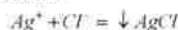
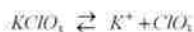


Şu täsirleşmeleriň hemmesiniň netijesinde ak-gatyk ýaly suwda we mineral kislotalarda eremeýän kümüş hlوريدiniň  $AgCl$  çökündisi emele gelýär. Diýmek, täsirleşme diňe  $Ag^+$  we  $Cl^-$  ionlarynyň arasynda geçýär:



Şeýlelikde,  $Ag^+$  iony açmak üçin  $Cl^-$  iony reaktiw bolup hyzmat edýär, tersine  $Cl^-$  ionyny açmak üçin hem  $Ag^+$  iony reaktiw bolup hyzmat edýär. Eger-de,  $Cl^-$  iony başga ionlaryň düzümine girse ýa-da dissosirlşmedik molekulanyň düzüminde bolsa, onda ony  $Ag^+$  iony reaktiw bolup, açyp bilmeýär. Meselem, kümüş nitratynyň we kaliý hlоратыnyň (bertolet duzynyň)  $KClO_3$  arasynda geçýän täsirleşmede  $AgCl$  çökündisi emele gelmeýär, sebäbi  $KClO_3$  ergin dissosirlenende  $Cl^-$  ionyny emele getirmeýär:



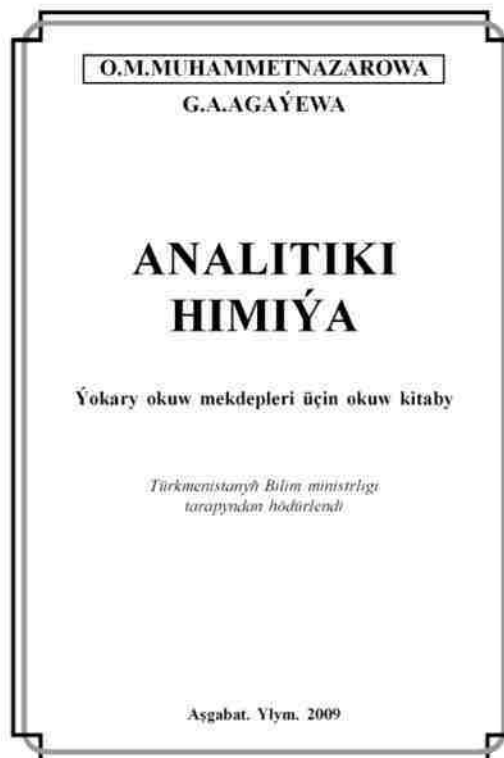
Şunuň ýalyda,  $AgNO_3$  bilen hlороform  $CHCl_3$  täsirleşenlerinde ak çökündi  $AgCl$  emele gelmeýär, sebäbi  $CHCl_3$  elektrolit dälur we  $Cl^-$  iony emele gelmeýär.

Elektrolitiki dissosiasyýanyň nazaryýetiniň esasynda suw erginlerinde elektrolitleriň öz aralarynda täsirleşme geçmän, olaryň emele getiren ionlarynyň arasynda geçýändir diýip netije çykarylýar.

Täsirlşmede elektrolitleriň erginleriniň ionlarynyň arasynda şunuň ýaly ýagdaýlaryň bolmagy mümkin: 1) emele gelen madda-güýçli elektrolit, suwda gowy ereýär we ionlara doly dissosirlşýär; 2) emele gelen maddalaryň biri-gaz, çökündi, suwda ereýän gowşak elektrolit ýa-da kompleks ion bolup biler.

Belli bolşy ýaly, organiki maddalaryň köpüsi elektrolit dälurler. Şoňa görä-de, olaryň derňewleri üçin ion täsirleşmelerini ulanmak bolmaýar. Düzümi, esasan, ugleroddan, wodoroddan durýan we kislorody, azody, kükürdi, fosfory, galogenleri saklaýan organiki maddalar üçin element derňewini

16



UOK 543  
M 98

M 98 **Muhammetnazarowa O.M., Agayewa G.A.**  
**Analitiki himiya.** Okuw kitaby. – Aşgabat: Ylym, 2009. – 436 sah.

“Analitiki himiya” okuw kitaby Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň ýurdumyzyň bilim ulgamyndaky özgertmelerine laýyklykda, yokary okuw mekdeplerinde hünärmenleriň taýýarlanylşyny hil taýdan gowulandyrmak maksady bilen taýýarlanylady.

Türkmenistanyň yokary okuw mekdepleriniň talyplary üçin niýetlenen bu okuw kitaby Türkmenistanyň Bilim ministrligi tarapyndan tassyklanen okuw maksatnamasy esasynda ýazylady.

“Analitiki himiya” okuw kitaby XIII bapdan ybarat bolup, yokary okuw mekdeplerinde hünärmenleriň taýýarlanylşyny hil taýdan gowulandyryjak we bilimlerini has yokarlandyryjak çuňňur, giňişleýin düşüňjeleri berýän temalary öz içine alýar.

Bu okuw kitaby talyplar, mugallymlar, şeýle hem orta mekdebiň yokary synp okuwçylary üçin niýetlenilýär.

TDKP №259

БКБ № 24.4 ýa 73  
© “Ylym” neşiraty, 2009  
© Türkmenistanyň Bilim ministrligi, 2009

ikinjisine baglydygyny görkezýän täsirleşmelere aýdylýar. Meselem:



Şu ýerde ikinji täsirleşmäniň geçmegi üçin, birinji täsirleşmäniň gatnaşmagy zerurdir.

Analitiki himiyada utgaşýan täsirleşmeleriň geçmeginiň mümkinçilikleri göz önünde tutulmalydyr, ýogsam derňewiň netijesiniň dogry bolmazlygy mümkindir.

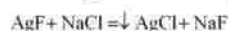
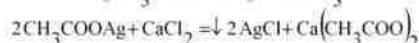
### Organiki däl we organiki maddalaryň derňewi

Analitiki himiyada derňew iki sany özbaşdak pudaga bölünýär.

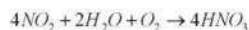
### Organiki däl birleşmeleriň derňewi

Organiki däl maddalaryň düzümini we mukdaryny kesgitlemek üçin, esasan, elektrolitleriň suw erginleri ulanylýar. Şoňa görä-de, hil derňewi geçirilende suwda erän maddalary tutuşlygyna derňew etmän, elektrolitik dissosiasyýanyň netijesinde emele gelen ionlary, ýagny kationlary we anionlary degişli täsirleşmeleriň kömegi bilen kesgitleýärler.

Güýçli elektrolitleriň erginleri goşulanda, olaryň ionlary täsirleşmä gatnaşýarlar. Şeýle seredeniünde, dürli maddalar emele gelmeli ýaly bolsa-da, köplenç, şol bir madda emele gelýär. Meselem:

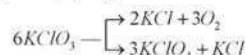


15



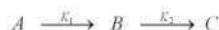
Analitiki himiyada ulanylýan täsirleşmeleriň köpüsi çylşyrymly täsirleşmeler. Eger-de sistemada bir wagtyň özünde birnäçe himiki täsirleşmeler geçýän bolsa, onda şunuň ýaly täsirleşmelere *çylşyrymly täsirleşmeler* diýilýär. Çylşyrymly täsirleşmelere öwrülşikli, parallel, yzygiderli (konsekutiw), sopyražen (utgaşykly) täsirleşmeler mysal bolup bilerler.

Alnan madda bilen bir wagtyň özünde birnäçe dürli ugurlar boýunça täsirleşmeler geçýän bolsa, şonuň ýaly täsirleşmelere *parallel täsirleşmeler* diýilýär. Şolaryň içinden, esasan, işlenişme energiýasyny az talap edýän täsirleşmeler geçýändir. Meselem, kaliý hloraty ýuwaşjadan gyzdyrlanda iki hili ugur boýunça dargap bilýär:



Şunuň ýaly parallel täsirleşmeler günden ýaýrandyr.

*Yzygiderli (konsekutiw) täsirleşmede* başky alnan maddadan soňky önüm almaklyk birnäçe yzygiderli başgaçaklar arkaly bolup geçýär. Yzygiderli täsirleşmeleri umumy görnüşde şeýle yazmak bolar.



Adatdaky köp himiki täsirleşmeler hakykatdan hem yzygiderli täsirleşmeleriň jemidir.

Umumy shemadan görnüşi ýaly, *A* maddanyň aralyk *B* maddanyň üsti bilen *C* madda geçmegi üçin iki sany yzygiderli täsirleşme geçýär.



*Utgaşykly (sopryažen) täsirleşmeler* diýip bir gurşawda geçýän iki täsirleşmelere, ýagny olaryň biriniň geçmeginiň



TÜRKMENISTANYŇ PREZIDENTI  
GURBANGULY BERDIMUHAMEDOW

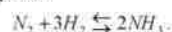
Täsirleşmäniň mehanizmini öwrenýän, himiki kinetikanyň nukdaýnazarýndan himiki täsirleşmeleri gomogen (bir meňzeş) we geterogen (dürli) täsirleşmeler diýip tapawutlandyryrlar.

**Gomogen täsirleşme** – bir meňzeş gurşawda geçýän täsirleşmedir. Meselem erginde ýa-da täsirleşmä girýän gazlaryň garyşygynnda.

Meselem: ergin gurşawynda:



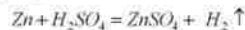
gaz şekilli gurşawda:



**Geterogen täsirleşme** – dürli gurşawda geçýän täsirleşmeler, ýagny dürli haldaky maddalaryň üstleriniň galtaşyp täsirleşmegidir. (Meselem, gaty we gaz halyndaky, suwuk we gaz halyndaky, gaty we suwuk, iki suwuklyk we iki gaty madda). Meselem:



täsirleşmede üç faza bolup, olaryň ikisi gaty ( $CaCO_3$  we  $CaO$ ) we biri gazdyr ( $CO_2$ ).



täsirleşmede üç faza bardyr: gaty (*Zn*), suwuk ( $ZnSO_4$  ergini) we gaz ( $H_2$ ).

Gomogen we geterogen täsirleşmeler sada we çylşyrymly bolup bilýärler.

Eger sistemada diňe bir täsirleşme geçip, ol hem praktikada yzyna gaýtmaýan bolsa, onda oňa *sada täsirleşme* diýilýär. Sada täsirleşmeler täsirleşmä näçe molekulanyň, ionyň ýa-da sada radikalyň gatnaşmaklaryna görä *monomolekulýar*, *dimolekulýar* we *trimolekulýar* görnüşlerine bölünýärler.

Meselem, monomolekulýar –  $J_2 \rightleftharpoons 2J^\cdot$ ; dimolekulýar –  $H_2 + J_2 = 2HJ$ ; trimolekulýar –

düzüminiň haýsy himiki elementlerden, atomlar toparyndan, ionlardan ýa-da molekulalardan durýandygy kesgitlenilýär.

**2. Mukdar derňewi.** Mukdar derňewi barlanylýan maddalaryň düzümini mukdar taýdan, ýagny şol maddanyň düzümine girýän elementleriň mukdar gatnaşyklaryny kesgitleýär.

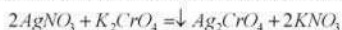
Mukdar derňewi hil derňewinden tapawutlylykda maddanyň düzümine girýän elementleriň her biriniň mukdarlaryny ýa-da maddanyň umumy mukdaryny kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

Hil derňewinde ulanylýan himiki täsirleşmeleriň köpüsi mukdar derňewinde hem ulanylýandyr. Himiki täsirleşmeleri dogry düzmekligiň nazaryýet ýagdaýy we düzgüni bardyr. Nazary material gowy bilinse, täsirleşme çalt we dogry düzülýär hem-de onuň haýsy topary täsirleşmä gatnaşýandygy anyklanylýar.

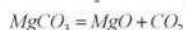
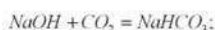
Köp dürli himiki täsirleşmäni, adaty, iki topara bölýärler:

1. Täsirleşmä girýän maddalaryň oksidenme derejeleriniň üýtgemän geçmekleri. Muňa:

a) orun çalyşma täsirleşmeleri girýärler, meselem:

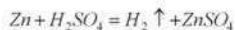


b) birnäçe birleşme we dargama täsirleşmeleri girýärler, meselem:



2. Täsirleşmä girýän maddalaryň oksidenme derejeleriniň üýtgemegi bilen geçýän täsirleşmeler. Muňa:

a) orun tutma täsirleşmeleri girýärler, meselem:



b) bileşme we dargama täsirleşmeleri girýärler, meselem:



12



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET TUGRASY



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET BAÝDAGY

## GARASSYZ, BAKY BITARAP TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET SENASY

Janym gurban saňa, erkana ýurdum,  
Mert pederleň ruhy bardyr köňülde.  
Bitarap, garaşsyz topragyň nurdur,  
Baýdagyň belentdir dünýäň önünde.

### Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,  
Berkarar döwletim, jigerim-janym.  
Başlaryň täji sen, diller senasy,  
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanyň!

Gardaşdyr tireler, amandyr iller,  
Owal-ahyr birdir biziň ganymyz.  
Harasatlar almaz, syndyrmaz siller,  
Nesiller döş gerip gorar şanymyz.

### Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,  
Berkarar döwletim, jigerim-janym.  
Başlaryň täji sen, diller senasy,  
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanyň!

Analitiki himiýa ýokary mekdeplerde diňe bir derňewiň usullaryny amalyýetde nähili geçirmelidigini öwretmän, eýsem bu usullary ylmy-barlag işlerinde dogry ulanmaklyga gönükdirýär, organiki däl himiýada alan ylmylaryny oňat özleşdirmäge, çuňlaşdyrmaga kömek edýär we fiziki hem kolloid himiýalaryň birnäçe bölümlerine oňat düşünmäge taýýarlaýar.

Analitiki himiýanyň himiýa ylmyňň ösmeginde uly ähmiýeti bar we ol elmydama wajyplygyny saklaýar. Ol tebigy ylmylaryň (agrohimiýa, geohimiýa, biokimiýa, mineralogiýa we ş.m.) ösmegine kömek edip, olar bilen giňden baglanyşyklydyr. Analitiki himiýa tehnologiýanyň ösmeginde hem uly rol oýnaýandyr, sebäbi önümçilikde hemişe çig mala, yarym-önüme we taýýar önüme gözegçilik edilip, barlaglar geçirilip durulmalydyr. Şeýlelikde, häzirkä wagtda hiç bir tebigat ylmy hil we mukdar derňewi peýdalanman ösüp bilmez.

Oba hojalygynda bolsa himiki derňew, topragyň, dökünleriň düzümini we oba hojalyk önümlerini barlamakda giňden ulanylýar. Ol topragyň düzüminde saklanylýan az mukdarly elementleri, ýagny mikroelementleri kesgitlemek üçin has hem zerurdyr. Ösümlükleriň we haýwanlaryň organizmindäki organiki maddalaryň düzümini hem analitiki himiýanyň kömegi bilen kesgitleýärler.

Analitiki himiýa tebigy suwlary derňemekde, medisnada dermanlaryň düzümini we mukdaryny kesgitlemekde uly ähmiýeti bar. Beýnidäki ýa-da uýan gandaky örän az mukdardaky mikroelementler hem analitiki himiýanyň kömegi bilen kesgittenýändir.

Näbelli maddanyň himiki derňewi, esasan, iki başgançakdan durýar:

**1. Hil derňewi.** Hil derňewiniň kömegi bilen maddanyň düzümindäki elementleri, käwagtlarda bolsa birleşmeleri açýarlar, ýagny hil derňewiniň kömegi bilen maddanyň

senagatda we tehnikada uly ähmiýete eýedir. Biz derňewsiz topragyň, dag jynslarynyň, gazylyp alynýan ýanyjy maddalaryň, duzlaryň, kislotalaryň we esaslaryň himiki düzümlerini kesgitläp bilmeris. Derňewiň beren netijesine esaslanyp, tejribehanalarda we önümçilikde himiki, fiziki-himiki, himiki-tehnologiki hadysalaryň nähili geçýändigini kesgitlenilýär. Analitiki barlag himiýa ylymynda geçirilen her bir ylymy işde ulanylýar.

Himiýada derňewiň tersine almak diýen düşünje-de bardyr. Beýle diýildigi sada maddalardan çyşyrymly maddalary almak diýiligidir. Oňa suwuň wodoroddan we kisoroddan, ammiagyň azotdan we wodoroddan, simap oksidiniň simapdan we kisoroddan alynmagy mysal bolup biler. Onuň hem derňew ýaly näbelli maddanyň düzümini öwrenmekde uly ähmiýeti bar. Almak derňewiň üstüni doldurýar we onuň netijesine esaslanyp, barlanýan maddanyň düzümini has anyk kesgitlemeklige mümkinçilik döredýär.

Derňew we almak tebigatda geçýän hadysalaryň manysyna düşünmeklige esas döredýär.

Häzirki wagtda her bir zawodda, ylymy-barlag edaralarda analitiki tejribehanalalar bolup, ol ýerde berlen maddalaryň düzümleri öwrenilýär. Köplenç, analitiki himiýa we “himiýa derňew” düşünjesini biri-biri bilen garşydyrýarlar. Bu bolsa, analitiki himiýa nädogry düşünmeklige alyp barylýar, ýagny ony aýratyn bir ylym hökmünde hasaplamany, oňa ýöne bir derňew geçirýän aýratyn bir usul hökmünde garaýarlar. Himiki derňew ýörite usul bolup, onuň maddanyň düzümini kesgitlemäge kömek berýändigini pugta ýatda saklamaly. Analitiki himiýa derňewleriň usullary barasyndaky ylmydyr.

Analitiki himiýa özbaşdak ylym bolmanlygyna görä, maddanyň derňewiniň nazaryýetini hemme tarapdan ösdürýär, giňeldýär, ylymy tarapdan belli bolan usullary esaslandyryr, tassyklaýar we täze usullary analitiki himiýanyň nazaryýeti esasynda işläp düzýär.

## GIRIŞ

Türkmenistanyň Prezidenti hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň bilim ulgamyndaky özgertmelerini durmuşa geçirmekde we ýaş nesli ýokary bilimli, hünarli adamlar edip ýetşirmekde ýokary okuw mekdepleriniň önünde uly wezipeler durýar. Sebäbi ýokary okuw mekdeplerinde dürli hünarlere degişli çuňňur bilimler berilýär.

Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň 2007-nji ýylyň mart aýynyň 4-indäki “Bilim-terbiýeçilik edaralarynyň işini kämilleşdirmek hakynda” Kararynda milli bilim ulgamyňy özgertmek boýunça geçirilmeli anyk çäreler barada giňişleýin durlup geçilýär.

Hormatly Prezidentimiziň aladalary netijesinde ýurdumyzyň bilim ulgamynda taryhy özgertmeler geçirilýär. Häzirki wagtda milli bilim ulgamyňy mundan beýläk-de ösdürmek we dünýäniň ösen döwletleriniň derejesine çykarmak üçin ygtybarly binýat döredilýär. Bu aladalary gowy düşünýän ýaşlar öz bilimleri we başarnyklary bilen Türkmenistanyň ykdysadyýetini ýokarlandyryp, Garaşsyzlygyny we baky Bitaraplygyny has hem berkitmelidir.

“Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry” Milli Maksatnamasynda Watanymyzyň himiýa senagatyna täzeçe çemeleşmeklige, raýatlaryň saglygyny we tebigaty goramaklyga hem uly üns berilýär. Mysal üçin, nebitiň, gazyň, yoduň, bromuň we beýlekileriň täzeden işlenmegi netijesinde öndürilýän öntümler, ösümliklere zyýan beriji mör-möjekleriň we keselleriň

garşysyna ulanylýan derman serişdeleri, himiki ot-ýilm goşundylary, aminokislotalar, beloklar we ş.m. ýaşagyň aýrylmaz bölegine öwürüldi. Milli Maksatnama laýyklykda mineral-çig mal serişdelerini agtaryp tapmagyň, çykarmagyň we gaýtadan işlemegiň, Türkmenistanyň çägendäki organiki mimeral dökünleriň we bentonitiň, ioduň, bromuň gazylyp alynýan magdanlaryň önümçiliginiň netijeli usullary, tilsimatlary taýýarlanar we önümçilige ornaşdyrylar. Diýmek, tebigy baýlyklarymyza buýsanmak bilen birlikde tebigatyň umumy kanunalaýyklygyna eýerip, ony goramagy, aýamagy ýaş nesle düýpli öwretmek mugallymlaryň baş wezipesidir.

Ýokary mekdepleriň talyplary üçin analitiki himiýa dersi boýunça taýýarlanylýan bu okuw kitabynda himiýa termodinamikasyna, kinetiki hadysalara we onuň nazaryýet esaslaryna, häzirki zaman himiýa ylymyna, maddalaryň, birleşmeleriň gurluşyna uly üns berilýär. Şeýle hem kitapda kärhanalaryň ulanylýan çig mal serişdeleriniň we öndürýän önüminiň düzümini anyklamak, olaryň mukdar gatnaşyklaryny kesgitlemek ýaly derňew bilen iş salyşýan hünärmenler üçin zerur maglumatlar berildi.

Bu okuw kitaby ýokary okuw mekdepleriň talyplary üçin niýetlenen okuw maksatnamasynyň esasynda ýazylan hem bolsa, kitapdan ýurdumyzyň himiýa we beýleki senagatynyň kärhanalaryndaky tejribehanalarda işleýänler hem peýdalanyp bilerler.

## I. HIL DERŇEWI

**Analitiki himiýa** – himiýa ylymlarynyň esasy bir şahalarynyň biridir. Haýsy hem bolsa bir maddanyň düzümini kesgitlemek üçin, onuň düzümine haýsy atomlaryň girýändigini ýa-da haýsy ionlardan düzüldendigiňi bilmek gerek bolýar. Meselem, simap oksidiniň düzümini kesgitlemek üçin kyn ereýänligi sebäpli, ony gyzygyna çydamly probirkada gyzydyrýarlar. Gyzydyrylanda simap oksidi dargap, simap metalyny we gaz görnüşli kisorody emele getirýär.



Kaliý hloraty hem simap oksidi ýaly dargaýar:



Hil tarapdan simabyň emele gelşini probirkanyň diwarynda emele gelen kümüş şekilli simabyň damjalaryndan görýäris. Kisorodyň emele gelşini bolsa, közli çöpjagazyň üsti bilen kesgitläp bileris. Közli çöp kisorodda güýçli ýalyn bilen ýanýar, sebäbi kisorod ýanmaklygy goldaýar. Şeýlelikde, biz simap oksidi simapdan we kisoroddan ybarat diýen netije çykarýarys. Mukdar taýdan bolsa emele gelen simaby agramyny çekmek, kisorody bolsa göwrümini ölçemek arkaly kesgitleýäris.

Berlen çyşyrymly maddany has sada bölekler dargadyp, düzümini öwrenmek ýa-da kesgitlemek usulyna *derňew* diýip at berilýär.

Derňew termini birinji gezek inlis alymy R.Boýl tarapyndan hödürlenip, munuň özi dargatmak diýmekdir. Derňew ylymda,



(2.1) formuladan  $C_{\text{çak}}$  şeýle kesgitläp biliris:

$$C_{\text{çak}} = \frac{m}{V_{\text{min}} \cdot 10^6} \left( \frac{\text{g}}{\text{sm}^3} \right), \quad (2.2)$$

Täsirleşme üçin erginiň in kiçi göwrümi ( $V_{\text{min}}$ ) bolsa, şeýle aňlatma boýunça hasaplanýlýar:

$$V_{\text{min}} = \frac{m \cdot V_{\text{çak}}}{10^6} \left( \text{sm}^3 \right). \quad (2.3)$$

Şeýleklikde:

Bu ýerde

$m$  – açmaklygynyň minimumy ( $\text{mg}$ );

$C_{\text{çak}}$  – barlaýan maddanyň in kiçi konsentrasiýasy; ( $\text{g}/\text{sm}^3$ );

$V_{\text{min}}$  – in soňky çäkligine çenli gowşadylan erginiň göwrümi ( $\text{sm}^3$ );

$10^6$  – gramdan mikrograma geçmek üçin berlen koeffisiýent;

Şu ýokardaky formulalardan peýdalanylýp, täsirleşmäniň duýgurlygynyň üç görkezijisiniň birini (eger-de galan iki görkezijisi belli bolsa) kesgitläp bilýäris.

Ionlary açmak üçin geçirilen täsirleşmeleriň duýgurlygyny ulanylan maddalaryň tebigatyna we olaryň görnüşlerine baglydyr. Munuň şeýledigine  $0.05 \text{ sm}^3$  ergindäki  $\text{Cu}^{2+}$  ionynyň dürli reaktiwler bilen açylyşynyň mysalynda görmek bolar (1.1-nji tablisa)

1.1-nji tablisa

**$\text{Cu}^{2+}$  (II) ionyny açmak üçin täsirleşmeler**

Reagent	Emele gelyän birleşmeler	Analitiki alamat ýa-da täsirleşmäniň görnüşü	Açmaklyk minimum hasaby bilen	Minimal konsentrasiýa
$\text{HCl}$	$\text{H}[\text{CuCl}_2]$	Yagyň reňk	1,0	1:50 000
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	Gök reňk	0,20	1:250 000
$\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Goňur reňk	0,02	1:250 0000

32

ulanyrlar. Şeýle-de olardaky atomlar topary we molekulanyň gurluşy hem kesgitlenilýär.

Organiki maddalaryň garyndysynyň hil derňewi doly öwrenilen däl. Şoňa görä hem organiki maddalaryň derňewi analitiki himiyada özbaşdak öwrenilýär.

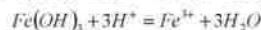
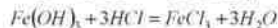
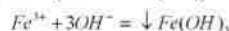
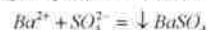
Hil derňewini geçirmek üçin, esasan, himiki täsirleşmeleriň daşky netije berýän, ýagny analitiki duýduruş beryän görnüşlerini ulanyrlar. Meselem: 1) erginiň reňkiniň üýtgemegi; 2) çökündiniň emele gelmegi (ýa-da eremegi); 3) gazyň bölünip çykmagy.

1. Analitiki himiyada geçirilýän häsiýetli täsirleşmeleriň arasynda täsirleşmäniň reňkiniň üýtgemegine mysal edip,  $\text{Fe}^{3+}$  ionynyň açylyşyny getirmek bolar:



Täsirleşmäniň netijesinde demir rodanidiniň emele gelmegi sebäpli erginiň reňki gan ýaly gyzyň reňke öwürülýär. Bu reňkiň emele gelmegi bolsa erginde  $\text{Fe}^{3+}$  ionynyň bardygyny görkezýär we täsirleşmäniň daşky alamaty, ýagny analitiki duýduruşyň üýtgemegi bilen geçýändigini tassyklaýar. Diýmek, rodanid-ion  $\text{Fe}^{3+}$  iony üçin we tersine  $\text{Fe}^{3+}$  iony bolsa  $\text{CNS}^-$  iony üçin reaktiw bolup hyzmat edýär.

2. Analitiki häsiýetli duýduruşyň biri hem çökündiniň emele gelmegidir. Muňa mysal edip şu aşakdaky täsirleşmeleri görkezmek bolar.

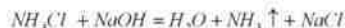


17

Eger-de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ionlaryna degişli çökündi emele gelmese, onda biz bu ionlar erginde ýok diýip hasap edip biliris. Ikinji mysalymyza himiki täsirleşmäniň geçişini görkezýän daşky alamat, ýagny analitiki çökündiniň emele gelmegi we  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  birleşmäniň kislota eremegi hem bolýar.

Degişli çökündiniň emele gelmegi boýunça-da biz olaryň häsiýetlerini barlap, barlaýan ionymyz bar ýa-da ýok diýip netije çykaryp biliris. Diýmek,  $\text{Ba}^{2+}$  iony üçin sulfat iony  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  iony üçin bolsa  $\text{OH}^-$  iony reaktiw bolup hyzmat edip bilýär, tersine  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  ionlary üçin bolsa  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ionlary reaktiw bolup bilirlər,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  çökündiniň eremegi üçin bolsa  $\text{H}^+$  iony reaktiw bolup hyzmat edýär.

3. Analitiki täsirleşmäniň kömegi bilen barlaýan maddamyzyň düzümini gazyň bölünip çykmagy bilen hem kesgitläp bilýäris. Gazyň bölünip çykmagy analitiki daşky alamat ýa-da duýduruşdyr:



Kömürturşy gazyň  $\text{CO}_2$  bölünip çykmagy erginiň düzüminde kömür kislotasynyň duzlarynyň bardygyny, ammiak  $\text{NH}_3$  gazyň bölünip çykmagy bolsa erginde ammoniý duzlarynyň bardygyny görkezýär. Başgaça aýdylanda,  $\text{H}^+$  iony (kislota) karbonat ýa-da gidrokarbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$  ýa-da  $\text{HCO}_3^-$ ) ionlary, we  $\text{OH}^-$  iony bolsa, ammoniý  $\text{NH}_4^+$  iony üçin reaktiw bolýar.

Barlaýan ionymyzyň täsirleşmesini başga ionlaryň barlygyna geçirip bolýan bolsa, onda şonuň ýaly täsirleşmä mahsus esasy häsiýetlendiriji täsirleşme diýilýär, reaktiwe bolsa mahsus reaktiw diýilýär. Ýöne mahsus täsirleşmeleriň örän

18

baglanyşykly bolan üç sany görkeziji arkaly aňladylýar: açmaklyk minimumy ( $m$ ), konsentrasiýanyň çäkligi ( $C_{\text{çak}}$ ) we erginiň in kiçi göwrümidir ( $V_{\text{min}}$ ).

