиндә тамамилә арсен јарым групунун тиодузларындан ибарәт мәһлула кечир. Әксинә, $(NH_4)_2S_2$ груп реакенти мәгсәди илә истифадә едилдикдә мис јарым групун катионлары илә бирликдә Hg^{2+} чөкүнтүдә галыр.

Ајдындыр ки, оксидләрдә олдуғу кими әсаси вә туршу сулфидләри арасындакы сәрһәд кифајәт гәдәр кәскин ајрыла билмир, чүнки бунлардан бә"зиләри өзләрини мүхтәлиф шәраитдә мүхтәлиф чүр апарырлар.

As, Sb вә Sn елементләри бирләшмәләрдә ики оксидләшмә дәрәчәсинә малик олдугларындан ујғун елементләрин дөври системдә тутдуглары вәзијјәт илә әлагәдар олараг әмәлә кәлмиш оксидләрин һидратлары бә"зән (Sn) әсаса, бә"зән исә (As,Sb)-туршуја јахынлашыр. Лакин бу вә ја о бири хассә аз вә ја чох да олса, амфотерлик хассәси кәскин ифадә олунур. Мәсәлән, галај (II) һидрооксид $Sn(OH)_2$ вә ја H_2SnO_2 туршуларда вә гәләвиләрдә һәлл олур. (ахрынчы һалда станитләр әмәлә кәтирир):

$$Sn(OH)_2\downarrow +2H^+ \rightarrow Sn^{2+}+2H_2O$$

$$H_2SnO_2 \downarrow +2OH \rightarrow SnO^{2-}_2+2H_2O$$

Беләликлә, турш мәһлуллар галај (II) Sn^{2+} катионлары шәклиндә, гәләви мәһлуларда исә станитләрин диссосиасијасындан SnO^{2-}_2 аниону шәклиндә олур.

Тәхминән арсен вә стибиумун ујғун дузлары да белә хассәјә маликдирләр. Арсен дөври системин V групунун тәк сырасы елементи олдуғундан металлара нисбәтән, гејри металлара даһа јахындыр. Онун As_2O_3 вә As_2O_5 оксидләринә ујғун кәлән туршулар - арсенит H_3AsO_3 вә арсенат H_3AsO_4 -дыр. Бу туршулар вә онларын дузлары (арсенитләр вә арсенатлар) арсенин ади бирләшмәләриндән ибарәтдирләр вә анализин кедишиндә AsO_3^{3-} вә AsO^{3-}_4 анионлары илә растлашмалы олачағыг.

Арсен (III) үчүн реаксија туршулуғун даһа ашағы мүһитиндә кедир. Ону белә јазмаг олар:

$$2HAsO_2 +3H_2S \rightarrow As_2S_3\downarrow+4H_2O$$

Гәләви металларын арсенит вә арсенат мәһлулларында һидролиз нәтичәсиндә күлли мигдарда гәләви әмәлә кәлир. Белә мәһлулдан һидрокен сулфид кечиртдикдә Na_2S әмәлә кәләчәкдир. Мәһлулда гәләвинин вә гәләви метал сулфидинин олмасы, арсен сулфидләринин әмәлә кәлмәсинә манечилик төрәдир, белә ки, тиодузлар әмәлә кәлир.

Стибиум да өзүнү ејнилә апарыр. Арсен вә стибиум ионларынын H_2S-ин тә'сиринә гаршы белә мүнасибәти, онлары анионларла дејил, катионларла бир јердә нәзәрдән кечирмәјә имкан верир.

Дејиләнләрдән ајдын олур ки, IV груп ионларынын һидрокен сулфид илә там чөкдүрүлмәси јалныз турш мүһитдә кедир. Таразлығын As^{3+}, Sb^{3+} катионлары вә с. әмәлә кәлмәси истигамәтиндә сүрүшмәсиндән әлавә, туршунун әлавә едилмәси һәмчинин коллоид мәһлуллар әмәлә кәтирмәјә чох мејл көстәрән IV груп ионларынын сулфидләринин коагулјасија етмәсинә көмәклик едир. Һидрокен сулфид нејтрал вә хүсусилә гәләви мүһитдә арсен јарым групу ионларынын сулфидләрини чөкдүрмүр.

§ 70. Груп реакентинин (H_2S) тә'сири

Һидрокен сулфид турш мәһлулларда pH 0,5-дә IV вә V аналитик груп катионларынын һамысыны чөкдүрүр, буна көрә дә, V груп катионларынын ирәличәдән һәлл олмајан хлоридләр шәклиндә ајрылмаларына бахмајараг, һәр ики аналитик групун (IV вә V) ејни заманда сулфидләринин хассәси илә таныш олмаг мәгсәдә ујғундур.

Јадда сахламаг лазымдыр ки, H_2S чох зәһәрлидир; онунла әлагәдәр олан бүтүн ишләри мүтләг соручу шкафда апармаг лазымдыр.Һидрокен сулфид васитәси илә чөкдүрдүкдә реаксијада H_2S-и елә бурахмаг лазымдыр ки, онун габарчыгларыны асан сајмаг мүмкүн олсун. Әкс һалда һидрокен сулфидин әксәр һиссәси әһәмијјәтсиз олараг мәһлулдан кечәчәк вә һаваны зәһәрләјәчәкдир.

Һидрокен сулфид васитәси илә иши гуртардыгда,онун кранынын бағланмасыны јаддан чыхартмајын.

Бу көстәриши нәзәрә алыб, IV вә V груп катионларына тәчрүбәдә H_2S-ин тә"сирини өјрәнин. Һәр бир ујғун дузун мәһлулундан 1-2 дамчы көтүрүб, сынаг шүшәсиндә онлары 5-6 дамчы су илә дурулашдырараг 1 дамчы 2HCI мәһлулу илә (вә ја күмүш, гурғушун вә чивә (I) дузлары олдугда CH_3COOH илә) туршулашдырыб, алынмыш мәһлулдан H_2S кечирдирләр. Һәр тәчрүбәдән сонра, һидрокен сулфид бурахылан шүшә боруну дәгиг јумаг лазымдыр.

Күмүш, гурғушун, мис, бисмут вә чивә (I вә II дузлары мәһлулуна H_2S илә тә"сир етдикдә Ag_2S, PbS, CuS, Bi_2S_3 вә HgS гара рәнкли чөкүнтүләри әмәлә кәлир.

Кадиум дузлары мәһлулундан характер парлаг-сары рәнкли CdS чөкүнтүсү чөкүр ки, бунун да әмәлә кәлмәси Cd^{2+} ән мүһүм вәсфи реаксијасыдыр:

$$Cd^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2H^+$$

$[Hg_2]^{2+}$ иону һидрокен сулфид тә"сириндән Hg_2S чөкүнтүсүнүн верир ки, бу да ани олараг HgS вә Hg парчаланыр.

$$[Hg_2]^{2+} + H_2S \rightarrow HgS\downarrow + Hg\downarrow + 2H^+$$

Алынмыш HgS вә Hg гарышығы гара рәнклидир.

Ш аналитик груп катионларын сулфидләриндән фәргли олараг, IV вә V групларын ионларынын сулфидләри дурулашдырылмыш туршуларда (HCl, H_2S0_4) һәлл олмурлар, онларын һәллолма һасилләринин гијмәти кичик олдуғундан, мәһлула вермиш олдуглары S^{2-} ионлары практики олараг H^+ -ионлары илә бирләшмә билмир. Лакин S^{2-} -ионуну сәрбәси күкүрдә кими оксидләшдирән дурулашдырылмыш $HN0_3$ туршусунда асан һәлл олурлар:

$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Реаксијаны гыздырмагла апарырлар. Һәллолманы сүр"әтләндирмәк үчүн бир гәдәр $KN0_2$ вә ја $NaN0_2$-ын әлавә олунмасы сәрфәлидир. Бу заман азот оксидләринин әмәлә кәлмәси каталитик олараг реаксијаны сүр"әтләндирирләр. IV групун сулфидләринин һамысындан нисбәтән асан һәлл оланы CdS (hh=$7{,}9.10^{-27}$) нәинки $HN0_3$-да, һәтта гатылығы кифајәт гәдәр олан HCl мәһлулунда да һәлл олур. Белә ки, I н HCL мәәһлулу гыздырдыгда кифајәт мигдар CdS-и һәлл едир ки, бундан Cd^{2+} -ионунун јохлама реаксијасында истифадә етмәк олар.

CdS- ин HCl- да һәлл олмасы нәинки S^{2-} ионларынын туршунун Н -ионлары илә бирләшмәси, һәтта $[CdCl_4]_2$ комплексинин әмәлә кәлмәси илә Cd^{2+} гатылығынын ашағы дүшмәси илә әлагәдардыр. Бу онунла исбат едилир ки, орта туршулуға (pH=0,5) малик мәһлулдан, әкәрораја дојана кими һәр һансы бир һалокенид мәсәлән, NH_4Cl әлавә едилсә, CdS чөкмүр. Cd^{2+}-ун I н гатылыгда HCl -да јахуд башга һалокенид иштиракы илә H_2S -ин итә"сиринә мүнасибәти кадмиуму мисдән ајырмаг үчүн истифадә олуна биләр.

Һидрокен сулфид илә чөкдүрмә апардыгда мәһлулун pH-нын 0,5 -дән аз олмамасына чох диггәт вермәк лазымдыр, әкс һалда Cd^{2+} тамамилә мәһлулда галараг, "итә" биләр.

CdS-дән фәргли олараг IV групун сулфидләриндән ән зәиф һәлл оланы чивә сулфид HgS (hh=$1{,}6.10^{-52}$) нәинки HCl -да, һәтта $HN0_3$ -да һәлл олмур; буна көрә чивәни IV групун бир сыра башга катионларындан ајрылмасы үчүн истифадә едилир. Лакин ајрыма чох дәгиг дејилдир, көзә чарпан дәрәчәдә Hg^{2+} мәһлула кечә биләр.

Чивә сулфидин там һәлл олмасы чар арағыны (1 һәчм гаты HNO_3 вә 3 һәчм гаты HCl-нун гарышығы) тәтбиг етмәклә әлдә едилир, бу да нитрат туршусуна нисбәтән даһа гүввәтли оксидләшдиричидир.

$$3HgS\downarrow+2HNO_3+12HCl\rightarrow 3H_2[HgCl_4]+3S\downarrow+2NO\uparrow+4H_2O$$

Әкәр Hg^{2+} ионунун чох давамлы $[HgI_4]_2$ комплексинә бирләшдирсәк, онда HgS-ин HCl-да һәлл етмәк олар. Реаксија гыздырмагла кедир:

$$HgS\downarrow+2HCl+4KI\rightarrow K_2[HgI_4]+2KCl+H_2S\uparrow$$

Инди дә арсен јарым групу сулфидләринин хассәләри үзәриндә дајанаг.

1. Арсен. 1) Оксидләшмә дәрәчәси 3 олан арсен иону, 4-5 дамчы Na_3AsO_3 вә ја K_3AsO_3 мәһлулуна (гүввәтли зәһәрләјичидир) турш реаксија алынана кими HCl әлавә едилир вә мәһлулдан H_2S кечирилир.

Алынмыш As_2S_3 чөкүнтүсү сентрифуга едилир вә 4 һиссәјә бөлүнүр. Бунлардан бирисини сонракы тәчрүбә үчүн сахлајыб (HNO_3-нун тә"сири, ашағы бах), икинчијә Na_2S, үчүнчүјә NaOH вә дөрдүнчүјә исә $(NH_4)_2CO_3$ илә тә"сир едирләр. Һәр үч һалда чөкүнтү һәлл олур:

$$As_2S_3\downarrow+3Na_2S\rightarrow 2Na_3AsS_2$$

$$As_2S_3\downarrow+6NaOH\rightarrow Na_3AsS_3+Na_3AsO_3+3H_2O$$

$$As_2S_3\downarrow+3(NH_4)_2CO_3\rightarrow (NH_4)_3AsS_3+(NH_4)_2AsO_3+3CO_2\uparrow$$

Бу реаксијаларын ион тәнликләрини јазын.

Гәләвидә һәлл етдикдә AsS^{3-}_3 илә јанашы һәмчинин арсенит туршусунун аниону AsO^{3-}_3 әмәлә кәлир. As_2S_3 (вә As_2S_5) ән мүһүм хассәси $(NH_4)_2CO_3$-да һәлл олмасыдыр, бу онларын арсен јарым групунун башга сулфидләрдән фәргләндирир. Бу хассәдән анализин кедишиндә арсени ајырмаг үчүн истифадә едилә биләр. Бу фәргләнмәнин сәбәби ондан ибарәтдир ки, аммониум карбонатын јаратмыш олдуғу pH=9,19 јалныз кәскин туршулуг хассәси ифадә олунан сулфидләр тиодузлар әмәлә кәтирә биләрләр. Арсен сулфидләри дөври системин V групунун тәк сырасы елементи олдуғундан вә стибиума нисбәтән, кичик атом чәкисинә малик олдуғундан, мәһз нәзәрдән кечирдијимиз сулфидләрдән һамысындан даһа чох туршулуг хассәсинә маликдирләр.

Арсен (V) вә (Ш) сулфидләринин даһа мүһүм фәрги онларын гаты HCl туршусунда һәлл олмамасыдыр; бу хассә анализин кедишиндә арсен

ионларынын стибиум вә галајдан ајрылмасында истифадә едилир. As_2S_3 гаты $HN0_3$ вә ја чар арағында һәлл етмәк олар. Арсенин +5 оксидләшмә дәрәчәсинә малик иону әмәлә кәлир.

Карбон дөрд-оксид $(NH_4)_2C0_3$-ин артығы илә реаксијаја кирәрәк аммониум биокарбонат әмәлә кәтирир. Тиодузларын ән мүһүм үмуми хассәси, туршуларын тә"сириндән парчаланараг, сулфид чөкүнтүләринин әмәлә кәтирмәләридир. Бу реаксијаны арсен сулфидинә Na_2S илә тә"сир етмәклә алынмыш Na_3AsO_3 мәһлулу илә апарын. As_2S_3 чөкүнтүсү гәләви вә ја аммониум карбонат илә ишләнән заман алынмыш арсенит илә тиоарсенит гарышығына туршулар илә тә'сир етдикдә реаксија белә кедир:

$$AsS^{3-}_3 + AsO_3^{-3} + 6H+ \rightarrow As_2S_3\downarrow + 3H_2O$$

2) Оксидләшмә дәрәчәси +5 олан арсен иону. Арсенатларын Na_2HAs0_4 (гүввәтли зәһәрдир) орта туршулашдырылмыш мәһлуллары сојугда һидрокен сулфид илә узун мүддәт чөкүнтү вермир. Маје тәдричлә буланыр вә нәһајәт сары As_2S_3 чөкүнтүсү чөкүр.

Бу реаксија онунла изаһ едилир ки, H_3As0_4-на нисбәтән H_3As0_3-ын туршулуг хассәси даһа гүввәтли, лакин әсаслыг хассәси исә чох зәиф ифадә олунмушдур. Ејни заманда H_2S-тн S/H_2S чүтүнүн стандарт потенсиаллар чәдвәлиндә вәзијјәтинә әсасән (E^0_1=0,14v, E^0_2 =0,56 v S) кими редуксија етмәк габилијјәтинә маликдир:

$$AsO_4^{3-} + H_2S + 2H^+ \rightarrow AsO^-_2 + S\downarrow + 2H_2O$$

Јухарыда биз көрдүк ки, $AS0_4^{3-}$ -дан фәргли олараг $As0_2^-$ ионуну туршулашдырдыгда кифајәт мигдар As^{3+} катионларыны верир вә демәли, $AS0_4^{3-}$ редуксија олдугча ашағыдакы реаксија кетмәлидир:

$$2AsO^-_2 + 2H^+ + 3H_2S \rightarrow As_2S_3\downarrow + 4H_2O$$

Биринчи тәнлији 2-јә вуруб вә онун ајры-ајры үзвләрини икинчи тәнликлә чәмләсәк, реаксијанын үмуми тәнлијини алмыш оларыг:

$$2AsO_4^{3-} + 5H_2S + 6H^+ \rightarrow As_2S_3\downarrow + 3S\downarrow + 8H_2O$$

Һидрокен сулфид васитәси илә $As0_4^{3-}$ -ин $As0^-_2$-ә кими редуксија олунмасы чох зәиф кедир. Онун сүр"әтләнмәси үчүн чөкдүрмәни тәхминән 70°С кими гыздырмагла апарылар. Бундан әлавә, мәһлула 1-2 дамчы катализатор NH_4I мәһлулун әлавә едилмәси әһәмијјәтлидир.Онун ролу ашағыдакындан ибарәтдир. Г ионларынын тә"сириндән $AS0_4^{3-}$ сүр"әтлә $AS0^-_2$-ә кими редуксија олунур:

$$AsO^{3-}_4 + 2I^- + 4H^+ \rightarrow AsO^-_2 + I_2\downarrow + 2H_2O$$

Лакин I_2 (E^o=+0,54 в) стандарт потенсиаллар чәдвәлиндә S/H_2S чүтүндән чох ашағыда јерләшдијиндән, әмәлә кәлдикчә H_2S илә реаксијаја кирәрәк јенидән I^- кими редуксија олуначагдыр:

$$I_2 + H_2S \rightarrow 2J^- + 2H^+ + S\downarrow$$

Демәли, I ионлары тамамилә регенерасија олунур вә реаксија заманы сәрф олунмур. Лакин онун иштиракы илә реаксија гүввәтли сүр"әтләнир, белә ки, о јухарыда көстәрилән мәрһәләләр үзрә кедир, лакин бу реаксија AsO_4^{3-} вә H_2S арасындакы гаршылыглы тә"сирдән билавaситә даһа тез кедир. Әкәр чөкдүрмәни сојугда H_2S -и сүр"әтлә бурахдыгда вә гаты HCl туршусунун артығы иштирак етдикдә апарсаг, H_2S-ин H_3AsO_4 дузларына тә"сириндән һәмчини As_2S_5 дә алмаг олар. Реаксија нисбәтән сүр"әтлә кедир. Арсен сулфид (V) сары чөкүнтү олуб, јухарыда гејд олунан реакентләр илә өзүнү As_2S_3 олдуғу кими апарыр.

$$As_2S_5\downarrow + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AsS_4$$

$$4As_2S_5\downarrow + 24NaOH \rightarrow 5Na_3AsS_4 + 3Na_2AsO_4 + 12H_2O$$

2. Стибиум $SbCl_3$ вә $SbCl_5$ хлорид туршулу мәһлуллары $[SbCl_6]^{3-}$ вә $[SbCl_6]^{3-}$ комплекс анионларындан ибарәтдирләр. HCl иштиракы илә pH 0,5-дә онлар H_2S илә ашағыдакы кими реаксијаја кирирләр:

$$2[SbCl_6]^{3-} + 3H_2S \rightarrow Sb_2S_3\downarrow + 6H^+ + 12Cl^-$$

$$2[SbCl_6]^- + 5H_2S \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 10H^+ + 12Cl^-$$

Әмәлә кәлмиш чөкүнтүләр- нарынчы гырмызы рәнкли олуб, Na_2S вә јејичи гәләвиләрдә һәлл олур, лакин $(NH_4)_2CO_3$ -да һәлл олмурлар (бунунла As_2S_3 вә As_2S_5-дән фәргләнирләр):

$$Sb_2S_3\downarrow + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3SbS_3$$

$$4Sb_2S_5\downarrow + 24\ NaOH \rightarrow 5Na_3SbS_4 + 3Na_3SbO_4 + 12H_2O$$

Стибиумун тиодузлары туршуларын тә"сириндән парчаланырлар:

$$2Na_3SbS_4 + 6CH_3COOH \rightarrow Sb_2C_5 \downarrow + 3H_2S\uparrow + 6CH_3COONa$$

Арсенин сулфидләрниднә фәргли олараг, стибиум сулфидләри гыздырдыгда гаты HCl-да һәлл олурлар. Бу заман Sb кими редуксија олунур:

3. Галај. $SnCL_2$ мәһлулуна HCl иштиракылә H_2S илә тә"сир етдикдә, тутгун -гонур SnS чөкүнтүсү әмәлә кәлир. Арсен јарымгрупунун башга сулфидләриндән фәргли олараг, SnS әсаси хассәјә малик олдуғу үчүн гәләвиләрдә, сулфидләрдә һәлл олмур. Јалныз $(NH_4)_2S_2$ -дә һәлл олараг тиодуз верир.

Галајын тиодузлары туршулар тә"сириндән SnS_2 ајырмагла парчаланыр. Стибиумун сулфидләрнидә олдуғу кими, SnS_2 гыздырдыгда гаты хлорид туршусунда һәлл олараг, һексахлоростанит комплекс туршусуну әмәлә кәтирир (арсен сулфидләриндән фәргләнир):

4. Чивә (П). Hg^{2+} -иону H_2S илә гара HgS чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Онун сәчијјәви хүсусијјәти $HN0_3$-да һәлл олмамасыдыр. (IV вә V групун башга сулфидләринин һамысындан фәргли оолараг) .

Бундан чивә (2) сулфидин IV групун башга сулфидләриндән ајрылмасы үчүн истифадә олунур.

HgS-и чар арағтында вә ја гаты HCl вә KI гарышығында һәлл етмәк олар. Ахырынчы һалда реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$HgS\downarrow + 2H^+ + 4I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-} + H_2S\uparrow$$

Чивә (II) сулфид өз хассәләри е"тибарилә мис јарым групу илә арсен јарым групу арасында орта вәзијјәт тутур. Мис јарымгрупунун сулфидләриндә олдуғу кими, HgS $(NH_4)_2S$ вә $(NH_4)_2S_2$-дә һәлл олмур, белә ки, бунларын мәһлуллары һидролиз нәтичәсиндә HS^- ионларыны әмәлә кәтирдијиндән, нисбәтән аз мигдар S^{2-} монларына малик олурлар. Әксинә, натриум сулфиддә онлара нисбәтән аз һидролиз едән натриум сулфид HgS-ни тиодуз әмәлә кәтирмәклә һәлл едир:

$$HgS\downarrow + Na_2S \rightarrow Na_2HgS_2$$

Гәләвиләрин тә"сириндән ејни реаксија кетдијиндән HgS чөкүнтүсү һәмишә һидрокен сулфиди адсорбсија едир. Гәләвиләрин тә"сириндән һидрокен сулфид Na_2S әмәлә кәтирир, бу да HgS -ә һәлл етмә тә"сири көстәрир. Арсен јарымгрупу елементләринин башга тиодузлары кими, чивә (П) тиодузу туршулар тә"сириндән парчаланараг HgS чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

Мис јарымгрупуну арсен јарымгрупундан ајырмаг үчүн Na_2S-ин тә"сириндән истифадә едилир, онда HgS^{2+} арсен јарымгрупуна дахил едилмәлидир. Арсен јарымгрупу елементләриндән чивә (II) ајырмаг үчүн, аммониум дузларынын тә"сириндән тиодузунун парчаланмаг габилијјәтиндән истифадә етмәк олар. Чивә (II) тиодузунун бу хүсусијјәти бир тәрәфдән бу тиодузун зәиф туршу хассәсинә малик олмасы, дикәр тәрәфдән исә аммониум дузларынын һидролизи нәтичәсиндә мәһлулда јаранмыш һидрокен ионлары гатылығынын кифајәт гәдләр олмасы илә изаһ олунур:

$$HgS_2^{2-} + NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow HgS\downarrow + HS^- + NH_4OH$$

Беләликлә, NH_4Cl-ин гуру дузунун арсен јарымгрупу тиодузлары мәһлулуна тә"сири нәтичәсиндә HgS чөкүнтүсү шәклиндә ајрылдығы һалда, башга тиодузларын һамысы мәһлулда галырлар.

IV груп катионларынын һидрокен сулфид илә чөкдүрүлмәси шәраити

1) IV груп катионларынын чөкдүрүлмәсини турш мүһитдә, (pH=0,5) апарылмасы H^+- ионлары гатылығынын 0,3 М-а бәрабәр олмасына ујғун кәлир. Туршулуг аз олдугда IV груп катионларынын сулфидләри илә бир јердә синк сулфид дә чөкә биләр. Һәгигәтән pH 2 олдугда синк сулфид һидрокен сулфид илә чөкүр. Дикәр тәрәфдән гатылыг 1 М олдугда (јә"ни pH 0 олдугда) һидрокен хлорид туршусу CdS-и һәлл етдијиндән һәмчинин бу да "итмиш" олачагдыр. Хлорид бирләшмәләри мәһлулда чох мигдарда олдугда бу хүсусилә асан ола биләр. Бурада pH -ын тәнзим олунмасы имканы бир дә онунла чәтинләшир ки, pH =0,5 үчүн ујғун кәлән буфер гарышығы мә"лум дејилдир. Буна көрә дә әввәлчә мәһлулда олан туршунун нејтраллашдырдыгдан сонра мәһлула бәрабәр һәчмдә 0,6н HCl әлавә едилир. Онда мәһлулда HCl гатылығы 0,3 М, даһа доғрусу pH =0,5 әлдә едилмиш олар.

Белә һалда pH -ын гијмәтини һәр һансы бир ујғун индикатор васитәсилә тә"јин етмәк мүмкүн дејилдир. Бу онунла изаһ едилир ки, гүввәтли турш мәһлул кифајәт гәдәр буфер тә"сиринә маликдир, даһа доғрусу, pH -ы чох зәиф дәјишдирир. Мәсәлән, мәһлулун pH -ны 1-дән 0-а кими ашағы салмаг үчүн, онун 1 л-нин үзәринә 0,9 мол-а јахын HCl әлавә етмәк лазымдыр. Амма индикатор кағызындан истифадә етмәклә pH-ын өлчүлмә методунун дәгиглији ваһид сәрһәддиндәдир. Беләликлә, ајдындыр ки, бу индикатор методуну тәтбиг етмәклә мәһлулун лазым олан туршулуғуну дәгиг тәнзим етмәк гејри мүмкүндүр. Әлбәттә, pH -ын тә"јининин дәгиглијини, анализ олунан мәһлулун тә"сириндән метил

мависинин рәнкинин дәјишмәсини онун 0,3 н HCl мәһлулу әлавә едилән шәраитдәки мәһлулунун рәнки илә мүгајисә етмәклә артырмаг олар, лакин бу үсул јухарыда тәклиф олунана нисбәтән аз е"тибарлыдыр вә онун јеринә јетирилмәси мүәјјән вәрдиш тәләб едир.

2) Һидрокен сулфид илә чөкдүрмәздән әввәл лабораторијада ишләдилән туршулардан мәһлулу туршулашдырмаг үчүн, адәтән, HCl-дан истифадә едилир. Һәгигәтән HNO_3 H_2S -и күкүрдә кими оксидләшдирир. H_2SO_4 мәһлула SO_4^{2-} -ионуну дахил едир ки, бу да Ba^{2+}, Sr^{2+}, (Ca^{2+}) вә Pb^{2+} чөкдүрүр вә беләликлә анализи мүрәккәбләшдирир, CH_3COOH исә зәиф туршудур вә мәһлулда лазым олан H^+ - ионларынын гатылығыны јарада билмир. Мәһлулу HCl илә туршулашдырдыгда, V груп ионларыны чөкдүрүрләр вә беләликлә онлары H_2S илә тә"сир етмәздән әввәл башга ионлардан ајырыб, ајрыча анализ едирләр.

3) Сулфид бирләшмәләринин мәһлула коллоид әмәлә кәтирмәсинини гаршысыны алмаг үчүн, чөкдүрмәни исти мәһлулда апарырлар. Лакин, башга газларын һамысында олдуғу кими, H_2S-ин һәлл олмасы температурун артмасы илә азалыр, бунун нәтичәсиндә IV груп катионлары нисбәтән там ајрылмырлар. Буна көрә дә чөкдүрмәнин ахырында мәһлулу бәрабәр һәчмдә сојуг дистиллә олунмуш су илә дурулашдырырлар вә јенидән H_2S илә дојдурурлар. Бу јолла нәинки мәһлулун сојудулмасы, һәм дә Cd^{2+} -нун там чөкмәсинә көмәклик едән H^+ ионлары гатылығынын ашағы дүшмәси әлдә едилир.

4) IV груп катионларынын сулфид чөкүтүләрини мәһлул илә бирликдә сахладыгда синк сулфидин ардычыл чөкмәси мүшаһидә едилир. Нәтичәдә Zn^{2+} "итмиш" ола биләр. Бунун гаршысыны алмаг үчүн, там чөкмә әлдә едилдикдән сонра, сулфид чөкүнтүләринин һәмин дәгигә мәһлулдан ајырмаг лазымдыр.

§ 71. Cu^{2+} -ионларынын реаксијасы

Cu (II) дузларынын мәһлулу мави вә ја јашыл рәнкдәдирләр.

1. Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH Cu^{2+} илә мави рәнкли $Cu(OH)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтири ки, бу да гыздырдыгда CuO-ә чеврилмәси нәтичәсиндә гаралыр:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

$$Cu(OH)_2\downarrow \rightarrow CuO\downarrow + H_2O$$

Мис һидроксид зәиф ифадә олунан амфотер хассәсинә маликдир вә буна көрә дә KOH вә ја NaOH артығында гисмән һәлл олуб (хүсусилә гыздырдыгда) куприт әмәлә кәтирир.

Глисерин, һәмчинин чахыр вә лимон туршулары вә һидроксил групуна малик бир сыра башга үзви бирләшмәләрин иштиракы илә мави рәнкли копаплекс бирләшмә әмәлә кәтирир ки, бу да гәләвиләрлә чөкмүр.

2. Аммониум һидроксид NH_4OH јашыл рәнкли аз мигдарда әлавә олунмуш $(CuOH)_2SO_4$ әсаси дузу чөкдүрүр, бу да реакентин артығында асан һәлл олур. Бу заман (pH>9) мисин интенсив мави рәнкли аммонјак комплекси әмәлә кәлир. Cu^{2+} -нун бу характер реаксијасы ион шәклиндә ашағыдакы тәнлик үзрнә көстәрилә биләр:

$$2Cu^{2+} + SO^{2-}_4 + 2NH_4OH \rightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow + 2NH^+_4$$

$$(CuOH)_2SO_4\downarrow + 8NH_4OH \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO^{2-}_4 + 2OH^- + 8H_2O$$

Мисин аммонјак комплексинь туршулашдырдыгда, NH_3 молекулу H^+ -иону илә бирләшәрәк даһа давамлы NH_4^+ комплексини әмәлә кәтирдијиндән, парчаланыр. Бу заман мәһлулун түнд мави рәнки мавијә (Cu^{2+}-ионуну рәнки) чеврилир. Cu^{2+} -нун гатылығы мәһлулда CuS-ин һәлл олма һасилини кечмәк үчүн кифајәт етдијиндән, $[Cu\ (NH_3)_4]^{2+}$ комплексинин белә парчаланмасы H_2S тә"сириндә мејдана чыхыр, бу заман о чөкүнтүјә кечир.

3.Калиум һексасианоферрант (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ pH <7 олдугда Cu^{2+} ионлары илә гырмызы-гонур мис һексасианоферрат (II) чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(SN)_6]\downarrow$$

Чөкүнтү дурулашдырылмыш туршуларда һәлл олмур, лакин аммониум һидроксидиндә (комплекс бирләшмә әмәлә кәлдијиндән) һәлл олур.Һәмчинин о гәләвиләрин тә"сириндән парчаланыр:

$$Cu_2[Fe(SN)_6\downarrow + 4OH^- \rightarrow 2Cu(OH)_2\downarrow + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Бу реаксија NH_4OH реаксијасына нисбәтән һәссасдыр.

4. Натриум тиосулфат $Na_2S_2O_3$ туршулашдырылмыш мис дузу мәһлулуна әлавә едилдикдә комплекс дуз әмәлә кәлдијиндән, ону рәнксизләшдирир. Әкәр алынмыш мәһлулу гыздырсаг, гара-гонур Cu_2S илә күкүрдүн гарышығындан ибарәт чөкүнтү алынар:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O^{2-}_3 + 2H_2O \rightarrow CuS\downarrow + S\downarrow + 4H^+ + 2SO^{2-}_4$$

Мадам ки, Cd^{2+} турш мүһитдә $Na_2S_2O_3$-ин тә"сириндән сулфид чөкүнтүсү әмәлә кәтирмир, бу реаксија Cu^{2+} ионуну Cd^{2+} -ндан ајырмаг үчүн истифадә едилә биләр.

5. Алүминиум, дәмир вә синк металлары Cu^{2+} -ионуну метала кими редуксија едир ки, бу да гырмызы сүнкәрвари күтлә шәклиндә чөкүр, мәсәлән:

$$3Cu^{2+} + Al^{3+} \rightarrow 3Cu\downarrow + 2Al^{3+}$$

Реаксија һәмчинини Cu^{2+}-ионуну Cd^{2+} ајырмаг үчүн истифадә олуна биләр. Көзләмәк олар ки, кәркинлик сырасында јерләшмәсинә әсасән Cu вә Cd-ун һәр икиси алүминум, дәмир вә синк металлары васитәси илә онларын дузлары мәһлулундан чыхарылачагдыр. Лакин H_2SO_4-нун иштиракында туршуларда һәлл олан кадмиум металы чөкмүр. Әксинә, мис металы кәркинлик сырасында өз вәзијјәтинә көрә һидрокендән сағда дурдуғундан, дурулашмыш H_2SO_4-нда һәлл олмур вә она көрә дә онун иштиракы илә чөкүр.

$$3Cu\downarrow + 2NO^-_3 + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO_2\uparrow + 4H_2O$$

Мисин чөкмәси ону асан һәлл едән HNO_3 иштиракы илә кетмир Демәли, Cu^{2+}-ионуну Cd^{2+} -ндан ајырмаздан әввәл, HNO_3-ну тамаилә чыхартмаг лазымдыр, Бу да мәһлулу H_2SO_4 илә бухарлашдырмагла әлдә едилир.

6. Калиум јодид KI мис (II) дузлары илә јодун чыхмасы илә оксидләшир. Ејни заманда чәтин һәлл олан мис (1) јодид чөкүр:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO_2\downarrow + I_2\downarrow$$

7. Калиум сианид KCN Cu^{2+} -иону илә әввәл сары $Cu(CN)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир, лакин бу гејри-давамлы олдуғундан, һәмин дәгигә ағ рәнкли мис (1) сианидә CuCN редуксија олунур. CuCN чөкүнтүсү сианидин артығында һәлл олараг комплекс дуз әмәлә кәтирир:

$$Cu^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2\downarrow$$

$$2Cu(CN)_2\downarrow \rightarrow 2CuCN\downarrow + 2CN\uparrow$$

$$CuCN\downarrow + 3CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{3-}$$

8. Синк асетат $Zn(CH_3C00)_2$ вә аммониум тетрадоданомеркуриат $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4$. Дамчы ләвһәсиндәки туршулашдырылмыш анализ олунан мәһлулун бир дамчысы үзәринә дамчы-дамчы 1% -ли $Zn(CH_3C00)_2$ вә $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ мәһлулуары әлавә едилир. Бу заман синк, чивә вә мисин бәнөвшәји рәнкә бојанмыш комплекс бирләшмәләрин чөкүнтүсү әмәлә кәлир. Реаксијанын алынмасы үчүн, чох зәиф дурулашмыш мис мәһлулу көтүрмәк лазымдыр, әкс һалда бәнөвшәји рәнкли $Cu[Hg(SCN)_4]$ чөкүнтүсү әмәлә кәләр. Fe^{3+},$C0^{2+}$ вә Ni^{2+} ионлары олмамалыдыр.

Дурулашма сәрһәди 1:500 000.

9.Микрокристаллоскопик реаксија. CH_2C00H илә зәиф туршулашдырылмыш бир дамчы анализ олунан мәһлула, бир дамчы $(NH_4)_2$ $[Hg/_2(SCN)_4]$ мәһлулу әлавә едилир. Сары-јашыл $Cu[Hg(SCN)_4]$ характер кристаллары чөкүр. Дурулашма сәрһәди 1:10000. Cu $[Hg(SCN)_4]$ Cd^{2+} -иону һәмчинин $(NH_4)_2$ $H[g(SCN)_4]$ илә кристал чөкүнтү верир.

10. Аловун бојанмасы реаксијасы. Мис дузлары газ лампасынын рәнксиз аловуну мави вә ја јашыл рәнкә бојајыр.

§ 72. Cd^{2+}- ионларынын реаксијалары

Cd^{2+}-иону сулу мәһлулларда рәнксиздир.

1. Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH туршуларда һәлл олан ағ $Cd(0H)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

2. Аммониум һидроксид Cd^{2+} илә $Cd(0H)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир ки, бу да реанкентин артығында һәлл олуб, аммонјак комплекси верир:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \downarrow Cd(OH)_2\downarrow$$

$$Cd(OH)_2\downarrow + 4NH_4OH \downarrow\rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ -дән фәргли олараг, $[Cd\ (NH_3)_4]^{2+}$ комплекси рәнксиздир. Бу комплексләрин әмәлә кәлмәсиндән анализин кедишиндә Cu^{2+} вә Cd^{2+} ионларынын Bi^{3+} -ионундан ајрыдыгда истифадә олунур, белә ки, бисмут NH_40H тә"сириндән аммониум һидроксидин артығында һәлл олмајан әсаси дуз чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

3. Калиум сианид KCN Cd^{2+}-иону илә ағ аморф $Cd(CN)_2$ чөкүнтүсүнү верир ки, бу да реактивин артығында асан һәлл олуб, комплекс ион $[Cd(CN)_4]_2$ әмәлә кәтирир:

$$Cd^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cd(CN)_2\downarrow$$

$$Cd(CN)_2\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$$

Кадмиум сианид комплекси гисмән Cd^{2+} вә CN ионуна диссосиасија едир. Бу заман Cd^{2+} - ионларынын мәһлулдакы гатылығы H_2S тә"сириндән CdS- ин һәлл олма һасилини кечмәк үчүн кифајәт едир вә чөкүнтү чөкүр.

Кадмиум сианид комплексиндән фәргли олараг мисин комплекси чох давамлыдыр вә H_2S тә"сириндән парчаланмыр. Бу анализин кедишиндә Cu^{2+}- иону ајрылмадан Cd^{2+} -ионуну тә"јин етмәјә имкан верир. Бунун үчүн мис вә кадмиумун аммонјак комплексләринин гарышығы үзәринә KCN мәһлулу илә $[Cu(NH_3)_4]_2$ ионунун мави рәнки итәнә кими әлавә олараг 2-3 дамчы артығы төкүлүр. $[Cu(NH_3)_4]_2$ комплекси даһа давамлы $[Cu(CN)_4]^{3+}$ комплексинә кечир. Әкәр KCN әлавә едилдикдән сонра, мәһлулдан H_2S кечирсәк, онда Cd^{2+} олдугда характер сары рәнкли CdS чөкүнтүсү алынар.

Реаксијаны јеринә јетирәркән јадда сахламаг лазымдыр ки, KCN гүввәтли зәһәрдир. Онунла ишләдикдә ән чидди сурәтдә еһтијатлылығы көзләмәк лазымдыр. KCN илә турш мәһлула тә"сир етмәк олмаз, белә ки, бу заман учучу вә чох зәһәрли сианид туршусу HCN әмәлә кәлир. Тәчрүбәдән сонра сианид олан мәһлулу соручу шкафда олан чанаг габа (вә ја шүшә) төкүлүр.

4. Һидрокен сулфид чох да турш олмајан, һәмчинин нејтрал вә гәләви мәһлулларда (pH>0,5 олдугда) сары CdS чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир, чөкүнтү јејичи гәләвиләрдә вә натриум сулфиддә (SnS_2 вә арсен сулфидләриндән фәргли олараг) һәлл олмур. Cd^{2+} үчүн ән характер олан бу реаксијанын кедишиндә туршунун артығы вә һаллокенләр мане олур. CdS -дән фәргли олараг, даһа кичик һәлл олмаг габилијјәтинә малик олан мис сулфид CuS, гүввәтли турш мүһитдә чох мигдар NH_4Cl-ин иштиракы илә әмәлә кәлир. Бундан Cu^{2+}- ионларыны Cd^{2+} -ионларындан ајырмаг үчүн истифадә етмәк олар, чүнки онлар анализин кедишиндә аммонјак комплексләри шәклиндә бир јердә олурлар. Ајрылманы мүхтәлиф үсулларла апарырлар.

1) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ вә $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ионларындан ибарәт олан аммониум һидроксидли мәһлулу мис комплексинин түнд мави рәнкинин мави рәнки кечәнә кими 2 н HCl мәһлулу илә јүнкүлчә туршулашдырырлар. Алынмыш мәһлулу (HCl мигдарына көрә 1 н) гајнајана кими гыздырырлар вә ону сојумаға гојмадан һидрокен сулфид илә дојдурурлар. Там чөкмәниин алындығына инандыгдан сонра, CuS чөкүнтүсүнү ајырырлар вә туллајырлар. Сентрифугаты 3-4 дәфә су илә дурулашдырырлар (Дурулашдырмадан CdS чөкмүр) вә H_2S бурахырлар. CdS-ин сары чөкүнтүсүнү Cd^{2+} олдуғуну көстәрир.

2) Аммонјаклы мәһлула турш реаксија алынана кими 2 н HCl мәһлулу вә чалхаланмагла мәһлул дојана кими NH_4Cl дузу әлавә едирләр. Мәһлулу гыздырыб, ондан H_2S кечирирләр. CuS-ин там чөкмәсини әлдә етдикдән сонра, ону ајырырлар вә туллајырлар. Сентрифугаты бир нечә дәфә су илә дурулашдырырлар вә H_2S кечирирләр. Сары CdS чөкүнтүсү Cd^{2+} олдуғуну көстәрир.

3) Аммонјаклы мәһлулу мисин аммонјак комплексинин мави рәнкинә сечәнә кими јүнкүлчә туршулашдырырлар, мәһлулу гыздырырлар, мис вә кадмиум сулфидләри там чөкәнә кими ондан H_2S кечириләр. Чөкүнтүнү ајырырлар вә 5 дамчы 2н HCl мәһлулу вә 5 дамчы су гарышығы илә гыздырырлар. Бу заман CdS һәлл олур, лакин CuS исә чөкүнтүдә галыр. Чөкүнтүнү сентрифуга етдикдән сонра, сентитрифугаты 3 дәфә су илә дурулашдырыраг һидрокен сулфид вә ја тәзә һазырланмыш һидрокен сулфидли су илә тә"сир едирләр.

5. Cd^{2+} ионунун Cu^{2+},Pb^{2+}, вә Bi^{3+}-дан глисерин CH_20H-$CH0H$-CH_20H васитәси илә ајрылмасы. Бу ајрылмада глисерин Cu^{2+}, Pb^{2+} вә Bi^{3+} -ионлары илә бирләшәрәк ујғун глисератлар адланан комплекс бирләшмәләр әмәлә кәтирмәсинә әсасланыб онларын јејичи гәләвиләрлә чөкмәләринә манечилик төрәдир. Әкәр, мис (II) дузлары мәһлулуна глисерин әлавә едиб вә NaOH илә тә"сир етсәк онда $Cu(0H)_2$ чөкүнтүсү алынмыр, мәһлул исә түнд-мави рәнк алыр ки, бу да мис глисератын әмәлә кәлдијини сүбут едир:

Ејни бирләшмәни, һәмчинин Pb^{2+} вә Bi^{3+} әмәлә кәтирир; Cd^{2+} глисерин илә комплекс әмәлә кәтирәрәк гәләвиләрлә чөкүр. Беләликлә, әкәр Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} вә Cd^{2+} ионларындан ибарәт олан гарышыға глисерин вә NaOH илә тә"сир едилсә, онда чөкүнтүдә $Cd(0H)_2$, мәһлулда исә - галан катионларын глисерат бирләшмәләри олачагдыр. Чөкүнтүнү ајырыб, јудугдан сонра, ону HCI туршусунда һәлл едирләр вә Cd^{2+} тә"јин еимәк үчүн тәдгигат апарырлар. Сентирифугатда кәсри реаксијалар васитәси илә глисерат бирләшмәләри CH_3C00H тә"сири илә парчаландыгдан сонра Pb^{2+} Cu^{2+} тә"јин едирләр; Bi^{2+} -ионуну билаваситә гәләви мүһитдә ($SnCL_2$ реаксијасы илә тә"јин едирләр.

§ 73. Hg^{2+} ионларынын реаксијалары

Анализ кедишинин сечилмәсиндән әсылы олараг Hg^{2+} ја мис јарымгрупунун сулфидләри илә бирликдә чө үнтүдә [Әкәр IV групунун сулфид чөкүнтүсүнүн һамысынын ишләнилмәси вә арсен јарымгрупунун ајрылмасы $(NH_4)_2S_2$ васитәси илә апарылыбса вә ја мәһлулда тиодузлар шәклиндә арсен јарымгрупу илә бирликдә әкәр IV групун сулфид чөкүнтүсүнүн ишләнмәис Na_2S васитәси илә апарылыбса] олачагдыр.

Бундан асылы олараг Hg^{2+} -иону ја мис јарымгрупуна вә ја да арсен јарымгрупуна дахил един биләр.

1. Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH чивә (II) дузлары илә чивә сары HgO чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир, беле ки, $Hg(OH)_2$ гејри давамлыдыр.

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg(OH)_2\downarrow$$
$$Hg(OH)_2\downarrow \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$$

2. Аммонјак NH_4OH ағ комплекс дуз чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$HgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow [NH_2Hg]Cl\downarrow + NH^+_4 + Cl^- + 2H_2O$$

Чөкүнтү туршуларда һәлл олур.

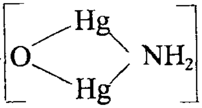
3. Калиум јодид Hg^{2+} -иону илә нарынчы -гырмызы HgI_2 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$$

Реакентин артығында чөкүнтү һәлл олараг, чох давамлы $[HgI_4]_2$ (K q/d=1,5.10^{-30}) комплекс ионуну әмәлә кәтирир:

$$HgI_2\downarrow + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$$

Әкәр алынмыш мәһлула бир дамчы NH_4OH мәһлулу вә ја һәр һансы аммониум дузу вә бир нечә дамчы гаты гәләви мәһлулу әлавә едилсә, онда характер гырмызы-гонур меркуриаммониум јодид чөкүнтүсү алынар:

$NH^+{}_4 + 2[HgI_4]^{2-} + 4OH^- \rightarrow$  $I\downarrow + 7I^-$ $3H_2O$

Бу реаксија Неслер реаксијасы ады илә NH_4^+ -ионуну тә"јини үчүн дә истифадә олуна биләр.

4. Калиумхромат K_2CrO_4 сахладыгда гызаран (еһтимал ки, әсаси дузун әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә) сары $HgCrO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

5. Hg^{2+}-нун вә $Hg^{2+}{}_2$ металлик чивәјә кими редуксија олунмасы

1) Чивә (П) дузлары мәһлулларына $SnCl_2$ илә тә"сир етдикдә әввәлчә ағ Hg_2Cl_2 чөкүнтүсү әмәлә кәлир ки, бу да реанкентин артығында тәдричлә бозарараг чивә металына кими редуксија олунур. Реаксијанын кедишини ашағыдакы тәнликләрлә көстәрмәк олар:

$$2HgCl_2 + Sn^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

$$Hg2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

2) Мис металы чивә ионларыныны мәһлулундан онун дузлары чыхарыр, бу заман чивә металы ајрылыр:

Кәркинлик сырасында чивәдән солда дуран бир сыра башга металлар да ејнилә тә"сир көстәрирләр.

6. Дифенил карбазид чивә дузларынын мәһлуллары илә бәнөвшәји вә ја мави рәнкли чөкүнтүләр әмәлә кәтирир. Чөкүнтүләрин тәркиби мүәјјән едилмәмишдир. Мәһлулда туршулуғун мигдары артдыгча реаксијанын һәссаслығы азалыр.

Нејтрал вә ја сиркә туршулу мәһлулларда дифенил-карбазид илә ағыр металларын башга катионлары да (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} вә с.) рәнкли бирләшмәләр әмәлә кәтирир, лакин 0,2 мол/л HNO_3 олан мәһлулларда реаксија јалныз Hg^{2+} үчүн характердир (әкәр хргомат вә молибдат олмазса). Реаксијанын һәссаслығы нитрат туршусу мүһитиндә ачылма миниумму 1 мкг Hg^{2+} илә характеризә олунур.

Хлоридләрин чох мигдарда иштиракы зәиф диссосиасија едән $HgCl_2$ дузунун әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә чивәнин тә"јининин чәтинләшдирир.

§ 74. Bi^{3+} -ионларынын реаксијалары

Bi^{3+}-иону сулу мәһлулларда рәнксиздир.

1. Сујун тә'сири (һидролиз). $BiCl_3$ мәһлулуну су илә гүввәтли дурулашдырырлар. Бу заман ағ $BiOCl$ әсаси дузун чөкүнтүсү алыныр. Әввәлчә һидролиз нәтичәсиндә

$$BiCl_3 + 2H_2O \rightarrow Bi(OH)_2Cl\downarrow + 2HCl$$

тәнлији үзрә әсаси дуз алындығындан молекулунда ики һидроксил групларыны сахлајыр. Лакин бу дуз давамлы олмадығындан әмәлә кәлдикчә су молекулуну итирәрәк $BiOCl$ тәркибли әсаси дуз әмәлә кәтирир.

$$Bi(OH)_2Cl \rightarrow BiOCl\downarrow + H_2O$$

Сујун ајрылмасы нәтичәсиндә әсаси дуз молекулу һидроксил групларыны сахлаја билмәдијиндән реаксијанын ион тәнлији:

$$Bi^{3+} + Cl^- + H_2O \rightarrow BiOCl\downarrow + 2H^+$$

Һәмчинин $Bi(NO_3)_3$ һидролиз етдијиндән $BiONO_3$ тәркибли әсаси дуз әмәлә кәтирир. Лакин, бисмут нитрат илә реаксија пис кетдијиндән

BiOCl-а нисбәтән $BiONO_3$ даһа јахшы һәлл олур; буна көрә дә ирәличәдән јахшы олар ки, $Bi(NO_3)_3$ мәһлулуна һәр һансы бир хлорид, мәсәлән NaCl әлавә едилсин ки BiOCl чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирсин. Бисмутун әсаси дузунун тәркибинә дахил олан Bi=O групу бисмутил адланыр. BiOCl вә $BiONO_3$ ујғун олараг бисмитул хлорид вә бисмитул нитрат адланырлар. Әсаси дузларын әмәлә кәлмә реаксијалары дөнәрдир. Буна көрә дә BiOCl-а туршу әлавә едиб, гыздырдыгда чөкүнтү һәлл олур:

$$BiOCl\downarrow + 2H^+ \rightarrow Bi^{3+} + Cl^- + H_2O$$

Мәһлулу су илә дурулашдырдыгда јенидән әсаси дуз чөкүр.

2. **Јејичи гәләвиләр** NaOH вә KOH туршуларда һәлл олан, лакин гәләвиләрдә һәлл олмајан ағ рәнкли бисмут һидроксид чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow$$

3. **Аммонјак NH_4OH,** мәһлулу гатылығындан вә температурдан асылы олараг тәркиби дәјишән, ағ әсаси дузун чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

4. **Калиум вә натриум станитләр** K_2SnO_2 вә Na_2SnO_2 Bi^{3+} -ионуну бисмут металына кими (гара рәнкли чөкүнтү) редуксија едир.

Реаксијаны јеринә јетирмәк үчүн 2 дамчы $SnCl_2$ мәәһлулуна (сојугда) станит әмәлә кәтирәнә кими 8-10 дамчы 2н NaOH вә ја KOH мәһлулу әлавә едирләр:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow \text{ (вә ја } H_2SnO_2)$$

$$H_2SnO_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + SnO^{2-}_2$$

Алынмыш гәләви мәһлула бир дамчы бисмут дузу мәһлулу әлавә едирләр. Бу заман бисмут металынын гара чөкүнтүсү чөкүр:

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow$$

$$2Bi(OH)_3\downarrow + SnO^{2-}_2 \rightarrow 2Bi\downarrow + 3SnO^{-2}_3 + 2H_2O$$

Бу реаксија чох мараглыдыр. Һәгигәтдә дә бисмут металы туршу мүһитдә гүввәтли редуксија едичи кими ($E^0_{Bi0/Bi}$=0,32 v) тез-тез тәтбиг едилилр. О чүмләдән, бисмут металы дәмир (III)-ү дәмир (II) кими (E^0Fe+3/Fe_2+=0,77v) редуксија едә биләр.

7. **Калиум јодид KI** кифајәт гәдәр гаты туршулашдырылмыш бисмут дузлары мәһлулундан нарынчы рәнкли комплекс ионун $[BiI_4]$

әмәлә кәлмәси илә KI-ин артығында һәлл олан гара BiI_3 чөкүнтүсүнү верир:

$$Bi^{3+} + 3I^- \rightarrow BiI_3\downarrow$$

$$BiI^3 + I^- \rightarrow [BiI_4]^-$$

Су илә дурулашдырдыгда бу мәһлулун јенидән гара BiI^-_3 чөкүнтүсү чөкүр:

$$[BiI_4]^- \rightarrow BiI_3\downarrow + J^-$$

Гүввәтли дурулашдырдыгда BiI_3 әвәзинә нарынчы әсаси дуз чөкүнтүсү алыныр:

$$[BiI_4]^- + H_2O \rightarrow BiI_3\downarrow + 3I^- + 2H^+$$

8. Тиокарбамид $SC(NH_2)_2$. Тиокарбамид мәһлулу илә бисмутун нитрат дузу мәһлулуна тә"сир етдикдә, $\{Bi[SC(NH_2)_2]_3\}^{3+}$ комплекс иону әмәлә кәлдијиндән сары бојанма алыныр. Pb^{2+} вә Cd^{2+} ионлары да тиокарбамид илә зәиф һәлл олан бирләшмә әмәлә кәтирирләр, лакин BiI_3-нун тә"јининә онлар мане олмурлар.

9. Оксихнолин C_9H_70H вә калиум јодид KI бисмут дузлары мәһлулу илә нарынчы-гырмызы чөкүнтү верир (оксихинолинин $HBiY_4$ комплекс туршусу илә $CdH_70H.HBiI_4$ тәркибли бирләшмә). Мәһлулда I^- илә чөкүнтү верән Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$ вә Pb^{2+}, һәмчинин, еләчә дә I^- ионуну I_2 кими оксидләшдиричиләр, о чүмләдән, Cu^{2+} вә Fe^{3+} олмамалыдыр. Оксидләшдиричиләрин манечилији $Na_2S_20_3$ вә ја $SnCl_2$ әлавә етмәклә арадан галдырылыр. Бу заман белә һәрәкәт едирләр. Мәһлулун бир нечә дамчысынын үзәринә 2-3 дамчы реакент (оксихинолинин KI илә гарышығы) вә 1 дамчы нишаста мәһлулу әлавә едирләр. Әкәр мәһлул мави рәнк аларса (мәһлулда олан оксидләшдиричиләр тә"сириндән јодун ајрылмасы нәтичсиндә), рәнксизләшәнә кими дамчы-дамчы $Na_2S_20_3$ мәһлулу әлавә едирләр. Бисмут олдугда нарынчы гырмызы чөкүнтү алыныр.

