

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

«Analitik kimya-2»

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

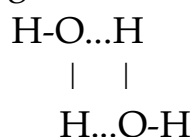
Tərtib edən: Məmmədova Arzu Səttar qızı

SUMQAYIT-2020

Sıra sayı	Bölmə. Dərsin mövzusu
1.	Miqdari analizin məqsədi və prinsipləri, təsnifatı, tətbiq sahələri
2.	Miqdari analizin metodları
3.	Miqdari analizdə səhvlərin təsnifatı
4.	Qravimetrik (çəki) analizi. Qravimetrik analizin ümumi müddəaları
5.	Çəki formasına verilən tələblər
6.	Çöküntünün əmələ gəlməsi. Çökməyə çöküntünün miqdarının, temperaturun və çöküntünün təmizliyinin təsiri.
7.	Qravimetrik analizin mühüm əməliyyatları
8.	Titrimetrik analiz. Analizin metodları, titrləmənin üsulları. Həcmə ölçülməsi
9.	İşçi məhlullar. İşçi məhlullar hazırlamaq üçün qoyulan tələblər
10.	Ekvivalent nöqtəsinin təyini. Titrimetrik təyinatda ümumi göstərişlər
11.	Turşu-əsas metodu. Turşu-əsas indikatorları və onlara dair nəzəriyyələr
12.	Kompleksonometrik metod. Kompleksonometrik titrləmənin şərtləri
13.	Kompleksonometrik indikatorlar. Kompleksonometrik metodla fərdi maddələr-duzlar (kation və anionlar), eləcə də duzların qarışığının təyini
14.	Oksidləşmə-reduksiya metodları (oksidimetriya)
15.	Permanqanometriya və yodometriya

Miqdari analizin məqsədi və prinsipləri, təsnifatı və tətbiq sahələri.

Miqdari tərkib isə tədqiq olunan maddənin və ya qarışığın tərkibində olan ayrı-ayrı komponentlərin miqdarını göstərir. Deyilənləri H₂O misalında göstərək. H₂O H və O elementlərindən ibarətdir. Suyun tərkibində 11,2% H₂, 88,89% O₂ var. Bu miqdari tərkibdir. Maddənin tərkibində olan atomlar və onların arasındakı kimyəvi rabitələrin göstərən amil hesab yerləşmə qaydası onun quruluşu adlanır. Məs.. Suyun quruluşu $\overset{H}{\underset{H}{>}}O$ kimidir. Kimyəvi sistem dedikdə maddə molekulları və ionları arasındakı rabitənin olması başa düşülür. Məsələn, su molekulları öz aralarında hidrogen rabitəsi ilə birləşmiş olur.



Miqdari analiz- analiz olunan maddələrin tərkibində olan ayrı –ayrı maddələrin miqdarını müəyyən etmək üçün müəyyən olunur. Eyni zamanda əsas maddənin tərkibində olan əlavə qarışıqları təyin edir, texnoloji prosesin gedişini müəyyən edir, maddələrin keyfiyyətini miqdari cəhətdən qiymətləndirir. Çünki, maddənin keyfiyyəti onun tərkibində asılıdır. Məs: dərman preparatı kimi istifadə olunan amidopirinin tərkibində 99,5%-dən az olmayaraq əsas maddə, yəni amidopirin olmalıdır. Əks halda bu preparat qəbul üçün yararlı deyil.

Miqdari analiz bölməsi mürəkkəb və qarışıq maddələrin tərkibində olan element və ya ion, ion qruplarının çəki nisbətərini öyrənir.

Miqdari analizin vəzifəsi – tədqiq olunan maddənin tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı komponentlərin miqdarını təyin etməkdən ibarətdir. Miqdari analizin məqsədi analiz olunan maddənin tərkibinə daxil olan kimyəvi elementlərin miqdarca nisbətini müəyyən etməkdir. Eləcə də analiz olunan nümunənin vahid həcminə və ya kütləsinə daxil olan elementin və ya digər tərkib hissəsinin kütləsini və ya qatılığını bilmək çox vacibdir.

Miqdari analiz bir çox sahələrə, o cümlədən, metallurgiya, inşaat materialları, tibb, biokimya, yeyinti məhsullarının kimyası, farmakologiya və s. tətbiq edilir.

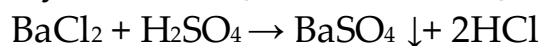
Miqdari analizin metodları.

Miqdari analiz – təyin ediləcək mürəkkəb maddənin tərkibindəki elementlərin, ionların və ion qruplarının nisbi miqdarını öyrənir. Vəsfə analiz metodlarında tətbiq olunan ion reaksiyaları miqdarı analiz metodunda da tətbiq olunur. Miqdarı analiz metodları kimyəvi, fiziki və fiziki-kimyəvi üsullara ayrılır. Kimyəvi metoda qravimetrik, titrimetrik və qaz analizi, fiziki-kimyəvi metoda fotometrik, elektrokimyəvi və xromatoqrafik analiz, fiziki metoda spektral, lyuminisens analiz və s. daxildir. Miqdarı 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 gəldiyi hallarda dəqiq cihazlar və daha həssas tərəzi – mikrotərəzilərdən istifadə olunur.

Miqdari analizin metodları:

1. **Qravimetrik (çəki) analiz.** Kimyəvi üsulda analiz ediləcək maddənin tərkibində olan istənilən ionun miqdarını təyin etmək üçün həmin ionu elə bir münasib reaktivlə çökdürürlər ki, çöküntü alınsın. Bu çöküntünü süzüb, yuyur, qurudur, yandırır və közərdərək soyudub çəkirlər. Közərmiş çöküntünün tərəzidə alınan çəkisinə görə analiz nəticəsini hesablayırlar. Hesablamalar işin sonunda alınan maddənin tərəzidə alınan çəkisinə görə aparıldığından analiz bu üsuluna qravimetrik üsul (çəki analizi) deyilir.

Qravimetrik analiz təmiz halda və ya tərkibi məlum birləşmə şəklində ayrılan maddə kütləsinin təyin edilməsinə əsaslanır. Məsələn., Ba²⁺ ionunu təyin etmək üçün onu durulaşdırılmış H₂SO₄ ilə çökdürürlər:

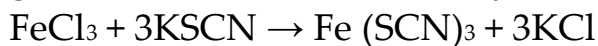


Alınmış BaSO₄ filtrlənir, yuyulur, közərdilir və dəqiq çəkilir. BaSO₄ çöküntüsünün kütləsi və formuluna əsasən nümunədə bariumun miqdarını təyin edirlər. Qravimetrik analiz çox əməliyyatlı və çətin olmasına baxmayaraq dəqiq nəticə verir.

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 elektrikkeçirmə 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. Bu metod xüsusilə müxtəlif maddə və ionları ayırmaq üçün geniş tətbiq edilir. Xromatoqrafiya komponentlərin iki faza- *hərəkətsiz* və *hərəkətli* – arasında paylanmasına əsaslanan maddələrin ayrılmasının fiziki-kimyəvi metodudur.

Xromatoqrafik metod vəsfi və miqdarı analizlərdə tətbiq olunur. Xromatoqrafiyanın köməyi ilə üzvi birləşmələrin çoxlu siniflərinin quruluş və xassələri haqqında geniş məlumat əldə edilmişdir. Xromatoqrafiya biologiyanın və tibbin ən müxtəlif sahələrində, əczaçılıqda və kriminalistikada tədqiqat və kliniki məqsədlər üçün uğurla tətbiq olunur: narkotik maddələrin gizli istifadəsinin artması ilə əlaqədar terapevtik monitorinq üçün, antibiotiklərin identifikasiyası və onların bu və ya digər antibakterial preparatlar qrupuna aid edilməsi, pestisidlər daha vacib siniflərinin təyini və ətraf mühitin monitorinqi üçün. Universalıq, ekspressivlik və həssaslıq kimi üstün cəhətlər xromatoqrafiyanın vacib analitik metod olmasına səbəb olur.

Miqdari analizdə 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. Səhvlərin təsnifatında hesablama üsuluna görə səhvləri mütləq və nisbi səhvlərə ayırmaq olar. *Mütləq xəta* ölçmənin orta qiyməti \bar{x} ilə həqiqi qiymət arasındakı fərqə bərabərdir:

$$D = \bar{x} - x_{\text{həq}}$$

Nisbi xəta hissələrlə və ya faizlə ifadə oluna bilər və adətən işarəyə malik olmur:

$$D, \% = |D|/\mu * 100 \quad D = |D|/\mu$$

Öz xarakterinə görə bu səhvlər sistematik, təsadüfi və kobud səhvlərə bölünür.