**Açmaklyk minimumy** ( $m$ ) diýip, berlen analitiki täsirleşmäniň kömegi bilen açyp boljak ionyň in az mukdaryna aýdylýar. Açmaklyk minimumyň mukdaryny  $\text{mg}$  (mikrogram) bilen ölçeyärlär we ony grek harpy  $g$  (gram) bilen belgileýärlär.  $1 \text{ mg}$  ( $g$ ) =  $0,001 \text{ mg}$  =  $10^{-3} g$ .

Täsirleşmäniň duýgurlygyny çäkli konsentrasiýa diýen **görkezijä** hem baglydyr. Munuň özi bu ergini näçe gowşatsañ-da, täsirleşmäniň položitel netije berjekdigini görkezýär. Ol barlaýan ionymyzyň massasynyň eredijiniň in uly massasyna bolan gatnaşygy bilen şol bir birlikde aňladylýar. Eger-de erediji suw bolsa, onda suwuň massasynyň göwrüm bilen çalşyrmak bolar. Çäklendirilen konsentrasiýa  $C_{\text{çak}}$  ululygy bilen bellenilip,  $g/\text{sm}^3$  bilen aňladylýar.

**Çäkli gowşatmaklyk** çäkli konsentrasiýanyň tersine bolan ululykdyr ( $V_{\text{çak}}$ ). Ol  $1 g$  barlaýan ionymyzyň eredijiniň näçe massasynada saklanyp bilýändigini görkezýär we  $\text{sm}^3/g$  bilen aňladylýar. Çäklendirilen konsentrasiýa näçe az bolsa we çäkli gowşatmaklyk näçe köp bolsa, täsirleşme şonça-da has duýgurdyr.

Täsirleşmäniň duýgurlygyny görkezýän üçünjü bir faktor, ol hem bolsa çäkli gowşadylan ergini saklaýan in kiçi göwrümdir.

**Çäkli gowşadylan göwrüm** ( $V_{\text{min}}$ ) diýip, barlaýan ionymyzyň açmaklyk minimumyny saklaýan erginiň in kiçi göwrümüne aýdylýar.

Analitiki täsirleşmäniň duýgurlygyny görkezýän bu görkezijileri, olaryň atlarynyň ýokarda agzalyp geçilen yzygiderligine görä, şu aşakdaky formula bilen görkezmek bolar.

$$m = C_{\text{çak}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 \text{ (mg)} \quad (2.1)$$

31

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{гид}} \cdot C_{\text{диз}}} = \sqrt{4,23 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/дм}^3$$

Ion güýjüni binar elektrolitler üçin bolan gysgaldylan formula boýunça alýarys:

$$\mu = C = 0,1$$

Maglumat kitabynyň tablisasyndan  $f$  tapýarys

$$f \approx 0,78$$

wodorod ionynyň aktiwligi aşakdaky bolar:

$$a_{H^+} = [H^+] f_{H^+} = 6,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,78 = 5,07 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/дм}^3$$

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = -\lg 5,07 \cdot 10^{-6} \approx 6,3$$

Gidroliziň derejesi % hasaby bilen

$$\alpha\% = \frac{[H^+]}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \cdot 100 = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100 = 0,0065$$

Gidroliziň derejesini ikinji usul bilen hem tapmak bolar.

$$h\% = \frac{[H^+]}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \cdot 100 = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100 = 0,0065$$

### Analitiki täsirleşmeleriniň duýgurlygy

Hil derňewinde analitiki täsirleşmäniň duýgurlygy uly rol oýnayar.

Täsirleşmäniň duýgurlygy hakyndaky düşünje gerekli reaktiwi dogry saýlamaga, täsirleşýän maddalaryň belli bir görümlerini almaga we erginleri tygşytly harçlamaga kömek edýär.

Täsirleşmäniň duýgurlygy diýip, bar bolan reaktiwiň kömegi bilen iň az mukdardaky maddany (iony) açyp ýa-da tapyp bilmeklige aýdylýar.

Mukdar tayan täsirleşmäniň duýgurlygy biri-biri bilen

30

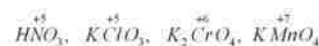
azdygyny belläp geçmek gerek. Mahsus (aýratyn) täsirleşmä mysal edip,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  kationlarynyň açylyşyny getirmek bolar.

Köplenç, reaktiwler häsiýetleri biri-birine ýakyn bolan birmäçe ionlara birmäneş täsir edýärler. Meselem:  $\text{Ba}^{2+}$  iony erginde  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ionlaryny  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaHPO}_4$  görnüşinde çökdürýär. Eger-de çökdürmeklik duz kislotasyňyň  $\text{HCl}$  gatnaşmagynda geçirilse, onda  $\text{Ba}^{2+}$  iony diňe sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  ionyny çökdürýär, sebäbi  $\text{BaCO}_3$  we  $\text{BaHPO}_4$  çökindileri duz kislotasynda ereýärler, emma  $\text{BaSO}_4$  çökindisi eremeýär. Diýmek,  $\text{Ba}^{2+}$  iony duz kislotasyňyň gatnaşmagynda sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  iony üçin mahsus täsirleşme bolup biler.

Kislorod saklaýan çylşyrymly ionlar  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  we başgalar täsirleşmä girenlerinde sada ionlara dargaman, eýsem bir tutuş bölejikler hökmünde täsirleşýärler, sebäbi çylşyrymly ionlary emele getirýän atomlaryň arasyndaky baglanyşyk ion baglanyşygy bolman, kowalent baglanyşygydyr.

Ionlaryň zaryady arap sanlary bilen bellenip, olaryň yzynda goşmak ýa-da aýyrmak alamatlary goýulýar, emma birleşmedäki elementiniň okislenme derejesinde goşmak, aýyrmak alamatlary sanlardan öňde goýulýandyr. Ol sanlary alamatlary (goşmak ýa-da aýyrmak) bilen elementiniň belgisiniň depesinde ýazylýar.

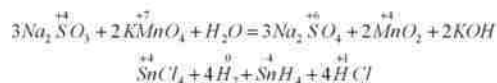
Meselem:



we ş.m.

Bu ýagdaýda, esasan hem, okislenme-gaýtarylma täsirleşmelerinde çylşyrymly maddalaryň arasynda himiki täsirleşme geçende, molekulalaryň düzümine girýän birmäçe atomlaryň okislenme derejeleriniň üýtgetmegi bolup geçýär.

19



Ionlaryň erginde solwatlary emele getirýändiglerini ýatdan çykarmaly däliris. Ionlaryň formulalaryny suw gurşawynda  $\text{Cr}^{2+}$  yerine  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ammiagyň gurşawynda  $\text{Cu}^{2+}$  ýazmaklygynyň yerine  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , suwsuz kükürt kislotada gurşawynda  $\text{Mg}^{2+}$  yerine  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)_3]^{2+}$  görnüşlerinde ýazylmalydyr, emma formulany ýazmak aňsat bolar ýaly biz olary ýönekeý ionlar görnüşinde ýazýarys.

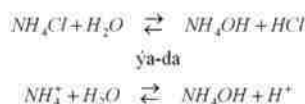
### Maddalaryň täsir ediş kanunynyň duzlaryň gidroliz hadysasynda ulanylyşy

Maddalaryň täsir ediş kanunyny duzlaryň gidroliz hadysasynda ulanmak bilen gidroliziň hemişeliginiň deňlemesini alýarys:

#### Gidroliz hemişeligi we ony hasaplamak

Gidroliz hemişeligi diýip gidroliz netijesinde emele gelen maddalaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň, duzuň gidrolizleşmedik molekulasyňyň konsentrasiýasyna bolan gatnaşygyna aýdylýar.

Eger-de haýsy hem bolsa bir ammoniý duzlarynyň biri gidrolizleşýän bolsa, gidroliziň netijesinde gowşak elektrolit emele gelýär.



20

Erginiň ion güýjüni hasaplaýarys.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (C_{\text{NH}_4^+} \cdot I^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot I^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,05 + 0,05) = 0,05$$

Eger ion güýjüniň bahasy belli bolsa, tablisadan aktiwlik koeffisiýentiniň bahasyny tapýarys:

$$f = 0,81$$

$\text{H}^+$  ionynyň aktiw konsentrasiýasy şu aňlatma boýunça hasaplanýlyar:

$$a_{H^+} = f_{H^+} \cdot [H^+] = 0,81 \cdot 4,6 \cdot 10^{-6} = 3,72 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/дм}^3$$

Erginiň pH-ny kesgitleýäris.

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+}$$

$$\text{pH} = -\lg 3,72 \cdot 10^{-6} = 5,43$$

Gidroliziň derejesini hasaplaýarys.

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-6}}{0,05} = 9,2 \cdot 10^{-5}$$

ýa-da

$$\alpha\% = \frac{[H^+]}{C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \cdot 100 = \frac{4,6 \cdot 10^{-6}}{0,05} \cdot 100 = 0,0092$$

**2-nji mesele:** 20°C temperaturada 0,1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ergindäki pH-y we gidroliz derejesini göterim hasaby bilen kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

$$K_{\text{гид}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{0,74 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 4,23 \cdot 10^{-10}$$

$[H^+]$  konsentrasiýasyny şu aňlatma boýunça kesgitlemek bolar:

29

$$h = \frac{\sqrt{K_{H_2O} \cdot C_{\text{düz}}}}{C_{\text{düz}}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{\text{düz}}}{K_{\text{ess}} \cdot C_{\text{düz}}^2}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{ess}} \cdot C_{\text{düz}}}}$$

$$h^{\text{‰}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{\text{düz}}}} \cdot 100$$

Şeýlelikde, erginde duzuň konsentrasiýasyny, gidrolizň geçýän temperaturasyndaky suwuň ionlarynyň köpeltmek hasylyny, gowşak esasyň dissosiasiýasynyň hemişeligini bilmek bilen, duzuň gidroliz derejesini we erginiň pH-ny aňsat kesgitlemek bolar.

**1-nji mesele:** 20°C temperaturada 0,05 N  $NH_4NO_3$ -yň ergininde ionynyň aktiwligini, pH-ny we gidroliz derejesini kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

Gidroliz täsirleşmesiniň deňlemesini ýazýarys:



ion deňlemesi



20°C temperaturada  $K_{H_2O} = 0,74 \cdot 10^{-14}$ ;  $K_{NH_4OH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  (tablisadan tapýarys):

$$K_{\text{gidr}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = \frac{0,74 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 4,23 \cdot 10^{-10}$$

Wodorod ionynyň konsentrasiýasyny şu formula boýunça kesgitleýäris:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{gidr}} \cdot C_{\text{düz}}} = \sqrt{K_{\text{gidr}} \cdot C_{NH_4NO_3}} = \sqrt{4,23 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/dm}^3$$

28

Täsirleşmäniň deňlemesinden görnüşi ýaly gowşak elektrolit  $NH_4OH$  we ekwiwalent mukdarda  $H^+$  iony hem bölünip çykýar. Şoňa görä-de dissosirleşmedik  $NH_4OH$ -yň deňagramlylyk konsentrasiýasy  $H^+$  ionynyň deňagramlylyk konsentrasiýasyna deňdir:

$$[NH_4OH] = [H^+]$$

Gidrolizleşen duzlaryň konsentrasiýasyny  $X$  belligi bilen belleýäris, sebäbi  $NH_4Cl$  iň bir molekulasy gidroliz netijesinde bir molekula  $NH_4OH$  we bir ion  $H^+$  emele getirýär. Şonuň üçin şunuň ýaly ýazmak mümkin:

$$[NH_4OH] = [H^+] = X_{\text{gidr}}$$

Şeýlelikde,  $NH_4OH$  ýa-da  $H^+$  ionynyň deňagramlylyk konsentrasiýasy berlen duzuň gidroliziniň derejesini görkezýän bahasy bolup hyzmat edýär.

Şu ýagdaý üçin maddalaryň täsir ediş kanunyny ulanýarys we himiki deňagramlylygyň hemişeliginiň deňlemesini ýazýarys:

$$\frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+] \cdot [H_2O]} = K$$

$[NH_4OH]$  we  $[H^+]$  deňagramlylyk kontentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň,  $[NH_4^+]$  we  $[H_2O]$  kontentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna bölünmegi hemişelik ululyk bolan  $K$ -a deňdir. Alnan deňagramlylykda suwuň hem kontentrasiýasy amalyýetde hemişelik hasaplanýlyr. Şoňa görä-de,  $H_2O$ -ny deňligiň sag tarapyna geçirip ýazýarys:

$$\frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = K \cdot [H_2O]$$

Belli bolsy ýaly, iki hemişelik bahanyň köpeltmek hasyly täze bir hemişelik baha berýär. Şonuň üçin hem  $K \cdot [H_2O]$  köpeltmek hasylyna **gidrolizň hemişeligi** ( $K_{\text{gidr}}$ ) diýip at berilýär:

21

$$\frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = K_{\text{gidr}}$$

Umumy görnüşde  $K_{\text{gidr}}$  şeýle ýazmak bolar:

$$\frac{[K_1OH] \cdot [H^+]}{[K^+]} = K_{\text{gidr}}$$

Bu ýerde  $K_1^+$  – kation,  $K_1OH$  – gowşak aşgar. Eger-de şu drobuň sanawjysyny  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasyna köpeltsek we şol wagtyň özünde hem şol baha bölsek, onda drob üýtgemez. Deňleme şeýle görnüşi alar:

$$\frac{[K_1OH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[K^+] \cdot [OH^-]} = K_{\text{gidr}}$$

Şu deňlemedäki  $K_1OH$  konsentrasiýasynyň  $[K^+] \cdot [OH^-]$  konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna bölünmegi, esasyň  $K_1OH$  elektrik dissosiasiýasynyň tersine bolan hemişeligiň ululygydyr, ýagny:

$$\frac{[K_1OH]}{[K^+] \cdot [OH^-]} = \frac{1}{[K_1OH]}$$

Deňlemede galan  $[H^+] \cdot [OH^-]$  ionlaryň konsentraziýalarynyň köpeltmek hasyly bolsa, suwuň ionlarynyň köpeltmek hasylydyr:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$$

Şu aňlatmalary ýerine goýsak, onda gidrolizň hemişeligi şeýle görnüşi alar:

$$K_{\text{gidr}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{K_1OH}}$$

Gidrolizň hemişeligi suwuň ionlarynyň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylynyň ( $K_{H_2O}$ ) gidroliz

22

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{\text{düz}}}{K_{\text{ess}}}}$$

Şu deňleme boýunça wodorod ionynyň molyar konsentrasiýasy, suwuň  $K_{H_2O}$  hemişeliginiň duzuň umumy ( $C_{\text{düz}}$ ) konsentrasiýasyna köpeltmek hasylynyň esasyň ( $K_{\text{ess}}$ ) hemişeligine gatnaşygynyň kök aşagyndaky bahasyna deňdir.

Şu deňlemäniň fiziki manysy aşakdakylardan ybaratdyr:

1.  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy suwuň ionlarynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr. Temperaturanyň üýtgemegi bilen  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy hem üýtgeýär, ýagny temperaturany ýokarlandyrsak  $K_{H_2O}$  köpeliýär we  $[H^+]$  erginde artýar.

2. Erginde duzuň konsentrasiýasy köpelse,  $[H^+]$  ionynyň molyar konsentrasiýasy hem köpeliýär.

3. Eger iki duzuň gidroliziniň geçişini deňeşdirmeli bolsa, onda duzlaryň haýsy birinde emele gelen esasyň elektrolitiki dissosiasiýa hemişeligi kiçi bolanda gidroliz çalt geçer. Eger-de duz güýçli kislotalardan we güýçli aşgardan emele gelen bolsa, onda ol duzlar hakykatda gidrolizleşmeýärler diýen ýalydyr.

Şeýlelikde, erginde gidrolizleşen duzlaryň  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny kesgitlemek bolar. Belli bolsy ýaly  $[H^+] = X_{\text{gidr}}$  bolsa, onda erginde  $[H^+]$  ululygyna görä duzlaryň gidroliziniň gowy we doly geçýändigini ýa-da erbet we ahýryna çenli geçmeýändigini anyklamak bolýar.

Yokardaky görkezilen  $[H^+]$  ionynyň molyar konsentrasiýasyny kesgitleme deňlemesi boýunça gidrolizň derejesini şeýle kesgitlemek bolar:

$$h^{\text{‰}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{ess}} \cdot C_{\text{düz}}}} \cdot 100$$

ýa-da

27

Yokarda görkezilişi ýaly,

$$[NH_4OH] = [H^+] = X_{gid}$$

ýa-da

$$[H^+]^2 = X_{gid}$$

Eger-de biz gidroliziň hemişeliginiň deňlemesine şu aňlatmalary goýsak, onda gidroliz hemişeligi aşakdaky deň bolar.

$$K_{gid} = \frac{[H^+]^2}{C - [NH_4OH]}$$

ýa-da

$$K_{gid} = \frac{[H^+]^2}{C_{umumy} - X_{gid}}$$

Bu ýerde  $[NH_4OH]$  ýa-da  $X_{gid}$  bahasyny göz önünde tutmasak hem bolar, sebäbi gidrolizleşen duzuň konsentrasiýasy ( $X_{gid}$ ), duzuň umumy konsentrasiýasy bilen deňeşdirilende örän ujypsyzdyr. Şoňa görä-de,  $[NH_4^+]$  ýa-da  $[NH_4OH]$  duzuň umumy konsentrasiýasyna deň diýip hasaplamak bolar.

$$\text{Onda şu ýagdaý üçin } K_{gid} = \frac{[H^+]^2}{C_{duz}}$$

Şu formuladan hem  $[H^+]$  konsentrasiýasy aşakdaky ýaly bolar.

$$[H^+] = \sqrt{K_{gid} \cdot C_{duz}}$$

Eger-de şu deňleşmä

$$K_{gid} = \frac{K_{H_2O}}{K_{es}}$$

aňlatmany goýsak, onda  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy üçin täze deňleşme alarys:

26

netijesinde emele gelen gowşak esasyň dissosiasiýasynyň hemişeligine ( $K_{NH_4OH}$ ) bölünmegine deňdir.

**1-nji mesele:**  $NH_4Cl$ -yň gidroliziniň hemişeligini kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

Tablisadan

$$K_{NH_4OH} = 1,85 \cdot 10^{-5}, \quad 22^\circ C, \quad K_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

tapýarys we ony gidroliziň hemişeliginiň aňlatmasyna goýýarys:

$$K_{gid} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

**2-nji mesele:** Aniliniň gidroliziniň hemişeligini  $25^\circ C$  üçin kesgitlemeli

**Meseläniň çözülişi:**

Tablisadan

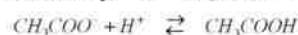
$$K_{anilin esasy} = 4,0 \cdot 10^{-10}, \quad 25^\circ C, \quad K_{H_2O} = 1,27 \cdot 10^{-14}$$

Aniliniň gidroliziniň hemişeligi şeýle bolar:

$$K_{gid} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-10}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$$

Esasyň  $K$  hemişeligi näçe kiçi bolsa, şonça-da gidroliziň hemişeligi ( $K_{gid}$ ) uly bolýar, ýagny duz güýçli gidrolizleşýär.

Eger gowşak kislotalardan we güýçli esasan emele gelen duzlar ( $CH_3COONa$ ,  $KCN$  we ş.m.) gidrolizleşseler, gidroliziň hemişeligini aşakdaky formula bilen kesgitlemek bolar:



$$K_{gid} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}}$$

23

ýa-da umumy görnüşde

$$K_{gid} = \frac{K_{H_2O}}{K_{kisl}}$$

Kislotalaryň hemişeligi näçe kiçi bolsa, gidroliziň hemişeligi şonça-da uly bolýar we duzuň gidrolizi güýçli geçýär.

Eger-de gowşak kislotalardan we gowşak esasan emele gelen duz gidrolizleşse, onda gidroliziň hemişeligini şu aşakdaky formula boýunça kesgitlemek bolýar:



$$K_{gid} = \frac{K_{H_2O}}{K_{kisl} \cdot K_{es}}$$

Deňleşmeden görnüşü ýaly, gidroliziň hemişeligi ( $K_{gid}$ ) suwuň hemişeligine ( $K_{H_2O}$ ) baglydyr. Suwuň hemişeligi ( $K_{H_2O}$ ) bolsa, öz gezeginde temperatura baglydyr, ýagny temperatura näçe ýokary bolsa, gowşak kislotalardan we gowşak esasan emele gelen duzuň  $K_{gid}$  hem ýokarydyr.

### Gidroliz derejesi

Gidrolizleşen duzlaryň konsentrasiýasynyň duzlaryň umumy konsentrasiýasyna bolan gatnaşygyna **gidroliziň derejesi** diýilýär.

Duzlaryň gidroliz derejesi  $\alpha$  belgi bilen bellenilýär. Göterim bilen aňladylýan gidroliziň derejesini şeýle ýazmak bolar:

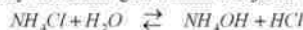
$$\alpha\% = \frac{\text{Duzlaryň gidrolizleşen molekulasyň mol sany}}{\text{Umumy erän duzlaryň molunyň sany}}$$

**Meselem:** Suwda erän 20 mol duzdan 0.04 mol gidrolizleşipdir, onuň gidroliz derejesini kesgitlemeli we görterimde aňlatmaly.

24

$$\frac{0,4}{20} = 0,02 \text{ ýa-da } 0,02 \cdot 100\% = 2\%$$

Ammoniy kloridiniň gidroliziniň derejesini kesgitleň.



ýa-da



$$K_{gid} = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}$$

$NH_4Cl$ -yň gidroliz derejesi şu formula boýunça kesgittenilip bilner:

$$\alpha\% = \frac{[NH_4OH]}{C_{NH_4Cl}}$$

ýa-da

$$\alpha\% = \frac{[NH_4OH]}{C_{NH_4Cl}} \cdot 100\% = \frac{[esas]}{C_{duz}} \cdot 100\%$$

Gidroliziň ion täsirleşmesinden görnüşü ýaly,

$$[NH_4OH] = [H^+]$$

$NH_4Cl$ -yň gidroliziniň derejesini kesgitlemegiň formulasyndaky  $NH_4OH$ -yň konsentrasiýasyny  $[H^+]$  bilen çalşyrsak, onda şeýle formula alarys.

$$\alpha\% = \frac{[H^+]}{C_{NH_4Cl}} \cdot 100$$

ýa-da

$$\alpha\% = \frac{[H^+]}{C_{duz}} \cdot 100$$

25



Kationlaryň dürli shemalar boýunça toparlara bölünüşiniň arasynda in giň ýaýranlaryndan kükürtwodorod we kislota-aşgar shemalary görkezmek bolar.

Kükürtwodorod shemasy metallaryň sulfidleriniň, hloridleriniň, gidroksidleriniň we karbonatlarynyň ereýjiligi bilen baglanyşyklydyr. Meselem, kyn ereýän sulfidleri emele getirýän kationlar, periodik tablisanyň çep tarapynda ýerleşýärler. Şeýlelikde, I-II analitiki toparlar D.I.Mendeleyewiň tablisanyň I we II toparlary bilen doly gabat gelýär. Kyn ereýän sulfidleri emele getirýän kationlar IV toparadan başlap, periodik tablisanyň sag tarapynda ýerleşýärler. III analitiki toparnyň kationlarynyň  $(NH_4)_2S$  bilen sulfidler görnüşinde çökyänleri, esasan, dördünji periodyň ortasynda ýerleşýärler, gidroksid görnüşinde çökyänleri bolsa periodik tablisanyň III-V toparlarynyň çep tarapynda ýerleşýärler. (diňe VI-toparda ýerleşýän hromdan başgasy).

Ionlaryň häsiýetleriniň elementleriň elektron gurluşy bilen ýakýndan baglanyşyklydygyny şu aşakdaky mysallaryň üsti bilen görmek bolýar. I-II analitiki toparnyň kationlarynyň we III toparnyň kationlarynyň ammoniý sulfidi  $(NH_4)_2S$  bilen gidroksid görnüşinde çökyänleri özlerniň in soňky elektron gatlaklarynda 2 ýa-da 8 sany elektronlary saklaýarlar. III-V analitiki toparnyň kyn ereýän sulfidleri emele getirýän kationlary, özlerniň in soňky elektron gatlaklarynda dolan 18 elektrony, dolmadyk 8-den 18 çenli elektrony ýa-da ahyrda 18+2 elektrony saklaýarlar. Kationlaryň arasynda soňky elektron gatlaklarynda dolmadyk elektron saklaýanlarynyň birnäçesi öňki elektron gatlagynda 8 elektron saklap, kislota ereýän sulfidleri emele getirip, III analitiki topara gatnaşýarlar. Başga bir kationlar bolsa, soňky gatlagyň öňündäki gatlakda 18 elektron saklap, kislota ereýmýän sulfidleri emele getirýärler we IV-V analitiki topara gatnaşýarlar.

48

$Cu^{2+}$  ionyny açmak üçin (I.1-nji tablica) görkezilen täsirleşmeleriň in duýgury kaliý ferrosianidiniň kömegi bilen geçirilýändigir.

### Hil derňewiniň usullary

Maddanyň düzümini kesgitlemeklik şol maddanyň düzümine girýän ionlaryň, atomlaryň we molekulalaryň himiki we fiziki häsiýetlerine esaslanandyr. Elementleri ýa-da birleşmeleri açmak üçin ulanylýan häsiýetleriň görnüşine baglylykda hil derňewi himiki we fiziki-himiki usullara bölünýär.

Himiki derňew täsirleşmäniň netijesinde emele gelen täze maddanyň häsiýetini öwrenmeklige esaslanandyr.

Himiki täsirleşmeleri “öl” we “gury” usullar bilen geçirmek bolar. Hil derňewinde, esasan hem, “öl” usuly giňden ulanylýar. Täsirleşmäniň “öl” usuly erinde erän maddalaryň arasynda geçýän täsirleşmelere esaslanandyr. Şonuň üçin hem barlaýan madda suwda, kislota-da ýa-da “patyşa aragynda” we ş.m. eredilip, ergin görnüşine geçirilýär.

**Gury usul.** “Gury” usul bilen geçirilýän derňewiň adynyň görkezişi ýaly, derňew üçin madda gaty, ýagny gury görnüşde bolýar.

Gury usul bilen geçirilýän derňewler: a) pirohimiki, b) owratmak (sokuda sürtmek) derňew usullaryna bölünýär.

a) Pirohimiki derňew barlaýan maddanyň gaz gorelkasynyň ýalynyň ýokary temperaturasynda gyzdýrmak bilen geçirilýär. Biz bolsa şolaryň diňe ikisiniň üstünde durup geçeriş.

**1. Reňkli perliň alynmagy.**

**2. Ýalnyň reňkiniň üýtgemegi.**

1. Birnäçe duzlar we metallaryň oksidleri ýokary temperaturada fosfat duzlarynda, meselem,  $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$

33

ýa-da natriniň tetraboraty (bura)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  eredilse, belli bir reňke reňklenen aýna (perli) emele getirýärler. Şol perliniň reňki boýunça barlaýan maddanyň düzümine haýsy ionyň girýändigini kesgitläp bilýäris.

Meselem: Kobaltlyň birleşmeleri deňişli gök reňk, marganesiň birleşmeleri mawy, demriň birleşmeleri sary-goňur, nikeliň birleşmeleri gyzyl-goňur, hromuň birleşmeleri zümreret-ýaşyl perli ş.m. reňk berýärler. Perliniň alynyşynyň usuly örän ýönekeý we onuň bilen tejiribe geçirilende anyklamak aňsatdyr.

2. Köp metallaryň uçury duzlary gaz gorelkasynyň ýalynyň reňksiz bölegine tutulanda, ýalynda her iona deňişli bolan reňk emele gelýär. Meselem: natriniň duzlary reňksiz ýalny sary reňke öwürýärler. Kaliniň duzlary – aýyk mawy, rubidiniň we seziniň duzlary – gülgüne-mawy, litiý we stronsiniň duzlary karmin-gyzyl, bariniň duzlary goňur, kalsiniň duzlary gyzyl-kerpiç reňki berýärler.

b) Owratmak usul derňewi 1898-nji ýylda rus himigi Flawian Mihaýlowiç Flawiskiý tarapyndan hödürlenen. Bu usuly 1884-nji ýyldan başlap F.M.Flawiskiý Kazan uniwersitetinde umumy we organiki däl himiýanyň kafedra müdiri bolup işläp ýörkä düzdi.

Bu usulda barlaýan gaty madda farfor sokuýygynda ýerleşdirilýär we onuň üstüne barlaýan maddanyň mukdary ýaly mukdarda gaty reaktiv guýulýar we bilelikde owradylýar. Täsirleşmäniň geçmegi netijesinde reňkli madda emele gelýär. Emele gelen maddanyň reňki boýunça hem barlaýan iony myzyn bardygyny kesgitläp bilýäris. Meselem: Kobalt  $Co^{2+}$  ionyny açmak üçin kobalt (II) hloridiniň  $CoCl_2$  birnäçe kristalyny ammoniý rodanidiniň  $NH_4CNS$  kristaly bilen sokuda owradýarlar. Kompleks duzunyň  $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$  emele gelyändigine sebäpli garyşdyrylan madda gök reňk alýar. Aşakdaky täsirleşmäniň netijesinde gök reňkiň emele gelmegi barlaýan maddada  $Co^{2+}$  ionynyň bardygyny görkezýär.

