

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ  
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ  
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

**«Analitik kimya-2»**

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində  
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

**Tərtib edən:** Kərimova Sevda Gülağa qızı

SUMQAYIT-2020

## Mühazirə-1

**Miqdari analiz məqsədi və prinsipləri, təsnifatı, tətbiq sahələri.**

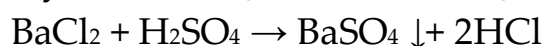
**Miqdari analizin metodları. Miqdari analizdə səhvlərin təsnifatı**

Miqdari analizin vəzifəsi – tədqiq olunan maddənin tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı komponentlərin miqdarını təyin etməkdən ibarətdir. Miqdari analiz bir çox sahələrə, o cümlədən, metallurgiya, inşaat materialları, tibb, biokimya, yeyinti məhsullarının kimyası, farmakologiya və s. tətbiq edilir. Bütün miqdari analiz metodları kimyəvi, fiziki-kimyəvi və fiziki üsullarla yerinə yetirilir. Kimyəvi metoda qravimetrik, titrimetrik və qaz analizi, fiziki-kimyəvi metoda fotometrik, elektrokimyəvi və xromotoqrafik analiz, fiziki metoda spektral, lyuminisens analiz və s. daxildir. Kimyəvi metodlardan qravimetrik və titrimetrik metodları nəzərdən keçirəcəyik.

Miqdari analiz makro-, mikro- və yarım mikro üsullarla yerinə yetirilir. Makroanalizdə təyin ediləcək bərk nümunə 0,1 q və daha çox, istifadə olunan məhlul isə on millilitrlə götürülür. Yarım mikroanalizdə nümunə 10mq-dan 50 mq-a qədər, mikroanalizdə isə 10 mq-dan çox olmayaraq götürülür. Bu metodda istifadə olunan məhlulların həcmi 1/10 ml-dən bir neçə millilitrə qədər olur. Daha dəqiq nəticə əldə etmək lazım gələn hallarda dəqiq cihazlar və daha həssas tərəzi – mikrotərəzilərdən istifadə olunur.

Miqdari analizin bir neçə metodunu nəzərdən keçirək.

**1.Qravimetrik (çəki) analiz.** Qravimetrik analiz təmiz halda və ya tərkibi məlum birləşmə şəklində ayrılan maddə kütləsinin təyin edilməsinə əsaslanır. Məsələn.,  $Ba^{2+}$  ionunu təyin etmək üçün onu durulaşdırılmış  $H_2SO_4$  ilə çökdürürlər:

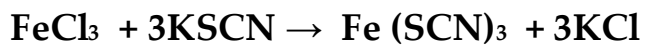


Alınmış  $BaSO_4$  filtrlənir, yuyulur, közərdilir və dəqiq çəkilir.  $BaSO_4$  çöküntüsünün kütləsi və formuluna əsasən nümunədə bariumun miqdarını təyin edirlər. Qravimetrik analiz çox əməliyyatlı və çətin olmasına baxmayaraq dəqiq nəticə verir.

**2.Titrimetrik (həcmi) analiz.** Titrimetrik analiz təyin ediləcək komponentlə reaksiya zamanı sərf olunan reaktivin həcmnin dəqiq ölçülməsinə əsaslanır. Reaktiv olaraq qatılığı məlum olan məhlul – titrli məhlul götürülür. Təyin ediləcək maddənin ekvivalent miqdarı qədər reaktiv əlavə edildikdə, yəni reaksiyanın başa çatma anı müxtəlif üsullarla təyin olunur. Titrlemə zamanı tədqiq ediləcək maddənin ekvivalent miqdarı qədər reaktiv əlavə olunur. Reaksiyaya sərf olunan maddənin həcmi və dəqiq qatılığını bilərək, təyin ediləcək maddənin miqdarı hesablanır. Titrimetrik analiz qravimetrik analiz qədər dəqiq nəticə verməsə də, onun əsas üstünlüyü təyinatın sürətlə yerinə yetirilməsidir. Titrimetrik analizdə əsasən 4 qrup reaksiyalar tətbiq olunur:

neytrallaşdırma, çökmə, oksidləşmə-reduksiya və kompleks əmələgəlmə reaksiyaları.

**3.Fotometriya metodları.** Bu metodlar təyin ediləcək məhlulun işıq şüasını udma, keçirmə, səpməsinin ölçülməsinə əsaslanır. Bir çox fotometrik metodlarda rəngli reaksiyalardan, yəni məhlulun rənginin dəyişməsi ilə gedən reaksiyalardan istifadə olunur. Maddənin miqdarının rəngin intensivliyinə görə təyininə əsaslanan metod *kolorimetriya* adlanır. Məsələn, dəmirin miqdarını təyin etmək üçün qırmızı rəngli məhlulun əmələ gəlməsi ilə nəticələnən reaksiyadan istifadə olunur:



Məhlulda rəngin intensivliyinin qiymətləndirilməsi vizual və ya cihazlar vasitəsilə həyata keçirilir. Bəzən təyin ediləcək maddəni az həll olan birləşməyə çevirir və bulantısının intensivliyinə əsasən miqdarı haqqında fikir yürüdürlər. Bu prinsipə əsaslanan metod *nefelometriya* adlanır. *Kolorimetriya* və *nefelometriya* metodlarından analiz olunan maddənin tərkibində təyin ediləcək komponentin miqdarı az olduqda istifadə edirlər. Bu metodun dəqiqliyi qravimetrik və titrimetrik metodları ilə müqayisədə azdır.

**4.Elektrokimyəvi metodlar.** Bu metodlara elektroqrammetrik, potensiometrik, konduktometrik və polyaroqrafik analiz daxildir. Elektroqrammetrik metod metalları təyin etmək üçün tətbiq olunur. Kütləsi məlum elektrodda təyin olunacaq maddəni elektroliz vasitəsilə çökdürürlər. *Potensiometriya* və *konduktometriya* elektrotitrlemə metodlarına aiddir. Təyin edilən məhlulda, titrləmənin sona çatması məhlulun elektrikeçirmə qabiliyyətinin və ya tədqiq olunan məhlulda yerləşdirilmiş elektrodun potensialının ölçülməsi ilə müəyyən edilir. Məhlulun eyni zamanda pH-ni təyin etmək üçün potensiometrik metod tətbiq edilir. Təyinat sistemin hidrogen ionunun qatılığından asılı olan elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsinə əsaslanır. Polyaroqrafik metodda təyin olunan ionun miqdarı haqqında tədqiq olunan məhlulun polyaroqraf adlanan damcı civə katodlu xüsusi cihazda elektrolizindən alınan volt-ampere əyrisinin (polyaroqram) xarakterinə əsasən mülahizə yürüdürlər. Bu metod yüksək həssaslığı ilə seçilir. Polyaroqrafik metodla bir məhlulda, kimyəvi ayrılma aparmadan müxtəlif elementləri həm vəsfi, həm də miqdarı təyin etmək olur.

**5.Xromatoqrafik metod** həll olan maddələrin (ionların) müxtəlif bərk maddələr (adsorbent) tərəfindən seçici adsorbsiya olunması hadisəsindən istifadə olunmasına əsaslanır. Adsorbent aktivləşdirilmiş alüminium-oksidi, permutit, sintetik qatran və s. ola bilər. Xromatoqrafik metod vəsfi və miqdarı analizlərdə

tətbiq olunur. Bu metod xüsusilə müxtəlif maddə və ionları ayırmaq üçün geniş tətbiq edilir.

### **Səhvlərin təsnifatı**

Miqdari analizdə alınan nəticə, bir qayda olaraq həmişə təyin olunan maddənin həqiqi miqdarından fərqlənir. Deməli, ölçmələrin nə dərəcədə diqqətlə və səliqə ilə aparılmasından asılı olmayaraq səhvə yol verilir. Öz xarakterinə görə bu səhvlər sistemativ, təsadüfi və kobud səhvlərə bölünür.

*Sistemativ səhvlər* səbəbi məlum olan səhvlərdir. Belə səhvlər müəyyən səbəblər üzündən yaranaraq artma və ya azalma istiqamətində analizin nəticəsinə təsir göstərir. Sistemativ səhvlərin aşağıdakı növləri var: metodik səhvlər, cihazların və reaktivlərin tətbiqindən asılı olan səhvlər, əməliyyat səhvləri və fərdi səhvlər.

*Metodik səhvlər* istifadə olunan analiz metodlarının xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bu növ səhvlər miqdari analizin nəticələrinə ciddi təsir göstərir ki, onları da aradan qaldırmaq çətinlik törədir. İkinci qrup sistemativ səhvlər analizdə istifadə olunan cihazların, ölçü qablarının və analitik tərəzilərin lazımi dərəcədə dəqiq olmaması ilə əlaqədardır. Bundan başqa analizdə istifadə olunan məhlulların və reaktivlərin təmizlik dərəcəsi də sistemativ xəta törədir.

*Əməliyyat səhvləri* analitik əməliyyatları dəqiq yerinə yetirmədikdə ortaya çıxır, məsələn, çöküntünü lazımi qədər yumadıqda və ya onu həddindən çox yuduqda.

Fərdi səhvlər fərdi bacarıqdan asılıdır. Məsələn, titrləmə zamanı indikatorun rənginin dəyişməsi dəqiq qeyd olunmazsa, sistemativ səhvə yol verilmiş olur.

**Təsadüfi səhvlər.** Belə səhvlər analitik əməliyyat apardıqda havanın temperaturunun, nəmliyin və nümunə çəkisinin miqdarının dəyişməsi nəticəsində ortaya çıxma bilər. Analitik ölçmələrdə bəzən kobud səhvlərə də yol verilir. Səhvləri aşağıdakı yollarla müəyyən etmək olur.

**Standart nümunələrin analizi.** Metodun sistemativ səhvlərini müəyyənləşdirmək üçün standart nümunə analiz olunur. Standart nümunə elə hazırlanmalıdır ki, onun tərkibində təyin olunan komponentin miqdarı dəqiq məlum olsun. Standart nümunələri hazırlamaq asan deyil. Dövlət standartları xidməti (DÜST) müxtəlif analiz məqsədləri üçün standart nümunələr hazırlayır və təsdiq edir.

**Sərbəst metodlarla analiz.** Məlum dərəcədə təmizliyi olan nümunələr olmadıqda, analizi dəqiqliyi məlum olan başqa metodla aparmaq xüsusən vacibdir.

Bundan başqa, sistemativ səhvləri müəyyənləşdirmək üçün sınaq təcrübədən və nümunənin miqdarını dəyişmək üsulundan istifadə olunur. Təsadüfi səhvləri

tapmaq mümkün deyildir. Ancaq paralel təyinetmələrin sayını artırmaqla təsadüfi səhvləri xeyli azaltmaq olar.

## Mühazirə-2

### **Qravimetrik (Çəki) analiz və ümumi müddəaları.Çəki formasına verilən tələblər.Çöküntünün əmələ gəlməsi.Çöküntüyə çöküntünün miqdarının, temperaturun və çöküntünün təmizliyinin təsiri. Qravimetrik analizinn mühüm əməliyyatları**

Nümunənin təyin olunan komponentlərinin təmiz halda və ya birləşmələr şəklində ayrılıb kütləsinin dəqiq ölçülməsinə əsaslanan miqdari analiz metodu *qravimetriya* adlanır.