Реаксијанын һәмчинин дамчы методу илә дә апармаг олар. Сүзкәч кағызынын золағыны $SnCl_2$ мәһлулу илә исладырлар; сонра исә онун үзәринә һәр бириндән бир дамчы олмагла анализ олунан мәһлулдан вә реакент мәһлулундан јерләшдирирләр. Оксидләшдиричиләрин там редуксија олундуғуну јохламаг үчүн реаксија ләкәсини бир дамчы нишаста илә исладырлар. Нарынчы-гырмызы рәнк Bi^{3+} -нун олдуғуну көстәрир.

10. Микрокристаллоскопик реаксиja. Бир дамчы бисмут дузу мәһлулуна 2n HCl- нун кичик дамчысыны, KI мәһлулунун вә CsCl (вә ja RbCl) кристалы әлавә едирләр. Бу заман нарынчы-гырмызы алты бучаглы $Cs_2[BiI_5].2,5\ H_20$ вә ja $Rb_2[BiI_5].2,5H_20$ кристаллары алыныр. Ачылма миниуму 0,13 мкг-дыр. Ejни кристаллары Sb^{3+} -ну әмәлә кәтирир.

§ 75. Арсен (III) вә (V) ионларынын реаксиjалары

Арсенит туршусунун дузларында арсен (III) башлыча олараг $As0^-_2$ иону шәклиндәдир. Лакин бу аниондан ибарәт мәһлуллары туршулашдырдыгда, бә"зи реаксиjаларын кетмәмси үчүн кифаjәт едән гатылыгда As^{3+} ионлары әмәлә кәлир.

Арсен (V) демәк олар ки, тамамилә $As0^{3-}_4$ анионуну (вә ja $HAs0^{2-}_4$) әмәлә кәтирир. Бунларын һамысы сулу мәһлулларда рәнксиздир. Арсен бирләшмәләри чох зәһәрлидир!

Арсенит ионларынын $As0^-_2$, $As0^-_3$ реаксиjалары

1.Күмүш нитрат $AgN0_3$ $As0_2$ илә сары Ag_3As0_3 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир ки, бу да $HN0_3$ вә NH_20H-да һәлл олур. Ахырынчы һалда $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс иону алыныр:

$$AsO^-_2 + H_2O + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_3\downarrow + 2H^+$$
$$AgAsO_3\downarrow + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + AsO^{3-}_3$$

2. Јод I_2 мәһлулу неjтрал вә зәиф гәләви мүһитдә AsO^-_2-и AsO^{3-}_4 кими оксидләшдирир:

$$AsO^-_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2AsO^-_4 + 2I^- + 2H^+$$

Буну joд мәһлулуна хас олан гонур рәнкин итмәси илә асан көрмәк олар. $H_3As0_4/HAs0_2$ (E=+0,56v) чүтүнүн нисбәтән чох олдуғундан, реаксиjанын таразлығы сағдан сола доғру сүрүшмүшдүр. Реаксиjанын әкс истигамәтдә кетмәси үчүн, $NaHC0_3$ әлавә етмәклә H^+ бирләшдирмәк лазымдыр; бу заман $H_3As0_4/HAs0_2$ чүтүнүн таразлыг потенсиалындан кичик олачагдыр.

Арсенат AsO^{3-}_4 ионларынын реаксиjалары

1. Күмүш нитрат $AgNO_3$ AsO^{3-}_4 -ну илә HNO_3 вә NH_2OH һәлл олан характер гәһвәjи-гонур (AsO_2-дән фәргли) рәнкли Ag_3AsO_4 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$3Ag^+ + AsO^{3-}_4 \rightarrow Ag_3AsO_4\downarrow$$

2. Калиум јодид KI турш мүһитдә AsO^{3-}_4 -ну илә јода кими оксидләшир ки, бунун да нәтичәсиндә мәһлул гонурлашыр:

$$H_2AsO^-4^+ 2I^- + 3H^+ \rightarrow HAsO_2 + I_2\downarrow + 2H_2O$$

Реаксиjанын һәссаслығыны нишаста әлавә етмәклә (мави рәнкә бојанма) вә ја үзви һәллединчиләрә бензол, хлороформ вә с. (бәнөвшәjи рәнкләмә) јоду екстраксиjа етмәк јолу илә артырмаг олар.

Бу реаксиjа јухарыда нәзәрдән кечирдиjимиз I_2 вә AsO^-_2 арасында кедән реаксиjанын әксидир. Ахырынчы һал үчүн H^+ - ионларынын бөјүк гатылығынын артырылмасы тәләб олунур, бу да күтләләрин тә"сири ганунуна әсасән, таразлығын лазым олан истигамәтә (даһа доғрусу сağа) сүрүшмәсинә көмәклик едир. Дејиләнләрә ујғун олараг бурада гејд олунан реаксиjаны бир нечә дамчы гаты HCl иштиракы илә апарырлар. Мәһлула I_2-у суја нисбәтән јахшы һәлл едән бир гәдәр бензол әлавә едирләр вә чалхалајырлар. Јодун чох һиссәси бензол тәбәгәсинә кечир, бу да характер бәнөшәjи рәнки алыр.

3. NH_4OH вә NH_4Cl иштиракы илә магнезиум дузлары туршуларда һәлл олан, лакин 2,5% -ли аммонјак мәһлулунда практики һәлл олмајан $MgNH_4AsO_4.6H_2O$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Mg^{2+} + MH_4OH + HAsO^{2-}_4 \rightarrow MgNH_4\,AsO_4\downarrow + H_2O$$

Бу реаксиjа Mg^{2+} реаксиjасынын охшарыдыр, лакин ондан фәргли олараг PO^{3-}_4 әвәзинә она чох јахын олан AsO_4^{3-} иштирак едир. Реаксиjаны апармаг үчүн 2-3 дамчы арсенат мәһлулуну бәрабәр һәчм магнезиал гарышығы илә гарышдырырлар вә әкәр лазым оларса сахлајырлар.

4. Молибден мајеси, јә"ни тәркибиндә NH_4NO_3 олан нитрат туршусунда һазырланмыш аммониум молибдат $(NH_4]_2MoO_4$, арсенат-иону илә $(NH_4)_3[AsMo_{12}O_{40}].xH_2O$ тәркибли сары, кристаллик аммониум арсено-молибдат чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

Чөкүнтү арсенатын артығында асан һәлл олараг комплекс анион әмәлә кәтирир. 2-3 дамчы арсенат мәһлулуна 10-15 дамчы молибден мајеси төкүб, гуру NH_4NO_3 әлавә едилир вә бир нечә дәгигә су һамамында гыздырылыр. Чөкүнтү нитрат туршусунда һәлл олмур, лакин јејичи гәләвиләрдә вә аммониум һидроксиддә асан һәлл олур. PO^{3}_4 -иону ејни чөкүнтүнү $(NH_4)_3[P(Mo_{12}O40)].xH_2O$ сојугда вердији һалда, чөкдүјү һалда, $(NH_4)_3\,[AsMo_{12}OH_{40}].xH_2O$ чөкмәси үчүн мәһлулун гајнајана кими гыздырылмасы тәләб олунур.

1) Турш мүһитдә редуксија олунма HCl-ла $AgNO_3$ апармагла тәчрүбәни путаја HCl вә магнезиуму јерләшдирмәклә, 2-3 дамчы анализ олунан мәһлул төкүрләр. Арсен олдугда ајрылмыш AsH_3 -нин тә"сириндән Ag^+-ионлары метала кими редуксија олдуғундан, кағыз тез гаралар. Бу заман реаксија ашағыдакы кими кедир.

Путада $AsO^{3-}_3 + 9H^+ + 3Mg\downarrow \rightarrow AsH_3\uparrow + 3Mg^{2+} + 3H_2O$

кағызда $AsH_3\uparrow + 6Ag^+ + 3H_2O \rightarrow 6Ag\downarrow + H_3AsO_3 + 6H^+$

2) Гәләви мүһитдә редуксија олунма. HCl әвәзинә гаты (30%-ли) NaOH мәһлулу, магнезиумун әвәзинә исә алминиум вә ја синк тозу көтүрүрләр вә јухарыда турш мүһитдә апарылан редуксија кими һәрәкәт едирләр.

$$AsO^{3-}_3 + 3Zn\downarrow + 3OH^- \rightarrow AsH_3\uparrow + 3ZnO^{2-}_2$$

Гәләви мүһитдә AsH_3 гәдәр јалныз AsO^{3-}_3 -иону редуксија едир, лакин AsO^{3-}_4 -иону исә етмир. Бунун үчүн өнчә AsO^{3-}_4 -и AsO^{3-}_3 -ә кими H_2SO_4 иштиракы илә KI васитәси илә редуксија етмәк лазымдыр. Стибиум гәләви мүһитдә бу металлар васитәси илә редуксија олунур вә реаксијаја мане олмур.

5.А s^{III} вә As^{V}-ин сәрбәст арсенә кими редуксијасы гаты HCl-да һазырланмыш дојмуш $SnCL_2$ мәһлулунун тә"сири илә јеринә јетирилә биләр:

$$2As^{3+} + 3Sn^{2+} \rightarrow 2As\downarrow + 3Sn^{4+}$$

Бу реаксија васитәси илә арсени башга катионлар иштиракы илә тә"јин етмәк олар. Микропутаја 1-2 дамчы HCl тә"сири илә V груп катионлары ајрылдыгдан сонракы мәһлулдан јерләшдирирләр, һәр бириндән 2 дамчы олмагла NH_4OH, H_2O_2 вә $MgCl_2$ мәһлуллары әлавә едирләр.Һидрокен пероксид арсен (III) бирләшмәләрини амониум һидроксид вә магнезиум дузу илә $MgNH_4AsO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирән кими оксдләшдирирләр. Мәһлулу тәдричлә гурујана кими бухарлашдырырлар вә гүввәтли көзәрдирләр. $MgNH_4AsO_4$ көзәртдикдә учучу олмајан $Mg_2As_2O_7$ (магнезиум пироарсенат) чевриләрәк путада галыр.

Сојугдан сонра гуру галыға бир нечә дамчы гаты HCl -дакы $SnCl_2$ мәһлулу әлавә едирләр вә јүнкүл гыздырырлар. Арсен олдугда мәһлулун гонурлашмасы мүшаһидә едилир вә ја гара As чөкүнтүсү чөкүр. Реакент олараг $SnCl_2$-ин гаты HCl-дакы мәһлулуну тәтбиг етмәк лазымдыр. Чүнки белә һалда јалныз As^{V} вә As^{III} катионлары редуксија олунур.

§76. Стибиум (III) вә (V) ионларынын реаксијалары

Стибиум, арсенә охшар, ики сыра бирләшмәләр әмәлә кәтирир, бу бирләшмәләрдә онун оксидләшмә дәрәчәси +3 вә +5 олур.Стибиум дузларынын мәһлулары рәнксиздир.

Стибиум (III) ионларынын реаксијалары

1. Сујун тә'сири (һидролиз). Бир нечә дамчы стибиум(III) дузунун мәһлулуну су илә гүввәтли дурулашдырырлар. Ағ SbOCl әсаси дузунун чөкүнтүсүнү чөкүр:

$$[SbSl_6]^{3-} + H_2O \rightarrow SbOSl\downarrow + 5Cl^- + 2H^+$$

Реаксија Bi^{3+} ујғун реакисјасына охшардыр. HCl-ун артығы илә гыздырдыгда SbOCl чөкүнтүсү һәлл олур. BiOCl-дан фәргли олараг, о һәмчинин чахыр туршусунда һәлл олараг комплекс бирләшмә әмәлә кәтирәрәк бу да еһтимал ки, ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$SbOCl\downarrow + H_2C_4H_4O_6 \rightarrow Sb(OH)C_4H_4O_6 + H^+ + Cl^-$$

2. Јејичи гәләвиләр вә аммонјак ағ метастибит туршусунун чөкүнтүсү верир:

$$[SbCl_6]^{3-} + 3OH^- \rightarrow HSbO_2 + 6Cl^- + H_2O$$

Чөкүнтүнү ики јерә бөлүб, онлардан биринә һәр һансы бир гүввәтли туршу вә о бирнә исә гәләви илә тә'сир едирләр. Һәр ики һалда чөкүнтү һәлл олур.

3. Натриум тиосулфат зәиф турш мүһитдә гыздырдыгда Sb^{III} илә гырмызы стибиум оксисулфид Sb_2OS_2(стибиум киновары) чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

$$2Sb^{3+} + 2S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow Sb_2OS_2\downarrow + 2SO_4^{2-} + 6H^+$$

Туршунун чох артығы, реакенти SO_2 вә күкүрдә ајырмагла парчаладыгдан реаксијаја мане олур.

4. Sb^{III}-ун стибиум металына кими редуксијасы. 1) Галај илә редуксија олунма. Бир парча галај фолгу үзәринә стибиум (III)дузунун хлорид туршусундакы мәһлулундан јерләшдирирләр вә бир мүддәт сахлајырлар. Стибиум металынын гара ләкәси әмәлә кәлир:

$$2\,[SbCl_6]^{3-} + 3Sn \rightarrow \downarrow 2Sb + 3Sn^{2+} + 12Cl^-$$

Арсендән фәргли олараг, стибиумун ләкәсини бир дамчы тәзә һазырланмыш NaBrO мәһлулул илә ишләдикдә итмир.

2) Синк илә реаксија. Платин лөвһә үзәринә 1-2 дамчы стибиум (III) дузу мәһлулу јерләшдирирләр вә бу мәһлула синк парчасыны елә салырлар ки, синк илә платин көрүшмүш олсун. Бу заман галваник чүт әмәлә ки, бунун да мәнфи гүтби Zn, мүсбәт гүтбү исә Pt-дән ибарәтдир. Zn тәрәфиндән верилән електронлары Pt алараг ону стибиум ионуна верир вә редуксија олунур. Сонучда платин лөвһәдә стибиум металынын гара ләкәси әмәлә кәлир. Галајдан фәргли олараг стибиум HCl-да һәлл олмур, лакин HNO-да һәлл олур.

5. Калиум тетрајодомерикуриат $[K_2HgI_4]$ гәләви иштиракилә стибиум(III) илә чивә металына кими редуксија олунараг гара чөкүнтү шәклиндә чөкүр. Стибиум(III) һәмчинин $Hg(CN)_2$ мәһлулуна да белә тә"сир көстәрир. Стибиум(V) бу реаксијаны вермир. Стибиум (III) ионуна охшар галај (II) иону да тә"сир көстәрдијиндән о анализ олунан мәһлулда олмамалыдыр.

6. Оксихинолин C_9H_7ON калиум јодид KI иштиракилә гүввәтли турш мүһитдә $C_6H_7ON \cdot HSbI_4$ тәркибли сары чөкүнтү верир. Галај вә арсен ионлары реаксијаја мане олмурлар, башга груп катионлары олмамалыдырлыр. Онун үчүн бу реаксијаны јалныз анализин систематик кедишиндә арсен јарымгрупуну мис јарымгрупундан ајырдыгдан сонра тәтбиг етмәк олар.

Туршу үсулу илә арсен јарымгрупу ионларыны ајырдыгда мәһлулда стибиуму тә"јин етмәк үчүн 6 н HCl илә јахаланмыш (сују чыхартмаг үчүн) сынаг шүшәсиндә 2-3 дамчы анализ олунан мәһлула 1-2 дамчы реакент мәһлулу (оксихинолинин K илә гарышығы) әлавә едирләр. Әкәр мәһлула стибиум иону иштирак едирсә, онда мәһлулларын көрүшмә сәрһәддиндә сары рәнкли чөкүнтү әмәлә кәлир. Гыздырдыгда о һәлл олур, сојудугда јенидән чөкүр. Чөкүнтү су илә дурулашдыгда һәлл олур. Ачылма минимуму 2 мкг Sb-дур.

Стибиум (V) ионларынын реаксијалары

1. Сујун тә'сири. Стибиум (V) дузлары мәһлулуну су илә дурулашдырдыгда стибиумун (V) дузунун SbO_2Cl ағ чөкүнтүсү әмәлә кәлир:

$$[SbCl_6]^- + 2H_2O \rightarrow SbO_2Cl\downarrow + 5Cl^- + 4H^+$$

HCL артығы илә гыздырдыгда чөкүнтү һәлл олур.

2. Јејичи гәләвиләр вә аммонјак метасибит туршусунун ағ чөкүнтү әмәлә кәтирир:

$$[SbCl_6]^- + 5OH^- \rightarrow HSbO_3\downarrow + 6Cl^- + 2H_2O$$

§77. Галај (II) вә (IV) ионларынын реаксијалары

Галај ики сыра бирләшмәләр әмәлә кәтирир: галајын оксидләшмә дәрәчәси +2 олан ики оксид дузлары вә галајын оксидләшмә дәрәчәси +4 олан галај дөрд оксид дузлары. Галај дузларынын мәһлуллары рәнксиздир.

Sn^{2+} - ионларынын реаксијалары

1.Јејичи гәләвиләр вә аммонјак Sn^{2+} иону илә ағ $Sn(OH)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow$$

Чөкүнтү амфотердир, јә"ни һәм туршуларда вә һәм дә гәләвиләрдә һәлл олур(јохлајын). Ахырынчы һалда станитләр (SnO^{2-}_2 иону) әмәлә кәлир:

$$H_2SnO_2 + 2OH^- \rightarrow SnO_2^{2-} + 2H_2O$$

$Sn(OH)_2$ чөкүнтүсү NH_4OH-ин артығында һәлл олмур.

2. Sn^{2+}-ин вердији редуксија реаксијалары. Sn^{4+}/Sn^{2+} чүтүнүн стандарт потенсиалы 0,15 V-а бәрабәрдир. Буна ујғун олараг Sn^{2+} -иону чох гүввәтли редуксија едичидир, јүксәк оксидләшмә потенсиалына малик олан чохлу оксидләшдиричиләри редуксија етмәк габилијјәтинә маликдир:

1) Чивә (II) хлоридин редуксијасы. 2-3 дамчы $SnCl_2$ мәһлулуна бир дамчы $HgCl_2$ әлавә едирләр. Ағ Hg_2Cl_2 чөкүнтүтүсү алыныр, бу да тәдричлә чивә металына редуксија олундуғундан гаралыр.

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl2\downarrow + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$$

Бу реаксија јухарыда Hg^{2+} реаксијалары үчүн гејд едилмишдир, лакин һеч дә Sn^{2+} -нун тә"јини үчүн ондан аз әһәмијјәтә малик дејилдир.

2)Bi^{3+}- ун редуксијасы. Бу реаксија һәмчинин Bi^{3+} тә"јини үчүн тәтбиг едилир:

$$2\ Bi(OH)_3\downarrow + 3SnO_2^{2-} \rightarrow 2Bi\downarrow + 3SnO_2^{2-} + 3H_2O$$

3. Пикрин туршусунун $C_6H_2(NO_2)_3OH$ редуксијасы. Пикрин туршусунун пикрамин туршусуна $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$ редукијасы Sn^{2+} үчүн чох сәчијјәвидир. Онун јеринә јетирилмәси дамчы методу васитәси илә гәзет кағызы золағы үзәринә бир дамчы пикрин туршусунун сулу мәһлулу вә анализ олунан мәһлулдан әлавә едирләр. Мәһлулларын һопмасыны сүр"этләндирмәк үчүн, кағызы зәиф гыздырмаг олар. Sn^{2+} олдугда пикрамин туршусунун әмәлә кәлмәси илә әлагәдар интенсив нарынчы бојанма мејдана чыхыр.

Реаксијаны сынаг шүшәсиндә гәләви мүһитдә јеринә јетирмәк олар. 5 дамчы анализ олунан мәһлула 1 дамчы пикрин туршусу мәһлулу вә $Sn(OH)_2$ чөкүнтүсү алынана кими дамчы-дамчы NH_4OH мәһлулуну әлавә едирләр. вә гыздырырлар. Әмәлә кәлмиш пикрамин туршусу гырмызы рәнкли чөкүнтү әмәлә кәтирир. Реаксијаја јалныз чивә вә күмүш ионлары мане олур.

Әкәр галај Sn^{4+} шәкилдә оларса, һәр шејдән әввәл ону алиминиум вә ја магнезиум металлары васитәси илә Sn^{2+} кими редуксија етмәк лазымдыр. Реаксијаны HCl иштиракы илә гыздырмагла апарырлар.

4. Zn металы Sn^{2+} вә Sn^{4+} иолнларыны сәрбәст метала кими редуксија едир ки, бу да боз сүнкүрвари тәбәгә шәклиндә чөкүр. Стибиумдан фәргли олараг, галај HCl-да һәлл олур. Буна көрә дә реаксијаны јеринә јетирдикдә мәһлул чох турш олмамалыдыр.

Галај (IV) ионларынын реаксијалары

I. Јејичи гәләвиләр вә аммонјак ағ ортогалај туршусунун $Sn(OH)_4$ вә ја H_4SnO_4 һәлмәшик чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$[SbCl_6]^{2-} + 4OH^- \rightarrow H_4SnO_4\downarrow + 6Cl^-$$

чөкүнтү гәләвиләрдә һәлл олараг станатлар әмәлә кәтирир:

$$H_4SnO_4\downarrow + 2NaOH \rightarrow Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

2.Sn^{IV}-ын Sn^{II}-ја кими реаксијасы. Дәрсликдә гәбул едилмиш анализин кедишиндә, SnS_2 сулфидини һәлл етдикдә комплекс иону әмәлә кәлир. Лакин галајы адәтән тә"јин етдикдә Sn^{2+}-ионларынын редуксија етмәк габилијјәтиндән истифадә едилир. Она көрә дә $[SnCl_6]^{2-}$ ионуну Sn^{2+}-на кими редуксија етмәк лазымдыр. Буну Mg, Al, Fe вә башга металларын тә"сири илә әлдә едирләр:

$$Mg\downarrow + [SnCl_6]^{2-} \rightarrow Mg^{2+} + Sn^{2+} + 6Cl^-$$
$$Fe\downarrow + [SnCl_6]^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{2+} + 6Cl^-$$

Дәмир металы галај IV-и галај металына кими јох, јалныз Sn^{2+} кими редуксија едир, лакин магнезиум вә ја алүминиум металлары илә редуксија олунма, мәһлулда туршулуг аз олдугда галај металынын боз чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәсинә кәтириб чыхара биләр. Бир нечә дамчы гаты HCl илә туршулашдырдыгда о һәлл олараг Sn^{2+} әмәлә кәтирир:

$$Sn\downarrow + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2\uparrow$$

§78. IV Груп ионлары гарышығын анализи

Мис јарым групу катионларынын мүһүм реакентләр илә реаксијалары чәдвәл 17-дә арсен јарымгрупу елементләринин әмәлә кәтирдији реакентләрин тә"сири чәдвәл 18-дә мүгајисә едилмишдир.

Чәдвәл 19

Мис јарымгрупу катионларынын реаксијалары

Реакентләр	катионлар			
	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}
0,3 н HCl-да вә ја $(NH_4)_2S$	гара чөкүнтү, HgS, HNO_3-да һәлл олмајан HgS-ин гара чөкүнтүсү	CuS гара чөкүнтүсү HNO_3-дә һәлл олурлар	CdS сары чөкүнтү	Bi_2S_3 гара чөкүнтүсү
HCl вә ја хлоридләр	-	-	-	HCl артығында һәлл олан ағ чөкүнтү BiOCl
KOH вә ја NaOH	HgO сары чөкүнтү	$Cu(OH)_2$ мави чөкүнтүсү	$Cd(OH)_2$ ағ чөкүнтүсү	$Bi(OH)_3$ ағ чөкүнтүсү
NH_4OH (артығы)	NH_2HgCl ағ чөкүнтүсү	Мави рәнкли $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ионларынын әмәлә кәлмәси	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$-ын рәнксиз ионларынын әмәлә кәлмәси	Ағ әсаси дузлар чөкүнтүсү
$SnCl_2$ + HCl	Hg_2Cl_2, Hg ағ тәдричлә гаралан чөкүнтүсү	-	-	-
Na_2SnO_2+ NaOH	HgO сары чөкүнтүсү	$Cu(OH)_2$ мави чөкүнтүсү	$Cd(OH)_2$ ағ чөкүнтүсү	Bi гара чөкүнтүсү

Чәдвәл 20

Арсен јарымгрупу ионларынын реаксијалары

Реакентләр	ИОНЛАР					
	AsO^{-3}_3	AsO^{3-}_4	$[SbCl_6]^{-3}$	$[SbCl_6]^-$	Sn^{2+}	$[SnCl_6]^{-2}$
1	2	3	4	5	6	7
Хлорид туршусунун иштиракы илә H_2S	As_2S_3 сары чөкүнтүсү	As_2S_3 (вә ја As_2S_5) сары чөкүнтүсү	Sb_2S_3 нарынчы гырмызы чөкүнтүсү	Sb_2S_5 нарынчы гырмызы чөкүнтүсү	SnS гонур чөкүнтүсү	SnS_2 сары чөкүнтүсү
Сулфидләрин Na_2S вә $(NH_4)_2S_2$ олан мүнасибәти	Тиодузун әмәлә кәлмәси илә һәлл олурлар				Na_2S һәлл олмур	Тиодуз әмәлә кәтирмәклә һәлл олур
Сулфидләрин гаты HCl-а олан мүнасибәти	Һәлл олмурлар		Һәлл олурлар			
Сулфидләрин $(NH_4)_2CO_3$ олан мүнасибәти	Һәлл олмурлар		Һәлл олмурлар			
H_2O			SbOCl ағ чөкүнтүсү	SbO_2Cl ағ чөкүнтүсү	әсаси дузун ағ чөкүнтүсү	әсаси дузун ағ чөкүнтүсү

1	2	3	4	5	6	7
Jejичи гәләвиләр вә ја NH_4OH	-	-	$HSBO_2$ ағ чөкүнтүсү	$HSbO_3$ ағ чөкүнтүсү	$Sn(OH)_2$ ағ чөкүнтүсү һәлл олурлар	H_4SnO_4 ағ чөкүнтүсү
			Jejичи гәләвинин артығында һәлл олурлар			
HCl иштиракы илә дәмир (металлик)	-	-	Sb гара чөкүнтүсү	-	-	Sn^{+2} кими редуксија олунур
Гәләви мүһитдә бисмут (III) дузлары	-	-	-	-	Bi гара чөкүнтүсү	
$HgCl_2$	-	-	-	-	$HgCl_2 \rightarrow Hg$ ағ гаралан чөкүнтүсү	
NH_4OH вә NH_4Cl-ин иштиракы илә $MgCl_2$	-	$MgNH_4AsO_4$ ағ кристаллик чөкүнтүсү	-	-		
HNO_3 иштиракы илә $(NH_4)_2MoO_4$	-	$(NH_4)_3[AsMg_2O_{40}].xH_2O$ сары чөкүнтү	-	-		
$AgNO_3$	Ag_3AsO_3 сары чөкүнтүсү	Ag_3AsO_4 шоколад гонур рәнкли чөкүнтүсү	-	-	Ag гара чөкүнтүсү	-

Чәдвәл 21

V-I ГРУП КАТИОНЛАРЫ ГАРЫШЫҒЫНЫН АНАЛИЗ КЕДИШИНИН СХЕМИ

<table>
<tr><td colspan="3">1. Илк мүшаһидә вә јохламалар: мәһлулун рәнки, мәһлулун Рн-ы, чөкүнтүнүн олуб олмамасы, онун рәнки, туршу вә гәләвиләрдә һәлл олмасы, NH^{+}_{4}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, As^{V} мүәјјән едилмәси.</td></tr>
<tr><td colspan="3">2. SO^{2-}_{4} вә туршуларда һәлл олмајан сулфат әмәлә кәтирән катионларын јохланылмасы. Лазым кәләрсә - онларын 2 н H_2SO_4 мәһлулу илә чөкдүрүлмәси.</td></tr>
<tr><td colspan="3">3. Сојугда HCl тә'сири илә V груп катионларынын хлоридләринин сулфатлар ($PbSO_4$ вә II групун сулфатлары) илә бирликдә ајрылмасы. Сулфат вә хлорид чөкүнтүләри (бисмут, стибиум вә галајын әсаси дузларынын гарышығы илә бирликдә) чәд.26 вә 85 (б.3-8) көстәрилән схем үзрә анализ едилир.</td></tr>
<tr><td colspan="3">4. Сентрифугат: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} (гисмән), Bi^{3+}, Hg^{2+}, Ag^{III}, Ag^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV} III, II вә I груп катионлары, һәмчинин HCl вә H_2SO_4-нун артығы .</td></tr>
<tr><td colspan="3">5. H_2O_2 тә'сириндән Sn^{II}-нын Sn^{IV} -ја кими оксидләшмәси.</td></tr>
<tr><td colspan="3">6. Мәһлулун туршулуғунун тәнзим едилмәси вә IV групун һидрокен сулфид илә чөкдүрүлмәси (әкәр Sb^{V} мүәјјән едилмишсә чөкдүрмәни I2 вә ја NH_4I иштиракы илә апарырлар).</td></tr>
<tr><td colspan="2">7. Чөкүнтү CuS, CdS, PbS, Bi_2C3, HgC, Al_2C_3, Sb_2C_3 сулфидләриндән ибарәтдир. WO_2C+NaOH тә'сириндән мис јарымгрупунун арсен јарымгрупундан ајрылмасы</td><td rowspan="2">8. Сентрифугат: III, II вә I груп катионлары, H_2S- чыхарылмасы вә мәһлулун бухарлашдырмагла гатылашмасы III-I груп катионларынын тәдгиги §66 (чәд.18 вә ја 19-да верилмиш схем үзрә апарылыр.</td></tr>
<tr><td>8. Чөкүнтү: PbS, CuS, CdS, Bi_2S_3. Чөкүнтүнү гыздырмагла дурулашдырылмыш HHO_3 илә ишләнилмәси.</td><td>15. Сентрифугат: $Al_2S^{3-}_{3}$, SbS^{3-}_{4} , SnS^{2-}_{3}, HgS^{2-}_{2}, NH_4Cl-ин гуру дузунун тә'сири.</td></tr>
</table>

10. Мәһлул: Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{2+} (HNO_3)

16. Чөкүнтү $HgS+S$ $HJ+HCl$ Hg^{II} тә'јини

17. Сентрифугат: As^{II}, Sb^{V} вә Sn^{IV} тиодузлары. CH_3COOH тә'сири (тиодузларын парчаланмасы)

11. HNO_3-нун чыхарылмасы вә мәһлулуг ағ булут алынана кими H_2SO_4 илә бухарлашдырылмасы. Су илә дурулашдырылмасы.

18. Чөкүнтү Al_2S_3, Sb_2S_5. SnS_2(3) гаты HCl илә тә'сири

Чөкүнтү: $PbSO_4$ CH_3COONH_4 да һәлл едилмәси вә Pb^{2+} тә'јини

Мәһлул: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} (H_2CO_4)
12. NH_4OH -ин тә'сири илә Bi^{3+} ајрылмасы. Cu^{2+} тә'јин едилмәси.

Чөкүнтү: бисмутун әсаси

Мәһлул: $[Cu(NH_3)_4]^+$, $[Cd(NH_3)_4]^+$, (NH_4OH, 14.1 н HCl иштиракы илә H_2C васитәси илә Cu^{2+} ајрылмасы (вә ја дојмуш NH_4Cl мәһлулу илә)

13. Би$^{3+}$ тә'јин едилмәси

Чөкүнтү: CuS

Мәһлул: Cd^{2+} (HCl вә ја NH_4Cl) дурулашдырмасы вә Cd^{2+} тә'јини

19. Чөкүнтү Al_2S_3 +S, (NH_4)2CO_3 вә ја гаты HNO_3 тә'сири илә һәлл едилмәси As^{III}-ни As^{V}-нә кими оксидләшдикдән сонра арсенин $[(NH_4)_3AsMo_{12}O_{40}]xH_2O$

Сентрифугат: $[SbCl_6]^{3-}$, $SnCl_6]^{2-}$ (HCl)
21. Sb^{III}-ун Sb^{V}-а кими вә Sn^{IV}-н Sn^{II}-ја кими магнезиум васитәси илә редуксија олунмасы.
22. Чөкүнтү: 23. Мәһлул Sn^{II} вә магнезиум Sn^{II}тә'јини
23. Һәмчинин Sb^{III} вә Sn^{IV} мәһлулда 6.20 үзрә оксалат туршусу вә чахыр туршусу комплексләри (§80, 6.7.4.) шәклиндә јохламаг олар.

IV аналитик ғруп катионларын гарышығындан ибарәт мәһлулун анализини апарәркән һәр шејдән әввәл арсенин оксидләшмә дәрәчәсини мүәјјән етмәк лазымдыр.

Јухарыда көстәрилдији кими (§69) мүһитин pH-ындан асылы олараг арсен мәһлулда мүхтәлиф тәркибли ионлар (AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^{-}$, AsO_3^{3}, $HAsO_3^{2-}$, $H_2AsO_3^{-}$) вә ја диссосиасија олунмајан молекуллар (H_3AsO_4, H_3AsO_3, $HAsO_2$) шәклиндә мөвчуд ола биләр. Арсени сулфид шәклиндә чөкдүрмк үчүн кифајәт гәдәр турш мүһит јаратмаг лазымдыр ки, мәһлулда чөкдүрмәк үчүн лазым олан гатылыгда As^{V} вә As^{III} катионлары әмәлә кәлсин. Бу хүсусилә As^{V} үчүн бөјүк әһәмијјәтә маликдир, чүнки о һидрокен сулфид илә јалныз гүввәтли турш мүһитдә (≥6 н HCl) чөкүр.

I. As^{V} тә'јин едилмәси. Анализ олунан мәһлулун бир нечә дамчысынын үзәринә бәрабәр һәчмдә гаты хлорид туршусу әлавә едирләр. Әкәр илк мәһлул нејтрал вә даһа турш олса әлавә едилән гаты мәһлулун мүһитин 6N HCl-а кәтирир. Мәһлулдан һидрокен сулфид 2-3 дәгигә кечирилир. Әкәр сары чөкүнтү алынырса, бу мәһлулда As^{V} олдуғуну көстәрир. Галан сулфидләр pH-ын белә кичик гијмәтиндә әмәлә кәлмирләр.

Әкәр мәһлулда As^{V} варса, онда IV групун сулфидләринин һамысынын там чөкмәси үчүн өлчү көтүрмәк лазымдыр. Буну узун мүддәт исти мәһлулдан H_2S кечирмәклә вә ја As^{V} - ин As^{III} -ә кими каталитик олараг редуксија олунмасы үчүн бир дамчы јодун спиртли мәһлулуну әлавә етмәклә әлдә едирләр.

2.Мәһлулун туршулуғунун тәнзим едилмәси вә IV груп катионларынын һидрокен сулфидлә чөкдүрүлмәси. IV груп катионларынын һидрокен сулфид илә там чөкмәси үчүн, лазым олан H^{+} гатылығыны тәхминән 0,3M бәрабәр, даһа доғрусу pH≈0,5 јаратмаг лазымдыр.

Мәһлулун чөкүнтүлү (SbOCl, BiOCl) олдуғуну нәзәрә алмадан алынмыш мәһлуда чох бөјүк вә намә"лум гатылыгда олан туршуну нејтраллашдырырлар. Нејтраллашдырмаг үчүн дәгиг гарышдырмагла дамчы-дамчы 25%-ли NH_4OH мәһлулундан о вахта кими әлавә едирләр ки, мәһлулун ахырынчы дамчысында гәләви реаксија алынсын (pH 9-10). Бундан сонра дамчы-дамчы 2 н HCl мәһлулу әлавә етмәклә pH≈7кими, аммониум һидроксидин артығыны кәнар едирләр. Сонра, мәһлула бәрабәр һәчмдә 6 н хлорид туршусу әлавә етмәклә лазым олан туршулуғу (0,3 M) јарадырлар.

Сынаг шүшәсинин мәһлул илә бирликдә гајнајана кими гыздырылмыш суја салырлар вә 3 дәгигә мүддәтиндә мәһлулдан H_2S газы (соручу шкаф!) кечирирләр. Сонра сынаг шүшәсинин ичәрисиндәки өзү һәчминдә сојуг дистиллә олунмуш су илә дурулашдырылар вә јенидән мәһлулу сојугда 2 дәгигә мүддәтиндә һидрокен сулфид илә дојдурурлар. Чөкүнтүнү сентрифуга едирләр, сентифугатда тәзә һазырланмыш һидрокен сулфидин су илә там чөкмәсини јохлајырлар.

Әкәр чөкмә там дејилсә, мәһлулу 20 дамчы су илә дурулашдырырлар вә јенидән H_2S илә дојдурурлар. Там чөкмәни әлдә етдикдән сонра, чөкүнтүнү тәркибиндә NH_4Cl (чөкүнтүнүн пептизасијасыныүн гаршысыны алмаг үчүн) олан су илә јујурлар Галај јалныз SnS_2 шәклиндә тиодуз әмәлә кәтирир, она көрә дә һидрокен сулфид илә чөкдүрмәкдән әввәл Sn^{II} -јы Sn^{IV} -ја кими оксидләшдәрмәк лазымдыр. Бунун үчүн мәһлула 3-4 дамчы 3%-ли һидрокен пероксид мәһлулу әлавә едиб, H_2O_2 -ин артығыны парчаламаг үчүн бир нечә дәгигә гыздырырлар.

Әкәр сонрадан мис вә арсен јарымгрупу ионларынын ајрылмасы $(NH_4)_2S_2$ көмәклији илә апарылырса, бу әмәлијјат лазым дејилдир, чүнки аммониум полисулфид өзү оксидләшдиричидир.

3. Мис јарымгрупунун арсен јарымгрупундан ајрылмасы. Јујулмуш сулфидләр чөкүнтүсү 10 дамчы Na_2S-ин гәләви мәһлулу илә 2-3 дәгигә мүддәтиндә зәиф гыздырмагла вә гарышдырмагла ишләјирләр. Бу заман арсен јарымгрупу ионларынын сулфидләри ујғун тиодузлар әмәлә кәтирмәклә һәлл олурлар, мис јарымгрупу ионларынын сулфидләри исә чөкүнтүдә галырлар. Сынаг шүшәсинин ичәрисиндәки мәһлулу 10 дамчы дурулашдырыб, чөкүнтүнү сентрифуга едиб мәһлулдан ајырырлар, сонра бир дә натриум сулфид илә ишләјирләр. Һәр ики ишләнмәдән сонра алынмыш сентрифугатлары бирләшдирирләр вә б.4 әсасән тәдгиг едирләр.

CuS, CdS вә Bi_2S_3 ола биләчәк чөкүнтүнү NH_4Cl -ли су илә јујурлар вә б.8-дә јазылдығы кими тәдгиг едирләр.

Јухарыда олундуғу кими, мис вә арсен јарымгрупларынын нәинки сулфид, һәтта аммониум полисулфид васитәси $(NH_4)_2S_2$ илә дә апармаг олар. Белә һалда мәһлула тиодузлар вә арсен, стибиум вә галајын (һәмчинин аз мигдарда CuS_2^{2-}) оксидузлары кечәчәкдир, чивә сулфид HgS исә мис јарымгрупунун сулфидләри илә бирликдә чөкүнтүдә галачагдыр.

Бу чүр ајрылманы апармаг үчүн, сулфидләрдән ибарәт јујулмуш чөкүнтүнү 15-20 дамчы $(NH_4)_2S_2$ мәһлулу илә азча гыздырмагла (40-50^{0}C) 2-3 дәгигә мүддәтиндә јахшы гарышдырырлар. Јүксәк температур мәсләһәт көрүлмүр, чүнки, мәһлула мисин мигдары даһа чох кечәр. Сентрифуга етдикдән сонра, сентрифугаты ајырыб һәмин шәраитдә чөкүнтүнү $(NH_4)_2S_2$ мәһлулу илә тәкрар ишләјирләр. Һәр ики ишләнмәдән сонра алынмыш сентрифугатлары бирләшдириб б.4-ә әсасән тәдгиг едирләр.

4.Тиодузларын парчаланмасы. 1) Hg^{2+} -нин арсен јарымгрупу ионларындан ајрылмасы вә Hg^{2+} тә"јини.

AsS_3^{3-} (As^V) (һидрокен сулфидлә чөкдүрмә просесиндә As^{III}-ә кими редуксија олунур) SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-} вә HgS_2^{2-} ионлары ола биләчәк бирләшдирилмиш сентрифугатлара гәләви мәһлулунун артығы илә бирликдә NH_4Cl дузу әлавә едирләр вә зәиф гыздырырлар. Арсен јарымгрупу ионларынын һамысындан Hg^{2+} ән чох әсаси хассәјә малик оландыр, она көрә дә NH_4Cl-ин һидролизи нәтичәсиндә әмәлә кәлән, чивәнин тиодузларынын парчаланмасы үчүн

кифајәтдир. Чивә гара HgS чөкүнтүсү шәклиндә ајрылыр. Чөкүнтүнү сентрифуга етмәклә ајырырлар вә тәркибиндә NH_4Cl олан су илә јујурлар.

Hg^{2+} тә"јин етмәк үчүн HgS вә S -дән ибарәт олан чөкүнтүнү, 2-3 дәгигә мүддәтиндә гыздырмагла вә гарышдырмагла 2 дамчы гаты (12 н) HCl вә 2 дамчы KI мәһлулунун гарышығы илә ишләјирләр. Бу заман HgS комплекс ион $[HgI_4]^{2-}$ әмәлә кәтирмәклә һәлл олур. Һәлл олмајан чөкүнтүнү (S) сентрифуга едирләр вә туллајырлар. Сентрифугатдан әмәлә кәлмиш H_2S гыздырмагла чыхарырлар. Сонра 1 дамчы 2 н NH_4OH вә NaOH-ин гаты мәһлулуну әлавә едирләр. Гырмызы-гонур чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси, Hg^{2+} олдуғуну көстәрир.

Hg^{2+} тә'јини үчүн башга үсулу да тәтбиг етмәк олар. Чөкүнтүнү бир нечә дамчы чар арағы илә гыздырырлар. HgS һәлл олдугдан сонра, сентрифуга етмәклә чыхарырлар, сентрифугаты исә чох еһтијатла путада чар арағынын артығыны чыхартмаг үчүн бухарлашдырырлар (там бухарланана кими јох, әкс һалда реаксија әмәлә кәлмиш $HgCl_2$ уча биләр). Сонра мәһлулу 5-8 дамчы су илә дурулашдырыб бунун ајрыча нүмунәсиндә $SnCl_2$ илә јохлајырлар. Ағ, реакентин артығында гаралмаға башлајан чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси Hg^{2+} олдуғуну көстәрир.

2) Арсен, стибиум вә галај тиодузларынын парчаланмасы. HgS ајрылдыгдан сонра алынмыш мәһлулу (Б.1. әкәр Hg^{2+} јохдурса, онда тиодузларын илк мәһлулу), дамчы-дамчы турш реаксија pH5 алынана кими (һәмишә гарышдырмагла) гаты CH_3COOH илә туршулашдырырлар. Бу заман тиодузлар парчаланыр вә онлара ујғун кәлән As_2S_3, Sb_2S_5 вә SnS_2 сулфидләр натриум сулфиддән әмәлә кәлән күкүрд илә бирликдә чөкүнтүјә кечирләр.

Сынаг шүшәсини чөкүнтү илә бирликдә бир нечә дәгигә су һамамында гыздырырлар, сонра сентрифуга едирләр вә там чөкмәни јохламаг үчүн әлавә олараг 1 дамчы CH_3COOH әлавә едирләр. Там чөкмә әлдә едилдикдән сонра, сентрифугаты чөкүнтүдән ајырыб, туллајырлар. Чөкүнтүнү NH_4Cl -лу су илә јујурлар вә б.5-дә гејд едилдији кими тәдгиг едирләр.

5. As -нин Sb вә Sn-дан ајрылмасы. Сулфид чөкүнтүләрин 3-5 дәгигә мүддәтиндә 5-6 дамчы гаты HCl вә бәрабәр һәчм су әлавә етмәклә гыздырырлар. Бу заман галај вә стибиум сулфидләри һәлл олараг, $[SbCl_6]^{3-}$ вә $[SnCl_6]^{2-}$ ионларыны әмәлә кәтирдији һалда As_2S_3 исә HCl -да һәлл олмадығындан, күкүрд илә бирликдә чөкүнтүдә галыр. Чөкүнтүнү KNO_3 -лы су илә јудугдан сонра, б.6-ја, сентрифугаты исә б.7-јә әспасән тәдгиг едирләр.

6. As_2S_3 чөкүнтүсүнүн һәлл олмасы вә арсенин тә'јини. Јујулмуш чөкүнтүјә 5-7 дамчы су вә артыгламасы илә $(NH_4)CO_3$ дузу әлавә едирләр вә 1дәгигә гарышдырмагла јүнкүл гыздырырлар. Бу заман As_2S_3 һәлл олараг, $(NH_4)_3AsS_3$ вә $(NH_4)_3AsO_3$ әмәлә кәтирир, S исә чөкүнтүдә галыр. Күкүрдү сентрифуга едиб сентрифугаты ашағыдакы кими тәдгиг едирләр.

1) $(NH_4)_3AsS_3$, $(NH_4)_3AsO_3$ вә $(NH_4)_2CO_3$ -ын артығындан ибарәт олан сентрифугатын бир һиссәсинин үзәринә еһтијатла турш реаксија алынан кими

2 н HCl мәһлулу әлавә едирләр. AsS_3 сары ичәкүнтүнүн әмәлә кәлмәси As олдуғуну көстәрир.

2) Галмыш сентрифугаты 1-2 дәгигә 1-2 дамчы H_2O_2 мәһлулу илә гыздырырлар. Бу заман $As_2S_3^{3-}$ вә AsO^{2-}_3 -AsO_4^{3-} -а кими оксидләширләр.

As тә"јин етмәк үчүн мәһлулу HNO_3 илә туршулашдырырлар вә она бир гәдәр NH_4NO_3 дузу әлавә едирләр, молибден маjесинин артығы (10-15 дамчы) илә тә"сир едиб 5-10 дәгигә гыздырырлар. Сары кристаллик чөкүнтүнүн $(NH_4)_3[AsMo_{12}O_{40}]$ .x H_2O әмәлә кәлмәси As олдуғуну тәсдиг едир. Бунун әвәзинә H_2O_2 тә"сириндән сонрадан алынмыш гәләви мәһлулда магнезиум гарышығы реаксиjасы илә вә jа микрокристаллоскопик реаксиjа васитәси илә (§73) тә"јин етмәк олар.

7. Sn вә Sb тә'јин едилмәси. б.5 үзрә алынмыш вә$[SnCl_6]^{2-}$ вә $[SlSl_6]^{3-}$ ионларындан ибарәт сенторифугаты HCl -нун артығында галај вә стибиуму тәдгиг едирләр.

1) **Sn^{IV} тә'јини.** Әшја шүшәсиндә бир дамчы NH_4OH мәһлула 2 дамчы анализ олунан мәһлулу әлавә едирләр. Әкәр чөкүнтү әмәлә кәлирсә 1 дамчы 2 н HCl илә туршулашдырараг кәнарларда һашијә алынана кими зәиф гыздырырлар. Сојудугдан сонра микроскоп алтында кристаллары мүшаһидә едирләр. Сәчијјәви октаједр формалы кристалларын $(NH_4)_2SnCl_6$ әмәлә кәлмәси галајын олдуғуну көстәрир. Һәмин реаксијаны V груп ионларынын чөкүнтүләри ајрылдыгдан сонра 1 дамчы HCl илә туршулашдырылмыш илк мәһлулун бир дамчысыны H_2O_2 илә гыздырыб Sn^{2+} -јы Sn^{IV} -ја кими оксидләшдирмәклә дә етмәк олар.

2) Sb тә'јини. Бир дамчы мәһлулу галај фолгунун парчасы үзәриндә јерләшдирәрәк көзләјирләр. Әкәр гара ләкә әмәлә кәлирсә, су илә јујуб бир дамчы тәзә һазырланмыш NaBrO мәһлулу илә ишләјирләр. Әкәр ләкә итмирсә-мәһлулдча стибиумун варлығыны көстәрир.

3) Sn^{IV}-үн Sn^{2+} кими редуксијасы вә Sn^{2+}-ун јохлама реаксијалары. Әкәр $(NH_4)_2SnCl_6$ кристалларын әмәлә кәлмәси реаксијасы кифајәт гәдәр лазым олан нәтичәләри вермирсә, јохлама реаксијалары апармаг лазымдыр. Әввәлчә Sn^{IV}-јы Sn^{2+}-ја кими редуксија етмәк лазымдыр. Бунун үчүн б.7 үзрә јохламадан галмыш турш мәһлула, бир парча магнезиум металы әлавә едиб, там һәлл олана кими көзләјирләр. Бу заман $[SnCl_6]^{2-}$ иону $[SnCl_4]^{2-}$ ионуна, һәтта галај металына кими, туршу аз олдугда $[SbCl_6]^{3-}$ иону исә гара чөкүнтү шәклиндә чөкән стибиум металына кими редуксија олунурлар. Mg һәлл олдугдан сонра, әмәлә кәлән галај металы һәлл олдуғу үчүн сынаг шүшәсинә 1-2 дамчы гаты HCl әлавә едиб гыздырырлар. Sb -ун галығыны сентрифуга едирләр. Сентријфугатда исә Sn^{2+}, $HgCl_2$ тә"сириндән, (Hg_2Cl_2-нин ағ чөкүнтүсү, Sn^{II} артығындан гаралыр), аммониум фосфоромолибден вә ја пикрин туршусу реаксијалары васитәси илә мүәјјән едирләр.

4. Sn **вә** Sb **үчүн јохлама реаксијаларыны,** бу ионларын комплекс әмәлә кәлмәсиндән истифадә едәрәк апармаг олар.

б.5 үзрә алынмыш мәһлулун бир нечә дамчысыны ејни һәчмдә дистиллә олунмуш су илә дурулашдырыб мәһлул дојана кими калиум оксалатын кристалларыны әлавә едирләр. Мәһлулдан H_2S кечирдикдә стибиум сулфидин нарынчы рәнкли чөкүнтүсү алыныр. б.5 үзрә алынмыш мәһлулу су илә дурулашдырыб, чахыр туршусунун кристаллары илә дојдурурлар. Бу заман стибиумун давамлы комплекси әмәлә кәлир. Мәһлулдан һидрокен сулфид кечирдикдә галај-сулфидин гара чөкүнтүсү алыныр.

8. Мис јарымгрупу катионларынын сулфидләринин һәлл олмасы. CuS, Bi_2S_3, CdS-дән ибарәт олан чөкүнтүнү 5 дамчы су вә 10 дамчы 6н HNO_3 мәһлулу илә ишләјирләр. Реаксијаны сүр"әтләндирмәк үчүн бир гәдәр KNO_2 вә ја $NaNO_2$ әлавә едиб, сынаг шүшәсини су һамамында гыздырырлар. Һәлл олмајан күкрд чөкүнтүсүнү сентрифуга едиб вә ја шүшә чубуг илә јығыб туллајырлар. Мәһлулун бир һиссәсиндә Bi^{3+} тәдгиг едирләр. Бунун үчүн сынаг шүшәсидә 2-3 дамчы мәһлула 8-10 дамчы су әлавә едирләр. Ағ булантынын әмәлә кәлмәси Bi^{3+} олдуғуну көстәрир.

9. Bi^{3+} **ајрылмасы вә** Cu^{2+} **тә'јини.** Сентрифугата (б.8 үзрә алынмыш) 25% -ли NH_4OH мәһлулундан гәләви реаксија алынана кими әлавә едирләр. Bi^{3+} -иону әсаси дуз вә ја һидроксид(ағ рәнкли) шәклиндә чөкүр, лакин Cu^{2+} вә Cd^{2+} аммонјак комплексләри шәклиндә $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ вә $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (мави рәнкдә) мәһлулда галырлар. Чөкүнтүнү ики дәгигә гыздырдыгдан сонра (јахшы коагулјасија етмәк үчүн) сентрифуга едирләр, јујурлар вә б.10 әсасән тәдгиг едирләр. Сентрифугатын мави рәнкдә олмасы мисин олдуғуну көстәрир.

Әкәр рәнк алынмырса сентрифугатын бир дамчысы CH_3COOH илә туршулашдырылыр вә она бир дамчы $[K_4(Fe(CN)_6]$ мәһлулу илә тә"сир едирләр. Гырмызы-гонур $Cu_2[Fe(CN)_6]$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси Cu^{2+} олдуғуну тәсдиг едир.

10. Bi^{3+} **үчүн јохлама реаксијалары.** Јујулмуш $Bi(OH)_3$ чөкүнтүсүнү бир нечә дамчы натриум станит Na_2SnO_2 мәһлулу илә гарышдырараг јујурлар. Бисмут металынын алынмасы нәтичәсиндә чөкүнтүнүн гаралмасы Bi^{3+} олдуғуну тәсдиг едир.

11. Cd^{2+} **тә'јини.** 1) Әкәр мәһлулда мис јохдурса, аммонјаклы мәһлулу 2н илә (pH≥0,5) зәиф туршулашдырыб H_2S -дән кечирирләр. 6 н NaOH мәһлулунда һәлл олмајан сары чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси Cd^{2+} олдуғуну көстәрир.

Мис јарымгрупунун глисерин-гәләви анализ методу

1. Cd^{2+}**-нун** Cu^{2+}**- вә** Bi^{3+} **-дан ајрылмасы:** б.8 үзрә алынмыш мис јарымгрупу катионларынын сулфидләринин нитрат туршулу мәһлулуна су илә дурулашмыш 5-6 дамчы (1:1) глисерин әлавә едирләр. Сонра дамчы-дамчы гәләви реаксија алынана кими 30%-ли NaOH мәһлулу төкүрләр. вә гарышдырырлар.

Бу заман Cu^{2+} вә Bi^{3+}- глисерин илә комплекс бирләшмә әмәлә кәтирдикләриндән мәһлулда галырлар. Cd^{2+} исә $Cd(OH)_2$ шәклиндә чөкүр. Мәһлулу бир дәгигә гыздырырлар. Сонра чөкүнтүнү сентрифуга едиб башга металларын (хүсусилә бисмутун) аз мигдар һидроксидләрини чыхармаг үчүн 2 дәфә 2-н гәләви мәһлулу илә глисерин гарышығында (20 дамчы 2-3 дамчы глисерин) јујурлар. Сонуҹда чөкүнтүнү бир дәфә су илә јујараг 6,2. сентрифугаты исә 6.3_ә әсасән тәдгиг едирләр.

2.Cd^{2+} тә'јини. Јујулмуш чөкүнтүнү 4-5 дамчы 2 N HCI мәһлулунда һәлл едиб 20 дамчы су илә дурулашдырараг, ондан H_2S кечирирләр. Сары CdS чөкүнтүсү Cd^{2+} олундуғуну көстәрир.