34

### Kationlaryň analitiki toparlara bölünüşiniň D.I.Mendeleyewiň periodik kanuny bilen baglanyşygy

D.I.Mendeleyewiň 1869-njy ýylda açan periodik kanuny analitiki himiýanyň ösmegine örän uly goşant goşdy. D.I.Mendeleyewiň bu işi analitiki himiýanyň nazaryýetiniň ösmegi üçin berk binýat bolup hyzmat edýär. Şol wagtdan başlap analitiki himiýa ylmynyň özi özbaşdak bir ugur hökmünde ösüp başlaýar. Şeýlelikde, D.I.Mendeleyewiň periodik kanuny kationlaryň analitiki toparlara bölünmegi bilen hem ýakýndan baglanyşyklydyr.

Kationlaryň kükürtwodorod usuly boýunça analitiki toparlara bölünüş elementleriň periodik kanuny bilen ýakýndan baglanyşyklydygy has hem oňat görünyär. Kationlaryň kükürtwodorod toparlara bölünüş rus himigi N.A.Menşutkin (1871) tarapyndan hödürlenen toparlara bölünüş bilen umuman gabat gelýär.

Derňew geçirilende ergindäki analitiki toparlaryň yzygiderli bölünmegi olaryň öwrenilen tertip sanlaryna ters gelýär. Erginden ilki bilen V-IV toparlaryň kationlary, soň III-II toparlaryň kationlary bölünip aýrylýar we derňelýär, in ahyrynda bolsa I toparnyň kationlary derňelýär. Emma analitiki toparlaryň kationlarynyň täsirleşmeleri öwrenilende bolsa I topardan başlanlyp, ýönekeý materiallardan kem-kemden çylşyrymly materiala geçilýär we şonuň bilen birlikde hem kem-kemden nazary materiallar öleşdirilýär.

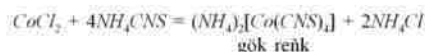
Kationlary toparlara bölmekligiň hemme shemalarynyň esasynda ionlaryň himiki häsiýetleriniň meňzeşlikleri we aýratynlyklary göz önünde tutulýar.

Ionlaryň häsiýetleri elementleriň elektron gurluşy we elementleriň periodik tablisasynda ýerleşişleri bilen baglanyşyklydyr.

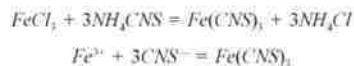
47

Kationlaryň kislotla-ugar derňew usuly boýunça toparlara bölünüş

Toparyň belgisi	Kationlar	Toparyň toparlaýyş reagenti (reaktiwi)	Emele gelyan birleşmeler	Toparyň birleşmeleriniň häsiýetleri
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	Yok		Hloridleri, sulfidleri, gidrokoksideri suwda erýär.
II	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{5+}, Sn^{5+}, Bi^{5+}, Te^{4+}, Se^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Li^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Th^{4+}, U^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}$	HCl pH ≈ 7-da	$AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2, HgCl_2, BiCl_3, SbCl_3, SnCl_2, SnCl_4, AsCl_3, AsCl_5, SbCl_5, SnCl_5, BiCl_5, TeCl_4, SeCl_4, MoCl_6, WCl_6, CrCl_3, FeCl_3, AlCl_3, MnCl_2, ZnCl_2, NiCl_2, CoCl_2, BaCl_2, SrCl_2, CaCl_2, MgCl_2, BeCl_2, LiCl, RbCl, CsCl, FrCl, ThCl_4, UCl_4, ZrCl_4, HfCl_4, TaCl_5, NbCl_5, TiCl_4, HfCl_4, TaCl_5, NbCl_5, TiCl_4$	Hloridleri, sulfidleri, gidrokoksideri suwda erýär.
III	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Li^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Th^{4+}, U^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}$	$H_2SO_4$	$BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4, MgSO_4, BeSO_4, Li_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, Fr_2SO_4, Th(SO_4)_4, U(SO_4)_4, Zr(SO_4)_4, Hf(SO_4)_4, Ta_2(SO_4)_6, Nb_2(SO_4)_6, Ti_2(SO_4)_6$	Sulfidleri suwda we gowşadylan kislotalarda eremesýär.
IV	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}$	NaOH (artynkag)	$Al(OH)_3, Cr(OH)_3, Zr(OH)_4, Hf(OH)_4, Ta(OH)_5, Nb(OH)_5, Ti(OH)_4$	Gidrokoksideri artynkag alinan asgatlarda erýär.
V	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Li^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Th^{4+}, U^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}$	$NH_3$ (artynkag)	$Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Al(OH)_3, Mn(OH)_2, Zn(OH)_2, Ni(OH)_2, Co(OH)_2, Ba(OH)_2, Sr(OH)_2, Ca(OH)_2, Mg(OH)_2, Be(OH)_2, LiOH, RbOH, CsOH, FrOH, Th(OH)_4, U(OH)_4, Zr(OH)_4, Hf(OH)_4, Ta(OH)_5, Nb(OH)_5, Ti(OH)_4$	Gidrokoksideri artynkag alinan asgatlarda we ammiakda eremesýär.
VI	$Cr^{3+}, Cr^{6+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{5+}, Sn^{5+}, Bi^{5+}, Te^{4+}, Se^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Li^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Th^{4+}, U^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}$	$NH_3$ (suw ergini) $[Hg_2(M_2)_4]^{2+}$	$[Cr(M_2)_4]^{3+}, [Cr(M_2)_6]^{3+}, [Hg_2(M_2)_4]^{2+}, [Hg_2(M_2)_6]^{2+}$	Gidrokoksideri artynkag alinan asgatlarda eremesýär, emma artynkag alinan ammiakda erýärler, maglumat gidrokoksidi ammiakda duranyň ergininde erýär.



Demriň (üç) walentli ionyny açmak üçin, demriň üç walentli duzuný ammonyý rodanidiniň  $NH_4CNS$  kristaly bilen  $Fe^{3+}$  iony bar bolsa, onda himiki täsirleşmäniň netijesinde garyşdyrylan madda göýý-gyzyl reňke boýalýar.

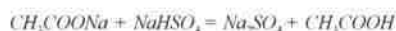


Hrom  $Cr^{3+}$  ionyny açmak üçin hrom duzuný kristallarynyň üstüne ammonyý rodanidini goşup owardýarlar. Şonda şeýle himiki täsirleşme geçýär:



Täsirleşmäniň netijesinde sary reňk emele gelýär. Sary reňkin emele gelmegi bolsa, barlaýan maddamyzyň düzüminde  $Cr^{3+}$  ionynyň bardygyny görkezýär.

Asetat anionyny, ýagny  $CH_3COO^-$  ionyny açmak üçin ukus kislotasynyň duzuný gaty kristalyny köp mukdarda bolmadyk gaty  $NaHSO_4$  ýa-da  $KHSO_4$  duzlary bilen owardýarlar. Bölünip çykan erkin halyndaky ukus kislotasy ysy boýunça bilýär. Täsirleşme aşakdaky deňleme boýunça geçýär:



Flawiskiniň usuly köp wagtlap amalyýetde ulanylmady; soňky ýyllarda bu usul rus himigi P.M.Isakow tarapyndan işlenip başlanyldy we ol bu usulyň birnäçe ýagdaýlar üçin gerek usuldygyny görkezdi. Meselem, şu usul bilen magdanlaryň we minerallaryň düzümini meýdan şertlerinde barlamak bolýar. Hil derňewinde gury usul bilen geçirilýän täsirleşmeler, esasan

hem, goşmaça häsiýetde bolup, olaryň kömegi bilen barlaýan maddalaryň düzümi çalt we çak bilen kesgitlenilýär.

Hil derňewiniň usuly, barlamaga alýan maddamyzyň mukdaryna görä, ýene-de şu aşakdaky usullara bölünýär (1.2-nji tablica). (Makrohimi, mikrohimiki, ýarynmikro we ş.m. bölünýärler).

1.2-nji tablica

Barlaýan maddanyň mukdaryna görä hil derňewiniň bölünüş

Usullar	Barlaýan maddanyň massasy, g-da	Erginiň mukdary göwrüm bilen, ml-de
Makro	0,1-1	10+100
Ýarym mikro	0,001+0,1	0,1+5
Mikro	0,001+0,01	0,01+1
Ultramikro	0,001	0,01+1
Submikro	0,0001	0,001

**Makrousul.** Hil derňewinde "makro" diýmek köp diýmek, ýagny biz derňew üçin alýan maddamyzy 1.2-nji tablisadan görnüşü ýaly köp mukdarda alýarys. Derňew probirkada ýa-da kiçijik stakanda geçirilýär. Şonuň üçin bu usula käwagtlar probirka usuly diýip hem aýdýarlar.

Mikro usulda derňew geçirilýän madda az mukdarda alýnýar. Özüniň geçiriliş usulyna görä mikro usul şu aşakdaky usullara bölünýär:

- Mikrokristalloskopik derňewi;
- Damja derňewi.

### Mikrokristalloskopik derňew

Mikrokristalloskopik derňewiň esasyňy goýan M.W.Lomonosowdyr. Ol 1844-nji ýylda azot kislotasynda demir siminiň erýşine mikroskopda seredeninde, bu ýagdaýy onda uly täsir galdyrypdyr. Soň mikroskopy himiki derňewde

1.3-nji tablica

Kationlaryň kükürtwodorod derňew usuly boýunça toparlara bölünüş

Toparyň belgisi	Kationlar	Toparyň toparlaýyş reagenti (reaktiwi)	Emele gelyan birleşmeler	Toparyň birleşmeleriniň häsiýetleri
I	$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$	Yok		Sulfidleri we karbonatları suwda erýärler, maglumat gidrokoksidi karbonatly ammiakda duranyň ergininde erýär.
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3$	$BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3$	Sulfidleri suwda erýärler, karbonatly suwda eremesýärler.
III	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	$(NH_4)_2S$ pH ≈ 7-da	$Al(OH)_3, Cr(OH)_3, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Mn(OH)_2, Zn(OH)_2, Co(OH)_2, Ni(OH)_2$	Sulfidleri (ya-da gidrokoksideri) suwda eremesýärler, gowşadylan kislotalarda erýärler.
IV	1-nji kçj topar $Cr^{3+}, Cr^{6+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}$ 2-nji kçj topar $As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Bi^{5+}, Te^{4+}, Se^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Li^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Th^{4+}, U^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}$	$H_2S$ pH ≈ 0,5-de	$Cr_2S_3, CrS, Bi_2S_3, HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, SnS_2, Bi_2S_3, TeS_2, SeS_2, MoS_3, W_2S_6, Cr_2S_3, FeS, Al(OH)_3, Mn(OH)_2, Zn(OH)_2, Co(OH)_2, Ni(OH)_2$	Sulfidleri gowşadylan kislotalarda eremesýärler, 2-nji kçj toparyň kationlarynyň sulfidleri ammonyý poliasulfidinde erin namudary emele getirýärler.
V	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}$ ýa-da $Hg_2^{2+}$	HCl	$AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2, HgCl_2$	Hloridleri we sulfidleri suwda we gowşadylan kislotalarda eremesýärler.

analitiki toparlara bölünendirler. Belli bolmadyk maddalaryň düzümini kesgitlemek üçin, yzygiderli derňew, ýagny toparlara yzygiderli biri-birinden aýryp barlamak usuly ulanylýar. Kükürt wodorod usuly boýunça hemme kationlar baş sany analitiki topara bölünýär (1.3-njı tablisa).

Kationlary toparlara bölmegiň in giňden ulanylýan usullarynyň biri hem kislotasagşar usulydyr.

Kislotasagşar usuly hlorlderiň, sulfatlaryň, gidroksidlerini mineral kislotalarynda, natriý gidroksidinde we ammiagyň suw ergininde dürli hili ereýjiligiňe görä VI sany analitiki topara bölünýär. Bu usulyň toparlarynyň toparlaýyn reagenti bolup duz kislota, kükürt kislota, natriý gidroksidi we ammiagyň suw ergini (1.4-njı tablisa) hyzmat edýär.

Kationlary toparlara bölmek üçin ýene-de ammiakly fosfat, sulfid-sagşar usullaryny hem görkezme bolar.

Drob derňewi usuly yzygiderli derňew usulyň tersine bolup, bu usulda ionlary açmak üçin diňe şol iona mahsus saýlaýjy reagentler ulanylýar. Bu usul boýunça häsiýetli täsirleşmeleriň kömegi bilen diňe  $NH_4^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ionlaryny açmak bolýar. Bu usul boýunça ionlar açylanda umumy erginiň ujundan az mukdarda ergin alnyp barlag geçirilýär. Gynansakda bu usuly hemme kationlary açmak üçin ulanmak bolmaýar. Şonuň üçin geçirilýän derňew, esasan, yzygider derňew usulyň kömegi bilen geçirilýär. Anionlary açmak bolsa, esasan, drob derňewiniň kömegi bilen geçirilýär.

Soňky wagtlarda hil derňewiniň ösmeginde iki ugry belläp geçmek bolar:

1) Öňden gelýän kükürt-wodorod usulyny kükürt-wodorodsyz diýip atlandyrylýan usullar bilen çalyşmak, sebäbi kükürtwodorod usuly bilen işlemek üçin aýratyn şertler gerek ( $H_2S$  almak üçin aýratyn jaý we başgalar).

2) drob derňewiniň ulanylyşyny giňeltmek.

ulanmaklygy M.W.Lomonosowyň işdeş ýoldaşy Towiy Yegorowiy Lowis tarapyndan ösdürilýär we duzlaryň kristallarynyň formasyny öwrenmek üçin hödürülýär. Lowiden soň bu usuly ösdürmäge rus alymy Pýotr Nikolaýewiç Ahmetow başlaýar. Onuň 1971-nji ýylda "Himiki barlag üçin mikroskopy ulanmak" diýen işi çap edilýär.

XX asyryň başlarynda bu usul akademik D.S.Belyankin tarapyndan giňden ulanylýar. Soňra bu usuly görnükli rus kristallografy Ýe.S.Fyodorow giňden ulanylýar we kristallohimiki usul derňewini hödürlep, bu usul barada monografiýa ýazýar. Bu usulda maddanyň kristalynyň formasy boýunça onuň içki gurluşyny we himiki düzümini kesgitlenilýär.

Häzirki wagtda mikrokristalloskopi usul bilen Gorkiy şäherindäki Döwlet uniwersitetiniň professory I.M.Korenman iş alyp barylýar. Ol 1947-nji ýylda "mikrokristalloskopiýa" diýen gollanmany çap edip çykarýar. Mikrokristalloskopiýa häzirki wagtda özbaşdak bir ylmy derse öwrüldi.

Meselem: bu usul boýunça  $Ca^{2+}$  we  $K^+$  ionlarynyň açylyşyna şeýle mysallary getirmek bolar:

Kalsiý  $Ca^{2+}$  ionynyň açylyşyna mysal:



Gipsiň inňe şekilli kristallarynyň emele gelşine bolsa, mikroskop arkaly seredilip göz ýetirilýär. Kaliý  $K^+$  iony üçin şu täsirleşmäni ýazmak bolar:



Prizma şekilli kristal emele gelýär. Emele gelen prizma şekilli kristallary mikroskop arkaly görmek bolar.

### Damja derňewi

Damja derňewi özüniň adynyň görkeziji ýaly barlaýan madda we reagent damja görnüşinde alynýar. Bu täsirleşme süzgüç kagyzyň üstünde ýerine ýetirilýär ýa-da ýörite farfordan ýasalan çukurjykly plastinkada, ýa-da käwagtlar mikroprobirkalarda geçirilýär. Damja derňewi üçin alynýan maddalaryň mukdaryna baglylykda köpden bäri ulanylýp gelýän probirka derňewi bilen mikroderňewi aralygynda durýan derňewdir. Damja derňewi özüniň çaltlygy, duýgurlygy, belli bir ionlara täsir edijiligi sebäpli dürli organiki däl we organiki maddalary açmakda, olaryň arassalygyny barlamakda, meýdan şertlerinde magdanlaryň we minerallaryň düzümini çalt barlamakda, tehnikanyň dürli görnüşlerinde, biokimiki derňewlerde, dürli ylmy-açyş işlerinde we başga-da köp maksatlar üçin ulanylýar. Damja derňewiniň esasyňy goýan görmükli rus alymy Nikolay Aleksandrowiç Tananayewdir.

Damja derňewi aşadaky ýaly ýerine ýetirilýär. Bir bölejik süzgüç kagyzyň ýa-da üsti azajyk oýulan farfor plastinkasynyň üstüne bir damja barlaýan erginimizi ýerleşdirýäris. Soň onuň üstüne degişli reagenti damja bilen guýýarys we netijä garaşýarys. Damja derňewi üçin kagyzyň ulanylmagy, süzgüç kagyzyň süýümleriniň kapylýar we adsorbsiya häsiýetlerine esaslanýar. Süzgüç kagyzyň ak reňkli bolmagy, täsirleşmäniň netijesinde emele gelen maddanyň oňat görmeclige kömek edýär. Eger emele gelýän madda az ereýän bolsa, onda ol kagyzyň kapylýarlarynda tegmil görnüşinde saklanyp galýar, ereýän maddalar bolsa, süzülip geçýärler we aňryk hereket edýärler. Şeýlelikde, bir wagtyň özünde çekmeklik bilen birlikde süzmeklik prosesi hem geçip, süzülen ergin tegmiljigiň, ýagny çökündiniň daşyna aýlanýar. Süzgüç kagyzyň şu gymmatly häsiýetini käwagtlarda ionlary bölmekde çökdürmek, süzmek we ýuwmak ýaly köp wagat alýan işlerden halas edýär. Eger-de tejribäni aýna plastinkasynda

goýbersek, onda biz iki dürli reňkiň zolagynyň emele gelendigini görüp bileris.

Maddalaryň ýa-da ionlaryň adsorbsiyalaşmak (ýuwdulmak) häsiýetleri dürli-dürlüdür. Şoňa görä-de, olar turbada dürli zonalary emele getirýärler we biri-birlerinden bölünýärler. Şol emele gelen zolaklaryň reňki boýunça-da barlaýan maddamyzyň ýa-da ionymyzyň hilini kesgitläp bilýäris. Eger-de barlaýan maddamyzyň ýa-da ionymyzyň reňkli zolak emele getirmese, onda reňksiz adsorbent şol barlaýan ionymyzyň bilen reňk beryän başga bir reaktiv bilen işlenilýär.

Fiziki-himiki usullaryň arasynda hil derňewinde giňden ulanylýan usullaryň biri hem poligrafia usulydyr. Bu usulda elektroliz netijesinde emele gelen toguň güýji ölçelýär.

### Yzygiderli we drob derňewleri

Maddalaryň düzümindäki kationlaryň erginde bardygyny ýa-da ýokdugyny kesgitlemek üçin toparýň toparlaýyn reaktiv diýip at berilýän reaktivleri ulanylýar. Derňewiň gidişinde öz häsiýetleri boýunça biri-birine ýakyn bolan ionlary açyp ýa-da gerek bolsa çökdürüp bilýän reaktiwe *toparlaýyn reaktiv* diýip at berilýär. Her bir toparýň toparlaýyn reaktiwi bilen çökdürilýän çökdündilerini täzeden eredip, düzümindäki ionlary häsiýetli täsirleşmeleriň kömegi bilen açýarlar. Toparyň toparlaýyn reaktivleriniň ýene-de gowy tarapy, eger-de barlaýan ionlarymyz toparýň toparlaýyn reaktivleri bilen otrisatel täsirleşme berseler, onda biz barlaýan toparymyzyň ionlary erginde ýok diýen netijäni çykaryp bileris. Toparyň toparlaýyn reagentleriniň saýlanyp alyşlaryna görä, ionlaryň toparlara bölünüşiniň bimäçe shemasyny bermek bolar. Şoňa görä-de, yzygiderli derňew dürli-dürlü bolup biler.

Şu berlen shemanyň derňewi kationlaryň sulfidlere, karbonatlara, hlorldere we gidroksidlere gatnaşyklaryna görä

esaslanandyr. Fiziki derňew usulyna spektral, lüminessent derňewleri mysal bolup bilerler. Spektral derňewinde barlaýan maddamyz gorelkanyň ýalňyna tutulanda, emele gelýän spektr şöhleleri öwrenilýär. Her bir elemente degişli bolan spektr çyzygynyň tolkun uzynlygy boýunça barlaýan maddanyň düzümi kesgitlenilýär. Usul önän duýgur, bu usul bilen aýratyn elementleriň mukdarynyň  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  g çenlisini kesgitlemek bolýar. Barlag geçirmek üçin maddanyň az mukdary gerek bolýar we derňew üçin wagty az harçlanýar.

Lüminessent derňewinde barlaýan madda ultramelewşe şöhle tutulsa, madda-da lüminessent ýagtylanma (sweçeniye) gözegçilik edilýär. Ultramelewşe şöhleleriň çeşmesi bolup, görnüş şöhleleri özüde saklaýan ýagty filtrli simap-kwars çyrasy hyzmat edýär. Lüminessent derňewi spektral derňewi bilen deňeşdirilende has duýgurdur. Bu usul bilen maddanyň  $10^{-10}$  g mukdary kesgitlenip bilner. Emma hemme maddalar lüminessensiýa ýagtylanma häsiýetlerini ýüze çykaryp bilmeýärler. Şoňa görä-de, bu usul giňden ulanylmaýar. Bu usulyň şu kemçiligine garamazdan ylmyň dürli pudaklarynda we tehnika-da, ýagny minerallaryň we organiki birleşmeleriň derňewinde, biologiýada, lukmançylykda, oba hojalygynda, iýmit önümlerini derňemekte, derileri bejermekte, aýnalary sortlamakda, nebit çykýan ýerlerini barlamakda we ş.m. ýerlerde giňden ulanylýar.

**Fiziki-himiki usullar.** Fiziki-himiki usullaryň arasynda hil derňewini geçirmek üçin köp ulanylýan usulyň biri hem hromatografiýa usulydyr. Bu usul 1903-nji ýylda rus alymy M.S. Swet tarapyndan hödürilenendir. Bu usulda barlaýan ergin aýna turbasynyň içindäki sorujynyň üstünden goýberilýär. Meselem, adsorbent bolup  $Al_2O_3$  we  $CaCO_3$ , külkesi hyzmat edip biler. Eger-de biz misiň we kobaltýň duzlarynyň suw erginlerini alýuminiň oksidinden ybarat bolan adsorbentiň üstünden

geçirsek, onda täsirleşmäniň netijesinde reňkli ergin ýa-da çökündi emele gelýär. Damja derňewinde reaktiw kagyzy, ýagny reaktiw siňdirilen kagyz hem ulanylýar, munuň üçin reaktiw kagyzyň emele getirýän maddasyna siňdirilýär. Meselem, elektrografiki damja usulynda želatinlenen kagyz ulanylýar. Damja derňewini ýerine ýetirgende käwaglar gyzdymaklyk hem talap edilýär. Şonuň üçin täsirleşme geçirilýän süzgüç kagyzyň daşrakdan mikrogorelkanyň ýalňyna tutup gyzdýrýarlar.

Kähalatlarda damja derňewi mikroprobirkada ýa-da mikrotigelde (kiçeňräk göweçde) geçirilýär. Bu ýagdaýlarda gyzdymaklygy belli bir temperaturada geçirmek, ekstraksiýa etmek, splawlamak ýaly adatdaky probirkada geçirilýän derňewleri geçirmek bolýar, ýöne ondan tapawudy damja derňewinde reagentleriň we wagtyň az harçlanmagydyr.

Damja derňewinde ulanylýan reagentler kapilýar turbasy oturdylan kiçik çüýşejiklerde saklanýar. Damja derňewinde gaz şekilli reagentler hem giňden ulanylýar. Meselem: ammiak, brom, kislotanyň bugy.

Süzgüç kagyzyň üstünde emele gelen tegmili şunuň ýaly reagentler bilen işlejek bolsalar, onda birnäçe sekunt süzgüç kagyzyň güýçli ammiagy, duz kislotasyny ýa-da brom suwuny saklaýan çüýşejigiň üstünde tutup saklaýarlar.

Damja derňew usulynda, esasan hem, reňki emele getirýän täsirleşmeler ulanylýar. Damja derňewi üçin şu aşakdaky täsirleşmeleri mysal getirmek bolar:

1.  $Co^{2+}$  ionynyň açylyşy, ammoniý rodanidiniň  $NH_4CNS$  kömegi bilen geçirilse, süzgüç kagyzyň üstünde gök reňkli tegmil emele gelýär.

2. Dimetilglioksimin kömegi bilen nikel ionynyň ( $Ni^{2+}$ ) açylyşy. Nikeliň barlygynda süzgüç kagyzyň ortasynda gyzyň ýa-da gülgüne reňkli tegmil emele gelýär. Eger-de yokardaky täsirleşme erginde  $Fe^{3+}$  we  $Cu^{2+}$  ionlarynyň gatnaşmalarynda geçse, onda nikel gyzylymytly-goňur reňkli tegmil emele getirýär.

Şonuň üçin şu täsirleşmäni ( $NH_4$ ) $HPO_4$ -iň ergini siňdirilen kagyzda geçirmeklik maslahat berilýär, sebäbi reňksiz demir we mis fosfatlarynyň kompleksi emele gelip, nikeliň dimetilglioksimin bilen açylmagyna zyýan bermeyärler.

3.  $Al^{3+}$  ionynyň açylmagy alizariniň kömegi bilen geçirilýär. Alýuminiý ionynyň barlygynda kagyzyň üstünde melewşe kölegeli gyzyň reňkli tegmil emele gelýär.

Damja usuly diňe hil derňewinde ulanylman, ýarym-mukdar derňewi üçin hem ulanylýar. Munuň üçin süzgüçdäki tegmiliň reňkini, standart (konsentrasiýasy ýa-da mukdary belli) ergin bilen alnan tegmiliň reňki bilen deňeşdirýärler ("Damja kolorimetriýasy").

Mukdar derňewini tiz geçirmek üçin damjanyň giň ýaýramazlygyny gazanmak gerek bolýar, onuň üçin eredilen parafin bilen kagyzyň  $1\text{ см}^2$  çemesiniň (Ýagodiniň usuly) daşyna aýlaýarlar we aýlawyň içine erginiň damjasyny we reagenti guýýarlar. Damja derňewinde süzgüç kagyzy ulanmaklyk diňe derňewiň gowy geçmegine ýardam etmän, eýsem derňew geçirmek üçin gerekli bolan gurşawy hem kesgitlemekdäki kynçylygy ýeňilleşdirýär. Munuň üçin süzgüç kagyzyň üstündäki damjanyň ýanyna kislotanyň damjasyny damdyrýarlar. Damjalaryň ýaýraýan zolagynda dürli pH-ly gurşaw emele gelýär. Haçan-da degişli pH gurşawy emele gelse, reňkli täsirleşme geçýär. Eger barlaýan maddamyz çökündi emele getirse, onda süzmek hem gerek bolmaýar.

Eger-de süzmekligi has-da doly geçirjek bolsak, onda çökündi berýän damja derňewini 2-3 gat süzgüç kagyzy alyp, täsirleşmäni şonuň 2-nji we 3-nji gatlagynda geçirýärler. Täsirleşme süzgüç kagyzyň üstünde geçirilende kagyz hromatografiýasynda geçirilýän ýaly bolmasa-da, az mukdarda maddalaryň bölünmegi bolup geçýär. Damja derňewinde reagentleriň az harçlanlygy sebäpli, gymmatly ýa-da seýrek tapylýan reagentleri hem ulanmaklyga mümkinçilik döreýär.

Organiki däl himiýada adatdaky probirka derňewinde ulanylýşy ýaly damja derňewinde hem sistemalaýyn geçirilende, derňewiň dürli usullary ulanylyp bilinýär. Damja derňewiniň kömegi bilen barlaýan ionymyzy başga köp ionlaryň barlygynda gös-göni açmak üçin mahsus (saýlamalaýyn ýa-da selektiv saýlaýjy) täsirleşmeleri ulanylýarlar. Damja derňewinde organiki reagentleriň şunuň ýaly birnäçe ionyň içinden bir iona täsir etmekligi pH gurşawa baglydyr.

Organiki däl maddalar üçin açylýan minimum  $0,1 \pm 0,01\text{ мкг}$  möçberdedir, organiki maddalar üçin bolsa  $1 \pm 0,1\text{ мкг}$ .

Damja derňewiniň kömegi bilen organiki maddalaryň düzümindäki C, H, O, N, S elementleri, galogenleri we başga elementleri açmaklygyny usuly hem-de olaryň molekullarynda funksional toparlary  $OH$ ,  $CHO$ ,  $COO$ ,  $NO_2$  saklaýan köp organiki maddalary açmaklygyny usuly düzülendir. Damja derňewi başga-da dürli meseleleri çözmekde giňden ulanylýar. Damja usuly akademik I.L. Alimarin tarapyndan hödürilenendir. Bu usul iň giň ýaýran usullaryň biri bolup, reaktiw az mukdarda ulanylýar we himiki täsirleşmäni 100 gezek dagy ulaldyp mikroskopyň aşagynda geçirilýär.