Qravimetrik analiz 3 üsulla həyata keçirilir: *ayrılma, qovma və çökmə*.

*Ayrılma metodu* ilə təyin olunan element və ya birləşmə sərbəst şəkildə ayrılır, analitik tərəzidə çəkilərək miqdarı təyin olunur. Bu üsulla yalnız bəzi elementləri təyin etmək mümkündür. Məsələn, qızıl minerallardan sərbəst şəkildə ayrılır, yaxud ərintilərdən “çar arağında” həll edildikdən sonra reduksiyaediciyə köməyi ilə sərbəst metala qədər reduksiya olunur.

*Qovma metodu* ilə təyin olunan komponent, qızdırılmaqla və ya reaksiya vasitəsilə qovulur. Maddə miqdarı çəki fərqiə görə və ya birbaşa təyin edilir. Məsələn, karbonatlı birləşmələrdə karbon qazının miqdarını təyin etmək üçün maddə qızdırılır, karbon qazı xüsusi cihazlarda müəyyən maddələr vasitəsilə tutulur və həmin maddənin kütləsinin artması karbon qazının miqdarını ifadə edir. Bu metod vasitəsilə əsasən uçucu olan və ya analiz zamanı uçucu birləşmələrə çevrilən maddələr təyin edilir

*Çökmə metodunu* isə demək olar ki, bütün maddələrin təyininə tətbiq etmək olar. Ona görə də çökmə qravimetrik analizin əsas üsulu hesab edilir.

Bu üsulda təyin olunacaq komponent hər hansı bir çökdürücü reaktivlə çökdürülür və alınan çöküntünün kütləsinə əsasən onun miqdarı hesablanır. Kütləsi təyin edilməmişdən əvvəl o qurudulur və ya közərdilir. Bu zaman çökdürülmüş birləşmə bəzən digər tərkibli birləşməyə çevrilə bilər.Çökmə metodunda mübadilə, kompleksmələgəlmə və parçalanma reaksiyalardan istifadə olunur: Məhlulə reaktiv əlavə etdikdə, təyin olunan komponent çökür. Məsələn, 
$$\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$$

Təyin olunan komponent daxil olan çöküntü formasına maddənin *çökmə forması* deyilir.

**Çökmə formasına verilən tələblər:** Çökmə formasına verilən əsas tələb təyin edilən maddənin tam çökməsi şərtidir. Hər hansı bir maddəni tam çökdürmək üçün uyğun çökdürücü seçilməlidir. Bu zaman o çökdürücüyə üstünlük verilir ki, onun təyin edilən maddə ilə əmələ gətirdiyi çöküntünün həllolma hasili mümkün qədər kiçik olsun, əks halda onun çökməsi praktiki olaraq mümkün deyil. Çökdürülən maddənin binar elektrolitlər (AB tipli birləşmələr, məsələn,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ) üçün həllolma hasili  $1 \cdot 10^{-8}$  böyük olmamalıdır. Hər hansı bir maddənin tam çökmə şərti qravimetrik analizdə analitik tərəzinin həssaslığı ilə bağlıdır. Analitik tərəzilərdə maddənin (bərk fazanın) çəkilə bilən ən az miqdarı 0,0001 ( $10^{-4}$ ) q-dır. Təyin edilən maddəni çökdürərkən onun məhlulda qalan miqdarı  $10^{-4}$  q və ondan kiçik olarsa, bu maddələrin tam çökmə şərtidir. İkinci tələb çöküntünün məhluldan ayrılması ilə bağlıdır. Bu tələb həm çöküntünün məhluldan ayrılması üçün istifadə edilən filtrlərin xassələrindən, həm də qravimetrik analizin öz xüsusiyyətlərindən asılıdır. İlk vaxtlardan bu günədək çöküntünün məhluldan ayrılması bir yolla –filtr kağızı və ya filtrli şüşələrin köməyi ilə aparılır. Filtrlər müəyyən məsələlərə malikdir, onlar məhlulu buraxır, çöküntünü isə saxlayır. Lakin çökən maddənin hissəcikləri kiçik olduqda onlar məsələlərdən keçər və məhluldan ayrılması mümkün olmaz. Filtrlənmiş və yuyulmuş çöküntü temperatur emalına məruz edilir, yəni qurudulur və ya közərdilir. Bu zaman çöküntüdən su tamamilə buxarlanır, onunla birlikdə yuyulması mümkün olmayan uçucu birləşmələr də kənar olunur. Çox zaman çöküntünün tərkibinin dəyişməsi müşahidə edilir. Məsələn, ayrılmış  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  çöküntüsünün közərdilməsi zamanı o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -ə çevrilir.  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  Analizin sonunda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ün kütləsini müəyyən edirlər. Təyin ediləcək komponentin miqdarı müəyyən edilən birləşmə *çəki (qravimetrik) forma* adlanır.

### **Çəki formasına verilən tələblər:**

Çəki formasına verilən ən mühüm tələb onun verilən kimyəvi formula (tərkibə) tamamilə (100%) uyğun olmasıdır. Qravimetrik analizdə yalnız o maddəni çəkmək olar ki, müəyyən və sabit kimyəvi tərkibə malik olsun. Çəki formasına verilən ikinci tələb çöküntülərin kimyəvi cəhətdən kifayət qədər davamlı olmasıdır, yəni parçalanmamalı, nisbətən yüksək temperaturlarda uçucu olmamalıdır. Közərdilmiş çöküntü nəzərə çarpacaq dərəcədə hiqroskopik olmamalıdır. Buraya çöküntünün havadakı su buxarı və karbon qazı ilə qarşılıqlı təsirdə olması, onların asanlıqla oksidləşməsi və ya reduksiyası və s. də daxildir. Qravimetrik analizdə istifadə olunan çöküntülər bu xassələrə malik olmamalı, yaxud müəyyən vasitələrlə bu xassələr aradan qaldırılmalıdır. Çəki formasına verilən üçüncü tələb təyin edilən element və ya birləşmənin çəki formasının tərkibində miqdarının mümkün qədər az olmasıdır. Təyin edilən

maddənin miqdarı nə qədər az olarsa, analizin nəticəsinin dəqiqliyi bir o qədər çox olar. **Çöküntünün əmələ gəlməsi**

Çöküntünün əmələ gəlməsi həllolma hasilinə əsasən müəyyən olunur, yəni çöküntünün komponentlərinin molyar qatılığı hasilə həllolma hasilinə bərabər və ya ondan böyük olduqda çöküntü alınır. Çöküntünün əmələ gəlməsi, onun forması və ölçüləri iki prosesin nisbi sürətindən asılıdır: 1) kristallaşma mərkəzinin əmələ gəlməsi; 2) kristallaşma mərkəzinin böyüməsi. İki ionun görüşməsindən heç zaman çöküntü alınmaz, çünki bərk faza müəyyən quruluşlu kristal qəfəsdən ibarətdir. Buna görə ilkin kristalın alınması üçün çox sayda ionlar müəyyən nisbətdə (çöküntünün tərkibindən asılı olaraq) və fazada müəyyən ardıcılıqla (çöküntünün quruluşundan asılı olaraq) birləşməlidir. Bundan başqa nəzərə almaq lazımdır ki, ionlar məhlulda hidrat təbəqəsi ilə örtüldüyü halda, çöküntülərdə bu yoxdur və ya çox az müşahidə olunur. Deməli, çöküntünün əmələ gəlməsi hidrat təbəqəsinin parçalanması ilə gedir. Kristalların böyüyərək çöküntü əmələ gətirməsi iki müxtəlif mexanizm ilə gedir.

1) İlkin kristal mərkəzi alındıqdan sonra çökdürücünün hər dəfə əlavə edilməsindən bərk faza ilkin kristal mərkəzinin üzərinə toplanaraq böyüyür. Bu halda böyük həcmli və kiçik səthə malik iri kristallar alınır ki, bu cür çöküntülərə *kristal çöküntülər* deyilir.

2) İlkin kristal mərkəzi alındıqdan sonra çökdürücünün hər dəfə əlavə edilməsindən yeni kristal mərkəzlər yaranır. Bu halda kiçik kristallardan ibarət böyük səthə malik çöküntü alınır ki, bu çöküntülərə *amorf çöküntülər* deyilir.

Analitik nöqtəyi-nəzərdən kristal çöküntülərdən istifadə etmək əlverişlidir, çünki bu çöküntülər asan süzülür və təmizlənir.

1. Çökdürücü spesifik olmalıdır, yəni verilən ionu çökdürə bilməlidir. Əgər elə çökdürücü tapılmırsa, onda mane olan ionu məhluldan müxtəlif üsulla kənarlaşdırırlar.

2. Çökdürücünün uçucu olması əlverişlidir. Çöküntünü yuyarkən çökdürücünün qalığını közərtməklə aradan qaldırmaq olur. Ona görə də dəmiri qələvi ilə deyil, ammoniyak məhlulu vasitəsilə çökdürürlər. Bariumu çökdürmək üçün sulfatlardan yox, sulfat turşusundan istifadə etmək daha məqsədəuyğundur. Çökməyə aşağıdakı amillər təsir göstərir.

**Çökdürücünün miqdarının təsiri.** Ümumiyyətlə, çökdürücü reaksiya üçün hesablandığından 1,5 dəfə çox götürülür. Çökdürücünün həddindən artıq çox götürülməsi də ziyanlıdır, bu çöküntünün məhlulda həll olmasını artırır. Həll olmanın artmasına səbəb turş duzların əmələ gəlməsi, çökdürücünün amfoterliyi, duz effekti və s. ola bilər. Məsələn, alüminium hidroksid şəklində çökdürülərkən, OH<sup>-</sup> ionunun artığı çöküntünün həll olmasına gətirib çıxarır:

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ün köməyi ilə qurğuşunu sulfat şəklində çökdürərkən, çökdürücünün artıq miqdarda olması  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$  turşu duzun əmələ gəlməsi nəticəsində çöküntünün məhlulda həll olmasını artırır.

**Temperaturun təsiri.** Məhlulda temperaturun artması ilə çöküntünün həll olmasının az və ya çox dərəcədə artmasını təyin edirlər. Bir qayda olaraq isti məhluldan çökdürmə daha məqsədəuyğundur. Məhlulu isti-isti filtr kağızından süzmək, daha tez olur.

**Çöküntünün təmizliyi.** Qravimetrik analizdə istifadə olunan çöküntülər təmiz olmalı, yəni öz tərkiblərinə uyğun kimyəvi formula cavab verməlidir. Lakin çökmə prosesində çöküntünün tərkibinə başqa maddələr də daxil olur. Bu çöküntünün *çirklənməsi* hadisəsi adlanır. Çirklənmə iki səbəbdən baş verir: 1) Məhlulda həmin şəraitdə çökə bilən ionların olması. Məsələn, barium ionunu sulfat ionu ilə çökdürdükdə məhlulda stronsium, qurğuşun ionları olarsa, onlar da barium ionu ilə birlikdə çökür. Miqdarı analizdə bu cür çirklənmənin qarşısı analizə başlamazdan əvvəl alınmalıdır, yəni belə ionlar məhluldan əvvəlcədən kənar edilməlidir. 2) İkinci növ çirklənmə *qoşaçökmə* hadisəsi nəticəsində çirklənmədir. Həmin şəraitdə çökməyən, lakin müxtəlif səbəblər üzündən çöküntünün tərkibinə keçərək onları çirklətdirən ionlara qoşa çökən ionlar, bu hadisəyə isə *qoşaçökmə* hadisəsi deyilir. Çöküntülərin qoşaçökmə hadisəsi nəticəsində çirklənməsinin qarşısını əvvəlcədən almaq mümkün deyil prosesində. Qoşaçökmənin bir neçə növü var:

1. *Adsorbsiya.* Adsorbsiya ilə çöküntünün çirklənməsi onun səthində baş verir və çöküntü adsorbent rolunu oynayır. Məsələn, barium –nitrat məhlulundan nitrat turşusu mühitində onu sulfat şəklində çökdürdükdə çöküntünün tərkibinə 15%-ə qədər (barium-sulfat çöküntüsünə görə) barium-nitrat keçir.