Әлавә. Әкәр мис вә бисмутун гоша чөкмәси нәтиҹәсиндә CdS чөкүнтүсүнү NaOH мәһлулу илә јудугда чөкүнтү тәмиз сары рәнкли јох, тутгун рәнкә маликдирсә, онда ону сентрифуга етдикдән сонра гыздырмагла HCI илә ишләмәк лазымдыр. Алынмыш мәһлулу дурулашдырдыгдан сонра H_2S тә"сири илә Cd^{2+} тә"јин едирләр. CdS үчүн сәҹијјәви олан лимон сары рәнкли чөкүнтү алыныр.

3. Cu^{2+} вә Bi^{3+}- тә'јин едилмәси. Мәһлулун нүмунәсиндә (6.I-ә бах) Cu^{2+} вә Bi^{3+}- үчүн јохламалар апарылыр:

I. Cu^{2+} иону. Мәһлулун мави рәнки Cu^{2+}-олдуғуну көстәрир. Рәнк кифајәт гәдәр дәгиг олмадыгда сентрифугатын бир дамчысыны CH_3COOH илә туршулашдырараг она $K_4[Fe(CN)_6]$-лә тә"сир едирләр. Гырмызы-гонур рәнкли чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси Cu^{2+} олдуғуну көстәрир

2. Bi^{3+} иону. 2 дамчы $SnCl_2$ мәһлулуна 8-10 дамчы 2-н NaOH мәһлулу әлавә едирләр вә гарышдырырлар. Алынмыш натриум станнит мәһлулуна дамчы-дамчы анализ олунан гәләви мәһлулу әлавә едирләр. Бисмут металынын гара чөкүнтүсүнүн алынмасы Bi^{3+} олдуғуну көстәрир.

§79. Бешинҹи груп катионлары груп реакентләринин тә'сири

V груп катионларына Ag^{+}, $[Hg_2]^{2+}$ вә Pb^{2+} вә дәрсликдә реаксијаларына бахылмајан бә'зи башга суда вә дурулашдырылмыш туршуларда зәиф һәлл олан хлоридләр әмәлә кәтирән катионлар дахилдир. Хлоридләрин бу хүсусијјәти катионларын һамысынын үмуми гарышығындан V груп катионларыны ајырмаг үчүн истифадә едилир.

AgCl, Hg_2Cl_2 вә $PbCl_2$ хлоридләринин суја, HCl-нун артығына, аммониум һидроксидә вә башга реакентләрә олан мүнасибәтинин сонрадан V груп катионларынын ајрылмасына мүһүм әһәмијјәтләри вардыр. Буна көрә дә биз груп катионларынын хлоридләринин хассәләри үзәриндә мүфәссәл дајанаг.

Дурулашдырылмыш хлорид туршусу (еләҹә дә хлоридләрин мәһлулу) Ag^{+}, $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+} ионлары AgCl, Hg_2Cl_2 вә $PbCl_2$ чөкүнтүләри шәклиндә чөкүрләр:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

$$[Hg_2]^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$$

1) AgCl чөкүнтүсүнү сынаг шүшәсиндә чалхаладыгда ағ кәсмиквари шәклиндә топлашыр. Ишыгда о бәнөвшәји олур вә ја һәтта гаралыр (парчаланма). Дурулашдырылмыш туршуларда HNO_3, H_2SO_4 күмүш хлорид, бир дуз кими, гүввәтли туршудан әмәлә кәлдијиндән һәлл олмур. NH_4OH - да асан һәлл олараг Ag^+ - ионларынын $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс иону шәклиндә бирләшдирир:

$$AgCl\downarrow + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$$

Әкәр алынмыш аммонјакат комплексинә һәр һансы бир туршу, мәсәлән, HNO_3 илә тә'сир етмиш олсаг, о заман системә дахил едилмиш һидрокен ионлары NH_3 молекулу илә даһа мөһкәм комплекс шәклиндә бирләшәр вә таразлығыны сағa һәрәкәт етдирәр.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

Күмүш аммонјакатын комплексинин парчаланмасы нәтичәсиндә мәһлулда Ag^+ вә Cl^- - ионлары AgCl-ун һәлл олма һасилини кечмиш олдуғундан һәмин дуз чөкмүш олачагдыр. Нәзәрдән кечирдијимиз реаксијанын үмуми тәнлији:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

NH_4OH-ин тә'сириндән анализин кедишиндә AgCl-и Hg_2Cl_2- дән ајырмаг үчүн истифадә едилир, алынмыш $[Ag(NH_3)_2]^+$ мәһлулуна HNO_3-нун тә'сири исә -Ag^+ тә'јин етмәк үчүн чох кичик һәлл олма һасилинә малик (hh_{AgJ}=8,3.10^{-17}), Ag^+- ионунун I^- илә бирләшмәсиндән әмәлә кәлән AgI чөкүнтүсүнүн алынмасындан да истифадә етмәк олар. Демәли, бу чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси үчүн $[Ag(NH_3)_2]^+$ (Кг/д =5,8.10^{-8}) комплексинин мәһлулунда олан Ag^+ -ионунун аз гатылығы белә кифајәтдир. AgCl-ин аммонјаклы мәһлулунун бир нечә дамчысынын үзәринә 2-3 дамчы KI мәһлулу әлавә едирләр. Сары AgI чөкүнтүсү алыныр:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- + 2H_2O \rightarrow AgI\downarrow + 2NH_4OH$$

KI -ин артығында комплекс әмәлә кәлдијиндән чөкүнтү бир гәдәр һәлл олур:

$$AgJ\downarrow + I^- \rightarrow [AgI_2]^-$$

Белә комплекси Ag^+ иону Cl^- -лиганд олдугда да верир (онун гатылығы бөјүк олдугда). Буна көрә дә гаты хлорид туршусу мәһлулунда вә хлоридләрдә AgCl көзә чарпан дәрәчәдә һәлл олур:

$$AgCl\downarrow + Cl^- \rightarrow [AgCl_2]^-$$

Дејиләнләрдән белә чыхыр ки, V груп катионларыны чөкдүрәркән хлорид туршусунун гатылығыны чох да јүксәлтмәк олмаз, чүнки Ag^+ там чөкә билмәз.

2) Hg_2Cl_2 ағ рәнкли чөкүнтүдүр, о HCl-нун артығында һәлл олараг комплекс әмәлә кәтирир; Hg_2Cl_2, AgCl-дән фәргли олараг, NH_4OH тә"-сириндән һәлл олмур. Бу заман әввәлчә чивә (I) комплекс бирләшмәси әмәлә кәлир:

$$Hg_2Cl_2\downarrow+2NH_4OH \rightarrow [NH_2Hg_2]Cl\downarrow +NH^+_4+2H_2O+Cl^-$$

вә ја $Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [NH_2Hg_2]Cl\downarrow + NH^+_4 +Cl^-$

Тәркиб е"тибарилә $[NH_2Hg_2]Cl$ бирләшмәси NH_4Cl-ә ујғундур, белә ки, ики атом һидрокен ики атом Hg^+ илә әвәз олунмушдур. О давамлы олмадығындан, сүр"әтлә парчаланыр:

$$[NH_2Hg_2]Cl\downarrow \rightarrow NH_2HgCl\downarrow +Hg\downarrow$$

Тәнликдән көрүндүјү кими, бурада да диспропорсијалашма реаксијасы кедир:

$$[Hg_2]^{2+} \rightarrow Hg^{2+} +Hg\downarrow$$

Һәр ики амидобирләшмәләр $[NH_2Hg_2]Cl$ вә NH_2HgCl ағ рәнклидир. Чөкүнтүнүн гаралмасы чивә металынын әмәлә кәлмәсинин сәбәбидир. $[Hg_2]^{2+}$ ионунун бу мүһүм реаксијасындан, адәтән Hg тә"јин етмәк үчүн истифадә едирләр.

3) $PbCl_2$ чөкүнтүсү ағ рәнклидир, HCl артығында вә гәләви металын хлоридиндә һәлл олур. О һәмчинин исти суда јахшы һәлл олур. Бундан $PbCl_2$ -у AgCl вә Hg_2Cl_2-дән ајырмагда истифадә олунур.

$PbCl_2$-ин һәлл олмасы һәмчинин сојуг суда да кифајәт гәдәрдир. (~10 г/л 20^0 С-дә). Бунун нәтичәсиндә Pb^{2+} хлорид туршусу илә там ајрылмыр; мәһлулда галмыш һиссә нәтичәдә IV груп катионлары илә бир јердә PbS шәкилдә чөкүр.

§80. Ag^+- ионларынын реаксиіалары

Сулу мәһлулларда Ag^+- ионлары рәнксиздир.

1. Јејичи гәләвиләр NaOH вә KOH Ag^+ илә гонур рәнкли Ag_2O чөкүнтүсүнү верир, бу да әмәлә кәлмиш гејри-давамлы күмүш һидроксидин парчаланммасы нәтичәсиндә әмәлә кәлир:

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow 2AgOH\downarrow$$

$$2AgOH\downarrow \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2H_2O$$

Чөкүнтүнүн NH_4OH-дә һәлл олмасы күмүшүн аммонјак комплексинин әмәлә кәлмәси илә дә нәтичәләнир.

$$Ag_2O\downarrow + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + 3H_2O$$

Ag_2O- нин NH_4OH-дә һәлл олмасыны аммониум дузлары иштиракы илә апармаг лазымдыр, башга һалда, кичик титрәјиш нәтичәсиндә партлајан, күмүш азид Ag_3N әмәлә кәлә биләр. Күмүш дузлары мәһлулуна NH_4OH илә тә"сир кетдикдә һәмчинин Ag_2O чөкүнтүсү алына биләр, бу да ани олараг реакентин артығында һәлл олур.

2.Калиум хромат K_2CrO_4 Ag^+ иону илә кәрпичи-гырмызы рәнкли Ag_2CrO_4 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$2Ag^+ + CrO^{2-}_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

Чөкүнтү HNO_3 вә NH_4OH асан, лакин CH_3COOH-да чох чәтин һәлл олур. Реаксијаны $pH \approx 7$-дә апармаг лазымдыр. Гәләви мүһитдә күмүш оксиди (Ag_2O) чөкүнтүсү шәклиндә чөкүр. Аммоонјаклы вә гүввәтли турш мүһит дә чөкүнтү һәлл олмур.

3. Na_2HPO_4 Натриум һидрофосфат Ag^+ илә сары рәнкли, Ag_3PO_4 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир ки, бу да HNO_3 вә NH_4OH- да һәлл олур.

4.Бромидләр вә јодидләрин мәһлуллары Br^- вә I^- ионлары Ag^+ илә зәиф сары $AgBr$ вә сары рәнкли AgI чөкүнтүләрини верирләр:

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow \quad (hh = 5{,}3 \cdot 10^{-13})$$

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow \quad (hh = 8{,}3 \cdot 10^{-17})$$

Күмүш хлориддән фәргли олараг (hh=1,78.10^{-10}), күмүш јодид NH_4 OH дә һәлл олмур, күмүш бромид исә аз һәлл олур. Онларын NH_4OH-ә мүнасибәти һәлл олма һасилләринин мүхтәлиф олмасы илә әлагәдардыр.

5. Ag-ун күмүш металына кими редуксијасы. Ag^+ иону нисбәтән јүксәк стандарт потенсилана (E =0,80v) маликдир вә буна көрә дә мүхтәлиф редуксија едичиләр васитәси илә күмүш металына кими редуксија олуна биләр.

1) Формалдеһид HCOH илә редуксија. Хром гарышығы илә јағдан тәмизләнмиш вә сонра јујулмуш сынаг шүшәсинә бир нечә дамчы күмүш дузу мәһлулу төкүб 10 дамчы су илә дурулашдырырлар. Гарышыға 8-10 дамчы 2 н NH_4OH вә бир нечә дамчы дурулашдырылмыш формалдеһид (формалин) мәһлулу әлавә едирләр. Сынаг шүшәсини гајнар суја салдыгда, онун диварында парылдајан күмүш металынын ајнасы әмәлә кәлир:

$$2Ag^+ + 3NH_4OH + HCOH \rightarrow 2Ag\downarrow + HCOO^- + 3NH^+_4 + 2H_2O$$

2) Mn^{2+} ионлары илә редуксија. Бу реаксијаны биз Mn^{2+} -иону үчүн дамчы реаксијасы кими тәтбиг етмишдик (§62, б.7 бах):

$$2AgCl\downarrow + Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Ag\downarrow + 2Cl^- + MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

Реаксија һәмчинин дамчы методу илә Ag^+ тә"јини үчүн истифадә едилә биләр. Белә һалда анализ олунан мәһлула, бир дамчы $Mn(NO_3)_2$ мәһлулу әлавә етмәклә апарырлар. Ag^+ олмасынын нишанәси гәләви тә"сириндән ани олараг ләкәнин гаралмасыдыр. Дурулашма сәрһәдди I:25000-дир.

§81. Pb^{2+} -ионларынын реаксијалары

Pb^{2+}-иону сулу мәһлулларда рәнксиздир.

I. Гәләвиләр NaOH, KOH вә NH_4OH Pb^{2+} илә ағ гурғушун һидроксид чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$$

Чөкүнтү амфотер хассәјә маликдир, јә"ни туршуларда вә гәләвиләрдә һәлл олур. Ахырынчы һалда плүмбитләр Na_2PbO_2 вә K_2PbO_2 әмәлә кәлир.

$$Pb(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$H_2PbO_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow PbO^{2-}{}_2 + 2H_2O$$

Аммонјакда $Pb(OH)_2$ чөкүнтүсү һәлл олмур.

2. Сулфат туршусу вә һәлл олан сулфатлар (SO^{2-}_4 -иону) Pb^{2+} ионуну ағ $PbSO_4$ чөкүнтүсү шәклиндә чөкдүрүр:

$$Pb^{2+} + SO^{2-}_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow$$

Чөкүнтү јејичи гәләвиләрин мәһлуллары илә гыздырылдыгда, плүмбит әмәлә кәлдијиндән һәлл олур:

$$PbSO_4\downarrow + 4OH^- \rightarrow PbO^{2-}_2 + SO^{2-}_4 + 2H_2O$$

$PbSO_4$ һәмчинин гаты (30%-ли) CH_3COONH_4 вә ја $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ илә гыздырдыгда һәлл олур:

$$2PbSO_4\downarrow + 2CH_3COO^- \rightarrow [Pb(CH_3COO)_2 . PbSO_4] + SO^{2-}_4$$

$$PbSO_4\downarrow + C_4H_4O_6^{2-} \rightarrow PbC_4H_4O_6^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+$$

HCl вә HNO_3 туршулуары $PbSO_4$ -ын һәлл олмасыны артырыр. Бу гурғушун сулфат тәрәфиндән мәһлула верилән SO^{2-}_4 -ионларынын H^+-ионлары илә бирләшәрәк HSO^-_4-анионуну әмәлә кәтирмәсинин сәбәбидир:

$$PbSO_4\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$HNO_3 \rightarrow NO^-_3 + H^+$$

$$\updownarrow$$

$$HSO^-_4$$

Pb^{2+} -ионунун $PbSO_4$ шәклиндә ајрылмасы јалныз көстәрилән туршулары ајырдыгдан сонра мүмкүндүр. $PbSO_4$-ин һәлл олма һасилинин гијмәти (hh=1,6.10^{-8}), бариум сулфатын $BaSO_4$ һәлл олма һасилинин гијмәтиндән (hh=1,1.10^{-10}) кичик олдуғундан, $BaSO_4$-ын һәлл олмасына туршулар көзә чарпан дәрәчәдә тә"сирини көстәрмир.

3. Калиум хромат K_2CrO_4 вә калиум бихромат $K_2Cr_2O_7$ сары рәнкли зәиф һәлл олан гурғушун хромат чөкүнтүсүнү (hh=1,8.10^{-14}) әмәлә кәтирир:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$$

$$2Pb^{2+} + Cr_2O^{2-}_7 + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4\downarrow + H^+$$

Чөкүнтү јејичи гәләвиләрдә асанлыгла һәлл олур:

$$PbCrO_4 + 4OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

$PbCrO_4$ чөкүнтүсү дурулашмыш нитрат туршусунда аз һәлл олур. Аммонјакда, аммониум асетат вә тартратларда практики олараг һәлл олмур. Бу Pb^{2+}-нун ән мүһүм реаксијаларындан биридир.

4. Калиум јодид KI Pb^{2+} илә сары PbI_2 чөкүнтүсүнү верир:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\uparrow$$

Чөкүнтүнүн алыб, сынаг шүшәсинә бир нечә дамчы су вә 2 н CH_3COOH мәһлулу әлавә едиб, гыздырырлар. Бу заман чөкүнтү һәлл олур, лакин сынаг шүшәсини сојуг суја салдыгда PbI_2 јенидән парылдыјан гызылы кристаллар шәкилиндә чөкүр. Pb^{2+} үчүн сәчијјәви олан бу реаксија ејни заманда аналитик реаксијаларын ән мараглысыдыр.

5. Натриум һидрофосфат Na_2HPO_4 Pb^{2+} илә ағ рәнкли $Pb_3(PO_4)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$3Pb^{2+} + 4HPO_4^{2-} \rightarrow Pb_3(PO_4)_2\downarrow + 2H_2PO^-_4$$

Гурғушун фосфат $Pb_3(PO_4)_2$ дурулашмыш нитрат вә сиркә туршуларында нисбәтән аз һәлл олур, бундан да бә"зән PO^{3-}_4 ионларыны III, II вә I груп катионларындан ајырмаг үчүн истифадә едилир (гәләвиләрдә һәлл олур).

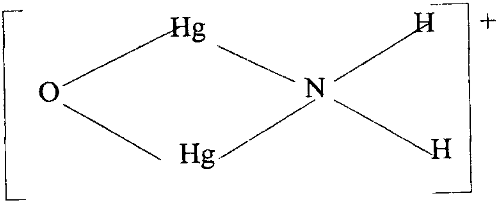
§82. $[Hg_2]^{2+}$-ионларынын реаксијалары

1. Јејичи гәләвиләрин NaOH вә KOH $[Hg_2]^{2+}$ илә гаршылыглы тә"сири нәтичәсиндә гара чөкүнтү чивә (I) оксид алыныр:

$$[Hg_2]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg_2O\downarrow + H_2O$$

2. Аммонјак NH_4OH чивә (I) дузлары илә чивәнин һансы бирләшмәсинин көтүрүлмәсиндән асылы оларг мүхтәлиф гаршылыглы тә"сирдә олурлар. Hg_2Cl_2 илә реаксија (§79) јухарыда көстәрилдији кими, чивә (I) хлорид амидин әмәлә кәлмәси илә кедир, бу да сонрадан чивә (II) амид бирләшмәсинә вә чивә металына парчаланыр.

$Hg_2(NO_3)_2$ илә реаксија, чивә металы вә Миллонун әсаси дузунун алынмасы илә кедир ки, буна да белә гурулуш јазмаг олар:



Бу реаксија NH^+_4 тә"јин етмәк үчүн истифадә едилир (§25).

3. Калиум јодид KI Hg_2^{2+} мәһлулу илә јашыл Hg_2I_2 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$[Hg_2]^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2\downarrow$$

4. Калиум хромат K_2CrO_4 чивә (I) илә гырмызы Hg_2CrO_4 чөкүнтүсүнү верир ки, бу да гәләвиләрдә вә дурулашмыш нитрат туршусунда һәлл олмур:

$$[Hg_2]^{2+} + CrO^{2-}_4 \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow$$

5. $[Hg_2]^{2+}$ ионунун чивә металына кими редуксијасы. 1) чивә (I) дузу мәһлулуна 2-3 дамчы $SnCl_2$ мәһлулу әлавә етдикдә аг Hg_2Cl_2 чөкүнтүсү әмәлә килир ки, бу да $[Hg_2]^{2+}$-нун чивә металәна кими редуксијасы нәтичәсиндә гаралыр:

$$[Hg_2]^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_4Cl_2\downarrow$$

$$Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{IV} + 2Cl^-$$

2) Әкәр бир дамчы $Hg_2(NO_3)_2$ мәһлулуну парылдајан мис лөвһәси үзәринә јерләшдириб бир гәдәр көзләсәк, онда лөвһәдә чивә металынын боз ләкәси алынар:

$$[Hg_2]^{2+} + Cu\downarrow \rightarrow Cu^{2+} + 2Hg\downarrow$$

Әкәр мәһлулу су илә јујуб вә ләкәни парча вә ја сүзкәч кағызы илә сүртсәк, о парылдајачагдыр. Мүһүм реакентләрин V груп катионларына тә"сири чәд.20-дә верилмишдир.

Чәдвәл 22

V груп катионларынын реаксиіалары

Реакентләр	Катионлар		
	Ag^+	Pb^{2+}	$[Hg_2]^{2+}$
1	2	3	4
0,3 н HCl мүһитиндә H_2S вә ја сулфидләр	Ag_2S qara çöküntüsü	PbS гара чөкүнтүсү	HgS +Hg qara çöküntüsü
HCl вә ја хлоридләр (аз артығында)	AgCl ағ чөкүнтүсү	$PbCl_2$ ағ чөкүнтүсү	Hg_2Cl_2 ағ чөкүнтүсү
KOH вә ја NaOH (артығы олмадан)	Ag_2O гонур чөкүнтүсү	$Pb(OH)_2$ ағ чөкүнтүсү	Hg_2O гара чөкүнтүсү
NH_4OH (артыгламасы илә)	$[Ag(NH_3)_2]^+$ ионларынын әмәлә кәлмәси	$Pb(OH)_2$ ағ чөкүнтүсү	$[NH_2HgO]NO_3$+Hg гара чөкүнтүсү
1	2	3	4
2 н H_2SO_4	чөкүнтү вермир	$PbSO_4$ ағ чөкүнтүсү	Hg_2SO_4 ағ чөкүнтүсү
$SnCl_2$+HCl	Ag гара чөкүнтүсү	$PbCl_2$ ағ чөкүнтүсү	$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$ ағ тәдричлә гаралан чөкүнтү
Na_2SnO_2 +NaOH	Ag_2O гонур чөкүнтүсү	$Pb(OH)_2$ - Pb ағ, тәдричлә гаралан чөкүнтүсү	Hg_2O гара чөкүнтүсү

§ 83. V-I катионлары гарышығынын анализи

Үмуми анализин систематик кедишиндә беш груп катионларын һамысынын гарышығында чох заман анализ олунан мәһлул бир сыра катионларын хлорид вә сулфатлар чөкүнтүсүнү сахлаіыр: AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4(CaSO_4)$; бу чөкүнтүдә һәмчинин стибиум вә бисмутун оксихлоридәлри SbOCl вә BiOCl ола биләр. Бу чөкүнтүнүн там анализини нәзәрдән кечирәк.

Һәр шеідән әввәл сулфатларын олмасына әкәр онлар варса, онларын там чөкмәсинә инанмаг лазымдыр. (§64). Бунун үчүн чөкүнтүнүн аз һисссәсини сентрифуга едиб, ики һиссәіә бөлүрләр. Бунлардан

бириндә сулфат-ионуну, HCl илә туршулашдырылмыш мәһлула бир нечә дамчы $BaCl_2$ әлавә етмәклә чөкдүрүрләр. Чөкүнтүнүн алынмасы SO_4^{2-} ионунун мәһлулунда олдуғуну көстәрир, демәли Ba^{2+}, Sr^{2+} вә Pb^{2+} (әкәр онлар оларса) практики олараг там чөкмүшләр.

Әкәр SO_4^{2-} үчүн көтүрүлмүш нүмунә мәнфи нәтичә вермишсә, онда сентрифугатын башга һиссәсинә бир нечә дамчы Na_2SO_4 вә ја 2н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едирләр. Чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси көстәрир ки, мәһлулда зәиф туршуларда һәлл олмајан сулфатлар (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}) әмәлә кәтирән ионлар иштирак едир.

Бу катионлары мәһлулун һамысындан там чөкәнә кими 2 н H_2SO_4 мәһлулу әлавә етмәклә сулфат шәклиндә ајырмаг лазымдыр (сулфат туршусунун сонрадан әлавә едилмәси нәтичәсиндә чөкүнтү алынмамалыдыр). Там чөкмәни она көрә мәсләһәт көрүрләр ки, анализин кедишиндә Ba^{2+} вә Sr^{2+}-у асан "итирмәк" олар: онлар чөкүнтү вә мәһлул арасында пајланмыш олачаглар вә әкәр аммониум сулфидин тәркибиндә SO_4^{2-} (һаванын оксикени һесабына S^{2-}-на оксидәлшмәси нәтичәсиндә) вә ја аммониум һидроксид мәһлулунун тәркибиндә SO_4^{2-} (һавадан SO^{2-}_4 -нын удулмасы нәтичәсиндә)оларса, онда III груп катионлары илә бирликдә чәкәчәкләр. Чөкүнтүдә Ba^{2+}, Sr^{2+}, вә Pb^{2+} катионлары сулфатлар шәклиндә асан тә"јин олуна биләрләр.

HCl-ын артығы чох олдугда V групун хлоридләри комплекс ионлар әмәлә кәтирдијиндән һәлл олурлар. Она көрә дә HCl-ун артығындан чәкинмәк лазымдыр. Лакин, дикәр тәрәфдән HCl-ун гатылығы кифајәт гәдәр олмалыдыр ки, чөкүнтү пратики олараг SbOCl вә BiOCl гарышығыны сахламасын. Хлорид бирләшмәләринин ән јахшы чөкдүрүлмә шәраити pH 2 јарадылмасыдыр. Мәһлулун бу pH-ында күмүш, чивә (I) вә гурғушунун хлоридләри практики олараг там чөкүрләр, стибиум вә бисмутун (һәмчинин галај) оксихлоридләри исә чөкүнтүјә чох чүз"и мигдарда кечирләр.

Јухарыда көстәриләнләри нәзәрә алсаг, биз V-I груп катионлары гарышығынын систематик анализинин ашағыдакы кедишини тәклиф едирик ки, бу да тәләбә тәрәфиндән ишин кедишиндә бу вә ја башга елемент тапылмадыгда дәјишилә биләр.

I.Илкин мүшаһидәләр вә јохламалар. Һәмишә олдуғу кими, анализ илк мүшаһидә вә јохламалардан башланыр. Һәр шејдән әввәл мәһлулун рәнкинә бахырлар, бу бә"зән Cu^{2+} олдуғуну мүәјјән етмәјә имкар верир. Бу рәнки даһа интенсив етмәк үчүн, мәһлулун бир дамчысынын үзәринә 1-2 дамчы 25%-ли NH_4OH мәһлулу әлавә етмәклә Cu^{2+}-ну $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ шәклиндә бирләшдирирләр. Лакин, нәзәрә алмаг лазымдыр ки, зәиф мави рәнкин алынмасы никелин аммонјак комплексинин $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә дә ола биләр.

Сонра мәһлулдан ajрыча нүмунә көтүрмәклә Fe^{3+} вә Fe^{2+}-ионлары үчүн реаксиjа (белә ки, H_2S илә тә"сир етдикдән сонра дәмирин һамысы мәһлулда Fe^{2+} шәклиндә олур вә оксидләшмә дәрәчәсини тә"jин етмәк мүмкүн олмур) етмәк лазымдыр. IV груп катионларыны һидрокен сулфид илә чөкдүрмәздән әввәл туршулуғу тәнзим етмәк үчүн мәһлула NH^+_4 ионлары әлавә едилир.

Бундан әлавә, һәмишә олдуғу кими, мәһлулун pH-ны тә"jин етмәк лазымдыр. pH -ын ашағы гиjмәтә малик олмасы, мәһлулда сәрбәст туршунун вә jа хүсусән бисмут вә чивәнин, һәмчинин титан вә дәмирин гүввәтли һидролиз едән дузларындан асылы ола биләр. Әкәр мәһлулун бир һиссәсини итмәjән буланты әмәлә кәләнә кими еһтиjатла нејтраллашдырдыгдан сонра pH -ын гиjмәти дәjишилмирсә, белә күман етмәк олар ки, бу катионлардан һәр һансы бириси иштирак едир. Әкәр мәһлул гәләви реаксиjаjа маликдирсә, онда бу о демәкдир ки, IV вә V груп катионларындан PbO^{2-}_2 $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ вә бә"зи башга комплекс ионларын, мәсәлән сианид, тартрат, глисерат вә с. комплексләри ола биләр. Арсен, стибиум вә галаj бу заман мәһлулда уjғун окситуршуларын аионлары шәклиндә ола биләрләр. Бурада мәһлулун аjры нүмунәсиндә, һәлл олмаjан сулфатлар әмәлә кәтирән SO^{2-}_4 ионуна jохлама апарылыр. Сулфатлар анализ олунан мәһлулун һамысындан дамчы-дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу илә там чөкмә алынана кими чөкдүрүлә биләрләр.

2. V груп катонларынын чөкдүрүлмәси. Конус шәкилли сынаг шүшәсинә 2 дамчы гаты (12 н) HCl вә анализ олунан мәһлулдан гарышдырмагла ичәрисиндәки булантылы чөкүнтү илә бирликдә (әкәр варса) 25 дамчы әлавә кедирләр. Чөкүнтүнү сентифуга едиб бир нечә дамчы 2 н HCl олан ($PbCl_2$-ин һәлл олмасыны ашағы салмаг үчүн) соjуг су илә jуjурлар. Чөкүнтү AgCl, Hg_2Cl, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ вә гисмән $CaSO_4$, бисмутун (һәмчинин Sb вә Sn) әсаси дузларындан ибарәт олачаг. Чөкүнтү б.3 вә бундан сонракы бәндләр үзрә тәдгиг едирләр.

IV, III, II, I груплардан ибарәт олан, сентрифугаты §80-да (б.9-а бах) гејд олунан анализин кедишинә әсасән IV групу һидрокен сулфид илә чөкдүрмәк үчүн һазырлаjырлар.

3. Pb^{2+} тә'jини вә $PbCl_2$-ин чыхарылмасы. Чөкүнтүнү 10 дамчы дистиллә олунмуш су илә ишләjәрәк гыздырырлар; $PbCl_2$-ин бир һиссәси һәлл олур. Гаjнар мәһлулу чөкүнтүдән тез аjырырлар вә Pb^{2+} олмасыны K_2CrO_4 вә jа KI реаксиjалары васитәси илә jохлаjырлар. Гәләвиләрдә һәлл олан сары $PbCrO_4$ вә jа гызылы рәнкли (мәһлулу гыздырыб вә сонра соjутдугда) PbJ_2 чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси Pb^{2+}-ионунун олдуғуну көстәрир.

Әкәр Pb^{2+} оларса, ону чөкүнтүдән тамамилә чыхарырлар. Бунун үчүн чөкүнтү олан сынаг шүшәсинә артыгламасы илә (2-3 мл) дистиллә

олунмуш су әлавә едиб гајнајана кими гыздырырлар. Һәлл олмајан чөкүнтүнү ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ вә гисмән $CaSO_4$) вә әсаси дузлар (әкәр онлар 6.2 үзрә апарылан әмәлијјатда там јујулмајыбларса) тез сентрифуга едилмәклә 6.4 үзрә тәдгиг едирләр. $PbCl_2$-дән ибарәт сентрифугат тәдгиг едилмир.

Чөкүнтүнүн исти су илә јујулмасыны $PbCl_2$ там һәлл олана кими (јујулмуш маједә Pb^{2+} ионларынын олмадығыны көстәрән нүмунә) давам етдирмәк лазымдыр.

4. Ag^+ ајрылмасы вә тә'јини. Чөкүнтүнүн мигдарындан асылы олараг, она 4-8 дамчы гаты 25%-ли HNO_3 мәһлулу әлавә едирләр вә јахшы гарышдырырлар. Бу заман $AgCl$ комплекс ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ әмәлә кәлдијиндән һәлл олур, лакин $HgCl$ исә гара рәнкли $[NH_2Hg]Cl+Hg$ гарышығына чеврилир. Демәли, аммониум һидроксид тә"сириндән чөкүнтүнүн ани гаралмасы $[Hg_2]^{2+}$ одуғуну көстәрир. Бу нәтичә о вахт инандырычы олур ки, IV груп ионлары олмасын, чүнки чөкүнтүнүн гарлмасы галајын (II) әсаси дузу тә"сириндән $AgCl$ -ин күмүш металына кими редуксијасындан алына биләр. Әкәр IV груп ионларынын олмасы мүмкүндүрсә, $[Hg_2]^{2+}$ олмасы һагда гәт"и гәрары јалныз 6.8.1-дә јазылдығы кими јохлама апардыгдан сонра вермәк олар. Һәлл олмајан чөкүнтүнү сентрифуга едирләр вә 6.6-ја әсасән тәдгигат апарырлар. $[Ag(NH_3)_2]^+$ -дан ибарәт сентрифугат 6.5 үзрә тәдгиг едилир.

5. Ag^+ тә'јини. Сентрифугатын бир һиссәсинә бир дамчы фенолфталеин, дамчы-дамчы 5 н HNO_3 мәһлулу (гырмызы рәнки итәнә кими) вә 1-2 дамчы HNO_3-нун артығыны әлавә едирләр. Ағ $AgCl$ чөкүнтүсүнүн (буланты) әмәлә кәлмәси анализ оунан мәһлулда Ag^+ олдуғуну көстәрир.

Аммонјаклы мәһлулун башга һиссәсинә бир дамчы дурулашмыш KI мәһлулу илә тә"сир етмәк олар. Ачыг-сары рәнкли AgI чөкүнтүсү Ag^+ - нун олдуғуну көстәрир. Әкәр NHOH тә"сириндән (6.4-ә бах) чөкүнтү гаралырса, лакин аммонјаклы мәһлулда тапылмајыбса, онун олмамасы һагда гәрар е"тибарсыздыр. Белә ки, Ag^+ чивә металы илә ($HgCl$ вә NHOH арасында кедән реаксијадан әмәлә кәлмиш) гаршылыглы тә"сиридән вә ја галајын (II) әсаси дузу тә"сириндән тамамилә метала кими редукција олуна биләр. Белә һалда, мәһлулда күмүшү тапмадыгда, ону чөкүнтүдә ахтармаг лазымдыр. (6.8.I-ә бах).

Әкәр Ag^+ мүәјјән едилмишсә, V груп чөкүнтүсүндән ону тамамилә чыхартмаг лазымдыр, бунун үчүн сетрифугатдан Ag^+ үчүн мәнфи реаксија верәнә кими чөкүнтүнү тәкрар олараг аммониум һидрросид илә (6.4-ә әсасән) ишләјирләр.

6. $PbSO_4$-ын ајрылмасы. Чөкүнтүдән $AgCl$-и ајырыб, бир дәфә су илә јујурлар, ондан сонра гыздырмагла 10-15 дамчы 30 %-ли CH_3COONH_4 мәһлулул илә ишләјирләр. Бу заман $PbSO_4$ вә $[NH_2Hg]Cl$

һәлл олурлар. Чөкүнтүнү сентрифуга едиб, сентрифугатын бир һиссәсиндә Pb^{2+} үчүн K_2CrO_4 вә ја H_2SO_4 илә јохлама реаксијалары апарырлар. Әкәр Pb^{2+} оларса, чөкүнтүнүн $CHCOONH_4$ илә ишләнмәсини $PbSO_4$ там гуртарана кими давам етдирирләр, сонра һәлл олмајан галығы бир дәфә су илә јујурлар вә б.7 үзрә тәдгиг едирләр.

7. Әсаси дузларын һәлл олмасы. Галығы б.6 үзрә аммониум асетат илә ишләндикдән сонра 1-3 дамчы гаты HCl вә ики гат һәчм су (2-4 дамчы) илә бир нечә дәгигә гыздырырлар. Бу заман чөкүнтүдә олан бисмутун әсаси дузлары (һәмчинин стибиум вә галајын) һәлл олурлар. Һәлл олмајан чөкүнтүнү сентрифуга едирләр. Сентрифугаты HCl тә"сириндән (б.2 үзрә) V груп катионлары ајрылдыгдан сонра алынмыш мәһлул илә бирләшдирирләр вә б.9-15 үзрә тәдгиг едирләр. Чөкүнтү б.8 үзрә анализ едилир.

8. Күмүш вә чивә үчүн јохлама реаксијалары. $BaSO_4$ вә $SrSO_4$-ин тә"јини. 1) Әкәр чөкүнтү NH_4OH (б.4-ә бах) тә"сириндән гаралырса, онун тәркибиндә (б.7 үзрә HCl илә ишләндикдән сонра), бариум вә стросиумун сулфатларындан башга, һәмчинин чивә металы вә күмүш (б.5-ә бах) ола биләр. Чивә вә күмүшү ајырмаг вә онлары тә"јин етмәк үчүн (әкәр б.5 үзрә мәһлулда күмүшү мүәјјән етмәк мүмкүн олмајыбса) бу чөкүнтүнү 1 дамчы 6 н HNO_3 , 3 дамчы гаты HCl гарышығы илә гыздырырлар. Бу заман чивә $HgCl_2$ шәклиндә мәһлула кечир. Чөкүнтүнү сентрифуга едиб, бир дамчы сентрифугата бир нечә дамчы $SnCl_2$ мәһлулу әлавә едирләр. Ағ, гаралмаг истәјән чөкүнтү (Hg_2Cl_2 $\rightarrow$Hg) чивәнин олдуғуну көстәрир. Туршулар тә"сириндән һәлл олмајан галығы (AgCl, $BaSO_4$, $SrSO_4$) јујурлар вә бир нечә дамчы гаты NH_4OH мәһлулу илә ишләјирләр. Чөкүнтүнү сентрифуга едиб, $[Ag(NH_3)_2]^+$ коплекс ионундан ибарәт олан сентрифугатда, б.5-дә көстәрилдији кими Ag^+-ну тапырлар. $BaSO_4$ вә $SrSO_4$-дан ибарәт чөкүнтү јухарыда јазылдығы кими (42 б.3-ә бах) тәдгиг едилир.

2) Әкәр NH_4OH тә"сириндән чөкүнтү гаралмырса, б.7 үзрә галыг ишләндикдән сонра, о јалныз $BaSO_4$ вә $SrSO_4$-дан ибарәтдир. Ону тез јухарыда көстәрилдији кими (42, б.3-ә бах) тәдгиг едирләр.

9.Мәһлулун туршулуғунун тәнзим едилмәси вә IV груп катионларынын һидрокен сулфид илә чөкдүрүлмәси. б.2 вә 7 үзрә алынмыш сентрифугатлар гарышығында As^V тә"јин едирләр. (§80, б.1-ә бах) Сонра Sn(IV) -ә Sn(II)-ни кими оксидләшдирирләр, мәһлулун лазым олан pH-ны (~0,5) јарадырлар вә IV групу һидрокен сулфид илә чөкдүрүрләр. Сулфидләри сентрифуга едилмәклә ајырдыгдан сонра б.15-ә әсасән анализ едирләр.

10. Арсен јарымгрупунун мис јарымгрупундан ајрылмасы вә арсен јарымгрупунун анализи §80, б.3,4-7-јә әсасән апарылыр.

11. Мис јарымгрупу катионлары сулфидләринин чөкүнтүсүнүн (CuS, Bi_2S_3, CdS вә PbS һәлл олмасыны §80, б.8-ә әсасән апарырлар.

12. Pb^{2+} чөкдүрүлмәси вә HNO_3-ун чыхарылмасы. Гурғушун гүввәтли турш мүһитдә $PbCl_2$ вә $PbSO_4$ шәклиндә там чөкмүр, она көрә дә ону мис јарымгрупунун башга катионларындан ајырмаг лазымдыр. Мәһлулу путаја (вә ја чини касаја) јерләшдириб, она 5-6 дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едиб, сулфат туршусунун сых ағ түстүсү алынан кими (соручу шкафда) бухарландырырлар. Бу заман мәһлулдан сәрбәст HNO_3 харич олур. Һансы ки, бунун иштиракы илә Pb^{2+}-нун $PbSO_4$ шәклиндә там чөкмәсини әлдә етмәк мүмкүн дејилдир. Нитрат туршусу һәмчинин Cu^{2+}-ионунун мис металы шәклиндә ајрылмасына вә Cd^{2+}-нун CdS шәклиндә тә"јин олунмасына мане олур. Ејни заманда нитратларын һамысы сулфатлара чеврилир ки, бу да H_2SO_4-нун HNO_3-на нисбәтән аз учучу олмасы илә әлагәдардыр.

Гаты H_2SO_4-нда $PbSO_4$ чөкүнтүсү һәлл олур, буна көрә дә мәһлулу дистиллә олунмуш су илә $PbSO_4$-ын там чөкмәси үчүн дурулашдырмаг лазымдыр. Сојдугдан сонра путадакы галыға еһтијатла 10-12 дамчы дистиллә олунмуш су әлавә едирләр вә конус шәкилли сынаг шүшәсинә кечирдирләр. Гурғушун сулфат чөкүнтүсүнү сентрифуга етдикдән сонра, онунла бирликдә олан бисмутун әсаси дузунун гарышығы јохланылыр. Бунун үчүн чөкүнтү гыздырмагла 30%-ли CH_3COONH_4 мәһлулу илә ишләнилир. Алынмыш мәһлулда K_2CrO_4 вә ја H_2SO_4 илә Pb^{2+} үчүн јохлама реаксијасы апарылыр. Әкәр CH_3COONH_4 тә"сириндән һәлл олмајан чөкүнтү галырса, ону бир нечә дамчы HCl илә гыздырырлар. Алынмыш мәһлул (сынаг шүшәсинин јухарысына кими) су илә дурулашдырылыр. Ағ булантынын әмәлә кәлмәси Bi^{3+} олдуғуну көстәрир.

13. Cu^{2+}, Bi^{3+} вә Cd^{2+} тә'јини. б.13-ә әсасән $PbSO_4$ ајрылдыгдан сонракы мәһлулул §80, б.9-11 әсасән тәдгиг едирләр.

14. Мәһлулун III-I груп катионларынын тә'јини үчүн һазырланмасы. Һидрокен сулфид тә"сириндән IV груп катионлары ајрылдыгдан сонракы сентрифугаты (б.9-а әсасән) путаја кечирирләр вә H_2S учмаг үчүн һәчми 20 дамчыја јахын галана кими бухарлашдырырлар. Сентрифуга етмәклә күкүрдү ајырыб, туллајырлар. Сентрифугат III, II вә I груп катионлары үчүн §64-дә көстәрлдији кими тәдгиг едилир.

V-I груп катионлары гарышығынын анализ кедишинин схемләри чәд. 21-дә верилир. Әкәр анализ олунан мәһлулда PO_4^{3+} оларса, буну хүсуси нүмунә көтүрмәклә мүјјән едирләр. III груп катионларыны чөкдүрмәкдән әввәл ону чыхартмаг лазымдыр. PO_4^{3-} ионунун тә"јининин вә чыхарылмасынын бә"зи методлары, еләчә дә III-I груп катионлары гарышыгларынын PO_4^{3-} ионуну чыхартмадан анализ методу §87-дә нәзәрдән кечирилир.

Чәдвәл 23

V групун хлорид чөкүнтүләринин сулфатлар ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, гисмән $CaSO_4$) вә оксихлоридләр BiOCl, SbOCl иштиракилә анализ кедишинин схеми

1. Мәһлулда иштирак едән SO_4^{2-} вә сулфат шәклиндә чөкән катионлар үчүн нүмунәнин көтүрүлмәси. Белә катионлар олдугда онларын 2 н H_2SO_4 мәһлулу илә чөкдүрүлмәси.	
2. HCl тә'сири илә (сојугда) V групун ајрылмасы	
Чөкүнтүнүн исти су илә ишләнмәси	
Чөкүнтү: AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, BiOCl, SbOCl II груп катионларынын сулфатлары. 4. Чөкүнтүнүн NH_4OH илә ишләнмәси	
Чөкүнтү: [NH_2Hg]Cl+Ng гара рәнкли), $PbSO_4$, BiOCl, Ag, II груп катионларынын сулфатлары. 5. Чөкүнтүнүн CH_3COONH_4 илә ишләнмәси 6.	Мәһлул:
Чөкүнтү: BiOCl, Hg, Ag вә II груп катионларынын сулфатлары. 6. BiOCl-ин гыздырмагла HCl -да һәлл едилмәси.	Мәһлул:
Чөкүнтү: Hg, Ag II групун сулфатлары 7. Чөкүнтүдә күмүш вә чивәнин олмасынын јохланылмасы вә II груп катионларын сулфатларынын јохланылмасы (§83, б.8, 2-ә бах)	Мәһлул Bi^{3+} вә Sb(IV) (HCl) 2 б. үзрә HCl тәсириндән алынмыш мәһлул илә бирләшдирилир.

§ 84. Вәсфи анализин кедишиндә тиоасетамиддән истифадә олунмасы

Һидрокен сулфид чох зәһәрлидир, буна көрә дә вәсфи анализин систематик кедишиндә һидрокен сулфиди, тәркибиндә күкүрд олан һидролиз етдикдә һидрокен сулфид әмәлә кәтирән тиоасетамиддән

истифадә едирләр. Тиоасетамид CH_3CSNH_2 тиосиркә туршусунун амидидир. Сулу мәһлулда асетамид парчаланараг аралыг мәһсул олан тиосиркә туршусуну CH_3COSH вә асетиамиди CH_3CONH_2 верир. Температурун артмасы илә парчаланманын сүр"әти артыр вә сон дурумда реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$CH_3CSNH_2 + H_2O \overset{t}{\rightleftarrows} CH_3COOH + NH_3 + H_2S$$

Тиоасетамидин парчаланма сүр"әти һәмчинин H^+ вә OH^- иштиракы илә артыр. Реаксијанын тәнлијини чәм шәкилиндә ашағыдакы кми көстәрмәк олар: Турш мүһитдә:

$$CH_3CSNH_2 + 2H_2O + H^+ \overset{t}{\rightleftarrows} CH_3COOH + NH^+_4 + H_2S$$

Гәләви мүһитдә:

$$CH_3CSNH_2 + 3OH^- \overset{t}{\rightleftarrows} CH_3COO^- + NH_3 + H_2O + S^{2-}$$

Верилмиш тәнликләрдән көрүнүр ки, турш мүһитдә S^{2-} гатылығы, гәләви мүһитә нисбәтән олдугча ашағыдыр, белә ки, һидрокен сулфид туршусунун диссосиасијасы мәһлулда олан сәрбәст H^+ һесабына јатырылыр. Лакин H_2S-ин диссосиасијасы нәтичәсиндә алынмыш ионларын гатылығы, әкәр чөкдүрмә 80-90° С-дә мәһлулу гыздырмагла апарыларса вә $[H^+]$=0,3 н оларса, IV аналитик груп катионларынын һамысынын сулфидләринин һәлл олма һасилинин гијмәтләрини кечмәк үчүн кифајәт едәр.

Беләликлә, IV груп катиоларынын сулфидләринин тиоасетамид илә чөкмә шәраити демәк олар ки, һидрокен сулфид илә чөкдүрмә шәраитиндән һеч чүр фәргләнмир, јә"ни чөкдүрмәни турш мүһитдә pH 0,5 (хлорид туршусуна көрә 0,3 н мәһлул) вә 80-90°С гыздырмагла апарырлар. IV аналитик групун сулфидләри ајрылдыгдан сонра, мәһлулу аммониум һидросид илә pH 9 кими нејтраллашдырырлар, белә ки, III аналитик груп катионларынын сулфид вә һидроксид бирләшмәләри чөкүрләр (һәмчинин 80-90°С кими гыздырмагла). IV вә III аналитик групун сулфидләринин ишләнмәси, ејни олараг һидрокен сулфид анализ методунда олдуғу кимидир. Һидрокен сулфид стибиум, кадмиум, синкин тә"јини үчүн лазым олдугда, һәмчинин тиоасетамиддән истифадә етмәк олар.

1. IV Груп катионлары сулфидләринин чөкдүрүлмәси. V групун хлоридләрини вә II групун сулфатларыны ајырдыгдан сонра алынмыш

мәһлулда Sn(II) ирәличәдән Sn(IV) кими оксидләшдирирләр. Арсен (V) тә"јин етмәк үчүн ирәличәдән нүмунә көтүрәрәк 6 н HCl мәһлулунда тиоасетамид илә тәчрүбә апарырлар. Әкәр арсен (V) сулфидин сары рәнкли чөкүнтүсү алынырса, IV груп катионларынын сулфидләринин һамысыны чөкдүрәркән бир дамчы јодлу сујун әлавә едилмәси әһәмијјәтлидир, бу As^{V}-ни As^{III} -нә кими редуксија реаксијасыны сүр"әтләндирир. Лакин мәһлулу су һамамында кифајәт гәдәр гыздырдыгда јод әлавә едилмәдән, чөкмә там олачагдыр.

I-IV аналитик груп катионларынын һамысындан ибарәт, анализ олунан мәһлулдан 2 мл стәкана јерләшдирирләр вә аммониум һидроксид илә pH=7 кими нејтраллашдырырлар, сонра бәрабәр һәчмдә 0,6 н HCl мәһлулу әлавә едирләр. Бу заман pH=0,5 јаранып. Алынмыш мәһлулда, чөкүнтүнүн (стибиум вә бисмутун оксихлорид бирләшмәләри) әмәлә кәлмәсинә бахмајараг, тиоасетамид (соручу шкафда) там чөкәнә кими әлавә едирләр (~2 мл I М мәһлул). Мәһлулу чөкүнтү илә бирликдә ики сынаг шүшәсинә јерләшдириб су һамамында 3-5 дәгигә гыздырырлар вә сентрифуга едирләр. Мәһлулун бир һиссәсини јары дурулашдырараг гыздырмагла бир нечә дамчы тиоасетамид мәһлулу әлавә едирләр. Кадмиум сулфидин сары чөкүнтүсү чөкдүкдә сентрифугатын һамысыны су илә дурулашдырыб там чөкмә апарараг јујурлар вә сулфидләри ади үсулла ишләјирләр. (§ 83). Арсен, стибиум вә галај сулфидләрини 30%-ли натриум һидроксид вә тиосетамид гарышығында һәлл едирләр. Белә шәраитдә чивә (II) тиодуз әмәлә кәтирир вә арсен, стибиум вә галајын тиодузлары илә бирликдә мәһлула кечир, ону ади үсулла тә"јин едирләр (чөкдүрән аммониум хлоридин бәрк дузу илә апарырлар).

2. III груп катионларынын сулфид вә һидроксидләринин чөкдүрүлмәси. IV груп катионлары ајрылдыгдан сонра III, II вә I груп катионлары вә тиоасетамидин артығындан ибарәт олан мәһлулул, pH=9 олана кими аммониум һидроксид илә нејтраллашдырырлар вә су һамамында 80-90°C-дә 3-5 дәгигә мүддәтиндә гыздырырлар. Там чөкмәни јохлајырлар. Әкәр чөкмә там дејилсә, бир нечә дамчы тиосетамид әлавә едирләр вә јенидән гыздырырлар. III груп катионларынын сулфид вә һидроксид чөкүнтләрини ајырырлар, сонра јујурлар вә ади үсулла ишләјирләр. (§ 64).

§ 85. Фосфат ионларынын тә'јини вә ајрылмасы

PO_4^{3-} ионларынын мәһлулда олмасы III груп катионларынын II вә I груп катионларындан ајрылмасына мане олур, белә ки, II групун вә магнезиумун фосфатлары суда һәлл олмурлар, лакин туршуларда һәлл олурлар. III груп катионларыны аммониум сулфид илә чөкдүрдүкдә

анализ олунан турш мәһлул гәләви вә ја нејтрал олурса, онлар да чөкүнтүјә кечирләр.

Ајдындыр ки, PO_4^{3-} иштиракы илә $(NH)_2S$ тә"сириндән III груп катионларынын II груп катионларындан ајырмаг олмаз, PO_4^{3-} ионунун мигдарындан асылы олараг, II груп Mg^{2+} илә бирликдә тамамилә вә ја гисмән чөкүнтүјә кечә биләр. Бу китабда нәзәрдән кечирилән методдан истифадә едәрәк, ајрылманы әлдә етмәк үчүн, әввәлчә PO_4^{3-} ионуну чыхартмаг лазымдыр. бунун үчүн мүхтәлиф үсуллар мә"лумдур: PO^{3-}_4 ионунун чөкмәсини $SnCl_4$ вә ја $Zr(NO_3)_4$ илә HCl туршусу мүһитиндә, бисмут иону илә HNO_3, Fe^{3+} иону илә асетат буфери иштиракында апармаг олар.

Һәр шејдән әввәл ахырынчы метод үзәриндә дајанаг. Бу методун әсасыны мәһлулун pH=5 етмәк габилијјәтинә малик олан CH_3COOH+ $+CHCOONH_4$ асетат буфер гарышығынын иштиракы илә PO_4^{3-} -иону тамамилә $FePO_4$ шәклиндә чөкмәси тәшкил един. pH-ын бу гијмәтиндә Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+} вә Mg^{2+}, еләчә дә Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, N^{2+} вә Fe^{2+} (фактики олараг ики јүклү катионларын һамысы) ионлары мәһлулда галырлар. Әксинә, алүминиум, хром вә титан фосфатлары $FePO_4$ илә бирликдә чөкүрләр.

Дәмир (III) бир сыра сәбәбләрдән PO_4^{3-} -ионунун чөкдүрүчүсү мәгсәди илә истифадә олунур: а) Fe^2 вә Fe^{3-} катионлары илк мәһлулда асан тә"јин олунурлар; б) III груп катионларынын фосфатлары ичәрисиндә дәмир фосфат ән аз һәлл оландыр (hh=1,3.10^{-22}); в) фосфат-ионунун там чөкмәси үчүн Fe^3 артығы лазымдыр; бу артығы дәмирин асетат комплексинин әмәлә кәлмәсинин гырмызы рәнки илә асан билмәк олар; алүминиум асетат иону илә рәнксиз әсаси асетат, хром исә-һәлл олан комплекс бирләшмә әмәлә кәтирир.

Fe^3 ионунун артығыны чыхартмаг вә PO_4^{3-} -там ајырмаг үчүн, мәһлулу гајнадырлар. Бу заман Fe^{3+}-иону әсаси асетат шәклиндә чөкүр. Бунунла бир јердә алүминиум вә хромун әсаси асетатлары (дәмир ишттиракы илә хромун һәлл олан асетат комплекси парчаланыр, хромун исә әсаси асетат чөкүнтүсү чөкүр), һәмчинин мәһлулун јухарыда көстәрилән pH-да титан дузларынын һидролизи нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш титанат туршусу да чөкәчәкләр.

Алынмыш чөкүнтүдә Al^{3+}, Cr^{3+} вә Ti^{4+} (әкәр о ирәличәдән мүәјјән олунмамышса), мәһлулда исә -III, II вә I груп катионлары тәдгиг едилир.

Әкәр анализ олунан мәһлулда V гурп катионларынын һамысы бирликдә PO_4^{3-} - дән ибарәт оларса, онда V вә IV груп катионларынын ајрылмасы вә анализи ади үсулла апарылыр. Бунлар ајрылдыгдан сонра III, II вә I груп катионларындан ибарәт мәһлул, ашағыда көстәрилдији кими тәдгиг едилир.