### Fiziki we fiziki-himiki usullar

Himiki usul bilen geçirilýän derňewler özläriniň çaltlygy boýunça hemişe önümçiligiň talapyny üpjün edip bilmeýär, sebäbi käbir halatda tehnologiýa prosesi öz wagtynda barlap, ony tiz düzeder ýaly, zaýa önüm goybermez ýaly derňewleri önän tiz geçirmek gerek bolýar. Şonuň üçin hem himiki usul bilen birlikde, käte himiki usuldan amatly bolýan fiziki we fiziki-himiki usullary giňden ulanylýarlar.

**Fiziki usullar.** Fiziki derňew usuly maddanyň himiki düzüminiň onuň aýratyn fiziki häsiýetlerine baglylygyna



$$C = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

Her görnüşin deňagramlylyk konsentrasiýasy ammoniý karbonatynyň umumy konsentrasiýasy bilen özara baglanyşyklydyr:

$$[CO_3^{2-}] = \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot C$$

$$[HCO_3^-] = \gamma_{HCO_3^-} \cdot C$$

$$[H_2CO_3] = \gamma_{H_2CO_3} \cdot C$$

Her bir görnüşin deňagramlylygyny tapmak üçin, ähli görnüşleriň konsentrasiasyny öz hemişeligi bilen aňlatmalydyr. Şu mysalda goşmaça täsirleşmäniň hemişeligi bolup, kömür kislotasynyň dissosiasiasynyň hemişeligi hyzmat edýär.

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1) \text{ täsirleşme üçin}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (2) \text{ täsirleşme üçin}$$

Eger-de şunda  $[CO_3^{2-}]$  tapmak gerek bolsa, onda  $[HCO_3^-]$  we  $[H_2CO_3][CO_3^{2-}]$  bilen aňladýarys:

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_2}$$

we

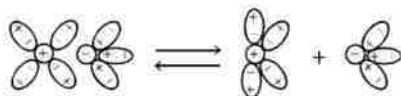
$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{K_2 \cdot K_1}$$

Deňlemä material balansy goýmak bilen şeýle görnüş alýarys:

## II. GOMOGEN SISTEMADAKY HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK

Häzirki zaman analitiki himiýasy, köplenç, erginler, esasan hem, suw erginleri bilen iş salyşýar. Elektrolitler suw erginlerinde ionlara dargaýarlar. Himiki elementleriň emele getirýän ionlary, meselem  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ , çylyrymly ýa-da kompleks ionlar  $UO_2^{2+}$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  kationlar we  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  anionlar görnüşinde bolýar. Suw ergininde ionlar suwuň molekulasy bilen birleşendirler. Şonuň üçin hem suw ergininde ionlar gidratlaşan ion görnüşinde bolýarlar. Meselem,  $[Na(H_2O)_6]^+$ ,  $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Cl(H_2O)_6]^-$ ,  $[J(H_2O)_6]^-$ .

Wodorod iony hem suw ergininde gidratlaşan görnüşinde bolup, ol suwuň diňe bir molekulasy bilen birleşendir we ol şeýle görnüşinde aňladýlar.  $[H(H_2O)]^+$ . Wodorodyň gidratlaşan



ionyna gidroksoniý, oksoniý ýa-da lioniý diýilýär we  $H_3O^+$  görnüşinde ýazylýar. Ýöne ionlaryň ýazylyşyny sadalaşdyrmak üçin ionlary  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $J^-$  görnüşinde ýazýarlar. Emma biz bu ionlaryň suw ergininde gidratlaşan görnüşinde bolýandygyny göz önünde tutmalydyrys.

I.A.Kablukow, D.I.Mendeleyew dagy erginleriň gidrat nazaryýetine esaslanyp, şeýle çaklama aýtdylar, ýagny

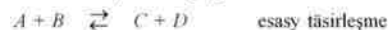
Birnäçe ýerlerde şu kanuna dogry gelmezliginiň sebäbi hem derňewi geçirmek üçin oňaýly bolan ýagdaýlary göz önünde tutulmalydyr. Meselem:  $Mg^{2+}$  kationynyň özüniň birnäçe häsiýetleri boýunça II toparyň kationlaryna goşmak mümkin hem bolsa, ony I toparyň kationlary bilen öwrenýärlär.

Kationlaryň analitiki toparlary bilen elementleriň D.I.Mendeleyewiň periodik tablisasynda ýerleşişiniň baglanyşygy rus himikleri N.I.Blok, I.M.Korenman, K.B.Ýasimurskiý we başgalar tarapyndan öwrenilendir.

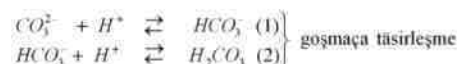
## Konsentrasiýalaryň we şertleýin termodinamiki hemişelikler

Ergindäki ionlar başga ionlar we molekulalar bilen birleşip, dürli hili täsirleşmeleriň geçmegine sebäp bolýarlar.

Ergindäki şeýle birleşme täsirleşmeleri esasy himiki we goşmaça himiki täsirleşmelerde geçýär.



Meselem,  $(NH_4)_2CO_3$  suw ergininde  $NH_4^+$  we  $CO_3^{2-}$  ionlary bilen birlikde, suwuň düzüminden emele gelen wodorod iony  $H^+$  bilen goşmaça täsirleşme hem berýär.



Netijede, erginde  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  ionlary we  $H_2CO_3$ -iň molekulasy bolýar.

Konsentrasiýanyň bir görnüşine *deňagramlylyk konsentrasiýasy* diýilýär we ol kwadrat ýaý bilen aňladýlar, meselem,  $[A]$ . Ähli görnüşleri jemleýän konsentrasiýa *umumy* ýa-da *analitiki konsentrasiýa* diýilýär, ol  $C$  harpy bilen bellenilýär.

Konsentrasiýanyň her bir görnüşü  $A$  maddanyň umumy konsentrasiýasy bilen deňişli koeffisiýentler arkaly baglanyşyklydyr

$$[A] = \gamma_A \cdot C_A$$

bu ýerde,  $\gamma_A$  – goşmaça täsirleşmäniň koeffisiýentidir.

$(NH_4)_2CO_3$  ergininde umumy ýa-da analitiki konsentrasiýa aşakdaka deň bolar.

Emma amalyýetde aktiwlik koeffisiýentine baha berlende, hasaplamalary ýenilleşdirmek üçin aşakdaky postulatlary (düzgünleri) ulanylýar:

1. Bir meňzeş zaryadly ionlaryň aktiwlik koeffisiýenti olaryň belgilerine we ölçeglerine garamazdan birmeňzeşdir.

2. Neýtral molekulalary saklaýan erginleriň koeffisiýenti idealdyr diýip hasaplamak bolar ( $\mu = 0$ ,  $f = 1$ ).

3. Gowşak elektrolitleriň koeffisiýenti ideal ýagdaýa ýakynlaşýar ( $\mu \rightarrow 0$ ,  $f \rightarrow 1$ ).

Şonuň üçin hem aktiwlik koeffisiýenti  $f$  hasaplanylýanda ionlaryň görnüşlerine garalmazdan berlen bir, iki, üç we dört zaryadly ionlaryň aktiwlik koeffisiýentlerinden peýdalanmak bolar (2.1-nji tablisa).

Elektrolitleriň suw ergininde ion güýji  $\mu < 10^{-4}$  deň bolsa, ionlaryň aktiwlik koeffisiýenti bire ýakyn bolýar.

2.1-nji tablisa

Ion güýjüne baglylykda, ionlaryň ortaça aktiwlik koeffisiýentiniň takmynan bahalary

Ion güýçleri	AKTIWLİK KOFFISIÝENTI			
	Bir zaryadly ionlar	İki zaryadly ionlar	Üç zaryadly ionlar	Dört zaryadly ionlar
1 10	0,99	0,95	0,90	0,83
2 10	0,98	0,94	0,87	0,77
5 10	0,97	0,90	0,80	0,67
1 10	0,96	0,86	0,73	0,56
2 10	0,95	0,81	0,64	0,45
5 10	0,92	0,72	0,51	0,30
1 10	0,89	0,63	0,39	0,19
2 10	0,87	0,57	0,28	0,12
5 10	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003
0,3	0,66	—	—	—
0,5	0,62	—	—	—

62

eredijileriň we ereýän maddalaryň bölejikleriniň arasynda hiç-hili biri-birine täsir etmeklik ýokdur diýip aýdyp bolmaz. Swante Arreniusyň garaýşyndan tapawutlanyp, I.A.Kablukow ereýän maddalaryň ionlarynyň suw bilen täsirleşip, himiki birleşmeleri-gidratlary emele getirýärler diýip tassyklaýar.

Gidratlaşan ionlar, köplenç, gidratlaşmadyk ionlardan özläriniň fiziki häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar. Meselem: misniň iony  $Cu^{2+}$  ak reňklidir, emma gidratlaşan iony  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  gök reňklidir. Kobaltynyň iony  $Co^{2+}$  goşy gök reňklidir, emma gidratlanan iony  $Co(H_2O)_6^{2+}$  gyzyr reňklidir.

Kaliý hloridiniň suwda ereýjiligini şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:



Şeýlelikde, molekulalaryň ionlara dargamagy ýöne bir fiziki hadysa bolman, eýsem himiki hadysa bolup, şonda ionlaryň eredji bilen birleşmegi bolup geçýär.

Häzirki wagtda elektrolitleriň suwda ereýjiliginiň iki görnüşini tapawutlandyrylýar:

1) Ion kristal gurluşly elektrolitleriň, meselem,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $Ba(NO_3)_2$  ýaly elektrolitleriň ereýjiligi. Haçan-da kristal gözenegiň düzümine girýän ionlar ergine geçende dissosiasiya bolýar.

2) Erkin ionlary bolmadyk kowalent baglanyşykly elektrolitleriň, meselem,  $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$  ýaly elektrolitleriň ereýjiligi.

Bu ýagdaýda ionlar elektrolitleriň suwda eremeginden emele gelýär. Şonuň ýaly hadysa ionlaşma diýip at berilýär.

Dissosiasiya öwrülüskli täsirleşme daldır, emma ionlaşma öwrülüsklidir.

Dissosiasiasyanyň we ionlaşmanyň arasynda üzüň-kesil aratapawudyň ýokdugyny belläp geçmek gerek, sebäbi polýar

51

kowalent baglanyşyklykdan ion baglanyşyklyga geçýän elektrolitler köp duş gelýär.

Elektrolitler, esasan, güýçli we gowşak elektrolitlere bölünýärler. Güýçli elektrolitler 30%-den köp dissosirleşýärler. Gowşak elektrolitler bolsa 5%-den az dissosirleşýärler. Orta haldaky elektrolitleriň dissosiasiasy 5-30% aralykdadyr. Gowşak elektrolitler erginde ionlar we ionlaşmadyk molekulalar görnüşinde bolýarlar. Meselem, suw ergininde kadmiý iodidiniň  $CdI_2$  molekulasy  $CdI^+$ ,  $Cd^{2+}$  we  $I^-$  ionlary görnüşinde bolýarlar. Turşuja kislotasynyň suw ergininde  $H_2C_2O_4$  molekulasy,  $HC_2O_4^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  we  $H^+$  ionlary görnüşinde bolýarlar. Mukdar taýdan elektrolitleriň ionlaşmaklary olaryň dissosiasiya derejesiniň ululygy  $\alpha$  (alfa) bilen kesgitlenilýär. Bu bolsa dissosirlenen molekulalaryň sanynyň, onuň erän molekulalarynyň umumy sanyna bolan gatnaşygydyr. Muny şeýle görnüşde aňlatmak bolar.

$$\alpha = \frac{\text{Dissosirlenen molekulalaryň sany}}{\text{Erän molekulalaryň sany}}$$

ýa-da başgaça şeýle ýazmak bolar:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ionlar}}}{C_{\text{umumy}}}. \text{ Şu ýerde } C - \text{konsentrasiya.}$$

Güýçli elektrolitleriň erginlerinde ion görnüşli bölejikler köp bolýarlar. Güýçli elektrolitlere köplenç duzlar, kislotalar we asgarlar degişlidir.

#### Maddalaryň täsir ediş kanunynyň öwrülüskli täsirleşmelerde ulanylyşy

Analitiki himiýanyň nazaryýeti himiki deňagramlylygyň kanunyna esaslanandyr, sebäbi analitiki himiýada ulanylýan esasy täsirleşmeler öwrülüskli täsirleşmelerdir, ýagny bir wagtyň özünde biri-birine garşy ugurlarda deýýän täsirleşmelerdir. Käbir

52

$$\mu = 6 \cdot C.$$

Yokardaky mysallary gysgaldylan görnüşinde hasaplap, yene öňki netijäni alarys.

$$(Z_1^2 \cdot C_1 + Z_2^2 \cdot C_2 + Z_3^2 \cdot C_3 + \dots + Z_n^2 \cdot C_n)$$

Ion güýçleri ionlaryň aktiwlik koeffisiýentiniň ( $f$ ) ululygyny kesgitelýär. Aktiwlik koeffisiýentini ( $f$ ) her bir aýratyn ion üçin kesgitlemeklik mümkin däl, şonuň üçin ortaça aktiwlik koeffisiýenti  $f_{\pm}$  görnüşinde ulanylýar. 1923-nji ýylda ABS-ly alym Debay we Daniýaly alym Hyukkel gowşak erginleriň aktiwlik koeffisiýentini ( $f$ ) kesgitläý ýaly formulany hödürlediler.

Elektrolitleriň erän gowşak erginleri üçin  $f \approx 1$ . Eger-de  $C < 0,01$  m bolsa, ýagny gowşak erginler üçin ion güýji  $\mu < 0,01$ -den köp bolmasa, aktiwlik koeffisiýenti şu formula boýunça kesgitlenilýär.

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

bu ýerde: 0,5-e deň bolan koeffisiýent 20°C temperaturada diňe suw erginleri üçin ulanylýar;

$Z$  – ionlaryň zaryady,  $\mu$  – bolsa ion güýjüdir.

Orta gowşak halyndaky erginler üçin, ýagny  $0,5 > \mu > 0,01$  bahalarynda aktiwlik koeffisiýenti şu formula boýunça kesgitlenilýär.

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

Konsentrasiýasy yokarda görkezilen erginlerde aktiwlik koeffisiýenti çylşyrymlyrak formula boýunça kesgitlenilýär.

$$\lg f = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + a \cdot 0,33 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{\mu}} + A,$$

bu ýerde:  $a$  – berlen ionyň radiusy, (sm);  $A$  – erän elektrolitiň we eredijiniň tebigaty bilen bagly bolan empirik koeffisiýent.

61

Umuman, binar elektrolitler ( $KAn$ ) için (meselem,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ) ergindaki ion güççleri olaryň molýar konsentrasiýasyna deňdir:

$$\mu = C$$

2. 0,03 m  $CaCl_2$  erginiň ion güýjüni hasaplamaly.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (2^2 \cdot C_{Ca^{2+}} + 1^2 \cdot C_{Cl^-}) = \frac{1}{2} \cdot (2^2 \cdot 0,03 + 1^2 \cdot 0,03 \cdot 2) = 0,09.$$

3. 0,2 m  $K_2SO_4$  erginiň ion güýjüni kesgitlemeli.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot C_{K^+} + 2^2 \cdot C_{SO_4^{2-}}) = \frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot 0,2 \cdot 2 + 2^2 \cdot 0,2) = 0,6.$$

$KAn_2$  ( $CaCl_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ) we  $K_nAn$  ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ) ýaly elektrolitleriň erginleriniň ion güççleri olaryň molýar konsentrasiýasynyň üçe köpeldilmegine deňdir.

$$\mu = 3 \cdot C.$$

4. 0,005 m  $CuSO_4$  erginiň ion güýjüni kesgitlemeli.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (2^2 \cdot 0,005 + 2^2 \cdot 0,005) = \frac{1}{2} \cdot (0,02 + 0,02) = 0,02.$$

Şunuň ýaly  $K^+ An^-$  ( $CuSO_4$ ,  $CaCO_3$ ) elektrolitler üçin ion güççleri olaryň molýar konsentrasiýasynyň dörde köpeldilmegine deňdir.

$$\mu = 4 \cdot C.$$

5. 0,01 m  $Cr(NO_3)_3$  erginiň ion güýjüni hasaplamaly.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (3^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,001 \cdot 3) = \frac{1}{2} \cdot (0,09 + 0,03) = 0,06.$$

Şunuň ýaly  $K_3An^3$  ýa-da  $3K^+ An_3^-$  (meselem,  $Na_3PO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $Cr(NO_3)_3$ ,  $AlCl_3$ ) elektrolitler üçin ion güççleri olaryň molýar konsentrasiýasynyň alta köpeldilmegine deňdir ýa-da gysgaldylan görnüşinde

60

täsirlşmeler örän çalt geçýärler, käbirleri bolsa örän haýal geçýärler. Himiki täsirlşmeleriň tizligi, esasan, täsirlşmä gatnaşan maddalaryň tebigatyna, olaryň konsentrasiýasyna we temperaturasyna baglydyr. Şu ýagdaýlaryň haýsy hem bolsa biriniň üýtgedilmegi öwürlişikli täsirlşmäniň ýagdaýyna täsir edýär, ýagny garşylykly täsirlşmäniň haýsy hem bolsa bir tarapa çalt tizlik bilen geçmegine ýardam edýär.

Täsirlşmäniň tizliginiň täsirlşmä girýän maddalaryň konsentrasiýasyna baglydygyny birinji gezek N.N.Beketow görkezipdir. Şonuň ýaly kanunlaýyklyk, 1867-nji ýylda Norwegiýaly alymlar Guldberg we Waage tarapyndan maddalaryň hereket ediş kanuny ady bilen tejribe esasynda aşakdaky ýaly kesgittenendir.

Himiki täsirlşmeleriň tizligi täsirlşmä girýän maddalaryň molýar konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr.

Olar umumy görnüşde şeýle ugur boýunça täsirlşýän bolsalar:



onda göni geçýän täsirlşmäniň tizligi ( $V_1$ ), täsirlşmä gatnaşan maddalaryň konsentrasiýalaryna göni proporsionaldyr.

$$V_1 = K_1[A][B]$$

bu ýerde  $K_1$  – proporsionallyk koeffisiýenti (täsirlşmäniň tizliginiň hemişelik koeffisiýenti), ol täsirlşmäniň tebigatyna, temperatura we beýlekilere baglydyr.  $[A]$  we  $[B]$  –  $A$  we  $B$  maddalaryň molýar konsentrasiýalarydyr.

Şunuň ýaly-da yzyna gaýdýan täsirlşmäni ýazmak bolar:  $V_2$  – yzyna gaýdýan täsirlşmäniň tizligidir.

$$V_2 = K_2[C][D]$$

bu ýerde  $K_2$  – proporsionallyk koeffisiýenti (täsirlşme tizliginiň hemişelik koeffisiýenti).

53

$[C]$  we  $[D]$  –  $C$  we  $D$  maddalaryň molýar konsentrasiýalary.

Başlandyç maddalaryň ( $A$  we  $B$ ) özara täsiri esasynda täsirlşmäniň başlangyç tizligi  $V_1$  ýuwaş-ýuwaşdan peselýär. Tersine emele gelen maddalaryň ( $C$  we  $D$ ) konsentrasiýasy köpeliýär, şoňa görä-de yzyna gaýdýan täsirlşmäniň tizligi artýar.

Haçan-da göni we tersine geçýän täsirlşmeleriň tizligi deňleşse, ýagny  $V_1$  we  $V_2$  ululyklar deň bolsa, onda sistemada himiki deňagramlyk emele geler we  $V_1 = V_2$ .

Şoňa görä, biz şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

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

onda

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

Bu deňleme himiki täsirlşmeleriň tizligi deňleşende, emele gelen maddalaryň molýar konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň ( $[C][D]$ ) başky maddalaryň molýar konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna ( $[A][B]$ ), bolan gatnaşygy berlen täsirlşme üçin, belli bir temperaturada hemişelik ululykdygyny görkezýär.

Bu deňleme maddalaryň täsir etmek kanunynyň matematiki görnüşinde aňladylyşdyr.

Şu deňlemedäki deňagramlylygynyň hemişeliginiň ( $K$ ) fiziki manyсы şeýle düşündirilýär. Deňagramlylygynyň hemişeligi  $K$ -dan görnüş i ýaly, ol  $K_1/K_2$  deňdir. Bu bolsa birməñzeş konsentrasiýada ( $1 \text{ mol/dm}^3$  deň bolan wagtynda) we berlen temperaturada göni gidýän täsirlşmäniň yza gaýdýan täsirlşmeden näçe esse çalt geçýändigini görkezýär. Eger-de,  $K > 1$  bolsa, onda göni gidýän täsirlşme çalt geçýär, tersine eger-de  $K < 1$ , bolsa, onda yza gaýdýan täsirlşme çalt geçýär.

54

Real sistemada  $a < C$ , ýagny  $a \neq C$ . Real sistemada ionlaryň özlerni alyp barşynyň ideal sistemadakydan gysarmagy, erginde ionlaryň özara elektrostatiği we himiki täsirlşişleri bilen baglanyşyklydyr.

### Ion güýji. Aktiwlik we aktiwlik koeffisiýenti

Berlen ergindäki hemme ionlaryň elektrostatiği özara baglanyşygyny ölçemek üçin erginde "ion güýji" diýip at berilýän ölçeg hödürlenipdir. 1921-nji ýylda amerikaly alymlar Lýus we Rendal tarapyndan ion güýjüniň kanuny açylypdyr. Şu kanun boýunça ion güýjüniň matematiki görnüş i şeýle kesgittenilýär:

Erginlerde ionlaryň güýji her bir ionyň konsentrasiýasynyň, onuň zaryadynyň kwadratyna köpeltmek hasylynyň ýarym jemine deňdir we ol g-ion/dm<sup>3</sup> ölçeg birliginde aňladylyr:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2$$

ýa-da

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (Z_1^2 \cdot C_1 + Z_2^2 \cdot C_2 + Z_3^2 \cdot C_3 + \dots + Z_n^2 \cdot C_n).$$

bu ýerde  $\mu$  – ion güýjüni;

$Z$  – ionyň zaryadyny;

$C$  – ionyň konsentrasiýasyny ( $\text{g-ion/dm}^3$ ) aňladýar.

Dissosirlenmedik molekulalar zaryadlarynyň ýokdugy sebäpli, berlen formulanyň düzümine girmeyärler.

Erginlerde ion güýjüni ölçemeklige birnäçe mysallar getireliň:

1. 0,01 m  $KCl$  erginiň ion güýjüni hasaplamaly.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot C_{K^+} + 1^2 \cdot C_{Cl^-}) = \frac{1}{2} \cdot (1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,01) = 0,01.$$

59

ya-da ion görnüşinde.  $Fe^{3+} + 3CNS = Fe(CNS)_3$ , şu mysalyň üsti bilen täsirleşmâni gerekli tarapa süýşürüp bolýandygyny has açyk görmek bolar. Eger-de başlandyç maddalaryň konsentrasiýalary köpeldilse, erginiň reňki has goýulaşyp, täsirleşmâniň saga tarap geçýändigini, eger-de ergine gaty  $NH_4Cl$  goşulsa, erginiň reňki öçüp täsirleşmâniň çepä tarap geçýändigini görmek bolýar.

Şeýlelikde, Le-Şateliýeniň prinsipine görä, himiki deňagramlylygynyň kanunyna seredilende, ideal we real sistemalary tapawutlandyryp bolýar.

**İdeal sistema şu aşakdaky ýagdaýlar bilen düşündirilýär:**

1. İdeal ýagdaýda ionlar we molekulalar özlärini gurşap alan ionlaryň we molekulalaryň täsirini duýmaýarlar.

2. Ionlar we molekulalar özläriniň himiki häsiýetlerini (tebigatyny) doly ýüze çykaryarlar. Hakykatda ideal sistema gabat gelmeýär. Muňa diňe üznüksiz gowşadylan erginler ýakyn bolýarlar.

3. İdeal sistemada aktiwlik konsentrasiýa umumy konsentrasiýa deňdir, ýagny

$$a = C$$

**Real sistema bolsa şeýle tapawutlanýar:**

1. Real sistemada ionlar we molekulalar özläriniň töweregini gurşap alyan ionlaryň we molekulalaryň täsirini duýýarlar.

Onuň üçin bularnyň özlärini alyp barşy ideal ýagdaýdakydan tapawutlydyr.

2. Ionlar we molekulalar özläriniň himiki tebigatyny doly ýüze çykarmaýar. Bularnyň konsentrasiýalary özläriniň hakyky konsentrasiýalaryndan az ya-da kän ýaly bolýar.

3. Real sistemada ionlaryň özlärini alyp barşlaryny aňlatmak üçin umumy konsentrasiýanyň ( $C$ ) yerine, aktiwlik konsentrasiýa ( $a$ ) diýip at berilýän ululyk ulanylýar.

58

Şu ýerden görnüşi ýaly,  $K$ -nyň san bahasy boýunça täsirleşmâniň haýsy tarapa geçýändigini kesgitlemek bolýar. Meselem, eger-de

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = 10^7$$

bolsa, onda bu san göni gidýän täsirleşmâniň yza gaýdýan täsirleşmeden 10 million gezek çalt geçýändigini görkezýär.

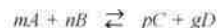
Eger-de

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = 10^{-5}$$

bolsa, onda bu san yza gaýdýan täsirleşmâniň öňe gidýän täsirleşmeden 100 mün gezek çalt geçýändigini görkezýär. Başga söz bilen aýdylanda, täsirleşmâniň netijesinde emele gelen maddalaryň deňagramlylyk konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly, täsirleşme üçin alnan maddalaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylyndan 100 mün esse kiçidir.

Eger-de  $K$ -nyň ululygy 1-e deň bolsa, onda garşylykly iki täsirleşmâniň hem tizligi bir-birine ýakındyr, ýagny deňleşdireninde uly tapawut ýokdur.

Eger-de täsirleşmä bir molekula gatnaşman, birnäçe molekula gatnaşýan bolsa, onda himiki deňagramlylygy mukdar taýdan şeýle aňlatmak bolar:



Maddalaryň täsir ediş kanunynyň esasynda şeýle ýazyp bilýäris.

$$V_1 = K_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

$$V_2 = K_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

Eger-de  $V_1 = V_2$  bolsa, onda

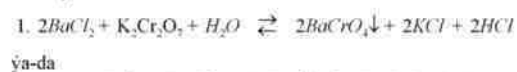
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K$$

55

Himiki derňewde esasan hem maddalaryň konsentrasiýalaryny üýtgetmekligiň uly ähmiýeti bardyr.

Maddalaryň konsentrasiýalaryny üýtgetmek bilen täsirleşmâniň deňagramlylygyny gerekli tarapa süýşürmek bolýar.

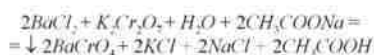
Meselem:  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$  ionlaryny açmak üçin täsirleşmeler:



ýa-da



Täsirleşmâniň deňlemesinden görnüşi ýaly, erginde wodorod ionynyň konsentrasiýasy köpeliýär. Bariý hromaty  $BaCrO_4$  bolsa, organiki däl kislotalarda aňsatlyk bilen ereýär. Şeýlelikde, duz  $HCl$  kislotasynyň emele gelmegi sebäpli çökündi doly çökmeyär we täsirleşme yzyna gaýdýar. Eger-de täsirleşme geçirilende, täsirleşmä gatnaşýan maddalardan başga-da natriý asetatyny goşsaň wodorod ionynyň  $H^+$  konsentrasiýasy çalt azalýar.



ýa-da



Diýmek, natriý asetaty goşulanda güýçli duz kislotasyna derek gowşak uksus kislota emele gelýär. Gowşak uksus kislotasyna  $BaCrO_4$  çökündisi eremeýär we doly çökiýär.

2. Sink ionyny açmak üçin bolsa  $H_2S$  ulanmak bolar.

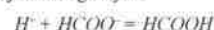


ýa-da ion görnüşinde

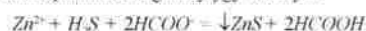
56



Bu täsirleşme erginde wodorod ionynyň  $H^+$  köpelmegi sebäpli yzyna gaýdýan täsirleşmedir. Täsirleşmâni yzyna gaýtarmaz ýaly etmek üçin täsirleşmä az mukdarda ammoniý formatyny  $HCOONH_4$  ýa-da natriý formatyny  $HCOONa$  goşýarlar.  $HCOONH_4$  ýa-da  $HCOONa$  ergindäki wodorod iony  $H^+$  bilen birleşip, güýçli duz  $HCl$  kislota derejine gowşak garynja kislotasyny emele getirýär.



Wodorod ionynyň ( $H^+$ ) konsentrasiýasynyň azalmagy sebäpli, täsirleşmâniň deňagramlylygy bozulýar



diňe göni tarapa, ýagny çökündiniň doly çökmegine, gowşak garynja kislotasynyň  $HCOOH$  emele gelmegine tarap geçýär.