Qeyd etmək lazımdır ki, təmiz barium-sulfat çöküntüsünə nitrat turşusu mühitində barium-nitrat əlavə etsək, çöküntünün tərkibinə  $\text{NO}_3^-$  ionu keçmir. Deməli, qoşaçökmə, çökmə prosesi zamanı yaranır. Çöküntülərin adsorbsiya nəticəsində çirklənməsi əsasən amorf çöküntülərə aiddir, kristal çöküntülərdə bu cür çirklənmə ehtimalı azdır. Bu da amorf çöküntülərin səthinin sahəsinin böyük olması ilə izah edilir. Kənar maddələrin çöküntünün daxilinə (kristal qəfəsin içinə) keçərək onu çirklətdirməsinə *okkuluziya* deyilir. Bu hadisənin səbəbi çöküntünün alınma prosesində onun kristal qəfəsinin düzgün qurulmamasıdır, yəni kristal qəfəsində defekt yaranmasıdır. Okkuluziya hadisəsi əsasən kristal çöküntülərdə müşahidə edilir. Çöküntünün okkuluziya nəticəsində çirklənməsinin qarşısını almaq üçün çökdürücünü yavaş-yavaş, tədricən əlavə etməklə kristal qəfəsinin formalaşmasına nail olmaq lazımdır. *Butaların hazırlanması.* Çökdürmə, filtrləmə və çöküntülərin yuyulması zamanı



butalar hazırlanmalıdır. Butaların hazırlanması qravimetrik analizin qravimetrik təyinin başlanğıcı deməkdir. Butalar o zaman hazırlanmış hesab olunur ki, çəkisi sabitləşənə qədər közərdilsin. Butalar yuyulur, qaz lampası vasitəsilə qurudulur və mufel sobalarda müəyyən temperaturda közərdilir. Bu zaman temperatur çöküntünün közərdilməsi temperaturuna bərabər olmalıdır. Əməliyyat 30-40 dəqiqə aparılır. Sonra buta otaq temperaturuna qədər soyudulmaq üçün 40-45 dəqiqə eksikatora yerləşdirilir. Çəkdikdən sonra butanı yenidən mufel peçində 15-20 dəqiqə közərdirlər, eksikatora soyudurlar və yenidən çəkirlər. Bu əməliyyatı butanın çəkisi sabitləşənə qədər təkrarlayırlar. Butanın çəkisi o vaxt sabit sayılır ki, 2 ardıcıl çəkinin fərqi 0,0002 q-dan artıq olmasın. *Çökdürmə*. Çəki analizinə mühüm əməliyyatlarından biri də çökdürmədir. Miqdarı analizdə çökdürmə zamanı təyin olunan maddənin tamamilə çökdürülməsi vacibdir. Bu zaman çöküntü tam filtrləmək və yumaq üçün münasib formada olmalıdır. Çökdürməni kimyəvi stəkanda aparırlar, belə ki, kolbadan çöküntünün tam köçürülməsi mümkün olmur. Çökdürmək üçün istifadə olunan reaktiv damcıdamcı məhlulun ortasına deyil, stəkanın daxili divarı ilə tökürlər. Məhlulu ətrafa sıçratmaq olmaz, belə ki, bu təyin olunan maddənin itməsinə səbəb olar. Məhlulu fasiləsiz şüşə çubuqla qarışdırmaq lazımdır. Bu zaman çalışmaq lazımdır ki, şüşə çubuq stəkanın divarına və dibinə toxunub cızmasın. Əgər çökdürmə isti məhlulda aparılırsa, onun qaynamasına imkan vermək olmaz. Çünki bu zaman məhlul buxarlanarsa, maddə itkisi baş verə bilər. Müəyyən qədər təmiz və filtrləmək üçün rahat kristallik çöküntü almaq üçün aşağıdakı şərtlərə əmələ etmək lazımdır:

- a) Kristallik çöküntülər çox durulaşdırılmış məhluldan duru reaktivlər vasitəsilə çökdürülməlidir.
- b) Çökdürücünü çox asta-asta əlavə etmək, hətta əvvəl damcılarla tökmək lazımdır.
- v) Çökdürmə isti məhlulda aparılmalıdır.
- g) Daha böyük kristalların əmələ gəlməsi üçün ana məhlulu müəyyən müddət soyuqda saxlamaq lazımdır.

Amorf çöküntünü çökdürmək üçün şərtlər fərqlidir:

- a) Çökdürməni bir qədər qatı məhlullardan qatı reaktiv məhlulu ilə çökdürürlər. Belə şəraitdə daha sıx çöküntülər əmələ gəlir;
- b) Çökdürücünü bir qədər sürətlə əlavə edirlər (kristallik çöküntülərin alınmasına nisbətən)
- v) Çökdürmədən əvvəl məhlula koagulyasiya əmələ gətirən elektrolit əlavə edirlər.
- g) Çökdürməni isti məhlulda aparıb və dərhal filtrləyirlər.

3. *Filtrləmə və çöküntünün yuyulması.* Yuxarıda göstəriləyi kimi filtrləmə çökdürmədən dərhal və ya müəyyən vaxtdan sonra aparılır. Miqdarı analizdə filtrləmə üçün zolsuz filtrlərdən, yəni yandıqda çox az (0,0001 q) zol verən filtrlərdən istifadə olunur. Zolsuz fitrlər müxtəlif ölçülərdə olur və bir-birindən sıxlıq dərəcəsinə görə fərqlənir. Nisbətən qalın fitrlər qara, yaxud qırmızı lentlə bükülmüş olur. Orta qalınlıqlı fitrlər ağ lentlə, daha qalınları mavi lentlə bükülür. Filtrləmədən əvvəl işlənən filtrin ölçüsünü və qalınlığını ölçmək lazımdır. Ölçüsü çöküntünün miqdarından asılıdır: o filtrin 1/3 hissəsini (yarıdan çox olmamaq şərti ilə) tutmalıdır. Elə qıf seçmək lazımdır ki, filtr onun kənarlarından 0.5-1 sm aşağıda qalsın. Filtri 4 qat qatlayıb ¼ hissəsini qıfa yerləşdirirlər. Filtrin qıfa yaxşı yapışması üçün qatın yuxarı küncündən kəsmək olar. Quru filtri qıfa elə yerləşdirmək lazımdır ki, tamamilə qıfa kip, sıx yapışmış olsun. Sonra filtri su ilə isladıb elə etmək lazımdır ki, qıfın divarı ilə yaş filtr arasında hava qabarcığı qalmasın. Qıfın borusunun içini barmaqla bağlayıb onu su ilə doldururlar. Filtri bir balaca qaldırıb borunu tam su ilə dolduraraq içərisində hava qabarcıqları qalmasına nail olmaq lazımdır. Nəhayət filtri yenidən qıfın divarına sıxaraq filtrləmənin tezliyini yoxlayırlar. Filtrdən su qabarcıqlarsız süzüləlidir; qıfın borusu hətta filtr boşaldıqdan sonra belə su ilə dolu qalmalıdır.

Qıfın borusu stəkanın daxili divarına toxunduqda süzülmə daha sürətlə gedir. Əgər filtrat kolbaya yığılarsa, onda kolbanın boğazına çini üçbucaq qoyur və qıfı onun içərisinə yerləşdirirlər. Qıfla kolbanın arasına bir neçə dəfə qatlanmış kağız da qoymaq olar. Filtrləmə üçün qıf və avadanlıqları hazırladıqdan sonra, filtrləməyə başlayırlar. Filtrdən süzüləcək maye olan stəkanı sağ əl ilə götürüb, qıfdan bir qədər yuxarı qaldırırlar. Məhlulu qarışdırmaq üçün lazım olan şüşə çubuğu ehtiyatla stəkandan çıxarıb sol əl ilə qıfın üzərində şaquli vəziyyətdə saxlayırlar. Maye axını şüşə çubuğa filtrin daxili səthinə istiqamətləndirirlər. Çubuğu stolun üzərinə və ya rəfə qoymaq olmaz. Şüşə çubuqla mayeni filtrə keçirdikdə, stəkanın dibindəki çöküntünün tərpənməsinə çalışmaq lazımdır. Mayenin çox hissəsi çöküntüdən ayrılaraq filtrləndikdə stəkanın dibində çöküntü ilə birlikdə az miqdarda maye qalır. Bu çöküntünü dekantasiya vasitəsilə yuyurlar Bunun üçün yuyucudan maye şırnağını elə istiqamətləndirirlər ki, o, stəkanın divarlarındakı hissəcikləri çöküntüyə qatsın. Çöküntünü qarışdırır, stəkanın tam dibinə çökənə qədər duruldurlar. Şəffaflaşmış mayeni filtrləyirlər. Bu əməliyyatı 3-4 dəfə təkrar edirlər. *Çöküntünün qurudulması və közərdilməsi.* Filtrin kənarlarını mərkəzə doğru qaytararaq ehmalca çöküntü ilə birlikdə qıfdan çıxarıb butaya yerləşdirirlər. Çöküntü ilə butanı çini üçbucağa yerləşdirir, üçbucağı ştativin həlqəsinə qoyub,

qaz alovunda ehtiyatla qızdırırlar. Filtr qurduqda qızdırma şiddətlənir və filtr qaralmağa başlayana qədər davam etdirilir. Filtrin alovlanmasına yol vermək olmaz. *Nümunənin götürülməsi.* Qravimetrik analiz məhlullarda aparılırsa, yuxarıdakı əməliyyatlar yerinə yetirilir. Əgər analiz olunan maddə bərkdirsə, əvvəlcə bu maddədən nümunə (maddənin dəqiqi çəkilmiş miqdarı) götürmək lazımdır. Sonra onu həll etmək və çökdürmək. Nümunə orta probdan götürülür. Təbii maddələr və sənaye məhsulları əksər hallarda eyni cinsli olmur. Çox olmayan maddə nümunəsi analizin nəticələrinin dəqiq olması və analiz olunan məhsula tam uyğun olması üçün orta nümunə götürürlər. Orta nümunənin seçilmə üsulları müxtəlifdir. Ancaq hər bir halda ümumi qanunauyğunluq saxlanılır: tədqiq olunan maddənin müxtəlif yerlərindən götürülən miqdar nə qədər çox olarsa, alınan nəticələrin analiz olunan maddələrin tərkibinin əks etdirməsi ehtimalı bir o qədər çox olar. Nümunənin kütləsi analiz olunan maddənin ehtimal olunan tərkibinə uyğun olaraq alınan çöküntünün miqdarına əsasən hesablanır. Közərdilmiş kristallik çöküntünün (məsələn, BaSO<sub>4</sub>) kütləsinin təqribən 0.5 q nümunə çəkisi kimi götürmək daha əlverişlidir. Əgər amorf çöküntü (məsələn, Fe(OH)<sub>3</sub>) alınarsa, közərdilən çöküntünün miqdarı təqribən 0,1 q olmalıdır. Nümunənin hesablanması təqribidir. O hesablanmış miqdardan bir qədər az və ya çox ola bilər. Ancaq 0,0002 q dəqiqliklə çəkilməlidir. Götürülən nümunəni həll etmək üçün yuyucu ilə büksün divarlarından hissəcikləri tamamilə yuyaraq kimyəvi stəkana keçirirlər.