$FePO_4$ шәклиндә PO_4^{3-} -нун ајрылмасы

I. Илкин јохламалар. 1) Әкәр III, II вә I груп катионларынын гарышығындан ибарәт анализ олунан мәһлул, V вә IV груп катионлары ајрылдыгдан сонра алынмышса, онда NH^+_4 Fe^{2+} вә Fe^{3+} тә"јин етмәк лазым дејилдир, чүнки бунлар ирәлидә тә"јин едилмишдир. Әкәр анализ олунан мәһлулда V вә IV катионлары олмајыбса, бу јохламаны апармаг лазымдыр. Бунлардан башга һәмчинин Ba^{2+} вә Sr^{2+} ионларынын сулфатлар шәклиндә ирәличәдән ајрылмасы мәсләһәтдир.

2) Ашағыда гејд олунмуш фосфат-ионунун ајрылма методларынын һамысында, титан ирәличәдән көтүрүлмүш нүмунәдә һидрокен сулфид ајрылдыгдан сонра (әкәр IV груп катионлары сулфид бирләшмәләри шәклиндә ајрылмышса) тә"јин едилир. Титан фосфат туршуларда зәиф һәлл олмаг габилијјәтинә малик олдуғундан, практики олараг тамамилә чөкүнтүјә кечәр (гисмән $TiO.XH_2O$ шәклиндә) вә асанлыгла итә биләр.

Титаны тә"јин етмәк үчүн һидрокен сулфид васитәси илә IV груп катионлары ајрылдыгдан сонракы мәһлулу 20-30 дамчы галана кими H_2S-и чыхартмаг үчүн бухарлашдырырлар вә чөкмүш олан күкүрдү сентрифуга едиб, Ti(IV) үчүн H_2O_2 вә ја хромотроп туршусу илә реаксија апарырлар. Титаны Fe^{2+} оксидләшмәсиндән әввәл тә"јин етмәк лазымдыр, белә ки, Fe(III) аз рәнки илә титанын тә"јининә мане ола биләр.

Әкәр IV груп һидрокен сулфид илә ајрылмајыбса вә мәһлулда Fe^{2+} иону- мүәјјән едилмишсә, хлорид туршулу мәһлулу бир нечә дамчы гаты HNO_3 илә гыздырмагла оксидләшдириб ајрыча нүмунәдә PO_4^{3-} -ионуну молибден мајеси илә тә"јин етмәк лазымдыр.

Бунун үчүн ики дамчы анализ олунан мәһлула бир дамчы гаты нитрат туршусу әлавә едирләр вә гурујана кими фосфат-ионунун тә"јининә манечилик төрәдән HCl-ну чыхартмаг үчүн бухарландырырлар. Гуру галығы ики дамчы су вә бир дамчы гаты HNO_3 илә ишләјирләр. Әкәр лазым кәләрсә, чөкүнтүнү там һәлл олана кими гыздырыб, алынмыш мәһлула NH_4NO_3 кристаллары вә 6 дамчы аммониум молибдат мәһлулу әлавә едиб јенидән гыздырманы давам едирләр.. Сары $[NH_4]_3[PMo_{12}O_{40}]$. х H_2O чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси, анализ олунан мәһлулда фосфат-ионларынын олдуғуну кәстәрир. Әкәр PO_4^{3-} мүәјјән едилмишсә, анализи б.2 үзрә апарырлар. О олмадыгда исә мәһлул §64-дә гејд олдуғу кими анализ олунур.

2. PO^{3-}_4 -нун ајрылмасы. Галан мәһлула гарышдырмагла фосфат вә һидроксидләрин итмәјән булантысы әмәлә кәләнә кими әлавә едирләр. Сонра чөкүнтү һәлл олана кими NH_4OH вә ја турш реаксија алынана кими 2 н HCl мәһлулу әлавә едирләр (HCl-ун артығындан чәкинмәк

лазымдыр). Алынмыш зәиф турш мәһлула 15-20 дамчы 30%-ли CH_3COONH_4 әлавә едиб, мәһлулун pH-ы јохлајырлар. (pH =5)

Әкәр Fe^3-ионлары PO_4^{3-}-ну чөкдүрмәк үчүн тәләб олунан мигдардан мүгајисә едиләчәк дәрчәдә артыгдырса, дәмирин (III) асетат комплекс мәһлулунун хасссәсинә хас олан мәһлул гырмызы-гонур рәнкинә бојаначагдыр. Әкәр бу мүшаһидә едилмирсә вә ја дәмир мәһлулда тамамилә јохдурса, онда гырмызы-гонур рәнк алынана кими дамчы-дамчы $FeCl_3$ мәһлулу әлавә едирләр. Сонра мәһлулу чөкүнтү илә бирликдә стәкана кечирирләр. 5-10 мл гајнар дистиллә олунмунш су әлавә едирләр вә 2-3 дәгигә гајнадырлар. Бу заман Al^{III}, Cr^{3+} вә Fe^{III} оксиататлары, еләчә дә титанат туршусу чөкүрләр. Мајени сојумаға гојмадан, чөкүнтүнү кичиик филтирлә сүзүрләр. Чөкүнтүнү филтирдә гајнар су илә јујурлар, јујулмуш сују туллајырлар. Јујулмуш фосфатлар әссаси асетатлар вә титанант туршусу чөкүнтүсүнү б.3-ә әсасән,. сүзүнтүнү исә -б.4-ә әсасән анализ едирләр.

3. Al^{3+} вә Cr^{3+} тә'јини. б.2-јә әсасән алынмыш чөкүнтүнү сынаг шүшүәсинә кечирирләр вә 30%0-ли NaOH мәһлулунун артығы вә бир дамчы 3%-ли H_2O_2 илә ишләјирләр. Мәһлулу чөкүнтү илә бирликдә су һамамында 2-3 дәгигә гајнадырлар. Бу заман Cr^{3+} иону CrO_4^{2-} кими оксидләшир, бу да $A1O^-_2$ илә бирликдә мәһлула кечир. Дәмир (III) фосфат, дәмир (III) һидроксид вә титанат туршусу чөкүнтүдә галыр. Белә ки, Fe^{III} вә Ti^{IV} габагчадан тә"јин едилдикләриндән, чөкүнтү тәдгиг едилмир. Ону ајырырлар вә туллајырлар. Сентрифугатын ајрыча нүмунәсиндә CrO_4^{2-} вә Al^{III} вә III груп катионларынын анализиндә гејд олундуғу кими тәдгиг едирләр.

4. III, II вә I груп катионларынын тә'јини. б.2 үзрә алынмыш сүзүнтү II вә I грпу илә бирликдә III групун галан катионларындан ибарәтдир. Мадам ки, мәһлулдан PO_4^{3-} - иону чыхарылмышдыр, онун анализи ади үсулла апарылыр. (§66-ја бах).

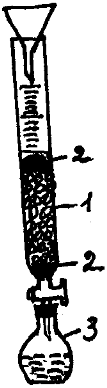
PO_4^{3-} - ионунун $BiPO_4$ шәклиндә ајрылмасы

Бу метод $BiPO_4$ илә практики олараг дурулашдырылмыш (0,5 н) HNO_3-да һәлл олмамасына әсасланмышдыр. Лакин о хлорид туршусунда даһа јахшы һәлл олур вә буна көрә дә Cl^- -иону мәһлулда олмамалыдыр. Онун мәһлулдан чыхарылмасыны ики дәфә HNO_3 илә мәһлулу гурујана кими бухарлашдырмагла әлдә едирләр. PO_4^{3-} ионуну ајырмаг үчүн анализ олунан мәһлулу микропутаја (вә ја касаја) јерләшдириб, бир нечә дамчы галана кими бухарлашдырырлар. Сонра 5 дамчы 6 N HNO_3 әлавә едиб јенидән бухарлашдырырлар (көзәртмәк олмаз). Буну бир дә јенидән тәкрар едирләр. Сонра бир нечә дамчы су әлавә едиб, путанын ичәрисиндәкиләри һәчми 4 мл-дән кичик олмајан конус шәкилли сынаг

шүшәсинин ичәрисинә кечириб, 2 мл-ә кими дурулашдырыб мәһлулу аммониум һидроксид илә нејтраллашдырырлар, сонра дамчы-дамчы гарышдырмагла турш реаксија алынана кими HNO_3 әлавә едәрәк мәһлулун туршулуғунун 0,5 н олана кими әлавә едирләр. Мәһлулу 3 мл-ә кими дурулашдырыб гыздырырлар вә PO_4^{3-} чөкмәк үчүн 0,1 М $Bi(NO_3)_3$ мәһлулундан һәр дәәфә 5 дамчы әлавә етмәклә там чөкдүрүрләр. Бисмут нитратын бир гәдәр артығын әлавә едиб, сынаг шүшәсини бир нечә дәгигә гыздырырлар (чөкүнтүнүн јахшы коагулјасија олунмасы үчүн), сентрифуга едирләр вә јенидән там чөкмәни јохлајырлар. Әкәр там чөкмә алынмышса, сентрифугаты башга сынаг шүшәсинә кечирирләр. Bi^{3+}-ионуларынын артығыны H_2S илә чөкдүрүрләр. Там чөкмә әлдә едилдикдән сонра, Bi_2S_3 чөкүнтүсү сентрифуга едилмәклә ајырыб тулланылыр. Сентријугатдан H_2S чыхдыгдан сонра 1 мл һәчм галана кими гатылашдырырлыр вә III, II вә I груп катионлары јухарыда көстәрилдији кими (§64 бах) тәдгиг едилир.

PO_4^{3-} -ионларынын хроматографик методла ајрылмасы

1. Катионитин һазырланмасы. Тәчрүбәни һәчми 25 мл шүшә краны олан бүретдә апарырлар (шәк.8). Бүретин кран олан назик һиссәсинә бир гәдәр шүшә памбыг јерләшдириб онун үзәринә 10 г ирәличәдән бир күндән аз олмамагла суда сахланылмыш SBS вә ја КУ-2 катиониты төкүрләр. Катионитин јухары һиссәсинә шүшә памбыгдан һазырланмыш тампон илә өртүрләр. Тәчрүбәјә башламаздан әввәл, катиониты һазырламаг лазымдыр.



Шәк.8. Хроматографик методла PO^{3-}_4-ионуну ајырмаг үчүн чиһаз.

I-катионит; 2-шүшә памбыгдан тампонлар; 3-мәһлулу топламаг үчүн колба.

Һазырлыг катионит тәбәгәсиндән 15-20 мл 6 н HCl кечирмәклә, онда H^+ ионлары илә әвәз олуна билән, катионларын һамысыны чыхартмаг үчүндүр. Туршунун мәһлулу бүретдән санијәдә 1-2 дамчыдан артыг сүр"әтлә кечмәмәлидир. Бүретдә катионит тәбәгәси үзәриндә 1мл-дән чох олмамаг шәртилә турш мәһлулу галдыгда, катиониты су илә о вахта кими јујурлар ки, јудугдан сонракы суларын ахырынчы дамчысы метил нарынчы илә һопдурулмуш кағызы

чәһрајы рәнкә бојамасын (јә"ни јудугдан сонракы суларын рН-ы ≥4 олсун).

2. Катионларын удулмасы вә онларын PO_4^{3-} вә башга анионлардан ајрылмасы. Анализ олунан мәһлулун рН-ын тә"јин едирләр, рН-ын гијмәти 1,5-2-дән аз олмамалыдыр. Даһа гүввәтли турш мәһлуллары буланты алынана кими аммониум һидроксид илә нејтраллашдырыб (1-2 мл) 1-2 дамчы 6 н HCl мәһлулунда һәлл едирләр вә мәһлулу су илә 10 мл һәчмә кими дурулашдырырлар. Бу мәһлулу һәмин сүр"әтлә (санијәдә 1-2 дамчы) катионит тәбәгәсиндән кечирирләр, белә ки, мәһлулда олан катионлар удулараг, катионитдән еквивалент мигдар H^+ ионуну әвәз едирләр. Колонкадан тәркибиндә H_3PO_4 вә башга туршулар олан һопмуш мәһлулу чыхартмаг үчүн колонканы јенидән дәгиг јујурлар (јујулмуш мәһлулун рН-ы тәхминән 4-ә бәрабәр олана кими).

3. Удулмуш катионларын ајрылмасы вә катионитин рекенерасијасы. Јујулма гуртардыгдан сонра, катионит олан колонкадан (бүретин алтына стәкан вә ја колба гојулур) һәмин сүр"әтлә 15-20 мл 6 н хлорид туршусу мәһлулу кечирирләр. Сонра колонкадан әвәз олунмуш катионлары чыхартмаг үчүн су илә јујулдугдан сонракы сују һәмин габа јығырлар. Мәһлулун һәчми 40-50 мл-ә чатдыгда, мајени чини касаја кечириб, су һамамында башланғыч һәчмә кими (1-2 мл) бухарлашдырараг ади үсулла катионлары тәдгиг едирләр. Катионит јени әмәлијјат үчүн истифадә едилә биләр. Катионларын бу методла ајрылмасы, үч дәфә колонканы јумаг лазым кәлдикдән вә бөјүк һәчмли мәһлулун сонрадан бухарлашдырылмасы апарылдығындан бир гәдәр чәтиндир.

PO_4^{3-} иону ајрылмадан III-I аналитик груп катионлары гарышығынын анализ методу

III-I катионлары гарышығынын анализи үчүн, бу груп катионларын фосфатларынын туршуларда, гәләвиләрдә вә аммониум һидроксидә мүхтәлиф чүр һәлл олмасына әсасланан методикадан истифадә етмәк олар. Әкәр мәһлулда PO_4^{3-} јохдурса, ону хүсуси олараг дахил едирләр. Чүнки PO_4^{3-} чөкдүрүчү ролуну ојнајыр. Мәһлулун туршулуғуну дәјишдирмәклә көстәрилән групун катионларыны ајырмаг олар.

IV групу һидрокен сулфид илә ајырдыгдан сонра алынмыш мәһлулда јухарыда көстәрилән тәхмини јохламаларын һамысыны апарырлар. Гаты HNO_3-нун васитәсилә Fe^{2+} ионуну Fe^{3+}-ә кими оксидләшдириләр. Әкәр дәмир иону јохдурса, ону сонрадан хром фосфатын там чөкмәси үчүн әлавә едирләр, дәмир (III) ионлары олмадыгда о зәиф ајрылыр. Сонрадан ајрлманы ашағыдакы схем үзрә апарырлар.

1. Аммониум һидроксиддә һәлл олмајан фосфатларын чөкдүрүлмәси. Катионларын анализ олунан гарышығынын H_2S чыхарылдыгдан сонра 1 мл һәчминдә тәдричлә, арасы кәсилмәдән гарышдырмагла, 2-3 мл 25%-ли аммониум һидроксид мәһлулу үзәринә әлавә едирләр. Сонрадан бу мәһлулдан аммониум һидроксиддә һәлл олмајан фосфатлары $(NH_4)_2HPO_4$ әлавә етмәклә чөкдүрүрләр. Чөкүнтүнү сентрифугатлашдырырлар вә б.2-4 үзрә, сентрифугаты исә б.5 үзрә тәдгиг едирләр.

2. CH_3COOH-да һәлл олан фосфатларын, онда һәлл олмајан фосфатлардан ајрылмасы. б.1 үзрә алынмыш чөкүнтүнү дәгиг 10%-ли NH_4OH мәһлулу илә јујурлар вә гыздырмагла 30%-ли CH_3COOH мәһлулу илә ишләјирләр. Бу заман магнезиум, бариум, стронсиум, калсиум вә манган фосфатлары һәлл олурлар. Чөкүнтүдә исә $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$ вә $Ti(HPO_4)_2$ галырлар. Чөкүнтүнү сентрифугатлашдырыб, дисттиллә олунмуш су илә јујуб б.3 илә сентрифугаты исә б.4 илә тәдгиг едирләр.

3. $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$ вә $Ti(HPO_4)_2$ чөкүнтүләринин тәдгиги. Јујулмуш чөкүнтүнү 30%-ли $NaOH$ вә 3%-ли H_2O_2 мәһлулу илә ишләјирләр. Бу заман $AlPO_4$ һәлл олараг $A10_2^-$ шәклиндә мәһлула кечир. Хром (III) CrO^2_4 -а кими оксидләшир вә һәмчинин мәһлула кечир. Бу һәр ики ионлар асанлыгла ади үсулла тә"јин олунурлар.

4 Mn^{2+} ионунун Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}-ионларындан ајрылмасы. б.2 үзрә алынмыш сентрифугата, 5 дамчы гаты HNO_3 вә бир нечә $HBrO_3$ кристалларыны әлавә едиб, гарышығы гыздырырлар. Mn^{2+} -иону Mn^{IV} кими оксидләшир ки, бу да гонур $MnO(OH)_2$ шәклиндә ајрылыр. Чөкүнтү јујулур вә манган үчүн тәдигиг едирләр, II груп катионлары вә Mg^{2+}-ну карбонатынын дојмуш мәһлулу илә чөкдүрүрләр. Алынмыш чөкүнтүнү јахшы јујурлар, гыздырмагла дурулашдырылмыш сиркә туршусу мәһлулунда һәлл едирләр.

Сентрифугатда II груп катионларынын карбонатлары ајрылдыгдан сонра магнезиуму онун сәчијјәви реаксијалары илә тә"јин едирләр. (§28-ә бах).

5. Кобалт, никел вә синк сулфидләринин груп катионларындан ајрылмасы. б.1 үзрә алынмыш мәһлула CoS, NiS вә ZnS сулфидләри там чөкәнә кими $(NH_4)_2S$ әлавә едирләр. Гарышығы 60-70^{0}C кими су һамамында гыздырырлар вә 20-30 дәгигә сахлајырлар. Сулфидләр сентрифугалашдырдыгдан сонра јујулур вә ади үсулла анализ едилир (§ 64-ә бах).

S^{2-}-ајрылдыгдан сонра алынмыш сентрифугатда (HCl илә туршулашдырылмыш вә H_2S вә NH_4^+ там чыхана кими гајнадылмыш) K^+ вә Na^+ әввәлчәдән лазым олан мүһити јаратдыгдан сонра (§ 27-јә бах) тә"јин едилир.

VII ФӘСИЛ

V, Mo, W ЕЛЕМЕНТЛӘРИ

§86. Үмуми характеристика

V, Mo вә W елементләрини әввәлләр "надир" елементләрә дахил едирдиләр. Лакин онлар тәбиәтдә кифајәт гәдәр кениш јајылмышлар. Бу елементләр хүсуси поладларын вә ферроәринтиләрин истеһсалында кениш тәтбиг едилир.

Елементләрин дөври системиндә нәзәрдән кечирдијимиз елементләр IV, V вә VI бөјүк дөврләрин биринчи јарысында јерләшмишләр вә кимјәви хассәләринә көрә фәргләнирләр.

Ванадиум, молибден вә волфрамын кимјасы олдугча мүрәккәбдир. Бу елементләр дәјишән оксидләшмә дәрәчәсинә малик олуб, чохлу мигдарда бирләшмәләр әмәлә кәтирирләр ки, онлар бу бирләшмәләрин тәркибинә катион вә ја анион шәклиндә дахил олурлар.

Бу елементләрин сулу мәһлулда вәзијјәтләри хүсусилә мүрәккәбдир. Онлар мүһитин туршулуғундан асылы олараг бир сыра мүхтәлиф комплекс ионлар әмәлә кәтирирләр: аква комплексләр, оксо вә һидроксокомплексләр, полимер ионлар вә с.

Дәрсликдә бу мәсәләләрә мүфәссәл чаваб вермәк үчүн һеч бир имкан јохдур. Кифајәт гәдәр мүфәссәл мә"лумат хүсуси әдәбијјатлардан тапмаг олар. Бурада јалныз ванадиум, молибден вә волфрамын елә бирләшмәләринин хассәләрини нәзәрдән кечирәчәјик ки, бу елементләрин әринтиләринин һәлл едилмәсиндә гаты нитрат туршусунун 2 н сулфат туршусу илә гарышығындан вә ја чар арағындан истифадә едилир. Көстәрилән елементләр өзләринин јүксәк оксидләшмә дәрәчәсинә V(V), Mo(VI), вә W(VI) кечирирләр. Буна көрә дә биз бу елемнтләрин јүксәк оксидләшмә дәрәчәсинә малик олан бирләшмәләринин хассәләри үзәриндә дајаначағыг.

Оксидләшмә дәрәчәси +5 олан ванадиум мәһлулда бир сыра мүхтәлиф тәркибли ионлар верә биләр: VO_4^{3-}, $[VO_3(OH)]^{2-}$, $[V_2O_6(OH)]^{3-}$, $[VO_2(OH)_2]^-$, $[V_3O_9]^{3-}$ вә с. Реаксијанын јазылмасынын садәләшдирмәк мәгсәди илә VO^{3-} ионуну јазачағыг, белә ки, тәркибиндә бу анион олан бәрк дузлар, (NH_4VO_3) сулу мәһлулда һидролиз едәрәк, мүһитдән асылы олараг јухарыда көстәрилән мүрәккәб ионлары әмәлә кәтирир.

Молибден (VI) вә волфрам (VI) үчүн тәркибиндә MoO_4^{2-} вә WO_4^{2-} анионлары олан тәбии бирләшмәләр вә бәрк дузлар мә"лумдур. Мәсәлән, $PbMoO_4$, $MgMoO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$, $FeWO_4$, $MnWO_4$, $CaWO_4$, $PbWO_4$ Буна көрә дә ванадииумда олдуғу кими, мәһлулда мүхтәлиф комплекс ионларын мөвчуд олмасына бахмајараг, реаксијаларын тәнликләриндә

MoO_4^{2-} вә WO_4^{2-} анионларынын формулундан истифадә едәҹәјик. Mo(VI) вә W(VI) һидроксидләринә кәлдикдә, бунлар $MoO_3 \cdot H_2O$ вә ја $MeO_3 \cdot 2H_2O$ формулларына ујғун кәлир ки, Me=Mo(VI), W(VI). Јүксәк оксидләшмә дәрәҹәсиндә олан нәзәрдән кечирдијимиз бу елементләрин ионлары хүсусән V^V (VO_3^-), Mo ^{VI} (MoO_4^{2-} иону) вә W(VI) (WO_4^{2-}-иону) ајрыча аналитик групуну тәшкил етмирләр.

Ванадиум, молибден вә волфрамын әмәлә кәтирдикләри ионларын һансы аналитик група дахил олмасы изаһынын ән әһәмијјәтлиси, онларын $(NH_4)_2S$-ә олан мүнасибәтидир.

VO_3^-, MoO_4^{2-} вә WO_4^{2-} ионлары илә $NH_4)_2S$ чөкмүрләр, лакин тиодузлар әмәлә кәтирләр. Мәсәлән, аммониум молибдат $(NH_4)_2$ MoO_4 мәһлулуна $(NH_4)_2S$ әлавә етмәклә тиомолибдат әмәлә кәтирдијиндән гонурлашыр:

$$MoO_4^{2-} + 8NH_4^+ + 4S^{2-} + 4H_2O \rightarrow MoS_4^{2-} + 8NH_4OH$$

Ејнилә $(NH_4)_2S$ илә волфрамат вә ванадатлар да белә реаксија верирләр:

$$WO_4^{2-} + 8\,NH_4^+ + 4S^{2-} + 4H_2O \rightarrow WS_4^{2-} + 8NH_4OH$$

$$VO_3^- + 6\,NH_4^+ + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow VS_3^- + 6NH_4OH$$

Бу реаксија заманы әмәлә кәлмиш тиодузлар хассәләри е"тибарилә арсен, стибиум вә галај тиодузлары илә охшардыр. Бунларын һамысы суда јахшы һәлл олур вә туршуларын тә"сириндән парчаланырлар:

$$MOS_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow MoS_3 \downarrow + H_2S\uparrow$$

Молибден сулфид MoS_3 тутгун-гонур чөкүнтү шәклиндә чөкүр. Әкәр бу чөкүнтүнү $(NH_4)_2S$ вә Na_2S-ин артығы илә ишләсәк, о јенидән тиодуз әмәлә кәтирдијиндән мәһлула кечәҹәкдир:

$$MoS_3\downarrow + S^{2-} \rightarrow MoS_4^{2-}$$

Арсен, стибиум вә галај сулфидләри кими ванадиум, волфрам вә молибденин дә сулфидләри дөври системин мүхтәлиф групларында јерләшән системләрә ујғун туршу хассәсинә маликдирләр.

Бу хассәләрә әсасланараг, VO_3^-, MoO_4^{2-} вә WO_4^{2-} ионларыны IV аналитик груп катионларынын арсен јарымгрупуна дахил етмәк лазымдыр. Бу јарымгрупун башга ионларындан онлар H_2S-ә олан мүнасибәтинә көрә фәргләнирләр. Арсен, стибиум вә галајын әмәлә кәтирдикләри ионлар, турш мүһитдә һидрокен сулфидлә чөкдүкләри һалда, бу бәһсдә нәзәрдән кечирдијимиз ионлардан јалныз MoO_4^{2-} иону онунла чөкүр:

$$MoO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2S \rightarrow MoS_3\downarrow + 14H_2O$$

Үстəлик MoS_3 коллоид мəhлул əмəлə кəтирмəси нəтичəсиндə, онун там чөкмəси јалныз тəзјиг алтында апардыгда əлдə етмəк мүмкүндүр. VO^-_3 вə WO_4^{2-} ионлары hидрокен сулфидлə гəтијјəн чөкмүрлəр.

Бунун нəтичəсиндə катионларын анализинин систематик кедишиндə јалныз молибден лазым олан өз групуна дахил олур. WO_4^{2-} -иону HCl тə'сириндəн зəиф həлл олан WO_3H_2O волфрамат туршусу шəклиндə күмүш групу илə бирликдə чөкүр вə белəликлə, əксəр катионлардан ајрылмыш олур. WO_4^{2-} -ионунда əксинə VO^-_3 вə HCl илə, нə дə ону ванадиум металына кими редуксија едəн hидрокен сулфидлə чөкмүр:

$$2VO^-_3 + H_2S + 6H^+ \rightarrow 2VO^{2+} + S\downarrow + 4H_2O$$

Алынмыш мəhлула (аммониум hидроксид мүhитиндə) $(NH_4)_2S$ илə тə'сир етдикдə ванадил иону сулфид VOS шəклиндə III груп катионлары илə бирликдə чөкүр. Бу елементлəрин hамысы бир нечə оксидлəшмə дəрəчəси əмəлə кəтирир. Демəли, онларын аналитик реаксијалары ичəрисиндə оксидлəшмə-редуксија реаксијалары бөјүк əhəмијјəтə малик олачаглар, хүсусəн онлар мəhлулун рəнкинин дəјишмəси илə мүшајиəт олунурлар. Лакин белə реаксијалар чох зəиф кедирлəр, онун үчүн реаксија гарышығыны кифајəт гəдəр узун мүддəт сахламаг лазымдыр.

§ 87. VO^-_3 ионларынын реаксијалары

1. **Туршулар** илə ванадат мəhлулуна тə'сир етдикдə мүхтəлиф тəркибли поливанадатлар əмəлə кəлмəси нəтичəсиндə онлар нарынчы-сары рəнкə бојанырлар.

2. **Аммониум сулфид** метаванадат мəhлулуна еhтијатла əлавə едилдикдə гонур чөкүнтү верир. Реактивин артығында тəдричлə həлл олараг тиодуз (VS^-_3-иону) əмəлə кəтирир.

3. **Hидрокен сулфид турш** мүhитдə VO^-_3 ионуну чөкдүрмүр, лакин ону јалныз мави рəнкə бојанмыш ванадилə кими редуксија едир:

$$2VO^-_3 + H_2S + 6H^+ \rightarrow 2VO^{2+} + S\downarrow + 4H_2O$$

Сојугда реаксија јаваш, гыздырдыгда исə сүр'əтлə кедир. Ејни илə бə'зи редуксија едичилəр, мəсəлəн SO_2 вə ја Fe^{2+} белə тə'сир көстəрир.

4. VO^-_3-ын V^{3+} кими редуксијасы туршулашдырылмыш ванадат мəhлулуна синк металы илə тə'сир етмəклə əлдə едилир; бу заман $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ионуна хас олан бəнөвшəји рəнк алыныр:

$$2VO^-_3 + 3Zn + 12H^+ + 6H_2O \rightarrow 3Zn^{2+} + 2[V(H_2O)_6]^{2+}$$

5. Һидрокен пероксид H_2O_2. Туршулашдырылмыш ванадат мәһлулуна бир дамчы H_2O_2 мәһлулу әлавә едирләр. V(V)-ун пероксид бирләшмәсинин әмәлә кәлмәси нәтиҹәсиндә мәһлулда албалы-гырмызы вә ја чәһрајы-гонур рәнк әмәлә кәлир. Бу заман, еһтимал ки, әввәлҹә VO^-_3 - ион һидратлашыр вә VO_4^{3-} әмәлә кәтирир:

$$VO^-_3 + H_2O \rightarrow VO_4^{3-} + 2H^+$$

Сонра исә VO_4^{3-} ионунда ики вә ја дөрд атом оксикен пероксид O_2^{2-} групу илә әвәз олунур:

$$VO_4^{3-} + 2H_2O_2 \rightarrow [VO_2(O_2)_2]^{3-} + 2H_2O$$

$$VO_4^{3-} + 4H_2O_2 \rightarrow [V(O_2)_4]^{3-} + 4H_2O$$

H_2O_2-ин артығы рәнки зәифләдир вә реаксијанын һәссаслығыны азалдыр.

§ 88. MoO_4^{2-} - ионларынын реаксијалары

1. Туршулар илә молибдатларын мәһлулуна тә'сир етдикдә, туршунун артығында һәлл олан молибденат туршусунун чөкүнтүсү алыныр (волфрамдан фәргли олараг). Аммониум молибдат мәһлулуну бир нечә дамчы гаты H_2SO_4 илә бухарлашдырдыгда, тәхмини тәркиби Mo_3O_8 x H_2O формулуна ујғун кәлән түнд-мави чөкүнтү алыныр.

2. Һидрокен сулфид H_2S илә молибдатын туршулашдырылмыш мәһлулуна тә'сир етдикдә "молибден мависи" әмәлә кәлдијиндән даһа доғрусу молибденин мүхтәлиф оксидләшмә дәрәҹәли (+5 вә +6) бирләшмәләринин гарышығындан әввәлҹә мәһлул мави, сонра исә гонур MoS_3 чөкүнтүсү чөкүр:

$$MoO_4^{2-} + 3H_2S + 2H^+ \rightarrow MoS_3\downarrow + 4H_2O$$

H_2S тә'сириндән там чөкмә јалныз тәзјиг алтында әлдә едилир. Мәһлулу туршулашдырдыгда тиодуз MoS_3 вә H_2S-ә парчаланыр.

3. Аммониум роданид NH_4SCN галај хлорид $SnCl_2$ иштиракилә. Молибдет мәһлулуна туршулашдырылмыш $SnCl_2$ мәһлул илә тә'сир етдикдә Mo^{VI} -нин Mo^V кими реаксијасы кедир. Аммониум роданидин

сонрадан әлавә едилмәси нәтиҹәсиндә комплекс бирләшмә әмәлә кәтирир ки, бу да сәчијјәви интенсив гырмызы рәнкә маликдир:

$$2MoO_4^{2-} + Sn^{2+} + 12H^+ + 10SCN^- \rightarrow [MoO(SCN)_5]^{2-} + Sn^{4+} + 6H_2O$$

Fe^{3+} ионуна роданидләрлә тә'сир етдикдә һәмин рәнки верир. Молибден комплексинин рәнки H_3PO_4 тә'сириндән итмир.

Нәзәрдән кечирдијимиз реаксијаны сынаг шүшәсиндә вә ја кағыз үзәриндә јеринә јетирмәк олар. Сүзкәҹ кағызы золағы үзәринә $SnCl_2$ туршулашдырылмыш мәһлулундан бир дамчы гојурлар вә јаш ләкәни ардычыл олараг анализ олунан мәһлул илә ишләјирләр. Кағызда $(NH_4)_2[MoO(SCN)_5]$ әмәлә кәлмәси нәтиҹәсиндә гырмызы ләкә алыныр. Гаты HCl тә'сириндән рәнк итир. Бурада Fe^{3+} -ионларынын олмасы реаксијаја мане олмур, чүнки онлар $SnCl_2$ тә'сириндән Fe^{2+} кими редуксија олунур. Бу да NH_4SCN илә реаксијаја кирмир. Ачылма минимуму 1:500 000-дир.

4. Натриум һидрофосфат Na_2HPO_4. 5-6 дамчы $(NH_4)_2MoO_4$ мәһлулуну нитрат туршусу илә туршулашдырыб, тәхминән 50°С кими гыздырырлар вә 1-2 дамчы Na_2HPO_4 мәһлулу илә тә'сир едирләр. Аммониум фосфоромолибдатын сары кристаллары чөкүр:

$$12MoO^{2-} + 3NH^+_4 + PO^{3-}_4 + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]\downarrow + 12H_2O$$

§89. WO_4^{2-} - ионларынын реаксијалары

1. Туршулар. Волфраматларын мәһлулуна гаты минерал туршуларла (HCl) тә'сир етдикдә, ағ волфрамат туршусунун чөкүнтүсү алыныр:

$$WO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O \rightarrow WO_3 \,.\, 2H_2O$$

$WO^{2-}{}_3H_2O$ суда гајнатдыгда сары рәнкли WO_3H_2O чеврилир. Волфрамат туршусу гаты туршуларда ($MoO_3.H_2O$ фәргли олараг) һәлл олмур.

2. Һидрокен сулфид турш мәһлулда WO^{2-}_4 -ну чөкдүрмүр.

3. Аммониум сулфид волфрамат илә суда һәлл олан тиодуз әмәлә кәтирир:

$$WO_4^{2-} + 8NH_4^+ + 4S^{2-} + 4H_2O \rightarrow WS_4^{2-} + 8NH_4OH$$

Тиодузу туршулашдырдыгда ачыг гонур рәнкли WS_3 чөкүнтүсү әмәлә кәлир.

4. WO^{2-}_4-ын редуксијасы. 1)HCl вә ја H_2SO_4 илә туршулашдырылмыш волфрамат мәһлулуна чини каса вә ја путада синк металы парчасы илә тә'сир едиб, бир мүддәт сахлајырлар. Әмәлә кәлмиш волфрамат туршусунун чөкүнтүсү (W^{VI} вә W^{V} бирләшмәләриндән ибарәт) дәјишән тәркибли мәһсуллар әмәлә кәтирмәси нәтиҹәсиндә мави рәнк алыр.

2) Һәмин бирләшмә Zn металы $SnCl_2$ мәһлулу илә әвәз олундугда да алыныр. Редуксија олунмаг үчүн Na_2WO_4 мәһлулу әвәзинә, јухарыда јазылан кими (б.1) алынмыш волфрамат туршусунун чөкүнтүсүнү дә көтүрмәк олар.

§ 90. VO^-_3, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}-ионлары гарышығынын анализи

Катионлар гарышығынын ванадиум, молибден вә волфрам ионлары иштиракы илә анализ кедишинин үмуми схемини нәзәрдән кечирилмәјәҹәкдир. Бунун әвәзинә јалныз даһа бөјүк практики мараг доғуран һалы, бу ионларын III груп катионлары (Zn^{2-} мүстәсна олмагла) вә Cu^{2+} илә бирликдә олмасыны ајдынлашдыраҹағыг ки, бунлар да хүсуси поладларын вә ферроәринтиләрин анализиндә мүшаһидә едилир.

Нәзәрдән кечирдијимиз анализ кедишинин әсасыны өјрәндијимиз елементләрин ашағыдакы хассәләри тәшкил едир: а)$WO_3.H_2O$-нун суда, еләҹә дә HCl артығында һәлл олмамасы; б)MoO^{2-}_4 вә Cu^{2+}-нун турш мүһитдә H_2S тә'сириндән чөкмәк габилијјәтләри; в)III групун әксәр катионларынын јеjиҹи гәләвиләрин артығы илә гыздырдыгда чөкмәси һалы, WO^-_3 ионунун AlO^-_2 илә бирликдә мәһлулда галмасы һаллары.

1. WO_4^{2-} - ын ајрылмасы. Сынаг шүшәсинә 20-25 дамчы чөкүнтү (әкәр о варса) илә бирликдә анализ олунан мәһлул көтүрүлүр вә 2-3 дәгигә гыздырылыр. Бу заман WO_4^{2-}, $WO_3{\cdot}2H_2O$ ағ рәнкли чөкүнтү шәклиндә чөкүр, гыздырдыгда тәдриҹлә $WO_3.H_2O$ чеврилир (сары рәнкли) туршуларда һәлл олур. Чөкүнтүнү сентрифуга етмәклә ајырырлар, ону гајнар бир нечә дамчы 2н HCl әлавә едилмиш су илә јујурлар вә б.2 үзрә тәдгиг едирләр. Сентрифугат б.3 үзрә тәдгиг едилир.

2. WO_4^{2-} тә'јини. Чөкүнтүјә 1-2 дамчы гаты HCl әлавә едиб, синк металы парчасы илә тә'сир едирләр вә ја 2-3 дамчы $SnCl_2$ мәһлулу төкүб, бир мүддәт сахлајырлар, "волфрам мависинин" әмәлә кәлмәси WO^{2}_4 - ионунун олдуғуну көстәрир.

3. Cu^{2+} вә MoO^{2}_4 чөкдүрүлмәси. WO^{2-} ајрылдыгдан сонра алынмыш мәһлула 1-2 дамчы $(NH_4)_2S_2O_8$ мәһлулу әлавә едирләр вә гарышығы

гыздырыб, 3 дәгигә мүддәтиндә H_2S кечирирләр. Бундан сонра мәһлулу бәрабәр һәчмдә сојуг су илә дурулашдыраράг јенидән 2-3 дәгигә һидрокен сулфид илә дојдурурлар. Там чөкмәни јохладыгдан сонра, чөкүнтүнү ајырырлар, сентрифугаты чини касада вә ја путада јары һәчм галана кими бухарлашдырырлар. Әкәр бир гәдәр чөкүнтү (MoS_3) чөкмүш оларса, ону сентрифугатлашдырмагла ајыраг өнчәдән ајрылмыш чөкүнтү илә бирләшдирирләр. Бирләшдирилмиш чөкүнтүләри јујараг 6.4-дә көстәрилдији кими тәдгиг едирләр. Сентрифугат 6.6 үзрә анализ едилир.

4. Чөкүнтүнүн һәлл олмасы вә HNO_3 чыхарылмасы. CuS,MoS_3 вә S-дән ибарәт ола биләчәк чөкүнтүнү гыздырмагла 5-6 дамчы 6 н HNO_3 мәһлулунда һәлл едирләр. Һәлл олмајан күкүрдү ајырыб, мәһлулу путаја кечирирләр. HNO_3 туршусуну чыхармаг үчүн 4-5 дамчы 3 н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едиб, сулфат туршусунун ағ түстүсү алынан кими бухарлашдырырлар. Сојудугдан сонра, мәһлулу 5 дамчы су илә дурулашдырыб, 6.5 үзрә тәдгиг едирләр.

5. Cu^{2+} вә MoO^{2-}_4-ын тә'јини. 1) Cu^{2+} тә'јини. Мәһлулун 2-3 дамчысынын үзәринә артыгламасы илә 25%-ли NH_4OH әлавә едирләр. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ионун әмәлә кәлмәсилә әлагәдар олан мави рәнк Cu^{2+}-нун олмасыны көстәрир.

2) MoO_4^{2-} тә'јини. Сүзкәч кағызынын золағы үзәринә һәр бириндән бир дамчы олмагла $SnCl_2$-ин туршулашдырылмыш мәһлулу, анализ олунан мәһлул вә NH_4SCN мәһлулуну әлавә едирләр. $[MoO(SCN)_5]^{2-}$ әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә гырмызы рәнкин мејдана чыхмасы MoO_4^{2-} олдуғуну көстәрир.

6. VO^{2+} вә Fe^{2+} ионларынын оксидләшмәси вә туршунун чыхарылмасы. 6.3 үзрә алынмыш мәһлулда Ti^{IV}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+} илә бирликдә HCl-ин артығы, еләчә дә һидрокен сулфидин васитәси илә V^{V} вә Fe^{III} редуксијасы нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш VO^{2+} вә Fe^{2+} ола биләрләр. Бу мәһлула 2 дамчы 6 н HNO_3 мәһлулу вә 4 дамчы 2н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едиб, каса вә ја путада сулфат туршусунун ағ түстүсү алынана кими (ахыра кими гурутмаг олмаз) бухарлашдырырлар. Бу заман VO^{2+} вә Fe^{2+} ионлары оксидләширләр. Сојудугдан сонра мәһлулу 5 дамчы су илә дурулашдырыб, сынаг шүшәсинә кечирәрәк 6.7 үзрә тәдгиг едирләр.

7. VO^-_3 вә Al^{3+} тә'јини. Мәһлула гәләви реаксија алынан кими 30%-ли NaOH артығыны әлавә едиб 1-2 дәгигә мүддәтиндә гыздырырлар. Бу заман III групун әксәр катионлары чөкүнтүјә кечир, лакин WO^-_3 вә AlO^-_2 ионлары исә мәһлулда галыр. Сентрифутлашдырмагла чөкүнтүнү ајырырлар, ики дәфә су илә јујурлар вә 6.8 үзрә тәдгиг едирләр. Сентрифугат исә 6.9 үзрә тәдгиг едилир.

8. III груп катионларынын тә'јини. Јујулмуш чөкүнтүнү гыздырмагла 6-8 дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулунда һәлл едирләр. Әкәр бу заман гонур памбыгвари $MnO_2 \cdot H_2O$ галырса, ону гыздырмагла 1-2 дамчы KNO_2 вә ја $NaNO_2$ әлавә етмәклә һәлл едирләр. III груп катионлары алынмыш сулфат бирләшмәли мәһлулундан ајрыча нүмунә көтүрмәклә тә'јин едилир.

1) Ti^{IV} -иону. Fe^{3+} рәнксиз $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ комплекс шәклинә кечирмәк үчүн алынмыш мәһлулун 3 дамчысы үзәринә 2 дамчы H_3PO_4 мәһлулундан әлавә едәрәк еһтијатла сынаг шүшәсинин дивары илә бир нечә дамчы H_2O_2 әлавә едирләр ки, о анализ олунан мәһлулла гарышмасын. Мәһлулларын көрүшмә сәрһәддиндә титанын пероксиобирләшмәсинин сары вә ја нарынчы рәнкли һәлгәсинин көрүнмәси Ti^{IV} олдуғуну көстәрир.

2) Mn^{2+} иону. MnO^-_4 -а кими оксидләшмә реаксијасы васитәсилә тә'јин едилир.

3) Cr^{3+} иону. HNO_3 иштиракилә MnO^-_4 тә'сириндән $Cr_2O_7^{2-}$ әмәлә кәлмә реаксијасы, сонрадан перхромат туршусуна чеврилмәси вә башга реаксијалар васитәсилә Cr^{III}-у Cr^{VI}-а кими оксидләшдирмәклә тә'јин етмәк олар.

4) Ni^{2+} иону. Дамчы реаксијасында диметилглиоксим васитәси илә тә'јин едирләр.

5)Fe^{3+} вә Co^{2+} ионлары. Мәһлулун 2 дамчысынын үзәринә 8 дамчы дојмуш NH_4SCN мәһлулу (вә ја гуру дуз) әлавә едирләр. Гырмызы ган рәнкин әмәлә кәлмәси Fe^{3+} ионунун олдуғуну көстәрир. NH_4F вә ја NaF дузу әлавә етмәклә мәһлулу рәнксизләшдириб, үзәринә бир нечә дамчы амил спирти әлавә едәрәк чалхалајырлар (екстаксија). Спирт тәбәгәсинин мави рәнкә бојанмасы Co^{2+} олдуғуну көстәрир.

9. VO^-_3 вә Al^{3+} тә'јини. 6.7-дә көстәрилдији үзрә алынмыш мәһлула, зәиф турш реаксија (pH=3-5) алынана кими HCl әлавә едирләр вә мәһлулун ајрыча нүмунәсиндә VO_3^- вә Al^{3+} тә'јин едирләр.

1) VO^-_3 иону. 6-8 дамчы зәиф турш мәһлула еһтијатла сынаг шүшәсинин дивары илә бир нечә дамчы H_2O_2 елә әлавә едирләр ки, мүмкүн гәдәр мәһлулларын тәбәгәси гарышмасын. Гырмызы-гонур һәлгәнин әмәлә кәлмәси VO^-_3 олдуғуну көстәрир.

2) Al^{3+} иону. Галан (турш) мәһлула зәиф гәләви реаксија алынана (pH 9) кими 30%-ли NH_4OH мәһлулундан әлавә едирләр вә гыздырырлар. Ағ памбыгвари $Al_2O_3 \times H_2O$ чөкүнтүсү Al^{3+} олдуғуну көстәрир. Јохламаг үчүн чөкүнтүнү сентрифуглашдырмагла ајырыб, су илә јујараг, гыздырмагла 2 н HCl мәһлулунда һәлл етдикдән сонра лазым олан мүһити јарадыб (CH_3COONa бәрк дузуну әлавә етмәклә) Al^{3+} -у ализарин, алүминон вә ја морин реактивләри илә тә'јин етмәк үчүн јохлама реаксијаларыны апарырлар.

VIII ФӘСИЛ

АНИОНЛАР

§ 91. АНИОНЛАРЫН ТӘСНИФАТЫ

Әксәр һалда анионларын тәснифаты бариум вә күмүш дузларынын ујғун туршуларла мүхтәлиф чүр һәлл олмасына әсасланмышдыр. Бу тәснифат чидди мүәјјән едилмиш һесаб едилә билмәз, чүнки мүхтәлиф мүәллифләр анионлары, онларын башга хассәләринә көрә мүхтәлиф сајда групларa бөлүрләр.

Мәсәлән, Н.А.Тананајев анионлары ашағыдакы групларa бөлүр:

I група... MnO^{-}_4, CrO^{2-}_4, NO^{-}_3, NO^{-}_2, AsO^{3-}_4, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ оксидләшдиричи анионлар,

II група... Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, S^{2-}, SO^{2-}_3, $S_2O^{2-}_3$, SCN^{-}, AsO_3^{2-}, $C_2O^{2-}_4$ редуксијаедичи анионлар,

III група... SO^{2-}_4, PO^{3-}_4, BO^{-}_2, SiO^{2-}_3, CO^{2-}_3, F^{-}, CH_3COO^{-} индиферент анионлар.

Биз өјрәндијмиз анионлары чәд.30-да көстәрилдији кими үч група бөләчәјик.

Анионлар әсас е'тибарилә бир-бирләринин тә'јинине мане олмурлар. Буна көрә дә ајрылма реаксијаларына нисбәтән надир һалларда мүрачиәт етмәк лазым кәлир. Анионларын тә'јини чох заман кәсри методла, даһа доғрусу анализ олунан мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә тә'јин едилир. Буна ујғун олараг анионларын анализиндә груп реакенти адәтән групларa бөлмәк үчүн дејил, әксәрән онларын олуб вә ја олмамасыны мүәјјән етмәк үчүндүр.

Анионларын әксәр реаксијалары илә биз катионлары өјрәнәркән таныш олмушуг. Мәсәлән, Ba^{2+} вә Pb^{2+} ионларыны SO^{2-}_4 вә CrO^{2-}_4 анионлары васитәси илә тә'јин етмишик. Әксинә, бу анионлары бариум вә гурғушун дузларынын көмәклији илә тә'јин етмәк мүмкүндүр. Ag^{+} үчүн реакент Cl^{-} , әксинә, Cl^{-} анионуну Ag^{+} көмәклији илә тә'јин етмәк олар.

Биринчи груп анионлары

I груп анионларына SO_3^{2-}(сулфат иону), SO_3^{2-} (сулфит иону), $S_2O_3^{2-}$ (тиосулфат иону), CO_3^{2-}(карбонат иону), PO_4^{2-} (фосфат иону), AsO^{3-}_4 (арсенат иону), AsO_3^{2-} вә ја AsO^{-}_2 (арсенит иону), BO^{-2} (борат иону) вә ја $B_4O_6^{2-}$ (тетраборат иону), CrO_4^{2-} (хромат иону), $Cr_2O_7^{2-}$ (биохромат иону), F^{-} (флүорид иону), SiO^{2-}_3 (силикат иону), $C_2O^{2-}_4$ (оксалат иону) дахилдир.

Сајылан анионлар Ba^{2+} илә суда аз һәлл олан дузлар әмәлә кәтирирләр. Бунлар да ($BaSO_4$ мүстәсна олмагла) дурулашдырылмыш минерал туршуларда һәлл олурлар. Буна көрә дә I груп анионлары, SO^{2-}_4 -дән башга, турш мәһлулларда бариум дузлары шәклиндә чөкүрләр.

Дејиләнләрә ујғун олараг I груп анионларынын груп реакенти, нејтрал вә ја зәиф гәләви мәһлулда (pH 7-9) $BaCl_2$-дир.

Ag^+ илә I груп анионларынын әмәлә кәтирдикләри дузлар, II груп анионларынын әмәлә кәтирдикләри дузлардан фәргли олараг, дурулашмыш туршуларда һәлл олурлар.

Сулфат иону SO_4^{2-} сулфат туршусунун анионудур.

Чәдвәл 24

Анионларын тәснифаты

Групун нөмрәси	Групун характеристикасы	Групу тәшкил едән анионлар	Груп реакенти
1	2	3	4
I	Бариум дузлары суда аз һәлл олур.	SO^{2-}_4 (сулфат иону) SO^{2-}_3 (сулфит иону) $S_2O^{2-}_3$(тиосулфат иону) CO^{2-}_3 (карбонат иону) PO^{3-}_4(фосфат иону) AsO^{2-}_4(арсенат иону) AsO^{2-}_4 (арсентин иону) BO^-_2 (борат иону) $B_4O^{2-}_7$ (тетраборат иону) CrO^{2-}_4 (хромат иону) $Sr_2O^{2-}_7$ (бихромат иону) F- (флүорид иону) SiO^{2-}_3 (силикат иону) $C_2O^{2-}_4$ (оксалат иону)	Нејтрал вә зәиф ја гәләви мүһитдә $BaCl_2$
		Cl^- (хлорид иону) Br^- (бромид иону) I^- (јодид иону) S^{2-} (сулфид иону) SCN^- (роданид иону) $[R(CN)_6]^{4-}$ (һексасианоферрат (II) вә ја ферросианид иону) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (һексасианоферрат (III) вә ја ферросианид иону) CN^- (сианид иону) BrO^-_3 (бромат иону) IO_3 (јодат иону) ClO^- (һипохлорит иону) вә с.	2N HNO_3 иштиракы илә $AgNO_3$

1	2	3	4
	Бариум вә күмүш дузлары суда һәлл олур.	NO^-_3(нитрат иону) NO^-_2 (нитрит иону) CH_3COO^- (асетат иону) ClO^-_3 (хлорат иону) MnO^-_4 (перманганат иону)	груп реактиви јохдур

§ 92. SO^{2-}_4- ионларынын реаксијалары

Сулфат туршусунун бариум, стронсиум, гурғушун вә калсиум суда зәиф һәлл олан дузларыдыр. Галан сулфатлар јахшы һәлл олурлар. Na_2SO_4 вә K_2SO_4 мәһлуллары нејтралдыр. Әксинә, 0,1 н $NaHSO_4$ вә $KHSO_4$ мәһлуллары турш реаксијаја (pH 2) маликдир. SO^{2-}_4 -иону рәнксиздир.

1. **Бариум хлорид $BaCl_2$.** Ba^{2+} -ионунун SO^{2-}_4 мәһлулу илә гаршылыглы тә'сирдән, $BaSO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Гүввәтли туршунун зәиф һәлл олан дузу олдуғундан, бариум сулфат туршуларда һәлл олмур. Бунун белә хассәси SO^{2-}_4 тә'јининдә истифадә олунур.

2. **Стронсиум дузлары** ағ $SrSO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир ки, бу да туршуларда һәлл олмур.

3. **Гурғушун дузлары** (Pb^{2+} иону) гәләвиләрдә вә аммониум асетатда һәлл олан ағ $PbSO_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

4. **Күмүш нитрат** $AgNO_3$ сулфатларын дурулашдырылмыш мәһлуллары илә чөкүнтү әмәлә кәтирмир, белә ки, $AgSO_4$ суда кифајәт гәдәр јахшы һәлл олур. Лакин сулфатларын гаты мәһлулунда Ag_2SO_4 чөкүнтүсү (ағ рәнкдә) әмәлә кәлә биләр.

5. **Микрокристаллоскопик реаксија.** Бир дамчы анализ олунан мәһлулун үзәринә чох да бөјүк олмајан бир дамчы $Ca(CH_3COO)_2$ вә ја $Ca(NO_3)_2$ мәһлулу әлавә едиб, һашијә әмәлә кәләнә кими гыздырырлар. Ҝипсин $CaSO_4.2H_2O$ кристаллары әмәлә кәлир. Дурулашма сәрһәдди 1:86 000.

§ 93. SO_3^{2-} ионларынын реаксијалары

1. **Бариум хлорид $BaCl_2$,** SO^{2-}_3 - аниону илә ағ рәнкли $BaSO_3$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ba^{2+} + SO^{2-}_3 \rightarrow BaSO_3$$

2. **Күмүш нитрат $AgNO_3$** сулфитләрин мәһлулу илә ағ Ag_2SO_3 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирәрәк, HNO_3 вә SO^{2-}_3 -ионларынын артығында һәлл олур.

3. Стронсиум дузлары (Sr^{2+}) сулфитләрин мәһлуллары илә һәмчинин туршуларда һәлл олан ағ рәнкли чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

4. Минерал туршулар суда һәлл олан вә олмајан сулфитләрин һамысыны парчалајараг, күкүрд анһидридини SO_2 әмәлә кәтирирләр.

SO_2-ни тә'јин етмәк онун јод вә ја $KMnO_4$ мәһлулларыны рәнксизләшдирмәк габилијјәтиндән истифадә едилир:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow 4H^+ + SO_4^{2-} + 2I^-$$

5. SO_3^{2-} васитәси илә редуксија олунма реаксијалары. Јод нәинки газ шәкилли SO_2 илә, һәтта сулфитләрин мәһлулу илә дә редуксија олунур:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

$S_2O_3^{2-}$ вә S^{2-} јоду редуксија етдикдә туршу әмәлә кәтирмирләр. Буна көрә дә перманганат сулфитләр илә редуксија олунур. Реаксијаны һәм турш вә һәм дә гәләви мүһитдә апармаг олар. Әкәр Na_2SO_3 мәһлулуну сулфат туршусу илә туршулашдырыб, дамчы-дамчы $KMnO_4$ әлавә едилсә, ахырынчы рәнксизләшир (Mn^{2+} кими редуксија олунма):

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Гәләви мүһитдә редуксија олдугда реаксија башга чүр кедир. Әввәлчә манганат туршусунун аниону MnO_4^{2-} әмәлә кәлдијиндән, MnO_4^- -ын моруғу рәнки јашыла кечир, бу да манганын +6 оксидләшмә дәрәчәсинә ујғун кәлир. Әкәр алынмыш јашыл рәнкли мәһлулу гыздырсаг, о гонурлашараг манганит туршусунун гонур рәнкли чөкүнтүсү әмәлә кәтирәчәкдир.

$$3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MoO(OH)_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

6. Натриум нитропруссид. $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ сулфидләрин нејтрал мәһлулларыны чәһрајы гырмызы рәнкә бојајыр. $ZnSO_4$ мәһлулуну әлавә етдикдә рәнк даһа интенсив олур.