Sistematik səhvlər səbəbi məlum olan səhvlərdir. Belə səhvlər müəyyən səbəblər üzündən yaranaraq artma və ya azalma istiqamətində analizin nəticəsinə təsir göstərir. Bütün ölçmələrdə sabit qalan və ya konkret qanunun təsiri altında dəyişən, həmişə təsir göstərən səbəblərlə əlaqədar olan səhvlər sistematik səhvlərdir. Sistematik səhvləri aşkar etmək və kənarlaşdırmaq olur. Sistematik səhvlərin aşağıdakı növləri var: metodik səhvlər, cihazların və reaktivlərin tətbiqindən asılı olan səhvlər, əməliyyat səhvləri və fərdi səhvlər.

Metodiki səhvlər istifadə olunan analiz metodlarının xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bu növ səhvlər miqdari analizin nəticələrinə ciddi təsir göstərir ki, onları da aradan qaldırmaq çətinlik törədir. Metodiki səhvlərə daxildir: nümunə götürmənin səhvləri, nümunənin analiz üçün yararlı hala(həll etmə, əritmə, əridib yapışdırma, piroliz) salınması, komponentlərin qatılaşdırılması və ayrılması əməliyyatlarının səhvi. İkinci qrup sistematik 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 sistematik xəta törədir.

Komponentin müəyyən edilməsi və ya təyini metodikalarının əsasını təşkil edən kimyəvi reaksiyaların təbiəti ilə əlaqədar olan səhvləri xüsusilə ayırmaq olar.

Belə ki, qravimetriyada belə səhvlər az da olsa var. Bu səhvlər çökmə formasının əhəmiyyətli dərəcədə həll olması, qoşaçökmə prosesi, qravimetrik formaların ciddi stexiometrik tərkibdən kənara çıxması və s. ilə əlaqədardır. Titrimetriyada tipik metodiki səhv indikator səhvidir. Bu

səhv indikator səhvidir. Bu səhv titrləmə üçün seçilmiş indikatorun ekvivalent nöqtəsindən əvvəl və ya sonra titrantla qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil olması ilə əlaqədardır.

Bütün tətbiq olunan reaktivlər, o cümlədən su və digər həlledicilər mütləq təmiz ola bilməz. Onlar tərkibində müəyyən miqdar təyinatə mane olan qarışıqlar saxlayır. Həmçinin təyin olunan komponentlərin qarışıqlarının olması da müstəsna deyil. Bu səhv *reaktiv səhv* adlandırılır. Bu tip səhvlərə xarici təsirlər, həmçinin atmosferin çirklənməsi, iş otağının havası və s. ilə əlaqədar olan səhvlər də daxildir.

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, sisteməlik səhvə yol verilmiş olur.

Təsadüfi səhvlər. Əmələ gəlmə səbəbləri məlum olmayan səhvlər təsadüfi səhvlərdir. Bu halda analizin nəticələri müəyyən paylanma ehtimalına malik təsadüfi kəmiyyətlərdir. Bu səhvləri riyazi statistik metodlarla qiymətləndirmək olar. 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. Kobud səhvlər analitikin laqeydliyi və ya səriştəsizliyi ilə əlaqədar olaraq yaranır, analiz nəticələrini təhrif edir və asanlıqla aşkar olunur.

Standart nümunələrin analizi. Metodun sisteməlik səhvlərini müəyyən-ləşdirmək 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.

Qravimetrik (çəki) analiz. Qravimetrik analizin ümumi müddələri

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

Qravimetrik analiz (çəki analizi) – analitik kimyada müəyyən tərkibli təyin olunan komponentin kütləsinin dəyişməsinə əsaslanan miqdarı analiz metodudur. Qravimetrik analizdə alınmış $XaRb$ çöküntüsü üçün $aX+bR=XaRb$ tipli reaksiya istifadə olunur. Çəki analizinin aparılması zamanı təyin olunan komponent və ya maddənin tərkib hissəsi (element, ion) göstərilən reaksiya üzrə reaksiyaya daxil olur və ayrılaraq çəkilir. Reaksiya üzrə alınmış forma qravimetrik forma adlanır (əvvəllər çəki forması adlanırdı). Alınan maddənin tərkibi dəqiq məlum olmalıdır. Yəni tərkib hər hansı bir kimyəvi formula tabe olmalıdır və tərkibində kənar qarışıqlar olmamalıdır. Qravimetrik analizdə müxtəlif qeyri-üzvi və üzvi kimyəvi birləşmələr istifadə olunur. Belə ki, məsələn, 1,2,3- benzotriazol mis, gümüş, sink və s. metalların qravimetrik təyininə istifadə olunur. Qravimetrik analiz (çəki analizi) öz inkişafının pik nöqtəsinə 1950-ci illərdə çatmışdı. Belə ki, o zamanlar spektral və xromatoqrafik metodlar geniş istifadə olunmurdu. Hal-hazırda qravimetrik analiz digər metodların işlənməsində metodiki baza olaraq etalon hesab olunur. Qravimetrik metod əsasən torpaqda hiqroskopik nəmin, meyvə və tərəvəzlərdə quru maddənin miqdarının, duzlarda kristallaşma suyunun, maddələrdə elementlərin miqdarının təyininə istifadə olunur.

Qravimetrik təyinat bir neçə mərhələdən ibarətdir:

1. Tərkibində təyin edilən maddə olan birləşmənin(bunu çökmə forması adlandırırlar) çökdürülməsi.
2. Çöküntünü çöküntüüstü mayedən ayırmaq üçün alınan qarışıqın filtrlənməsi.
3. Çöküntüüstü mayenin və çöküntünün səthində adsorbsiya olunmuş qarışıqların kənar edilməsi üçün çöküntünün yuyulması.
4. Suyun kənar edilməsi üçün aşağı temperaturda və ya çöküntünün çəkmə üçün daha yararlı formaya(qravimetrik forma) salınması üçün yüksək temperaturda qurudulma.
5. Alınmış çöküntünün çəkilməsi.

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. Metod analiz olunan maddə komponentinin ayrı-ayrılıqda dəqiq çəkilməsinə əsaslanır. Məs., bərk yanacağın tərkibində zolun təyini.

Qovma metodu ilə təyin olunan komponent, qızdırılmaqla və ya reaksiya vasitəsilə qovulur. Maddə miqdarı çəki fərqinə 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. Qovma metodu ilə bəzi maddələrin nəmliyini yoxlayırlar.

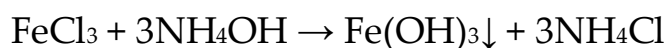
Bu metodda təyin olunan komponent turşu və ya yüksək temperaturun təsiri ilə uçucu birləşmə şəklində ayrılır. Bu metodun müxtəlif formaları var:

- təyin olunan komponent uçucu birləşmə şəklində ayrılır və uducu ilə udulur. Uducunun kütləsinin dəyişməsinə əsasən hesablama aparılır.
- maddə qovulduqdan sonra qovulmuş maddə (distillat) çəkilir.
- Maddə çəkilir, qovulur və yenidən çəkilir. Nümunə çəkisinin kütləsinin azalmasına əsasən hesablama aparılır.

Qravimetriyada bu iki metod yalnız müəyyən və spesifik xassəyə malik maddələrin miqdarı təyin olunarkən istifadə edilə bilər.

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

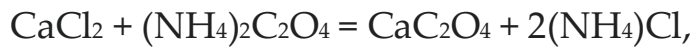
Bu üsulda təyin olunacaq komponent hər hansı bir çökdürücü reaktivlə çökdürülür və alınan çöküntünün kütləsinə əsasən onun miqdarı hesablanır. Kütləsi təyin edilməmişdən əvvəl o qurudulur və ya közərdilir. Bu zaman çökdürülmüş birləşmə bəzən digər tərkibli birləşməyə çevrilə bilər. Çökmə metodunda mübadilə, kompleksmələgəlmə və parçalanma reaksiyalardan istifadə olunur: Məhlulə reaktiv əlavə etdikdə, təyin olunan komponent çökür. Məsələn,



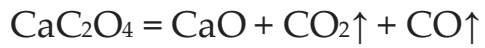
Təyin olunan komponent daxil olan çöküntü formasına maddənin *çökmə forması* deyilir.

Analiz olunan maddənin nümunə çəkisi suda və ya hər hansı həlledicidə həll edilir, təyin edilən element reaktivlə az həll olan maddə şəklində çökdürülür. Alınan çöküntü süzülür, yuyulur, qurudulur, közərdilir və çəkilir. Çöküntünün kütləsinə bilərək təyin olunan elementin miqdarı götürülən nümunə çəkisində faizlə və ya kütlə payı ilə hesablanır.

Bəzən çökən maddə közərdildikdən sonra tərkibi dəyişir. Buna görə də çöküntünün çökmə və qravimetrik forması fərqləndirilir. Məs.,



burada CaC_2O_4 çökmə forması hesab olunur, belə ki, közərdilmə zamanı tərkibini dəyişir.