3. *Analizin nəticələrinin hesablanması.* Çöküntünün kütləsini tapmaq üçün çöküntü ilə butanın birgə kütləsindən butanın və filtrin zolunun (etikətdə göstərilən) kütləsini çıxırlar. Alınan çöküntünün kütləsini analitik hasilə (F) vurur və təyin ediləcək maddənin kütləsi tapılır. Analitik hasili cədvəldən tapırlar. Cədvəl yoxdursa, onu asanlıqla hesablamaq olar. Məsələn, çəki forması Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olan birləşmədə dəmirin miqdarını tapmaq lazımdır. Analitik hasili tapmaq üçün 1q belə formada nə qədər dəmirin olduğunu müəyyən edilir. 1 mol (159,7 q) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-də 111,7 q dəmir olduğunu nəzərə alaraq analitik hasili aşağıdakı kimi hesablayırlar:

$$\frac{159,7 \text{ q Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ q Fe}_2\text{O}_3} = \frac{111,7 \text{ q Fe}}{x \text{ q Fe}}$$

$$x = \frac{111,7}{159,7} \approx 0,6994$$

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çəki formasında dəmirin təyininin analitik hasili 0,6994 q-dır. Analitik hasili bilməklə analiz olunan nümunədə maddə miqdarını P=Fm düsturu ilə tapmaq olar. Burada P – təyin olunan komponentin kütləsi, F - analitik hasil, m isə çöküntünün kütləsidir. Qravimetrik analizdə, ümumiyyətlə, miqdarı analizdə 2 və 3 paralel təyinat aparılır. Paralel təyinatların nəticələri arasındakı fərq 0,0002-

0,0004 çox olmadıqda orta qiymət götürülür. Fərq böyük olduqda işi yenidən yerinə yetirmək lazımdır. Paralel təyinatlar arasındakı fərq nə qədər kiçik olarsa, analiz bir o qədər dəqiq yerinə yetirilmiş hesab olunur. Analiz zamanı element və ya birləşmənin mütləq miqdarı deyil, onun analiz olunan maddədə faizlə miqdarı daha çox maraq doğurur. Bu miqdar  $m \cdot F \cdot 100 \cdot x = \text{-----}$  düsturu ilə hesablanır. Burada g – analiz olunan maddənin nümunə çəkisidir. Paralel təyinatların nəticələri işçi jurnalda qeyd olunur.

### Mühazirə-3

#### **Titrimetrik analiz. Analizin metodları, titrləmənin üsulları. Həcmnin ölçülməsi. İşçi məhlullar. İşçi məhlullar hazırlamaq üçün qoyulan tələblər. Ekvivalent nöqtəsinin təyini. Titrimetrik təyinatda ümumi göstərişlər.**

Titrimetrik analiz kimyəvi analiz metodlarından biridir. Bu analizdə miqdarı təyinat məlum qatılıqlı məhlulun müəyyən olunacaq maddə miqdarına sərf olunan həcminə əsasən aparılır. Analiz olunan maddə nümunəsi həlledicidə həll edilir və ya analiz olunan maddənin məhlulu verilərsə, onun həcmi dəqiq ölçülür və üzərinə tam reaksiya gedənə qədər qatılığı dəqiq məlum olan reaktiv əlavə edilir. Bu əməliyyat titrləmə, reaktiv isə *işçi məhlul* (*titrant* və ya *standart məhlul*) adlanır. Titrləmə zamanı reaktivin artıq miqdarı deyil, reaksiya tənliyinə uyğun miqdarı əlavə olunur. Titrləmə əməliyyatı reaksiya başa çatdığı ana, yəni əlavə olunan işçi məhlulun təyin ediləcək maddə miqdarına ekvivalent miqdarı əlavə olunana qədər –ekvivalent nöqtəsinə kimi aparılır. Məlumdur ki, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan məhlulların həcmi, onların normal qatılıqları ilə tərs mütənəsibdir:  $V_1 N_1 = V_2 N_2$

Burada  $V_1$ ,  $V_2$  - məhlulların həcmi;  $N_1$ ,  $N_2$  isə normal qatılıqlardır.

Titrimetrik təyinatda aşağıdakılar zəruridir:

1. Qarşılıqlı təsirdə olan məhlulların dəqiq həcmi;
2. Titrləməni aparmağa imkan verən işçi məhlulların dəqiq qatılıqlı məhlullarının hazırlanması;
3. Ekvivalent nöqtəsinin təyini.

Titrimetrik təyinat qravimetrik təyinatla nisbətən daha az vaxt aparır. Çox saylı əməliyyatları (çökmə, filtrləmə, qurudulma, közərtmə və s.) olan qravimetrik analizlə müqayisədə titrimetrik təyinatda yalnız bir əməliyyat -titrləmə aparılır. Titrimetrik analizdə təyin edilən maddə miqdarı işçi məhlulun sərf olunan həcminə əsasən aparıldığından bu metoda həcmi analiz metodu da deyilir. Lakin mahiyyət etibarı ilə “həcmi analiz” terminini təkcə titrimetrik analizə deyil, həcmnin ölçülməsinə əsaslanan istənilən miqdarı analiz metoduna aid etmək olar. Titrimetrik analizin nəticələrinin qravimetrik analizlə müqayisədə dəqiqliyinin az olmasına baxmayaraq, o təyinatı daha tez aparmağa imkan verir. Bu və ya digər reaksiyanın titrləmədə istifadə olunması üçün o bir sıra tələblərə cavab verməlidir. Reaksiya əlavə maddələrin alınmaması şərti ilə, yəni reaktiv yalnız təyin olunan maddəyə sərf olunması ilə miqdarı olaraq reaksiya tənliyinə tam uyğun olmalıdır .

1. Reaksiyanın sonu reaktivin miqdarı təyin edilən maddənin miqdarına ekvivalent olması üçün dəqiq müəyyənləşməlidir. Analizin nəticəsinin hesablanması reaksiyaya girən maddələrin ekvivalentliyinə əsaslanır.
2. Reaksiya kifayət qədər sürətlə getməli və praktiki cəhətdən dönməyən olmalıdır. Yavaş gedən reaksiyalarda ekvivalent nöqtəsini dəqiq təyin etmək, demək olar ki, mümkün deyil.

### Titrimetrik analiz metodları

Titrimetridə müxtəlif reaksiyalardan istifadə edilir. Titrlemənin hansı reaksiya əsasında aparılmasından asılı olaraq titrimetrik analizin aşağıdakı metodları var:

1. *Neytrallaşma reaksiyasına əsaslanan turşu-əsas metodları.*

Bu metod vasitəsilə turşu, əsas və bəzi duzların miqdarı təyin edilir.

2. *Oksidləşmə-reduksiya metodları* (oksidimetriya). Bu metod oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Oksidləşdirici məhlullar vasitəsilə reduksiyaedici maddələrin miqdarı və ya əksinə təyin edilir.

3. *Çökmə və kompleksmələgəlmə metodları.* Bu üsul ionların çətin həll olan birləşmə və az dissosiasiya edən komplekslər əmələ gətirməsinə əsaslanır.

**Titrləmə üsulları.** Titrləmə prosesini yerinə yetirmək üçün bir neçə üsul var:

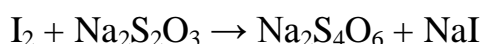
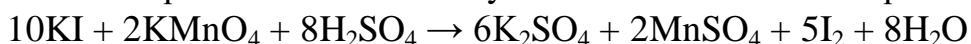
1. *Birbaşa titrləmə* - işçi məhlul ilə miqdarı təyin edilən maddə arasındakı reaksiyaya əsaslanır. Bu üsul ən sadə və geniş tətbiq olunan üsuldür. Hər hansı səbəbdən birbaşa titrləmənin aparılması mümkün olmaması halında, əksinə və dolay üsullardan istifadə olunur.

2. *Əksinə titrləmə* - miqdarı təyin olunan maddənin məhlulu üzərinə işçi məhlul artıqlaması ilə əlavə edilir. İşçi məhlul təyin olunan maddə ilə tam reaksiyaya daxil olduqdan sonra artıq miqdarı digər dəqiq qatılıqlı işçi məhlulla titrlənir. Birinci işçi məhlulla ikincinin həcmi arasındakı fərqə əsasən təyin olunan maddənin miqdarı tapılır. Məsələn,

$$\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3 \qquad \text{AgNO}_3 + \text{NH}_4 \text{SCN} \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow + \text{NH}_4 \text{NO}_3$$

Burada HCl - miqdarı təyin olunan maddə, AgNO<sub>3</sub> – birinci işçi məhlul, NH<sub>4</sub> SCN isə ikinci işçi məhluldür.

3. *Dolay titrləmənin* bir neçə növü tətbiq olunur. Bunlar içərisində ən geniş istifadə olunanı əvəzedicinin titrlənməsi üsuludur. Miqdarı təyin ediləcək maddə başqa bir maddə, işçi məhlulla titrlənə bilən məhsul əmələ gətirir ki, həmin məhsulun miqdarına əsasən ilkin təyin ediləcək maddənin miqdarı tapılır. Məsələn,



Burada KMnO<sub>4</sub> – miqdarı təyin edilən maddə, KI - əlavə edilən maddə, I<sub>2</sub> – məhsul, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isə işçi məhluldür. Titrləmə nöqtəsi indikatorun – nişasta məhlulunun köməyi ilə təsbit olunur. Məhlulu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> məhlulu ilə titrlədikdə ekvivalent nöqtədə rəng itir.

**Həcmnin ölçülməsi.** Titrimetrik təyinatda reaksiyaya girən maddə məhlullarının həcmələrinin dəqiq ölçülməsi olduqca mühümdür. Həcmnin dəqiq ölçülməsi üçün ölçülü qablardan istifadə olunur. Titrləmə zamanı işçi məhlulun həcmi büretdə

ölçülür. Makrotəyinatlarda əsasən həcmi 25 ml, bəzi hallarda isə 50 ml-lik büretlər işlədilir. Titrənən məhlulun həcmi Mor pipeti vasitəsilə ölçülür. Çox zaman bu məqsədlə 10 ml və ya 20 ml olan pipetlər götürülür. Titrənən məhlulun həcmnin düzgün seçilməsi vacibdir, əks halda analizin nəticələri dəqiq olmayacaq. Büretin bölgülərini qeyd edərkən hər dəfə yol verilən səhv ~ 0,02 ml olur.