3.  $K^+$  ionyny açmak üçin çakyr kislota täsir edilende şeýle täsirleşme geçýär:



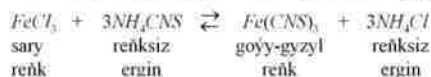
ýa-da



täsirleşmâniň netijesinde ak kristal şekilli çökündi-turşy duz, ýagny kaliý gidrotartrat we duz kislota emele gelýär. Erginde duz kislotasynyň köpelmegi sebäpli, ol kaliý gidrotartrat bilen täsirleşip, başlangyç maddalary emele getirýär.

Şonuň üçin hem täsirleşmâni yzyna gaýtarmaz ýaly etmeli, ýagny  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny azaltmaly.

4.  $Fe^{3+}$  ionyny açmak üçin  $NH_4CNS$  ýa-da  $KCNS$  goşýarlar.



57



$EKH^F$ -niň bahasyny  $= f(T, P)$ .

$EKH^F$  maglumat tablisalaryndan alynýar.

Real ýagdaýda 1)  $\mu \neq 0$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma = 1$ , onda ionlaryň aktiw konsentrasiýasy  $a = [A] \cdot \gamma_A$  deň bolar.

$$EKH^F = a_A^m \cdot a_B^n = [A]^m \cdot f_A^m \cdot [B]^n \cdot f_B^n,$$

onda  $[A]$  we  $[B]$  konsentrasiýaly ionlaryň ereýjiliginin köpeltmek hasyly ( $EKH^C$ ) şeýle bolar:

$$EKH^C = [A]^m \cdot [B]^n.$$

Şu ýagdaýda

$$EKH^C = f(T, P, \mu)$$

Şeýlelikde, kyn ereýän elektrolitleriň  $EKH^C$  ululygy üýtgemeyän temperaturada, basyşda we erginiň ion güýjünde hemişelikdir. Diýmek, bu ýerde ionlaryň ion güýjini hem göz önünde tutmalydyr.

Eger-de  $f < 1$ , onda  $EKH^C > EKHF$ .

2) Eger-de  $\mu \neq 1$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma \neq 1$ .

Bu ýagdaýda erginiň molýar konsentrasiýasy şeýle bolar:

$$[A] = C_A \cdot \gamma_A$$

onda

$$EKH^F = a_A^m \cdot a_B^n = [A]^m \cdot f_A^m \cdot [B]^n \cdot f_B^n \cdot C_A^m \cdot \gamma_A^m \cdot C_B^n \cdot \gamma_B^n.$$

Şertleýin  $EKH^F$  ululygy şeýle aňladylar:  $EKH^F = C_A^m \cdot C_B^n$ .

Ionlaryň ereýjiliginin köpeltmek hasylynyň şertleýin jemi diňe temperatura, basyş, erginiň ion güýjüne bagly bolman, şu ýagdaýda geçýän goşmaça täsirleşmeleriň täsirine hem baglydyr.

$$EKH^F = f(T, P, \mu, \gamma)$$

Meselem, erginde çökindiriji ionlary bilen bir ýa-da birnäçe goşmaça täsirleşmeleriň geçmegi, ýagny az dissosirlenýän birleşmeleriň, kompleksni emele gelmegi we ş.m. mümkin.

80

$$C = [CO_3^{2-}] + \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{K_2 \cdot K_1} = [CO_3^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_1} \right).$$

bu ýerden

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_1}}.$$

Şunuň ýaly usul bilen  $HCO_3^-$  ionynyň konsentrasiýasyny we  $H_2CO_3$ -iň mol bölegini hasaplamak bolar.

**Mesele.** 0,1 m ammoniý sulfidinde, gidrosulfid ionynyň deňagramlyk konsentrasiýasyny (pH = 7) kesgitlemeli.

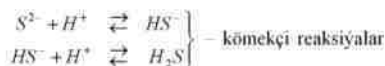
**Meseläniň çözülişi.**

Ammoniý sulfidi ionlara doly dissosirlenýändir. Şoňa görä-de, kükürdiň atomy saklanýan birleşmäniň konsentrasiýasy, şol birleşmäniň başky konsentrasiýasyna deňdir, ýagny  $C_S = 0,1 \cdot m$ .

Ammoniý sulfidiniň ionlara dissosirlenişi şeýle geçýär:



Eger-de  $S^{2-}$  iony  $H^+$  iony bilen täsirleşse, onda şeýle bolar:



Şu görnüşli maddalaryň umumy konsentrasiýasy, onuň deňagramlyk konsentrasiýasynyň jemine deňdir, ýa-da material balansyň ýagdaýynda  $C_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$ ,  $[S^{2-}]$  we  $[H_2S]$  gözleýän  $[HS^-]$  ululygy bilen we kömekçi täsirleşmäniň deňagramlylygynyň ýerine bolsa, kükürtwodorod kislotasynyň dissosiasiasynyň hemişeligini alýarys:

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13};$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HS^-]}{[H^+]} \quad \text{we} \quad [H_2S] = \frac{[H^+][HS^-]}{K_1}$$

$$C_S = \frac{K_2 \cdot [HS^-]}{[H^+]} + [HS^-] + \frac{[H^+][HS^-]}{K_1} = [HS^-] \cdot \left( 1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1} \right).$$

Bu ýerden  $[HS^-]$  tapýarys:

$$[HS^-] = \frac{C_S}{1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1}} = \frac{0,1}{1 + \frac{1,3 \cdot 10^{-13}}{10^{-7}} + \frac{10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-7}}} = 0,5 \text{ g-ion/dm}^3$$

Elektrolitleriň dissosiasiasyna hem yzyna gaýdýan himiki täsirleşmeler ýaly seretmek bolar. Elektrolitleriň birmeňzeş zaryadly iki iony emele getirýänleriniň ýa-da başgaça aýdylanda binar elektrolitleriň, meselem, deňagramlyk dissosiasiasynyň maddalaryň hereket ediş kanunyňa boýun egýändigini şu deňleme boýunça görkezilýär.

$$K = \frac{[Me^+][An^-]}{[MeAn]},$$

bu ýerde,  $K$  ululyga *elektrolitleriň dissosiasiya hemişeligi* diýip at berilýär.

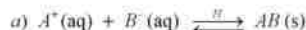
66

bilen açylan halatynda, ýagny kowalent baglanyşykly maddalar üçin



Ion görnüşli maddalar üçin, ionlaryň assosiaty.

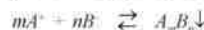
II-nji ýagdaý



Gowy ereýän elektrolitler üçin.

Kyn ereýän elektrolitden (gaty faza) we onuň doýgun ergininden (suwuklyk faza) durýan sistemada dinamiki deňagramlylygyň emele gelmegine çökmek-eremek täsirleşmesi diýilýär.

Analitiki himiyada örän köp kyn ereýän birleşmeler bilen iş salşylýar. Täsirleşme umumy görnüşde şeýle ýazylýar:



Amatly bolar ýaly ionlaryň zaryadlaryny galdyryp ýazylýar. Gaty fazanyň aktiwliginiň ululygynyň hemişelikdigini göz önünde tutmak bilen çökmek-eremek täsirleşmesiniň deňagramlyk hemişeligi, ýagny ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylynyň jemini ( $EKH$ -ny) şeýle görnüşde ýazyp biliris:

$$K = \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{a_{AB}} = EKHF = K_s^T$$

ýa-da

$$EKH^F = a_A^m \cdot a_B^n.$$

Bu ionlaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň termodinamiki aňladylyşydyr. Bu ýerde  $\mu = a$ ;  $f = 1$ ;  $\gamma = 1$ .

Şeýlelikde, belli bir temperaturada, basyşda berlen eredijide

65

79

tizligi ( $V_2$ )  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlarynyň belli bir wagt birliginde çaknyşmalaryna baglydyr. Ony şeýle ýazyp biliris:

$$V_2 = K_2 [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}],$$

bu ýerde  $K_2$  – belli bir temperaturada hemişelik sandyr. Doýgun erginde bu iki hadysanyň tizligi deňdir, ýagny

$$V_1 = V_2.$$

Şoňa görä-de, ýokardaky deňlemeleri şeýle ýazmak bolar:

$$K_1 = K_2 [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}].$$

ýa-da  $K_1$  we  $K_2$  hemişelik san bolany üçin, olary deňligiň çep tarapyna geçirip, şeýle görnüşde ýazyp biliris.

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \frac{K_1}{K_2}.$$

Iki hemişelik sanyň gatnaşygy hem hemişelik sandyr, ony bolsa ereýjiligiň köpeltmek hasyly (EKH) bilen bellenilýär. Şeýlekde,

$$EKH_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}].$$

Bu hemişelik ýa-da ululyk (EKH) kyn ereýän maddalaryň ereýjiligiň häsiýetlendirýär. Bu konstanta *ionlaryň ereýjiligiň köpeltmek hasyly* (EKH) diýlip at berilýär.

Şeýlekde, doýgun erginlerde kyn ereýän elektrolitleriň ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly belli bir temperaturada hemişelik sandyr.

Umumy sistemany şeýle görnüşde ýazmak bolar:



I-nji ýagdaýda  $K = K_1 \cdot K_2$ , az dissosirleşýän maddalar üçin, meselem,  $Ni^{2+}$  ionyny dimetilglioksim ýa-da Çugayewiň reaktivi

Şeýlekde, elektrolitleriň dissosiasiya hemişeligi dissosirlenen elektrolitleriň ionlarynyň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylynyň şol elektrolitiň dissosirlenmedik molekullarynyň konsentrasiýasyna bolan gatnaşygydyr.

Dissosiasiya hemişeligi ( $K$ ) elektrolitleriň ionlaşmaga bolan ukylaryny oňat görkezýär. Bu hemişeligiň ululygy näçe köp bolsa, şonça-da gowşak elektrolitler güýçli dissosirlenýärler we erginiň deňagramlylygynda ionlaryň konsentrasiýasy köp bolýar.

Gowşak elektrolitlerde  $K$  dissosiasiya hemişelik bilen dissosiasiya derejesiniň ( $\alpha$ ) arasynda belli bir özara gatnaşyklar bolýar, ony matematiki gömüsinde şekillendirmek bolýar. Onuň üçin binar elektrolitleriň molyar konsentrasiýasyny  $C$  bilen, dissosiasiya derejesini  $\alpha$  bilen bellesek, onda her bir emele gelen ionuň konsentrasiýasy  $C \cdot \alpha$  deň bolar.

Dissosirlenmedik molekullaryň konsentrasiýasy bolsa  $C \cdot (1 - \alpha)$  deň bolar.

Şu bellikleri dissosiasiya hemişeligiň ( $K$ ) deňlemesine goýsak, onda şeýle gömüsdäki deňlemäni alyp biliris:

$$K = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)}.$$

bu ýerden  $C$ -leri gysgalsak, şeýle gömüsdäki deňlemäni alarys:

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Bu formula Ostwaldyň erginleri gowşatmaklyk kanunynyň matematiki görnüşidir. Şu kanun boýunça elektrolitleriň dissosiasiasynyň hemişeligi ( $K$ ) erginleriň konsentrasiýasynyň gowşadylmagyna bagly däl.  $(1 - \alpha)$  ululygyň bahasy gowşak elektrolitler üçin birlige ýakındyr. Şu ýagdaýa görä deňlemäni şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$C \cdot \alpha^2 = K$$

bu ýerden hem,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Şu kanun boýunça gowşak elektrolitleriň dissosiasiasynyň hemişeligi  $K$  bilen kesgitlemek bolar, munuň üçin eksperimentiň kömegi bilen dissosiasiya derejesi kesgitlenen bolmaly ýa-da tersine bolmaly.

$K$  hemişeligiň bahasyny bilmek bilen gowşak elektrolitleriň dissosiasiasynyň derejesini we ergindäki ionlaryň konsentrasiasynyň hasap hasaplamak bolar.

**Mesele.** 25°C-de 0,1 m  $NH_4OH$  ergininde elektrolitiň dissosiasiya derejesini,  $NH_4^+$  we  $OH^-$  ionlaryň konsentrasiýasyny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi.** Tablisadan  $NH_4OH$  üçin  $K$ -nyň bahasyny tapýarys.  $K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ . Şundan soň, ýokardaky deňleme boýunça 0,1 m  $NH_4OH$ -yň dissosiasiasiya derejesini kesgitleýäris.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

göterim hasaby bilen  $1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 100\% = 1,34\%$ .

Ergindäki  $NH_4^+$  we  $OH^-$  ionlarynyň konsentrasiýasyny kesgitleýäris.  $NH_4OH$ -yň dissosiasiasyndan gömüşi ýaly,

$$[NH_4^+] = [OH^-] = C \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1,34 \cdot 10^{-2} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/dm}^3$$

Şeýle hem, eger-de erginiň molyar konsentrasiýasy we gowşak elektrolitleriň ionlaşma derejesi belli bolsa, onda dissosiasiya hemişeligiň ululygyny belli bir temperaturada kesgitlemek bolýar.

**Mesele.** Eger-de 18°C-de 0,1 m  $CH_3COOH$  erginde ionlaşmak hemişeligiň derejesi 0,0132-ä deň bolsa, onda şu

$Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  suruň dipolynyň täsir etmekligi sebäpli, kristalýň üst gatlaklaryndan gidratlaşan ion görnüşinde ergine geçýärler.

Eremeklik bilen bir wagtyň özünde erginde çökmeklik hadysasy geçýär, ýagny erginden  $BaSO_4$  tazedan çökyär, sebäbi ergindäki gidratlaşan ionlar öz hereketlerinde biri-biri bilen çaknyşyp degidratlaşýarlar, ýagny gidrat suwlary aýrylýar we  $Ba^{2+}$  ionlary  $SO_4^{2-}$  ionlary bilen birleşip çökmüşiň görnüşinde kristallaryň üstüne çökyärler. Ýuwaş-ýuwaşdan eremeklik azalýar we çökmeklik köpeliýär. Wagtyň geçmegi bilen eremek tizligi çökmek tizligi bilen deňleşýär, dinamiki deňagramlylyk yzme yzme çykýar, ýagny kristallardan näçe  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlary ergine geçýän bolsa, şonça-da  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlary erginden kristallaryň üstüne çökyärler we  $BaSO_4$ -iň doýgun ergini emele gelýär, ýagny şondan soň gaty maddalaryň azalmagy hem-de we  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlarynyň toplanmagy bolup geçmeýär.

Şeýlekde, degişli gaty fazanyň ergin bilen dinamiki deňagramlylykda bolmagyna *doýgun ergin* diýilýär.

Doýgun erginiň deňagramlylyk sistemasynda hem maddalaryň hereket etmek kanuny ulanylýar.

Eremek tizligi ( $V_1$ ), ýagny ergine geçýän  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlaryň mukdary gaty fazanyň belli bir üst gatlagynda we belli bir wagta  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlarynyň sanyna göni proporsionaldyr. Şol sanlar wagtyň geçmegi bilen üýtgemeyär diýip aýtmak bolar. Şonuň üçin hem üýtgemeyän temperaturada eremekligiň ululygy hemişelikdir diýip aýdyp bolar. Onda

$$V_1 = K_1$$

$Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlarynyň kristallaryň üstüne çökmekliginiň

### III. GETEROGEN SISTEMADAKY HIMIKI DEŃAGRAMLYLYK

Derňew geçirilende çylşyrymly geterogen sistemalara düş gelinýär. Şonuň üçin derňewiň dürli fazalarda nähili geçişini, çökündini çökdürmek we eretmek üçin nähili şertleriň gerekdigini bilmek örän möhümdir.

Geterogen sistema, meselem, berlen maddanyň doýgun ergininiň onuň çökündisi bilen üst gatlaklary boýunça biri-biri bilen galtaşmaklarydyr. Çökündi we doýgun ergin bir-birlerinden özläriniň üst gatlaklary boýunça bölünýärler, şonuň üçin olara *geterogen sistemanyň fazalary* diýip at berilýär. Analitiki himiyada, esasan, dört sany sistemany tapawutlandyryjalar:

- I. Gaz-suwuklyk;
- II. Gaz-gaty madda;
- III. Suwuklyk;
- IV. Suwuklyk-gaty madda.

Şularyň içinde, esasan, III we IV sistemalar derňewde giňden ulanylýar. Hazir biz IV sistemanyň, ýagny suwuklyk we gaty maddanyň üstünde durup geçjekdiris, sebäbi derňewde, esasan, geterogen sistema bilen iş salşylýar.

#### Ergin-çökündi deňagramlylyk sistemasy

Mukdar taýdan şu sistemany nähili häsiýetlendirilmelidigini başarmak üçin şu mysalyň üstünde durup geçeliň. Meselem, kyn ereýän elektrolitlerden  $BaSO_4$ -i ýa-da  $AgCl$ -y alalyň we olary suwda eredeliň.  $BaSO_4$ -iň ionlary

76

erginiň dissosiasiasynyň hemişeliginiň nähili boljagyny kesgitlemeli.

#### Meseläniň çözülişi:

1  $dm^3$  0,1  $m$  erginde  $CH_3COOH$ -yň 0,1 molekulasy saklanýar. Şu mukdarda ionlaşmagyň derejesine görä, näçe gram molekulanyň ionlaşandygyny hasaplaýarys. Onuň üçin  $0,1 \cdot 0,132 = 0,00132$ . Diýmek, 0,00132  $g$ -molekula  $CH_3COOH$  kislotasy dissosirlenipdir. Galanlary bolsa dissosirlenmedik molekulalaryň görnüşinde bolýarlar, ýagny dissosirlenmedik molekulalaryň sany  $0,1 - 0,00132 = 0,09868$   $g$ -molekula bolýar.

Kislotanyň dissosiasiasynyň deňlemesini ýazýarys.



Deňlemeden görnüş i ýaly,  $CH_3COOH$ -yň her bir  $g$ -molekulasy ionlaşanda 1  $g$ -ion wodorody we 1  $g$ -ion kislotasy galyndysyny emele getirýär. Şeýlelikde, 0,00132  $g$ -molekula  $CH_3COOH$  dissosirlenende ergininde 0,00132  $g$ -ion  $H^+$  we 0,00132  $g$ -ion  $CH_3COO^-$  bolýar.

Şeýlelikde,  $CH_3COOH$ -yň dissosiasiasynyň hemişeligi aşakdaky ýaly bolar:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{0,00132 \cdot 0,00132}{0,09868} = 0,0000177 = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

Elektrolitleriň dissosiasiasynyň derejesini kesgitlemek bilen C.Arrenius, W.Ostwald we başga alymlar meşgullanypdyrlar. Dissosiasiya derejesi birnäçe usullar bilen kesgitlenip bilner. C.Arrenius dissosiasiya derejesini kesgitlemekligiň iki usulyny hödürleýdir:

1. Berlen erginde temperaturanyň aşaklamagy bilen suwuň doňmaklygy esasynda kesgitlemek.
2. Elektrolitleriň dissosiasiya derejesini elektrolitleriň tok geçirijiligini ölçemek bilen kesgitlemek.

69

#### 2.2-nji tablisada

Ostwaldyň erginleri gowşatmak kanuny boýunça hasaplanýan gowşak we güýçli elektrolitleriň dissosiasiya hemişeligi

$CH_3COOH$			$KCl$		
$C, \text{mol/dm}^3$	$\alpha$	$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{\alpha - 1}$	$C, \text{mol/dm}^3$	$\alpha$	$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{\alpha - 1}$
0.000111	0.328	$1.78 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.980	0.048
0.000100	0.125	$1.78 \cdot 10^{-4}$	0.010	0.943	0.156
0.005000	0.0585	$1.82 \cdot 10^{-4}$	0.100	0.864	0.549
0.01000	0.0420	$1.84 \cdot 10^{-4}$			
0.05000	0.0192	$1.88 \cdot 10^{-4}$			
0.10000	0.0140	$1.99 \cdot 10^{-4}$			

Köpsanly elektrolitler barlanyp görilende, olaryň käbirleriniň häsiýetleriniň Ostwaldyň kanunyna boýun egýändigini we başgalaryň bolsa, boýun egmeýändigini belli boldy. Muňa mysal edip, 2.2-nji tablisada dissosiasiya derejesi esasynda Ostwaldyň kanuny boýunça hasaplanýan gowşak we güýçli elektrolitler üçin dissosiasiya hemişeliginiň bahalaryny görkezmek bolar.

Şu tablisadan görnüş i ýaly,  $CH_3COOH$ -yň konsentrasiýasy köpeldigiçe, onuň dissosiasiya derejesi azalýar, emma dissosiasiya hemişeligi tejribede goýbermek mümkin bolan ýalňyşlyklaryň çäginde hemişelikdir.

Uksus kislotasy üçin  $K$ -nyň bahasy hemişelik bolmaly, bu  $CH_3COOH$ -yň dissosiasiasynyň Ostwaldyň erginleri gowşatmak kanunyna boýun egýändigini görkezýär. Güýçli elektrolit bolan  $KCl$ -iň dissosiasiasynyň hemişeliginiň hemişelik bolmanlygy sebäpli, onuň bu kanuna boýun egmeýändigini görkezýär.

Dissosiasiya hemişeligi erginleriň konsentrasiýasyna bagly däl.

Dissosiasiya hemişeliginiň ululygynyň konsentrasiýa bagly däldegi maddalaryň hereket etmek kanunynyň esasy manysydyr.

70

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

ýa-da gysgaldylan formula boýunça –  $\mu = C = 0,01$  bolanda, tablisadan  $K^+ = K^-$  bolýandygyna göz ýetirýäris.

Tablisadan  $f_{H^+} = f_{HCOO^-}$  ululyklaryň bahalaryny ýerine goýup,  $K^+$  we  $K^-$  ululyklaryň bahalaryny tapýarys:

$$f_{H^+} = f_{HCOO^-} = 0,89;$$

$$K^+ = 1,78 \cdot 10^{-4}.$$

Şeýlelikde,  $K^+$  ululygynyň bahasyny hem

$$\text{tapýarys } K^+ = K^- = \frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{(0,89)^2} = 2,25 \cdot 10^{-4}.$$

75

3. Eger-de  $\mu \neq 0$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma \neq 1$  bolsa, onda  $C_A \neq [A] \neq a_A$ ;  $[A] = \gamma_A \cdot C_A$

Bu ýagdaýda  $K^T = \frac{C_A^P \cdot C_B^S \cdot \gamma_A^P \cdot \gamma_B^S}{C_A^m \cdot C_B^m \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^m} \cdot \frac{f_A^P \cdot f_B^S}{f_A^m \cdot f_B^m}$  deňdir.

Onda şertli deňagramlylyk hemişeligi aşakdaky deň bolar:

$K^S = \frac{C_A^P \cdot C_B^S}{C_A^m \cdot C_B^m}$ ; bu ýerde  $K^S = f(T, P, \mu, \gamma)$  ululyklara baglydyr.

Şeýlelikde,  $K^T = K^S \cdot \frac{\gamma_A^P \cdot \gamma_B^S}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^m} \cdot \frac{f_A^P \cdot f_B^S}{f_A^m \cdot f_B^m}$  deň bolar.

Şeýlelikde, ýokarky seredilen ýagdaýlardan şeýle netije çykarylýar:

1.  $\mu \neq 0$ ;  $f = 1$ ;  $\gamma = 1$  bolsa, onda  $K^S = K^K = K^T$
2.  $\mu \neq 0$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma = 1$  bolsa, onda  $K^S = K^K \neq K^T$
3.  $\mu \neq 0$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma \neq 1$  bolsa, onda  $K^S \neq K^K \neq K^T$

Real ýagdaýda tablisada berlen  $K^T$ -niň bahasyny ulanmak bilen  $K^S$ -niň we  $K^K$ -niň bahalaryny hasaplamak bolar.

**Mesele.** 0,01 M NaCl ergininde garynja kislotasynyň dissosiasiasynyň konsentrasiýaly deňagramlylyk hemişeligini ( $K^S$ ) kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi.**

Garynja kislotasy gowşak kislotadyr we ol aşakdaky ýaly dissosirlenýär:



$$K^K = K^T \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{HCOO^-}}{f_{HCOOH}}$$

Debaýyny we Hyukkelniň çaklamasyna görä,  $f_{HCOOH} \approx 1$ , onda dissosiasiasynyň deňlemesine görä  $f_{H^+} = f_{HCOO^-}$ , NaCl ergininiň konsentrasiýasyna görä ion güýjüni ( $\mu$ ) kesgitleýäris:

Bu ululyk elektrolitleriň ionlara dargamak ukybyna dissosiasiya derejesine garanda has oňat häsiýetnama berýär.

Tejribäniň görkezşiine görä, erginleri gowşatmaklyk kanuny diňe gowşak elektrolitlere degişlidir diýip aýtmak bolar. 2.2-nji tablisadaky KCl-yň netijelerinden görnüşi ýaly, güýçli elektrolitler üçin konsentrasiýa artsa-da, dissosiasiya derejesi ýeterlik halda azalmanyar. Emma iş ýüzünde birnäçe faktlary deňeşdirip göründe, güýçli elektrolitleriň dürli konsentrasiýalarda hem doly dissosirlenýändigini görýärsiň, ýagny hakyky ionlaşmak derejesi  $\alpha = 1,0$  (100%) deňdir. Şeýle bolsa, onda näme üçin güýçli elektrolitleriň dissosirlenişi dogry ölçenilen hakyky ionlaşmak derejesini ýüze çykaryp bilmeyär diýen sorag gelip çykýar. Bu soraga şeýle jogap bermek bolar.

Belli bolşy ýaly, ionlar neýtral ýagdaýda bolman, olar elektrik taýdan zaryadlanan bölejiklerdir. Ionlaryň arasyndaky çekişmek we itekleşmek güýçleri ionlaryň hereketini aňladýarlar we molekulalaryň dissosiasiya derejesini ölçemeklige päsgel berýärler. Şoňa görä-de, erginiň tok geçirijiligi boýunça dissosiasiya derejesi ölçelän, aktiwlik, ýagny elektrolitleriň ergindäki erkin ionlary boýunça ölçenilýär.

Ionlaryň aktiw konsentrasiýasy ( $a_{ion}$ ) bu esasy hereket edýän (netije berýän) ionlaryň konsentrasiýasydyr. Şeýlelikde, hereket edýän (effektli) konsentrasiýa aktiwlik diýip at berilýär.

Aktiwlik konsentrasiýasynyň ( $a$ ) hakyky konsentrasiýa ( $C$ ) bolan gatnaşygyna, *ionlaryň aktiwlik koeffisiýenti* ( $f$ ) diýip at berilýär, ýagny

$$\frac{a}{C} = f.$$

Şu ýerden aktiwlik konsentrasiýasy aşakdaky deňdir:

$$a = C \cdot f$$

**Mesele.** HCl-üň 0,01 M ergindäki wodorod ionynyň aktiwlik konsentrasiýasyny natriý sulfatynyň 0,1 M ergininiň gatnaşmagynda kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

Iki elektrolit hem güýçli bolany üçin doly dissosirlenýärler, şoňa görä-de, ionlaryň konsentrasiýasy alnan maddalaryň konsentrasiýasyna deňdir.

Ergindäki ion güýjüni kesgitleýäris.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \cdot (C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2 + C_{Na^+} \cdot Z_{Na^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}^2) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,07. \end{aligned}$$

Düzediş tablisadan ýa-da 2.1-nji tablisadan bir zaryadly  $H^+$  iony üçin  $m = 0,31$ ;  $f \approx 0,81$  bolsa, şu ýerden hem wodorod ionynyň aktiwlik konsentrasiýasyny tapýarys.

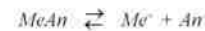
$$a_{H^+} = f_{H^+} \cdot C_{H^+} = 0,81 \cdot 0,01 = 0,0081.$$

Ergin näçe gowşadylsa, ionlaryň aralaryndaky güýçler hem gowşayar we onuň bahasy birlige ýakyn bolup, ionlaryň aktiw konsentrasiýasy onuň hakyky konsentrasiýasyna ýakynlaşýar.

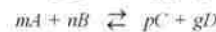
Şeýlelikde, eger-de gowşadylan ergin ulanylýan bolsa, onda ol real sistema ýakynlaşýar, ýagny  $a = C$ .

Maddalaryň aktiwligi hakyndaky ylmyň göz önünde tutmak bilen, erginde geçýän himiki täsirleşmelerinde maddalaryň konsentrasiýasynyň yerine maddalaryň täsir ediş kanunyň matematiki aňlatmasynda täsirleşmä girýän maddalaryň aktiw konsentrasiýasyny we täsirleşmäniň netijesinde emele gelip, şol wagtyň özünde yzyna gaýdýan täsirleşmä gatnaşýan maddanyň aktiw konsentrasiýasyny ýazmaly.

Meselem, binar elektrolitler üçin:



Öwürüşikli täsirleşmeler üçin himiki täsirleşmäniň mukdar häsiýetnamasyny umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar.



Maddalaryň täsir ediş kanuny esasynda şeýle ýazyp bileris:

$$K = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n}.$$

Täsirleşmäniň deňagramlylygynyň hemişeliginiň aňladylyşy:

Himiki täsirleşmäniň deňagramlylygynyň hemişeligini termodinamiki ( $K^T$ ), konsentrasiýaly ( $K^S$ ) we şertli ( $K^S$ ) diýip tapawutlandyryrlar.

1. Eger-de  $\mu \neq 0$ ;  $f = 1$ ;  $\gamma = 1$  deň bolsa, onda  $C_A = [A] = a_A$

$$K^T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n}, \text{ onda } K = f(T, P), - \text{baglydyr}$$

bu ideal ýagdaýda şeýledir.