Çəki formasına verilən tələblər.

1. 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. Çöküntü praktiki olaraq həll olmamalıdır. Təyin olunan komponent miqdarı olaraq çökməlidir. Bu zaman çökmədən sonra onun məhlulda qalan miqdarı 10^{-6} M –dan çox olmamalıdır. Çökmə o zaman miqdarı hesab olunur ki, çökdürülən maddənin qalıq miqdarı analitik tərəzidə çəkmənin dəqiqliyi hüdudunda olsun (0,0002q).

2. Çəki formasına verilən ikinci tələb çöküntülərin kimyəvi cəhətdən kifayət qədər davamlı olmasıdır, yəni parçalanmamalı, nisbətən yüksək temperaturalarda uçucu olmamalıdır. Közərdilmiş çöküntü nəzərə cərpacaq 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.

Çöküntü elə formada olmalıdır ki, onu məhluldan ayırmaq və yumaq asan olsun. Bundan başqa əgər çöküntü kristallıkdırsa, mümkün qədər iri kristallara malik olmalı, amorfdirsə, yaxşı koagulyasiya etmiş olmalıdır. Həmçinin çöküntünün dispersliyinə görə bircins olması vacibdir.

3. Çəki formasına verilən üçüncü tələb təyin edilən element və ya birləşmənin çəki formasının tərkibində miqdarının mümkün qədər az olmasıdır. Çöküntü təmiz olmalı, yəni kənar qarışıq saxlamamalıdır. Təyin edilən maddənin miqdarı nə qədər az olarsa, analizin nəticəsinin dəqiqliyi bir o qədər çox olar. Qravimetrik təyinatda istifadə olunan bütün əməliyyatlarda (nümunə çəkisinin götürülməsi, çökmə, süzmə və s.) buraxılan səhvlər təyinatın dəqiqliyinə o vaxt az təsir göstərir ki, təyin edilən maddənin miqdarı çəki formasında mümkün qədər az olsun. Məsələn, xromu $BaCrO_4$ və Cr_2O_3 formalarında təyin etdikdə çökmə zamanı buraxılan eyni miqdar xəta xromu $BaCrO_4$ şəklində təyin edən zaman onu Cr_2O_3 şəklində təyininə nisbətən 3,5 dəfə azdır. Çökmə prosesində 1mq səhvə yol verilmişsə, onda bu səhv özünü son hesablamada aşağıdakı kimi göstərir:

Çəki forması $BaCrO_4$ olduqda:

253,3 mq $BaCrO_4$ -də _____ 52 mq Cr

1 mq $BaCrO_4$ _____ x mq Cr

$$x = 0,2 \text{ mq Cr}$$

Çəki forması Cr_2O_3 olduqda:

152 mq Cr_2O_3 -də _____ 104 mq Cr

1 mq Cr_2O_3 _____ x mq Cr

$$x = 0,7 \text{ mq}$$

Bütün bu tələblər qravimetrik təyinatlarda istifadə olunan çöküntülərin alınması zamanı çökdürücünün seçilməsi, çökmə prosesinin aparılması, çöküntünün yuyulması və bir çox başqa proseslərlə bağlıdır. Bütün bu hadisələrin mahiyyətini başa düşmək və qravimetrik çöküntünün alınma şəraitini optimallaşdırmaq üçün çöküntünün əmələgəlmə mexanizmini, onun formalarının təmiz halda alınma yollarını və s. ətraflı araşdırmaq lazımdır.

Çöküntünün əmələ gəlməsi

Çöküntünün əmələ gəlməsi həllolma hasilinə əsasən müəyyən olunur, yəni çöküntünün komponentlərinin molyar qatılığı hasilini 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 nisbətə (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.

Çökmə və çəki formalarına verilən tələblərə əsasən çökdürücü seçilir. Çökdürücü birinci növbədə elə seçilir ki, təyin olunan komponentlə lazım olan çökmə forması əmələ gətirən çöküntü versin. Bu zaman çökdürücü aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir.

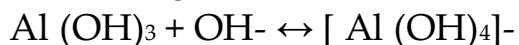
1. Çökdürücü spesifik olmalıdır, yəni verilən ionu çökdürə bilməlidir. Əgər elə çökdürücü tapılmırsa, onda mane olan ionu məhluldan müxtəlif üsulla kənarlaşdırırlar.

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 məqsədə uyğundur.

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⁻ ionunun artığı çöküntünün həll olmasına gətirib çıxarır:



H₂SO₄-ün köməyi ilə qurğuşunu sulfat şəklində çökdürərkən, çökdürücünün artıq miqdarda olması Pb(HSO₄)₂ turş 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 məqsədə uyğundur.

Məhlulu isti-isti filtr kağızından süzmək, daha tez olur. Əgər temperatur artmaqla çöküntünün məhlulda həll olması artırsa, onda məhlulu soyutduqdan sonra filtrdən keçirirlər.

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, bunun səbəbləri araşdırılmalı, çökmə prosesində və ümumiyyətlə qravimetrik təyinat prosesində aradan qaldırılmalıdır.

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 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. Çöküntülərin adsorbsiya nəticəsində çirklənməsinin qarşısını almaq üçün xüsusi yuyucu maddələrdən istifadə edilir.

2. 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.

Çöküntüləri yuduqda kolloid məhlulların əmələ gəlməsi peptizasiya adlanır. Kolloid hissəciklərin bir – biri ilə birləşib iri hissəciklər əmələ gətirməsi koagulyasiya adlanır. Kolloid hissəciklərin nəticəsində çökmə prosesi sedimentasiya adlanır.

Qravimetrik analizin mühüm əməliyyatları

1. *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.

2. *Çökdürmə.* Çəki analizinin 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 damcı-damcı 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.

c) Çökdürmə isti məhlulda aparılmalıdır.

d) 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;

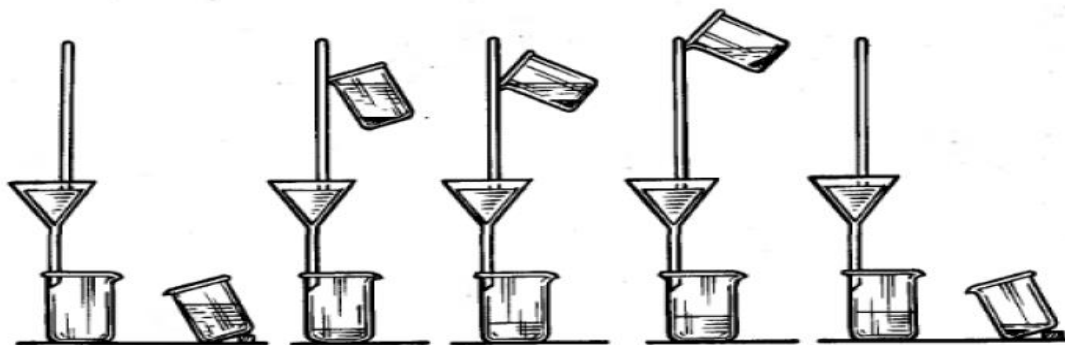
b) Çökdürücünü bir qədər sürətlə əlavə edirlər (kristallik çöküntülərin alınmasına nisbətən)

c) Çökdürmədən əvvəl məhlula koagulyasiya əmələ gətirən elektrolit əlavə edirlər.

d) Çökdürməni isti məhlulda aparıb və dərhal filtrləyirlər.

3. *Filtrləmə və çöküntünün yuyulması.* Yuxarıda göstəriləni 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 filtrlər müxtəlif ölçülərdə olur və bir-birindən sıxlıq dərəcəsinə görə fərqlənir. Nisbətən qalın filtrlər qara, yaxud qırmızı lentlə bükülmüş olur. Orta qalınlıqlı filtrlər 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 olmamaq şərti ilə) tutmalıdır. Elə qıf seçmək lazımdır ki, filtr onun kənarlarından 0.5-1 sm aşağıda qalsın. Filtri 4 qat qatlayıb 1/4 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 (şəkil 3.3).

Şəkil 3.3. Süzmə və dekantasiya



Şəkil 3.3. Süzmə və dekantasiya

Dekantasiya və filtrasiya arasındakı əsas fərq odur ki, parçalanma bir komponenti tökməklə qarışıqda iki komponenti ayırır, filtrasiya isə bir komponenti süzərək iki komponenti ayırır.

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. Bundan sonra çöküntünü tamamilə filtrə keçirirlər. Stəkanın dibində və divarlarında qalan çöküntü qalıqlarını yuyucu vasitəsilə yuyaraq filtrə keçirirlər. Stəkanda divarlarına möhkəm yapışmış hissəciklər qala bilər. Çöküntünü tamamilə filtrə keçirdikdən sonra filtrdə o yavaş-yavaş yuyulur. Yuyulma 4-5 dəfə təkrar olunur.