Titrləməyə sərf olunan məhlulun həcmi büretin həcmindən çox olmamalıdır. Belə hallarda büret ikinci dəfə doldurulmalıdır ki, bu da səhvləri ikiqat artırır. Əgər titrləməyə sərf olunan məhlul çox az və ya lap çoxdursa, onda büreti başqası ilə əvəz etmək lazımdır. Titrləməyə sərf olunan məhlulun həcmi büretin ümumi həcmnin 1/3 – dən 2/3 -ə qədər olmalıdır.

### **İşçi məhlullar**

Titrimetrik analizi aparmaq üçün qatılığı dəqiq məlum olan maddənin məhlulundan – işçi məhluldan (standart, titrant) istifadə edilir, İşçi məhlul vasitəsilə titrləməni aparmaq üçün onun qatılığı məlum olmalıdır. Belə məhlulların hazırlanmasının bir neçə üsulu var:

1. Analitik tərəzidə dəqiq çəkilmiş nümunə ölçü kolbasında lazım olan həcmə qədər durulaşdırılır, yəni həll olan maddənin kütləsi və məhlulun həcmi dəqiq məlum olan məhlul hazırlanır. Belə məhlul *titrli məhlul* adlanır. Maddə kütləsinin **m** və məhlulun həcmnin **V** olduğunu nəzərə alaraq titri aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$T=m/V$$

2. Lazım olan məhlul təxmini hazırlanır, onun dəqiq qatılığı başqa titrli məhlul vasitəsilə titrlənərək müəyyənləşdirilir. Titrləmə ilə müəyyənləşdirilmiş məhlullara təyin edilmiş *titrli məhlullar* deyilir.

3. “Fiksənala” görə titrli məhlulların hazırlanması geniş tətbiq olunur. Analitik praktikada çox hallarda müəyyən titrə malik olan məhlullar hazırlamaq üçün kimyəvi zavodlarda və xüsusi laboratoriyalarda dəqiq çəkilib götürülmüş kimyəvi təmiz bərk birləşmələrdən və onların dəqiq ölçülüb götürülmüş məhlullarından istifadə olunur. Göstərilən maddələr və onların məhlulları xüsusi şüşə ampullarda saxlanılır.

İşçi məhlulların titri müəyyən zaman müddətində dəyişə bilər. Ona görə də bir qədər vaxt keçdikdən sonra (bir həftədən üç həftəyə qədər – bu məhlul hazırlanan maddənin təbiətindən asılıdır) onun titrini yoxlamaq lazımdır. İşçi məhlul hazırlamaq üçün *standart maddələrdən* istifadə edirlər. Standart maddələr elə maddələrə deyilir ki, onlar tamamilə - 100% malik olduqları kimyəvi formulu əks etdirsin, yəni bu maddələr təmiz olmalı və ya asanlıqla təmizlənmə bilməlidirlər. Bununla yanaşı, analizdə istifadə olunması üçün bu maddələr aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir:

1. Hiqroskopik olmamalı, havada davamlı olmalı, eləcə də havanın oksigeni və ya karbon qazının təsirinə məruz qalmamalıdır.

2. Məhlul davamlı olmalı, yəni oksidləşməməli və ya parçalanmamalıdır.

3. Mümkün qədər ekvivalent kütləsi böyük olmalıdır ki, təyinatda nisbi səhv kiçik olsun.

4. Suda yaxşı həll olmalıdır.

5. Titrənən maddələrlə asan və sürətlə, tənliyə uyğun qarşılıqlı təsirdə olmalıdır. Standart maddədən hazırlanan işçi məhlulun titrini müəyyənləşdirmək üçün dəqiq çəkilmiş nümunədən dəqiq qatılıqlı məhlul ölçü kolbasında hazırlanır. Bunun üçün ölçü kolbası xrom qarışığı ilə yuyulur, dəfələrlə adi su, sonra bir neçə dəfə distillə suyu ilə yaxalanır. Götürülən qıf təmiz, quru olmalı, kolbanın ağzına asanlıqla daxil olmalıdır. Standart maddə büksdə analitik tərəzidə çəkilir. Əvvəlcə hesablanmış kütləyə əsasən nümunəni çəkmək olar və ya hesablanmış kütləyə yaxın götürmək olar. Birinci halda məhlul dəqiq lazım olan qatılıqlı olur, ikinci halda isə dəqiq qatılıq hesablanır. Nümunə götürüldükdən sonra ehtiyatla qıfın köməyi ilə ölçü kolbasına yerləşdirilir. Büksdəki qalıqlar yuyucu vasitəsilə qıfa axıdılır, qıfın divarları və ucu yuyulur. Nəzarət etmək lazımdır ki, yuyulmaya sərf olunan su kolbanın yarısından çox olmasın. Ehtiyatlı dairəvi hərəkətlərlə kolba nümunə həll olana qədər qarışdırılır, üzərinə ölçü xəttinə qədər distillə suyu əlavə edilir. Kolba tıxacla kip bağlanır, məhlul 12-13 dəfə kolbanı çevirməklə qarışdırılır.

### **EKVİVALENT NÖQTƏSİNİN TƏYİNİ**

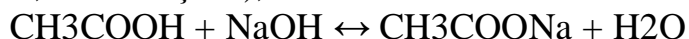
Titrləmədə ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Adətən, o, təyin olunan maddə - titrant sistemində görünən xarakter xassələrin kəskin dəyişməsinə əsasən vizual yolla təyin olunur. Bu məqsədlə indikatorlardan istifadə edilir. Vizual yolla təyin olunan bu cür xassə rəngin dəyişməsi, itməsi, çöküntünün əmələ gəlməsi, yaxud həll olması ola bilər. Titrləmənin başa çatdığı an titrləmənin son nöqtəsi adlanır və ideal halda bu nöqtə ekvivalent nöqtəsi ilə üstüstə düşməlidir. Həcmi analizdə yol verilən səhvlərdən asılı olaraq, adətən, titrləmənin son və ekvivalent nöqtələri bir-birindən müəyyən qədər fərqlənir. Bu fərqi yaranmasının ən mühüm səbəblərindən biri də indikatorun düzgün seçilməməsidir. Hər bir titrimetrik üsulun ayrıca indikatoru var. **Titrimetrik təyinatlarda ümumi göstərişlər**- Bütün qablar xrom qarışığı, su ilə yuyulmalı, bir neçə dəfə distillə suyu ilə yaxalanmalıdır. Büret işçi məhlulla doldurulmamışdan əvvəl 23 dəfə elə həmin məhlulla yaxalanmalıdır. Büret qıf vasitəsilə doldurulur. Bu zaman nəzarət etmək lazımdır ki, büretin ucunda hava qabarcıqları olmasın. Titrləmək üçün hər hansı bir məhlulu götürmək üçün istifadə edilən pipet də həmin məhlulla əvvəlcədən iki dəfə yuyulur. Titrlənəcək məhlul konusvari kolbaya (Ellenmeyer kolbası) yerləşdirilir. Kolba elə ölçüdə götürülür ki, titrləmənin sonunda mayenin həcmi kolbanın həcmi  $\frac{1}{2}$ -dən çox olmasın. Büretin ucu kolbadan nə çox uzaq, nə də lap yaxın olmalıdır. Kolbanın altına ağ kağız qoyulur. Titrləmə zamanı büretin kranı və ya sıxıcı sol əllə tənzimlənir, kolba isə sağ əllə tutulur. Mayenin büretdən buraxılma sürəti 5-6 saniyədə 1 ml olmalı, qeydiyyat isə titrləmə qurtardıqdan 20 saniyə sonra aparılmalıdır. Titrləmə zamanı kolbadakı məhlulu dairəvi hərəkətlə qarışdırmaq gərəkdir. Bir büret vasitəsilə bir neçə dəfə titrləmə aparılırsa, hər dəfə büret "0" xəttinə qədər doldurulmalıdır. Bir neçə paralel təyinat apararkən nəticələr yazılır və hesablama üçün orta qiymət götürülür. 25 ml və ya 50 ml-lik büretlərdən titrləmə zamanı paralel titrləmələr arasındakı fərq 0,1 ml olduqda düzgün hesab edilir. Fərq böyük olduqda titrləməni təkrarən aparmaq lazım gəlir.

## Mühazirə-4

**Turşu-əsas metodu. Turşu əsas indikatorları və onlara dair nəzəriyyələr. Kompleksometrik titrləmənin şərtləri. Kompleksonometrik indikatorlar.**

### **Kompleksonometrik metodla təyinat**

Turşu-əsas metodunun əsasında neytrallaşdırma reaksiyası durur. Bu metod turşu və əsasların miqdarı təyində istifadə edilir. Neytrallaşdırma metodu həmçinin neytrallaşma reaksiyası ilə bağlı bəzi duzların, məsələn, qüvvətli əsas və zəif turşudan ibarət və ya ammonium duzlarının təyində tətbiq edilir. Turşuların miqdarı təyində - alkalimetriyada işçi məhlul olaraq NaOH və ya KOH qələvisindən istifadə olunur. Nümunəyə görə titrli qələvi məhlulunu hazırlamaq mümkün deyil, çünki standart maddələrə qoyulan tələblərə cavab vermir. Bundan əlavə, qələvi məhlulları saxladıqda onlar titrlərini tez dəyişir. İşçi qələvi məhlulunun titrini müəyyənləşdirmək üçün ilkin maddə olaraq oksalat turşusu ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) və ya kəhrəba turşusu ( $H_2C_4H_4O_4$ ) istifadə oluna bilər. Laboratoriya təcrübəsində bir çox hallarda fiksaldan hazırlanan 0,1 N məhlul tətbiq edilir. Qələvinin miqdarı təyində - asidimetriyada işçi məhlul qüvvətli turşu məhluludur (adətən HCl və ya  $H_2SO_4$ ). Qatı turşu məhlulundan titrli məhlul hazırlamaq mümkün deyil. Qatı turşudan nə qədər dəqiqliklə nümunə götürülsə belə, onun dəqiq miqdarı bilinməyəcək, çünki qatı  $H_2SO_4$  hiqroskopik, qatı HCl isə uçucudur. Ona görə də turşuların titrli məhlullarını müəyyənləşdirirlər. Turşu məhlullarının titrlərinin müəyyənləşdirilməsi üçün götürülən ilkin maddə boraks  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$  və ya sodadır  $Na_2CO_3$ . Əgər qələvi ilə qüvvətli turşu əvəzinə zəif turşu titrlənsə, (məsələn, sirkə turşusu),

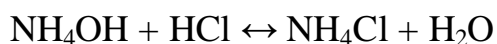


ekvivalent nöqtəsində məhlulda  $CH_3COONa$  duzu alınır və o da hidrolizə uğrayır.

$CH_3COONa + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + NaOH$  Buradan demək olar ki, bu halda titrləmədə gedən reaksiya dönəndir və axıra qədər getmir. Ekvivalent nöqtəsində məhlulda  $CH_3COOH$  və NaOH maddələri olacaq. Məhlulda zəif sirkə turşusu əsasən dissosiasiya etməmiş molekullar şəklində, NaOH isə tamamilə dissosiasiya edir.  $OH^-$  ionlarının qatılığı  $H^+$  ionlarının qatılığını üstələyir, titrləmə  $pH > 7$  olduqda sona yetir.