2. Eger-de  $\mu \neq 0$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma = 1$  deň bolsa, onda  $C_A = [A] \neq a_A$

Bu ýagdaýda  $K^T$  şeýle aňladylýar:

$$K^T = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \text{ ýa-da aktiwlik koeffisiýenti (f) göz önünde tutulmanda } K^K \text{ aşakdaky deňdir.}$$

$$K^K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}; \quad K^K = f(T, P, M) - \text{baglydyr}$$

$$\text{Şeýlelikde, } K^T = K^K \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \text{ deň bolar.}$$



hadysasy köpelyär we erginden ionlaryň çökmekligi bolsa azalýar. Meselem,  $BaSO_4$ -iň ereýjiligi  $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . Tejribe üsti bilen seredilende  $1 \text{ dm}^3$  ergine  $0,1 \text{ mol NaNO}_3$  ýa-da  $KNO_3$  goşulsa, onda  $BaSO_4$ -nyň ereýjiligi  $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  bolýar, ýagny 2,2 esse köpelyändigini tassyklanylýar.



Bir atly ionlaryň we düz netijesiniň täsirine şu getirilen grafik boýunça gowy göz ýetirmek bolar. Belli bolşy ýaly, erginde ionlaryň güýji ýeke konsentrasiýa bagly bolman, ol ionlaryň zaryadlaryna hem baglydyr. Şoňa göräde birmeňzeş mukdarda goşulan ionlarynyň zaryady tapawutly elektrolitler dürli düz netijesini berýändir.

**Mesele.** Kalsiý sulfatynyň ( $CaSO_4$ ) ereýjiligin suwda  $0,01 \text{ M KNO}_3$  we  $0,01 \text{ M Mg(NO}_3)_2$  ergininde hasaplamaly.

**Meseläniň çözülişi.**

1)  $CaSO_4$ -iň suwda ereýjiligin kesgitläýäris. Kalsiý sulfaty erände, bir  $Ca^{2+}$  ion we bir  $SO_4^{2-}$  ion emele getirýär.

Eger-de  $CaSO_4$ -iň suwda ereýjiligin  $X$  bilen bellesek, onda şeýle ýazyp biläris:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [CaSO_4] = X.$$

$$EKH_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = X \cdot X = 2,37 \cdot 10^{-5}$$

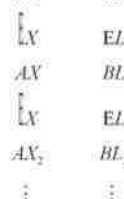
ýa-da

$$X^2 = 2,37 \cdot 10^{-5},$$

şu ýerden hem  $X$  deň bolar:

$$X = \sqrt{2,37 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{23,7 \cdot 10^{-6}} = 4,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

2)  $CaSO_4$ -iň  $0,01 \text{ M KNO}_3$  ergininde ereýjiligin hasaplaýarys. Onuň üçin erginiň ion güýjünü we aktiwlik koeffisiýentini kesgitläýäris:



Başga söz bilen aýdylanda,  $A$  we  $B$  ionlar dürli birleşmeleri emele getirýärler.

Şoňa görä-de

$$C_A = [A] + [AX] + [AX_2] + \dots$$

$$C_B = [B] + [BL] + [BL_2] + \dots$$

Şu ýagdaýda

$$C_A = \frac{[A]}{C_A} \neq 1 \quad \text{we} \quad C_B = \frac{[B]}{C_B} \neq 1.$$

Şeýlelikde, ýokarda görkezşimiz ýaly

$$EKH^T = [A]^a \cdot [B]^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b.$$

Real ýagdaýda, şertleýin  $EKH^0$  aşakdaky deň bolar:

$$EKH^0 = C_A^a \cdot C_B^b.$$

Şeýlelikde,

$EKH^T = f(T, P, \mu, \gamma)$  ululyklara baglydygyny görýäris.

Ýokarda aýdylanlaryň esasynda şunuň ýaly netije çykýar:

1) Eger-de  $\mu = 0$ ;  $f = 1$ ;  $\gamma = 1$ , ýagny ideal ýagdaýda

$$EKH^T = EKH^0 = EKH^S$$

$$a_A = [A] = C_A;$$

II) Eger-de  $\mu \neq 1$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma = 1$  (real ýagdaýda) onda

$$EKH^T \neq EKH^0 = EKH^S$$

$$EKH^S = \frac{EKH^T}{f_A^a \cdot f_B^b}; \quad [A] = \frac{a_A}{f_A}.$$

III) Eger-de  $\mu \neq 1$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma \neq 1$ , onda

$$EKH^T \neq EKH^0 \neq EKH^S$$

$$EKH^S = \frac{EKH^T}{f_A^a \cdot f_B^b \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}; \quad C_A = \frac{[A]}{\gamma_A}.$$

### Çökündini doly çökdürmegiň şertleri

Çökündiniň doly çökmegi birnäçe şertlere baglydyr:

1) Çökdürilýän ionyň doly çökmegi emele gelýän birleşmäniň ereýjiligin baglydyr. Meselem:  $Ba^{2+}$  we  $Ca^{2+}$  ionlaryny şu aşakdaky birleşmeler gömüşiňde çökdürmek bolar:

$$EKH_{BaCO_3} = 1,1 \cdot 10^{-10}; \quad EKH_{CaCO_3} = 6,1 \cdot 10^{-9};$$

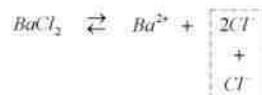
$$EKH_{BaCrO_4} = 2,4 \cdot 10^{-10}; \quad EKH_{CaCrO_4} = 2,3 \cdot 10^{-7};$$

$$EKH_{BaSO_4} = 2,4 \cdot 10^{-6}; \quad EKH_{CaSO_4} = 4,8 \cdot 10^{-6};$$

$$EKH_{BaC_2O_4} = 1,6 \cdot 10^{-7}; \quad EKH_{CaC_2O_4} = 2,6 \cdot 10^{-6};$$

Deň şertlerde  $Ba^{2+}$  we  $Ca^{2+}$  ionlarynyň doly çökmegi olaryň  $EKH$ -leriniň ululygyna baglydyr.  $EKH_{BaCO_3}$  we  $EKH_{CaCO_3}$  näçe kiçi bolsa, şonça-da çökündi doly çökyär. Şu mysallardan görnüşi ýaly, bariniň duzlaryndan in kyn ereýäni  $BaSO_4$ , kalsiniň duzlaryndan in kyn ereýäni  $CaC_2O_4$ . Şonuň üçin  $Ba^{2+}$  we  $Ca^{2+}$  ionlarynyň duzlary şu görnüşlerde çökdürilse, has doly çökjekler, ýagny  $Ba^{2+}$  ionyny doly çökdürmek üçin  $SO_4^{2-}$  anionyny ( $H_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  we ş.m.);  $Ca^{2+}$  ionyny doly

$BaCl_2$ -digini takykklamak bolýar). Bu ýerde  $Cl^-$  ionynyň konsentrasiýasy köpelyär. Öte doýgun ergin emele gelýär.



Şonuň üçin hem deňagramlylyk çökündiniň çökyän tarapyna süýşýär. Şeýlelikde,  $HCl$ -iň gatnaşmagynda  $BaCl_2$ -niň ereýjiligiňiň, onuň arassa suwda ereýjiligi bilen deňeşdirilende azdygyna göz ýetirmek bolar.

Emma tejribäniň görkezşi ýaly, ereýjilige diňe bir atly ionlary saklaýan elektrolitler täsir etmän, eýsem bir atly ionlary saklamayan duzlar hem täsir edýärler. Bu ýagdaýda ereýjilik peselmän, tersine köpelyär. Şunuň ýaly häsiýete “düz netijesi” diýip at berilýär. Meselem, ergine bir atly ionlary saklamayan  $KCl$ ,  $NaNO_3$  we ş.m. duzlar goşulsa, kyn ereýän elektrolitleriň, meselem,  $CaSO_4$ -iň,  $BaSO_4$ -iň ereýjiligi köpelyär.

Ergine dürli atly ionlar goşulanda, kyn ereýän elektrolitleriň ereýjiligiňiň ýokarlanýandygyny  $EKH$ -nyň aktiwlik koeffisiýentini göz önünde tutýan deňlemesi bilen aňsat düşündirmek bolar. Meselem,  $BaSO_4$  üçin:

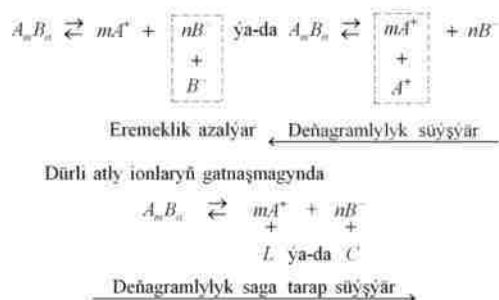
$$EKH_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \cdot f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}$$

Kyn ereýän elektrolitleriň ( $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ ) erginlerine  $KNO_3$  ýa-da  $NaNO_3$  ergini guýlanda, ergindäki ionlaryň umumy konsentrasiýasy köpelyär we ionlaryň arasyndaky çekişme we dartyşma güýçleri artýar, ýagny ionlaryň aktiwlik koeffisiýenti birlikden kiçi bolýar. Şoňa görä-de, ion güýçleriniň täsir etmegi sebäpli  $Ba^{2+}$  ýa-da  $SO_4^{2-}$  ionlary  $BaSO_4$  kristallaryň ýokarky üsti bilen seýrek çakyşýarlar. Bu bolsa kyn ereýän elektrolitleriň  $EKH$ -nyň, ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylynyň ululygyndan köp bolmagyna getirýär. Şeýlelikde, eremeklik

$$[A]^m \cdot [B]^n > EKH_{A_nB_n}$$

Şeýlelikde, doýgun däl erginleri doýgun erginlere, doýgun erginleri bolsa öte doýgun erginlere öwürip bolýar. Onuň üçin erginlere bir atly ionlary saklaýan, oňat dissosirlenýän elektrolitleri goşýarlar. Meselem, eger-de  $CaSO_4$ -iň doýgun erginine güýçli elektrolitler ( $H_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ) goşsak, onda erginde bir atly ionlar, ýagny  $SO_4^{2-}$  köpeliýär, onuň bahasy ilki bilen  $EKH_{CaSO_4}$  ululygyna deň bolýar, soňra bolsa ondan hem köpeliýär, ýagny öte doýgun ergin emele gelýär. Öte doýgun ergin durnukly bolman, ondan iri-giç  $CaSO_4$  çökündisi çökýär. Şu mysalyň esasynda şeýle netije çykaryp bilýäris:

Kyn ereýän elektrolitleriň ereýiligi ergine bir atly ionlary saklaýan güýçli elektrolitler goşulanda azalýar, ýagny peselýär. Ony umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



Şuňa göz ýetirmek üçin şeýle tejribäni geçirmek bolar.  $BaCl_2$ -niň doýgun erginini alyarsy.  $BaCl_2$ -niň doýgun ergininiň üstüne yzygiderli garyşdyrmak bilen az-azdan konsentrlenen  $HCl$  erginini goşýarys. Birnäçe wagt geçenden soň duz kristallary çökýär (çökündini derňew etmek bilen onuň

94

çökdürmek üçin bolsa  $Ca^{2+}$  anionyny ( $NH_4)_2C_2O_4$  we ş.m.) ulanmak amatlydyr.

Diýmek, haýsy ionyň doly çökmelidigini tejribelikde gazanmak üçin onuň EKH ululygyna seretmeli. EKH ululygy näçe kiçi bolsa, tejribede-de şol madda doly çökýär diýip hasaplanylýar.

2) Çökündiniň doly çökmegi çökdüriji reaktiwiň mukdaryna baglydyr. Çöküdi çökdüriji reaktiwiň ekwiwalent mukdaryndan, ýagny täsirleşmäniň deňlemesiniň talabyndan az bolmadyk halatynda çökýär. EKH-niň görkezmesine görä, çökdüriji reaktiw gereginden has köpräk guýulsa, çöküdi şonça-da doly çökýär.

Meselem:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = EKH_{BaSO_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$$

$Ba^{2+}$  ionyny doly çökdürmek üçin çökdüriji reaktiwleri  $H_2SO_4$  ýa-da  $Na_2SO_4$  artykmajy bilen guýmaly. Doýgun erginde  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň ululygy üýtgemän galýar, ol hemişelikdir. Şoňa görä-de  $SO_4^{2-}$  ionynyň konsentrasiýasy, çökdürijini köp guýmaktan köpelse, erginde çökmän galan  $Ba^{2+}$  ionlarynyň sany azalýar we çöküdi doly çökýär.

Şeýlelikde, çökündini doly çökdürmek üçin tejribede täsirleşmäniň deňlemesi boýunça hasaplanandan, çökdüriji reaktiwi esse ýarym ýa-da şondan hem birazjyk köp almaly.

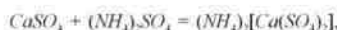
Eger-de çökdürijini alynmaly esse ýarym mukdaryndan köp, artykmaç alynsa, onda çöküdi doly çökmän, köplenç tersine eremeklik bolup geçýär.

Meselem:  $Ca^{2+}$  iony çökdürilende:

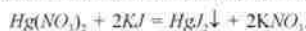


$(NH_4)_2SO_4$  alynmaly esse ýarym mukdaryndan köp, artykmaç guýlanda çöküdi derek ereýji kompleks duz emele gelýär:

83



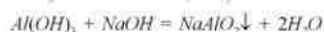
$HgI_2$  çökdürilende hem edil şunuň ýaly bolýar:



KJ alynmaly esse ýarym mukdaryndan artykmaç, köp guýlanda kompleks duz emele gelýär:



$Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  ionlary gidroksidler görnüşinde çökdürilende, olaryň amfoter häsiýetlerini göz önünde tutmaly:



Natriý alüminatynyň ergini emele gelýär.

3. Çökündiniň doly çökmegi pH gurşawa baglydyr.

Çökündileriň doly çökmegi, köplenç täsirleşmäniň gurşawyna, ýagny pH gurşawyna baglydyr. Şonuň üçin derňew geçirilende, wodorod ionynyň konsentrasiýasyny ýa-da pH-y düzgünleşdirmeli bolýar. pH-y düzgünleşdirmek üçin bolsa ergine kislota, aşgar ýa-da bufer erginlerini goşýarlar. Goşulan kislotalar we esaslar barlaýan ionyň soňky açylmagyna päsgel bermez ýaly edip saýlanyp alynmalydyr. Meselem, kaliý ionyny açmazdan ön ergin turşy gurşawda bolsa, onda ony iýiji natriý bilen bitaraplaşdyrmaly. Iýiji kaliý ýa-da  $NH_4OH$  bilen bitaraplaşdyrmak bolmaz, sebäbi onda biz ergine ýene-de kaliý ionyny goşýarys,  $NH_4OH$  bolsa kaliý ionynyň açylmagyna päsgel berýär.

pH gurşawy düzgünleşdirmek üçin, esasan, bufer erginleri amatlydyr. Ýöne her bir bufer ergininiň özüniň bufer sygyjylygynyň bardygyny, ýagny özüne köp bolmadyk mukdarda wodorod we gidroksid ionlaryny birleşdirip bilýändigini ýadymyzdan çykarmaly däliris. Şoňa görä-de, ergin güýçli kislota ýa-da aşgar gurşawynda bolsa, onda ilki bilen ergini

84

Deňlemeden görnüşü ýaly, kükürt erkin halyna bölünip çykýar, şonuň üçin hem erginde  $S^{2-}$  ionynyň konsentrasiýasy azalýar we deňagramlyklyk saga, ýagny çökündiniň eremekligine tarap süýşýär.

Ýokarky mysallaryň esasynda şeýle netije çykarmak bolar:

Haýsy hem bolsa bir çökündiniň eremegi üçin, ergine geçýän ionlaryň haýsy hem bolsa biri bilen başga bir iona birleşip, az dissosirlenýän maddanyň emele gelmegi gerek.

Şondan hem näme üçin güýçli kislotalaryň kyn ereýän duzlarynyň ( $AgCl$ ,  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ) kislotalarda eremeýänligi hem düşnükli, sebäbi az dissosirlenýän birleşmeler emele gelmeýär.

### Bir atly ionlaryň eremeklige täsiri. Duz netijesi

Ionlaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň (EKH) düzgüni bize elektrolitleriň doýgun däl, doýgun we öte doýgun erginlerinde geçýän hadysalara düşünmäge kömek edýär. Bilşimiz ýaly, doýgun erginde belli bir temperaturada ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly şol çökündiniň EKH ululygyna deňdir:

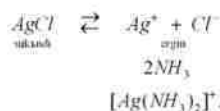
$$[A]^m \cdot [B]^n = EKH_{A_nB_n}$$

Eger-de ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly şol çökündiniň EKH ululygundan kiçi bolsa, onda ergin doýgun däl bolýar:

$$[A]^m \cdot [B]^n < EKH_{A_nB_n}$$

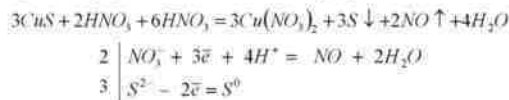
Eger-de ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly şol çökündiniň EKH ululygundan köp bolsa, onda ergin öte doýgun bolýar:

93

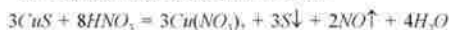


Şu shemadan görnüşü ýaly, erginde  $\text{Ag}^+$  ionynyň konsentrasiýasy azalýar, sebäbi dissosirlenýän komplekse iony emele gelýär we täsirleşmähiniň deňagramlylygy bozulyp, çökündiniň ereýän tarapyna, ýagny saga tarap süýşýär.

Kyn ereýän sulfidleri, meselem,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  we başgaly okislenme-gaýtarma täsirleşmeleriniň kömegi bilen ergine geçirýärler. Okislendiriji bolup gyzdýrylan şertde konsentrlenen  $\text{HNO}_3$ , ýa-da "patyşa aragy" (bir göwrüm konsentrlenen  $\text{HNO}_3$ , 3 göwrüm  $\text{HCl}$  bilen garyşdyrylyp alnan ergin) ulanylýar, meselem,  $\text{CuS}$ -iň ereýjiligi:



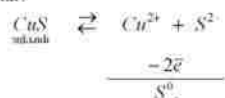
Jemleýji görnüşde şeýle ýazmak bolar:



ýa-da ion görnüşinde



Azot kislotasy  $\text{S}^{2-}$  ionyny tä kükürde çenli okislendirýär. Şeýlelikde, ergindäki ionlaryň köpeltmek hasyly  $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  onuň  $\text{EKH}_{\text{erj}}^{\text{erjin}}$  ululygyndan kiçi bolýar. Muny deňleme görnüşde şeýle ýazmak bolar:

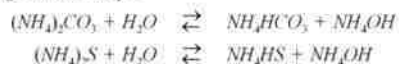


92

takmynan bitaraplaşdyrmaly we soňra bufer ergin goşmaly. Şonda bufer ergininiň goşulmagy täsirli bolar.

II-III analitiki toparýň kationlary toparlaýyn reaktiv bilen çökdürilende  $\text{pH} = 8-9$  aralykda bolmaly. Şu  $\text{pH}$ -y saklamak üçin erginiň üstüne toparlaýyn reaktivlerden  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  başga-da  $\text{NH}_4\text{OH}$  we  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erginleri goşulýar, başgaça aýdylanda ammiak bufer ergini goşulýar.

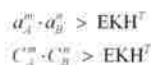
4) Çökündiniň doly çökmeginiň gazanylmagyna gurylyan reaktiwiniň gidrolizi täsir edýär. Oňa, esasan hem, gowşak esasan we gowşak kislotadan emele gelen duzlaryň gidrolizi täsir edýär. Meselem, kationlaryň II we III analitiki toparlarynyň toparlaýyn reaktiwleri oňat gidrolizleşýärler, sebäbi olaryň ikisi hem gowşak esasan we gowşak kislotadan emele gelen duzlardyr:



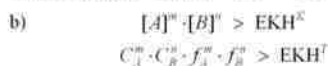
$\text{HCO}_3^-$  we  $\text{HS}^-$  anionlary bu toparlaryň kationlaryny çökdürmeýärler. Diýmek, toparlaýyn reaktiwleriň gidrolizi çökündiniň doly çökmegine päsgel berýär. Gidrolizi ýatymak üçin gidroliziň netjesinde emele gelen haýsy hem bolsa bir birleşmähini goşmaly, ýagny şu ýerde gidrolizi ýatymak üçin  $\text{NH}_4\text{OH}$  goşulýar. Şeýlelikde, gidroliziň deňagramlylygy çep tarap süýşýär. Şeýlelikde, erginde çökdüriji ionlaryň  $\text{CO}_3^{2-}$  ýa-da  $\text{S}^{2-}$  konsentrasiýalary köpeliýär we II-III analitiki toparlaryň kationlary doly çökýärler.

5) Çökündiniň doly çökmegi ýene-de ion güýçlerine, temperatura, goşmaça täsirleşmähiniň geçmegine we şuna meňzeşlere baglydyr.

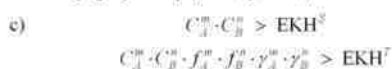
a) Çökündiniň doly çökmegi üçin ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly, emele gelýän az ereýji birleşmeleriňiden uly bolmalydyr.



Bu ideal ýagdaý bolup  $\mu = 0$ ;  $f = 1$ ;  $\gamma = 1$ .



Bu real ýagdaý bolup  $\mu \neq 0$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma \neq 1$ .

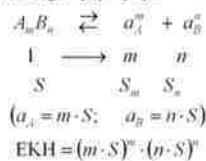


Bu ýagdaýda  $\mu \neq 1$ ;  $f \neq 1$ ;  $\gamma \neq 1$ .

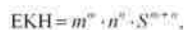
Eger-de çökündi çökdürilenden soň erginde  $10^{-6}$  g madda galsa, tejribede doly çökündi çökdü diýlip hasaplanylýar.

#### Çökündiniň eremekligi

Ereýjilik ( $S$ ) bu  $A_m B_n$  maddanyň mukdarynyň erediginiň belli bir göwrümünde eremegidir. Ereýjilik ( $\text{mol/dm}^3$ )  $\text{EKH}$  bilen aşakdaky gatnaşykda baglanyşyklydyr.



ýa-da başgaça



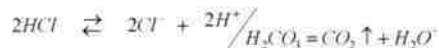
bu ýerde

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{EKH}}{m^m \cdot n^n}}$$

86

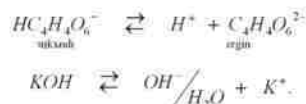
kislotasyny ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) emele getirýär. Täsirleşmähiniň netjesinde deňagramlylyk saga, ýagny çökündiniň eremegine tarap süýşýär.

Durnukly bolmadyk kislotalaryň duzlarynyň, meselem,  $\text{CaCO}_3$ -iň eremegi şeýle shemada geçýär:

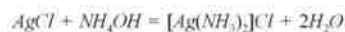


Gowşak kislotalaryň turşy duzlary ýeke bir güýçli kislotalarda eremän, eýsem aşgarlarda hem ereýärler. Meselem,  $\text{K}^+$  kationyny açmak üçin ulanylýan  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  çökündini alalyň.

Erginde emele gelen  $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$  iony öz gezeginde ergine  $\text{H}^+$  ionyny özünden aýryp berýär. Eger-de çökündini aşgarda eretsek, onda onuň ereýişini şeýle ýazmak bolar:



Deňlemenden görnüşü ýaly,  $\text{H}^+$  iony  $\text{OH}^-$  iony bilen birleşip, az dissosirlenýän  $\text{H}_2\text{O}$ -ny emele getirýär. Deňlemähiniň deňagramlylygy saga, ýagny çökündiniň ereýän tarapyna süýşýär. Käwagtlar çökündi durnukly kompleks birleşme emele getirmek bilen hem ereýär. Meselem,  $\text{AgCl}$ -iň çökündileri güýçli kislotalarda eremeyärler, emma  $\text{NH}_4\text{OH}$ -da aňsat ereýärler.



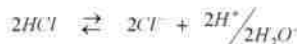
ýa-da



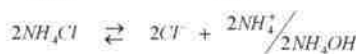
Täsirleşmähini shema görnüşinde şeýle ýazmak bolar:

85

maddə bolan  $H_2O$ -ny emele getirirlər. Şeyləlikdə, ionların konsentrasiyasının köpəltmək hasilynın  $[Mg^{2+}][OH^-]$  ululygy  $EKH_{Mg(OH)_2}$  ululygyndan az bolır we ergin doğun yagdaydan doğun dal ergine övrülür. Bu bolsa  $Mg^{2+}$  ionların konsentrasiyasını  $Mg(OH)_2$ -nin hasabına köpəldir. Sebəbi  $Mg(OH)_2$ -nin birməçə bölegi erəp,  $Mg^{2+}$  ion görmüşində ergine keçir.  $Mg(OH)_2$ -nin ereməkliliğini mehanizmini şeyle yazmaq bolar:

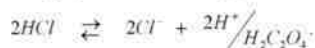
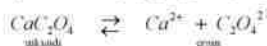


2) Şunuñ yaly-da  $NH_4Cl$  bilen



Şu shemalardan görmüşü yaly, az ereməlik netijesinde az dissosirlənən  $H_2O$ ,  $NH_4OH$  molekullary emele gelyr we erginde  $OH^-$  ionların sany azalır. Şeyləlikdə, deñagramlylyk saga süşür, yagny gaty fazanın ereməklili başlanır.

Başga-da birməçə mysallara yüzleneliñ. Gowşak kislotalaryñ duzлары hemişə güçli kislotalarda ererler. Meselem,  $Ca^{2+}$  iony üçin mahsus bolan  $CaC_2O_4$  çökündisi duz kislotalarynda erer. Ereməklili şeyle görmüşde görkəzmək bolar:



$C_2O_4^{2-}$  iony  $H^+$  iony bilen birleşip, az dissosirlənən turşuğa

Ereyjiliğin ideal we real yagdayda geçyändigini göz öñünde tutmalydyr.

1) Eger-de ereməlik ideal yagdayda geçyən bolsa, onda  $\mu = 0; f = 1; \gamma = 1$

$$a_A = [A] = C_A$$

onda  $S$  ereyjiligi şu deñleme boyunça kesgitlemek bolar:

$$S = \sqrt[n]{\frac{EKH}{m^n \cdot n^n}}$$

2) Real yagdayda, eger-de  $\mu \neq 0; f \neq 1; \gamma \neq 1$ .

$$a_A = [A] = C_A$$

$$S = \sqrt[n]{\frac{EKH^f}{m^n \cdot n^n}} = \sqrt[n]{\frac{EKH^f}{m^n \cdot n^n \cdot f_A^n \cdot f_B^n}}$$

3) Eger-de  $\mu \neq 0; f \neq 1; \gamma \neq 1$ ,

onda

$$S = \sqrt[n]{\frac{EKH^f}{m^n \cdot n^n}} = \sqrt[n]{\frac{EKH^f}{m^n \cdot n^n \cdot f_A^n \cdot f_B^n \cdot \gamma_A^n \cdot \gamma_B^n}}$$

Goşmaça təsirleşmənün geçmegi çökündiniñ ereməkliliğini köpəldir. Adatça, himiki faktorların təsiri elektrostatiکی təsirdən köp gezek uludyr. Şoña görä-de goşmaça təsirleşmə geçende, köplənc  $f = 1$  diylip alınır.

Çökündiniñ ereməgi üçin:

1) Ideal yagdayda, yagny  $\mu = 0; f = 1; \gamma = 1$

$$C_A^m \cdot C_B^n < EKH^f$$

bolanda, ionların konsentrasiyasının köpəltmək hasilynın bahasy termodinamiki  $EKH$ -dan kiçi bolmalydyr.

2) Real yagdayda, haçanda  $\mu \neq 0; f \neq 1; \gamma \neq 1$  bolsa, onda

$$[A]^m \cdot [B]^n < EKH^f$$

$$C_A^m \cdot C_B^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n < EKH^f$$

3) Eger-de  $\mu \neq 1; f \neq 1; \gamma \neq 1$  bolsa, onda takmynan  $EKH^f$  ululygy ionların konsentrasiyalarının köpəltmək hasilyndən köp bolanda, çökündiniñ ereməklili bolup keçir.

$$C_A^m \cdot C_B^n < EKH^f$$

$$C_A^m \cdot C_B^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n < EKH^f$$

Diymək, eger-de

$$a_A^m \cdot a_B^n < EKH^f \text{ bolanda çökündi çökür;}$$

$$a_A^m \cdot a_B^n < EKH^f \text{ bolanda çökündi erer.}$$

Şeyləlikdə, ereməlik binar elektrolitler üçin, meselem,  $AB$  görünüşdəki birleşmeler ( $CaSO_4$ ,  $AgCl$ ,  $CuS$ ,  $CdS$ ,  $CaCO_3$ ) aşakdaky añlatma bilen hasaplanyp bilr:

$$S_{AB} = \sqrt{EKH_{AB}}$$

ya-da

$$S_{BaSO_4} = \sqrt{EKH_{BaSO_4}}$$

$A_2B$  görmüşdəki elektrolitlerin ereyjiligi ( $K_2CrO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2CO_3$ ) şeyle kesgitlemek bolar:

$$S_{A_2B} = \sqrt[3]{\frac{EKH_{A_2B}}{2^2 \cdot 1^2}} = \sqrt[3]{\frac{EKH_{A_2B}}{4}}$$

$AB_2$  görmüşdəki elektrolitlerin  $S_{AB_2}$  ereyjiligi aşakdaky añlatma bilen kesgitlemek bolar:

$$S_{AB_2} = \sqrt[3]{\frac{EKH_{AB_2}}{1^2 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{EKH_{AB_2}}{4}}$$

Şeyləlikdə,  $A_2B$  we  $AB_2$  görünüşdəki elektrolitlerin ereyjiligi umumy:

$$S = \sqrt[3]{\frac{EKH}{4}}$$

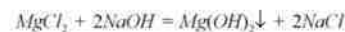
formula boyunça kesgitlemek bolar.