4. *Çöküntünün qurudulması və közərdilməsi.* Filtrin kənarlarını mərkəzə doğru qaytararaq ehməlcə çöküntü ilə birlikdə qıfda çıxarıb butaya yerləşdirirlər. Çöküntü ilə butanı çini üçbucağa yerləşdirir, üçbucağı ştativin həlqəsinə qoyub, qaz alovunda ehtiyatla qızdırırlar. Filtr quruduqda qızdırma şiddətlənir və filtr qaralmağa başlayana qədər davam etdirilir. Filtrin alovlanmasına yol vermək olmaz. Çöküntü ilə birlikdə yaş filtri qıfda quruducu şkafda qurutmaq olar. Bu zaman nəzarət etmək lazımdır ki, filtr həddən artıq qurumasın. Bir az quruduqdan sonra

çöküntü ilə birlikdə nəm filtrləri butaya yerləşdirir, mufel sobada közərdirlər. Közərmənin temperaturu və vaxtı çöküntünün tərkibi və miqdarından asılı olaraq müəyyənləşdirilir. Sonra buta eksikatora soyudulur və çəkilir. Yenidən 15-20 dəqiqə mufel sobasında yerləşdirilir, eksikatora soyudulur, çəkilir. Əməliyyat çöküntülü butanın sabit kütləyə çatdırılana qədər davam etdirilir. Təkrar kütlə ilkin kütlədən 0.0002 qramdan çox fərqlənməzsə, deməli, sabit kütlə alınıb.

Şəkil 3.4. Çöküntü ilə birlikdə filtr kağızının bükülməsi



Şəkil 3.4. Çöküntü ilə birlikdə filtr kağızının bükülməsi

5. *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, $BaSO_4$) kütləsinin təqribən 0.5 q nümunə çəkisi kimi götürmək daha əlverişlidir. Əgər amorf çöküntü(məsələn, $Fe(OH)_3$) 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. Tam hidroliz gözləniləndiyi hallarda nümunəni suda həll etdikdə məhlulu azca turşulaşdırırlar. Həllolmanı sürətləndirmək üçün stəkani bir qədər qızdırmaq olar. Əgər maddə suda həll olmursa, onu müxtəlif turşularda həll edir, ya da əridirlər.

6. *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 hasil cədvəldən tapırlar. Cədvəl yoxdursa, onu asanlıqla hesablamaq olar. Məsələn, çəki forması Fe₂O₃ olan birləşmədə dəmirin miqdarını tapmaq lazımdır. Analitik hasil tapmaq üçün 1q belə formada nə qədər dəmir olduğunu müəyyən edilir. 1 mol(159,7 q) Fe₂O₃-də 111,7 q dəmir olduğunu nəzərə alaraq analitik hasilə aşağıdakı kimi hesablayırlar:

$$\begin{array}{l} 159,7 \text{ q Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{_____} \quad 111,7 \text{ q Fe} \\ 1 \text{ q Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{_____} \quad x \text{ q Fe} \\ x = \frac{111,7}{159,7} \approx 0,6994 \end{array}$$

Fe₂O₃ çəki formasında dəmirin təyininin analitik hasilə 0,6994 q-dır.

Analitik hasilə bilməklə analiz olunan nümunədə maddə miqdarını P=Fm düsturu ilə tapmaq olar. Burada P – təyin olunan komponentin kütləsi, F - analitik hasilə, 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

$$x = \frac{m \cdot F \cdot 100}{g} \text{ düsturu ilə hesablanır.}$$

Burada g – analiz olunan maddənin nümunə çəkisidir.

Paralel təyinatların nəticələri işçi jurnalda qeyd olunur.

Titrimetrik analiz. Analizin metodları, titrləmənin üsulları. Həcmnin ölçülməsi.

Titrimetrik analiz (titrləmə) – təyin edilən maddənin reaksiyası üçün sərf olunan reaktiv məhlulunun dəqiq bilinən qatılığının həcmnin ölçülməsinə əsaslanan, analitik kimyada tez-tez istifadə olunan kəmiyyət/kütlə analiz metodudur.

Titrləmə - tətqiq edilən maddənin titrinin təyin prosesinə deyilir. Titrləmə sıfır işarəsinə kimi titrantla doldurulmuş büretkanın köməkliyi ilə aparılır. Başqa nişanlardan başlayaraq titrləmək məsləhət görülmür, çünki büretkanın şkalası qeyri-bərabər ola bilər. Büretkaların işçi məhlulla doldurulması qıf və ya xüsusi vasitələrin köməkliyi ilə aparılır, əgər büretka yarımavtomatıkdirsə. Titrləmənin son nöqtəsi (ekvivalent nöqtəsi ilə səhv salmaq lazım deyil) indikatorlarla və ya fiziki-kimyəvi üsullarla (elektrikkeçiricilik, işıqkeçiricilik, indikator elektrodunun potensialı və s.) təyin edilir. Titrləməyə sərf edilən işçi məhlulun miqdarına əsasən analizin nəticələri hesablanır.

Məlumdur ki, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan məhlulların həcmi, onların normal qatılıqları ilə tərs mütənasibdir:

$$\text{və ya } \frac{V_1}{N_1} = \frac{N_2}{N_1} \qquad V_1 N_1 = V_2 N_2$$

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

Yuxarıdakı asılılıq titrimetrik təyinatın əsasını təşkil edir. Deməli, qarşılıqlı təsirdə olan məhlullardan birinin qatılığını təyin etmək üçün hər ikisinin həcmi, digərinin dəqiq qatılığı, titrlənən maddənin tam reaksiya getdiyi məlum olmalıdır. Ona görə də 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 təyinata 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 miqdari 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.

1. Reaksiya əlavə maddələrin alınmaması şərti ilə, yəni reaktiv yalnız təyin olunan maddəyə sərf olunması ilə miqdarı olaraq reaksiya tənliyinə tam uyğun olmalıdır.
2. Reaksiyanın sonu reaktivin miqdarı təyin edilən maddənin miqdarına ekvivalent olması üçün dəqiq müəyyənləşməlidir. Analizin nəticəsinin hesablanması reaksiyaya girən maddələrin ekvivalentliyinə əsaslanır.
3. Reaksiya kifayət qədər sürətlə getməli və praktiki cəhətdən dönməyən olmalıdır. Yavaş gedən reaksiyalarda ekvivalent nöqtəsini dəqiq təyin etmək, demək olar ki, mümkün deyil.

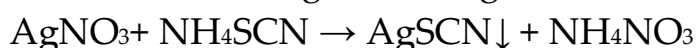
Titrimetrik analizin növləri

Titrimetrik analiz müxtəlif kimyəvi reaksiyalara əsaslanıb bilər:

1. Turşu-qələvi titrləmə - neytrallaşma reaksiyaları.
Bu metod vasitəsilə turşu, əsas və bəzi duzların miqdarı təyin edilir.
2. Oksidləşmə-reduksiya titrləmə (permanqanatometriya, yodometriya, xromatometriya, bromatometriya və s.) – oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları.
Bu metod oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Oksidləşdirici məhlullar vasitəsilə reduksiyaedici maddələrin miqdarı və ya əksinə təyin edilir.
3. Çökdürmə titrləmə (argentometriya, merkurometriya və s.) – az həll olunan maddələrin alınması ilə gedən reaksiyalar, bu zaman məhlulda çökən ionların qatılığı dəyişir.
4. Kompleksometrik titrləmə - davamlı kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsinə əsaslanan reaksiyalar, bu zaman titrlənən məhlulda metal ionların qatılığı dəyişir.

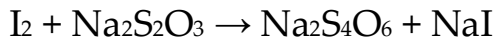
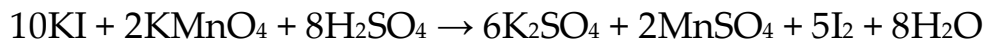
Titrləmənin növləri:

- Birbaşa titrləmə zamanı təyin olunan maddənin məhluluna (titrlənən maddənin alikvotasına və ya lazım olan miqdarda götürülmüş çəkisinə) kiçik porsiyalarla titrant məhlul (işçi məhlul) əlavə edilir.
- Tərs titrləmə zamanı təyin olunan maddənin məhluluna xüsusi reagentin məlum ifratı əlavə edilir və sonra onun reaksiyaya girməmiş qalıq titrlənir.



Burada HCl - miqdarı təyin olunan maddə, AgNO₃ – birinci işçi məhlul, NH₄SCN isə ikinci işçi məhluldur.