Zəif əsasları qüvvətli turşularla titrlədikdə,





əmələ gələn duz hidrolizə uğrayır. Neytrallaşma reaksiyası dönəndir və ekvivalent nöqtəsində  $\text{H}^+$  ionlarının qatılığı  $\text{OH}^-$  ionlarının qatılığını üstələyir. Titrlemə  $\text{pH} < 7,0$  olduqda başa çatır. Beləliklə, neytrallaşma metodunda ekvivalent nöqtəsi neytrallaşma anı ilə yalnız qüvvətli turşu- qüvvətli əsas qarşılıqlı təsirində üst-üstə düşür.

**Turşu-əsas indikatorları** - Neytrallaşma reaksiyasında ekvivalent nöqtəsi bu və ya digər xarici əlamətlə müşayiət olunmur, ona görə də reaksiyanın başa çatmasını müəyyənləşdirmək məqsədilə xüsusi indikatorlar tətbiq edilir. Ekvivalent nöqtəsində  $\text{pH}$ -ın dəyişməsi baş verir. Turşu-əsas titrləməsində istifadə olunan indikatorlar – məhlulda  $\text{H}^+$  ionlarının qatılığından asılı olaraq rəngini dəyişən üzvi birləşmələrdir. Bunlar turşu-əsas indikatorları və ya  $\text{pH}$  – indikatorları adlanır. Indikatorların rənginin dəyişməsini izah edən bir neçə nəzəriyyə var. **Ostvald nəzəriyyəsi** 1891-ci ildə təklif olunub. Bu nəzəriyyəyə əsasən hər bir  $\text{pH}$  – indikator zəif turşu və ya zəif əsas kimi dissosiasiya etməlidir. Bundan əlavə, indikatorun dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn ionlardan biri rəngli olmalı və onun rəngi dissosiasiya etməmiş molekulun rəngindən fərqli olmalıdır. Fərz edək ki,  $\text{HInd}$  indikatoru zəif turşu xassəlidir və aşağıdakı tənliklə dissosiasiya edir:  $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ . Indikator zəif turşu olduğundan  $\text{pH}$ -ın çox da böyük olmayan qiymətlərində o, məhlulda dissosiasiya etməmiş molekul halında olaraq rəngi də uyğun olaraq molekulun rəngində olur. Indikatorun suda məhluluna bir qədər qüvvətli əsas (məsələn,  $\text{NaOH}$ ) əlavə edilərsə, bu zaman  $\text{OH}^-$  ionları indikatorun  $\text{H}^+$  ionları ilə birləşərək su molekulu əmələ gətirir.  $\text{H}^+$  ionlarının qatılığı dəyişdiyindən tarazlıq dissosiasiya istiqamətinə yönəlir.  $\text{HInd}$  molekullarının sayı azalır, məhlul  $\text{Ind}^-$  ionlarının rəngini alır. Məhlula turşu əlavə etdikdə isə  $\text{H}^+$  ionlarının qatılığı artır, tarazlıq dissosiasiya etməmiş  $\text{HInd}$  molekulları istiqamətinə yönəlir.  $\text{Ind}^-$  ionlarının rəngi itir, məhlul  $\text{HInd}$  ionlarının rəngini alır. **Xromofor nəzəriyyəsi**. Həqiqətdə indikatorların rənglərinin dəyişməsi Ostvaldın ehtimal etdiyindən daha mürəkkəb mexanizmdir. Bir sıra alimlərin sonrakı tədqiqatları göstərdi ki, üzvi birləşmələrin rəngi onların molekulunda müəyyən xromofor adlanan qrupların olması ilə əlaqədardır. Xromofor qruplardan başqa, üzvi birləşmələrin rəngində auksoxrom qrupları ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  və s. ) da vacib rol oynayır. Bu qrupların molekulda olması rəngi intensivləşdirir. Xromofor nəzəriyyəsinə əsasən, üzvi birləşmənin rəngi onun molekulunun quruluşundan asılıdır. Molekul daxili qruplaşmanın nəticəsində indikator molekulunun quruluşu dəyişir və birləşmənin rəngi dəyişir. Benzol quruluşu xinoid quruluşuna keçir və rəng dəyişir. Azoqrup –  $\text{N} = \text{N}$  – müəyyən şəraitdə  $= \text{N} - \text{NH}$  – qrupuna keçir. Indikatorun rənginin dəyişməsinin səbəbi molekul daxilində bu cür qruplaşmalardır. Indikatorlarda tautomer formaların bir-birinə keçməsi dönən prosesdir. Ostvaldın mülahizəsinə görə indikatorlar elektrolit olmasalar da onlar  $\text{H}^+$  və ya  $\text{OH}^-$  əmələ gətirməklə dissosiasiya edə bilər.  $\text{R}$  və  $\text{R}'$  radikalları bir-birindən quruluşuna görə fərqlənir, müxtəlif xromofor qrupları və  $\text{RH}$  və  $\text{R}'\text{H}$  rəngləri ilə fərqlənir.  $\text{R}'$  ionunun rəngi  $\text{HR}'$  molekulunun rəngi kimidir, çünki dissosiasiya zamanı daxili quruluş dəyişmir. Qələvinin əlavə edilməsi  $\text{H}^+$  ionlarının qatılığını azaldır. Bunun nəticəsi olaraq tarazlıq  $\text{HR}'$  formasının əmələ gəlməsi tərəfə yönəlir, yəni rəng dəyişir. Turşunun əlavə edilməsində isə  $\text{HR}'$  forması  $\text{RH}$  formasına keçir və rəng dəyişir. Misal olaraq fenolftalein və metiloranj indikatorunun quruluş və rənginin dəyişməsini nəzərdən keçirək. Yuxarıda göstəriləyi kimi, indikator məhlulunda tarazlıq mövcuddur. Turş mühitdəki tautomer forma turşu forması, qələvi mühitdəki forma isə qələvi forması adlandırılır. Rəngin dəyişmə intervalı müxtəlif indikatorlarda hidrogen ionlarının müxtəlif qatılıqlarında müxtəlifdir. Indikator rənginin

nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişdiyi pH qiymətlər oblastı pH-ın 3,1-dən 4,4 qədər qiymətlər oblastıdır.  $pH > 4,4$ -də metiloranj sarı,  $pH < 3,1$  olduqda çəhrayı, pH 4,4-ə qədər intervalda rəng tədricən çəhrayıdan sarıya keçir. Başqa indikator fenolftalein  $pH < 8$  rəngsiz, pH 8-dən 10,0 qədər intervalda açıq-çəhrayıdan parlaq moruğu rəngə keçir. İndikatorun göstəricisinə bir sıra amillər təsir göstərir: Temperatur – temperaturun artması ilə indikatorun keçid oblastı dəyişir, rəngin intensivliyi dəyişə bilər, ona görə də neytrallaşma metodu ilə təyinat otaq temperaturunda aparılır.

**Kompleksonometrik metod-** Kompleksonometriya metal kationlarının komplekslarla kompleksməhlələmə reaksiyalarına əsaslanır. *Kompleksonlar* adlanan bu sinif birləşmələrdən biri EDTA — komplekson II - etilendiamintetrasirkə turşusudur. Bu zəif dörd əsaslı turşudur, suda kifayət qədər yaxşı həll olmur. Buna görə də işçi məhlul kimi komplekson- III və ya *trilon-B* adlanan etilendiamintetrasirkə turşusunun dinatrium duzu tətbiq edilir. Komplekson-III digər kompleksonlar kimi bir çox metal kationları ilə həll olan davamlı daxili kompleks duzlar əmələ gətirir. Bunlar **xelatlar** adlanır. Duzun ekvivalenti həmişə molyar kütləsinin yarısına bərabərdir. Belə ki, reaksiya nəticəsində iki hidrogen ionu əvəz olunur.

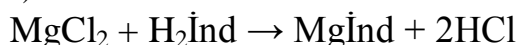
**Kompleksonometrik titrləmənin şərtləri.** Kompleksonometrik titrləmə zamanı ekvivalent nöqtədə kationlar praktiki olaraq tamamilə kompleksə keçməlidir. Bu kompleksin davamsızlıq sabitinin qiyməti az olmalıdır. Kationların komplekson məhlulu ilə titrlənməsi bir sıra şərtlərə riayət etməklə aparılır.

1. Titrlənən metal ionları ilə əlavə reaksiyalar getməməlidir.
2. İndikator rənginin kəskin keçidi olmalıdır.
3. Titrlənən məhlulun pH-ı dəqiq müəyyən olunmalıdır. Bu əsas şərtidir.

**Kompleksonometrik indikatorlar** - təyin olunan metal ionlarının qatılığının dəyişməsinə reaksiya verir. İki qrup indikatorlar var: spesifik (xüsusi) və metalxrom indikatorlar. Spesifik indikatorlar yalnız müəyyən metalların təyində istifadə olunur. Belə ki,  $Fe^{3+}$  ionlarını  $pH=2,0$  qiymətində komplekson III təyin edilir, indikator kimi  $Fe^{3+}$  -lə rəngli maddələr əmələ gətirən, məsələn, kalium –rodanid , natrium-salisilat tətbiq olunur.

Metal-xrom indikatorların (metalindikatorlar) əksəriyyəti rəngli olan və müxtəlif metal ionları ilə rəngli birləşmələr əmələ gətirən üzvi birləşmələrdir. Praktikada bu indikatorlar daha çox tətbiq edilir. Metal indikatorlar müəyyən pH-da bu və ya digər rəngdə olur, bir çox metallarla kompleks birləşmələr əmələ gətirərək başqa rəngə keçir. Məhlulə əlavə olunan metal indikator metalla birləşmə əmələ gətirərək məhlulu müəyyən rəngə boyayır. Müəyyən olunan kationu komplekson məhlulu ilə titrləyərkən ekvivalent nöqtəsində kationun indikatorlarla əmələ gətirdiyi birləşmə tamamilə parçalanır və kationun hamısı kompleksonla birləşir. Əgər EDTA-nın tamamilə deprotonlaşdırılmış anionu Y, deprotonlaşdırılmış indikator anionu isə İnd ilə işarə etsək, metalindikator ilə gedən titrləmə prosesini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

a) indikatorun duz məhluluna əlavə olunması:



*qırmızı*

b) titrləmə:  $Mg\text{İnd} + H_2Y \rightarrow MgY + H_2\text{İnd}$

## göy

Ən çox tətbiq edilən indikator pH-ın 8,0-10,0 qiymətində (ammonium bufer qarışığının iştirakında) erioxrom qara T-dir (xromogen qara E1-00 da adlandırılır). pH-ın bu intervalda indikatorun öz rəngi göy yaşılçalandır, bir çox metallarla (Mg, Ca, Zn, Pb və s.) tünd-qırmızı rəngli komplekslər əmələ gətirir. Bu indikatorun çatışmayan cəhəti onun davamsız olmasıdır. Məhlul on sutkadan artıq qaldıqdan sonra yararlığını itirir. Bu indikatorla titrləmə apararkən titrləmə nöqtəsində rəng göy-yaşılımtıla keçir. Geniş tətbiq edilən indikatorlardan biri də tünd-göy – xromogendir. Bu indikator pH-ın 8,0-10,0 qiymətlər intervalında göy rəngdə, bəzi metalların ionları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərində isə çəhrayı rəngdə olur.

**Fərdi maddələrin təyini.** Kationların təyini (birvalentlilər istisna olmaqla, onlar bilavasitə təyin olunmur) düzünə və əksinə titrləmə ilə yerinə yetirilir.