Әкәр бир нечә дамчы $K_4[Fe(CN)_6]$ әлавә едилсә, онда гырмызы чөкүнтү алынар. Туршулар рәнки јох едирләр, она көрә дә турш мәһлуллары нејтраллашдырмаг лазымдыр. $S_2O_3^{2-}$ -иону белә реаксија вермир. S^{2-} -иону натриум нитропруссид илә бәнөвшәји рәнк верир вә SO_3^{2-}-ин тә'јининә мане олур.

§ 94. $S_2O_3^{2-}$ ионларынын реаксијалары

Тиосулфат иону $S_2O_3^{2-}$ тиосулфат (вə ја сулфит) туршусунун анионудур. Бу туршу H_2SO_3-ə нисбəтəн даһа давамлыдыр вə сəрбəст һалда SO_2 вə S əмəлə кəтирмəси илə парчаланыр. Тиосулфатлардан суда јахшы һəлл оланы гəлəви металларын вə стронсиум, синк, кадмиум, никел, кобалт, манган вə дəмир (II) дузларыдыр. Галан тиосулфатлар зəиф һəлл оландырлар. $S_2O^{2-}_3$ - иону рəнксиздир. Гəлəви метал тиосулфатларын сулу мəһлулларынын реаксијалары нејтрала јахындыр.

1. Бариум хлорид $BaCl_2$ артыгламасы илə əлавə едилдикдə, $S_2O^{2-}_3$ аниону илə ағ BaS_2O_3 чөкүнтүсүнү əмəлə кəтирир. Бариум тиосулфат ифрат дојмуш мəһлул əмəлə кəтирмəк габилијјəтинə маликдир, буна көрə дə реаксијаны јеринə јетирдикдə, сынаг шүшəсинин диварыны шүшə чубуг илə сүртмəк лазымдыр.

2.Күмүш-нитраты $AgN0_3$ артыгламасы илə əлавə етдикдə ағ $Ag_2S_20_3$ чөкүнтүсүнү əмəлə кəтирəрəк өнҹə саралыр, сонрадан гонурлашыр вə нəһајəт күмүш сулфидə чеврилмəси нəтиҹəсиндə гаралыр.

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S\downarrow +2H^+ +SO_4^{2-}$$

Бу $S_20_3^{2-}$ ионунун характер реаксијаларындан биридир.

3. Туршулар - тисосулфатлар мəһлулларындан сəрбəст $H_2S_20_3$ туршусуну ајырыр ки, бу да өз нөвбəсиндə H_20, $S0_2$ вə S--ə парчаланыр:

$$S_2O_3^{2-}+2H^+ \rightarrow H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O +SO_2\uparrow+ S\downarrow$$

Реаксијанын нəтиҹəсиндə əмəлə кəлəн күкүрд мəһлулун буланмасына сəбəб олур, тиосулфат ионунун гатылығы нə гəдəр чох вə мəһлулун температуру нə гəдəр јүксəк оларса, бир о гəдəр дə тез алыныр. Белə ки, ејни шəраитдə сулфитлəр дə $S0_2$-ни ајырыр, лакин күкүрд булантысы əмəлə кəлмир, реаксија $S_20^{3-}_2$ ионларынын $S0^{3-}_2$ иштиракы илə тə"јин етмəјə имкан верир вə тиосулфатын əн мүһүм реаксијаларындан биридир.

§ 95. Co^{2-}_3 -ионларынын реаксијалары

Карбонат иону $C0_3^{2-}$ карбонат туршусунун H_2C0_3 аниону олуб, сəрбəст һалда мə"лум дејилдир. Дузлардан алындыгда, о тамамилə анһидридə ($C0_2$) вə суја парчалныр. H_2C0_3 чох зəиф туршу олдуғундан,

гәләви металларын карбонатлары гәләви реаксијаја маликдирләр. Орта дузлардан суда һәлл оланы јалныз калиум, натриум вә аммониум дузларыдыр. Галан груп катионлары $C0_3^{2-}$ илә орта вә әсаси карбонатлар, лакин бә"зиләри исә (Al^{3+},$Cr^{3-}{}_1$,Ti^{IV}) һидроксидләр шәклиндә чөкүрләр. Na_2C0_3 вә K_2C0_3-ин 0,1 н мәһлулдары һидролиз нәтичәсиндә гүввәтли гәләви (pH= 11,6) реаксија верирләр. $C0_2^{3-}$ иону рәнксиздир.

1. Бариум хлорид $BaCl_2$, $C0_2^{3-}$ ионуну ағ $BaC0_3$ шәклиндә чөкдүрүр ки, бу да дурулашмыш минерал туршуларда вә CH_3C00H -да $C0_2$-нин ајрылмасы илә һәлл олур. Сулфат туршусунун тә"сириндән $BaC0_3$ һәлл олмагла ејни заманда зәиф һәлл олан бариум сулфат әмәлә кәлир.

2. Күмүш нитрат $AgN0_3$ туршуларда һәлл олан ағ Ag_2C0_3 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. HCl тә"сириндән AgCl әмәлә кәлир. Ag_2C0_3 -ы гајнатдыгда Ag_2O вә CO_2 парчаланыр.

3. Туршулар карбонатлары $C0_2$-нин ајрылмасы илә парчалајырлар:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3; \qquad H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

$C0_2$-нын ајрылмасыны әһәнк вә ја барит суларынын, даһа доғрусу $Ca(0H)_2$ вә ја Ba(0H) мәһлулларынын буланмасына әсасән тә"јин етмәк мүмкүндүр. Бу мәһлулларын $C0_2$ тә"сириндән буланмасы $CaC0_3$ вә ја $BaC0_3$ чөкүнтүләринин әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә олур:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

§ 96. $P0_4^{3-}$ ионларынын реаксијалары

Фосфат иону $P0_4^{3-}$ ортофосфат туршусунун H_3P0_4 аниону олуб, орта гүввәјә малик туршудур. Үч әсаслы туршу олдуғундан үч чүр дуз әмәлә кәтирир: фосфатлар (Na_3P0_4), һидрофосфатлар (Na_2HP0_4) вә диһидфосфатлар Ca $(H_2P0_4)_2$.

Фосфат туршусу дузларындан суда һәлл оланы гәләви метал вә аммониум дуузларыдыр, еләчә дә диһидрофосфатлардан гәләви торпаг металлары, мәсәлән, $Ca(H_2P0_4)_2$ -дир. Галан дузлар суда һәлл олмурлар, лакин минерал туршуларда, бир чохлары исә сиркә туршусунда һәлл олур. Сиркә турушусунда $FeP0_4$ вә $AlP0_4$ һәлл олмур. Бисмут дузу $BiP0_4$ цурулашдырылмыш (0,5н) $HN0_3$ -да зәиф һәлл олур. Гәләви металларын фосфатлары гүввәтли гәләви реаксијаја маликдирләр.

1. Бариум хлорид $BaCl_2$ Na_2HP0_4 мәһлул илә туршуларда һәлл олан ағ $BaHP0_4$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow BaHPO_4\downarrow$$

Әкәр реаксијаны гәләви иштиракы илә апарсаг, $HP0_4^{2-}$ иону $P0_4^{3-}$ -ә чевриләчәк вә чөкүнтүдә $Ba_3(P0_4)_2$ олачагдыр.

$$2Ba^{2+} + 2HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 2H_2O$$

Чөкүнтүнүн туршулара олан мүнасибәти, $BaHP0_4$-да олдуғу кимидир.

2. **Магнезиал гарышығы,** даһа доғрусу $MgCl_2$-нин NH_4Cl вә NH_40H илә гарышығы ағ кристаллик $MgNH_4P0_4$ чөкүнтүсүн верир:

$$HPO_4^{2-} + NH_4OH + Mg^{2+} \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$$

Бу реаксија Mg^{2+} өјрәндикдә нәзәрдән кечирилмишдир.

3. Молибден мајеси, јә"ни аммониум молибдат $(NH_4)_2Mo0_4$- ын $HN0_3$ дә мәһлулу, фосфатлар илә сәчијјәви сары кристаллик фосфоромолибдат вә ја мүасир номеклатураја әсасән, аммониум 12-молибдено-фосфат чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$PO_4^{3-} + 2NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3[PMo_{12}H_{40}]\downarrow + 12H_2O$$

Аммониум фосформолибдат чөкүнтүсү фосфатын артығында һәлл олур. Буна көрә дә реакенти чох артыгламасы илә әлавә етмәк лазымдыр.

1-2 дамчы фосфат мәһлулуна 8-10 дамчы молибден мајеси әлавә едирләр вә јүнкүл гыздырырлар (40-50°С кими). Лазым кәлсә бир гәдәр сахлајырлар.

Реаксијанын һәссаслығы NH_4N0_3 дузуну әлавә етдикдә артыр. Мәһлулда редуксијаедичиләрин, иштирак етмәси реаксијаја мане олур, белә ки, онлар Мо-и молибден көјүнә кими редуксија едирләр. Редуксијаедичиләри оксидләшдирмәк вә Cl^- ионарынын бир һиссәсини чыхартмаг үчүн 2-3 дамчы 6 н $HN0_3$ мәһлул илә гајнатдыгдан сонра вә алынмыш мәһлул илә јухарыдакы реаксијаны апармаг олар.

§ 97. $B_40^{2-}_7$ вә $B0^-_2$ ионларынын реаксијалары

Сәрбәст бор (ортоборат) туршусу H_3B0_3 ағ рәнкли бәрк кристал маддә олуб, суда кифајәт гәдләр јахшы һәлл олдуғундан ән зәиф туршулар сырасына аид едилир. Бор туршусунун дузларынын тәркиби метабор ($HB0_2$) вә ја тетроборат ($H_2B_40_7$) туршуларына ујғун кәлир.

Бораталардан суда һәлл оланы јалныз гәләви металларын дузуларыдыр. Бунлардан ән әһәмијјәтлиси натриум тетраборат $Na_2B_40_7$ - (боракс) адланыр. Чох зәиф туршуларын дуузлары олдугларындан, һәлл олан метаборатларын һамысы сулу мәһлулда гүввәтли һидролиз едәрәк гәләви реаксијаја (pH 11) маликдирләр. Суда һәлл олмајан боратлар туршуларда һәлл олурлар. Боратларын мәһлуллары рәнксиздир.

1. **Бариум хлорид $BaCl_2$** NaB_40_7-үн дурулашдырылмыш мәһлул илә чох да зәиф туршуларда һәлл олан ағ бариум метоборат $Ba(B0_2)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2BO^-_2 + 2H_3BO_3$$

$$Ba^{2+} + 2BO^-_2 \rightarrow Ba(BO_2)_2$$

$$B_4O^{2-}_7 + Ba^{2+} + 3H_2O \rightarrow Ba(BO_2)_2 \downarrow + 2H_3BO_3$$

Реаксијанын тәнлијиндән көрүндүјү кими, чөкүнтүјә јалныз мәһлулда иштирак едән метаборат ионунун јарысы кечир. Ону там чөкдүрмәк үчүн реаксијаны гәләви мүһитдә апармаг лазымдыр:

$$2H_3BO_3 + 2OH^- + Ba^{2+} \rightarrow Ba(BO_2)_2\downarrow + 4H_2O$$

2. **Күмүш нитрат $AgNO_3$** вә NH_40H -да һәлл олан ағ $AgB0_2$ чөкүнтүсүнү верир:

$$B_4O_7^{2-} + 2Ag^+ + 3H_2O \rightarrow 2AgBO_2\downarrow 2H_3BO_3$$

3. **Аловун бојанмасы**. Борун учучу бирләшмәләри лампанын рәнксиз аловуну јашыл рәнкә бојајыр. Боратлар учучу олмадығындан ашағыдакы үсулларын реаксијасыны апармаг олар.

Путада 4-5 дамчы $Na_2B_40_7$ мәһлулуну бухарлашдырырлар. Гуру галыг сојудугдан сонра 3-4 дамчы гаты H_2S0_4, 5-6 дамчы етил (вә ја метил) спирти илә јахшы гарышдырыб јандырырлар. Јанан спиртин аловунун кәнарлары јашыл рәнкә бојаныр. Реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 \text{ vә ya } (B(OH)_3)$$

$$B(OH)_3 + 3\,C_2H_5OH \rightarrow B(OC_2H_5)_3\uparrow + 3H_2O$$

Әмәлә кәлмиш бор дузунуну етил ефири $B(OC_2H_5)_3$ чох учучу маддә олдуғундан алову сәчијјәви јашыл рәнкә бојајыр.

§ 98. F^- ионларынын реаксијалары

F-иону флүорид туршусунун аниону учучу маје олуб, 19,4°С-дә гајнајыр. Онун бухары кәскин ијли вә гүввәтли зәһәрлидир. Башга һаллокенли туршулардан фәргли олараг, HF туршусу орта гүввәлидир. Онун хүсусијјәтләри F^- -нун кимјәви реакентләр тә"сириндән сәрбәст F_2 кими оксидләшмәмәсидир, чүнки флүор мә"лум олан оксидләшдирициләрин һамысындан гүввәтлисидир. HF-ин сәчијјәви хүсусијјәти, онун SiO_2 илә гаршылыглы тә"сирдә олдугда силикатлар илә газ шәкилли силан SiF_4 әмәлә кәтирмәсидир;

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4\uparrow$$

$$CaSiO_3\downarrow + 6HF \rightarrow CaF_2\downarrow + SiF_4 + 3H_2O$$

Гәләви металларын вә аммониумун, һәмчинин күмүш, алүминиум, галај вә чивә флүоридәлир суда һәлл олурлар. Гәләви торпаг металлары, гурғушун, мис вә синк флүоридләри мәһлулларынын реаксијасы нејтрала јахын- иону исә рәнксиздир.

1.Бариум хлорид $BaCl_2$ флүор лә минерал туршулаарын артығында вә аммониум дузларында һәлл олан ағ рәнкли BaF_2 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

2. Калсиум хлорид $CaCl_2$ минерал туршуларда зәиф вә сиркә туршусунда һәлл олмајан ағ CaF_2 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир.

3. Ализарин вә сиркониум (IV) нитрат. Әкәр һәр бириндән бир дамчы олмагла ализарин илә сиркониум (IV) дузунуну мәһлулуну гарышдырсаг, бәнөвшәји рәнкли сиркониум-ализаринат бојасы алынар. Алынмыш гарышығыа бир гәдәр флүорид әлавә едилсә, онда сиркониум (IV) иону даһа давамлы комплекс $[ZiF_6]^{2-}$ шәклиндә бирләшәчәкдир. Схематик олараг реаксијаны ашағыдакы кими көстәрмәк олар:

$$ZrAliz + 6F^- \longrightarrow [ZnF_6]^{2-} + Aliz$$

бәнөвшәји рәнк   јашылымтыл сары рәнк.

Фосфатлар вә оксалатлар реаксијаја мане олурлар.

§ 99. SiO_3^{2-} ионларынын реаксијалары

Тәбии шәраитдә мүхтәлиф силикатлар адланан чохлу силисиум бирләшмәләри мөвчуддур вә сүн"и сурәтдә алына биләрләр. Бунлар мүхтәлиф силикат туршуларынын дузлары олуб, тәркибләри үмуми шәкилдә $mSiO_2 \cdot nH_2O$ формул илә ифадә олуна биләр.

Әксәр һалда силикат туршуларыны тәмиз һалда ајырмаг мүмкүн дејилидр вә онларын варлығыныны ујғун дузларынын олмасы илә мүәјјән етмәк олар. Бунлардан суда һәлл оланы јалныз метасиликат туршусунун "һәлл олан силикатлар" адлнана гәләви металларынын $NaSiO_3$ вә K_2SiO_3 дузларыдыр. Онларын 0,1 н сулу мәһлулары һидролиз нәтичәсиндә гүввәтли гәләви реаксијаја (pH 12) маликдир. Бә"зән суда һәлл олмајан силкатлар минерал туршулар илә парчаланараг сәрбәст силикат туршуларыны әмәлә кәтириләр. Суда һәлл олмајан вә туршуларда парчаланмајан силикатлар мәһлула Na_2CO_3 вә K_2CO_3 гарышыглары илә әритмәклә кечирмәк олар, бу заман гәләви металларын һәлл олан силикат бирләшмәләри алынынр. Силикатларын мәһллулары рәнксиздирләр.

1. Бариум хлорид $BaCl_2$ SiO_3^{2-} илә ағ $BaSiO_2^{2-}$ чөкүнтүсүнү верир. Туршулар, силикат туршуларынын мүхтәлиф гарышығы олан һәлмәшик чөкүнтүнүн алынмасындан парчаланырлар.

2.Күмүш нитрат $AgNO_3$ силикатларын мәһлул илә сары Ag_2SiO_3 чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирәрәк HNO_3 -дә һәлл олур:

$$SiO_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow Ag_2SiO_3\downarrow$$

3. Дурулашмыш туршулара тәдричлә чох да дуру олмајан силикат мәһлулларыны әлавә етдикдә силикат туршуларынын ағ һәлмәшик чөкүнтүсүнү (кел) әмәлә кәтирир. Бә"зән сынаг шүшүәсинин ичәрисиндәки һәлмәшик күтләјә чеврилир. Туршунун артығыны сүр"әтлә әлавә етдикдә, хүсусилә дурулашдырылмыш силикат мәһлуларында чөкүнтү ани олараг чөкмүр. Бу заман силикат туршулары мәһлулда коллоид шәклиндә (зол) галыр. Гисмән һәлмәшик әмәлә кәлдикдә дә коллоид мәһлул алыныр. Буна көрә дә туршулар васитәси илә силикат туршусунун чөкмәси там ола билмәз.

Силикат туршусунун там ајырмаг үчүн гаты HCl илә бир нечә дәфә гурујана кими бухарлашдырмаг лазымдыр. Бу заман силикат туршулары сусузлашараг практики олараг һәлл олмајан шәкилә кечирләр. Чөкүнтү туршулашдырылмыш су илә ишләдикдән сонра сентрифуглашдырмагла ајырмаг лазымдыр.

4. Аммониум дузлары туршулара нисбәтән силикат мәһлулларындан силикат туршусуну даһа там ајырырлар. Бу реаксијанын кедиши

силикатын һидролиз таразлығынын позулмасы вә аммониум дузларынын NH_4^+ иону илә силикат туршусунун коагулјасијасынын нәтичәсидир:

$$SiO_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2OH^-$$

$$2OH^- + 2NH^+_4 \rightarrow 2NH_4OH$$

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O + 2NH^+_4 \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NH_4OH^-$$

Әкәр сојугда чөкүнтү алынмырса, мәһлулу су һамамында бир нечә дәгигә гыздырмаг лазымдыр.

Нәзәрә алмаг лазымдыр ки, алүминат NH_4Cl илә гыздырылдыгда $Al(0H)_3$ чөкүнтүсүн верир ки, бу да формасына көрә силикат туршусунун чөкүнтүсүнә чох охшајыр. Һәмчинин галај вә стибиум NH_4Cl тә"сириндән буна охшар һидроксид чөкүнтүләрини әмәлә кәтирирләр. Буна көрә дә сәһв етмәмәк үчүн, $Si0_3^{2-}$ үчүн јохлаама реаксијасыны апармағы мәсләһәт көрүрләр. Анализ олунан мәһлулун бир һиссәсини гурујана кими бухарлашдырараг, гуру галығы сүзкәч кағызынын үзәринә кечириб мави метилен бојасынын 0,5%-ли сиркә туршусундакы мәһлулу илә шиләјирләр. Сојуг су илә јудугдан сонар силикат туршусунун һәлмәшик чөкүнтүсү галыр ки, бу да метилен мависи илә түнд мави рәнкә бојаныр.

§ 100. $C_20_4^{2-}$ ионларынын реаксијалары

Оксалат иону $C_20_4^{2-}$ оксалат туршусуунн $H_2C_20_4$ анионудур. Сәрбәст оксалат туршусу - ағ рәнкли маддәдир, ики молекул кристаллашма сују илә кристаллашыр. О суда јахшы һәлл олур вә орта гүввәјә малик ики әсаслы туршудур. Еһтијтала гыздырдыгда асан сублимасија олунур. Гүввәтли көзәрдилмә нәтичәсиндә H_20, $C0_2$ вә $C0$ парчаланыр. $H_2C_20_4$ дузларындан һәлл оланы јалныз гәләви металларын вә магнезиумун дузларыдыр. Галан оксалатлар суда зәиф, минерал туршуларда исә һәлл олурлар. Оксалат туршусу Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} ионлары илә комплекс анионлар, $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Ni(C_2O_4)_3]^{4-}$ әмәлә кәтирмәк габилијјәти сәчијјәвидир. $S_20^{2-}_4$ -аниону рәнксиздир.

1. Бариум хлорид $C_20_4^{2-}$ илә ағ рәнкли минерал туршуларда вә гајнатдыгда сиркә туршусунда һәлл олан BaC_20_4 чөкүнтүсүнүн әмәлә кәтирир.

2. Калсиум дузлары (Ca^{2+}) $C_20_4^{2-}$ -ионунун минерал туршуларда һәлл олан вә сиркә туршусунда әһәлл олмајан ағ CaC_20_4 шәклиндә чөкдүрүр. CaC_20_4-ын сиркә туршусуна олан мүнасибәти калсиум дузлары-

нын өјрәндијимиз анионларын һамысындан CaF_2 мүстәсна олмагла фәргләндирир.

3. Калиум перманганат турш мүһитдә $C_2O_4^{2-}$-ы SO_2-нә кими оксидләшдирир:

$$2MnO^-_4 + 5C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

Реаксијаны 70-80°C гыздырмагла апарырлар. Реаксијанын кедишинин мәһлула дамчы-дамчы әлавә едилмиш перманганатын рәнксизләшмәси илә асан мүәјјән етмәк олар. Рәнксизләшмә адәтән ани олараг башламыр. 1-2 дамчы $MnSO_4$ мәһлулунун әлавә едилмәси реаксијаны каталитик олараг сүр"әтләндирир.

Бунун үчүн,сынаг шүшәсинә биир нечә дамчы анализ олунан мәһлул көтүрүб, NaOH илә јүнкүл гәләвиләшдирирләр. Беләликлә, мәһлулда ола биләчәк $CaCl_2$ мәһлулунун артығыны әлавә едиб бир нечә дәгигә гыздырырлар. Калсиум дузларынын чөкүнтүсүнү сентрифуглашдыраараг, исти су илә јудугдан сонра гыздырмагла 2 н H_2SO_4 илә ишләјирләр. Чөкүнтүнү ајырыб, алынмыш мәһлула 1 дамчы $MnSO_4$ әлавә едиб вә су һамамында гыздыраараг, дамчы-дамчы 0,01 н перманганат илә тә'сир едирләр. Мәһлулун рәнксизләшмәси $C_2O_4^{2-}$ - ионунун олмасыны көстәрир.

4. Көзәртмә. Сонунчу окалатларын аз мигдарда көмүрләшәрәк парчаланмасыны верир. Гәләви металлар вә бариумун оксалатлары бу заман ујғун карбонатлар вә дәм газы әмәлә кәтирир:

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2CO_3 + CO\uparrow$$

Дәмир, никел, кобалт, мис вә надир металлар оксалатлар илә - метал оксидләри әмәлә кәтирирләр. Оксалатлар бир сыра катионлары илә комплексләр әмәлә кәтирмәк габилијјәтинә малик олдугдарындан, анализ олунан мәһллуда катионлары тә"јин етмәздән әввәл, оксалатлары чыхартмаг лазымдыр. Чыхарылма ја һава дахил олмагла ујғун бәрк маддәләрин алынмасына кими гыздырмагла, ја да ону тәкрар олараг гаты сулфат вә нитрат туршуларынын гарышығы илә ишләмәклә әлдә едилә биләр. Белә ишләмәни SO_3-ин "түстүсү" әмәлә кәләнә кими гыздырмагла вә бир нечә дәфә $C_2O^{2-}_4$ ионлары үчүн мәнфи реаксија алынана кими давам етдирирләр. Ајдынлар ки, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} вә гисмән Ca^{2+} бу әмәлијјат заманы зәиф һәлл олан сулфатлр шәклиндә чөкәчәкләр; онлары мәһлула кечирмәклә тәдгиг едирләр.

ИКИНЧИ ГРУП АНИОНЛАРЫ

Икинчи груп анионларынын тәркибинә Cl^- (хлорид иону), (бромид иону), I^- -(јодид иону), S^{2-} - (сулфид иону), SCN^- (роданид иону), $[Fe(CN)_6]^{4-}$ һексасианоферрат (II) $[Fe(CN)_6]^{3-}$һексасаианоферрат (III), CN^- (сианид иону), BrO_3 (бромат иону), ClO^- (һипохлорит иону) вә с. дахилдирләр.

Бу анионлар зәиф нитрат туршусу мүһитиндә Ag^+ илә чөкүрләр. Бунларын әмәлә кәтирдикләри күмүш дузлары дурулашдырылымыш (2н) HNO_3 -да һәлл олмурлар.

II груп анионларындан фәргли олараг, III групун әмәлә кәтирдији күмүш дузлары еләчә дә SO_4^{2-} вә F^- суда һәлл олурлар, I групун башга анионлары илә әмәлә клән бирләшмәләр исә дурулашдырылмыш HNO_3^- да һәлл олурлар. II груп анионларынын груп реакенти дурулашдырылмыш HNO_3 турш мүһитдә $AgNO_3$-дир.

S^{2-} ионлары нитрат туршусу илә күкүрдә кими (һәтта SO_4^{2-} кими) оксидләшдијиндән, буна көрә дә II груп анионларыны груп реакенти илә јохладыгда , анализ олунан мәһлулу дејил, күмүш нитрат мәһлулунун нитрат туршусу илә туршулашдырмаг лазымдыр.

II груп анионларынын бариум дузлары суда һәлл олурлар. Онун үчүн, I груп анионларындан фәргли олараг, II груп анионлары $BaCl_2$ илә чөкмүрләр. II груп анионлары $[Fe(CN)_6]^{4-}$ вә $[Fe(CN)_6]^{3-}$ мүстәсна олмагла сулу мәһлулларда рәнксиздирләр.

§ 101. Cl^- ионларынын реаксијалары

Хлорид иону Cl^- хлорид туршусунун HCl анионудур. Бу туршунун газ шәкилли һидрокен хлоридин судакы мәһлулу ән гүввәтли туршулар сырасына дахилдир. HCl-нун гүввәтли әсаслларла гаршылыглы тә"сириндән әмәлә кәлмиш, $CaCl_2$ вә с. кими хлоридләрин мәһлулары, нејтрал реаксијаја, лакин зәиф әсаслардан әмәлә кәлән дузлары мәһлулу исә - турш реаксијаја маликдир. Дејиләнләр тамамилә бромидвә јодидләрә дә аиддир, чүнки HBr вә HCl,кими гүввәтли туршулардыр.

Хлоридләрдән суда зәиф һәлл оланлары $AgCl$,Hg_2Cl_2,$PbCl_2$, еләчә дә бисмут, стибиум вә галајын әсаси дузларыдыр. Галан хлоридләр суда јахшы һәлл олурлар.

1. **Күмүш нитрат** Cl^- илә ағ кәсмиквари AgCl чөкүнтүсүнү верир. Ишыгда чөкүнтү бозумтул-бәнөвшәји олур, лакин сонрадан гаралыр (парчаланыр). AgCl гүввәтли туршунун зәиф һәлл олан дузу олдуғундан,

туршуларда һәлл олмур, мәсәлән, HNO_3. Лакин NH_4OH, $Na_2S_2O_3$ KCN кими маддәләлрин тә"сириндән асанлыгла һәлл олур.

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$$

Мәһлулу туршулашдырдыгда AgCl јенидән чөкүнтүјә кечир:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightarrow AgCl\downarrow + NH_4^+$$

AgCl-дән ($hh=1,78.10^{-10}$) фәргли олараг, AgI даһа аз һәлл олмаг габилијјәтинә ($hh=8,3.10^{-17}$)маликдир вә практики олараг аммониум һидроксиддә һәлл олмур. AgBr(hh=5,3.10-13)вә AgSCN ($hh=1,1.10^{-12}$) чөкүнтүләри чүз"и дәрәчәдә һәлл олурлар. Лакин күмүш бромид вә роданидин бу чүз"и һәлл олмасыны, системә аммониум карбонат (12%) әлавә етмәклә һидролиз нәтичәсиндә (pH 9,2) әлдә етмәк олар.

Чөкүнтүнү бу мәһлул илә гүввәтли чалхаладыгда нәзәрдән кечирдијимиз күмүш хлорид һәлл олмаға башлајыр, күмүш бормид вә роданид исә демәк олар ки, һеч һәлл олмур. Әкәр һәлл олмајан чөкүнтүнүн сентрифуглашдырсаг, алынмыш шәффаф сентрифугата бир нечә дамчы KBr мәһлул әлавә етсәк, (баашланғыч мәһлулда Cl^- олдугда) аммониум һидроксид мәһлулунда Ag^+ гатылығы hh AgBr кечмәси үчүн кифајәт гәдәр чох олачагдыр. Буна көрә дә мәһлулда сарымтыл- ағ рәнкли AgBr булантысы мејданан чыхыр; бунун әмәлә кәлмәси Cl олмасынын нишанәсидир. О олмадыгда күмүшүн бромид вә роданидләри аммониум карбонатда зәиф һәлл олдуғундан мәһлул тамамилә шәффаф һалда галыр, даһа доғрусу, мајенин һисс олунмајан дәәчәдә буланмасы мејдана чыхыр. AgCl -и һәлл етмәк үчүн хүсуси һазырланмыш гарышыг тәтбиг етмәк олар. (1 л-ә 0,25 M NH_40H вә $KN0_3$, 0,01 M $AgN0_3$).

2. Оксидләшдиричиләрин тә'сири. Сәрбәст Cl_2 - чох гүввәтли оксидләшдиричидир. $Cl_2/2Cl$ - чүтүнүн стандарт потенсиалынын гијмәти 1,36 V тәшкил едир. Cl^- иону зәиф редуксијаедичидир.

Лакин даһа јүксәк потенсиала малик оксидләшдиричиләрә тә"сир етдикдә Cl^- иону Cl_2 кими оксидләшир.

Белә оксидләшдиричиләрә мисал олараг, турш мүһитдә $KMn0_4$, PbO_2 вә $KClO_3$ аиддир. Бә"зән реаксијаја дахил олан маддәләләрин ујғун гатылыглары сечмәк мүмкүн оларса, онда хлора нисбәтән ашағы потенсиала малик оксидләшдиричиләрлә тә"сир етдикдә Cl^- ионуну оксидләшдирмәк мүмкүн олур.

Чүнки, хлорид мәһлулна бир нечә дамчы гаты (H_2S0_4), бир гәдәр бәрк $Mn0_2$ ($E=Mn0_2/Mn^{2+}=1,23V$)әлавә едиб гыздырдыгда CI_2 чыхыр :

$$MnO_2\downarrow + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Cl_2\uparrow + Mn^{2+} + 2H_2O$$

Реаксијанын бу истигамәтдә кетмәси, мәһлулда H^+ гатылығынына бөүк олмасы илә изаһ едилир ки, бу да MnO_2/Mn^{2+} чүтүнүнүн таразлыг потенсиалыны гүввәтли јүксәлдир. $Br_2/2Br$ (+1,09V) вә $I_2/2I^-$ (+1,54V) чүтләринин стандарт потенсиалы $Cl_2/2Cl^-$ чүтүнүн стандарт потенсиалындан кичик олдуғу үчүн бүтүн оксидләшдиричиләр Cl^- ионуну Cl_2 кими оксидләшдирир. Белә һалда I^- вә Cl^- ионлары I_2 ве Br_2 алынмасы илә даһа тез оксидләширләр. Гејд етмәк лазымдыр ки, редуксијаедичиләрин ән зәифиндән бири олан, Cl^- аниону гәләви мүһитдә $KMnO_4$-ы $MnO(OH)_2$ кими редуксија етмәк габилијјәтинә малик дејилдир.

3. Калиум бихромат $K_2Cr_2O_7$ вә сулфат туршусу H_2SO_4. $K_2Cr_2O_7$ иштиракы илә хлоридә тә"сир етдикдә хромун учучу бирләшмәси адланан хлоромил хлорид CrO_2CL_2 әмәлә кәлир:

$$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_2Cl_2\uparrow + 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 3H_2O$$

Ајрылмыш олан CrO_2Cl_2 гәләви мәһлул илә реаксијаја кирәрәк хромат әмәлә кәтирир:

$$CrO_2Cl_2\downarrow + 4OH^- \rightarrow CrO^{2-}_4 + 2Cl^- + 2H_2O$$

Гејд едилән тәчрүбә чох дәгиг јеринә јетирилмәсинини тәләб едир, чүнки $K_2Cr_2O_7$-ын дамчысы реаксија гарышығына вә ја сынаг шүшәсинин диварына тохунурса, о заман Cl^--ну өнчә ачмыш оларыг. Нәзәрдән кечирдијимиз иону реаксија 6.1 гејд едилмәклә јанашы Br^- вә I^- иштиракы илә Cl^- тә"јин олунмасы үчүн тәтәбиг едилир.

§102 Br^- ионларынын реаксијалары

Бромид иону бромид туршусунун анионудур. HCl-ә охшар, һидрокен бромиидин суда мәһлулудур. HBr һәмчинин HCl кими гүввәтли туршудур. Бромид туршусунун дузларындан AgBr, Hg_2Br_2, $PbBr_2$ суда һәлл олмурлар. Үмумијјәтлә бромидәлр хассәләри е"тибарилә хлоридләрә чох јахындыр вә онлардан башлыча олараг оксидләшдиричиләрин тә"синә аз давамлы олмалары илә фәргләнирләр.

1. Күмүш нитрат $AgNO_3$ бромидләрин мәһлул илә зәиф сары AgBr чөкүнтүсүнү верәрәк HNO_3 -да һәлл олмур. Чөкүнтү NH_4OH зәиф һәлл олур вә практики олараг $(NH_4)_2CO_3$ вә $AgNO_3$ -үн аммонјаклы

мəһлулунда һəлл олмурлар. Су вə 2Н h_2CO_4 туршусу мəһлулунда күмүш бромидə синк тозу илə тə'сир етдикдə:

$$2AgBr\downarrow + Zn\downarrow \rightarrow Zn^{2+} + 2Br^- + 2Ag\downarrow$$

2. Гаты H_2S0_4 туршусу илə бəрк һалда олан бромидлəрə, тə"сир етдикдə,газ шəкилли һидрокен бромид ајрылыр:

$$NaBr\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HBr\uparrow$$

Һидрокен хлориддəн фəргли олараг, һидрокен бромид гисмəн сулфат туршусунун тə"сириндəн сəрбəст Br_2 кими оксидлəшир. Буну гонур рəнкли ајрылан газын чыхмасы илə билмəк олур:

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2\uparrow + 2H_2O + SO_2\uparrow$$

3. Оксидлəшдиричилəрин тə'сири. Јухарыда көстəрилмишдир ки, $Br_2/2Br$ чүтүнүнү оксидлəшмə потенсиалынын гијмəти (E_o=1,09v) ујғун олараг $Cl_2/2Cl^-$ чүтүнүн (E_o=1,36v) оксидлəшмə потенсиалына нисбəтəн аз олдуғундан, Br^- иону даһа гүввəтли редуксијаедичидир, јə"ни Cl^- ионунуа асан оксидлəшир. Һəмчинин елə оксидлəшдиричилəр мə"лумдур ки, Cl^- -ну оксидлчəшдирмəк габилијјəтинə малик олмадыглары һалда, Br-ну исə оксидлəшдирирлəр. Белə оксидлəшдиричијə нəзəрдəн кечирдијимиз реаксијадан көрүдүјү кими, гаты H_2S0_4 көстəрмəк олар.

Бромидлəрин мəһлулуна хлолу су (Cl_2-ун сулу мəһлулу) вə ја натриум һипохлорит NaCl0 тə"сир едирлəр. Br^- үчүн сəчијјəви олан бу реаксијасыны апармаг үчүн сынаг шүшəсинə 1-2 дамчы NaBr мəһлулу бир нечə дамчы 2н H_2S0_4 мəһлулу илə туршшулашдырыб, 1-2 дамчы хлолу су вə ја NaCl0 мəһлулу əлавə едирлəр. Сəрбəст Br_2 ајрылмасы нəтичəсиндə мəһлул гонурлашыр. Əкəр мајејə суја нисбəтəн Br_2-у јахшы һəлл едəн бир нечə дамчы хлороформ $CHCl_3$ вə ја бензол əлавə едиб чалхаласаг, һəлледичи тəбəгəси бром үчүн сəчијјəви олан нарынчы рəнкə бојначагдыр. Хлорлу су артыгламасы илə көтүрүлдүкдə нарынчы рəнк сарыја кечир, бу Br^- -ионунун мүһүм реаксијаларындан биридир.

Cl^- ионунуа охшар, Br^- -иону да зəиф редуксијаечдичи олдугундан, гəлəви мүһитдə редуксија етмəк габилијјəтинə малик дејилдир.

§ 103. I^- ионларынын реаксијалары

I^- иону һидрокен јодидин судакы мәһлулу олан јодид HI туршусунун анионудур. Бу туршу HCl вә HBr кими гүвәтлидир. Суда һәлл олмајан јодидләрдән күмүш, чивә, гурғушун, һәмчинин мис (I) дузларыдыр. $I_2/2I^-$ чүтүнүн стандарт потенсиалы $Br_2/2Br^-$ чүтүнүн потенсиалындан чох кичик олдуғу үчүн, HBr вә ја бромидләрә нәзәрән, һидрокен јодид туршусу вә онун дузлары асанлыгла сәрбәст I_2 кими оксидләшәчәкдир. нисбәтән даһа аз олдуғундан јодид туршусу вә онун дуузлары I_2 кими даһаа асан оксидләшдир.

1. Күмүш нитрат I иону илә сары AgI чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирәрәк нитрат туршусу вә аммониум һидроксиддә (AgCl-дән фәргли) һәлл олмур.

AgBr-дә олдуғу кими, AgI -дә вә ја 2н H_2SO_4 мәһлулу ништиракы илә синк тозунун тә"сириндән парчаланыр:

$$2AgI\downarrow + Zn\downarrow \rightarrow Zn^{2+} + 2I^- + 2Ag\downarrow$$

2. Гурғушун дузлары I^- иону илә сары вә ја гызылы рәнкли PbI_2 чөкүнтүсүнү верир.

3. Гаты H_2SO_4 јодид бирләшмәләринә бромидләрдә олдуғу кими тә'сир едәрәк HBr -ин оксидләшмәсинә нисбәтән, HI туршусуну I_2 кими асанлыгла оксидләшдирир. Сулфат туршусу бу заман SO_2 вәја H_2S кими редуксија олунур:

$$8I^- + SO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

Әмәлә кәлмиш јод сојугда тутгун-боз чөкүнтү шәклиндә чөкәрәк мәһлулу гонур бухары ајрылыр.

4. Нитрит иону. NO_2^- иону сулфат, хлорид вә һәтта сиркә туршулары иштиракы илә I^- ионуну елементар јода кими оксидләшдирир:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2\downarrow + 2H_2O + 2NO\uparrow$$

Сиркә туршусунун иштиракы илә јодид ионуну оксидләшмәси NO_2^- -ин сәчијјәви хүсусијјәтидир вә онун тә"јинин үчүн истифадә едилир. Реаксијада әмәлә кәлмиш I_2 тутгун-боз рәнкли чөкүнтү шәклиндә чөкүр вә мәһлулу гонур рәнкә бојајыр. Ону бензол вә ја нишаста мәһлулунунун көмәји илә тә"јин етмәк олар. Ахырынчы һалда реаксијада алынмыш гонур мәһлула дамчы-дамчы, 2-3 дамчы нишаста мәһлулу әлавә едирләр. Мәһлул јод илә нишастанын бирләшмәсинин алынмасы

нəтичəсиндə интенсив мави рəнкə бојајыр. Гыздырдыгда рəнк итир, сојудугда исə јенидəн əмəлə кəлир.

I^- ионундан фəргли олараг Br^- -иону нитрит илə оксидлəшмир. Бу онунла изаһ едилир ки, NO^-_2/NO (0,99v) чүтүнүн стандарт потенсиалы, $I_2/2I^-$ (0,54v) чүтүнə нисбəтəн бөјүк, $Br_2/2Br^-$ (1,09v) чүтүнə нисбəтəн исə кичикдир.

5. Мис дузу I^- илə ашағыдакы кими реаксијаја кирəр:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

Бу заман фил сүмүјү рəнкиндə мис (I) јодид чөкүнтүсү чөкүр.

Илк анлајышда белə көрүнə билəр ки, реаксијанын истигамəти $I_2/2I^-$ (E^0=+0,54v) вə Cu^{2+}/Cu^+ (E^o=+0,25v) чүтлəринин стандарт потенсиалларына ујғун кəлмир. Бу ганунсузлуғун сəбəби CuI(hh=10^{-12}) зəиф һəлл олмасындан ибарəтдир ки, бунун да нəтичəсиндə мəһлулда Cu^+ гатылығы гүввəтли ашағы дүшүр вə Cu^{2+}/Cu^+ чүтүнүн таразлыг потенсиалы јүксəлир. 0,$I_2/2I$ чүтүнə нисбəтəн чох аз олдуғундан реаксијанын кедишини I^- ионларынын оксидлəшдирмəк истигамəтиндə апарыр.

$$(E=Cu^{2+}/CuY=0,86v)$$

§ 104. S^{2-} ионларынын реаксијалары

Сулфид иону H_2S-ин судакы мəһлул олан сулфид туршусунун анионудур. Сулфид туршусу - əн зəиф туршулардан биридир. Буна ујғун олараг, гүввəтли əсаслардан əмəлə кəлəн сулфидлəр, мəһлулда гүввəтли гəлəви реаксијасына маликдирлəр. Һесаблама көстəрир ки, 0,1 M Na_2S вə K_2S мəһлулларынын pH ≈ 13-дүр. Һəмин гатылыгда $(NH_4)_2S$ мəһлулунун pH исə 9,25-дир. Чох зəиф əсаслардан əмəлə кəлəн дузлар, бə"зи һалларда (Al_2S_3,Cr_2S_3,TiS_2) су иштиракы илə мөвчуд ола билмəјиб, ујғун һидроксидлəрин əмəлə кəлмəси илə парчаланырлар. Катионларын груплара ајрылмасында сулфидлəрин суја, туршулара, гəлəвилəрə вə гəлəви металларын сулфидлəринə олан мүнасибəти өнчəки фəсиллəрдə изаһ едилмишдир.

1. Күмүш нитрат S^{2-} илə гара Ag_2S чөкүнтүсүнү верир. Чөкүнтү NH_4OH-дə һəлл олмур, гыздырдыгда дурулашдырылмыш HNO_3-да һəлл олур.

2. **Туршулар.** Дурулашдырылмыш H_2SO_4 вə HCl туршулары бир чох сулфидлəри парчалајырлар:

$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S\uparrow$$

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Һидрокен сулфидин ајрылмасыны лах јумурта ијинин әмәлә кәлмәси вә еләчә дә $Pb(CH_3C00)_2$ вә ја Na_2Pb0_2 мәһлулары илә исладылмыш кағызын гаралмасы илә билмәк олар:

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

$$H_2S + Na_2PbO_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2NaOH$$

3. Натриум нитропруссид $Na_2[Fe(CN)_5N0]$ S_2 иону илә сәчијјәви гырмызы-бәнөвшәји рәнкләмә верир ки, бу да $Na_4[Fe(CN)_5N0S]$ комплекс бирләшмәсинин әмәлә кәлмәсинин сәбәбидир. Әксинә, гәләви әлавә етдикдә, рәнкин әмәлә кәлмәси кифајәт гәдәр S^{2-} ионларынын әмәлә кәлдијиндән мејдана чыхыр:

$$H_2S + 2OH^- \rightarrow S^{2-} + 2H_2O$$

4. S^{2-} ионлары илә апарылан редуксија реаксијалары. S/S^{2-} чүтүнүн стандарт потенсиалынын гијмәти кичик олмасы нәтичәсиндә (E^o=-0,48v) S^{2-} иону сәрбәст күкүрдә кими чох асанлыгла оксидләшир вә буна көрә дә актив редуксијаедичидир. Белә ки, $S0_3^{2-}$ вә $S_20_3^{2-}$ ионларына охшар, о јод мәһлулуну рәнксизләшдирәрәк, I_2-ну I^- ионуна кими редуксија едир:

$$S^{2-} + I_2 \rightarrow S\downarrow + 2I^-$$

S^2, $S_20_3^{2-}$, $S0^{2-}_3$ вә $S0_4^{2-}$ анионлары гарышығынын анализи (башга анионлар омадыгда)

S^{2-}, $S_20_3^{2-}$, $S0^{2-}_3$ вә SO_4^{2-} анонлары бирликдә олдугда тә"јин етмәк үчүн анализин систематик кедишиндән истифадә етмәк лазымдыр. Чүнки бу анионлар бир-биринә мане олурлар. Һәгигәтдә дә анализ олунан мәһлул S^{2-} вә S^{2-} вә $S0^{2-}_3$-дән ибарәтдирсә, туршулашдырдыгда H_2S вә $S0_2$ ајрылыр:

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S\downarrow + 2H_2O$$

Нәтичәдә бу газлардан һансы артыгламасы илә оларса, о газын да ајрылмасы мүәјјәб олуначагдыр. Әкәр $S0_2$ артыгламасы илә оларса, онда еһтимал ки, мәһлулун туршулашдырылмасы мәһлулда јалныз $S_20_3^{2-}$ олмасы һалы кими ($S0_2$ вә S-ин әмәлә кәлмәси) мүшаһидә олуначагдыр. Белә һалда ахырынчы "өнчәдән ачылмыш" олачагдыр. Ајдындыр ки, $S0^{2-}_3$ вә $S_20^{2-}_3$ гарышылыглы тууршулашдырылан заман $S_20^{2-}_3$-нин вердији мәһсулу әмәлә кәтирәчәкләр. Нәһајәт, S^{2-} иштиракы илә $S0_3^{2-}$-ин тә"јин етмәк үчүн нитропурсид реаксијаны тәтбиг етмәк олмаз.

Чүнки $S_2O^{2-}_3$ иштиракы илә вә ја S^{2-} вә SO_3^{2-} гарышығында SO_3^{2-}- ин тә"јин олунмасы чәтинләшир. Һәр ики һалда мәһлулу туршулашдырыб $BaCl_2$ илә реаксијаны апардыгда, туршуларда һәлл олмајан ағ күкүрд чөкүнтүсү алыныр, буну да $BaSO_4$ кими гәбул етмәк олур.

S^{2-}, $S_2O^{2-}_3$, SO^{2-}_3 вә SO^{2-}_4 гарышыгларынын ашағыда верилмиш систематик анализи схеми илә: а) $CdCO_3$ тә"сириндән S^{2-} чөкдүрүләркән SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ ионлары мәһлулда галырлар; б) S^{2-} ионуну чөкдүрмәјән, стронсиум дузу васитәсилә илә SO^{2-}_3 вә SO_4^{2-} чөкдүрүлмәсинә; в) дурулашдырылмыш туршуларда $SrSO_4$ ын практики олараг һәлл олмасына, ејни заманда исә $SrSO_3$ -ин һәлл олмасына әсасланмышдыр.

1. **S^{2-} тә'јини вә ајрылмасы.** Бир дамчы анализ олунан гәләви мәһлула бир дамчы натриум нитропруссид мәһлулу әлавә едирләр. Гырмызы-бәнөвшәји рәнкчин әмәлә кәлмәси S^{2-} олдуғуну көстәрир. Әкәр S^{2-} мүәјјән едилмисә, 5 дамчы мәһлула бир гәдәр $CdCO_3$ дузу әлавә едирләр вә чалхалајрылар. Чөкүнтүнүн сентрифуглашдырмагла ајырыб там чөкмәни јохлајырлар. Мәһлулун бир дамчысына натриум нитропруссид лазым кәләрсә, јенә дә $CdCO_3$ әлавә едәрәк чалхалајырлар. Там чөкмә әлдә едилдикдән сонра, CdS вә кадмиум баашга дузларындан ибарәт чөкүнтү $CdCO_3$ -ын артығы илә бирликдә сентрифуглашдырыб, јујурлар. Чөкүнтүнүн сары рәнкдә олмасы S^{2-} олдуғуну тәсдиг едир. Әкәр рәнк ајдын дејилдирсә, сынаг шүшәсинә бир дамчы $CuSO_4$ вә 2-3 дамчы 2н HCl мәһлулу әлавә едирләр. Бу заман $CdCO_3$ һәлл олур. CdS-ин сары чөкүнтүсүнү даһа зәиф һәлл олан гара CuS чөкүнтүсү илә әвәз олунур. $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}-дән ибарәт олан (вә башга анионлар) сентрифугаты б. 2 вә 3 әсасән тәдгиг едирләр.

2. **$S_2O_3^{2-}$ -тә'јини.** 2 дамчы сентрифугата (башланғыч мәһлулда S^{2-} олмадыгда) 3-4 дамчы 2 н HCl мәһлулу әлавә едәрәк гыздырырлар. Ағ вә ја сары булантынын (күкүрд) әмәлә кәлмәси $S_2O_3^{2-}$ олдуғуну көстәрир.

3. **SO_3^{2-} вә SO_4^{2-} -нун тә'јини.** Сентрифугатын галан һиссәсинә там чөкәнә кими $SrCl_2$ вә ја $Sr(NO_3)_2$ мәһлул илә әлавә едирләр. Чөкмүш олан чөкүнтүнүн ($SrSO_3$,$SrSO_4$ вә стросиумун башга дузлары) дәгиг јујулараг ($S_2O_3^{2-}$ кәнар етмәк үчүн) 3-4 дамчы су илә буландырдыгдан сонра мәһлулу ики һиссәјә бөлүрләр.

1) SO_3^{2-}-ин тә'јини. Бир һиссәјә 2-3 дамчы 2н HCl мәһлулу вә дамчы-дамчы I_2 мәһлулу әлавә едирләр. Онун рәнксизләшмәси SO_3^{2-} олмасынын нишанәсидир.

2) SO_4^{2-}-ын тә'јини. Чөкүнтүнүн башга һиссәсинә 2 дамчы $BaCl_2$ мәһлул ($SrSO_4$-ы даһа зәиф һәлл олан $BrSO_4$ дузуна чевирмәк үчүн) вә артыгламасы илә 2н HCl мәһлул илә тә"сир едирләр. Чөкүнтүнүн һәлл олмамасы SO_4^{2-} ионунун олдуғунун көстәрир. Ону һәмчинин илк мәһ-

лулун ајрыча нүмунәсиндә HCl вә $KMnO_4$ иштиракы илә $BaCl_2$ мәһлул тә"сириндән тә"јин етмәк олар.

§ 105. SCN^- ионларынын реаксијалары

Роданид вә ја тиосианид иону SCN роданид туршусунун HCSN анионудур. Бу туршу рәнксиз маје олуб, кәскин ијли вә сулу мәһлулда өзүнү бир әсаслы гүввәтли туршу кими апарыр. Роданид туршусунун әксәр дузлары суда јахшы һәлл олур. Һәлл олмајан күмүш, мис (1) вә чивә (II), зәиф һәлл олан исә гурғушун дузларыдыр. SCN-иону рәнксиздир.

1. **Күмүш нитрат $AgNO_3$** SCN^- ионуну ағ күмүш роданид чөкүнтүсү шәклиндә чөкдүрүр:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$$

2. **Чивә (II) нитрат $Hg(NO_3)_2$** роданидин артығында һәлл олан комплекс бирләшмә әмәлә кәтирән, ағ чивә (II) роданид чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Hg^{2+} + 2SCN^- \rightarrow Hg\,(SHN)_2\downarrow$$

$$Hg(SCN)_2\downarrow + 2SCN^- \rightarrow [Hg\,(SHN)_4]^{2-}$$

3. **Дәмир (III) дузлары** SCN илә гырмызы вә ја чәһрајы (SCN^- гатылығы аз олдугда) рәнкли дәмир (Ш) роданид әмәлә кәтирир:

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

Реаксијаны јеринә јетирәркән $Fe(SCN)_3$-ын һидролизинин гаршысыны алмаг үчүн мәһлулу туршулашдырмаг лазымдыр. SCN^- гатылығы аз олдугда дәмир (III) роданидин үзви һәлледичи олан, амил спирти вә ја диетил ефири илә екстраксија етмәклә зәиф рәнкинин артырмаг олар. Бу SCN ән мүһүм тә"јинин реаксијалардан биридир. SCN^- ионунун көстрәилән бирләшмәләрин һамысынын иштиракы илә тә"јин етмәк үчүн мәһлулдан $ZnSO_4$ вә $Zn(CH_3COO)_2$ тә"сири илә $[Fe(CN)_6]^{4-}$ чыхартмаг вә алынмыш сентрифугаты HNO_3 иштиракы илә $AgNO_3$ мәһлул илә ишләмәк лазымдыр. Бу заман SCN^- иону чөкүнтүјә кечәчәк вә реаксијаја манечилик төрәдән галан маддәләрин бөјүк бир һиссәсиндән ајрылмыш олачагдыр. SCN^- ионларыны мәһлула кечирмәк үчүн ону I^- ионундан ајырмагла AgSCN, AgCl, AgBr, Ag_2S ибарәт ола биләчәк чөкеүнтүнү KBr

мәһлул илә чалхалајырлар. Бу заман AgSCN-ин бөјүк бир һиссәси даһа зәиф һәлл олан күмүш бромидә кечир вә мәһлулда SCN^- ионлары мејдана чыхыр:

$$AgSCN\downarrow + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow + SCN^-$$

Күмүш роданиддән фәргли олараг, күмүш јодид, AgBr-ә нисбәтән даһа кичик һәлл олма һасилинә маликдир. KBr практики олараг AgBr-ә чеврилмәдији үчүн I^- иону мәһлула кечмир. Сонда, SCN^- иону I^- ионундан ајрылмыш олур.