- Əvəzləyici titrləmə zamanı təyin olunan maddənin məhluluna əvvəlcə xüsusi reagentin məlum ifratı əlavə edilir, sonra analiz edilən maddə ilə əlavə edilən reagentin reaksiyasının məhsullarının biri titrlənir.



Burada KMnO₄ – miqdarı təyin edilən maddə , KI - əlavə edilən maddə, I₂ – məhsul , Na₂S₂O₃ isə işçi məhluldur.

Həcmın ölçülməsi. Titrimetrik təyinatda reaksiyaya girən maddə məhlullarının həcmlərinin dəqiq ölçülməsi olduqca mühümdür. Həcmın 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.

Titrlənən məhlulun həcmi Mor pipeti vasitəsilə ölçülür. Çox zaman bu məqsədlə 10 ml və ya 20 ml olan pipetlər götürülür. Titrlənən məhlulun həcmının 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 həcmının 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 həcmi V olduğunu nəzərə alaraq titri aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$T = \frac{m}{V}$$

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. “Fiksanala” 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.

Titrimetrik analizin qaydalarından biri də odur ki, işçi məhlulların titrləri hansı şəraitdə müəyyənləşdirilibsə, o şəraitdə də analizdə istifadə olunmalıdır. İşçi məhlulların qatılıqları normal qatılıqla və ya titrlə ifadə edilir. Məhlulun titri bir ml məhlulda həll olan maddənin kütləsi (q) ilə müəyyən edilir. Analitik laboratoriyalarda əksər hallarda titri müəyyən olunmaqla təyin olunacaq maddənin miqdarı tapılır. maddələr elə maddələrə deyilir ki, onlar tamamilə - 100% malik olduqları kimyəvi formulu əks etdirsinsin, yəni bu maddələr təmiz olmalı və ya asanlıqla təmizlənə 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.

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. Titri müəyyənləşən məhlullar təzə hazırlanmış olmalıdır. İşçi məhlulun titrini təyin etmək üçün hazırlanmış məhlul bir neçə dəfə ayrılıqda pipetlə götürülür, titri məlum olan digər məhlulla titrlənir.

Ekvivalent nöqtəsinin təyini. Titrimetrik təyinatda ümumi göstərişlər.

Neytrallaşma metodunda ekvivalent nöqtəsi məhlulun pH-a görə təyin olunur. Məhlulun pH-ı titrləmə prosesində ekvivalent nöqtəsinə uyğun olan ölçüyə çatır və dəyişir. Ekvivalent nöqtəsinin təyin etmək üçün turşu-əsas indikatorlarından istifadə olunur. Onlar məhlulun pH-a görə rəngini dəyişir.

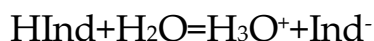
Titrləmədə ekvivalent nöqtəsinin təyin etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Adətən, o, təyin olunan maddə - titrant sistemində görünən xarakter xassələrin kəskin dəyişməsinə əsasən vizual yolla təyin olunur. Bu məqsədlə indikatorlardan istifadə edilir. Vizual yolla təyin olunan bu cür xassə 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 üst-üstə 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.

Titrləmənin sonunun qeyd olunması üçün vizual(rəngli və ya flüoresent indikatorla titrləmə) və instrumental(potensiometrik, amperometrik, fotometrik titrləmə) metodlardan istifadə edirlər. Turşu-əsas titrləməsində istifadə olunan rəngli indikatorlar-zəif üzvi turşu və əsaslardır ki, bunların protonlaşmış və protonlaşmamış formaları strukturuna və rənginə görə fərqlənir. BIRRƏNGLİ(məs. fenolftalein) və İKİRƏNGLİ(məs. metil narıncı) indikatorlar var.

Metiloranj əsasi mühitdə sarı rənglidir, turş mühitdə isə qırmızı rəngə malik olur. O, *azoindikatorlar* sinfinə daxildir. Fenolftalein turş mühitdə rəngsizdir, əsasi mühitdə isə qırmızı rəngə malik olur. Indikatorun rəng keçidi sahəsində(yerləşmə və interval) tarazlıq sabitinin asılı olduğu bütün amillər(ion qüvvəsi, temperatur, kənar maddələr, həlledici), həmçinin indikatorun qatılığı təsir edir. BIRRƏNGLİ indikatorlarda pH-ın dəyişməsi zamanı rəngli formanın qatılığı artır və ya azalır. Rəngin əmələ gəlmə pH-ı məhlulda indikatorun qatılığından asılıdır.

Əgər indikator zəif üzvi turşudursa, protolitik tarazlıq üçün aşağıdakı tənlik yazılır.



Titrimetrik təyinatlarda ümumi göstərişlər

Bütün qablar xrom qarışıqı, su ilə yuyulmalı, bir neçə dəfə distillə suyu ilə yaxalanmalıdır. Büret işçi məhlulla doldurulmamışdan əvvəl 2-3 dəfə elə həmin məhlulla yaxalanmalıdır. Büret qıf vasitəsilə doldurulur. Bu zaman nəzarət etmək lazımdır ki, büretin ucunda hava qabarcıqları olmasın. Titrlemək üçün hər hansı bir məhlulu götürmək üçün istifadə edilən pipet də həmin məhlulla əvvəlcədən iki dəfə yuyulur.

Titrlənəcək məhlul konusvari kolbaya (Eylenmeyer kolbası) yerləşdirilir. Kolba elə ölçüdə götürülür ki, titrləmənin sonunda mayenin həcmi kolbanın həcmnin $\frac{1}{2}$ -dən çox olmasın. Büretin ucu kolbadan nə çox uzaq, nə də lap yaxın olmalıdır. Kolbanın altına ağ kağız qoyulur. Titrlemə 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. Titrlemə 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.

Turşu-əsas metodu. Turşu-əsas indikatorları və onlara dair nəzəriyyələr.

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 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) və ya kəhrəba turşusu ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) istifadə oluna bilər. Laboratoriya təcrübəsində bir çox hallarda fiksanaldan 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 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ və ya sodadır Na_2CO_3 . Bəzi hallarda işçi turşu məhlulları fiksanaldan hazırlanır.

Turşu məhlullarının titri uzun müddət dəyişməz qalır. İstənilən turşu məhlulunu qələvi məhlulu ilə titrlədikdə H^+ ionları OH^- ionları ilə birləşir, nəticədə H^+ ionlarının qatılığı azalır, məhlulun pH isə artır.

pH-ın müəyyən qatılığında ekvivalent nöqtəsi əldə edilir və bu zaman titrləmə sona yetməlidir. Qələvi məhlulu turşu məhlulu ilə titrləndikdə isə OH^- ionları H^+ ionlarını birləşdirir, H^+ ionlarının qatılığı artır, nəticədə məhlulun pH-ı kiçilir. Lakin bütün hallar üçün ekvivalent nöqtəsində pH-ın qiyməti eyni deyildir. Bu reaksiyaya girən turşu və əsasların təbiətindən asılıdır.

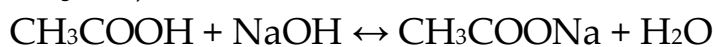
Qüvvətli turşu ilə qüvvətli əsasın neytrallaşması zamanı



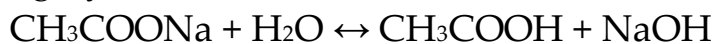
yalnız bir zəif elektrolit – su alınır. Reaksiya praktiki olaraq axıra qədər gedir. Əmələ gələn duz hidrolizə uğramır, mühit neytral olur (pH =7). Ona

görə də qüvvətli turşunu qələvi ilə titrlədikdə və ya əksinə ekvivalent nöqtəsində məhlulda mühit neytraldır.

Əgər qələvi ilə qüvvətli turşu əvəzinə zəif turşu titrlənərsə, (məsələn, sirkə turşusu),

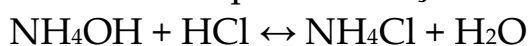


ekvivalent nöqtəsində məhlulda CH_3COONa duzu alınır və o da hidrolizə uğrayır.



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 $\text{pH} > 7$ olduqda sona yetir.

Zəif əsasları qüvvətli turşularla titrlədikdə,



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

Titrləmədə neytrallaşma yox, ekvivalent nöqtəsi müəyyən edilir və bu titrləmənin pH -ın müxtəlif qiymətlərində sona yetməsinə gətirib çıxarır.

Əgər maddə suda həll olmur və ya su onu parçalayırsa, onda turşu-əsas titrləməsi susuz məhlullarda aparılır.

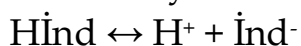
Turşu-əsas indikatorları

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 pH -ın dəyişməsi baş verir. Turşu-əsas titrləməsində istifadə olunan indikatorlar – məhlulda H^+ ionlarının qatılığından asılı olaraq rəngini dəyişən üzvi birləşmələrdir. Bunlar turşu-əsas indikatorları və ya pH – indikatorları adlanır. Indikatorların rənginin dəyişməsini izah edən bir neçə nəzəriyyə var.