**Düzünə titrləmə** - kifayət qədər sürətlə metal kompleksinatın əmələgəlməsi ilə, əlavə reaksiyalar getmədən, indikatorun kəskin keçidi ilə aparılır. Düzünə titrləmədə təyin olunan kationlar birbaşa trilon-B ilə uyğun indikatorla titrlənir.  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  və s. ionları pH 8,0-10,0 intervalında erioxrom qara T və ya tünd-göy xromogen indikatoru ilə təyin olunur.

**Əksinə titrləmə** - düzünə titrləməni yerinə yetirmək üçün şərtlərdən birinə əməl etmək mümkün olmadıqda aparılır. Əks titrləmədə təyin olunan məhlula trilon B-nin artıq miqdarı əlavə edilir və trilon B-nin artıq miqdarı başqa titri məlum olan metalın məhlulu ilə titrlənir.

**Anionların təyini.** Anionları təyin etmək üçün dolayı titrləmədən istifadə olunur. Kompleksonat əmələ gətirə bilən metal ionları ilə reaksiyaya daxil olan anionları bu üsulla təyin edilə bilər. Məsələn,  $PO_4^{3-}$  ionunu çətin həll olan  $MgNH_4PO_4$  şəklində çökdürülür, xlorid turşusunda həll edilir, trilon B-nin artıq miqdarı əlavə edilir, pH 8,0-10,0 intervalında  $MgSO_4$  məhlulu ilə titrlənir.  $PO_4^{3-}$  ionunu ona birləşən  $Mg^{2+}$ -nin miqdarına görə təyin edirlər.  $SO_4^{2-}$  ionunu da bu yolla təyin etmək olar. Bu ionu  $BaCl_2$ -in artıq miqdarını əlavə etməklə çökdürülür,  $SO_4^{2-}$  ionu ilə birləşməmiş  $Ba^{2+}$  ionlarını isə trilon-B ilə titrlənir.

**Maddələr qarışığının təyini** iki üsulla mümkündür.

1. *Analiz olunan məhlulun pH-nın tənzimlənməsi.* Bəzi kationları (məsələn,  $Al^{3+}$ ) pH-ın geniş diapazonunda, digər kationları (məsələn,  $Mg^{2+}$ ) dar diapazonda təyin olunmasına əsaslanan metoddur.

2. *Təyin olunan kationlardan biri ilə kompleksin III-dən davamlı pərdələyici kompleks maddələrin tətbiqi.* Kationları pərdələmək üçün kalsium-sianid, trietanolamin, natrium-dietilditiokarbonat və s. istifadə olunur.

Trilon-B vasitəsilə suyun ümumi codluğu (suda  $Ca^{2+}$  və  $Mg^{2+}$  miqdarı) təyin olunur.

**Kompleksonometrik metodla təyin.** Ammonium bufer qarışığının hazırlanması – 100 ml 20%  $NH_4Cl$  100 ml 20%  $NH_4OH$  məhlullarını qarışdırıb 1 litr həcmə qədər distillə edilmiş su ilə durulaşdırılır.

İndikatorların hazırlanması a) 0,5 q qara erioxrom T 10 ml ammonium bufer qarışığında həll edilir və etil spirti ilə 100 ml həcmə qədər durulaşdırılır. Məhlul 10 sutka yararlıdır.

b) 0,5 q tünd-göy xromogen 10 ml bufer qarışıqda həll edilir, 100 ml-ə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Məhlulun saxlanma müddəti 30-40 sutkadır

**0,05 N komplekson III (trilon B) məhlulunun hazırlanması.** Trilon B ilkin standart maddələrə qoyulan tələblərə cavab verir və ona görə də dəqiq nümunə çəkisinə görə onun məhlulunu hazırlamaq olar.

Trilon B-nin ekvivalent kütləsi  $372,24: 2=186,12$  q –dır.

burada N – məhlulun normal qatılığı,  $V_k$  – ölçü kolbasının həcmi, E isə trilon-B-nin ekvivalent kütləsidir. Trilon B məhlulu digər dəqiq qatılıqlı məhlullar kimi hazırlanır. Əgər məhlul təqribi qatılıqlı hazırlanırsa, onun titri titrimetrik yolla təyin edilir. İlkin maddə olaraq  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  tətbiq edilə bilər. Pipet vasitəsilə hazırlanmış məhluldan 15 ml götürülür, su ilə durulaşdırılır, 15 ml ammoniyak məhlulu, bir az quru indikator əlavə edilir və trilon B məhlulu ilə qırmızı rəng göy rəngə keçənə qədər titrlənir. Trilon B məhlulunun normal qatılığı ekvivalentlər qanununa əsasən hesablanır:

$$N_{trB} \cdot V_{trB} = N_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}$$

**Kalsiumun təyini.** 500 mq  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  tərəzidə çəkilir, 100 ml-lik ölçü kolbasına keçirilir, distillə suyunda həll edilərək ölçü xəttinə qədər durulaşdırılır. Alınan məhluldan pipet vasitəsilə 10 ml götürərək konusvari kolbaya tökülür, 70-80 ml-ə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır, 5 ml ammoniyak bufer qarışığı və 5 damcı indikator əlavə olunur. Alınan məhlulu, indikator kimi erixrom qara istifadə olunarsa, qırmızı-çaxırı rəngdən göy rəngə keçənə qədər trilon B ilə titrlənir.

**Misin məhlulda təyini.** 100 ml-lik ölçü kolbasında analiz olunan misin məhlulu distillə suyu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır, qarışdırılaraq pipet vasitəsilə 15 ml məhlul titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə quru mureksid indikatoru əlavə edərək qırmızı rəng alınana qədər trilon B məhlulu ilə titrlənir. Sonra məhlul sarı, yaxud yaşılalanan sarı rəngə boyanana qədər üzərinə damcı-damcı 2 N ammoniyak məhlulu əlavə edilir. Titrləmə parlaq bənövşəyi rəng alınana qədər yenidən davam etdirilir. Mis məhlulunun normallığı və misin qramlarla miqdarı titrləmənin nəticələrinə əsasən hesablanır.

## Mühazirə-5

### Oksidləşmə-reduksiya metodları (oksidimetriya) Permanınometriya və yodometriya.

**Oksidimetriya oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır.** Oksidləşdiricilərin titrli məhlulları vasitəsilə reduksiyaediciyə miqdarı, titrli reduksiyaedici məhlullar vasitəsilə oksidləşdiricilərin miqdarı müəyyən olunur. Oksidimetriya bir neçə metodlara ayırılmalıdır: permanganometriya, yodometriya, xromometriya, bromometriya və s.

İon-mübadilə reaksiyalarından fərqli olaraq oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının gedişi daha mürəkkəbdir. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının əsas xüsusiyyətləri aşağıdakılardır:

Bir çox reaksiyalarda oksidləşdirici və reduksiyaedicinin qarşılıqlı təsirindən əlavə digər maddələr də reaksiyaya daxil olur (məsələn, turşular və qələvilər)

Reaksiyalar bir neçə mərhələdə baş verir və mərhələlərin getmə sürəti müxtəlifdir.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürəti ion-mübadilə reaksiyalarının sürətindən azdır, ion-mübadilə reaksiyaları bir anda baş verdiyi halda, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları müəyyən vaxt və reaksiyanın sona qədər getməsi üçün müəyyən şərait tələb edir.

Eyni ilkin maddələr götürüldükdə belə, reaksiya müxtəlif istiqamətlərdə gedə bilər.

Bundan əlavə, reaksiya prosesində əmələ gələn maddələr reaksiyanın gedişinə təsir göstərir.

Titrləmədə istifadə olunan reaksiyalara qoyulan tələbat oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında da ödənilməlidir. Bir çox oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları kifayət qədər sürətlə getmir. Ona görə də onu çox vaxt tezləşdirirlər. Bu məqsədlə reaksiyaya girən maddələrin qatılığını, temperaturunu artırır, məhlulun pH-nı dəyişir və katalizator tətbiq edilir. Maddənin təbiətini nəzərə alaraq hər bir təyinat üçün kifayət edən sürəti əldə etmək üçün şərait yaradılır Oksidimetriya metodlarında tətbiq edilən indikatorlar müxtəlifdir. Əksər hallarda bu özləri oksidləşdirici və ya reduksiyaedici olan üzvi maddələrdir. *Redoks-indikator* adlanan bu indikatorlar oksidləşdirici formadan reduksiyaedici formaya asanlıqla keçir və bu formalar müxtəlif rəngə malikdir.

**Permanqanatometriya.** İşçi məhlul kimi  $\text{KMnO}_4$  məhlulu tətbiq edilən titrimetrik metod permanqanatometriya adlanır.  $\text{KMnO}_4$  güclü oksidləşdiricidir.

Mühitdən asılı olaraq  $\text{KMnO}_4$ -in reduksiyası zamanı müxtəlif məhsullar alınır. Turş mühitdə  $\text{MnO}_4^-$  ionları rəngsiz  $\text{Mn}^{2+}$  ionlarına qədər reduksiya olunur:



Zəif turş, neytral mühitlərdə  $\text{MnO}_4^-$  ionları manqanın tünd bənövşəyi rəngli manqan dioksid şəklində reduksiya olunaraq çökür:  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$

Tünd çöküntünün əmələ gəlməsi reaksiyanın sonunu müəyyən etməyi çətinləşdirir, ona görə də turşunun artığını əlavə etməklə titrləməni turş mühitdə aparırlar. Digər tərəfdən, turş mühitdə  $\text{KMnO}_4$  -in oksidləşdirici fəallığı əsasi və neytral mühitlərdəkindən yüksəkdir. Turşulaşdırmaq üçün yalnız sulfat turşusu tətbiq olunur. Xlorid turşusunu bu məqsədlə istifadə etmək olmaz, çünki o  $\text{KMnO}_4$  ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına daxil olur və ona işçi məhlul sərf olunaraq səhv nəticələr verir. Oksidləşdirici olan nitrat turşusu oksidimetriyada turşulaşdırmaq üçün istifadə olunmur.

$\text{KMnO}_4$  -in titrli məhlulunu dəqiq çəki nümunəsinə görə hazırlamaq mümkün deyil. Bu onunla izah olunur ki,  $\text{KMnO}_4$  -də həmişə qarışıqlar (ən çox  $\text{MnO}_2$ ) olur. Bundan əlavə o suda olan üzvi maddələrin təsiri ilə asanlıqla reduksiya olunur. Nəticədə,  $\text{KMnO}_4$  məhlulunun qatılığı hazırladıqdan bir qədər sonra verilmiş qatılıqdan az olur. Yuxarıdakıları nəzərə alaraq  $\text{KMnO}_4$  -in təxmini qatılıqlı məhlulu hazırlanır və titri müəyyənləşdirilir.