4. H_2S0_4 тә'сири. Дурулашдырылмыш (1:1) H_2S0_4 мәһлулу гуру роданид дузларыны карбон күкүрд оксиди C0S (зәһәрлидир) ајырмагла парчалајыр: COS көј аловла јаныр:

$$SCN^- + 2H^+ + H_2O \rightarrow NH^+_4 + COS\uparrow$$

Гаты сулфат туршусу гуру роданидләри сүр"әтлә парчалајараг кәскин ијә малик бухарлар, газлар ($C0S, HC00H, CS_2, C0_2, S0_2$) вә күкүрд ајырыр.

5. Мис дузлары (Cu^{2+} иону) дамчы-дамчы әлавә едилдикдә роданид илә әввәлчә зүмрүдү-јашыл рәнк верир. Реакентин артығындан гара $Cu(SCN)_2$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәлир. Сулфат туршусунун иштиракы илә онун әвәзинә мис (1) дузунун ағ чөкүнтүсү ајрылыр:

$$2\,SCN^- + 2Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuSCN\downarrow + SO^{2-}_4 + 2H^+$$

6. Кобалт дузлары (Co^{2+} иону) роданидләр илә амил спиртиндә һәлл олараг мави һәлгә әмәлә кәтирән комплекс бирләшмәләр верир. Реаксијаны јеринә јетирәркән $So(N0_3)_2$-ин дурулашдырылмыш мәһлулундан дамчы-дамчы әлавә етмәк лазымдыр, чүнки $[Co(SCN)_4]_2$ комплекси SCN^- ионунун чох бөјүк артығыны иштиракы илә әмәлә кәлир.

7. Синк металы турш мүһитдә роданидләри парчалајараг һидрокен сулфид вә HCl әмәлә кәтирир:

$$Zn\downarrow + SCN^- + 3H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S\uparrow + HCN\uparrow$$

Реаксијаны соручу шкафын алтында апармаг лазымдыр.

§ 106. CN^- ионларынын реаксијалары

Сианид иону CN^- чох зәиф сианид туршусунун ($K=6{,}2.10^{-10}$) анионудур. Сианид туршусу (вә ја сианил) чох зәһәрлидир. Онун гәләви

вә гәләви торпаг металлары илә әмәлә кәтирдикләри дузлар суда јахшы һәлл олурлар. Бу дузларын мәһлуллары һидролиз нәтиҹәсиндә гәләви реаксијаја маликдирләр (0,1М KCN мәһлулунуну pH-ы 11,10 бәрабәрдир).

Башга металларын әксәр сианидләри суда һәлл олмурлар, лакин калиум вә ја натриум сианидин артығында һәлл олараг комплекс бирләшмәләр әмәлә кәтирирләр. Сианидләрин сулу мәһлулары гејри давамлыдыр вә узун мүддәт сахладыгда парчаланырлар:

$$KCN + 2H_2O \rightarrow HCOOK + NH_3\uparrow$$

Һавада SO_2 вә рүтубәтин тә"сириндән бәрк һәлл олан сианидләр карбонатлара чеврилирләр.

1. Дурулашдырылмыш минерал туршулар суда һәлл олан сианидләрин һамысынын, $Hg(CN)_2$ мүстәсна олмагла, сојугда парчалајырлар. Бу заман HCN ајрылыр (соручу шкафда).

2. Гаты сулфат туршусу һәлл олмајан сианидләри, еләҹә дә сианидли комплекс бирлшмәләри парчалајырлар. Рекаксија бир сыра аралыг мәрһәләләриндән кечдијиндән о, ҹәм шәклиндә ашаағыдакы кими көстәрилә биләр:

$$Zn(CN)_2\downarrow + 2H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO_2\uparrow$$

3. Күмүш нитрат $AgNO_3$ артыгламасы илә калиум сианид мәһлулуна әлавә едилдикдә ағ һәлмәшик күмүш аркентосианид $Ag[Ag(CN)_2]$ чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. Реаксија әввәлҹә, мәһлулда CN^- артығы олдугда һәлл олан давамлы комплекс әмәлә кәтирир:

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow [Ag(CN)^2]^-$$

Күмүш дузунун сонрадан әлавә едилмәси чөкүнтү верир:

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ \rightarrow Ag[Ag(CN)_2]\downarrow$$

Әкәр, әксинә $AgNO_3$ мәһлулуна калиум сианид әлавә етсәк, онда әввәлҹә чөкүнтү әмәлә кәләр:

$$Ag^+ + CN^- \rightarrow AgCN\downarrow$$

сианидин сонрадан әлавә едилмәси чөкүнтүнү һәлл едир:

$$AgCN\downarrow + CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$$

4. Дәмир роданидин әмәлә кәлмәси. Сиандин гаты мәһлулуна бир нечә дамчы аммониум полисулфид әлавә едирләр вә еһтијатла су һамамында бухарлашдырырлар (соручу шкафда). Гуру галыға бир нечә дамчы дурулашмыш HCl вә 1-2 дамчы дәмир (III) хлорид мәһлулу әлавә едирләр. Дәмир роданид әмәлә кәлдијиндән, мәһлул ган-гырмызы рәнкә бојаныр:

$$CN^- + S_2^{2-} \rightarrow SCN^- + S^{2-}$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$$

$$3SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)_3$$

§ 107. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионларынын реаксијалары

Ферросианид иону вә ја һексасианоферрат (II) иону, һексианоферрат туршусунун $H_4Fe(CN)_6$ анионудур. Бу гүввәтли туршу ағ рәнкли кристал маддә олуб, суда вә спиртдә асан һәлл олур. Бәрк һалда өзүнә рүтубәти чәкәрәк тәдричән оксидләшиб берлин абысыны әмәлә кәтирдијиндән мавиләшир. Нәзәрдән кечирдијимиз туршунун дузлары - ферросианидләр даһа давамлыдырлар. Онларын јалныз гәләви вә гәләви торпаг металларынын дузлары суда һәлл олур. Мәһлуллары нејтрал мүһитә јахындыр. Галан ферросианидләр зәиф вә ја практики олараг суда вә дурулашдырылмыш сојуг туршуларда һәлл олмурлар. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ иону јашымтыл-сары рәнкә маликдир.

1. Күмүш нитрат $[Fe(CN)_6]^{4-}$ илә ағ күмүш ферросианид чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$4Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Чөкүнтү дурулашдырылмыш нитрат туршусунда вә аммонјакда практики олараг һәлл олмур.

2. Дәмир (III) дузлары нејтрал вә зәиф турш мүһитдә берлин абысынын мави чөкүнтүсүнү верирләр:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

Чөкүнтү дурулашдырылмыш HCl-да һәлл олмур, лакин гаты туршуда һәлл олур. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионунун бу мүһүм реаксијасында Fe^{3+} илә гырмызы-ган рәнкли дәмир роданид $Fe(SCN)_3$ бирләшмәсини әмәлә кәтирән SCN^- -нын иштирак етмәси мане олур. Әкәр реаксија дамчы

методу илә апарылырса онун манечилијини асанлыгла кәнар етмәк олар.

Кағыз золағы үзәринә ардычыл олараг бир дамчы гурғушун нитратын дојмуш мәһлулундан, 1 дамчы тәдгиг олунан мәһлулдан, бир дамчы су јерләшдирирләр. Ләкәнин мәркәзиндә гурғушун ферросианид чөкүнтүсү алыныр. Бу заман Pb^{2+} илә чөкмәјән SCN-ионлары ләкәнин кәнарына сыхыларaг $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионларындан ајрылырлар. Сонра ләкәнин мәркәз һиссәсини $FeCl_3$ мәһлулу вә дурулашдырылмыш HCl илә исладырлар. Бу заман гурғушун ферросианид берлин абысына чевриләрәк ләкәнин мәркәзини мавиләшдирир.

3. Мис (II) дузлары нејтрал вә ја сиркә туршусу мәһлулунда мис ферросианидин гырмызы-гонур чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2\,[Fe\,(CN)_6]\downarrow$$

Чөкүнтү минерал туршуларда вә аммонјакда һәлл олур.

4.Синк (II) .дузлары гәләвиләрдә һәлл олан ағ рәнкли чөкүнтү верирләр:

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2\,Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Zn_3\,[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

$$K_2Zn_3\,[Fe\,(CN)_6]_2\downarrow + 12OH^- \rightarrow 2K^+ + 2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + 3ZnO_2^{2-} + 6H_2O$$

5. Дуру сулфат туршусу сојугда ферросианидләри парчаламыр. Узун мүддәт гыздырдыгда онларын сианид туршусунун әмәлә кәлмәси илә парчаланмасы баш верир:

$$[Fe(CE)_6]^{4+} + 6H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 6\,HCN\uparrow$$

Мутләг соручу шкаф алтында ишләмәли! Гаты H_2S0_4 гыздырмагла ферросианидләрин һамысыны парчалајыр:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 12H^+ + Fe^{2+} + 6\,NH_4^+ + 6CO\uparrow$$

Белә һалда Fe^{2+} ионлары сулфат туршусу илә оксидләшәрәк, $S0_2$ кими редуксија олунур:

$$2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{3+}\,2H_2O + SO_2\uparrow$$

6. Јеjичи гәләвиләр һәллолмајан ферросианидләрин һамысыны гәләви метал ферросианидләринә вә ујғун һидроксидләрә әмәлә кәтирмәсилә парчалајырлар:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^- \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4OH^- \rightarrow 2Cu(OH)_2\downarrow + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

§ 108. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионларынын реаксијалары

Ферросианид вә ја һексасианоферрат (III) иону ферросианид $H_3[Fe(CN)_6]$ туршусунун анионудур.Ади һалда о, суда јахшы һәлл олан гонур рәнкли кристаллик мадддир. Гаранлыгда сахланылдыгда давамлы, ишыгда сианид HCN туршусунун әмәлә кәлмәси илә парчаланыр.

Феррисианид туршусу - гүввәтли үчәсаслы туршудур, оксидләшдиричидир, онун гәләви металларла, еләчәдә дәмир (III), хром (III) вә алиминиум илә әмәлә кәлмиш дузлары- ферринсинидләр суда һәлл олурлар. Башга феррисианидләр һәтта дуру туршуларда да һәлл олмурлар.

1. Күмүш нитрат. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ илә күмүш феррисианидин нарынчы чөкүнтүсүнү верир:

$$3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Чөкүнтү нитрат туршусунда һәлл олмур, лакин аммонјакда һәлл олараг $Ag_3[Fe(CN)_6]$ чөкүнтүсүнү $Ag[Fe(CN)_6]$ дан фәргләндирир.

2. Дәмир (II) дузлары нејтрал вә турш мәһлуларда турунбул мависинин чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионунун бу мүһүм реаксијасынын истифадә едилмәсиндә әмәлә кәлән чәтинлик дәмир (II)-нин һавада асан оксидләшмәсидир. Она көрә дузун трәркибиндә Fe^{+2} илә јанашы Fe^{3+}дә олур. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ иштиракында Fe^{2+} чөкүнтүсүндән форма е"тибарилә фәргләнмәјән берлин мависи чөкүтүсүнү верирләр. Беләликлә, мәһлулда $[Fe(CN)_6]^{4-}$ олдуғу һалларла $[Fe(CN)_6]^{3-}$ артыг тапылмамасы үчүн $FeSO_4$ реактивинин тәмизлијини јохламаг лазымдыр. О, NH_4SCN мәһлулу илә рәнк әмәлә кәтирмәмәлидир. Әкәр реактив чиркләнмишсә $[Fe(CN)_6]^{3-}$ тә"јини үчүн гәләви иштиракында $MnS0_4$ илә реаксијаны тәтбиг етмәк лазымдыр.

3. Дәмир (III) дузлары чөкүнтү вермирләр, лакин гонур рәнкләнмә әмәлә кәтирирләр ($([Fe(CN)_6])_4$-дән фәрги) .

4. Оксидләшмә реаксијалары. Тәркибиндә Fe(III) олан $[Fe(CN)_6]^{3-}$ аниону $[Fe(CN)_6]^{4-}$ кими асан редуксија олунур. О, нәинки асанлыгла оксидләшән маддәләри, һәтта үзви маддәләри (оксалат туршусу, селлүлоза, шәкәр) вә аммонјакы да оксидләшдирмәк габилијјәтинә маликдир. Феррисианидләрин оксидләшмәси адәтән гәләви мүһитдә кедир.

5. Јејичи гәләвиләр вә карбонатлар. (мәсәлән, $N0_2C0_3$) һәлл олмајан феррисианидләрин һамысыны гајнатмагла парчалајыр:

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_3\downarrow + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-}$$

§ 109. $Br0^-{}_3$ ионларынын реаксијалары

$Br0_3^-$ бромат иону нисбәтән гүввәтли $HBr0_3$ бромат туршусунун анионудур. Суда јалныз гәләви метал броматлары јахшы һәлл олурлар. Бромат туршусу гүввәтли оксидләшдиричи олдуғу үчүн онун тә"јининдә истифадә едилир.

1. Күмүш нитрат броматларын гаты мәһлулдарындан дуру нитрат вә сулфат туршуларында асанлыгла олан глан зәиф-сары $AgBr0_3$ чөкүнтүсүнү ајырыр. Күмүш бромат комплекс бирләшмәләр вермәклә амонјакда вә калиум сианиддә һәлл олур:

$$AgBrO_3\downarrow + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O + BrO^-{}_3$$

$$AgBrO_3\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2] + BrO^-{}_3$$

2. Бариум хлорид броматларын гаты минерал туршуларда асанлыгла һәлл олан ағ кристаллик бариум бромат чөкүнтүсүнү ајырыр.

3. Бромид (Br) вә јодидләр (I^-) турш мүһитдә броматларла сәрбәст бром вә јода кими окидләширләр:

$$BrO^{3-} + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3\,H_2O$$

$$BrO^{3-} + 6I^- + 6\,H^+ \rightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$$

§ 110. $I0^-{}_3$ ионларынын реаксијалары

$I0^{3-}$ иону гүввәтли јодат $HI0_3$ туршусунун ($K=1,6.10^{-1}$) анионудур. Сулу мәһлулларда јодат туршусу гүввәтли ассосиасија етдијиндән

ассосиатлар шәклиндә мөвчуддур. Бир әсаслы јодат туршусу ики сыра орта ($KI0_3$) дузларыны әмәлә кәтирир. Јодат туршусунун гәләви металларынын дузлары суда јахшы һәлл олурлар.

1.Күмүш нитрат. $I03^{-}_3$ илә комплекс бирләшмәләр әмәлә кәтирмәклә күмүш хлориди һәлл едән аммонјак вә сианид мәһлулларында һәлл олан ағ кәсмикли $AgI0_3$ чөкүнтүсүнү верир.

Сулфит ионлары илә турш мүһитдә $I0^{-}_3$ -иону вә күмүшүн аммонјак комплекс бирләшмәси олан мәһлула тә"сир етдикдә күмүш јодид чөкүнтүсү ајрылыр:

$$AgIO_3\downarrow + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

$$AgIO_3\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^+$$

Күмүш јодат һәмчинин сулфат вә нитрат (1:4) туршуларында һәлл олараг, мәһлулда гүввәтли полимерләшән јодат туршусуну верир.

2. Бариум хлорид $I0_3$ илә ағ рәнкли дурулашдырылмыш хлорид (гыздырдыгда) вә нитрат туршуларында һәлл олан чөкүнтү әмәлә кәтирир. Бариум-јодат асан дојмуш мәһлул әмәлә кәтирдијиндән сынаг шүшәсинини диварыны шүшә чубуг илә сүртдүкдә чөкүнтү ајрылыр:

$$2IO^{-}_3 + Ba^{2+} \rightarrow Ba(IO_3)_2\downarrow$$

Буна көрә дә анализин кедишиндә, бариум јодат, әкәр о мәһлулда иштирак едирсә, чөкмәјәчәкдир. Бариумун башга һәлл олмајан бирләшмәләри илә бирликдә јодат нисбәтән асан ајрылыр.

3. Гурғушун (II) дузлары $I0^{-}_3$ илә бариум-јодата нисбәтән минерал туршуларда зәиф һәлл олан гурғушун- јодат чөкүнтүсүнү әмәлә кәтирир:

$$Pb^{2+} + 2IO^{-}_3 \rightarrow Pb(IO_3)_2\downarrow$$

4. Јодидләр (I) турш мүһитдә (һәтта сиркә туршусу) јодун ајрылмасы илә јодаты оксидләшдирирләр:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Буна көрә дә анализин кедишиндә II груп анионларыны күмүш нитрат илә чөкдүрдүкдә реакенти әлавә етдикдән сонра мәһлулу туршулашдырмаг лазымдыр.

5. Натриум-тиосулфат $Na_2S_2O_3$ јодат туршусуну сәрбәст јодун чыхмасы илә редуксија едир. Натриумун тиосулфатын артығы илә редуксија олунма јодид ионуна кими кедир:

$$10S_2O_3^{2-} + 2IO^-_3 + 12H^+ \rightarrow I_2 + 5S_4O^{2-}_6 + 6H_2O$$

$$I_2 + 2\ S_2O^{2-}_3 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$12S_2O_3^{2-} + 2IO_3^- + 12\ H^+ \rightarrow 2I^- + 6\ S_4O_6^{2-} + 6\ H_2O$$

§ 111. ClO^- ионларынын реаксијалары

Һипохлорид туршусунун аниону олуб, сәрбәст һалда мөвчуд дејилдир, тез парчаланыр:

$$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2\uparrow$$

Һипохлоридләрин сулу мәһлуллары һидролиз нәтичәсиндә гәләви реаксија верир.

1.Гаты туршулар. Һипохлоридләр илә сүр"әтлә реаксијаја кирәрәк оксикени чыхарырлар. Хлоридләрин иштиракы илә хлор ајрылыр:

$$2ClO^- + 2H^+ \rightarrow 2HCl + O_2\downarrow$$

$$ClO^- + Cl^- + 2H^+ \rightarrow Cl_2\uparrow + H_2O$$

Һипохлоридләрин сулу мәһлулундан дуру сулфат туршусу хлорат туршусуну чыхарыр. Һәмчинин хлорат туршусундан гүввәтли олан башга туршулар да белә тә"сир көстәрирләр.

2. Јодидләр (I^-) зәиф гәләви мәһлулда һидрохлорид васитәси илә јодат кими оксидләширләр:

$$ClO^- + 2I^- + H_2O \rightarrow I_2 + Cl^- + 2OH^-$$

Мәһлулда һидроксид мигдары топландыгча реаксија ашағыдакы кими кетмәјә башлајыр:

$$2I_2 + 6OH^- \rightarrow IO^-_3 + 5I^- + 3H_2O$$

3. Күмүш нитрат ClO^- илә гаршылыглы тә"сириндән гисмән хлору күмүш хлорид шәклиндә чөкдүрүр; хлорун үчдә бир һиссәси бу заман хлорат ионуна чеврилмиш олур:

$$3ClO^- + 2\,Ag^+ \rightarrow 2AgCl\downarrow + ClO^-_3$$

4. Манган сулфат $MnSO_4$ гәләви мүһитдә сөјугда һипохлориди манган-дөрд-оксид ајрылмагла, хлорид ионларына кими редуксија едир:

$$Mn^{2+} + ClO^- + 2OH^- \rightarrow MnO\,(OH)_2\downarrow + Cl^-$$

Башга оксидләшдиричиләр (NO^-_2,NO^-_3,ClO^-_3) гәләви мүһитдә бу реаксијаны вермирләр.

ҮЧҮНЧҮ ГРУП АНИОНЛАРЫ

III груп анионларына NO^-_3 (нитрат иону), NO^-_2 (нитрит иону), CH_2COO (асетат иону), MnO^-_4 (перманганат иону), ClO^-_3 (хлорат иону) вә с. дахилдирләр. Бу груп анионларын сәчијјәви хүсусијјәти ујғун бариум вә күмүш дузларынын һәлл олмасыдыр. Буна көрә $AgNO_3$ вә $BaCl_2$ III груп анионларыны чөкдүрмүрләр. Күмүш дузларындан нисбәтән зәиф һәлл оланы $AgNO_2$ (hh= $1{,}6 \cdot 10^{-4}$) вә $AgClO_3$ (hh $5 \cdot 10^{-2}$) вә CH_3COOAg (hh=$4 \cdot 10^{-3}$) кифајәт гәдәр гаты мәһлуллардан чөкүнтү верә билирләр. Анчаг су илә дурулашдырдыгда вә гыздырдыгда онлар асан һәлл олурлар. III групун груп реакенти јохдур.

Перманганат ионуну әсас фәргләндирән чәһәт онун јүксәк оксидләшдирмәк габилијјәтидир. Оксидләшмә реаксијасы перманганат иону үчүн сәчијјәвидир.

§ 112. NO^-_3 ионларынын реаксијалары

Нитрат иону ән гүввәтли минерал туршулар сырасында олан нитрат туршусунун анионудур. Ејни заманда нитрат туршусу гүввәтли оксидләшдиричи олмагла мүхтәлиф редуксијаедичиләри оксидләшдирмәк габилијјәтинә маликдир. Бунун нәтичәсиндә HNO_3 анализдә HCl вә H_2SO_4 да һәллолмајан әксәр металлары вә әринтиләри, бә"зи сулфидләри һәлл етмәк үчүн ишләдилир. Онун редуксија олунма мәһсулу азот (IV)-оксид NO_2 вә ја азот (II) оксид NO олур. Биринчи мүхтәлиф маддәләрин гаты HNO_3 илә оксидләшмәсиндән, икинчи исә дуру HNO_3 тә"сириндән әмәлә

кәлир. Бә"зи һалларда нитрат туршусу васитәси илә редуксија сонунда ја азот N_2 ја да аммонјак HN_3 әмәлә кәлә биләр.

Бисмут вә чивәнин әсаси дузлары, еләчә дә бә"зи үзви әсасларын дузлары мүстәсна олмагла, нитратларын һамысы суда һәлл олурлар.

Гүввәтли әсаслардан әмәлә кәлән нитратларын мәһлуллары нејтрал реаксија, зәиф әсаслардан әмәлә кәлән нитрат мәһлуллары исә турш реаксија верирләр. Нитратлар һәлл олдуғундан $N0_3^-$ тә"јин етмәк үчүн оксидләшмә реаксијалары тәтбиг олунур.

1. Мис вә сулфат туршусу. 2-3 дамчы нитрат туршусу мәһлулуна бир дамчы гаты H_2S0_4 вә бир парча мис металы әлавә едирләр. Сынаг шүшәсини гыздырырлар. Гонур газ ($N0_2$) ајрылыр. Әкәр сынаг шүшәсини ағ кағыз үзәринә тутуб, ону јухарыдан мүшаһидә апармыш олсаг, буну даһа асан көрмәк олар. Әввәлчәдән реаксијаныны чох сүр"әтлә кетмәмәсинә инанмаг лазымдыр. Реаксијанын тәнлији:

$$2NO^-_3 + 8H^+ + 3Cu\downarrow \rightarrow 3Cu^{2+} + 4\,H_2O + 2NO\uparrow$$

$$2NO\uparrow + O_2 \rightarrow 2NO_2\uparrow$$

2. Дәмир (II) сулфат. Бир дамчы анализ олунан нитрат мәһлулуну дамчы ләвһәси вә ја саат шүшәсиндә јерләшдириб, санчаг башы бојда Fe кристалы гојдугдан сонра бир дамчы гаты H_2S0_4 әлавә едирләр. $N0^-_3$ олдугда кристал әтрафында гонур һәлгә әмәлә кәлир:

$$6Fe^{2+} + 2NO^-_3 + 8H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2NO + 2H_2O$$

$$NO + Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow [Fe(NO)SO_4]$$

Јодидләр вә бромидләр реаксијаја мане олурлар. Чүнки, онларын иштиракында I_2 вә Br_2 ајрылыр ки, бунларын да рәнкләри һәлгәнин рәнкинә охшадыр. $Cr0_4^{2-}$, $Mn0^-_4$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SCN^-, $S_20_3^{2-}$ ионлары олмамалыдыр. $N0^-_2$ -иону да бу реаксијаны вердијиндән реаксија дурулашдырылмыш H_2S0_4 вә CH_3C00H илә кедир.

3. Аммонјака кими редуксија олунма. Сынаг шүшәсинә 3-4 дамчы анаализ олунан нитрат мәһлулу, үзәринә бир нечә дамчы 2 н $Na0H$ мәһлулу вә 1-2 парча алүминум металы әлавә едирләр. Сынаг шүшәсиндән (чох да мөһкәм јох) чыхан газла гәләвинин тулланмасынын гаршысыны алмаг үчүн, галынлығы 1 см јахын тампон памбыг илә гапајырлар. Тампонун јухарысында бир парча јаш лакмус вә ја фенолфталеин кағызы јерләшдириб бир нечә дәгигәдән сонра јүнкүл гыздырырлар. Сүр"әтлә һидрокенин ајрылмасы башланан кими,

гыздырманы һәмин ан кәсмәк лазымдыр. Бу шәраитдә $N0^-_3$ аммонјака кими редуксија олундуғу үчүн лакмус кағызынын мавиләшмәсини вә ја фенолфталеин кағызынын гызармасыны верир:

$$3NO^-_3 + 8Al\downarrow + 5OH^- + 2H_2O \rightarrow 4NH_3\uparrow + 8AlO^-_2$$

Бу реаксијаја NH^+_4 мане олдуғундан ирәличәдән мәһлулу гәләви илә гајнатмагла чыхарылыр. Реаксијаја тәркибиндә азот олан, һәмчинин алүминум илә NH_3 кими редуксија олунан башга анионларын һамысы мане олурлар.

4. $N0^-_2$ -јә кими редуксија олунма. CH_3C00H иштиракында синк илә тә"сир етдикдә нитратлар нитритләрә редуксија олунурлар:

$$NO^-_3 + Zn\downarrow + 2CH_3COOH \rightarrow NO^-_2 + Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O$$

$N0^-_2$ -нин әмәлә кәлмәси онун сәчијјәви реаксијасы васитәси илә мүәјјән едилә биләр.

5. Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$. Тәмиз јујулмуш вә гурујана кими силинмиш саат шүшәсинә 4-5 дамчы гаты H_2S0_4 -ндакы дифениламин мәһлулу јерләшдириб тәмиз шүшә чубуғу учундан чох аз мигдар анализ олунан нитрат мәһлулу гојараг гарышдырырлар. $N0^-_3$ олдугда интенсив мави рәнк алыныр ки, бу да әмәлә кәлмиш нитрат туршусу тә"сириндән дифениламинин оксидләшмәсидир.

Бу реаксијаны $N0^-_2$, $Cr0^{2-}_4$, $Mn0^-_4$, Fe^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3+}$ вә кифајәт гәдәр јүксәк потенсиала малик олан башга оксидләшдиричиләр дә верирләр.

Әкәр I^- иону иштирак едирсә, сулфат туршусу ону I_2 кими оксидләшдирир, бу исә $N0^-_3$ -ын әмәлә кәтирдији рәнки пәрдәләјә биләр.

6. Манган хлорид $MnCl_2$. Анализ олунан нитрат мәһлулуну гаты HCl-да һазырланмыш икигат һәчмдә дојмуш $MnCl_2$ мәһлулу илә гыздырсаг, мәһлул $[MnCl_6]^{3-}$ комплекс ионлары әмәлә кәлдијиндән тутгун-гонур рәнк алачагдыр:

$$3MnCl_2 + 12HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3H_2[MnCl_6] + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

Бу реаксијаны бә"зи башга оксидләшдиричиләр, мәсәлән, $Mn0^-_4$ вә $Cr0^{2-}_4$ верирләр; $N0^-_2$ иону маједе газ шәкилли $N0_2$ -нин һәлл олмасы нәтичәсиндә сары рәнк верир.

§ 113. $N0^{-}_2$ ионларынын реаксијалары

Нитрит иону NO^{-}_2 нитрит туршусунун HNO_2 аниону олуб, јалныз сојуг дурулашмыш сулу мәһлулларда мөвчуддур: о чох асанлыгла анһидрид вә суја парчаланыр:

$$2\,HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

Нитрит анһидриди јалныз ашағы температурда сабитдир. Отаг температурунда о ани олараг парчаланыр:

$$N_2O_3 \rightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

Нитритләр HNO_2 нисбәтән даһа давамлыдырлар. Онларын һамысы суда јахшы һәлл олурлар. $AgNO_2$ күмүш нитрит суда зәиф гыздырдыгда исә асан һәлл олур. Нитрит туршусу нитратдан фәргли олараг нисбәтән зәиф туршудур ($K = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$). Јухарыда гејд олунмуш NO^{-}_3 ионунунун реаксијаларынын һамысыны (б.4 вә 8-дә көстәриләнләрдән башга) һәмчинин NO_2^{-} - дә верир. NO^{-}_2 - ни NO^{-}_3 ионундан ашағыдакы реаксијанын көмәклији илә фәргләндирмәк олар.

1. **Туршулар** нитритләрин һамысыны гонур NO_2 газы чыхмагла парчалајырлар:

$$2NO^{-}_2 + 2H^{+} \rightarrow 2HNO_2$$

$$2HNO_2 \rightarrow NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$$

2. Калиум јодид дуру минерал туршуларын вә ја CH_3COOH-нун иштиракы илә нитритләрин тә'сириндән I_2 кими оксидләшир. Минерал туршуларын иштиракы илә, оксидләшмә потенсиалы кифајәт гәдәр јүксәк олан MnO_4^{-}, CrO^{2-}_4 гүввәтли турш мүһитдә ејни илә I^{-} ионуна тә'сир көстәрирләр.

3. Сулфанил туршусу вә α-нафтиламин. NO^{-}_2 -нин ән һәссас реаксијасы азо-бојалар илә парлаг рәнкләнмә вермәјә әсасланмышдыр. Буну јеринә јетирәркән, дамчы лөвһәсинә (вә ја саат шүшәсиндә) бир дамчы нејтрал вә ја сиркә туршусу илә туршулашдырылмыш α-нафтиламин әлавә едирләр. NO^{-}_2 олдугда ани олараг вә ја бир нечә дәгигәдән сонра (NO^{-}_2 -нин мигдарындан асылы олараг) сәчијјәви гырмызы рәнк әмәлә кәлир.

NO^{-}_2-нин мәһлулдан чыхарылмасы NH_4Cl вә ја $(NH_4)_2SO_4$ дузлары илә гыздырмагла әлдә етмәк олар:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

Аммониум дузлары кими турш мүһитдә карбамид $CO(NH_2)_2$ ејни тә'сир көстәрир:

$$2NO_2^- + 2H^+ + CO(NH_2)_2 \rightarrow 3H_2O + CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow$$

4 дамчы нитрит мәһлулунда 0,1 г-а јахын карбамид һәлл едәрәк: алынмыш мәһлула дамчы-дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едирләр. Һәр бир сонракы дамчы јалныз өнчәки дамчынын сүр'әтлә кедән реаксијасы битдикдән сонра әлавә едилир. Мәһлулун һамысы әлавә едилдикдән сонра бир гәдәр дурғун сахлајараг, онун ајрыча нүмунәсиндә NO_2^--ну нишаста иштиракында KI реаксијасы илә јохлајырлар. NO_2^- иштиракы илә NO_3^- ин тә'јин олунмасы јалныз мәһлулдан јухарыда јазылмыш методла NO_2^- чыхарылдыгдан сонра мүмкүндүр.

Лакин, јадда сахламаг лазымдыр ки, нитритләр асан оксидләширләр вә әкәр онларын кифајәт гәдәр мигдары мәһлулда оларса, онда һәмишә NO_3^- иону иштирак едәчәкдир. Буна көрә дә NO_3^- үчүн сәчијјәви реаксија һәләлик јохдур.

§ 114. CH_3COO^- ионларынын реаксијалары

Асетат иону CH_3COO^- кифајәт гәдәр зәиф вә бир әсаслы сиркә туршусунун CH_3COOH анионудур ($K=1,74.10^{-5}$). Онун дузлары - асетатлар суда јахшы һәлл олур. Күмүш асетат вә бә'зи башга дузлар нисбәтән зәиф һәлл олурлар.

1. Сулфат туршусу асетатлара тә'сир етдикдә сәрбәст CH_3COOH-ну әмәлә кәтирир. Гыздырдыгда сәчијјәви ијинә әсасән тә'јин олуна биләр. Ејни реаксијаны асетат дузуну кичик чини һәвәнкди $NaHSO_4$ вә ја $KHSO_4$ илә сүртдүкдә алмаг олур.

2. Етиласетат вә амиласетатын әмәлә кәлмәси. Асетат мәһлулунун бир нечә дамчысы үзәринә, јахшы олар ки, бир нечә дузунун кристалларына 3-4 дамчы гаты H_2SO_4 вә етил спирти әлавә едирләр; гарышығы 1-2 дәгигә су һамамында гыздырыб, сынаг шүшәсинин ичәрисиндәкини сојуг су олан стәкана төкүрләр. Сәчијјәви хош ијә малик етиласетат әмәлә кәлир:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2CN_3COOH$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COO_2H_5 + H_2O$$

Етил спиртини амил спирти илә $C_5H_{11}OH$ әвәз етдикдә, армуд есенсијасы адланан амиласетат $CH_3COOC_5H_{11}$ әмәлә кәлир.

3. **Дәмир хлорид (III).** CH_3COONa мәһлулуна бир гәдәр $FeCl_3$ әлавә едирләр, комплекс әмәлә кәлдијиндән гырмызы-гонур рәнк алыныр. Мәһлулу су илә дурулашдырдыгда вә гыздырдыгда әсаси дуз $[Fe_3(CH_3COO)_6O]OH$ чөкүнтүсү чөкүр. Мәһлул нејтрал олмалыдыр вә дәмир (III) илә чөкүнтү верән анионлар: CO^{-2}_3, SO^{2-}_3, PO^{3-}_4, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ вә I^- олмамалыдыр; јодид Fe^{3+} илә I_2 кими оксидләшдијиндән, мәһлула гырмызы-гонур рәнк верир. Көстәрилән ионларын һамысыны нејтрал мәһлула $AgNO_3$ вә ја Ag_2SO_4 әлавә етмәклә чыхартмаг олар. Лакин бу чохлу мигдар күмүш дузларынын сәрф олунмасы илә әлагәдар олдуғундан вә чох лазым олмадыгда, нәзәрдән кечирдијимиз реаксијаны истифадә етмәк лазым дејилдир.

§ 115. ClO_3^- ионларынын реаксијалары

Хлорат иону ClO_3^- олдугча гејри-давамлы вә асан парчаланан хлорат туршусунун $HClO_3$ анионудур:

$$3HClO_3 \rightarrow H_2O + 2ClO_2\uparrow + HClO_4$$

$$2ClO_2\uparrow \rightarrow Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow$$

Бунун нәтичәси олараг хлоратлар турш мәһлулда олдугча гүввәтли вә хлорат ионунун башлыча реаксијасы онун оксидләшдирмә хассәсинә әсасланмышдыр. Оксидләшмә-редуксија реаксијасынын нәтичәсиндә мәһлулда хлорид иону әмәлә кәлир. Буну сәчијјәви олан реаксијалар илә тә'јин едилир.

1. **Дурулашмыш сулфат туршусу** хлорат мәһлулларындан аз давамлы хлорат туршусуну ајырараг хлор вә оксикенин әмәлә кәлмәси илә парчаланыр: әкәр туршулашдырылмыш хлорат мәһлулуна бир нечә дамчы KI мәһлулу әлавә едилсә, јод ајрылыр:

$$ClO^-_3 + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$$

Сиркә туршусу илә туршулашдырылмыш мәһлулда бу реаксија кетмир.

2. Гаты сулфат туршусу хлоратлары сарымтыл-јашыл ClO_2 газы ајрылмагла парчалајыр. Температуру јүксәлтдикдә реаксија партлајышла кедир:

$$3ClO^-_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3HSO_4^- + HClO^-_4 + 2ClO_2\uparrow + H_2O$$

$$2ClO_2\uparrow \rightarrow Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow$$

3. Редуксијаедичиләр - сулфит туршусу, дәмир (II) дузу, алүминиум вә синк (гәләви мәһлулда) металлары хлоратлары хлоридләрә кими редуксија едирләр:

$$ClO^-_3 + 3H_2SO_3 \rightarrow Cl^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+$$

$$ClO^-_3 + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$$

$$ClO^-_3 + 2Al\downarrow + 2OH^- \rightarrow Cl^- + 2AlO^-_2 + H_2O$$

Реаксија нәтичәсиндә алынмыш хлорид ионуну ади үсулла тә'јин едирләр. Сулфит туршусунун дузу илә реаксијаны апармаг үчүн ону гуру һалда көтүрмәк јахшыдыр. Мүтләг кор тәчрүбә гојмаг лазымдыр, бунун үчүн башга сынаг шүшәсинә сулфит туршусунун гуру дузунун (мәсәлән, Na_2SO_3) үзәринә бир нечә дамчы дистиллә олунмуш су, 2-3 дамчы 2 н H_2SO_4 вә 2-3 дамчы $AgNO_3$ мәһлулу әлавә едирләр. Әкәр кор тәчрүбәјә нисбәтән анализ олунан мәһлулда кифајәт гәдәр чох мигдар AgCl чөкүнтүсү алынырса, онда хлорат ионларынын олмасы һагда гәрара кәлмәк олар.

4. Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ турш мүһитдә хлорат вә башга гүввәтли оксидләшдиричиләрин һамысы илә оксидләшәрәк, мави рәнк әмәлә кәтирир.

§ 116. I, II вә III груп гарышыгынын анализи

Аналитик тәчрүбәләрдә анионларын анализинин систематик кедишинә надир һалда мүрачиәт олунур. Бу, онунла изаһ олунур ки, тәбии вә сәнаје објектләриндә адәтән мәһдуд сајда анионлар олур.

Һәр шејдән әввәл анионлары кәсри методла, даһа доғрусу, анализ олунан мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә мүәјјән ардычыллыгла тә'јин едирләр. Јалныз нисбәтән надир һалларда ајрылма реаксијаларына мүрачиәт етмәк лазым кәлир.

Анионларын анализиндә реаксијанын бу вә ја башга ардычыллыгынын вачиб олмамасына бахмајараг дәјишилә биләр. Онун үчүн иши мүәјјән план үзрә апармаг лазым кәлир. Анализи тәхмини јохламаларла бир сыра анионларын мәһлулда олмасы илә башланмагла анализин сонракы кедишини садәләшдирмәк олар.

Нәзәрә алмаг лазымдыр ки, анионлары ирәличәдән тә'јин олуначаг мәһлулда катионлардан јалныз K^+, Na^+ вә ја NH^+_4 олмалыдыр. Галан катионларын һамысы анионлар илә суда аз һәлл олан дузлар әмәлә кәтирдијиндән, онларын тә'јининә манечилик төрәтдијиндән натриум карбонат илә гајнатмагла ирәличәдән чыхарылмалыдырлар.

Манечилик төрәдән катионларын чыхарылмасы әмәлијјатына мүфәссәл олараг бәрк маддәнин анализинин изаһында сонрадан бахылачагдыр. Бунун маһијјәти ондан ибарәтдир ки, бәрк маддәни дојмуш натриум-карбонат мәһлулу илә гајнатдыгда ағыр металларын катионларынын һамысы карбонатлара вә ја оксиһидратлара чевриләрәк суда һәлл олмајан шәклә кечирләр. Мәһлулда јалныз суда һәлл олан карбонатлар K^+, Na^+ вә NH^+_4, һәмчинин бә'зи анионлар (AsO^{3-}_3, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_4^{2-}$, MnO^-_4 вә с.) галырлар.

Дәрсликдә изаһ едилән анализин кедишини чәтинләшдирмәмәк үчүн, нисбәтән надир вә адәтән практики әһәмијјәтә малик олмајан, мәһлулда бир-биринә әкс олан оксидләшдиричиләр вә редуксијаедичиләрин иштиракы мүфәссәл олараг ајырд едилмир. Белә ки, һипохлорид иону - ClO_4^- чох гүввәтли оксидләшдиричи олдуғундан, һәтта гәләви мүһитдә белә редуксијаедичи анионларын һамысыны оксидләшдирир. Јодат иону IO^-_3 һәм турш вә һәм дә гәләви мүһитдә S^{2-} ионуну S-ә кими оксидләшдирир. Белә һалларын садәси ашағыда нәзәрдән кечирилмишдир. Даһа мүрәккәб һалларда хүсуси әдәбијјата мурачиәт етмәк лазым кәлир.

Дәрсликдә анионларын анализ кедиши үчүн ашағыдакы әмәлијјатларын јеринә јетирилмәси нәзәрдә тутулур:

а) илк нүмунәни көтүрүлмәси;

б) мәһлулун ајрыча нүмунәсиндән көтүрмәклә, кәсри методла тә'јин олуна билән ионларын мүәјјән едилмәси;

в) бариум, стронсиум дузларындан (нејтрал вә ја зәиф гәләви мүһитдә) вә күмүш дузундан истифадә едәрәк (нитрат туршусу мүһитиндә) анионларын ардычыл ајрылмасы.

Ардычыл ајрылма заманы кәсри методла асан тә'јин олуна билән анионлар тә'јин едилмир, лакин анализин кедишини мүрәккәбләшдирмәјә сәбәб олдуғундан груп шәклиндә чөкдүрүлмәздән әввәл мәһлулдан чыхарылмалыдыр. Бунлара ашағыдакы анионлар дахилдир: I груп - SiO_3^{2-}, F^- вә $C_2O_4^{-2-}$; II груп - S^{2-}, CN^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, BrO^-_3 вә ClO^-.

Анализин систематик кедишиндә тә'јин олунмајан анионларын кәсри мүәјјән едилмәси

I груп анионлары

1. SiO_3^{2-} мүәјјән едилмәси. 4-5 дамчы анализ олунан мәһлула 2 дамчы 2 н аммонјак мәһлулу, 3 дамчы дојмуш NH_4Cl мәһлулу әлавә едиб су һамамында бир нечә дәгигә гыздырырлар. Ағ һәлмәшик чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси SiO_3^{2-} олдуғуну көстәрир. Мәһлулда амфотер хассәјә малик елементләрин катионлары (Al, Sb, Sn) олмадыгда реаксија јалныз ејни мә'налыдыр. Бу елементләрин катионлары иштирак етдикдә метилен мависи илә олан реаксијаны вә ја $Na_2[CuF_6]$ әмәлә кәлмәсини микрокристаллоскопик реаксија илә јохламаг лазымдыр.

2. CrO^{2-}_4 вә CrO^{2-}_7 мүәјјән едилмәси о вахт апарылыр ки, анализ олунан мәһлул сары (вә ја нарынчы) рәнкә бојанмыш олсун.

2-3 дамчы анализ олунан мәһлула бир дамчы фенолфталеин (әкәр гырмызы рәнк алынарса), рәнк итәнә кими дамчы-дамчы 2 н H_2SO_4 мәһлулу әлавә едирләр. Бундан сонра, әлавә олараг бир дамчы туршу, бир нечә дамчы амил спирти, бир дамчы һидрокен пероксид төкүб, ани олараг гарышдырырлар. Мави һәлгә перхромат туршусунун (H_2CrO_6) әмәлә кәлмәси CrO_4^{2-} (вә ја $Cr_2O^{2-}_7$) олдуғуну көстәрир.

3. $C_2O^{2-}_4$ вә F^- мүәјјән едилмәси. 1) Анализ олуна мәһлулун CH_3COOH илә (pH 4-5 кими) туршулашдырылмыш ајрыча нүмунәсинә (3-4 дамчы) $CaCl_2$ мәһлулунун артығы илә гыздырмагла тә'сир едирләр. CaC_2O_4 вә CaF_2 чөкүнтүсүнүн алынмасы $C_2O_4^{2-}$ вә F^- ионларынын олмасы имканыны көстәрир. Сентрифугалашдырмагла чөкүнтүнү ајырараг, тәмиз јујуб (адсорбсија олунмуш редуксијаедичиләри чыхартмаг үчүн) гыздырмагла 2 н H_2SO_4 мәһлулу илә ишләјирләр. Әкәр там һәлл олма кетмирсә, һәлл олмајан чөкүнтүнү ајырыб 60-70^{0}С кими гыздырылмыш сентрифугата дамчы-дамчы дурулашдырылмыш (0,01 н) $KMnO_4$ мәһлулу әлавә едирләр. Онун рәнксизләшмәси $C_2O^{2-}_4$ олдуғуну тәсдиг едир.

II груп катионлары

1. S^{2-} ионунун тә'јини. Сынаг шүшәсинә 5-6 дамчы анализ олунан мәһлул вә турш реаксија алынан кими (pH≤2) (1:1) HCl мәһлулу әлавә едирләр. Сынаг шүшәсинин ағзына гурғушунун нитрат, асетат вә ја натриум плүмбит мәһлулу илә исладылмыш сүзкәч кағызы нын золағыны тутурлар. Кағызын гаралмасы сулфид ионунун олдуғуну көстәрир. Һәмчинин натриум нитропруссид илә олан реаксијаны етмәк олар.

2. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ **ионунун тә'јини.** 2-3 дамчы анализ олунан мәһлула турш реаксија алынан кими HCl мәһлулу 1-2 дамчы $FeCl_3$ әлавә едирләр. Мави берлин абысы чөкүнтүсүнүн алынмасы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ олдуғуну көстәрир.

3. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ **ионунун тә'јини.** 2-3 дамчы туршулашдырылмыш анализ олунан мәһлула 1-2 дамчы $FeCl_3$ мәһлулу әлавә едирләр. Мави чөкүнтүнүн "Турнбул мависи" әмәлә кәлмәси $[Fe(CN)_6]^{4-}$ олдуғуну көстәрир.

4. CN^- **ионунун тә'јини.** CN^- тә"јин етмәк үчүн сианид туршусунуну олдуғча зәиф олмасы вә һәтта өз дузлары мәһлулундан карбонат туршусу илә чыхарылмасы һалындан истифадә едирләр. Сынаг шүшәсинә јерләшдирилмиш 3-5 дамчы анализ олунан мәһлула, бир гәдәр гуру натриум бикарбонат $NaHC0_3$ сонра исә турш реаксија алынана кими 30%-ли CH_3C00H әлавә едирләр. Сынаг шүшәсини әјри бору салынмыш тыхач илә тез бағлајырлар. Борунун икинчи учунун башга сынаг шүшәсинин ичәрисиндә нитрат туршусу илә туршулашдырылмыш $AgN0_3$ мәһлулуна салырлар. Ағ AgCN чөкүнтүсүнүнү әмәлә кәлмәси CN^- олдуғуну көстәрир.

5. $Br0_3^-$ **ионунун тә'јини.** 3-4 дамчы анализ олунан мәһлулу нитрат туршусу илә туршулашдырараг там чөкәнә кими күмүш нитрат мәһлулу әлавә едирләр. Чөкүнтүнү сентрифуглашдырдыгдан сонра 2-3 дәфә дистиллә олунмун су илә јујуб вә бир нечә дамчы гаты HCl илә ишләјирләр. Чөкүнтү олан сынаг шүшәсинә 2-3 дамчы хлороформ вә ја карбон -4 -хлорид әлавә едирләр. Бромат ионлары иштирак етдикдә үзви һәлледичи тәбәгәси сары рәнкә бојаныр.

6. $Cl0^-$ **ионунун тә'јини.** Өнчәдән көстәрилдији кими $Cl0^-$ сәбәст јоду гәләви мүһитдә (галан оксидләшдиричиләрин һамысы бу тә"сирир јалныз турш мүһитдә көстәрир) KI мәһлулундан ајырыр. 2-3 дамчы анализ олунан гәләви мәһлула артыгламасы илә KI мәһлулу вә бир нечә дамчы нишаста әлавә едирләр. Мәһлулун көјәрмәси $Cl0^-$ олдуғуну көстәрир. Мәһлулда һипохлорид ионунун олмасы редуксијаедичиләрин иштирак етмәдијини көстәрир.

III груп анионлар

1. $Mn0_4^-$ **ионунун тә'јини.** $Mn0_4^-$ олмасынын нишанәси мәһлулун моруғу -бәнөшәји (вә ја чәһрајы $Mn0_4^-$ гатылығы аз олдугда) рәнкдә олмасыдыр. Јохламаг үчүн мәһлула 70°C гыздырмагла дамчы-дамчы $(NH_4)_2C_20_4$ әлавә едирләр. Рәнксизләшмә $Mn0_4^-$ олдуғуну көстәрир.

MnO_4^- тә"јининә CrO_4^{2-} олмасы манечилик төрәдир; ону ирәличәдән $Ba(OH)_2$ мәһлулу илә $BaCrO_4$ шәклиндә чөкдүрмәк лазымдыр.

2. Мәһлулдан SiO_3^{2-}, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ вә CN^- анионларын синк дузлары шәклиндә чөкдүрмәк јолу илә ајрылмалары. Һәр шеједән әввәл һексааминсинкһидрат мәһлулуну һазырламаг лазым кәлир. Бунун үчүн синк дузу мәһлулуна еһтијатла дамчы-дамчы $Zn(OH)_2$ чөкүнтүсү алынан кими 10%-ли NH_4OH мәһлулу әлавә едирләр; NH_4OH -ин артығындан чәкинмәк лазымдыр. Алынмыш синк һидроксид чөкүнтүсүнү су илә дәгиг јујуб 10%-ли NH_4OH мәһлулунда һәлл едирләр. $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ вә еквивалент мигдар OH^- ионларындан ибарәт олан бу мәһлул чөкдүрүчү вәзифәсини көрүр.

Нејтрал вә ја зәиф гәләви мүһитдә 1-2 дамчы анализ олунан мәһлула һазырланмыш һексааминисинкһидратдан дамчы-дамчы там чөкүнтү алынана кими әлавә едирләр. Јухарыда көстәрилән анионлары ирәличәдән үмуми мәһлуладн кәсри метод илә мүәјјән етмәк лазымдыр.

Ајрылмыш синк дузлары чөкүнтүсүндә CN^- иштиракында сәчијјәви реаксијалар васитәси илә башга анионлары јохламаг олар.

Сентрифугатда синк дузларынын чөкүнтүсү ајрылдыгдан сонра ашағыда јазылмыш анализ кедишинә әсасән анионларын систематик тәдгигини апармаг олар.

I -III груп анионлары гарышығынын систематик анализи

Мәһлуда јалныз гәләви металларын дузларынын иштирак етмәси вә анализин систематик кедишинә дахил олан анионларын олмасы нәзәрдә тутулур:

I груп: SO_4^{2-}, SO^{2-}_3, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, BO^-_2, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}

II груп : Cl^-, Br^-, I^-, IO^-_3, SCN^-

III груп: NO^-_3, NO^-_2, ClO^-_3, CH_3COO^-

А. Илкин јохламалар

1. Мәһлулун pH-нын мүәјјән едилмәси. 1) Әкәр анализ олунан мәһлулун реаксијасы туршдурса (pH≤2), онда учучу вә туршулара гаршы давамсыз, анионлар SO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ вә NO_2^- иштирак едә билмәз. Бундан әлавә, турш мүһитдә ашағыдакы чүт анионлар гала билмәзләр:

I^- - NO^-_2j ; I^- -IO^-_3 ; I^- -ClO^-_3; I^- -AsO_4^{3-}; NO^-_2 -ClO^-_3 ;

NO^-_2 -AsO^{3-}_3; SO_3^{2-} - AsO_4^{3-}; $S_2O^{2-}_3$ - AsO_4^{3-} .

2) Әкәр анализ олунан мәһлулун реаксијасы гәләвидирсә, онда нәзәрдән кечирдијимиз анионларын һамысы ола биләр.

2. Бә'зи оксидләшдиричиләр вә редуксијаедичиләрин бирликдә иштирак етмәсини јохламаг үчүн нүмунәнин көтүрүлмәси. 1) Анализ олунан мәһлулу 2 н CH_3COOH илә туршулашдырдыгда I^- -NO^-_2 вә ја I^- - IO^-_3 иштирак едирсә сәрбәст јод ајрылар.

2) Әкәр бундан өнчәки нүмунә мәнфи нәтичә вермишсә, мәһлул 2н HCl илә туршулашдырылыр. I_2 -нин ајрылмасы I^- -ClO^-_3 вә I^-- AsO_4^{3-} чүтләринин иштирак етмәси имканыны көстәрир. Мәһлулун буланмасы $S_2O_3^{2-}$ -ин олмасынын нишанәсидир.

3. Газларын чыхмасы үчүн нүмунәнин көтүрүлмәси. Бир нечә дамчы анализ олунан мәһлулу илә ишләјәрәк еһтијатла онун ашағы һиссәсинә бармагла тохунмагла јүнкүл чалхалајырлар. Әкәр газ габарчыгларынын чыхмасы һисс олунмурса, сынаг шүшәсини гыздырырлар. Газларын әмәлә кәлмәси (CO_2, SO_2,NO_2) CO_3^{2-}, SO^{2-}_3, $S_2O_3^{2-}$ вә NO^-_2 олмасыны көстәрир. Белә јохламаларда мүмкүн гәдәр ајрылмыш газларын тәркибинин мүәјјән етмәк лазымдыр. Бунларын бә"зиләринин хассәләрини јада салаг:

а) CO_2-рәнксиз, гохусуз газдыр. Әһәнк сујуну буландырыр (онун буланмасы һәмчинин SO_2 тә"сирир илә дә ола биләр);

б) SO_2 -гајнар күкүрд гохусу верән газдыр. Дурулашдырылмыш $KMnO_4$ вә I_2 мәһлулларыны рәнксизләшдирир.

в) NO_2 -кәскин гохуја малик гырмызы -гонур рәнкли газдыр. KI мәһлулундан ону кечиртмәклә сәрәст јод ајрылыр (нишаста илә јохламалы).

4. I груп анионларыны јохламаг үчүн нүмунә. 2 дамчы нејтрал вәја зәиф турш мәһлула (pH≈7-9) 2-3дамчы $BaCl_2$ мәһлулу әлавә едирләр. Чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси I групун олдуғунун көстәрир.

5. II груп анионларыны јохламаг үчүн нүмунә. 2 -3 дамчы анализ олуан мәһлула 2-3 дамчы $AgNO_3$, әкәр чөкүнтү әмәлә кәләрсә, бир нечә дамчы HNO_3 әлавә едирләр. Чөкүнтүнүн һәлл олмамасы ашағыдакы дузларын иштирак едә билмәсини көстәрир: AgCl, AgBr, AgI, $AgIO_3$, AgSCN, Ag_2S ($S_2O_3^{2-}$ ионунун Ag^+ илә гаршылыглы тә"сири нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш).

6. Редуксијаедичи анионларын иштирак етмәси үчүн нүмунә. 1) 3 дамчы анализ олунан мәһлула 1 дамчы 2н гәләви мәһлулу вә 1-2 дамчы дурулашдырылмыш $KMnO_4$ мәһлулу әлавә едирләр. Чөкүнтүн олмадыгда мәһлулу су һамамында 1 дәгигә гыздырырлар. Гонур $MnO_2.xH_2O$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси редуксијаедичи анионларын (SO^{2-}_3; $S_2O_3^{2-}$, I^-, AsO_3^{3-}, SCN^- олдуғуну көстәрир.