$A_2B_n$  görünüşdəki elektrolitlerin ereyjiligi ( $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ) yokarda görkezilişi yaly, şu añlatma bilen hasaplap bolar:

$$S_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{EKH_{Ca_3(PO_4)_2}}{m^n \cdot n^n}}$$

### Çökündini eretmegiñ şertleri

Çökündini eretmegiñ şertlerine birməçə mysallaryñ üsti bilen seredip geçeliñ. Meselem, eger-de magniy duzunıñ üstüne aşgar təsir etdirsek,  $Mg(OH)_2$ -niñ çökündisi emele gelyr:



ya-da



$Mg(OH)_2$ -niñ çökündisi duz kislotalarynda we ammoniy duzларыnda erer. Eger-de  $MgCl_2$ -niñ erginine ilki, meselem,  $NH_4Cl$ -uñ erginini we soñ  $NaOH$ -yñ erginini guysañ, asla çökündi emele gelmeyr. Şu hadysany ereyjiliğin köpəltmək hasilynıñ ( $EKH$ ) kömegi bilen aňsat düşündürmek bolar.

Çökündiden aralaşyan  $Mg(OH)_2$ -niñ gataşmagına görä ergin doğun ergindir. Şoña görä-de, ionların konsentrasiyasının köpəltmək hasily ( $EKH_{Mg(OH)_2}$ ) aşakdaka deñdir.

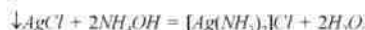
$$[Mg^{2+}][OH^-] = EKH_{Mg(OH)_2}$$

Eger-de ergine az muddarda  $HCl$  ergini guylsa, kislotalaryñ  $H^+$  iony ergindaki  $OH^-$  iony bilen birleşip, az dissosirlənən





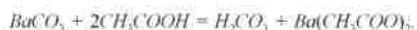
Duz netijesinin esasynda çökdürijiniň ionlarynyň çökündiniň ionlary bilen kompleks birleşme emele getirmeginde çökündi ereýär:



2) Eger-de ergindäki ionlaryň aktiw konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly  $a_A^{*n} \cdot a_B^{*m} = EKH^*$  bolsa, doýgun ergin,  $a_A^{*n} \cdot a_B^{*m} < EKH^*$  bolsa, doymadyk ergin,  $a_A^{*n} \cdot a_B^{*m} > EKH^*$  bolsa öte doýgun ergin emele gelýär. Şu ýerden görnüşü ýaly biz çökmekligi we eremekligi özüme gerek tarapa süýşürüp bileris. Çökündini eretmek üçin çökündiniň haýsy hem bolsa bir ionynyň konsentrasiýasyny azaltmaly. Muňa bolsa çökündiniň ionyny az dissosirlenýän madda ýa-da kompleks birleşmä öwürmek, onuň okislenme derejesini üýtgetmek bilen amala aşyrmak bolýar (degişli mysallar ýokarda görkezilen), başgaça aýdylanda, kömekçi täsirleşmäniň geçmegini gazanmaly. Meselem,  $BaCO_3$  çökündisine kislota goşmak bilen  $CO_3^{2-}$  ionyny  $HCO_3^-$  ionyna,  $H_2CO_3$  molekulasya öwürmek bolar. Şu ýagdaýda goşulan kislotaňyň dissosiasiasynyň hemişeligi, emele gelýän kislotaňyň dissosiasiasynyň hemişeliginden ulý bolmalydyr. Şoňa görä-de  $BaCO_3$  çökündisiniň  $CH_3COOH$ -da eremekligi bolup biler:

$$K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5} > K_{H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ we } K_{HCO_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-11}$$

Diýmek,  $BaCO_3$  çökündisi uksus kislotasynyda şeýle täsirleşme boýunça ereýär:



3) Eger-de bize elektrolitleriň ereýjiligi belli bolsa, onda olaryň EKH-yny tapyp bilýäris we tersine, elektrolitleriň EKH-si belli bolsa, onda olaryň ereýjiligi kesgitläp bilýäris, meselem, elektrolitleriň ereýjiligi boýunça olaryň EKH-sini hasaplasa bolýar.

110

az talap edilyan çökündi çökyär. Şoňa görä-de çökündileriň EKH-lerini deňeşdirýäris:

$$EKH_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8};$$

$$EKH_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}.$$

Belli bolşy ýaly,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  ionlarynyň ikisiniň hem konsentrasiýasy  $1 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/dm}^3$  deňdir. Şu ýerden haýsy çökündi üçin  $Pb^{2+}$  ionynyň konsentrasiýasynyň az gerek bolýandygyny hasaplaýarys.

1)  $PbSO_4$  üçin  $[Pb^{2+}]$ -nyň näçe gerekdigini kesgitleýäris:

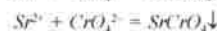
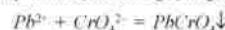
$$[Pb^{2+}] = \frac{EKH_{PbSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

2)  $PbCrO_4$  üçin  $[Pb^{2+}]$  näçe gerekdigini hasaplaýarys:

$$[Pb^{2+}] = \frac{EKH_{PbCrO_4}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3.$$

Şu mysalyň netijesinden görnüşü ýaly,  $PbCrO_4$  çökündisini çökdürmek üçin  $Pb^{2+}$  ionynyň konsentrasiýasy  $PbSO_4$  çökündisini çökdürmek üçin gerek bolanyndan  $10^6$  gezek azdyr. Şeýlelikde, öňürti  $PbCrO_4$  çökündisi, soňra bolsa  $PbSO_4$  çökündisi çöker, sebäbi  $PbCrO_4$ -iň EKH ululygyna  $PbSO_4$ -iň EKH ululygyna garanda öňürti ýetiler.

Ikinji mysal, eger-de deň göwrümlü we deň konsentrasiýaly  $BaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$  erginleriniň üstüne  $K_2CrO_4$  erginini guýsak, şunuň ýaly täsirleşmeleriň geçmegi mümkin:



Emele gelen çökündileriň EKH ululyklaryny deňeşdirýäris:

99

$$EKH_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14};$$

$$EKH_{BaCrO_4} = 1,2 \cdot 10^{-10};$$

$$EKH_{SrCrO_4} = 3,6 \cdot 10^{-8}.$$

Şu çökündileriň içinden haýsy biriniň EKH-si kiçi bolsa, şol hem öňürti çöker. Diýmek, ilki bilen  $PbCrO_4$  ikinji bolup  $BaCrO_4$  we soňunda bolsa  $SrCrO_4$  çöker, ýagny EKH ululyga görä yzygiderli ýa-da çökdürji reaktiwiniň konsentrasiýasynyň köpelmegine baglylykda çökyändir.

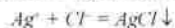
Şeýlelikde, kyn ereýän birleşmeleriň umumy reaktiw bilen çökmeklikleri droblayyn ýa-da yzygiderli geçýär.

Ýöne kyn ereýän elektrolitleriň droblayyn çökdürilmegi, olaryň zaryadlary bilen baglanyşyklydygyny ýatda saklamaly.

**Mesele.** Eger-de  $Cl^-$  we  $CrO_4^{2-}$  ionlaryny saklaýan erginiň üstüne damjalap,  $AgNO_3$ -iň erginini goşulanda kyn ereýän çökündileriň haýsy biriniň öňürti çökjekdigini kesgitlemeli.

$[Cl^-]$  we  $[CrO_4^{2-}]$  ionlarynyň konsentrasiýalary deň, ýagny  $0,1 \text{ g-ion/dm}^3$  diýip hasaplaýň.

Geçýän täsirleşmeleri ion görnüşinde şeýle ýazmak bolar:



Bu çökündileriň EKH ululyklaryny deňeşdirýäris:

$$EKH_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$EKH_{Ag_2CrO_4} = 9,0 \cdot 10^{-12}.$$

Bularyň EKH-leri deňeşdirilende, öňürti  $Ag_2CrO_4$  çökündisi çökäýmeli ýaly bolýar, emma tejribede bolsa  $AgCl$  çökündisi birinji çökyär. Onuň sebäbini bolsa diňe birmeňzeş görnüşdäki birleşmeleriň EKH-lerini deňeşdirmek arkaly anyklanylýar:

$$EKH_{AgCl} > EKH_{Ag_2CrO_4}$$

100

$$[Cr^{2+}] = \sqrt{EKH_{Cr^{2+}}} = \sqrt{3 \cdot 10^{-18}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3.$$

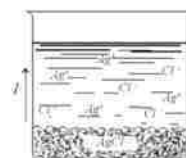
Mis sulfidiniň kislotaýaky ereýjiligi suwdaky ereýjiligi bilen deňeşdirilende:

$$1,7 \cdot 10^{-9} : 1,7 \cdot 10^{-9} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ esse köpdür.}$$

### Ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň (EKH-nyň) derňewdäki ähmiýeti

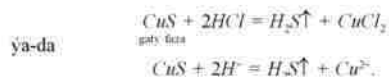
1) Doýgun ergindäki çökündiniň ionlarynyň biriniň konsentrasiýasy üýtgeşe, şonuň bilen birlikde beýleki ionlaryň hem konsentrasiýalary üýtgeýändir, sebäbi olaryň eremekliginiň köpeltmek hasyly hemişelik bolmalydyr.

Himiki stakana kyn ereýän kümüş hloridiniň  $AgCl$  çökündisini ýerleşdirýäris, üstüne distillirlenen suw guýarys. Şonda  $Ag^+$  we  $Cl^-$  ionlaryny gurşap alyan suwuň dipoly ionlary bir-birinden çekip, kristaldan aýyryar we ergine geçirýär.  $Ag^+$  we  $Cl^-$  ionlary çekişmek bilen  $AgCl$  molekulasyň emele getirýärler we kristalyň üstüne çökyärler. Netijede, sistemada iki sany bir-birine gapma-garşy ýagdaý ýüze çykýar. Ol bolsa dinamiki deňagramlylyga getirýär. Sebäbi wagt birliginde ergine geçýän  $Ag^+$  we  $Cl^-$  ionlarynyň mukdaryça molekulalar hem çökyär we doýgun ergin emele gelýär. Şu taýdan ýokarda görkezilişi ýaly (3.1-nji surat) erginde çökündi bilen deňagramlylykda duran ionlaryň üstüne bir atly ionlar goşulsa, ereýjiligiň azalmagyna getirýär, dürli atly ionlar goşulsa, çökündi ereýär.



3.1-nji surat.  $AgCl$ -nyň doýgun ergininiň emele gelşi

109



Deňagramlylygynyň hemişeligi şeýle bolar:

$$K_{\text{deňagr}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (1)$$

Eger-de (1) deňligi sulfid ionynyň konsentrasiýasyna köpeltsek we paylasak, onda deňlik şu aşadaky görnüşe geçer:

$$K_{\text{deňagr}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}$$

Şu deňlemä üns berip seretseň  $\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}$ , ol  $K_{\text{H}_2\text{S}}$  hemişeligiň tersine bolan ululykdur. Şonuň üçin

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]} = \frac{1}{K_{\text{H}_2\text{S}}}; \quad [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = \text{EKH}_{\text{CuS}}$$

Şu alnan alamatlary  $K_{\text{deňagr}}$  goýsak, şeýle görnüş alarys:

$$K_{\text{deňagr}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]} = \frac{\text{EKH}_{\text{CuS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{3 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 10^{-22}} = 3 \cdot 10^{-16} \quad (2)$$

Ýokarky deňlemeden görnüş ýaly  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}]$ , onda bulary (1) deňlemä goýup, olaryň konsentrasiýalaryny kesgitläp bolar:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}] = \sqrt{K_{\text{deňagr}} \cdot [\text{H}^+]^2} = \\ = \sqrt{3 \cdot 10^{-16} \cdot 1^2} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

Kislotanyň gatnaşmadyk ýagdaýynda mis sulfidiniň ereýjiligi şeýle kesgitlenilýär:

108

Ýöne  $\text{AgCl}$ -üň ereýjiligi  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ -iň ereýjiligidən kiçidir. Olary şeýle kesgitläp we deňeşdirip bolar:

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{\text{EKH}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt{\frac{\text{EKH}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Çökündileriň eremeleriniň netijesinde  $\text{AgCl}$ -üň çökmegi üçin  $\text{Ag}^+$  ionynyň konsentrasiýasynyň az talap edilýändigini we  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  çökündisiniň çökmegi üçin bolsa  $\text{Ag}^+$  ionynyň konsentrasiýasynyň köp gerekdigini görýäris. Şoňa görä-de ilkinji bolup  $\text{AgCl}$  çökündisi çöker.

Şeýlelikde, analitiki himiýanyň tejribesinde hünärmen, köplenç, duş gelyän kyn ereýän elektrolitleri droblayyn çökdürmeklige pugta üns bermelidir we yzygiderli çökdürmekligi başarmalydyr.

#### Bir kyn ereýän elektroliti başga bir elektrolite öwürmek

Analitiki himiýada derňew geçirilende, kyn ereýän çökündileri aňsat ereýän birleşmelere geçirmek meselesiniň tejribede uly ähmiýeti bar. Meselem, derňewde  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$  we ş.m. çökündiler güýçli kislotalarda hem eremýändigini biz bilýäris. Şonuň üçin  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  çökündilerine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  täsir etdirmek bilen olary kislotalarda ereýän  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  karbonatlaryna öwürmek bolýar.

Eger-de erginde  $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > \text{EKH}_{\text{BaCO}_3}$  bolsa, çökündi emele gelýär.  $\text{Ba}^{2+}$  ionynyň konsentrasiýasyny şeýle kesgitlemek bolar:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{EKH}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

101

Emma  $\text{Ba}^{2+}$  ionynyň konsentrasiýasyny şu ýagdaýda  $\text{BaSO}_4$ -iň ereýjiligi esasynda kesgitläýäris:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{EKH}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Nähili ýagdaýda  $\text{BaSO}_4$ -iň duzy  $\text{BaCO}_3$  duzuna öwürülýär? diýen sorag gelip çykýar. Bu öwürülişik aşadaky ýagdaýlarda amala aşýar:

1) Eger-de  $\frac{\text{EKH}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{EKH}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$  bolsa, eger-de şu ýagdaýy üýtgedip ýazsak we şu aňlatma  $\text{EKH}$  ululyklarynyň san bahalaryny goýsak, onda şeýle görnüş alarys ( $\text{EKH}_{\text{BaCO}_3}$  we  $\text{EKH}_{\text{BaSO}_4}$  ululyklaryň san bahalary tablisadan alynýar):

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{8,0 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 73$$

ya-da

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > 73 \text{ gezek}$$

Şu ýerden görnüş ýaly, haçan-da konsentrasiýalaryň gatnaşygynyň bahasy 73-e deň bolsa, deňagramlylyk ýüze çykýar we mundan soň  $\text{BaSO}_4$ -iň  $\text{BaCO}_3$ -e öwürilmegi kesilýär.

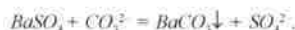
Şeýlelikde, erginde  $[\text{SO}_4^{2-}]$  örän azdyr, sebäbi  $\text{EKH}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ , şu ýerden hem  $[\text{SO}_4^{2-}]$  aşadaky deň bolar:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{EKH}_{\text{BaSO}_4}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Şonuň üçin hem bu ýagdaýy ýerine ýetirmek kyn däldir:



ya-da



$\text{BaCO}_3$ -iň çökündisi bolsa kislotalarda aňsat ereýär.

102

Bu ýerden pH aşadaky deň bolar:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 8,3 = 5,7$$

2) Indi haýsy pH-da  $\text{Zn(OH)}_2$ -niň doly çökyändigini kesgitläýäris. Tejribede çökündi erginde  $1 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/dm}^3$ -dan az sink ionynyň konsentrasiýasy galsa, ol doly çökyär diýip hasaplanýar.

Ergindäki  $\text{OH}^-$  ionlarynyň konsentrasiýasyny kesgitläýäris:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{EKH}_{\text{Zn(OH)}_2}}{[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}}} = \\ = \sqrt{6,0 \cdot 10^{-4}} = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/dm}^3$$

Soň pOH-y tapýarys:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 3,3 \cdot 10^{-11} = 10,5$$

pOH-nyň bahasy tapylandan soň, pH-y kesgitläýäris:

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{EKH}_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,45 \cdot 10^{-2}} = 2,45 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,45 \cdot 10^{-12} = 8,43$$

Şeýlelikde,  $\text{Zn(OH)}_2$  pH = 5,7-de çökmäge başlaýar we pH = 8,43 bolanda doly çökyär.

#### Sulfidleriň kislotalarda ereýjiligi

Sulfidleriň kislotalarda ereýjiligi derňewde esasy meseleleriň biridir. Sulfidleriň kislotalarda eremekligine şu aşadaky mysalyň üsti bilen göz ýetirmek bolar.

**Mesele.** Eger-de  $\text{EKH}_{\text{CuS}} = 3 \cdot 10^{-38}$  bolanda 1N  $\text{HCl}$  kislotasynda mis sulfidiniň  $\text{CuS}$  ereýjiligi hasaplamaly.

Sulfidleriň ereýjiligi kesgitlemek üçin olaryň kislotalar bilen täsirleşmelerini ýazmaly:

107

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{EKH_{Fe(OH)_3}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}}} = \sqrt{6,0 \cdot 10^{-4}} = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/dm}^3$$

$[OH^-]$  bilip,  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny tapýarys:

$$[H^+] = \frac{EKH_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2,45 \cdot 10^{-2}} = 2,45 \cdot 10^{-12}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,45 \cdot 10^{-12} = 11,61$$

Şeýlelikde, geçirilen hasaplamalardan görnüşi ýaly,  $Fe^{3+}$  iony  $Fe(OH)_3$  görnüşinde  $pH \approx 4$ -de mukdar taýdan dolý çökýär, emma  $Mg^{2+}$  iony bolsa erginde galýar.  $Mg^{2+}$  ionynyň  $Mg(OH)_2$  görnüşinde dolý çökmegi  $pH \approx 12$  bolanda bolup geçýär.

Erginleriň pH-ny düzgünleşdirmek bilen gidroksidleriň haýsy pH-da çöküp başlaýandygyny we haýsy pH-da bolsa dolý çökyändigini kesgitlemek bolýar.

**Mesele.** 0,1 M konsentrasiýaly sink düzüniň ergininden haýsy pH-da sinkiň gidroksidi çöküp başlar we eger-de  $EKH_{Zn(OH)_2} = 1,4 \cdot 10^{-14}$  bolsa, pH-nyň haýsy ululygyna, tejribelikde dolý çöker.

**Meseläniň çözülişi.**

1)  $EKH_{Zn(OH)_2}$  deňlemesini ýazýarys:

$$EKH_{Zn(OH)_2} = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 3,2 \cdot 10^{-38}$$

Şu deňlemeden  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasyny tapýarys:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{EKH_{Zn(OH)_2}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{1,0 \cdot 10^{-6}}} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ g-ion/dm}^3$$

Şondan soň pOH-nyň bahasyny tapýarys:

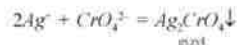
$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 3,3 \cdot 10^{-11} = 8,3$$

106

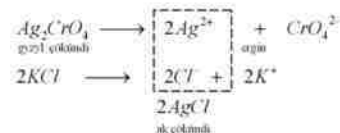
$Ag_2CrO_4$  çökündisini  $AgCl$  çökündisine öwürmek:



ýa-da



Eger-de şu çökündiniň üstüne artykmaç  $KCl$  erginini guysak, onda täsirleşmäniň geçişiniň shemasyny şeýle ýazmak bolar:



sebäbi  $AgCl$ -iň ereýijiligi  $K_2CrO_4$ -iň ereýijiligi deňeşdirilende örän azdyr, şoňa görä-de  $AgCl$  çökündisiniň emele gelmegi üçin  $Ag^+$  ionynyň konsentrasiýasy ýeterlikdir. Ergindäki  $Ag^+$  ionynyň çöküdi bolup aýrylmagy sebäpli ergin  $Ag_2CrO_4$  görä doýgun dal bolýar, şoňa görä-de  $K_2CrO_4$  ereýär. Şeýlelikde,  $KCl$ -iň konsentrasiýasy ýeterlikli bolanda hemme gyzyň reňkli  $Ag_2CrO_4$  çökündisi ak reňkli  $AgCl$  çökündisine öwürülýär.

Kyn ereýän maddany başga bir madda öwürmekligiň täsirleşmesini ionlary biri-birinden bölüp aýyrmak üçin hem ulanylýar. Meselem, rodanly wodorod kislotasy ýa-da onuň duzlary  $Fe^{3+}$  ionyny açmak üçin ulanylýar.



Ergin gan ýaly reňke öwürülýär. Eger-de erginde  $I^-$  iony bolsa, ol bu täsirleşmäniň geçmegine päsgel berýär, sebäbi ol  $Fe^{3+}$  iony bilen okislenip sada halda bölünip çykýar. Täsirleşmäniň netijesinde emele gelen erginiň reňki  $Fe(CNS)_3$ -iň reňkine meňzeşdir.

103



$Fe^{3+}$  ionyny  $CNS^-$  ionyndan aýyrmak üçin barlaýan erginimize turşy gurşawa çenli  $HNO_3$  erginini goşmaly. Soň erginiň üstüne  $AgNO_3$  erginini guymaly. Şunlukda  $I^-$  we  $CNS^-$  ionlary  $AgI$  we  $AgCNS$  görnüşinde çökýärlär. Çökündini süzüp erginden aýyryrlar we suw bilen ýuýýarlar. Çökündiniň üstüne  $KBr$  erginini guýýarlar we çäýkayýarlar. Şeýlelikde,  $AgI$  çökündisi  $AgCNS$  çökündisine öwürülýär.



ýa-da



Şondan soň ergindäki  $CNS^-$  ionyny  $Fe^{3+}$  iony bilen açmak bolýar.

Şu öwürilişiň amala aşmagynyň sebäbine gowy düşünmek üçin çökündileriň  $EKH$ -lerini deňeşdirýäris:

$$EKH_{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}$$

$$EKH_{AgCNS} = 1,16 \cdot 10^{-12}$$

$$EKH_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

$EKH$  ululyklaryndan görnüşi ýaly,  $EKH_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$  birnäçe gezek  $EKH_{AgBr}$  ululygynyň bahasyndan kiçidir. Şoňa görä-de  $I^-$  iony  $CNS^-$  ionyny açmak üçin päsgel bermeyär.

Şu usul boýunça  $Cu^{2+}$  ionyny  $Cd^{2+}$  ionyndan aýyrmak üçin  $H_2SO_4$  ergininiň gatnaşmagynda gaty  $PbS$  goşýarlar. Geçýän täsirleşmeleriň deňlemesini şeýle ýazmak bolar:



$Cd^{2+}$  iony bolsa erginde galýar.

104

## Gidroksidleriň çökdürilişi

Analitiki himiyada kyn ereýän gidroksidleri almak we olary ergine geçirmek örän ähmiýetlidir. Şeýle ýagdaýda birnäçe şertler göz önünde tutulmalydyr. Şol şertleriň biri-de täsirleşmäniň gurşawdyr, ýagny  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasynyň görkezijisi, pH-dyr. Meselem, demri magniden bölüp aýyrmaklyk erginiň belli bir pH-yna esaslanandyr. Eger-de  $Fe^{3+}$  we  $Mg^{2+}$  ionlarynyň garyndysyny  $OH^-$  iony bilen çökdürsek, olaryň haýsy biriniň soň çökyändigini bilmek üçin olaryň  $EKH_{Fe(OH)_3}$  we  $EKH_{Mg(OH)_2}$  ululyklaryna seretmelidiris:

$$EKH_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3,2 \cdot 10^{-38}$$

$$EKH_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

**Mesele.** Eger-de erginde  $[Fe^{3+}]$  we  $[Mg^{2+}]$  ionlarynyň konsentrasiýalary  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ -den köp bolmasa, onda bu ionlaryň mukdar taýdan gidroksidler görnüşinde haýsy pH-da çöküp biljekdiklerini kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

1)  $EKH_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3,2 \cdot 10^{-38}$  ululyklaryndan peýdalanylý  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasyny tapýarys:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{EKH_{Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{1,0 \cdot 10^{-6}}} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ g-ion/dm}^3$$

$[OH^-]$  bahasy tapylandan soň, pOH-y kesgitleýäris:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 3,3 \cdot 10^{-11} = 10,5$$

Bu ýerden pH aşakdaka deň bolar:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 10,5 = 3,5$$

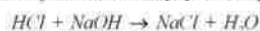
2)  $Mg(OH)_2$  haýsy pH-da çöküp başlaýadygyny hasaplaýarys. Onuň üçin magniý gidroksidiniň  $EKH$ -nyň deňlemesinden  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasyny kesgitleýäris.

105



Suvsuz eredijilerde ionlaşma netijesinde solwatlaşan protony emele getirýän birleşmeler kisloata häsiýetini ýüze çykaryrlar. Meselem,  $HCl$  suwda  $H_3O^+$  we  $Cl^-$  ionlaryny emele getirýär. Şonuň ýaly-da  $HCl$  etil spirtinde  $C_2H_5OH_2^+$  we  $Cl^-$  uksus kislotasynda  $CH_3COOH_2^+$  we  $Cl^-$  suwuk ammiakda bolsa  $NH_4^+$  we  $Cl^-$  ionlaryny emele getirýär. Ýöne amatly bolmagy üçin solwatlaşan proton şeýle  $H^+$  iony görnüşinde şekillendirilýär.

Suvsuz eredijilerde her dürlü liatlary bölüp çykarylanlygy sebäpli, olar üçin esas hakyky düşünje üýtgeýär. Eger-de suwuň molekulasynda awtoprotoliz esasynda liata, ýagny  $OH^-$  iony emele gelýän bolsa, onda esas bolup şu iony saklaýan maddalar  $NaOH$ ,  $KOH$  hyzmat eder. Etil spirtinde ýa-da etanolda liata bolup  $C_2H_5O^-$  iony emele gelýän bolsa, onda esas bolup  $C_2H_5ONa$ ,  $C_2H_5OK$  hyzmat eder. Uksus kislotasynda liata  $CH_3COO^-$  iony bolup  $CH_3COONa$ ,  $CH_3COOK$  esaslaryny emele getirýär. Şunuň ýaly-da suvsuz eredijilerde kisloata-esas täsirleşmeleriniň häsiýeti hem üýtgeýär. Meselem, suw erginlerinde kislotalar esaslar bilen birleşip, duz we az dissosirlenýän eredijiniň molekulasy emele getirýär.



etil spirtinde bolsa, kisloata bilen spirtde degişli esas bilen täsirleşmä gatnaşýar. Meselem,  $C_2H_5ONa$



Şunuň ýaly-da uksus kislotasynda şeýle täsirleşme geçýär.



128

Indi elektrolitleriň EKH ululygy boýunça ereýjiligi hasaplamagyň usulyna seredeliň. Meselem:

**1-nji mesele.**  $25^\circ C$  temperaturada  $EKH_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$   $BaSO_4$ -iň ereýjiligi  $mol$  we  $gram/dm^3$  hasabynda kesgitlemeli.

**Meseleniň çözülişi.**

1)  $BaSO_4$  dissosirlenende  $Ba^{2+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlaryny emele getirýär. Belli bolmadyk  $BaSO_4$ -iň ereýjiligi  $1 mol/dm^3$  hasabynda  $X$  bilen bellesek, onda  $g-ion/dm^3$  mukdarda hem şu ionlar emele geler. Şoňa görä-de,  $EKH_{BaSO_4}$  ululygyny şeýle ýazyp bileris:

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

Şu ýerden hem  $BaSO_4$ -iň ereýjiligi aşakdaky deň bolar:

$$(X) S_{BaSO_4} = \sqrt{EKH_{BaSO_4}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} mol/dm^3$$

2)  $BaSO_4$ -iň ereýjiligi  $g/dm^3$  hasabynda kesgitleniljek bolsa, onda  $mol/dm^3$  hasabynda tapylan konsentrasiýany  $BaSO_4$ -iň molekulýar massasyna köpeltmeli ( $Mr_{BaSO_4} = 233,4$ ).

$$(g) S_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 245 \cdot 10^{-5} = 2,45 \cdot 10^{-3} g/dm^3$$

**2-nji mesele.**  $EKH_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ . Şu duzuň ereýjiligi  $mol/dm^3$  hasabynda:

a) ion güýjüni hasaba almazdan we

b) ion güýjüni hasaba almak bilen kesgitlemeli.