Ostvald nəzəriyyəsi 1891-ci ildə təklif olunub. Bu nəzəriyyəyə əsasən hər bir 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, Hİnd indikatoru zəif turşu xassəlidir və aşağıdakı tənliklə dissosiasiya edir:



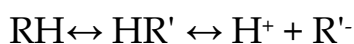
İndikator zəif turşu olduğundan pH-ın çox da böyük olmayan qiymətlərində o, məhlulda dissosiasiya etməmiş molekul halında olaraq rəngi də uyğun olaraq molekulun rəngində olur. İndikatorun suda məhluluna bir qədər qüvvətli əsas (məsələn, NaOH) əlavə edilərsə, bu zaman OH⁻ ionları indikatorun H⁺ ionları ilə birləşərək su molekulu əmələ gətirir. H⁺ ionlarının qatılığı dəyişdiyindən tarazlıq dissosiasiya istiqamətinə yönəlir. Hİnd molekullarının sayı azalır, məhlul İnd⁻ ionlarının rəngini alır.

Məhlula turşu əlavə etdikdə isə H⁺ ionlarının qatılığı artır, tarazlıq dissosiasiya etməmiş Hİnd molekulları istiqamətinə yönəlir. İnd⁻ ionlarının rəngi itir, məhlul Hİnd 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 qruplara –N=N- azoqrup, nitroqrup, nitrozo qrup, xinoid qrup və s. daxildir. Xromofor qruplardan başqa, üzvi birləşmələrin rəngində auksoxrom qrupları (-NH₂, -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. İndikatorların quruluşunun dəyişməsi məhlula turşu və ya qələvi əlavə etdikdə, yəni məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı dəyişdikdə baş verir. Bu onunla izah olunur ki, Ostvaldın mülahizəsinə görə indikatorlar elektrolit olmasalar da onlar H⁺ və ya OH⁻ əmələ gətirməklə dissosiasiya edə bilər. Beləliklə, indikator məhlulunda tautomer formalar arasında tarazlıqla yanaşı dissosiasiya tarazlığı da var:

I II



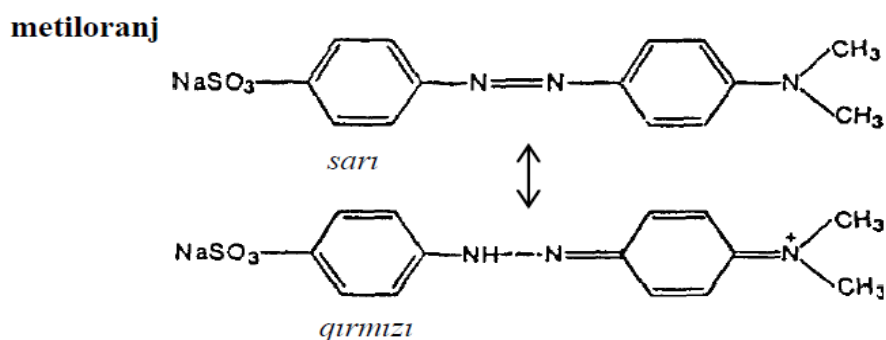
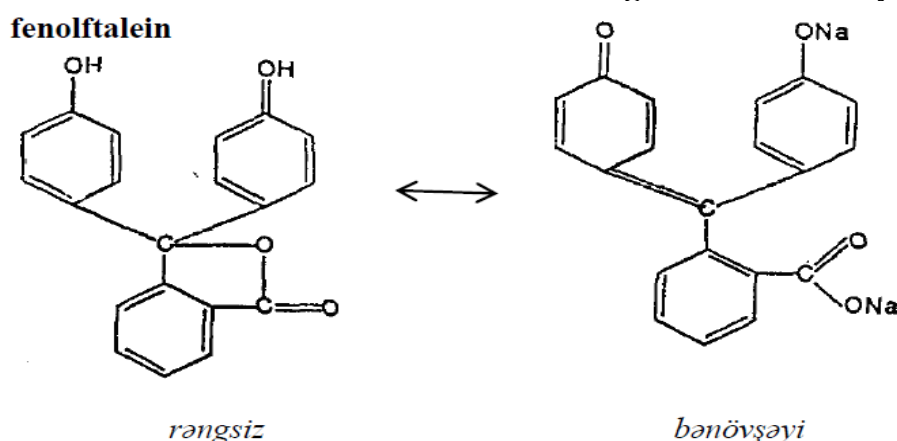
R və R' radikalları bir-birindən quruluşuna görə fərqlənir, müxtəlif xromofor qrupları və RH və R'H rəngləri ilə fərqlənir. R'⁻ ionunun rəngi HR' molekulunun rəngi kimidir, çünki dissosiasiya zamanı daxili quruluş dəyişmir.

Qələvinin əlavə edilməsi H⁺ ionlarının qatılığını azaldır. Bunun nəticəsi olaraq tarazlıq HR' formasının əmələ gəlməsi tərəfə yönəlir, yəni rəng dəyişir. Turşunun əlavə edilməsində isə HR' forması RH formasına keçir və rəng dəyişir.

İndikator 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. İndikator 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 çəhrayından sarıya keçir.

Başqa indikator fenolftalein pH<8 rəngsiz, pH 8-dən 10,0 qədər intervalda açıq-çəhrayından parlaq moruğu rəngə keçir.

Hər bir halda titrləmə indikatorun rənginin kəskin dəyişməsi ilə sona yetir.



İndikatorun rənginin kəskin dəyişməsi baş verən pH-ın qiymətinə titrləmə göstəricisi deyilir

Deməli, titrləmə göstəricisinə əsasən verilən indikatorla məhlul titrlənir. Məsələn, fenolftalein üçün titrləmə göstəricisi 9-a bərabərdir, yəni pH-ın bu qiymətində rəngin dəyişməsi dəqiq müşahidə olunur və titrləmə sona yetir. Metiloranjin titrləmə göstəricisi 4-ə bərabərdir.

Reaksiyanın sona yetməsi indikatorun köməyi ilə təyin olunduğundan hər bir təyinat üçün indikator düzgün seçilməlidir, onun titrləmə göstəricisi

mümkün qədər verilən təyinatda ekvivalent nöqtəsinin pH-na yaxın olmalıdır. Hər hansı maddənin miqdarı tərkibi neytrallaşma metodu ilə təyin olunursa, işçi məhlulun titri təyinatda istifadə olunan indikatorla müəyyənləşdirilməlidir.

İndikatorun göstəricisinə bir sıra amillər təsir göstərir:

o Temperatur – temperaturun artması ilə indikatorun keçid oblastı dəyişir, rəngin intensivliyi dəyişə bilər, ona görə də neytrallaşma metodu ilə təyinat otaq temperaturunda aparılır.

o Kənar qarışıqlar – neytral duzların, asanlıqla kolloid hala keçə bilən maddələrin, bəzi üzvi həlledicilərin miqdarı titrləmənin nəticələrinə mənfi təsir göstərir.

o İndikatorun miqdarı – indikatorun miqdarı çox olduqca, rəngin dəyişməsinin müşahidə edilməsi çətinləşir.

Titrləmə ayriləri. indikatorun seçilməsi

Titrləmədə ekvivalent nöqtəsinə dəqiq təyin etmək üçün elə indikator seçilməlidir ki, ekvivalent nöqtəsinə maksimal yaxın pH-ın qiymətində rəngini kəskin dəyişsin. Ona görə də neytrallaşma prosesinin gedişi boyu müxtəlif hallarda pH dəyişməsinə əvvəlcədən öyrənmək lazımdır.

Dissosiasiya dərəcəsinə görə neytrallaşma boyu pH-ın dəyişməsi, adətən, qrafiki olaraq təsvir edilir.

Neytrallaşmada pH-ın tədricən dəyişməsi qrafikləri – neytrallaşma ayriləri və ya neytrallaşma metodunun titrləmə ayriləri adlanır

Turşu-əsas metodunda işçi məhlul olaraq qüvvətli turşular və ya qüvvətli əsaslar tətbiq edilir. Ona görə də 3 növ titrləmə məlumdur:

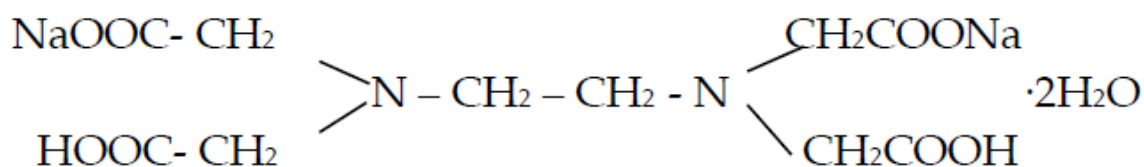
o Qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi (və ya əksinə)

o Zəif turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi

o Zəif əsasın qüvvətli turşu ilə titrlənməsi

Kompleksonometrik metod. Kompleksonometrik titrləmənin şərtləri.