$\text{KMnO}_4$ -in titrinin müəyyənləşdirilməsi üçün ilkin maddə olaraq oksalat turşusu ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) götürülür. Titrlemə zamanı aşağıdakı reaksiya gedir:



### Permanqanometrik təyinat

**$\text{KMnO}_4$  işçi məhlulunun hazırlanması.** Turş mühitdə

oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları üçün ekvivalent kütlə  $E_{\text{KMnO}_4} = 158,03:5 = 31,61$  q/mol olur. Qeyd edildiy kimi,  $\text{KMnO}_4$  ilkin standart nümunəyə verilən tələbləri ödəmədiyindən təxmini qatılıqlı məhlul hazırlanır. Texniki tərəzidə 3,16 q maddə çəkərək 1 litr olana qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Hazırlanmış təxmini 0,1N məhlul tünd şüşəli qaba yerləşdirilərək qaranlıq yerdə 7 gün saxlanılır. Sonra məhlul ehtiyatla başqa tünd rəngli qaba keçirilərək titri müəyyənləşdirilir. Əgər 7-10 gün əvvəl titr müəyyənləşməyibsə, bu müddətdən sonra onu tez-tez yoxlamağa ehtiyac yoxdur.

**$\text{KMnO}_4$  məhlulunun titrinin təyini.** 10 ml hazırlanmış oksalat turşusu məhlulu 250 ml həcmli konusvari kolbaya tökülür, üzərinə 50 ml su və 15 ml durulaşdırılmış (1:8)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tökülür. Alınan məhlul 80-90°C-yə qədər qızdırılır (oksalat turşusu parçalandığından qaynatmaq olmaz). Büret "O" bölgüsünə qədər  $\text{KMnO}_4$  ilə doldurulur. Meniskin aşağı sərhəd xətti pis göründüyündən, bütün hesablamalar yuxarı xətlə aparılır.  $\text{KMnO}_4$  məhlulu ilə işçi məhlulun titrlənməsi itməyən açıq çəhrayı rəngin əmələ gəlməsi ilə başa çatır. Titrlemə boyu məhlulu fasiləsiz qarışdırmaq tələb olunur. Titrlemənin sonuna yaxın məhlulun temperaturu 60°C-dən aşağı olmamalıdır. Titrleməni 3 dəfə təkrar edərək nəticəyə əsasən  $\text{KMnO}_4$  -in titrini hesablayırlar. Titrlemə üçün quru oksalat duzu götürülərsə, hesablamada onun titrinin həcminə hasili nümunə çəkisi (m) ilə əvəz edilir.

Hesablama zamanı alınmış qiymətlər bir-birindən 0,0005-dən çox fərqlənməməlidir.  $\text{KMnO}_4$ -in titrini bilməklə onun normallığını hesablamaq olar.

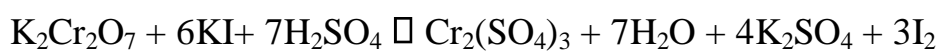
## Yodometriya

$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ ,  $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$  reaksiyaları əsasında olan titrimetrik analiz metodu *yodometriya* adlanır.

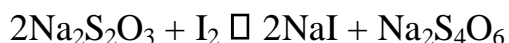
Yodometriya ilə həm oksidləşdiriciləri (onlar  $\text{I}^-$ -ni  $\text{I}_2$ -ə qədər oksidləşdirir), həm də reduksiyaediciləri ( $\text{I}_2$ -u  $\text{I}^-$ -ə qədər reduksiya edir) təyin etmək olar.

1. **Oksidləşdiricilərin təyini.** Yodometriya metodu ilə  $\text{I}^-$  ionunu sərbəst yoda qədər oksidləşdirən oksidləşdiricilər təyin olunur. Daha çox permanqanatlar, dixromatlar, ikivalentli mis duzları, üçvalentli dəmir duzları, sərbəst halogenlər və s. bu yolla müəyyən olunur. Oksidləşdirici turş mühitdə  $\text{KI}$ -in artıq miqdarı ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu halda oksidləşdiricinin miqdarına ekvivalent miqdarda yod ayrılır. Ayrılan yod dəqiq qatılığı məlum olan natrium-tiosulfat məhlulu (işçi məhlul) ilə titrlənir. Bu yolla yodun titrlənməsinə sərf olunan natriumtiosulfatın miqdarına ekvivalent oksidləşdiricinin miqdarı müəyyən olunur.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titrini təyin etmək üçün ilkin standart maddə olaraq kalium-dixromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  götürülür.

Bir çox oksidləşdiriciləri natrium-tiosulfatla birbaşa titrləmək olmaz, beləki ekvivalent nöqtəni qeyd etmək mümkün olmur. Ona görə də yodometriya ilə dolaylı titrləmədə - əvəzedicinin titrlənməsində tətbiq edilir. Əvvəlcə oksidləşdirici ilə kalium-yodid arasında turş mühitdə reaksiya aparılır. Turşulaşdırmaq üçün sulfat turşusundan istifadə olunur.



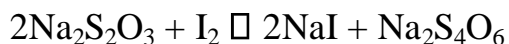
Ayrılan sərbəst yodu natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrləyirlər:



Yodometriya metodunda indikator olaraq nişasta məhlulundan istifadə olunur. Nişasta yodla göy rəngli adsorbsion birləşmə əmələ gətirən həssas və spesifik indikatordur. Lakin bu indikatorun bəzi xüsusiyyətləri var. Birincisi, nişasta məhlulunu yodun miqdarının az qaldığı zaman və titrlənən məhlul açıq sarı rəngdə olduqda titrləmənin sonunda əlavə etmək lazımdır. İkinci xüsusiyyət odur ki, bu titrləmə rəngin əmələ gəlməsi ilə deyil (adətən belə olur), rəngin itməsi ilə bitir. Ona görə də titrləmənin qurtarma nöqtəsinə yaxın məhlul damcılarla tökülür, hər damcıdan sonra qarışdırılır və 3-5 saniyə gözlənilir. Əgər bu şərtlərə əməl olunmazsa, məhlul asanlıqla artıq titrlənə bilər.

2. **Reduksiyaedicilərin təyini.** Reduksiyaedicilərdən yodometriya ilə, adətən, sulfidləri, sulfidləri, qalay 2-xloridi və s. təyin edirlər. İşçi məhlul olaraq  $\text{I}_2$  məhlulu götürülür.

**Yodun işçi məhlulunun normallığının təyini.** Təyinat titri məlum natrium-tiosulfat məhlulu ilə aparılır:



Titrləmə kolbasına 15-20 ml yod məhlulu tökülür və ilkin halda indikator əlavə etmədən natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlul açıq sarı rəngə çevrildikdə 2-3 ml nişasta məhlulu əlavə edilir və titrləmə məhlul solğunlaşana qədər davam etdirilir. Yod

məhlulunun qatılığını hesablamak üçün ən azı üç dəfə titrləmə təkrar edilir. Yodun işçi məhlulunun normallığı ekvivalentlər qanununa əsasən hesablanır.

**Sulfitlərin təyini.** Yodometrik metodla reduksiyaediciləri təyin etmək üçün əks titrləmə metodundan istifadə edilir. Sulfitlərin oksidləşməsi aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaI}$  **İşin gedişi:** Büret natrium-tiosulfat məhlulu ilə doldurulur. Sulfat duzu məhlulundan pipet vasitəsilə 15 və ya 20 ml titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə pipet vasitəsilə təxminən 30-40 ml yod məhlulu əlavə olunur. Kolbanın ağzı “saat şüşəsi” ilə bağlanır və qaranlıq yerdə saxlanılır. Bir neçə dəqiqədən sonra yodun artığı natrium-tiosulfatla titrlənir. Titrləmə 2-3 dəfə təkrar edilir. Alınmış nəticələrə əsasən aşağıdakılar hesablanır.

**$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  məhlulunun hazırlanması.** Nümunə çəkisinə görə  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ün titrli məhlulunu standart maddələrə verilən tələbləri ödəmədiyinə görə hazırlamaq olmur. Bundan əlavə yeni hazırlanmış məhlul titrini dəyişə bilər. Titrin dəyişməsinə səbəb natrium-tiosulfatın mikroorqanizmlərin təsiri ilə parçalanmasıdır. Natrium-tiosulfat suda olan karbon-dioksiddə də reaksiyaya girir. Ona görə də natrium-tiosulfat məhlulunu hazırlayarkən distillə suyu götürülür. 0,1 N məhlulu təqribi hazırlamaq üçün texniki tərəzidə lazım olan miqdarda (1 litr məhlul üçün 24,8 q)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  çəkilir və uyğun gələn miqdarda suda həll edilir. Hər litrinə 0,2 q olmaqla məhlula  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  əlavə edilir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  iştirakında məhlulun titri dəyişməz olur. Məhlul qaranlıq yerdə kip bağlanmış qabda 5-6 gün saxlanılır. Bundan sonra məhlulun titri müəyyən olunur. Qeyd etmək lazımdır ki,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -in titri yavaş-yavaş azalır və müəyyən vaxtdan sonra yoxlanılır.

**$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  məhlulunun hazırlanması.** Məhlulu hazırlamaq üçün  $150^\circ\text{C}$ -də təkrar kristallaşdırılmış və qurudulmuş maddə götürülür. 0,4904q nümunə çəkisi tərəzidə çəkilərək 100 ml-lik kolbaya keçirilir və az miqdarda suda həll edərək distillə suyu ilə ölçü xəttinə qədər durulaşdırılır, ağzı tıxacla bağlanır, 12-15 dəfə çevirərək qarışdırılır. Alınan məhlul dəqiq 0,1 N-dir.

**İndikatorun hazırlanması.** Dəqiq təyinatın əsas şərtlərindən biri də nişasta məhlulunun düzgün hazırlanmasıdır. 0,5 q nişasta götürülür, az miqdarda su ilə qarışdırılır. Alınan qarışıq 100 ml qaynayan suya tökülür və 2-3 dəqiqə qaynadılır. Soyuduqdan sonra məhlulu başqa qaba tökürlər. Nişasta məhlulu tez xarab olur. Əgər nişasta yodla göy rəng deyil, bənövşəyi və ya qonur rəng verərsə, deməli korlanıb və indikator kimi yararlı deyil.

**$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  məhlulunun kalium dixromata görə qatılığının təyini.** 250 ml-lik konusvari kolbada 1q tərəzidə çəkilmiş quru KI 20 ml distillə suyunda həll edilir. 20 ml 5% məhlul da götürmək olar, bir şərtlə ki, məhlul təzə hazırlanmış və rəngsiz olsun. Oraya 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:8) və ya 20 ml HCl (1:3) əlavə edilir. Turşu əlavə edildikdən sonra məhlul rəngsiz qalmalıdır. Kalium-yodid və turşu qarışığına ölçü kolbasında hazırlanmış  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  məhlulundan 10 ml pipet ilə əlavə edilir. Kolbanın divarları su ilə yuyulur, məhlul qarışdırılır, kolbanın ağzı “saat şüşəsi” ilə örtülür. 5 dəqiqə reaksiyanın tam getməsi üçün gözlənilir. Reaksiya qarışığı olan kolba qaranlıq yerdə saxlanılır. Sonra saat şüşəsi götürülür, kolba üzərində su ilə yaxalanır, 80-90 ml həcmə qədər su ilə durulaşdırılır və ayrılan yod tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlulun rəngi yaşılaxalan açıq sarı olduqda 2 ml nişasta məhlulu əlavə edilir və titrləmə yavaş-yavaş aparılaraq göy rəngin açıq yaşıla ( $\text{Cr}^{3+}$  ionlarının



rəngi ) keçməsinə qədər davam etdirilir. Titrlemə 3 dəfə təkrar edilir, nəticələr yazılır və natrium-tiosulfatın dəqiq normallığı, yoda görə titri  $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$  , misə görə titri  $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}}$  hesablanır.