2) Әкәр әввәлки јохлама редуксијаедичиләрин олдуғуну көстәрирсә, анализ олунан мәһлулун башга нүмунәсини H_2SO_4 илә туршулашдырараг 1-2 дамчы нишаста илә бојанмыш јод мәһлулу әлавә едирләр. Мәһлулун рәнксизләшмәси $S_2O_3^{2-}$ вә ја SO_3^{2-} аноинларынны олдуғуну көстәрир.

7. Оксидләшдиричи анионларын иштирак етмәси үчүн нүмунә. 2 N H_2SO_4 илә туршулашдырылмыш 2-3 дамчы анализ олунан мәһлула 2-3 дамчы бензол вә ја хлороформ, 1-2 дамчы KI әлавә едирләр. Һәллеедичи тәбәгәсинин (чалхаладыгда) бәнөвшеји рәнкә бојанмасы оксидләшдиричи анионларын (NO^-_2 ,IO^-_3, AsO_4^{3-}, ClO^-_3 ә с.) олдуғуну көстәрир.

ӘЛАВӘ: 1 Әкәр мәһлулда ејни заманда оксидләшдиричи вә редуксијаедичи оларса, онда тәхмини јохламалар апармагла б.6 көстәрилән анионларын олмамасы һагда гәти гәрар чыхартмаг олмаз.

2. AsO_4^{3-} -иону калиум јодид мәһлулундан јоду һидрокен ионларын гатылығы кифајәт гәдәр бөјүк олдугда јалныз ајрырыр. Анализин кедишинә әсасән б.7 реаксијасы мәнфи нәтичә верәрсә, AsO_4^{3-} үчүн әлавә јохлама тәчрүбәләри гојмаг лазымдыр.

Б. Бә"зи анионларын кәсри методла мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә тә"јини

1. $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, вә SO_4^{2-} тә'јини. Әкәр редуксијаедичиләр үчүн I_2 мәһлулу илә (б.6.2үзрә) көтүрүлмүш нүмунә мүсбәт нәтичә вермишсә, мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} вә SO_4^{2-} тә"јин едилир. Нүмунә I_2 мәһлулу илә мәнфи нәтичә верирсә, мәһлулун ајрыча нүмунәсинә Ba^{2+} илә тә"сир етмәклә, SO_4^{2-} тә"јин едирләр. Дурулашдырылмыш HCl -да һәлл олмајан ағ чөкүнтү $BaSO_4$-ын әмәлә кәлмәси SO_4^{2-} ионларынын олдуғуну көстәрир.

2. CO_3^{-2} тә'јини. Анализ олунан маддәнин чох да бөјүк олмајан һиссәсини шүшә габда јерләшдирирләр. Әкәр бундан әввәлки тәчрүбә илә маддәдә SO^{2-}_3-ин олмасы мүәјјән едилмишсә, 6-8 дамчы 2 н HCl мәһлулу илә тә"сир едирләр.

3. PO^{3-}_4, AsO^{3-}_4 вә AsO_3^{3} тә'јини. 1) Әкәр бу ионлар анализ олунан мәһлулда јохдурса, PO_4^{3-} ионуну молибден мајеси олан реаксија илә тә"!јин едирләр. 2 дамчы анализ олунан мәһлулу бир нечә дәгигә 4 дамчы 6 н HNO_3 мәһлулу илә редуксијаедичиләрин оксидләшмәси үчүн гыздырыб молибден мајесинин артығыны әлавә едәрәк 40-50°С кими гыздырырлар.Әкәр чөкүнтү чөкмүрсә, бир нечә NH_4NO_3 кристаллары әлавә едирләр вә бир мүддәт сахлајырлар. Сары $(NH_4)_3$ $[PMo_{12}O_{40}]$ чөкүнтүсүнүн әмәлә кәлмәси PO^{3-}_4 ионунун олдуғуну көстәрир.

2) Әкәр AsO_4^{3-} вә AsO_3^{3-} иштирак етмәси мүмкүндүрсә, тәдгигаты јухарыда гејд едилдији кими апарырлар.

4. BO_2^- тә'јини. 5-8 дамчы анаализ олунан мәһлулу бир нечә дамчы гаты H_2SO_4 илә ишләјирләр. Бир гәдәр етил (вә ја метил) спирти әлавә едиб, ону јандырырлар. Спиртин јанан аловунун (кәнарлары) јашыл рәнкә бојанмасы BO_2^- ионунун олдуғуну көстәрир.

5. NO_2^- тә'јини. NO_2^- -ионунун мәһлулу H_2SO_4 илә туршулашдырдыгда гонур NO_2 газынын чыхмасы илә билмәк олар. Јохламаг үчүн бир дамчы сиркә туршусу илә (pH4-7) туршулашдырылмыш анализ олунан мәһлула дамчы лөвһәсиндә сулфанил туршусу вә α - нафтиламиндән бир дамчы әлавә едирләр. Мәһлулун (ани олараг вә ја даһа сонра) гырмызы рәнк алмасы NO_2^- -нин олдуғуну көстәрир.

Һәмчинин NO_2^- -нин KI мәһлулундан сиркә туршусу мүһитиндә јоду чыхартмаг габилијјәтиндән (илк нүмунә көтүрүлмәсинә бах) истифадә етмәк олар.

6. NO_3^- тә'јини. 1) NO_2^- -иону олмадыгда NO_3^- -ионуну NO_2^- -јә чевирдикдән сонра сиркә туршусунун иштиракы илә синк металы васитәси илә гыздырмагла (б.4-ә бах) јухарыда гејд едилмиш сулфанил туршусу вә α-нафтиламин илә рәнкли реаксијанын алынмасындан тә"јин етмәк олар. Бу реаксијаларда NO_2^- -нин алынмасы NO_3^- -ин олдуғуну сүбут едәчәкдир. $SCN,[Fe(CN)_6]^{4-}$ вә $[Fe(CN)_6]^{3-}$ олмадыгда NO_3^- ионунун тә"јин етмәк үчүн онун аммонјака кими редуксија олунмасы реаксијасындан истифадә етмәк олар. Әввәлчә NH_4^+ үчүн реаксија апарсаг, әкәр о иштирак едәрсә, путада бир нечә дамчы анализ олунан мәһлул артыгламасы илә NaOH васитәси илә гурујана кими бухарлашдырмагла (еһтијатлы, сычрамагдан горумалы) NH_4^+ чыхартмаг лазымдыр. Пута сојугдан сонра 5-6 дамчы су илә дурулашдырырлар, сынаг шүшәсинә кечирирләр, 8-10 дамчы 2 н NaOH мәһлулу әлавә едирләр, бир гәдәр алиминум тозу төкүрләр вә јүнкүл гыздырырлар. Сынаг шүшәсинин ағзыны памбыг тампон илә (сычраманын гаршысын алмаг үчүн) бағлајырлар, сынаг шүшәсинин ағзына исладылмыш фенолфателин кағызы тутурлар вә бир гәдәр сахлајырлар.

Әкәр редуксија чох гүввәтли кедирсә, сынаг шүшәсинин суја салмагла сојудурлар. Кағызын гызармасы (NH_3 әмәлә кәлмәси) NO_3^- олдуғуну көстәрир.

Башга оксидләшдиричи анионлар олмадыгда (MnO_4^-, CrO_4^{2-}; $[Fe(CN)_6])^{4-}$ вә NO_2^-) NO_3^- ионуну дифениламин реаксијасы илә тә'јин етмәк әлверишлидир. Бу реаксијаны јеринә јетирәркән тәмиз јујулмуш вә силинмиш саат шүшәсинә 4-5 дамчы гаты H_2SO_4 -да һазырланмыш дифениламин реакенти јерләшдириб, тәмиз шүшә чубуғун учунда орг чох аз анализ олунан мәһлул гојараг гарышдырырлар. Интенсив мави

рәнкин әмәлә кәлмәси NO^-_3 олдуғуну көстәрир. Јодун чох артыг мигдарынын иштиракы реаксијаја мане ола биләр.

2) NO^-_2 иону вардыр. Белә һалда NO^-_3 ионунун чох мигдары 6.5-дә јазылдығы метод илә NO^-_2 чыхарылдыгдан сонра тә"јин олуна биләр.

7. CH_3COO^- тә'јини. 1) 3-5 дамчы анализ олунан мәһлула 3-5 дамчы етил спирти C_2H_5OH вә 3-5 дамчы гаты H_2SO_4 әлавә едирләр. Етиласетатын сәчијјәви ијинин чыхмасы CH_3COO^- олдуғуну көстәрир.

2) Чох да бөјүк олмајан анализ олунан бәрк маддәни кичик һәвәнкдә $NaHSO_4$ вә ја $KHSO_4$ дузу илә сүртүрләр. Сиркә туршусу ијинин кәлмәси CH_3COO^- ионунун олдуғуну көстәрир.

3) Лабораторијада лантан нитрат олдугда I_2 вә NH_4OH иштиракилә онун реаксијасыны тәтбиг етмәк олар. SO_4^{2-} вә PO^{3-}_4 ионлары ирәличәдән Ba^{2+} иону илә чөкдүрүрләр.

В. Анионларын ардычыл олараг група ајрылмасы вә алынмыш чөкүнтүләрин анализи

1. Стронсиум нитратын тә'сири вә алынмыш чөкүнтүнүн анализи. Нејтрал вә ја зәиф гәләви реаксијаја малик анализ олунан мәһлулун бир һиссәсинин (15-20 дамчы) сентрифуглашдырыб сынаг шүшәсинә јерләшдириб су һамамында 60-70°C кими гыздырырлар. Исти мәһлула дојмуш $Sr(NO_3)_2$ мәһлулу там чөкүнтү алынана кими әлавә едәрәк 25-30 дәгигә көзләјирләр. Чөкүнтүдә ашағыдакы дузлар ола биләр: $SrSO_4$,$SrCO_3$,$Sr_3(PO_4)_2$, $Sr_3(AsO_3)_2$.

Әкәр илкин јохлама замаы PO_4^{3-} вә AsO^{3-}_3 тә"јин едилмишсә, онда стронсиум дузу чөкүнтүсүнүн SO_4^{2-}, SO^{2-}_3 вә CO^{-2}_3 ионлары үчүн тәдгиг едирләр. Чөкүнтүнүн сентрифуглашдырыб 2н $Sr(NO_3)_2$ мәһлулу илә јујурлар. (1) Сентрифугаты сонракы анализ үчүн сахлајырлар. Чөкүнтүнүн јујулмасынын о вахта кими давам етдирирләр ки, редуксијаедичиләр үчүн реаксија мәнфи нәтичә версин, чүнки онлар SO_3^{2-} -ин тә"јининә мане олурлар. Јујулмуш мәһлулу туллајырлар, чөкүнтүдә исә ашағыдакы јохламаны апарырлар.

1) Әкәр чөкүнтү тамамилә 2н HCl -да һәлл олмурса, SO^{2-}_4 олдуғуну көстәрир;

2) SO^{2-}_3 тә"јининин ашағыдакы үсулларла апарырлар.

а) Сынаг шүшәсиндә чөкүнтүнүн бир һиссәсинә 2 н HCl әлавә едиб, борусу олан тыхач илә тез бағлајырлар, сынаг шүшәсинин гыздырылмыш су һамамында јерләшдирәрәк чыхан газ зәиф калиум перманганат мәһлулундан (2-3мл) кечирирләр. Мүгајисә етмәк мәгсәди илә башга сынаг шүшәсинә һәмин һәчмдә перманганат мәһлулу төкүрләр. 5-8 дәгигәдән сонра һәр ики сынаг шүшәләриндә олан перманганат мәһ-

лулларынын рәнкләринин мүгајисә едирләр. Там вә ја гисмән перманганатын рәнксизләшмәси сулфит-ионунун олдуғуну көстәрир.

б) Сынаг шүшәсиндә чөкүнтүнүн үзәринә 2 n HCI мәһлулу әлавә едирләр вә онун ағзына јод-нишаста кағызыны тутурлар. Сынаг шүшәсиндәки мәһлулу еһтијатла гыздырырлар. $S0_2$ ајрылмыш оларса, јод-нишаста кағызы мавиләшир.

3) $C0^{-2}{}_3$ ионунун тә"јин етмәк үчүн чөкүнтүнүн бир һиссәси олан сынаг шүшәсинә әввәлчә бир нечә дамчы оксидләшдиричи (H_20_2, $KMnO_4$ вә ја $K_2Cr_20_7$), сонра исә бир несчә дамчы 2 n HCI мәһлулу әлавә едиб, шүшәнинн ағзынын учу әјри борусу олан тыхач илә тез бағлајырлар. Борунун учуну ичәрисиндә барит вә ја әһәнк суjу олан икинчи сынаг шүшәсинә салырлар.Сынаг шүшәсини чөкүнтү илә бирликдә су һамамында јүнкүл гыздырмаг олар. Икинчи сынаг шүшәсиндә барит вә ја әһәнк сујунун буланмасы, чөкүнтүдә карбонат ионунун олдуғуну көстәрир.

2. Бариум нитратын тә'сири вә алынмыш чөкүнтүнүн анализи. Әкәр ирәличәдән көтүрүлмүш нүмунәдә арсенат иону мүәјјән едилмишсә, чөкдүрмәни бариум дузлары илә апармаг лазым кәлир. Әкәр $As0_4^{3-}$ мәһлулда јорхдурса, стронисиум дузу васитәси илә чөкүнтү ајрылдыглан сонра, сентрифугат (I) -дә II груп анионларынын күмүш дузу васитәси илә чөкдүрмәк олар. Бариум дузу васитәси илә чөкдүрмәни белә апарырлар: стронсум дузу ајрылдыгдан сонракы сентрифугаты (1) 60-70°С кими гыздырырлар вә она дојмуш Ва $(N0_3)_2$ мәһлулундан там чөкәнә кими әлавә едирләр. Чөкүнтүнү мәһлул илә бирликдә 50-60 дәгигә сахлајырлар. Чөүнтүдә: BaS_20_3,$Ba(I0_3)_2$, $Ba_3(As0_4)_2$, $Ba(BO_2)_2$ дузлары ола биләр.

Нәзәрә алмаг лазымдыр ки, бариум нитрат көстәрилән анионларын јалныз гаты мәһлулларда там чөкдүрүр. Буна көрә дә бу ионлар үчүн мәнфи реаксијанын алынмасы һәмишә онларын олмадығыны сүбут етмир.Онлар сонрадан күмүш нитрат илә әмәлә кәлән чөкүнтүдә тә"јин олуна биләрләр.

Бариум дузларынын чөкүнтүсүнүн сентрифуглашдырырлар вә (2) сентрифугаты сонракы анализ үчүн сахлајырлар. Чөкүнтүнү сојуг дистиллә едилмиш су илә јујараг тәдгиг едирләр. Белә ки, $As0_4^{3-}$ вә $B0_2^-$ нүмунәдән тәхмини јохламалар васитәси илә тә"јин едилә билмәдијиндән, бариум дузлары чөкүнтүсүндә $S_20_3^{2-}$ вә $I0_3^-$ тә"јин едирләр. Сентрифуг -сынаг шүшәсиндә чөкүнтүјә 5-6 дамчы 2 н HCl вә 2-3 дамчы нишастанын шәффәф мәһлулундан әлавә едирләр. Бу заман ашағыдакы һаллар ола биләр,

а) $S_20_3^{2-}$ вә $I0^-{}_3$ бирликдә олдугда сәрбәст јод ајрылыр вә мәһлу мави рәнкә бојанмыш олур;

б) Әкәр $S_2O_3^{2-}$ оларса, сәрбәст күкүрд ајрылдығындан мәһлул буланыг галыр;

в) Әкәр туршулашдырылмыш мәһлу шәффаф галырса вә јод ајрылмырса, бу мәһлула гуру Na_2SO_3 дузу әлавә едирләр; јодун ајрылмасы вә мәһлулун мавиләшмәси јодат ионунун олдуғуну көстәрир.

3. Күмүш нитратын тә'сири вә алынмыш чөкүнтүнүн анализи. (2) вә ја (1) сентрифугатына (бариум дузлары илә чөкүнтү вериб вә ја вермәмәсиндән асылы олараг) сојудугда дамчы-дамчы ирәличәдән 2 n HNO_3 илә туршулашдырылмыш мәһлула там чөкәнә кими $AgNO_3$ мәһлулу әлавә едирләр. Чөкүнтүдә ашағыдакы дузлар ола биләр: AgCl, AgBr, AgI, AgSCN, $AgIO_3$, Ag_2S. Чөкүнтүнүн сентрифуглашдырыб ики дәфә су илә јујурлар. Сентрифугат ишләнилир.Чөкүнтүнүн анализин белә апарырлар.

1) Әкәр чөкүнтү ајрылдыгдан вә јујулдугдан сонра гаралырса (Ag_2S), $S_2O_3^{2-}$ олдуғуну көстәрир.

2) SCN^- тә"јин етмәк үчүн, чөкүнтүнүн чох да бөјүк олмајан һиссәсини чини лөвһәдә јерләшдириб 2-3 дамчы (1:4) H_2SO_4 әлавә едәрәк еһтијатла, чөкүнтүнү гарышдырмагла 1-2 дамчы $FeCl_3$ мәһлулу төкүрләр. Чәһрајы рәнкин әмәлә кәлмәси SCN^- олдуғуну көстәрир.

3) Сентрифуг сынаг шүшәсиндә чөкүнтүнүн әсас һиссәсинин үзәринә 5-6 дамчы (1:4) H_2SO_4 әлавә едиб шүшә чубуг илә гарышдырараг, су һамамында 5-10 дәгигә мүддәтиндә гыздырыб сентрифуглашдырырлар. Сентрифугаты башга сынаг шүшәсинә кечирәрәк ону бәрабәр мигдар су илә дурулашдырыб бир нечә парча дәнәвари синк вә ја синк тозу әлавә едирләр. 5-10 дәгигәдән сонра, мәһлулу тәмиз сынаг шүшәсинә сүзәрәк IO_3^--ын редуксијасы нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш I^- -ионунун үзви һәлледичи иштиракы илә хлорлу сујун тә"сири илә тә"јин едирләр.

Әкәр IO_3^--ын олмасы бариум дузлары чөкүнтүсүндә дәгиг мүәјјән едилмишсә, онда ону бурада тә"јин етмәк олар. Лакин күмүш дузларын чөкүнтүсүнү (1:4) H_2SO_4 мәһлулу илә IO_3^- иону үчүн мәнфи реаксија алынаына кими јумаг лазымдыр.

4)IO_3^- јујулдугдан сонра чөкүнтүдә AgCl, AgBr, AgI вә Ag SCN ола биләр.

4.Алынмыш чөкүнтүнүн анализини ашағыдакы схем үзрә апармаг олар.

I) Сынаг шүшәсиндә чөкүнтүјә 12%-ли $(NH)_2CO_3$ мәһлулу (NH_4OH әлавә едилмәдән һазырламыш) әлавә едирләр вә гүввәтли чалхалајырлар. Чөкүнтүнү (AgBr, AgI, AgSCN) сентрифуглашышдырыб сонракы тәдгигат үчүн сахлајырлар. Сентрифугата 3-4 дамчы KBr мәһлулу әлавә едиб, гарышдырырлар. AgBr булантысынын әмәлә кәлмәси, анализ олунан мәһлулда Cl^- олдуғуну көстәрир. Cl^- олмадыгда јалныз зәиф пәрдә әмәлә кәлир. Даһа е"тибарлысы мәһлулу ирәличәдән гурујана кими бухарлашдырмагла хромил хлоридин алынма реаксијасынын апарылмасыдыр.

2) б.4.I алынмыш чөкүнтүдә I^- - вә Br^- ионларыны јохлајырлар. Тә"јината башламаздан әввәл, онлары синк вә сулфат туршусу тә"сириндән мәһлула кечирмәк лазымдыр. Әкәр чөкүнтүдә AgSCN варса, о бу реаксијада H_2S вә олдугча зәһәрли олан сианид туршусуну HCl әмәлә кәтирир. Буну нәзәрә алараг гејд етдијимиз әмәлијјаты јалныз јахшы совурмаг габилијјәтинә малик олан соруҹу шкафда апармаг лазымдыр. Ону јеринә јетирдикдә чөкүнтүнү соруҹу шкафда 5-6 дамҹы H_2SO_4 илә ишләјәрәк бир аз синк тозу әлавә едиб су һамамында газларын (H_2,H_2S,HCN) там ајрылыб гуртармасына ними гыздырырлар. Сонра сынаг шүшәсини әлавә олараг бир нечә дәгигә гыздырыб $Pb(CH_3COO)_2$ вә ја Na_2PbO_2 мәһлулу илә исладылмыш сүзкәҹ кағызы васитәси илә H_2S-ин ајрылмасынын гуртардығыны билдикдән сонра, чөкүнтүнү (ајрылмыш күмүш вә синкин артығы) сентрифуглашдырыб ајырараг туллајырлар. 2-3 дамҹы сентрифугатда I^- вә Br^- - хлорлу су вә ја Na ClO мәһлулу илә бензол вә ја хлороформ иштиракилә тә"јин едирләр.Бу реаксија илә јанашы һәмчинин I^- вә Br^- ашағыдакы реаксијалар илә тә"јин етмәк олар:

а) I^--иону нишаста иштиракы илә KNO_2 реаксијасы васитәси илә

б) Br^--иону Br_2-кими оксидләшдикдән сонра фуксин реаксијасы васитәси илә

5. III груп ионларынын анализи. Нејтрал вә ја чох зәиф гәләви реаксијаја малик анализ олунан илк мәһлулун бир һиссәсинә, гарышдырмагла там чөкүнтү алынана кими дојмуш Ag_2SO_4 мәһлула әлавә едирләр. Чөкүнтүјә I вә II груп анионларынын һамысы кечир. Чөкүнтүнү сентрифуглашдырараг 2 дәфә су илә јујурлар.Јујулмуш мәһлулу сентрифугатла бирләшдириб чини касада бухарлашдырдыгдан сонра, III груп анионлары үчүн тәдгиг едирләр.

1) NO_3^-, NO_2^-, ClO_3^- јохланылмасы. Чини лөвһә вә ја чини путанын гапағына анализ олунан мәһлулдан бир дамҹы јерләшдириб бир дамҹы дифениламин мәһлул әлавә едирләр. Мави рәнкин әмәлә кәлмәси NO_3^-, NO_2^-, ClO_3^- оксидләшдиричиләрин олдуғуну көстәрир.

2) NO_2^- јохланылмасы. 2-3 дамҹы анализ олунан мәһлула турш реаксија алынана кими 2 н H_2SO_4 мәһлулу вә 1-2 дамҹы дурулашдырылмыш $KMnO_4$ (0,005н) мәһлулу әлавә едирләр. NO_2^- олдугда мәһлул рәнксиз вә ја зәиф чәһрајы рәнкә бојаныр. Рәнки мугајисә етмәк үчүн, башга сынаг шүшәсинә бәрабәр һәчмдә дистилә олунмуш су вә 1-2 дамҹы $KMnO_4$ (0,05н) мәһлулу көтүрүрләр.

3) ClO_3^- јорхланылмасы 2-3 дамҹы анализ олунан мәһлула бир нечә Na_2SO_3 кристаллары вә турш реаксија алынан кими 2 н HNO_3 әлавә едиб гыздырырлар. ClO_3^- иону (әкәр о варса Cl^- кими редуксија олунур; Cl^- иону ирәличәдән әлавә едилмиш Ag^+ ионларынын артығы илә

чөкүнтү верир. Һисс едилән дәрәчәдә AgCI чөкүнтүсүнүн мејдана чыхмасы ClO^-_3-ын олдуғунун көстәрир. Мүгајисә етмәк үчүн кор тәчрүбә гојулур. Бурада анализ олунан мәһлулдан башга, галан компонентләрин һамысы иштирак етдијиндән алынмыш чөкүнтүләрин мигдары (реактивләр һәмишә өзләриндә хлоридләрин гарышығыны сахлајырлар) мүгајисә едирләр.

4) NO^-_3 јохланылмасы. Әкәр б.2 үзрә NO^-_2 мүәјјән едилмишсә, онда б.5-дә көстәрилән үсулларын бири илә ону парчаламаг лазымдыр. Мәһлулда һәмишә мүәјјән мигдар NO_3^- әмәлә кәлир, буна көрә дә NO_3^- тә"јин етмәк үчүн NO^-_2 парчаландыгдан сонра чох һәссас реаксијадан истифадә етмәк лазым дејилдир. NO_2^- иштиракы илә NO^-_3 ионунун тә"јин етмәк үчүн брусинлә олан реаксијадан истифадә етмәк олар.

5) CH_3COO^- јохланылмасы. I вә II груп катионлары күмүш дузлары шәклиндә ајрылдыгдан сонракы сентрифугатда, CH_3COO^- ионунун тәхмини јохламаларда көстәрилдији кими тә"јин едирләр (Б бөлмәси, б. 7-јә бах).

IX ФӘСИЛ

МАДДӘНИН ҮМУМИ АНАЛИЗ КЕДИШИ
(КАТИОН ВӘ АНИОНЛАРЫН ТӘ"ЈИНИ)

§ 117. Илкин мүшаһидә вә маддәнин анализ үчүн һазырланмасы

Һәр һансы бир нүмунәнин башламаздан әввәл онун физики тәдгигатынын апарырлар. Мәһлулларын тәдгигинин методикасы, һәмчинин мәһлулларын чөкүнтүләр илә бирликдә методикасы мүфәссәл олараг әввәлләр нәзәрдән кечирилмишидр. Бурада биз башлыча олараг бәрк нүмунәләнрин анализи үзәриндә дајаначағыг

Бәрк гејри метал нүмунәләринә лупа васитәси илә дәгиг бахмаг лазымдыр. Бу заман чох вахт нәинки нүмунәин ејни чинсли олмадығынын мүәјјән етмәк олур, һәм дә еһтимал олуначаг сајда онун тәркибинин тәшкил едән компонентләр һагда тәсәввүр јаратмаг олур. Һиссәчикләрин рәнкинә, формасына вә бөјүклүјүнә фикир вермәк лазымдыр. Бә"зи елементләрин иштирак етмәси һагда һиссәчикләрин рәнкләри хүсусилә мүһүм нишанә тәшкил едир. Белә ки, нүмунәдә мави кристалларын олмасы мис дузларынын, чәһрајы кристалларын олмасы исә -кобалт вә ја манган дузларынын олмасы еһтималыны көстәрир вә с.

Әлбәттә, белә мүшаһидәләр әсасында һеч бир гәти гәрара кәлмәк олмаз. Лакин онлар һәр һалда әһәмијјәтлидирләр.Белә ки, анализин нәтичәси илә мүгајисә етдикдә, онун дүзкүн јеринә јетирилмәси һагда инамы артырыр.

Нүмунәни көзәјары мүшаһидә апардыгдан сонра, ону анализ үчүн һазырламаг лазымдыр. Әкәр анализ олунан маддә бәркдирсә, ону хырдалајырлар. Чүнки хырдаланмыш маддә асан һәлл олур. Чүнки јахшы хырдаланмыш анализ олунан мүхтәлиф бәрабәр чинсли нүмунәдә, онун тәркибинин тәшкил едән компонентләрин бәрабәр пајланмасынынн әлдә етмәк олар. Бу вәзијјәтин јарыммикроанализ шәраити үчүн бөјүк әһәмијјәти вардыр.

Асан хырдаланмыш маддәләри чини вә ја агат һәвәнкдә о вахта кими сүртүрләр ки, нарын тоз алынмыш олсун. Чәтин хырдаланан маддәләр, мәсәлән мүхтәлиф минераллар, әввәлчә полад һәвәнкдә мүмкүн гәдәр кичик парчалара ајрылыр вә јалныз сонра агат һәвәнкдә сүртүрләр. Адәтән лазым олан хырдаланма дәрәчәси тез әлдә едилмир.

Буна көрә дә вахташыры әмәлә кәлмиш кичик һиссәчикләр әләјдән әләнир, бундан сонра әләјдә галан галыг јенидән һәвәнкдә сүртүлүр. Буну о вахта кими тәкрар едирләр ки, һәмин анализ үчүн көтүрүлмүш нүмунә әләјдән тамамилә кечмиш олсун. Бунун әлдә етмәк она көрә лазымдыр ки, даһа чәтин хырдаланан һиссәчикләр, асан хырдаланлара нисбәтән, башга тәркибә малик ола биләрләр. Хырдаланма ахыра кими чатмаса биз һәгигәтә ујғун олмајан, анализин тәһриф олунмуш нәтичәсини алмаг үчүн јол вермиш оларыг, металлар вә ја металларын әринтиләри ујғун кәлән аләтләр васитәси илә кәпәк вә ја кичик јонгар шәклинә чеврилмәлидир. (әкәр о метал вә ја әринтидән дејилдирсә): бунлардан бири катионлары, о бири исә анионлары тә"јин етмәк үчүн ишләдилир. Үчүнчүсү исә, илкин јохламалар вә лазым кәләрсә, анализин нәтичәсинин јохламаг үчүн сахланылыр.

Анализ үчүн тәләб олунан маддәнин мигдары мәсәләси јарыммикрометодда бөјүк практик әһәмијјәтә маликдир. Һеч вахт ону олдугча чох көтүрмәк олмаз, чүнки, чиһазлар вә јарыммикрометодун техникасы аз мигдар маддә илә ишләмәјә һесабланмышдыр. Лакин онун мигдарынын һәддиндән артыг азалтмаг да олмаз. Јарыммикроанализдә адәтән чох һәссас реаксијалардан истифадә едилдијиндән тә"јин олунан маддәнин миллиграмын миндә бир һиссәсинин (һәм дә тез-тез аз мигдар) мүәјјән етмәк имканынын вердијиндән, олдугча аз мигдар маддә тамамилә анализин һамысыны јеринә јетирмәк үчүн кифајәт едәр. Лакин һәгигәтдә исә ону ади нәзәрә чарпандан даһа чох һәссас реаксија үчүн көтүрмәк лазым кәлир. Бунун сәбәби реаксијанын кифајәт гәдәр сечичи олмасы вә кәнар ионлар иштирак етдикдә онларын һәссаслығынын азалмасыдыр. Бу кәсри методла ајры ајрылыгда ионлары тә"јин етмәји чәтинләшдирир. Ардычыл анализин кедишиндә тәтбиг едилән ајрылма реаксијалары, һәмишә чохлу мигдар маддәнин итмәси илә мүшајиәт олунур.

Буну нәзәрә алараг, катионларын ардычыл анализи үчүн адәтән 0,25 мг (0бо2-0,03г) маддә вә ону һәлл етмәк үчүн мәһлулун һәчминин тәхминән 1 мл-ә кими көтүрүрләр. Әкәр маддәдә һәр һансы бир гарышығын изинин тә"јин етмәк лазым кәләрсә, бу мигдар кифајәт гәдәр олмаја биләр вә ону чох көтүрмәк лазым кәлир. Анионлары тә"јин етмәк үчүн олан мәһлулу мүәјјән гәдәр еһтијатла һазырламаг (2-3 мл) мәсләһәтдир. Анализә мә"руз галан маддәнин дәгиг көтүрүлмәсиндә кобуд сәһв етмәмәк үчүн, ону һәр һансы бир һәссас олан тәрәзидә чәкмәк лазымдыр.

§ 118. Илкин јохламалар

Нүмунәнин систематик анализинә башламаздан әввәл, ондан ајрыча нүмунәләр көтүрмәклә бир сыра тәхминин јохламалар апармаг лазымдыр. Бунулар бә"зи тәхмини мә'луматлар вердијиндән нүмунәни мәһлула кечирмәк үчүн даһа сәмәрәли үсулун сечилмәсинә вә ја анализин јеринә јетирилмәсини јүнкүлләшдирмәк үчүн әһәмијјәтлидир. Әкәр анализ олунан нүмунә мәһлулдан ибарәтдирсә,адәтән ону гурујана кими бухарлашдырырлар вә тәхмини јохламалар үчүн алынмыш гуру галыгдан истифадә едирләр. Анионларын тә"јин олунмасында ишләдилән тәхмини јохламалар (§ 116-ја бах) артыг мә"лумдур. Буна көрә дә, бурада катионларын тә"јин олунмасында апарылан јохламалары нәзәрдән кечирәк.

1. Көмүрдә сода илә көзәртмәк. Ағач көмүрүн бир парчасында бычаг илә чох бөјүк олмајан һазырланмыш дешијә, бир гәдәр бәрк икигат мигдар сусуз сода илә гарышдырылмыш маддәнин јерләшдирирләр вә гарышыға леһим борусунун редуксијаедичи аловуну истигамәтләндирмәклә көзәрдирләр. Бу о вахт алыныр ки, леһим борусунун дар дешији лампанынын аловунун парылдајан һиссәсиндә јерләшмиш олсун вә зәиф үфүрмәклә алову көмүрүн дешик һиссәсинә ашағыја доғру јөнәлтсин. Бу заман аловун јалныз кәнара чыхмасына бахмајараг әввәлдә олдуғу кими ишыгланмыш һалда галыр. Белә аловы онда көзәрмиш көмүр һиссәчикләринин олмасы нәтичәсиндә онунла тохунан маддәни редуксија едир. Әксинә, әкәр леһим борусуну аловун ичәрисинә дахил етсәк вә гүввәтли үфүрсәк, ишылданмајан оксидләшдиричи алов алынар.

Анализ олунан маддәнин гарышығыны сода илә көзәртдикдә көмүрдә редуксија олунмуш аловда ашағыдакы һадисә баш верир. Һәр шејдән әввәл дуз сода илә мүбадилә парчаланмасы нәтичәсиндә ујғун карбонат бирләшмәләринә чеврилир:

$$PbCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3 + 2NaCl$$

Әксәр карбонатлар көзәрилдикдә метал оксидләри вә карбон 4-оксидинин әмәлә кәлмәси илә парчаланырлар:

$$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2\uparrow$$

Лакин әмәлә кәлмиш оксидләр һәмишә ани олараг көмүрүн көзәрмиш һиссәчикләри илә метала кими редуксија олунур:

$$PbO + C \rightarrow Pb + CO\uparrow$$

Беләликлә, дешик һиссәдә јерләшмиш маддә, парылдаіан "метал күлчәси" (әридилмиш метал) вә ја чәтин әријән металларда - әримәјән сүнкәвари күтлә мејдана чыхыр. Әкәр алынмыш метал учучу оларса, онун бир һиссәси бухара чевриләрәк аловдан чыхдыгда јенидән һаванын оксикени илә оксидләшир. Буна көрә көмүрүн сојуг һиссәсиндә дешијин јанында, оксидләрин мүхтәлиф рәнкли изләри алыныр. Мәсәлән, гурғушун олдугда, PbO-нин сары рәнкли изи; синк ағ (гајнар вәзијјәтдә - сары) ZnO из верир вә с. Нисбәтән асан учучу металлар (синк, кадмиум вә арсен) һеч вахт метал күлчәси вермирләр, чүнки метал тамамилә удулараг, ујғун оксидләрин изләрини әмәлә кәтирир.

Бә"зән реаксија заманы ајрылмыш метал парчасы о гәдәр кичик олур ки, ону көрмәк чәтин олур. Белә һалларда дешик һиссәдә олан маддәни кәсиб чыхартмаг, һәвәнкдә еһтијатла хырдаламаг лазымдыр. Бу заман металын даһа ағыр дәнәчикләри, һәвәнкин дибиндә галыр, лакин көмүрүн јүнкүл һиссәчикләри исә ахан су илә бирликдә кедир.

Металлар дөјүлә билән вә кеврәк олмагла бир-бириндән фәргләнир. Кичик күрә шәклиндә дөјүлә билән металлары һәвәнкин дәстәји илә басыб әзмәклә вә ја чәкичлә лөвһә шәклинә салырлар, кеврәк металларын "күлчәләрини" исә сүртүлмәклә тоз шәклинә (агатдан олан һәвәнкдә) кечирирләр.

3.Аловун бојанмасы. HCl-а салынмыш вә гүввәтли көзәртмәклә тәмизләнмиш платин вә ја нихром тели васитәси илә анализ олунан бәрк маддәдән бир гәдәр көтүрүрләр вә алова тутуб,рәнкин әмәлә кәлмәсинә мүшаһидә апарырлар.

Анализ олунан нүмунәнин тәркиб һиссәләри (әкәр о гарышыгдан ибарәтдирсә) өзүнүн учучулуг габилијјәтинә ујғун вә мүмкүн гәдәр бир биринин тә"јининә аз мане олсунлар дејә тәчрүбәни белә апарырлар. Әввәлчә тели нисбәтән ашағы температур саһәсинә 5 аловун әсасында јерләшдирирләр. Бир мүддәтдән сонра ону ән јүксәк температур саһәсинә кечирирләр. Нәһајәт, тели аловдан чыхарыб зәиф учучу дузлары, асан учучу хлорид бирләшмәләринә кечирмәк үчүн ону HCl илә исладырлар вә тәчрүбәни тәкрар едирләр.Бу заман мүхтәлиф катионлар алову мүхтәлиф рәнкә бојајыр (чәд.25).

Чәдвәл 25

Натриум тетраборакс илә мунчугларын бојанмасы

Сојудулдугдан сонра оксидләшдиричи аловда алынмыш мунчугларын рәнки.	Металларын олмасы еһтималы	сојудулдугдан сонра редуксијаедичи аловда алынмыш мунчугларын рәнки
Мави	**Co**	аз сәчијјәвидир
Мави	**Cu**	гырмызы-гонур
јашыл	**Cr**	јашыл
гонур-сары вә ја јашымтыл-сары	**Fe**	чиркин јашыл
гырмызы-гонур	**Ni**	боз гырмызы вә ја бәнөвшәји ләкә илә
рәнксиз	**Sn**	Кармини -гырмызы
рәнксиз вә ја аз сәчијјәви	**Zn, Ag, Pb, Bi**	(Су изләринин иштиракы илә) боз

Чәдвәл 26

Аловун бојанмасы

Аловун рәнки	Металларын олмасы еһтималы	Аловун рәнки	Металларын олмасы еһтималы
Сары (индико мәһлулу вә ја мави шүшә васитәси илә көрсәнмир)	Na	Кәрпичи-гырмызы Кармини-гырмызы Сары-јашыл	Ca Sr Ba
Бәнөвшәји (индико мәһлулу вә ја шүшә васитәсилә түнд гырмызыја бәнзәјир)	K	Јашыл Мави	Cu,Bi Cu,Pb As,Sb

4.Газ шәкилли мәһлулларын вә ја көзәртдикдә сублимасија олунмуш маддәләрин алынмасы. Бу јохламаны апармаг үчүн бәрк маддәнин кичик һиссәсини,давамлы шүшәдән һазырланмыш сынаг шүшәсинин дибиндә јерләшдирирләр. Бу мәгсәд үчүн ахыр һиссәсиндә

бә"зән исә ортада кенишләнмәси олан хүсуси борудан истифадә етмәк олар. Белә бору чох асанлыгла учучу мәhсуллары парчалаjараг тә"jин етмәк имканыны верир. Боруда (вә jа сынаг шүшәсиндә)маддәни көзәртдикдә бир сыра hаллары мүшаhидә етмәк олар.

1)Борунун диварында су дамчысынын әмәлә кәлмәси, анализ олунан маддәнин кристаллашма суjуна малик олдуғуну вә jа ону термики парчаланма заманы аjырдығыны көстәрир.

2)Ағ рәнкли назик тәбәгәнин (әрп) меjдана чыхмасы аммониум, чивә дузларынын арсен вә стибиум оксидләринин олмаг имканыны көстәрир;сары рәнкли әрпин әмәлә кәлмәси арсенин сулфид, чивә бирләшмәсинин вә күкүрдүн (мәсәлән,тиосулфатлардан) олмасы илә әлагәдар ола биләр. Әкәр боз вә jа тутгун әрп метал изи илә бирликдә әмәлә кәләрсә, онда бу о демәкдир ки, маддәнин тәркибидиндә чивә вә jа арсен редуксиjаедичиләрлә бирликдә вә jа jодидләр оксидләшдиричиләрлә бирликдә вардыр.

3)Бә"зән гыздырдыгда маддәнин рәнкинин дәjишмәси мүшаhидә едилир; бу онунла изаh едилир ки, температурун артмасы илә маддәнин ишыг удмаг габилиjjәти дәjишилир. Белә ки, хромат бирләшмәләрини гыздырдыгда сары рәнк гырмызы олур,синк оксиди ағ рәнкдән сарыjа кечир вә с.

4) Бә"зи маддәләр гыздырылдыгда учучу мәhсуллар аjырырлар ки,бу да рәнки вә иjи олан сәчиjjәви реаксиjалар илә тә"jин олуна биләр: CO_2 (карбонат бирләшмәләриндән), SO_2 (ағыр металларын сулфит вә jа тиосулфитләриндән), NO_2 (нитратлар вә нитритләрдән); гонур рәнкли бухар Br_2 (оксидләшдиричиләр иштиракы илә биромидләрдән), бәнөвшәjи рәнкли бухар I_2 (оксидләшдиричиләр иштиракы илә jодидләрдән); аммониум дузлары NH_3-ин чыхмасы илә парчаланмасындан аjрыла биләр.

5) Гуру маддәләрә туршуларын тә’сири. 1)2 н хлорид вә jа сулфат туршуларынын тә"сириндән ашағыдакы газлар аjрыла билир: HCN, H_2S, NO_2, SO_2, CO_2

2)Гуру маддәjә гаты сулфат туршусу илә тә"сир етдикдә рәнкли вә рәнксиз газлар аjрыла биләр; рәнксиз газлар: HCl, SO_2, NO, CO; рәнкли газлар (вә jа бухар):NO_2,Cl_2,Br_2,I_2. Бу jохламаларын нәтичәсиндә анализ олунан маддәjә бу вә jа башга компонентләрин олмасы hаггында бә"зи нәтичәләр чыхартмаг олар.

Нәзәрә алмаг лазымдыр ки, гејд олунан тәхмини jохламаларын hамысы о вахт аjдын мүшаhидә олунур ки,анализ олунан маддә тәмиз олсун. Гарышығын анализиндә бир груп металларын реаксиjаларыны башга металлар пәрдәләjә биләр. Буна көрә дә jохламанын нәтичәләрини мүзакирә етдикдә hәр бир нәтичәни уjғун ионларын башга реаксиjалары илә тәсдиг етмәк лазымдыр.

Тәхмини јохламалар илә гуртардыгдан сонра, нүмунәнин схематик анализинә кечирләр, габда көстәрилдији кими онун ики јерә ајрылмыш һиссәсинин бириндә катионлары, дикәриндә исә анионлары анализ едирләр.

§ 119. Катионларын тә'јини

Билдијимиз кими анализин кедишини катионларын тәјининдән башламаг мәсләһәтдир; онларын бә"зиләринин олмасы бир сыра анионларын олмадығыны сүбут едир вә иши асанлашдырыр. Анализ башлыча олараг јаш үсулла апарылдығындан анализ олунан маддә өнчә һәлл едилмәлидир. Бу заман мүхтәлиф вариантлар ола биләр.

Анализ олунан маддә бәркдир

Һәр шејдән әввәл маддәдән кичик нүмунәләр көтүрмәклә ујғун һәлледичи сечилир вә маддәни мәһлула кечирдикдән сонра, онун катионларыны анализ едирләр. Һәлледичинини сечилмәси маддәнин суда һәлл олмасы илә башланыр. Әкәр о суда һәлл олмурса (вә ја гисмән һәлл олурса), ону туршуларда HCl, $HN0_3$ вә ја чар арағында һәлл олмасы јохланылыр. Туршуларда һәлл олмајан маддәни мәһлула кечирирләр вә б. 3-дә јазылдығы кими аналаиз едирләр.

1. Мәһлула кечирилмә вә суда һәлл олан маддәнин анализи. Анализ олунан маддәнин чох да бөјүк олмајан мигдарпыны (һәчм е"тибарилә тәхминән кибрит башынын һәчминә бәрабәр) һәмишә гарышдырмагла конус шәкилли сынаг шүшәсиндә 15-20 дамчы дистиллә олунмуш су илә ишләјирләр. Әкәр лазым кәләрсә мајени 2-3 дәгигә су һамамында гыздырырлар. Әкәр там һәлл олма кетмирсә, маддәнин гисмән һәлл олмасы мүәјјән едилмишдир. Бунун үчүн һәлл олмајан чөкүнтүнү сентрифуглашдырырлар, 2-3 дамчы сентирифугаты саат шүшәсиндә гурујана кими бухарлашдырырлар. Шүшәдә әрпин әмәлә кәлмәси маддәнин гисмән суда һәлл олмасына сүбутдур.

Әкәр маддә суда тамамилә һәлл олурса, 25-30 дамчы мәһлул һазырланыр вә катионларын анализи үчүн тә"јин олунмуш (0,02-0,03г) маддәнин нүмунәсиндән истифадә едилир. Алынмыш мәһлул чәд.25-дә көстәрилдији кими анализ едилир.

Маддә суда гисмән һәлл олдугда анализ олунан маддәнин тәркиб һиссәсинин һамысыны мәһлула кечирәрәк, мәһлулу чөкүнтүдән ајрыча анализ едирләр. Маддәнин туршуда һәлл олунараг анализ едилмәсинә нисбәтән бурада бир гәдәр чох вахт сәрф олуначагдыр. Буна бахмајараг, анализ чох садәләшир вә даһа е"тибарлы нәтичә верир. Билирик ки, мәһлулда нә гәдәр чох ион оларса, онлар бир-бирләрининин тә"јининә чох мане олачаглар.

Мәһлулун ајрылыгда вә һәллолмајан чөкүнтүнүн анализи она көрә әлверишлидир ки, бу бә"зи һалда оксидләшдиричиләр вә редуксија-едичиләрин иштирак етмәләринин чәтинлијини арадан галдырыр; белә үсул анализ олунан гарышығын тәркиби һагда даһа һәгиги тәсәввүр алмаг имканыны верир. Мәсәлән, әкәр анализ олунан гарышыг $BaCrO_4$ вә KI-дән ибарәт оларса, бу гарышығы асанлыгла ајырмаг олур. Чүнки бунлардан биринчи һәлл олмајан, икинчи исә суда јахшы һәлл олан маддәләрдир. Мәһлулу вә һәлл олан чөкүнтүнү ајрылыгда анализ едиб, анализ олунан гарышығын тәркиби һагда тамамилә дүзкүн тәсәввүрә кәлмәк олар. Гарышығы туршуда һәлл етдикдә ашағыдакы реаксија кедәчәкдир:

$$2BaCrO4\downarrow +6KJ+16H^{+} \rightarrow 2Ba^{2+} +2Cr^{3+} +3I_2 +6K^{+} +8H_2O$$

Буна көрә дә KI-ин мигдары кифајәт гәдәр чох олдугда, CrO^{2-}_4 иону әвәзинә Cr^{3+} катиону тапылачаг вә I -иону илә јанашы сәрбәст I_2 мүәјјән едиләчәкдир вә с. Анализ олунан тәркиб исә гејри дүзкүн гијмәтләндириләчәкдир.

Алынмыш мәһлулун систематик анализинә башламаздан әввәл, һәмишә олдуғу кими онун рәнкинә фикир вермәк вә мәһлулун pH-ны тә"јин етмәк лазысдыр. Рәнкинә әсасән мәһлулда рәнкли ионларын (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O^{2-}_7$, MnO^{-}_4) олуб вә ја олмамасы һагда мүлаһизә апармаг олар, еләчә дә бә"зән онлардан һәр һансы биринин олмасы һагда билаваситә көстрәиш алмаг мүмкүндүр. Мүхтәлиф рәнкли ионлар бир јердә олдугда, адәтән бир-биринин рәнкләрини пәрдәләјирләр, буна көрә дә рәнкләрин мүшаһидәсинин апарылмасында хроматографик методдан истифадә етмәк чох әлверишлидир. §10-да јазылдығы кими алүминатлы алүминум оксиди илә долдурулмуш колонкаја 5 дамчы анализ олунан мәһлул әлавә едирләр вә ону 4-5 дамчы су илә јујурлар. Колонкада мүхтәлиф рәнкли бөлмәләр әмәлә кәлир:

Иштирак едән ионлар	Бөлмәләрин рәнки
Fe^{3+}	боз-гонур
Cu^{2+}	мави
Co^{2+}	чәһрајы

Мәһлулда Fe^{3+} олмадыгда, Cr^{3+} ионуну Cu^{2+} ионунун мави бөлкәсиндән јухары јерләшмиш бозумтул-мави бөлкәнин әмәлә кәлмәсинә әсасән мүәјјән етмәк олар. Һәмчинин Co^{2+} иштиракы илә Ni^{2+} ионуну, Cu^{2+} бөлкәсинин алтында јерләшмиш, зәиф јашыл бөлкәнин әмәлә кәлмәсинә әсасән тә"јин етмәк олар.

pH-ын тә"јин олунмасы бу вә ја башга ионларын олмасы һагда тәхмини тәсәввүр верир. Бу тә"јинаты ја анализ олунан мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә (әкәр маддә тамамилә суда һәлл олубса) вә ја һәлл олмајан галыг сентрифуга едилдикдән сонра (әкәр маддә гисмән суда һәлл олмушса) апарылыр. Әкәр маддәни туршуларда һәлл етмәк лазым кәлирсә онда pH-ы тә'јин етмәздән әввәл, мәһлулун ајрыча көтүрүлмүш һиссәсини гәләви илә зәиф, лакин гарышдырдыгда итмәјән буланты алынана кими нејтраллышдырараг сентрифуга етмәклә ајрылыр. pH-ын тә"јинини анализин кедишиндә мүтләг јохлајыб, ујғун ионларын реаксијалары илә тәсдиг едилмәлидир.

2. Суда һәлл олмајан, лакин туршуларда һәлл олан маддәнин анализи вә мәһлула кечирилмәси. Әкәр маддә суда һәлл олмурса, онун һәлл олмасыны туршуларда јохлајырлар.

1) Сынаг шүшәсиндә чох да бөјүк олмајан маддәнин нүмунәсини гарышдырмагла 2 н хлорид туршусу илә ишләјирләр. Бу заман газларын (CO_2, SO_2, H_2S, $N0_2$) чыхмасыны мүшаһидә апармагла сонрадан анионларын анализиндә нәзәрә алырлар. Әкәр маддә сојугда һәлл олмурса, мајени гыздырырлар. Там һәлл олма кетдикдә, зәиф туршуну чыхарырлар вә гатысы илә әвәз едирләр.

2) Габдакы тәдгигатын нәтичәсиндән асылы олмајараг маддәдән башга нүмунә көтүрүб 6 н $HN0_3$ мәһлулу илә гыздырырлар.

3) Нәһајәт, маддә ајрыча көтүрүлмүш һалда HCl вә ја $HN0_3$ мәһлуларында һәлл олмадыгда, ону чар арағында гыздырмагла јохлајырлар.

Әксәр суда һәлл олмајан маддәләр, зәиф хлорид туршусунун тә"сириндән һәлл олурлар. Нитрат туршусу гүввәтли оксидләшдиричи кими тә"сир көстәрәрәк, хлорид туршусунда һәлл олмајан бир сыра маддәләри һәлл едир. Бунлара мисал олараг IV вә V груп катионларынын сулфидләрини CuS, PbS, Bi_2S_3 вә с. көстәрмәк олар. Бисмут, стибиум вә галајын нитрат туршусунда һәлл олмајан бә'зи бирләшмәләри хлорид туршусунда һәлл олур. Чар арағы, нитрат туршусуна нисбәтән даһа гүввәтли оксидләшдиричи олдуғундан ајрылыгда көтүрүлмүш хлорид вә нитрат туршуларында һәлл олмајан бә"зи маддәләрә тәсадүф едилир. Онлары мәһлула кечирирләр вә 6.3-дә јазылдығы кими тәдгиг едирләр.

Әкәр маддә һәм нитрат вә һәм дә хлорид туршуларында һәлл олурса, онда үстүнлүјү нитрат туршусуна вермәк лазымдыр, чүнки нитратлар хлоридләрә нисбәтән бир о гәдәр дә учучу дејилдирләр вә туршунун артығыны бухарлашдырмагла чыхартдыгда, анализ олунан нүмунәнин тәркиб һиссәсинин итирилмәсинә аз јол вермиш олуруг.

Бухарлашдырмаг она көрә лазымдыр ки, H^+ гатылығы јүксәк олдугда IV групун бә"зи сулфидләрини (хүсусилә CdS) там чөкдүрүлмәси әлдә едилмир. Нитрат туршусунун вә чар арағынын артығы она көрә олмаз ки, IV групу H_2S илә чөкдүрдүкдә онлар H_2S -и күкүрдә оксидләшдирә биләр. Дикәр тәрәфдән туршу илә бухарлашдыгда

мәһлулдан катионларын тә"јининә манечилик төрәдән анионларын бөјүк бир һиссәси харич олур.

PO^{-3}_4 иону (бунун иштиракы ил III груп катионларыны $(NH_4)_2S$ тә"сириндән чөкдүрдүкдә II груп катионлары вә магнезиум да онларла бирликдә чөкүр вә беләликлә, анализ чәтинләшир) бу үсулла мәһлулдан харич олмур.

Тәхмини јохламаларын нәтичәсиндә ујғун һәллeдичи HNO_3 (6 н) сечиб, чини касаја вә ја путаја 25-30 дамчы һәмин туршу илә 0,002-0,3 г анализ олунан маддәни ишләјирләр. Мајени еһтијатла көзәртмәмәк шәрти илә гајнадырлар (әкәр лазым kәләрсә, 1-2 дамчы гаты HCl әлавә едирләр), бухарландырманы гурујана кими давам етдирирләр (соручу шкаф). Сонра путаја 25-30 дамчы су әлавә едирләр, һәлл олманы сүр"әтләнмәк үчүн гарышдырырлар вә путанын ичәрисиндәкини конус шәкилли сынаг шүшәсинә кечирирләр. Әкәр маддә тамамилә туршуда һәлл олмурса, сенрифуглашдырмагла һәлл олмајан галығы ајырырлар вә б. 3 үзрә тәдгиг едирләр (ашағы бах). Ади үсулла, мәһлул катионлар үчүн анализ едилир.

3. Туршуларда һәлл олмајан маддәләрин анализи вә мәһлула кечирилмәси. Туршуларда һәлл олмајан маддәләрә күмүшүн һаллокенли бирләшмәләри - AgCl, AgBr, AgI, зәиф һәлл олан сулфатлар $BaSO_4$, $SrSO_4(CaSO_4)$, $PbSO_4$ бә"зи тәбии вә көзәрдилмә заманы оксид чөкүнтүләри - Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 һәмчинин SnO_2 вә SiO_2 аиддир. Бураја чохлу силикатлар, дәмир хромил $Fe(CrO_2)_2$ флүорид шпаты CaF_2, күкүрд, көмүр вә бә"зи маддәләр дә аиддир.