Kompleksonometriya metal kationlarının kompleksionlarla kompleksəmələgəlmə reaksiyalarına əsaslanır. Bu reaksiyalar nəticəsində davamlı, suda yaxşı həll olan daxili kompleks birləşmələr (kompleksonatlar) əmələ gəlir. Tərkibində turşu və əsas qrupları olan, və metal karionları ilə daxilikompleks əmələ gətirən üzvi birləşmələr molekuluna *komplekson* deyilir. Metod tezliyi və dəqiqliyi ilə fərqlənir. İşçi məhlul kimi aminopolikarbon turşularının törəmələrindən istifadə olunur. Titrimetriyada qeyri-üzvi liqandlar iştirak edən reaksiyalardan –civə(II) halogenidlərin, alüminium, sirkonium, torium flüoridlərin və bəzi ağır metalların(nikel, kobalt, sink) sianidlərinin əmələ gəlmə reaksiyalarından istifadə olunur. Merkurimetriya, flüoridometriya və sianidometriya üsulları bu komplekslərin əmələ gəlməsinə əsaslanır. *Kompleksonlar* adlanan bu sinif birləşmələrdən biri EDTA — kompleksion II - etilendiamintetrasirkə turşusudur. Bu zəif dörd əsaslı turşudur, suda kifayət qədər yaxşı həll olmur. Buna görə də işçi məhlul kimi kompleksion-III və ya *trilon-B* adlanan etilendiamintetrasirkə turşusunun dinatrium duzu tətbiq edilir. Trilon B-nin formulu $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot H_2O$, quruluşu



Komplekson-III digər kompleksionlar 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 kompleksion 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.

Komplekson III ilə qarşılıqlı təsiri zamanı metal ionu hidrogen ionunu əvəz edir, ona görə də titrləmənin gedişində hidrogen ionlarının qatılığı artır. Reaksiyanın tarazlığı sola yerini dəyişir, kompleksion III ilə metal arasındakı reaksiya sona qədər getmədiyindən titrləmə qurtarmır.

H⁺ ionlarını birləşdirmək üçün titrləmənin əvvəlində titrlənən məhlulə bufer məhlul əlavə edilir.

Bir çox kationların (Ca²⁺, Mg²⁺ və s.) təyində NH₄Cl +NH₄OH(pH 8,0-10,0) bufer qarışığı tətbiq edilir. Məhlulun pH-ı 10-dan böyük olmamalıdır, əks halda metal-hidroksid çöküntüsü ayrılır. Mg²⁺ və Ca²⁺ təyində pH-ın optimal qiyməti 9,0-a yaxın olmalıdır. Bəzi kationların titrləməsində CH₃COOH+CH₃COONa (pH~6,0) bufer qarışığından istifadə olunur. Kompleksəmələgətirən hidrogen ionu tərkibli funksional qrup əvəzedicilər:

-COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -SH, =NH.

Kompleksonometriya üsulu ilə məhlulda bir çox metalların ionlarını müəyyən etmək olar: Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺ və b.

Kompleksonometrik indikatorlar. Kompleksonometrik metodlar. Fərdi maddələr-duzlar (kation və anionlar) eləcə də qarışığın təyini.

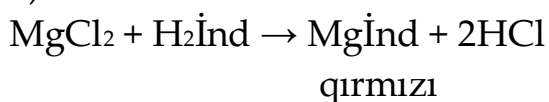
Kompleksonometrik indikatorlar - təyin olunan metal ionlarının qatılığının dəyişməsinə reaksiya verir. İki qrup indikatorlar var: spesifik (xüsusi) və metalxrom indikatorlar.

Spesifik indikatorlar yalnız müəyyən metalların təyində istifadə olunur. Belə ki, Fe^{3+} ionlarını $\text{pH}=2,0$ qiymətində kompleksion 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 kompleksion məhlulu ilə titrləyərkən ekvivalent nöqtəsində kationun indikatorlarla əmələ gətirdiyi birləşmə tamamilə parçalanır və kationun hamısı kompleksionla birləşir. Təmiz halda metal-indikator müəyyən rəngdədir, titrləmənin sonunda rəng dəyişir. Indikatorun metal ionlar ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılığı metalın kompleksion-III ilə əmələ gətirdiyi komplekslərdən az olmalıdır. Metal-indikatorunun tətbiqinin əsas şərti budur.

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:



b) titrləmə: $\text{Mgİnd} + \text{H}_2\text{Y} \rightarrow \text{MgY} + \text{H}_2\text{İnd}$

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 yaşılaçaldır, 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 yararlılığını itirir. Bu indikatorla titrləmə apararkən titrləmə nöqtəsində rəng göy-yaşılımla 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. Bu indikator məhlulları daha davamlıdır və bir aydan artıq saxlanıla bilər.

Mureksid(purpur turşusunun ammonium duzu) adlanan metal-indikator da məlumdur. Bu indikator suda pis həll olur, məhlulu davamsızdır, ona görə də iş üçün mureksidin natrium-xloridlə 1:100 nisbətində quru qarışığı tətbiq olunur. Titrləmənin sonunda rəng qırmızıdan bənövşəyiyə keçir.

Kompleksonometrik metodla fərdi maddələr – duzlar (kation və anionlar), eləcə də duzların qarışığı təyin oluna bilər.

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. Məsələn, trilon B ilə yavaş reaksiyaya daxil olan alüminiumu təyin etmək üçün analiz olunan məhlula həcmi dəqiq ölçülmüş trilon B məhlulunun artıq miqdarı əlavə olunur, kompleksəmələgəlməni sürətləndirmək məqsədilə qaynayana qədər qızdırılır, soyuq halda trilon B-nin artığı pH 8,0-10,0 –da erioxrom qara T və ya tünd göy xromogen indikatoru istifadə etməklə $ZnSO_4$ və $MgSO_4$ 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. Analiz olunan məhlulun pH-nı dəyişərək müxtəlif indikatorlar tətbiq etməklə ardıcılıqla kationlar təyin olunur. Bu metod o zaman tətbiq edilir ki, kompleksionatların davamsızlıq sabitləri bir-birindən fərqlənsin. Metod nisbətən az tətbiq edilir.

2. *Təyin olunan kationlardan biri ilə kompleksion 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 qarışığında həll edilir, 100 ml-ə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Məhlulun saxlanma müddəti 30-40 sutkadır

Oksidləşmə-reduksiya metodları(oksidimetriya)

Oksidimetriya oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Oksidləşdiricilərin titrli məhlulları vasitəsilə reduksiyaediciyə miqdarı, titrli reduksiyaedici məhlullar vasitəsilə oksidləşdiricilərin miqdarı müəyyən olunur.

Oksidimetriya - analitik kimyada oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsasən oksidləşdiricilərin və reduksiyaediciyə miqdarı təyini üçün həcmi analiz üsullarının ümumi adı.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyası üzrə reduksiyaediciyə miqdarı təyində oksidləşdiricilərin titrli məhlulundan istifadə edilir. Oksidimetriya bir neçə metodlara ayırılmalıdır: permanqanometriya, yodometriya, xromatometriya, bromatometriya və s.

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

1. Bir çox reaksiyalarda oksidləşdirici və reduksiyaediciyə qarşılıqlı təsirdən əlavə digər maddələr də reaksiyaya daxil olur (məsələn, turşular və qələvilər)
2. Reaksiyalar bir neçə mərhələdə baş verir və mərhələlərin getmə sürəti müxtəlifdir.
3. 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.
4. Eyni ilkin maddələr götürüldükdə belə, reaksiya müxtəlif istiqamətlərdə gedə bilər.

Bundan əlavə, reaksiya prosesində əmələ gələn maddələr reaksiyanın gedişinə təsir göstərir. Titrlemədə 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. Məsələn, difenilaminin oksidləşmiş forması göy-bənövşəyi, reduksiya olunmuş forması rəngsizdir. Bundan əlavə, bəzi reaksiyaların spesifik indikatorları – titrləmədə iştirak edən maddələrin biri ilə rəngin dəyişməsi ilə nəticələnən qarşılıqlı təsirdə olan maddələr var. Məsələn, belə indikatorlardan biri nişastadır. O yodla göy rəngli adsorbsion birləşmə əmələ gətirir.

Bəzi hallarda titrləmə indikatorsuz aparılır. Bu o zaman mümkün olur ki, işçi məhlul kifayət qədər rəngli olsun və reaksiya nəticəsində rəngini dəyişsin. Misal olaraq, tünd bənövşəyi rəngdə olan kalium-permanqanatla titrləməni göstərmək olar.

İşçi məhlul kimi tətbiq edilən maddələrdən asılı olaraq, oksidimetriyanın bir sıra xüsusi halları məlumdur.

1. Permanqanatometriya

2. Yodometriya

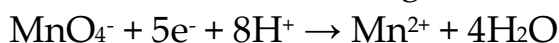
Oksidimetrik metodlardan klinik, sanitar-gigiyenik və digər analizlərdə geniş istifadə edilir. Yodometriya qanda şəkərin, suda sərbəst xlorun, xlorlu əhəngdə fəal xlorun təyini üçün tətbiq edilir. Permanqanatometrik metodla qanda kalsiumu təyin edirlər. Bu metodla həmçinin suyun oksidləşdiricilik qabiliyyəti, yəni çirkab sulardakı üzvi maddələrin oksidləşməsinə sərf olunan KMnO_4 -in miqdarı təyin olunur. Permanqanatometriya üsulundan tibbdə bir çox məqsədlərlə istifadə edilir. Məsələn, klinik analizdə qanda sidik turşusunun, kalsiumun və s. təyində, sanitar gigiyena analizlərində isə adi içməli və mədən sularının tədqiqində bir qayda olaraq, permanqanatometriya üsulundan istifadə olunur. Permanqanatometriya üsulu kimyada bir çox metalları, duzları, üzvi maddələri və həmçinin müəyyən reduksiyaedici maddələrdən hazırlanmış məhlulların titirini təyin etmək üçün işlədilir.

Permanqanometriya və yodometriya

Permanqanometriya

Bu üsulun əsasını müxtəlif reduksiyaediciyə kalium-permanqanat (KMnO_4) ilə oksidləşmə reaksiyası təşkil edir. KMnO_4 qüvvətli oksidləşdiricidir. O hər üç mühütdə (turş, qələvi və neytral) reduksiya olunur. Permanqanometriya üsulunda reaksiya əsasən turş mühütdə aparılır. Bu məqsədlə yalnız H_2SO_4 -dən istifadə etmək məqsədə uyğundur. Belə şəraitdə KMnO_4 özü indikator rolunu oynayır.

İşçi məhlul kimi KMnO_4 məhlulu tətbiq edilən titrimetrik metod permanqanometriya adlanır. KMnO_4 güclü oksidləşdiricidir. Mühütdən asılı olaraq KMnO_4 -in reduksiyası zamanı müxtəlif məhsullar alınır. Turş mühütdə MnO_4^- ionları rəngsiz Mn^{2+} ionlarına qədər reduksiya olunur:



Zəif turş, neytral mühütlərdə MnO_4^- ionları manqanın tünd bənövşəyi rəngli manqan dioksid şəklində reduksiya olunaraq çökür:



Tünd çöküntünün əmələ gəlməsi reaksiyanın sonunu müəyyən etməyi çətinləşdirir, ona görə də turşunun artığını əlavə etməklə titrləməni turş mühütdə aparırlar. Digər tərəfdən, turş mühütdə KMnO_4 -in oksidləşdirici fəallığı əsasi və neytral mühütlərdəkindən yüksəkdir. Turşulaşdırmaq üçün yalnız sulfat turşusu tətbiq olunur. Xlorid turşusunu bu məqsədlə istifadə etmək olmaz, çünki o 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. MnO_4^- ionu məhlula bənövşəyi rəng verir. Titrləmədə rəng itir. Məhlulda reduksiyaedici qalmadıqda sonuncu KMnO_4 məhlulu damcısı əlavə olunduqda məhlul çəhrayı rəngə boyanır. Beləliklə, bu metodda ekvivalent nöqtəsi işçi məhlulun rənginə görə müəyyən edilir və indikator tələb olunmur.

Bəzi hallarda kalium-permanqanat ilə oksidləşmə reaksiyaları yavaş gedir. Ona görə də titrləmə qaynayana qədər qızdırılmış məhlulda aparılır. Reaksiya katalizator rolunu oynayan Mn^{2+} ionlarının təsiri ilə də sürətlənir. Mn^{2+} ionları titrləmə prosesində əmələ gəlir (avtokataliz), ona görə də əlavə olaraq katalizator tələb olunmur.

KMnO_4 -in titrli məhlulunu dəqiq çəki nümunəsinə görə hazırlamaq mümkün deyil. Bu onunla izah olunur ki, KMnO_4 -də həmişə qarışıqlar (ən çox MnO_2) olur. Bundan əlavə o suda olan üzvi maddələrin təsiri ilə asanlıqla reduksiya olunur. Nəticədə, KMnO_4 məhlulunun qatılığı

hazırladıqdan bir qədər sonra verilmiş qatılıqdan az olur. Yuxarıdakıları nəzərə alaraq KMnO_4 -in təxmini qatılıqlı məhlulu hazırlanır və titrimüəyyənləşdirilir.

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. Titrilmə zamanı aşağıdakı reaksiya gedir:

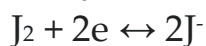


Permanqanatometriya ən çox ikivalentli dəmir duzlarının, kalsiumu (oksalat duzu şəklində), oksalat turşusunu, misi (İ), hidrogen-peroksidi analiz etmək üçün tətbiq etmək olar. Permanqanatometriya oksidləşdiricilərin təyində istifadə edilir. Bu halda əks titrləmə aparılır. Təyin olunacaq maddə məhlulu üzərinə dəqiq ölçülmüş artıq miqdarda reduksiyaedici əlavə olunur. Sonra artıq miqdar KMnO_4 məhlulu ilə titrlənir.

Permanqanatometriya üsulundan tibbdə bir çox məqsədlərlə istifadə edilir. Məsələn, klinik analizdə qanda sidik turşusunun, kalsiumun və s. təyində, sanitariya gigiyena analizlərində isə adi içməli və mədən sularının tədqiqində bir qayda olaraq, permanqanatometriya üsulundan istifadə olunur. Permanqanatometriya üsulu kimyada bir çox metalları, duzları, üzvi maddələri və həmçinin müəyyən reduksiyaedici maddələrdən hazırlanmış məhlulların titrini təyin etmək üçün işlədilir.

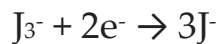
Yodometriya

Bu üsul yod ilə əlaqədar olan aşağıdakı iki oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına əsaslanır:



Beləliklə, yodometriyada yod həm reduksiyaedici (J^-) və həm də oksidləşdirici (J_2) kimi istifadə edilə bilər.

Yod suda pis həll olur, lakin yodid ionlarının iştirakında J_3^- kompleksi əmələ gəlir, buna görə də titrləmə zamanı

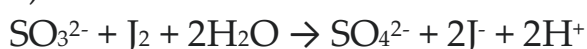


Yodometriya üsulu ilə təyin etmək olur:

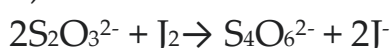
1) Reduksiyaediciləri

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- və s.

a) düzünə titrləmə üsulu ilə

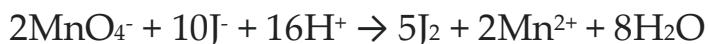


b) əksinə titrləmə üsulu ilə



2) Oksidləşdiriciləri

Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , ClO_3^- , MnO_4^-



Yodometriyanın müsbət tərəfləri:

- 1)oksidləşmə-reduksiya titrlənmələrinin metodlarından ən dəqiqidir.
- 2)titrlənməni indikatorsuz keçirtmək olur
- 3)yod üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olduğu üçün onu susuz mühitdə titrləmədə geniş istifadə olunur.

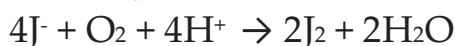
Yodometriyanın mənfi cəhətləri:

- 1)Uçuculuq xüsusuyyətində görə yod itir. Titrləməni soyuq havada və mümkün qədər cəld aparılır.
- 2)Yod ionları hava oksigeni ilə turş mühitdə oksidləşir
- 3)Yodometrik titləməni qələvi mühitdə keçirmək olmaz



- 4)Yodun iştirakı ilə olan reaksiyalar ləng keçirilir

Yod uçucudur, titrləmə soyuqda aparılır. Temperatur artanda yodun kraxmala qarşı hissiyəti azalır. Turş mühitdə yodidlər hava oksigenində oksidləşirlər



İşıq bu reaksiyanı sürətləndirir, bu səbəbdən qarışıqı qaranlıq yerdə saxlayırlar. Yodometriyanın işçi məhlulları: yod məhlulu və natrium tiosulfatdır.

Yodometriya qanda şəkərin, suda sərbəst xlorun, xlorlu əhəngdə fəal xlorun təyini üçün tətbiq edilir.