Һадлокенләрин вә сулфатларын һәлл олма методлары артыг мә"лумдур. Белә ки, AgCl, NH_4OH-да һәлл олараг комплекс дуз $[Ag(NH_3)_2]Cl$ әмәлә кәтирир. Мәһлулу HNO_3 илә туршулашдырдыгда парчаланыр; AgI вә AgBr-ы парчаламаг үчүн бир парча Zn металы вә гыздырмагла H_2SO_4 илә тә"сир етмәк лазымдыр:

$$2AgI\downarrow + Zn\downarrow \rightarrow 2Ag\downarrow + Zn^{2+} + 2I^-$$

Күмүш металынын гара чөкүнтүсү гыздырылдыгда 6 н HNO_3-да һәлл олараг Ag^+ ионуну онун сәчијјәви реаксијасы илә тә"јин едирләр.

Зәиф һәлл олан сулфатлардан $PbSO_4$ 30% -ли аммониум асетат мәһлулунда, јеjичи гәләвинин артығында һәлл олур. Алынмыш мәһлулда Pb^{2+} ионуну K_2CrO_4 тә"сири илә тә"јин едирләр (әкәр һәлледичи олараг гәләви көтүрүлмүшсә, онда CH_3COOH-да туршулашдырдыгдан сонра). Бариум, стронсиум вә калсиумун сулфатларыны дојмуш Na_2CO_3-да тәкрарән гајнадылмагла мәһлула кечирирләр вә тәдгиг едирләр. Һәмчинин онлары ујғун карбонат бирләшмәләринә Na_2CO_3 вә K_2CO_3 гарышығында әритмәклә дә кечирирләр. Силисиум- 4 оксид вә тур-

шуларда парчаланмајан силикатлар тоз һалына салдыгдан сонра дојмуш Na_2C0_3 вә K_2C0_3 гарышығында әритмәклә кечириләр. Бу заман натриум вә калиумун һәлл олан силикатлары әмәлә кәлир:

$$SiO_2+Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3+ CO_2\uparrow$$

Әринти сојудугдан сонра еһтијатла дурулашмыш хлорид туршусунда ишләнилир, алынмыш мәһлулу (силикат туршусуну һәлл олмајан һала кечирмәк үчүн) 2-3 дәфә HCl мәһлул илә гурујана кими бухарлашдырырлар. Галығы ахырынчы бухарлашма заманы бир нечә дамчы гаты HCl илә гыздырырлар, 20-30 дамчы су әлавә едирләр вә һәлл олмајан силикат туршусуну сенрифуглашдырмагла ајырыб, ади үсулла мәһлулу катионлар үчүн анализ едирләр.

Ајдындыр ки, силикатларын бу методла паарчаланмасында K^+ вә Na^+ -у тә"јин етмәк олмаз. Чүнки онлары өзүмүз әлавә едирик. Әкәр бу катионлары тә"јин етмәк лазымдырса, силикатлары флүорид (HF) вә сулфат туршуларынын гарышығынын тә"сири илә парчалајырлар. Реаксијаны платин путада апарылырлар, бураја бир гәдәр јахшы үјүдүлмүш анализ олунан маддә јерләшдирәрәк 15-20 дамчы гаты сулфат турщусу әлавә едирләр. Сонра еһтијатла, көзәрмәдән чәкинмәклә, гурујана кими мајени платин путада (соручу шкафда) бухарлашдырырлар. Гуру галығы јенидән бир нечә дамчы HF илә исладырлар вә јенидән гурудурлар. Бу заман $Si0_2$-нин газ шәкилли силана SiF_4 чеврилмәси кедир вә нәтичәдә ики дәфә HF илә бухарлашдырмагла силикат туршусу маддәдән тамамилә ајрылмыш олур.Галығы ахырынычы дәфә бухарлагшдырдыгдан сонра HCl -да һәлл едирләр вә катионлар үчүн тәдгиг едирләр.

Һәлл олмајан оксидләр (Al_20_3 вә Fe_20_3) $KHS0_4$ вә ја $K_2S_20_7$ илә әритмәклә мәһлула кечирмәк олур ки, бунлар да ујғун сулфат бирләшмәләрини верирләр:

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3+ 3K_2SO_4 +3H_2O$$

Практики олараг әритмәни белә апарырлар. Чох да бөјүк олмајан мигдар анализ олунан маддәни јахшы нарынлашдырылмыш һалда тәхминән 12 гат артыг $KHS0_4$ илә гарышдырырлар, гарышығы путада јерләшдирирләр вә тәдричлә гыздырмағы артырмагла, о вахта кими давам етдирирләр ки, гарышыг артыг шишмәмиш олсун вә ејни чинсли мајејә чеврилсин. Бундан сонра әринтини сојудурлар, ону гыздырмагла аз мигдар су илә ишләјирләр вә вә алынмыш мәһлулу катионлар үчүн тәдгиг едирләр.

Хром оксиди Cr_20_3 вә дәмир хромил $Fe(Cr0_2)_2$ тәхминән 6 гат Na_2C0_3 (2 һиссә) вә $NaN0_3$ вә ја $KN0_3$ (1 һиссә) гарышығы илә әритмәклә

мәһлула кечирмәк олар. Бу заман хром (III) - хром (IV) кими оксидләшир:

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3KNO_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Хроматы әринтидән су васитәси илә чыхарырлар вә тә"јин едирләр. Дәмир хромид дә туршуларда һәлл олан Fe_2O_3 шәклиндә чөкүнтүдә галыр. Станнум -4- оксид SnO_2, еләчә дә метастибиат туршусуну $HSbO_3$ тәхминән 6 гат артыг натриум карбонат вә күкүрд (1:1) гарышығы илә әритмәклә мәһлула кечирмәк олар. Мәһлулда һәлл олан тиодузлар әмәлә кәлир:

$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S \rightarrow 2Na_2SnS_3 + 2CO_2\uparrow + 3SO_2\uparrow$$

Путанын ағзы гапагла бағлы олмагла, әритмәни зәиф аловда о вахта кими давам етдирмәк лазымдыр ки, күкүрд тәмамилә говулсун вә күкүрдүн артығы јанмасын. Сојудугдан сонра әринтини исти су илә ишләјирләр, сентрифуглашдырырлар вә чөкүнтүнү туллајыб, алынмыш стибиум вә галај үчүн чәд.27-дә көстәрилдији кими (тиодузларын парчаланмасындан башламагла) тәдгиг едирләр.

Гејд етмәк лазымдыр ки, әринтиләрин HNO_3 -да парчаланмасындан алынан тәзә чөкдүрүлмүш метагалај вә метастибиат ($HSbO_3$) туршулары, көзә чарпан дәрәчәдә гајнар гаты HCl-да һәлл олурлар; бундан галај вә стибиум әринтиләринин тә"јин олунмасында истифадә едилир.

Һәлл олмајан флүоридләри, CaF_2, SiF_4 әмәлә кәлмә реаксијасы илә тә"јин едирләр. Онлары платин путада гаты H_2SO_4-да гыздырмагла парчалајырлар. Гыздырмағы о вахта кими давам етдирирләр ки, H_2SO_4 тамамилә бухарланмыш олсун(соручу шкафда). Бу заман флоридләрдән сәрбәст учан HF, галыгда исә ујғун сулфатлар (мәсәлән, $CaSO_4$) алыныр ки,буну да мәһлула кечирәрәк мә'лум олан методла тәдгиг едирләр.

Күкүрдү аловун мави рәнкә бојамасы вә SO_2-нин гохусуна, көрә һәмчинин борунун бир учунда әридилмәклә бағландығы назик һиссәдә гыздырдыгда сублимасија етмәси илә мүәјјән етмәк олур.

Анализ олунан маддә мәһлулдан ибарәтдир (вә ја мәһлул чөкүнтү илә)

Белә һалда, әкәр анализ олунан маддә шәффаф мәһлулдан ибарәтдирсә, ону билаваситә чәд. 27-дә көстрәилдији кими анализ едирләр. Әкәр анализә мә"руз галан мәһлулда чөкүнтү оларса, ону ајырыб туршуларда һәлл олмасыны јохлајырлар. Туршуларын тә"сирин-

дән мәһлула нә гәдәр маддә кечирсә (туршунун артығыны бухарлашдырыб вә су әлавә етдикдән сонра) , ја үмуми мәһлула бирләшдириб катионлары ади үсулла (чәд. 27-ә бах) вә ја да һәр ики мәһлулу ајрылыгда анализ едирләр. Һәлл олмајан галығы парчалајараг јухарыда гејд едилдији кими (б. 3) тәдгиг едирләр.

§ 120. Анионларын тә'јини

Адәтән објектин тәдгигиндә әввәлчә катионлары, сонра исә анионлары тә"јин едирләр. Белә ишин сәмәрәли олмасы ашағыдакылардан ибарәтдир.

1. Бә"зи анионларын олуб вә ја олмамасы мәсәләси катионларын тәј"ининдә һәлл едилир. Мәсәлән, $P0_4^{3-}$ ионуну III груп катионларынын аммониум сулфид илә чөкдүрмәздән әввәл тә"јин етмәк лазымдыр. Әкәр анализин кедишиндә IV групда As(III) вә As(V) мүәјјән едилмәмишсә, демәли, $As_30_3^{3-}$ вә $As0_4^{3-}$ ионларынын ахтарылмасы мә"насыздыр. III групда Cr(III) тә"јин олунмадыгда, белә гәрара кәлмәк олар ки, мәһлулда $Cr0_4^{2-}$ вә $Cr_20^{2-}_7$ јохдур, белә ки, онлар IV групу һидрокен сулфид илә чөкдүрдүкдә Cr(III) кими редуксија олунардылар. Mn^{2+} тә"јин олунмадыгда, гәрара кәлмәк олар ки, $Mn0_4^-$ јохдур.

Бә"зи анионларын иштирак етмәсини (S^{2-}, $S0^{2-}_3$, $S_20^{2-}_3$, $C0^{2-}_3$, $N0_2^-$) адәтән анализ олунан мәһлулу туршулашдырмагла ајрылан газларла (H_2S,$S0_2$,$C0_2$,$N0_2$) мүәјјән едилир. $S_20_3^{2-}$ олдугда исә (әкәр оксидләшдиричиләр јохдурса) күкүрдүн ајрылмасы кедир.

2. Анализ олунан маддәдә бу вә ја **башга** анионларын олмамасы һалда, онда тә"јин олунан катионларын дузларынын һәлл олмасы илә әлагәдар бәзи нәтичәләр чыхартмаг олар. Мәсәлән, белә тәсәввүр едәк ки, анализ олунан мәһлулда S^{2-}, $C0_3^{2-}$, $P0_4^{3-}$ анионлары илә зәиф бирләшмәләр верән катионлар мүәјјән едилмишдир. Әкәр анализ олунан маддә суда јахшы һәлл олурса, бу анионлар ола билмәз.

Әкәр Ba^{2+}, Sr^{+2}, вә ја Pb^{2+} вардырса вә маддә дурулашдырылмыш HCl вә ја $HN0_3$-дә һәлл олурса, белә һалда $S0_4^{2-}$ ола билмәз. Һәмчинин анализ олунан мәһлулда (онда чөкүнтү олмадыгда) Ag^+ тапылдыгда, белә гәрара кәлмәк олар ки, II груп анионлары јохдур. Әкәр мәһлул турш реаксија вермирсә, онда $S0_4^{2-}$ вә F^- -дан башга 1 груп анионлары ола билмәз, онларын әмәлә кәтирдикләри күмүш дузлары суда һәлл олмурлар (Ag_2S0_4 вә AgF мүстәсна олмагла).

Беләликлә, анализ олунан мәһлулда бә"зи анионларын олмасына әмин олдугдан сонра, ола биләчәк бу вә ја башга анионларын тә"јин олунмасына кечирләр.

Манечилик тәрәдән катионлар оксидләшмә-редуксија хассәсинә малик олуб, бир сыра анионлар илә чөкүнтү вермәк габилијјәтинә маликдирләр. "Ағыр металларын катионларынын" чыхарылмасы анализ олунан Na_2C0_3 мәһлулу илә гајнатмагла әлдә едилир. Бу заман маддәнин тәркибинә дахил олан анионлар ујғун натриум дузлары шәклиндә мәһлула кечәрәк орта вә ја әсаси карбонат вә ја (бә"зиләри) һидроксид шәклиндә чөкүнтүдә галырлар:

$$BaSO_3\downarrow + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow + SO_3^{2-}$$

$$2CuSO_4 + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3\downarrow + 2SO_4^{2-} + CO_2\uparrow$$

$$2AlCl_3 + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6Cl^- + 3CO_2\uparrow$$ вә с.

"Сода екстракты" адланан **алынмыш** мәһлул анионлары тә"јин етмәјә хидмәт едир. Лакин, јадда сахламаг лазымдыр ки, бә"зи маддәләр натриум карбонат мәһлулу илә гајнадылдыгда чәтинликлә парчаланырлар. Бунлара мисал бә"зи фосфатлар, флүоридләр вә сулфидләр вә күмүшүн һалокенли бирләшмәләри. Буна көрә дә һазырланмыш мәһлулда белә анионлары тә"јин етдикдә онлары Na_2C0_3 тә"сириндән алынмыш чөкүнтүдә бә"зән исә анализ олунан бәрк маддәдән ајрыча нүмунә көтүрмәклә тә"јин едирләр.

Әлбәттә , әкәр анализ олунан маддә јалныз K^+, Na^+ вә ја NH_4^+ -дан ибарәтдирсә, сода екстрајсијасынын алынма әмәлијјаты мә"насыны итирир. Белә һалда садә олараг 0,1 г маддә 2-3 мл дистиллә олунмуш суда һәлл едилир вә сонра алынмыш мәһлулдан ајрыча нүмунә көтүрмәклә анионлары тә"јин едирләр. Әкәр "ағыр металларын катионлары" оларса, $C0_3^{2-}$ анализ олунан маддәнин ајрыча нүмунәсиндә (онун еһтијатда сахланмыш һиссәсиндән) тә"јин едилир. Сода екстраксијасыны белә алырлар.

1. Әкәр анализ олунан маддә бәркдирсә, онун тоз һалына салынмыш 0,1 г мигдарыны кичик стәканда (вә ја путада) 0,4 г тәмиз сусуз натриум карбонат (Na_2C0_3) илә гарышдырыб вә 2,5 мл (50-60 дамчы) дистиллә олунмуш су әлавә едәрәк, шүшә чүбугла гарышдырмагла гыздырырлар. Маје гајнамаг дәрәчәсинә јахын тәхминән 5 дәгигә гајнадылыр. Сонра стәканын (вә ја путанын) ичәрисиндәки күтләни конус шәкилли сынаг шүшәсинә кечирирләр вә **сентријуглашдырырлар**.Чөкүнтү мәһлула кечмәјән бә"зи анионларын јохланылмасы үчүн сахланылыр.

2. Әкәр маддә мәһлулдан ибарәтдирсә (вә ја мәһлул чөкунтү илә бирликдә) онун 25-30 дамчысыны тәзә **һазырланмыш** 3 н Na_2C0_3 мәһ-

лулу илә гәләвиләшдирирләр, сонра 25-30 дамчы Na_2CO_3 - ын артығы әлавә едирләр вә јухарыда көстәрләдији кими (б.1) һәрәкәт едирләр.

3. Маддәни мәһлула кечирмәк үчүн Na_2CO_3 вә K_2CO_3 гарышығы васитәсилә әритмәк лазым кәлирсә (катионлары тә"јин етмәк мәгсәдилә), анионары су илә ишләдикдән сонра алынмыш мәһлулда тә"јин едирләр.

Анионларын тә"јин етмәјә башламаздан әввәл, сода екстраксијасы илә алынмыш мәһлулда Na_2CO_3 -ын артығыны pH=7 кими сиркә туршусу илә нејтраллашдырырлар. CH_3COO^- ионуну тә"јин етмәк үчүн, сентрифугатын башга һиссәсини HNO_3 вә ја H_2SO_4 мәһлуллары илә нејтраллашдырырлар.

Нејтраллашманы чох еһтијатла апармаг лазымдыр, һәр дамчы туршу әлавә етдикдән сонра маје гарышдырылыр. Туршунуну артығындан чәкинмәк лазымдыр ки, бә"зи анионлар (мәсәлән, S^{2-}, NO_2^- вә с.) итмәсинләр. Бундан әлавә, нәзәрә алмаг лазымдыр ки, бә"зи катионлар Na_2CO_3 илә гајнатдыгда там чөкмүрләр. Belә ки, амфотер һидроксид әмәлә кәтирән катионлар гисмән сода екстрактына ујғун анионлар шәклинә кечә биләрләр (мәсәлән, AlO_2^- вә с.).

Мис, кобалт вә никел комплекс бирләшмәләр әмәлә кәтирдијиндән гисмән мәһлулда галараг, она ујғун рәнк верирләр. Әкәр сонракы нејтраллышдаырма дәгиг јеринә јетирилирсә, бу бирләшмәләрин һамысы парчаланараг чөкүнтүјә кечәрләр.

$$AlO_2^- + CH_3COOH + H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + CH_3COO^-$$

$$2[Cu(CO_3)_2]^{2-} + 4H^+ \rightarrow (CuOH)_2CO_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

Әксинә, әкәр нејтраллашдырма дәгиг јеринә јетирилмәсә, чөкмүш олан чөкүнтү гисмән вә ја тамамилә јенидән туршуда һәлл олараг вә әмәлијјатын үмуми мәгсәди әлдә едилмиш олар. Әкәр нејтраллашма заманы һазырланмыш мәһлул чөкүнтү әмәлә кәтирирсә, ону сентрифуга етмәклә ајырыб ади үсулла тәдгиг едилир.

Көстәрилдији кими, бә"зи анионлар, мәһз PO_4^{3-}, F^-, S^{2-}, Br^- вә I^-. Na_2CO_3-ын тә"сириндән мәһлула кечмәјиб чөкүнтүдә галарлар. Һазырланмыш мәһлулда бу анионлары тә"јин етмәдикдә чөкүнтүнү онларын тә"јини үчүн јохламаг лазымдыр. Belә һалда ашағыдакы кими һәрәкәт едирләр.

1) Чөкүнтүнүн бир һиссәсини гыздырмагла бир нечә дамчы 6 н HNO_3 мәһлул илә ишләјирләр; әкәр һәлл олмајан чөкүнтү галыбса, ону ајырыб јудугдан сонра I^- вә Br^- тә"јини үчүн јохлајырлар. Әкәр PO_4^{3-} иону әввәлдә тә"јин олумајыбдырса, онда сентифугаты PO_4^{3-} үчүн јохлајырлар.

2) Чөкүнтүнүн башга һиссәсиндә S^{2-} -ну дурулашмыш H_2SO_4 вә металлик синкин тә"сири илә јохлајырлар. Реаксијанын газ камерасында

апарырлар: индикатор олараг Pb $(CH_3C00)_2$ вə ја Na_2Pb0_2 илə исладылмыш кағыздан истифадə едилир.

3) Чөкүнтүнүн бир һиссəсини гурудурлар вə F^- үчүн SiF_4 -нын əмəлə кəлмə реаксијасы васитəси илə јохлајырлар. Боракслар иштирак етмəдикдə бу реаксијаны анализ олунан маддəдəн (бəрк) ајрыча нүмунə көтүрмəклə тə"јин етмəк олар.

Нəһајəт, əкəр $P0_4^{3-}$ јохдурса, F^- тə"јин етмəк үчүн сиркон ализарин **реаксијасындан** истифадə етмəк олар. Бу мəгсəд үчүн чөкүнтүнүн бир һиссəсини дурулашдырылмыш HCl мəһлулунда һəлл едирлəр.

§ 121. Металлар вə онларын əринтилəринин анализи

Əн нəһајəт анализ олунан објект һəр һансы бир "техники тəмиз" метал вə ја металларын əринтиси олдуғу һал үчүн варианты нəзəрдəн кечирəк. Техники тəмиз металларда əсас компонентин (металы) тəркиби адəтəн 95-97% -дəн аз олмур, лакин бə"зəн бу 99, 99% вə даһа јухары олур.

Бурадан ајдындр ки, ондакы мүхтəлиф гарышыгларын мигдары (сајча ондан јухары) чох чүз"и олмалыдыр вə бə"зəн ајрыча һалларда фаизин миндə бир һиссəсини тəшкил едир. Белə аз мигдар (излəр) гарышығы тə"јин етмəк чох мүрəккəб мəсəлəдир.

Əринтилəр бир вə ја бир нечə фазадан ибарəт олан **системлəрдир**. Бунларын һəр бириси өз нөвбəсиндə, ајрыча елементдəн, кимјəви бирлəшмə вə ја дəјишəн тəркибли бəрк мəһлулдан ибарəт ола билəр. Əринтилəрин хассəлəри һəм онларын тəркибиндəн, һəм д онларын гурулушундан асылыдыр.

Дəрсликдə нисбəтəн јајылмыш əринти типлəрини анализинин схеми верилмишдир. Белə əсас типлəрдəн дөрдүнү **көстəрмəк олар**(чəд. 25). Хүсусилə əринтилəрин һəлледичилəрə олан тə"сири мүһүмдүр: əксəр һалда о əсас компонентин хассəси илə тə"јин едилир.

1) Дəмир əринтилəри, белə ки, дəмир өзү, кəркинлик сырасында һидрокендəн сонра јерлəшдијиндəн, адəтəн дурулашдырылмыш вə гаты HCl-да , елəчə дə дурулашдырылмыш H_2S0_4 вə $HN0_3$ -да һəлл олур.Гаты нитрат туршусу дəмир вə онун əринтилəрини чох надир дə олса "гејрифəал" едир. Бу заман металын сəтһи назик оксид тəбəгəси илə өртүлүр ки, бу да ону туршу илə көрүшмəкдəн горујараг онун һəлл олмасыны лəнкидир. Бу чүр дə башга оксидлəшдиричилəр тə"сир көстəрир. Лакин, нəзəрə алмаг лазымдыр ки, дəмирин бир сыра əринтилəрини һəлл етмəк үчүн чар арағында вə ја башга туршулар гарышығында гајнатмаг тəлəб олунур, бə"зəн һəр һансы бир əридичи, мəсəлəн Na_20_2 вə ја Na0H илə əритмəк лазым кəлир. Бə"зəн əринтилəр дурулашдырылмыш HCI вə ја

H_2SO_4 һәлл олдугда белә оксидләшдиричиләрин тә"сириндән гачмаг лазым кәлир, лакин бу заман мүхтәлиф металларын (Cr,W,V,Mo вә с.) карбид бирләшмәләри чөкүнтүдә галыр (даһа доғрусу карбон илә бирләшмәләри); онлары мәһлула кечирмәк үчүн оксидләшдирмәк лазым кәлир. Оксидләшдиричини јалныз һәлл олма просеси гуртардыгдан сонра (һидрокенин ајрылыб гуртармасындан билмәк олар) әлавә едирләр, әкс һалда дәмир оксидләшдиричи илә активсизләшәчәк вә онун һәлл олмасы кәсиләчәк вә ја јавашыјачагдыр.

2) Мис әринтиләри; мис, кәркинлик сырасында һидрокендән сағда дурдуғундан, дурулашдырылмыш HCl вә H_2SO_4-да һәлл олмур, гаты вә дурулашдырылмыш HNO_3 (гызардыгда) онлары асан һәлл едир. Дурулашдырылмыш HNO_3-нун мис илә гаршылыглы тә"сирини ашағыдакы тәнлик үзрә ифадә етмәк олар:

$$3Cu\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Гаты HNO_3 тә"сириндән NO әвәзинә NO_2 ајрылыр:

$$Cu\downarrow + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Нитрат туршусунда һәлл олдугда (әкәр гатылығы кифајәт гәдәр јүксәкдиирсә) әринтинин тәркибинә дахил олан галај вә стибиум, β - галај вә метастибиат адланан туршулар әмәлә кәтирирләр ки, бунлар да ағ чөкүнтү шәклиндә чөкүрләр:

$$Sn\downarrow + 4HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + H_2O + 4NO_2\uparrow$$

$$2Sb\downarrow + 10HNO_3 \rightarrow 2HSbO_3 + 4H_2O + 10NO_2\uparrow$$

Чәдвәл 27

Бә"зи әринтиләрин типләринин мүһүм хассәләри вә тәркибләри

Әринтиләрин типи	Ады	Әсасы	Тәркиби	Рәнки	Сыхлығы г/см3	Һәлледичи
1	2	3	4	5	6	7
Дәмир әринтиләри (гара әринтиләр)	Чуғун, полад, ферро әринтиләр	Дәмир	Fe, Mn, Ni, Cr,V,Co, Mo, Cu,W, Al,Ti, (C,P,Si,S)	Түнд-боз (полад), бә"зән тамамилә гара	8	$HCl+HNO_3$, H_2SO_4, HCl вә башгалары
Мис әринтиләри (әлван әринтиләр)	Бүрүнч, латун, мелхиор, нејзилбер	Мис	Cu,Sn, Zn, Pb,AL, Mn, Fe,Ni, (P)	Гызылы, сары, күмүшү-ағ	7-9	HNO_3

1	2	3	4	5	6	7
Алүминум вә магнезиум әринтиләри (јүнкүл әринтиләр)	Дүралиминум, мағналиј вә с.	Алүминум, Магнезиум	Al,Mg,Ca,Cu,Mn,Ni,Fe, Zn,Sn, (Cd,Si)	Күмүшү-ағ	1,8-2,7	NaOH,. HCl, H_2S0_4
Гурғушун әринтиләри (ағыр әринтил)	Бабит, леһимләр, мәтбәә металы вә с.	Гурғушун Галај	Pb,Sn,Cu, Fe,Cd,Zn, Sb,(Ca,Na)	Боз, мави, боз, күмүшү-ағ	8,5-11,5	$HN0_3$

чөкүнтү көзә чарпан дәрәчәдә гајнар гаты хлорид туршусунда һәлл олдуғундан галај вә стибиуму тә"јин етмәк үчүн истифадә етмәк олар. Даһа доғрусу белә әринтиләри чар арағында һәлл едирләр. Бу һалда ани олараг галај вә стибиум һәлл олан хлорид комплексләри әмәлә кәтирир:

$$3Sn\downarrow + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3[SnCl_6]^{2-} + 6H^+ + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

$$3Sb\downarrow + 5HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3[SbCl_6]^- + 3H^+ + 5NO\uparrow + 10H_2O$$

3) Алүминум вә магнезиум әринтиләри туршуларда вә јејичи гәләвиләрдә һәлл олурлар:

$$2Al\downarrow + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 2AlO^-_2 + 3H_2\uparrow$$

Гәләвиләрдә һәмчинин синк, галај (вә силисиум) һәлл олурлар. Әринтинин башга компонентләри гәләвиләрлә тә"сирдә олдугдан сонра сәрбәст металлар шәклиндә әринтидә галырлар (вә ја гисмән һидроксидләр шәклиндә). Бу **чөкүнтүдә** мис көзләнилдијиндән ону $HN0_3$- сунда һәлл етмәк лазым кәлир.

4) Гурғушун вә галај әринтиләр. Гурғушун кәркинлик сырасында һидрокендән солда јерләшир, лакин буна бахмајараг о дурулашдырылмыш HCl вә H_2S0_4-да пис һәлл олур, чүнки әмәлә кәлмиш зәиф һәлл олан $PbCl_2$ вә $PbSO_4$ металын үзәринә чөкәрәк, туршуларын сонракы тә"сириндән онлары горујур. Буна көрә дә гурғушун-галај әринтиләрини һәлл етмәк үчүн $HN0_3$-ну тәтбиг етмәли вә реаксијаны гыздырмагла апармаг лазымдыр. Онда әринтинин тәркибинә дахил олан Sn вә SbH_2Sn0_3 вә $HSb0_3$ шәклиндә чөкүнтүјә кечирләр.

Билирик ки, белә типли әринтиләр јалныз онлара мәхсус олан бә"зи металлары сахлајырлар, анализи садәләшдирмәк үчүн, һәр шејдән әввәл тәдгиг олунан әринтинин һансы типә аид олунмасы мәсәләси һәлл едилмәлидир вә буна ујғун олараг анализи апармаг лазымдыр.

Бу мәсәләни һәлл етмәк үчүн эринтиләрин (чәд.26-а бах) рәнкини вә хүсуси чәкисини тә"јин етмәклә јанашы, чәд.27-дә јазылмыш тәхмини тәчрүбәләрини апарылмасы әһәмијјәтлидир. Чәдвәл 26-да көстәрилмиш нүмунәләри јеринә јетирәркән, рәнкин интенсивлијинә вә ја ујғун реаксијаларын нәтичәсиндә алынмыш чөкүнтүләрин мигдарына диггәт јетирмәк лазымдыр.

Мәсәлән, дәмир нәинки гара, һәтта башга бир чох әринтиләрдә иштирак едир. Лакин дәмир әринтисинин анализиндә NH_4SCN-ин тә"сириндән интенсив ган-гырмызы рәнк алыныр; башга әринтиләрә кәлдикдә исә о мүгајисә едилмәз дәрәчәдә зәиф вә зәиф-гырмызы олачагдыр.

Чәдвәл 28

Әринтиләрин типләринин тә"јин етмәк үчүн тәхмини нүмунә

1. Әринти кичик тозуну сојугда 2-3 дамчы 30% -ли $NaOH$ мәһлул илә ишләјирләр. 1-5 дәг. сонра һидрокенин ајрылмасы алүминиум әринтисинин олдуғуну көстәрир.
2. Әринтинин башга кичик тозуну 2-3 дамчы гаты HCl илә 1 дәг. гыздырылдыр. Гыздырмағы кәсмәдән, бир дамчы 6 н HNO_3 мәһлулу (Fe^{2+}-нин Fe^{3+}-ә оксидләшмәси үчүн) әлавә едилир. 1 дәг. сонра алынмыш мәһлулун бир дамчысы (әкәр лазымдырса, чөкүнтү сентрифуглашдырылыр) бир дамчы NH_4SCN **мәһлул** илә ишләнилир. Интенсив ган гырмызы рәнк дәмир әринтисинин олдуғуну көстәрир.
3. Әринтиләрин 1-2 кичик тозуну 6 н HNO_3 мәһлул вә 2 дамчы су илә гыздырылыр. Әкәр чөкүнтү әмәлә кәлирсә (H_2SnO_3 вә $HSbO_3$), ону сентрифуга едирләр. Сентрифугатын ајрыча нүмунәсиндән ашағыда гејд олунан нүмунә тә"јин едилир.
4. Мәһлулун мави рәнкәдә олмасы мис әринтисинин олдуғуну көстәрир. Буну јохламаг үчүн, мәһлулун бир дамчысы артыгламасы илә (2-3 дамчы) гаты NH_4OH илә ишләнилир. Бу заман интенсив мави рәнкли $[Cu(NH_3)]^{2+}$ әмәлә кәлир.
5. Мәһлулун башга нүмунәсини 2-3 дамчы су вә 1-2 дамчы 2 н H_2SO_4 әлавә едилир. Ағ рәнкли чөкүнтүнүн олмасы $PbSO_4$, гурғушун әринтисинин олдуғуну көстәрир.

$PbSO_4$ чөкүнтүсү мис әринтисинин анализиндә әмәлә кәлә биләр, лакин о гурғушун әринтиләринин анализиндә артыгламасы илә даһа чох олачагдыр вә с.

Әкәр чәд. 25 вә 26-дә верилмиш нишанәләрин һамысына әсасән әринтинин(анализ олунан материалын вә әринтинин үмуми систематикаја ујғун кәлмәсинин нә ола билмәси), §119-да верилмиш үмуми ганун үзрә һәлл едичи сечмәли вә онда 0,02-0,03 г јахын әринти һәлл едәрәк, ади үсулла алынмыш мәһлулда катионларын анализини апармаг лазымдыр. Әринтинин тәркибинә дахил олан гејри-металларын мүәјјән едилмәси, бу дәрсликдә нәзәрдән кечирилмир.

Әкәр әринтинин типи мүәјјән едилмишсә, ону һәлл едәрәк ашағыда верилмиш схемләрдән бири үзрә (чәд. 29) анализ апарылыр.

Чәдвәл 29

Дәмир вә онун әритмәләринин анализи

1. 0,02-0,03 г-а јахын әринти чини каса вә путада 12-15 дамчы 2н H_2S0_4 мәһлул илә гыздырылыр. Һидрокен тамамилә чыхыб, гуртардыгдан сонра, дамчы-дамчы гаты $HN0_3$ (карбоһидләри парчаламаг үчүн) көпүкләнмә гуртарана кими әлавә едилир в әгара нөгтәләр итәнә кими гыздырылыр. Касанын ичәрисиндәки конус шәкилли сынаг шүшәсинә кечирирләр вә сентрифуглашдырырлар. Чөкүнтүнү тәркибиндә NH_4Cl^- олан су илә јујурлар.	
Чөкүнтү: H_2W0_4, (H_2Si0_3) Al^{+3}, Ti, Cu^{+2},$Mo0^{4-}{}_2$,$V0_3$	Сентрифугат: Fe^{3+},Mn^{+2}, Cr^{+3},Ni^{+2}, Co^{+2}, Ti, Cu, Mo, V
2. W тә"јини (б.2-јә бах)	
3. **III** груп катионлары вә анионларынын тә'јини. Cu^{2+}, $Mo0^{2-}{}_4$ вә $V0^-{}_3$ чәдвәл 29-да (б.3-9) көстәрилдији кими HNO_3 туршусу артығынын сулфат туршусу илә H_2SO_4 бухарын чыхмасына гәдәр гыздырылыр.	

§ 122. Һидрокен сулфиди тәтбиг етмәдән вәсфи анализ

Дәрсликдә нәзәрдән кечирилән катиондарын классик анализ методунун сәһви ондан ибарәтдир ки, групу ајырмаг үчүн һидрокен сулфидин тәтбиг олунмасыны тәләб едир. Бу маддә илә ишләмәк чох әлверишсиздир, сәһәт үчүн зәрәрлидир. Онун јеринә јетирилмәси үчүн јахшы соручу шкафын, макрометодда исә хүсуси һидрокен сулфид отағы олмасы лазымдыр. Бу методун башга чатышмајан чәһәтләри дә врадыр.

1. Һәр шејдән әввәл, һидрокен сулфид илә аналитик группара ајрылма - гоша чөкмә вә ардычыл чөкдүрмә һаллары нәтичәсиндә кифајәт гәдәр дәгиг дејилдир. IV групун сулфидли чөкүнтүләри мәһлул илә бирликдә галдыгда синк сулфидин ардычыл чөкмәси кетдијиндән

Zn^{2+} бә"зән "итә" биләр. Һәмчинин IV групун сулфидләри илә бирликдә Ш групун бә"зи катионлары- Ni^{+2},Co^{2+} вә с. гоша чөкә биләр.

2. IV груп катионларынын ики јарымгрупа (мис вә арсен јарымгурпларына) ајрылмалары һеч дә дәгиг дејилдир. Тәтбиг олунан реакентдән асылы олараг- $NaOH$, Na_2S , $(NH_4)_2S$ вә ја $(NH_4)_2S_2$ мис јарымгрупу тиодуз әмәлә кәтирә биләр. $NaOH$,Na_2S, вә ја $(NH_4)_2S$ истифадә едилдикдә ирәличәдән галајы оксидләшдирмәк лазымдыр, әкс һалда галај SnS шәклиндә мис јарымгрупунун сулфид чөкүнтүләри илә бирликдә гала биләр.

3. Тәркибиндә тез-тез SO^{2-}_4 (S^{2-} -нин һаванын оксикени һесабына оксидләшмәси нәтичәсиндә) олан H_2S вә $(NH_4)_2S$ мәһлуллары тәтбиг едилмәси, тез-тез II груп катионларынын зәиф һәлл олан сулфатлар әмәлә кәтирмәләри илә бирликдә "итирилмәсинә" сәбәб ола биләр. Икинчи груп катионларынын III груп катионлары илә бир јердә чөкмәси, III груп катионларынын ајрылмасы үчүн тәтбиг едилән аммониум сулфид вә аммониум һидроксид бә"зән аммониум карбонат гарышығыны (һавадан SO_2-нын удулмасы нәтичәсиндә) өзүндә сахламасы нәтичәсиндә ола биләр.

4. Башга груп катионларынын һамысы **ајрылдыгдан** сонра мәһлулда 1 груп катионларынын тә"јин едилмәси тез-тез дүзкүн нәтичәнин алынмасына кәтириб чыхарыр, белә ки, адсорбсија вә башга формалы гоша чөкмәләр нәтичәсиндә катионларын гатылығы мәһлулда олдугча ашағы дүшүр, ллакин онларын бә"зиләринин реаксијалары нисбәтән аз һәссасдырлар. Көстәрилдији кими K^+ вә Na^+ катионларынын кәсри методла мүәјјән едилмәси јахшы олар.

5. Сулфидләри чөкдүрән заман мәһлулун pH-нын тәнзим олунмасынын бөјүк әһәмијјәти вардыр. Лакин әлверишли буфер гарышығы олмадығындан pH=0,5 јаратмаг үчүн гәләви реаксија алынан кими NH_4OH әлавә едилир, сонра исә хлорид туршусунун артығы илә нејтраллашдырырлар.

Нәтичәдә мәһлулда чохлу мигдарда аммониум дузлары топланыр ки, бу да дуз еффектинин артмасына сәбәб олур. Бундан әлавә, Cl^- -ун комплекс әмәлә кәтирмәк габилијјәти илә һесаблашмаг лазымдыр, бунун нәтичәсиндә Ag^{+2}, Cd^{+2} вә с. там чөкмәјә биләрләр.

Бир сыра мүәллифләр групларын бөлүнмәсини классик методда олдуғу кими сулфидләрин хассәсинә әсасландырараг, онларын алынмасы үчүн H_2S дејил, тәркибиндә күкүрд олан һәр һансы бир реакент ишләдәрәк, мәсәлән: натриум тиосулфат турш мүһитдә чохлу катионлары сулфид шәклиндә чөкдүрүр; аммониум полисулфид $(NH_4)_2S_2$, натриум сулфид Na_2S, тиосетамид CH_3CSNH_2, аммониум дитиокарбонат $(NH_4)_2COS_2$ вә с. Бу реакентләрин тә"сириндән әмәлә кәлмиш олан сулфидләрин чөкүнтүләрини сонрадан туршуларда һәлл етмәк лазым кәлир.

Башга мүәллифләр катионларын групларa ајрылмасынын әсасы олараг һәр һансы бир башга методларын бирләшмәләринин, мәсәлән һидроксидләрин, фосфатларын, карбонатларын вә ја сәрбәст металларын хассәсини көтүрүрләр. Мәсәлән:

I груп: нитрат туршусу мәһлул илә бухарлашдырдыгда $HSb0_3$ вә H_2Sn0_3 шәклиндә чөкән галај вә стибиум ионлары;

II груп: HCl илә чөкән Ag^+,Hg^{2+}, Pb^{2+} катионлары;

III груп: аммониум дузлары иштиракы илә аммониум һироксидин тә"сириндән һидроксидләр вә ја әсаси шәклиндә чөкән Fe^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+} вә Mn^{2+} катионлары.

IV груп: аммониум карбонатын тә"сириндән карбонатлар шәклиндә чөкән Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} катионлары.

V груп: бариум һидроксид тә"сириндән һидроксидләр шәклиндә чөкән Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+} катионлары.

VI груп: груп реакенти олмајан Na^+,K^+,NH^+_4 катионлары.

Икинчи мисал олараг, металларын һидроксидләринин, һәмчинин онларын әмәлә кәтирдији хлорид вә сулфатларынынын һәлл олмасына әсасланан һидрокенсулфидсиз анализ методуну нәзәрдән кечирәк. Бу методда катионларын групларa бөлүнмәси ашағыдакы кими олур:

I груп: Ag^+,Hg^{2+}_2, Pb^{2+} -аз һәлл олан хлорид бирләшмәси әмәлә кәтирирләр;

II груп: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} вә Ca^{2+} -зәиф һәлл олан сулфат бирләшмәси әмәлә кәтирирләр;

III груп: Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} катионлары, арсен вә галај ионлары - амфотер һидроксидләр әмәлә кәтирирләр вә буна көрә дә NaOH вә H_2O_2 артығы илә тә"сир етдикдә (IV вә V груп катионлары белә шәраитдә чөкүрләр) мәһлулда галырлар;

IV груп: Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} - амфотер хассәсинә малик олмајан һидроксид бирләшмәләри әмәлә кәтирәнләр вә аммониум һидроксидин артығында һәлл олмајанлар;

V груп: Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} - һидроксид бирләшмәләри верирләр вә аммониум һидроксидин артығында һәлл олараг аммонјакатлар әмәлә кәтирирләр;

VI груп: K^+,Na^+,NH_4^+ катионлары.

Бу анализдә һәр шејдән әввәл HCl илә тә"сир едирләр, лакин сонра H_2S0_4 мәһлулдан I вә II груп (јухарыдакы тәснифат үзрә) катионларыны ајырырлар. Сонрадан мәһлулун ајрыча нүмунәсиндә, бу груп катионлар ајрылдыгдан сонра кәсри реаксијалар илә NH^+_4, K^+, вә Na^+ ионоларыны тә"јин едирләр. Галан мәһлул NaOH вә H_2O_2 -ин артығы илә ишләнилир. Мәһлулда III груп катионлары галыр, лакин чөкүнтүјә исә IV вә V груп катионлары кечир. Чөкүнтү $HN0_3$ илә ишләнилир, белә ки, чөкүнтүдә галмыш $HSb0_3$ мүстәсна олмагла, һидроксидләрин һамысы

һәлл олур, $HSbO_3$ ајрылдыгдан сонра, мәһлула (туршуну Na_2CO_3 илә нејтраллашдырдыгдан сонра) артыгламасы илә аммониум һидроксид әлавә едирләр. Бу заман V груп катионлары аммонјакат комплексләри шәклиндә мәһлулда галдыглары һалда, IV груп катионлары исә һидроксидләр шәклиндә чөкүнтүдә галырлар.

В.И.Петрашен тәрәфиндән тәклиф олунан катионларын группара бөлүнмәси методунун әсасыны сулфатларын аммониум һидроксиддә, сиркә туршусу вә минерал туршуларда фәргли һәлл олмасы тәшкил едир. Н.А.Тананајев тәклиф етдији методда, катионларын һамысыны ики бөјүк група ајырыр ки, бу да анализ олунан мәһлулу (хлоридләр вә ја нитратлар) синк металы тозу илә ишләмәклә апарылыр. Бу заман бир сыра катионлар метала кими редуксија олунурлар, лакин башга катионлар исә мәһлулда галырлар.

Күлли мигдарда вәсфи анализин һидрокенсулфидсиз анализ методлары мүфәссәл олараг хүсуси әдәбијјатларда гејд едилмишдир.

Чохлу мигдарда методларын тәклиф олунмасына бахмајараг, һал-һазыра кими бунлардан һеч бири аз да олмуш олса кениш тәтбиг тапмамышлар. Сәбәби, чох күман ки, онларын аз да олса, даһа үстүнлүк тәшкил едән һидрокенсулфид методуна нисбәтән, бәзән кифајәт гәдәр бөјүк сәһвләрә малик олмаларындан ибарәтдир. Һидрокен сулфид методунун 120 ил бундан әввәл елмә дахил олмасы мүддәтиндә, онун һәр бир һиссәси јахшы өјрәнилмишдир. Бундан әлавә, вәсфи анализин классик методу бөјүк педагожи әһәмијјәтә маликдир, белә ки, нәзәри һиссәсинин өјрәнилмәсини анализин тәчрүби һиссәси илә даһа јахшы әлагәләндирмәк имканыны верир. Бу методда гәбул едилмиш катионларын аналитик тәснифаты тәбии тәснифат олуб, елементләрин дөври системиндә онларын ујғун јерләшмәси вәзијјәти илә вә катионларын харичи тәбәгәләринин електрон өртүкләринин гурулушу илә сых әлагәдардыр.

МҮНДӘРИЧАТ

I ФӘСИЛ
КИРИШ
§1. Аналитик кимјанын методлары вә мөвзусу 3
§2. Аналитик реаксијаларын јеринә јетирилмәси 6
§3. Реаксијаларын апарылма шәртләри.
Һәссаслыг, сечичилик
вә реаксијанын спесификлији 9
§4. Кәсирли вә систематик анализ 14
§5. Катионларын аналитик групплара бөлүнмәси. Груп реакенти. Катионларын аналитик тәснифатынын Д.И.Менделејевин дөври гануну илә әлагәси 16

II ФӘСИЛ
ВӘСФИ ЈАРЫММИКРОАНАЛИЗИН ТЕХНИКАСЫ 23
§6. Јарыммикроанализин мүһүм әмәлијјатларынын апарылма техникасы 23
§7. Реактивләр 29
§8. Дамчы реаксијалары 33
§9. Микрокристаллоскопик реаксијалар 35
§10. Маддәләрин хроматографик методла ајрылмасы 37
§11. Екстраксија маддәләрин ајрылмасы методудур 43

III ФӘСИЛ
БИРИНЧИ ГРУП КАТИОНЛАРЫ
НӘЗӘРИ ӘСАСЛАР 46
§12. Күтләләрин тә'сири гануну 46
§13. Һомокен (ејничинсли) системдә таразлыг. Диссосиасија вә ја ионлашма дәрәчәси. Гүввәтли вә зәиф електролитләр 51
§14. Зәиф електролитләрин ионлашма сабитләри 54
§15. Ион таразлыгларынын јеринин дәјишмәси. Ејни адлы ионларын тә'сири 61
§16. Гүввәтли електролитләрин мәһлулларда вәзијјәти 63
§17. Активлик. Активлик әмсалы 66
§18. Туршу вә әсасларын тәбиәтинә мүасир бахышлар ... 74
§19. Сујун ионлашмасы. Һидрокен көстәричиси pH 79
§20. Буфер системләри 85
§21. Вәсфи анализин кедишиндә мүһитин

pH-нын тә'јини 91
Мәсәләләр вә суаллар 96

I ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ 99
§22. I групун үмуми характеристикасы 99
§23. K^+ ионунун реаксијалары 100
§24. Na^+ ионларынын реаксијалары 106
§25. NH_4^+ ионларынын реаксијалары 109
§26. Mg^{2+} ионларынын реаксијалары 112
§27. I груп катионлары гарышығынын анализи 116

IV ФӘСИЛ
ИКИНЧИ ГРУП КАТИОНЛАРЫ 123
§28. Һетерокен системләрдә таразлыг. Һәллолма һасили 123
§29. Һәллолмаја ејниадлы ионларын тә'сири. Дуз еффекти 132
§30. Чөкүнтүләрин әмәлә кәлмәси. Там чөкмәјә мүхтәлиф факторларын тә'сири 136
§31. Кәсри чөкдүрмә 147
§32. Чөкүнтүләрин һәлл олмасы 149
§33. Аз һәлл олан бирләшмәләрин башгаларына чеврилмәси 153
§34. Мүбадилә реаксијаларынын истигамәти 158

II ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ 161
§35. II груп катионларын үмуми характеристикасы 161
§36. Груп реакентинин тә'сири 162
§37. Ba^{2+} ионларынын реаксијалары 165
§38. Sr^{2+} ионларынын реаксијалары 168
§39. Ca^{2+} ионларынын реаксијалары 170
§40. II вә I груп катионлары гарышығынын анализи 171

II вә I груп катионлары гарышығынын анализ кедиши 173
Мәһлулун ајрыча нүмунәләриндә II груп катионларынын мүәјјән едилмәси (кәсри метод) 177

V ФӘСИЛ
III ГРУП КАТИОНЛАРЫ
НӘЗӘРИ ӘСАСЛАР

НӘЗӘРИ ӘСАСЛАР.. 180
§41. Сулфидләрин чөкдүрүлмәси.. 180
§42. Сулфидләрин туршуларын тә'сиринә мүнасибәти 186
§43. Каллоид системләр 193
§44.Гоша чөкмә.. 200
§45. Дузларын һидролизи 203
§46. Һидролиз сабитинин, һидролиз дәрәҹәсинин вә һидролиз едән дузларын мәһлулларынын pH-нын һесабланмасы.. 211
§47.Амфотерлик.. 253
§48.Комплекс бирләшмәләр 259
§49. Комплекс бирләшмәләрин гурулушу 261
§50. Комплексләрин давамлылығы...................................... 266
§51.Дахили комплекс бирләшмәләр. Политуршулар вә полисулфидләр...................................... 273
§52. Комплекс бирләшмәләрин анализ үчүн әһәмијјәти.. 277
§53. Оксидләшмә-редуксија реаксијалары........................ 279
Мәсәләләр вә суаллар 288

III ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ

ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ.. 293
§54. III групун үмуми характеристикасы............................ 293
§55.Груп реакентинин тә'сири.. 297
§56. Al^{3+} ионларынын реаксијалары 302
§57.Хром ионларынын реаксијалары.................................. 307
§58.Ti^{IV} ионларынын реаксијалары 312
§59. Дәмир ионларынын реаксијалары................................ 314
§60. Mn^{2+} ионларынын реаксијалары.................................... 319
§61. Zn^{2+} ионларынын реаксијалары..................................... 324
§62.Co^{2+} ионларынын реаксијалары..................................... 328
§63. Ni^{2+} ионларынын реаксијалары 331
§64. III, II вә I груп катионлары гарышығынын анализи.. 333
Һидрокен пероксидин тәтбиги илә олан метод................ 335
Аммонјаклы метод 344

VI ФӘСИЛ
IV ВӘ V ГРУП КАТИОНЛАРЫ
НӘЗӘРИ ӘСАСЛАР

НӘЗӘРИ ӘСАСЛАР.. 351

§65. Оксидләшмә-редуксија потенсиаллары ... 351
§66. Оксидләшмә-редуксија реаксијаларынын истигамәти ... 358
§67.Ред-окс чүтү компонентләри гатылығынын вә реаксија мүһитинин оксидләшмә-редуксија потенсиалынын гијмәтинә тә'сири ... 364
§68. Оксидләшмә-редуксија просесләриндә таразлыг вә онун сүр'әтинин мүәјјән едилмәси ... 367
Мәсәләләр вә суаллар ... 370

IV ВӘ V ГРУП КАТИОНЛАРЫНЫН РЕАКСИЈАЛАРЫ ВӘ АНАЛИЗИН КЕДИШИ
§69. IV Аналитик груп катионларын сулфидләринин хассәләри ... 373
§70. Груп реакентинин (H_2S) тә'сири ... 380
§71. Cu^{2+} ионларынын реаксијасы ... 387
§72. Cd^{2+} ионларынын реаксијалары ... 390
§73. Hg^{2+} ионларынын реаксијалары ... 392
§74. Bi^{3+} ионларынын реаксијалары ... 394
§75. Арсен (III) вә (V) ионларынын реаксијалары ... 397
§76. Стибиум (III) вә (V) ионларынын реаксијалары ... 400
§77. Галај (II) вә (IV) ионларынын реаксијалары ... 402
§78.IV Груп ионлары гарышығын анализи ... 404
§79. Бешинчи груп катионлары груп реакентләринин тә'сири ... 414
§80. Ag^{+} ионларынын реаксијалары ... 417
§81.Pb^{2+} ионларынын реаксијалары ... 418
§82. $[Hg_2]^{2+}$ ионларынын реаксијалары ... 420
§83. V-I катионлары гарышығынын анализи ... 422
§84. Вәсфи анализин кедишиндә тиоасетамиддән истифадә олунмасы ... 428
§85. Фосфат ионларынын тә'јини вә ајрылмасы ... 430

VII ФӘСИЛ
V, Mo, W ЕЛЕМЕНТЛӘРИ ... 437
§86. Үмуми характеристика ... 437
§87. VO_3^- ионларынын реаксијалары ... 439

§88. MoO_4^{2-} ионларынын реаксијалары 440
§89. WO_4^{2-} ионларынын реаксијалары 441
§90. VO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ионлары
гарышығынын анализи 442

VIII ФӘСИЛ
АНИОНЛАР
§91. Анионларын тәснифаты 445
§92. SO^{2-}_4 ионларынын реаксијалары 447
§93. SO^{2-}_3 ионларынын реаксијалары 447
§94. $S_2O_3^{2-}$ ионларынын реаксијалары 449
§95. CO^{2-}_3 ионларынын реаксијалары 449
§96. PO^{3-}_4 ионларынын реаксијалары 450
§97.$B_4O^{2-}_7$ вә BO^-_2 ионларынын реаксијалары 451
§98. F^- ионларынын реаксијалары 453
§99. SiO_3^{2-} ионларынын реаксијалары 454
§100. $C_2O_4^{2-}$ ионларынын реаксијалары 455

ИКИНЧИ ГРУП АНИОНЛАРЫ 457
§101. Cl^- ионларынын реаксијалары 457
§102. Br^- ионларынын реаксијалары 459
§103. I^- ионларынын реаксијалары 461
§104. S^{2-} ионларынын реаксијалары 462
§105. SCN^- ионларынын реаксијалары 465
§106. CN^- ионларынын реаксијалары 466
§107. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионларынын реаксијалары 468
§108. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионларынын реаксијалары 470
§109. BrO^-_3 ионларынын реаксијалары 471
§110. IO^-_3 ионларынын реаксијалары 471
§111. ClO^- ионларынын реаксијалары 473

ҮЧҮНЧҮ ГРУП АНИОНЛАРЫ 474
§112. NO^-_3 ионларынын реаксијалары 474
§113. NO^-_2 ионларынын реаксијалары 477
§114. CH_3COO^- ионларынын реаксијалары 478
§115. ClO^-_3 ионларынын реаксијалары 479

§116. I, II вә III груп гарышығынын анализи.....480
Анализин систематик кедишиндә тә'јин
олунмаjан анионларын кәсри мүәјјән едилмәси.....482

IX ФӘСИЛ
МАДДӘНИН ҮМУМИ АНАЛИЗ КЕДИШИ

(Катион вә анионларын тә'јини).....493
§117. Илкин мүшаһидә вә маддәнин анализ
үчүн һазырланмасы.....493
§118. Илкин јохламалар.....495
§119. Катионларын тә'јини.....499
§120.Анионларын тә'јини.....505
§121. Металлар вә онларын әринтиләринин анализи.....508
§122. Һидрокен сулфиди тәтбиг етмәдән вәсфи анализ...512

Нәшријјатын директору: Балакиши Ағајев
Баш редактор: Мәммәд Әлизадә
Мәтбәә үзрә директор мүавини: Нәриман Дүнјамалыјев
Редаксија мүдири, нәшријјат редактору: Мәрјәм Гәдимова
Корректору: Разијә Ибраһимова, Лалә Исмајылова
Компүтер тәртибчиси вә мүһәндис програмистләри: Сәадәт Абдуллазадә, Азадә Иманова

Јығылмаға верилмишдир: 10.12.97. Чапа имзаланмышдыр: 17.09.98.
Топраг кағызы №1. Кағыз форматы 84х108 1/16. Әдәби гарнитур.
Јүксәк чап үсулу. Физики чап вәрәги 32,75. Нәшр чап вәрәги 32.
Сифариш 89. Тиражы 2000. Гијмәти мүгавилә илә.

М.Ә.Рәсулзадә адына БДУ нәшријјаты.
Үнван: 370148, Бакы, З.Хәлилов күчәси, 23.
БДУ нәшријјатынын мәтбәәси.
Үнван: 370148, Бакы, З.Хәлилов күчәси, 23.