**Meseleniň çözülişi.**

a) ion güýjüni hasaba almazdan  $PbCl_2$ -niň ereýjiligi kesgitlemek üçin ýokarda görkezilen:

$$S_{KClO_2} = \sqrt[3]{\frac{EKH}{4}}$$

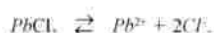
113

anlatmany ulanmak bolar:

$$S_{PbCl_2} = \sqrt[3]{\frac{EKH_{PbCl_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{16 \cdot 10^{-6}}{4}} = \sqrt[3]{4,0 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-2} mol/dm^3$$

b) ion güýjüni hasaba almak bilen  $PbCl_2$ -niň ereýjiligi kesgitleýäris:

$PbCl_2$ -niň molýar ereýjiligi belli bolşy ýaly  $1,6 \cdot 10^{-2} mol/dm^3$ -a deňdir. Indi  $PbCl_2$  dissosirlenende emele gelýän ionlaryň konsentrasiýasyny  $g-ion/dm^3$  hasabynda kesgitleýäris:



Şeýlelikde, emele gelen  $Pb^{2+}$  we  $Cl^-$  ionlarynyň konsentrasiýalary şeýle bolar:

$$[Pb^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-2} g-ion/dm^3$$

$$[Cl^-] = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} = 3,2 \cdot 10^{-2} g-ion/dm^3$$

Ionlaryň konsentrasiýalaryny bilmek bilen olaryň ion güýçlerini kesgitleýäris:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (C_{Pb^{2+}} \cdot 2^2 + 2 \cdot C_{Cl^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} \cdot (1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} \cdot (6,4 \cdot 10^{-2} + 3,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2) = 4,8 \cdot 10^{-2} \approx 0,05$$

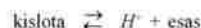
Maglumat tablisasynda  $Pb^{2+}$  we  $Cl^-$  ionlarynyň aktiwlik koeffisiýentlerini tapýarys. Eger-de ion güýji takmynan 0,05-a deň bolsa, onda  $f_{Pb^{2+}} = 0,45$ ;  $f_{Cl^-} = 0,81$ .

Aktiwlik koeffisiýentlerini göz önüne tutmak bilen  $PbCl_2$ -niň ereýjiligi şü deňleme bilen kesgitlemek bolar:

114

suwuk ammiakda käbir suw ergininde gowşak bolan kislotalar diýseň güýçli kislotalyk häsiýetini ýüze çykaryrlar.

Kislotalar bilen esaslaryň arasyndaky baglanyşygy göz önünde tutup, protolitik nazaryýetiniň esasy deňlemesi boýunça



kislotalaryň we esaslaryň güýçleriniň arasynda ters baglanyşyk bolmalydyr. Kisloata näçe güýçli bolsa, şonuň bilen baglanyşykly bolan esas gowşak bolmalydyr. Meselem, duz kislotasy güýçli kisloata bolup, onuň molekulasy proton ionyny bermäge güýçli ymtylýar we şoňa görä-de suw ergininde doly dissosirlenýär:



Duz kislotasynyň dissosirlenmesiniň netijesinde emele gelen  $Cl^-$  iony özüne protony birleşdirmäge az ukyplydyr, şonuň üçin hem gowşak esasydyr. Gowşak uksus kislotasy  $CH_3COOH$  protony özünden bermäge az ukyplydyr, şoňa görä-de suw ergininde dissosiasiya derejesini az emele getirýär, ýagny gowşak kislotadyr, emma şoňa degişli bolan esas  $CH_3COO^-$  aniony özüne protony birleşdirmäge güýçli çalyşýar, ýagny aňsat birleşdirýär, şoňa görä-de güýçli esasydyr.

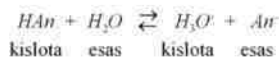
Suvsuz eredijiler, edil suw ýaly wodorod baglanyşygyny emele getirip, awtoprotoliz täsirleşmesine gatnaşýarlar. Awtoprotoliz täsirleşmesinde eredijiniň bir molekulasy özünden protony aýryp, özüni kisloata ýaly alyp barýar, eredijiniň beýleki molekulasy bolsa, esas ýaly protony kabul edýär.

Dürlü eredijileriň awtoprotoliz täsirleşmesini şeýle ýazmak bolar:

erediji                      lioný iony                      liata iony

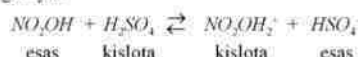


127



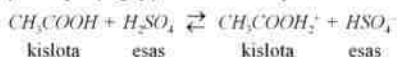
amalyýetde doly saga tarap süýşýär, bu bolsa şu kislotalaryň erginde doly dissosirlenýändigini görkezýär.

Eger-de biz suwuň yerine gowşak esas häsiýetli etil spirtini  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  alsak, onda kislotalaryň güýçlülükleriniň aýratynlyklaryny has hem aňsat görmek bolar. Şu eredijide azot kislotasy  $\text{HNO}_3$  özüni aram gowşagrak güýçli kislota halda alyp baryar. Suwsuz kükürt kislotasynda diňe bir perhlorat kislotasy ( $\text{HClO}_4$ ) özüniň protona çekilmek ukyby az hem bolsa, özüni güýçli kislota hökmünde alyp baryar, emma şu erginde  $\text{HNO}_3$  özüni esas ýaly alyp, nitroniý  $[\text{NO}_2\text{H}_2]^+$  ýa-da  $[\text{NO}_2\text{OH}_2]^+$  ionyny emele getirýär.

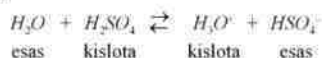


Emele gelen nitroniý iony düzümi boýunça ammoniý we gidroksoniý ionlaryna meňzeş bolup, kation kislotasyna degişlidir.

Suw ergininde gowşak hasaplanylýan uksus kislotasy  $\text{CH}_3\text{COOH}$  suwsuz kükürt kislotasynda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aşakdaky ýaly täsirleşme boýunça güýçli kislota öwrülýär.



Şunuň ýaly-da suw suwsuz kükürt kislotasynda güýçli kislotadyr.



Şeýle erginde esas häsiýetini ýüze çykaryan maddalara ýene-de käbir efirler, spirtler we ş.m. degişlidir.

Suwa görä has köpräk esas häsiýetini ýüze çykaryan

126

$$\begin{aligned} S_{\text{PbCl}_2} &= \sqrt[3]{\frac{\text{EKH}_{\text{PbCl}_2}}{4 \cdot f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot f_{\text{Cl}^-}^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,45 \cdot 0,81}} = \sqrt[3]{\frac{16 \cdot 10^{-6}}{1,181}} = \\ &= 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3. \end{aligned}$$

Alnan netijelerden  $\text{PbCl}_2$ -niň ereýjiligi, aktiwlik koeffisiýentini göz önüne tutmazdan hasaplananyň aktiwlik koeffisiýenti göz önüne tutulandan azdygyny görýäris, ýagny:  $1,6 \cdot 10^{-2} < 2,38 \cdot 10^{-2}$ .

Diýmek, orta haldaky ereýji elektrolitleriň EKH boýunça ereýjiligi kesgitlenende aktiwlik koeffisiýenti göz önünde tutulmalydyr, sebäbi diňe şu ýagdaýda alnan ereýjilikleriň ululyklary tejribede alnan netijelere ýakýndyr.

4) EKH düzgüni boýunça derňew geçirilende, çökündiniň emele geljegini ýa-da erejegini öňünden kesgitläp bilýäris.

**1-nji mesele.** Eger-de deň göwrümlü  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2$  we  $\text{KCl}$  erginleri goşulsa,  $\text{PbCl}_2$  çökündisiniň çökjekdigini ýa-da çökmejekdigini hasaplamaly.  $\text{EKH}_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ .

**Meseläniň çözülişi.** Deň göwrümlü erginler goşulanda, olaryň göwrümi iki gezek ulalýar, konsentrasiýasy bolsa iki gezek azalýar. Şonuň üçin täsirleşmä gatnaşýan maddalaryň konsentratasiýasy  $0,1:2 = 0,05 \text{ M}$  deň bolar. Onda

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,05 \text{ ýa-da } 5 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/dm}^3 \text{ we}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ ýa-da } 5 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/dm}^3.$$

Ionlaryň konsentratasiýasy hasaplanandan soň, ionlaryň konsentratasiýasynyň köpeltmek hasylyny tapýarys:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 125 \cdot 10^{-6} = 1,25 \cdot 10^{-4}.$$

Hasaplanan ionlaryň konsentratasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň ululygyny  $\text{EKH}_{\text{PbCl}_2}$  ululygy bilen deňeşdirýäris:

$$1,25 \cdot 10^{-4} < 2,4 \cdot 10^{-5}.$$

115

Diýmek, şu ýagdaýda çökündi çökmez, sebäbi ergin  $\text{PbCl}_2$  duzuna görä doýgun daldır ýa-da başgaça aýdylanda

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 < \text{EKH}_{\text{PbCl}_2}.$$

**2-nji mesele.** Eger-de indi deň göwrümlü  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2$  we  $0,5 \text{ M KCl}$  erginlerini garyşdyrsak, çökündiniň emele geljekdigini ýa-da gelmejekdigini hasaplamaly.

**Meseläniň çözülişi.**

$[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/dm}^3$  öňki meseledäki ýaly bolup galýar.

$[\text{Cl}^-] = 0,5 = 5 \cdot 10^{-1} \text{ g-ion/dm}^3$  deň bolýar. Onda ionlaryň konsentratasiýalarynyň köpeltmek hasyly şeýle bolar:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-1})^2 = 125 \cdot 10^{-4} = 1,25 \cdot 10^{-2}.$$

Diýmek,  $1,25 \cdot 10^{-2} > 2,4 \cdot 10^{-5}$  – çökündi çöker, sebäbi ergin  $\text{PbCl}_2$ -ä görä öte doýgun ergindir ýa-da başgaça aýdylanda

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 > \text{EKH}_{\text{PbCl}_2}.$$

**3-nji mesele.**  $\text{K}^+$  ionyny açmak üçin barlanýan ergine iki esse köp göwrüm  $0,5 \text{ M NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  guýýarlar.  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  çökündiniň emele gelmegi üçin  $\text{K}^+$  ionynyň haýsy konsentratasiýasynyň gerek boljakdygyny hasaplamaly.

**Meseläniň çözülişi.**

Natrinii gidrotartratı şeýle dissosirlenýär:

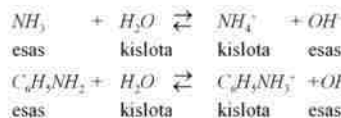


$0,5 \text{ M NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  ergininde  $0,5 \text{ M HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$  iony emele gelýär. Eger-de iki göwrüm reaktiw goşulsa, onda onuň konsentratasiýasy şeýle bolar:

$$[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] = \frac{0,5}{2} = 0,17 \text{ g-ion/dm}^3.$$

Maglumatly tablisadan  $\text{EKH}_{\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6}$  ululygynyň bahasyny tapýarys:

116



Şu ýokarky täsirleşmelerden görnüşi ýaly, täze nazaryýet boýunça kislota özünden diňe wodorod ionyny (protony) aýyrmak, suw bilen protolitik täsirleşmäniň netijesinde gidroksoniý ionyny, has dogrusy erediji, esas, suw bolany üçin gidroniý (oksoniý ýa-da gidroksoniý) ionyny emele getirýär, şunuň ýaly-da esaslar gidroksid ionyny emele getirýärler.

Diýmek, kislotalaryň we esaslaryň dissosiasiasy özbaşdak, ýöne bir ionlara dargama bolman, kislotalar we esaslar suw bilen himiki täsirleşmäniň netijesinde ionlaşýarlar. Ionlaşmany (ýagny-ionlaryň emele gelmegini) degişli dissosiasydan tapawutlandyrmaly. Dissosiasiya ionlaryň suwuň ýokary dielektrik gurşawynda gidratlaşmagy geçip, bir-biri bilen baglanyşygy ýitirip, özbaşdak boleklere bölünmeklidir.

Kislotalaryň we esaslaryň güýçlüligi ýa-da gowşaklygy olaryň protony aýryp ýa-da birleşdirip bilmek ukyplaryndan başga-da eredijiniň häsiýeti bilen hem baglanyşyklydyr. Eger-de deň şertlerde erediji esas häsiýetini güýçli ýüze çykaryan bolsa, ýagny özüne protony aňsat birleşdirip bilýän bolsa, onda bu hili eredijilerde kislotalar güýçli dissosirlenýärler. Tersine erediji özüne protony birleşdirmek häsiýetine az ukyply bolsa we protony aňsat berip bilýän bolsa, onda bu hili eredijilerde kislotalar gowşak dissosirlenýärler. Meselem, suw, esas, güýçli esas häsiýetini ýüze çykaryan eredijidir, ýagny ol başga eredijiler bilen deňeşdirilende özüne protony aňsat birleşdirip bilýär. Şoňa görä-de suwda  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  we ş.m. kislotalar erände kislota ( $\text{HAn}$ ) bilen eredijiniň ( $\text{H}_2\text{O}$ ) arasynda geçýän protolitik deňleme:

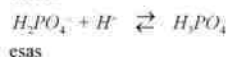
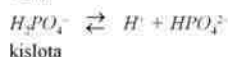
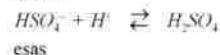
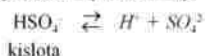
125



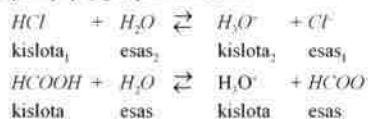


bu yerde  $M$  – eredijiniň molekulasy

2. Köp esasly kislotalaryň anionlary.



Kislotalaryň we esaslaryň dissosirlenişini protolitik täsirleşmäniň esasynda seredilende, dissosirlenmedik eredijiniň gatnaşmagynda bolup geçýändigini bilen düşündirilýär. Bu düşünje 1887-nji ýylda D.I.Mendeleyew tarapyndan hödürlenen erginleriň gidrat nazaryýetiniň dogrudygyny tassyklaýar. I.N.Kablukowyň we D.I.Mendeleyewiň erginleriň gidrat nazaryýetine esaslanyp aýdyşy ýaly, eremeçlige mehaniki garyndy madda hökmünde düşünmek, erediji bilen ereýän maddanyň arasynda himiki täsirleşmäniň geçýändigini we eger-de erediji suw bolsa, gidratlaryň ýa-da solwatlaryň emele gelmegi bilen düşündirilýär. Meselem, duz kislotasynyň, garynja kislotasynyň, ammiagyň we aniliniň suw erginleriniň dissosiasialaryny şeýle ýazmak bolar:



124

$$EKH_{H_2O/H_2O} = [K^+][HC_4H_4O_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

Şu deňlikden  $K^+$  ionynyň konsentrasiýasyny hasaplaýarys:

$$[K^+] = \frac{EKH_{H_2O/H_2O}}{[HC_4H_4O_6]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{0,17} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion } dm^3$$

Diýmek, eger-de  $K^+$  ionynyň konsentrasiýasy erginde  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion } dm^3$ -e deň bolsa, çökündi emele geler diýip hasaplamak bolar.

**4-nji mesele.** Barlanýan erginde  $CrO_4^{2-}$  ionyny açmak üçin, erginiň üstüne 0,1 göwrüm 0,02 M  $AgNO_3$ -iň erginini guýýarys.  $Ag_2CrO_4$  çökündisiniň emele gelmegi üçin  $CrO_4^{2-}$  ionynyň haýsy in kiçi konsentrasiýasyna bil baglamak bolar.

**Meseläniň çözülişi.**



Her 0,02 M 11  $dm^3$  erginde 0,02  $g-ion Ag^+$  iony emele gelýär. Reaktiw guýlandan soň,  $Ag^+$  ionyň konsentrasiýasy şeýle bolar:

$$[Ag^+] = \frac{0,02}{11} = 0,0018 \text{ g-ion } dm^3$$

Maglumat tablasasyndan  $EKH_{Ag_2CrO_4}$  ululygynyň bahasyny tapýarys:

$$EKH_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-12}$$

$CrO_4^{2-}$  ionyň in kiçi konsentrasiýasyny hasaplaýarys:

$$\begin{aligned} [CrO_4^{2-}] &= \frac{EKH_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2} = \frac{2,6 \cdot 10^{-12}}{(0,0018)^2} = \\ &= \frac{2,6 \cdot 10^{-12}}{3,6 \cdot 10^{-6}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion } dm^3 \end{aligned}$$

Diýmek, çökündiniň çökmegi üçin  $CrO_4^{2-}$  ionynyň in kiçi konsentrasiýasy  $8 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/dm}^3$ -a deň bolmaly eken.

117

#### IV. KISLOTA-AŞGAR TÄSIRLEŞMELERI

Kislotalaryň we esaslaryň taryhy hakyndaky düşünje çylşyrymlydyr.

Kislotalar we esaslar hakda birnäçe nazaryýetler hödürlenendir. Hödürlenen her bir nazaryýetiň üstünlik we kemçilik tarapy bolan. Şol nazaryýetleriň içinden in bellileri, giň ýaýranlary Lýuisiň, Arreniusyň, Brensted we Louriniň nazaryýetleridir. Häzirki wagtda Brenstedin we Louriniň nazaryýetleri umumy kabul edilen we giň ýaýran nazaryýetleriň biridir.

##### Lýuisiň nazaryýeti

Lýuisiň nazaryýeti boýunça *kisloata* diýip esasdan özüne jübüt elektronlary birleşdirip biljek maddalara aýdylyar. Şeýlelikde, donor-akseptor ýa-da koordinasion baglanyşyk emele gelýär.

Meselem: Lýuisiň nazaryýeti boýunça duz kislotasynyň protony  $H^+$  ammiagyň esasyndan jübüt elektrony alyp,  $NH_4^+$  emele getirýär.



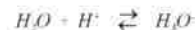
Ýa-da başgaça aýdylanda özünde boş elektron orbitaly saklaýan we şol orbitala bölünmedik elektron jübütini alyp bilýän maddalar *kisloata* hasaplanylýar.

Özünde bölünmedik elektron jübütini saklaýan we ony himiki baglanyşygyň emele gelmegi üçin ulanyp boljak maddalara *esaslar* diýilýär.

Meselem:



kisloata



esas

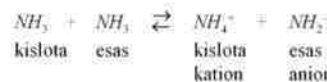
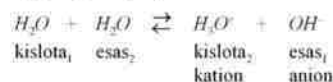


kisloata



esas

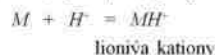
Ýa-da şeýle görnüşde ýazmak bolar.



Eredijiniň özüniň dissosirlenmek häsiýeti diňe onuň amfoter häsiýetiniň barlygy sebäpli mümkindir. Şoňa görä-de ýokardaky deňlemelerden görnüşi ýaly, bir molekula suw we ammiak protony berip, özlerni kislotalar ýaly alyp baryrlar, beýleki molekula suw we ammiak protony kabul edip, özlerni esas ýaly alyp baryrlar.

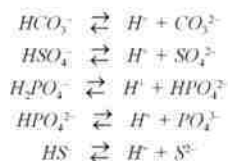
Lioniya kationy diýip, kislotanyň protonynyň birleşen önümüne (maddasyna) ýa-da eredijiniň esasynda aýdylyar; liata aniony diýip bolsa, eredijiniň protonyny berýän maddasyna ýa-da önümüne aýdylyar.

Ony aňlatma (shema) görnüşde şeýle ýazmak bolar.



118

123



we başgalar:

### 3. Kation kislotalary:



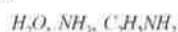
Kation kislotalaryna birnäçe metallaryň gidratlaşan ionlary hem degişlidir:



we başgalar:

Esaslary hem iki sany topara bölýärler:

### 1. Bitarap topar:



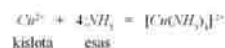
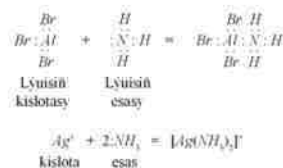
### 2. Anion topar:



we başgalar:

Köp maddalar bir wagtyň özünde hem kislota hem-de esas häsiýetliligi ýüze çykaryp bilýärler. Şunuň ýaly maddalara amfiprotlar ýa-da amfoter häsiýetli maddalar diýilýär. Şunuň ýaly amfiprotlara şu aşakdaky mysallary getirmek bolar:

1. Protolitiki eredijiler, meselem, suw, ammiak we şunň meňzeşler.



Bu nazaryýet boýunça adatdaky proton saklanýan kislotalaryň turşy häsiýetlerini düşündirmek kyn.

Lýuisiň nazaryýeti, esasan hem, organiki himiyada we kompleks emele getiriji täsirleşmelerde giňden ulanylýar.

### Arreniusiň nazaryýeti:

Arreniusiň nazaryýeti umumy himiýa kursunda giňden öwrenilýär we kislota-esas deňagramlylygyny öwrenmekde uly ähmiýeti bardyr.

Kislotalaryň, esaslaryň we duzlaryň suw erginindäki wodorod ionynyň konsentrasiýasyny häzirki wagta çenli analitiki himiýanyň praktikasynda Arreniusiň nazaryýeti boýunça hasaplanýlýar.

Şeýle-de bolsa Arreniusiň nazaryýetiniň birnäçe kemçilikleri bardyr.

1. Kislota-esas deňagramlylygynyň credijiniň täsirini göz önünde tutmayar.

2.  $\text{H}^+$  ionyny, ýagny protony saklamayan maddalaryň kislotadygyny we  $\text{OH}^-$  ionyny saklamayan maddalaryň hem esasdygyny bu nazaryýet boýunça düşündirip bolmajar (meselem:  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  we ş.m.).

3. Bu nazaryýet boýunça suw ergininde eremedik maddalaryň häsiýetlerini düşündirip bolmajar.

### Brenstediň we Louriniň nazaryýeti.

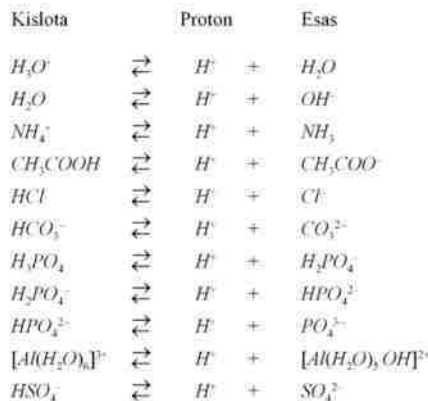
Bu nazaryýet häzirki wagtda iň giň ýaýran nazaryýet bolup, Arreniusiň nazaryýetindäki kemçilikleri düzetmäge uly kömek edýär.

Häzirki zaman kislotalaryň we esaslaryň täze nazaryýeti şol bir wagtda, ýagny 1923-nji ýylda daniýaly himik D.Brensted we iňlis himigi T.Louri tarapyndan hödürlenildi we ösdürildi. Protolitik nazaryýet diňe bir suw erginlerine degişli bolman, maddalaryň suwsuz erginlerine hem degişlidir. Bu nazaryýet öz adyny kislotalar bilen esaslaryň täsirleşmä gatnaşanda esasy täsirleşýän ýönekeý ionyň proton iony bolýandygy bilen düşündirýär.

Brenstediň protolitiki nazaryýetiniň esasynda kislotalar diýip, özünden protony ýa-da gidratlaşmadyk wodorod ionyny  $\text{H}^+$  berip bilýän maddalara aýdylýar, esaslary diýip bolsa özüne protony alyp ýa-da birleşdirip bilýän maddalara ýa-da ionlara aýdylýar. Şu kesgitlemelerden görnüşi ýaly, "kislota" hakynda düşünje ýene-de maddalaryň düzüminde wodorodyň bolmagy bilen bagly bolup, ol öz protonyny bermäge ukyply bolýar, emma esas häsiýetlilik diňe gidroksid iona bagly bolmajar. Şoňa görä-de esaslaryň klasy has-da giňelip her bir protony kabul edip almaga ukyply madda ýa-da ion esas bolup biler. Şeýlelikde, her bir kislota özünden protony ýa-da wodorod ionyny ýitirip esas emele getirýär.



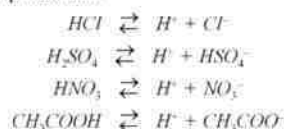
Kislotanyň we esasyň şunuň ýaly baglanyşykly bolmagyna öwrülişikli diýip at berilýär. Şunuň şeýledigini şu aşakdaky mysallardan oňat görmek bolar:



Şu mysallardan görnüşi ýaly, protolitiki nazaryýet kislota (disprodit) we esas (emprotid) hakyndaky düşünjani has giňeldýär.

Brenstediň nazaryýetiniň esasynda kislotalary şu aşakdakylara bölýärler:

### 1. Bitarap kislotalar:



we başgalar.

2. Anion kislotalary, ýagny köp esasy kislotalaryň düzüminden wodorod ionynyň yzygiderli aýrylmagy esasynda emele gelýän anionlar.

$$x = \frac{0,07 \cdot 1000}{100} = 0,7 \text{ g/dm}^3.$$

Şu erginiň molýar konsentrasiýasyny hasaplaýarys.

$$[NaOH]_{\text{mmol}} = \frac{0,7}{40} = 0,0175 \text{ mol/dm}^3.$$

Diýmek,  $[OH^-] = 0,0175 \text{ g-ion/dm}^3$  bolsa, onda

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0,0175}.$$

soň

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

ýa-da ikinji usul bilen  $pOH$ -y tapyp, soň  $pH$ -y tapmak bolýar:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 1,75 \cdot 10^{-2} = 2.$$

$pOH$ -y tapandan soň,  $pH$ -y şeýle kesgitleýäris:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12.$$

#### 4. Gowşak esaslaryň B ergininde.

Gowşak esaslaryň eredijide ereýşini şu aşakdaky ýaly umumy deňleme bilen ýazmak bolar.



Bu ýerde  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasynyň başky maddanyň konsentrasiýasyna deň dälidigi sebäpli, täsirleşmäniň  $K_B$  dissosiasiýa hemişeligidinden ugur alýarys.

Şu täsirleşmäniň dissosiasiýa hemişeligini maddalaryň täsir etmek kanuny esasynda şeýle ýazýarys:

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}.$$

$K_B$  aňlatmadan görnüşi ýaly

144



Şeýlelikde, kislota-esas täsirleşmeleri islendik eredijide lioniý we liata ionlarynyň arasynda geçýändir. Ony umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



ýa-da gysgaça

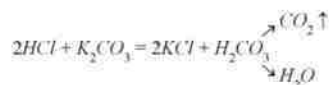


Suwsuz eredijilerde duz hakdaky düşünje hem üýtgeýär. Meselem: suwda natriý asetaty  $CH_3COONa$  ýa-da ammoniý hloridi  $NH_4Cl$  duz bolsalar, natriý asetaty uksus kislotasynyda ( $CH_3COOH$ ) esasdyr, suwuk ammiakda ammoniý hloridi kislodadyr. Şeýlelikde, islendik eredijide kislota diýip, ionlaşma netijesinde lioniý ionlaryny we esas diýip liata ionlaryny emele getirýän maddalara aýdylýar. Duz diýip bolsa, lioniý we liata ionlaryny emele getirmeyän maddalara aýdylýar.

Yokardaky aýdylanlardan görnüşi ýaly, protolitik nazaryýeti dürli maddalaryň diňe bir suw erginlerinde özlerni nähili alyp baryandyklaryny görkezmän, suwsuz erginlerinde-de olaryň özlerni nähili alyp baryandyklaryny önünden bilmäge mümkinçilik berýär.

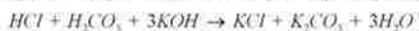
Şeýlelikde, protolitik nazaryýetiň esasynda adadaky S.Arreniusyň elektrolitik dissosiasiýa nazaryýetiniň esasynda düşündirip bolmaýan, birnäçe organiki däl we organiki täsirleşmeleriň geçişini düşündirip bolýar.

Yokarda görkezilşi ýaly, amalyýetde turşy, ýagny kislota erginlerini bitaraplaşdyrmak üçin, köplenç, natriý, kaliý karbonatlary  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  we natriý tetraboraty  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  ulanylýar.

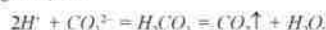


129

ýa-da yzygiderli görnüşde täsirleşmäni şeýle ýazmak bolar:

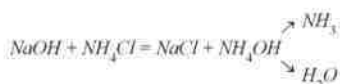


ýa-da ion görnüşinde:



Täsirleşmäniň deňlemesinden görnüşi ýaly, bu ýerde  $H^+$  iony bilen  $OH^-$  ionynyň arasynda täsirleşme geçmeýär, şonuň üçin hem şu täsirleşmäniň bitaraplaşma täsirleşmesine deňişligini düşündirmek kyn. Emma protolitik nazaryýetiň esasynda bu täsirleşmäni aňsat düşündirmek bolýar, sebäbi biz  $CO_3^{2-}$  ionynyň esasydygyny we onuň özüne  $H^+$  ionyny,  $OH^-$  iony ýaly aňsat birleşdirip bilýändigini bilýäris.

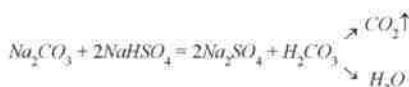
Şunuň ýaly hadysa güýçli esas bilen gowşak esasyň duzy täsirleşende hem bolup geçýär. Meselem:



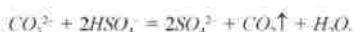
ýa-da



Natriý karbonaty bilen natriý gidrosulfatynyň arasynda geçýän täsirleşmä hem bitaraplaşma ýa-da protolitik täsirleşme ýaly seretmek bolar.



ýa-da



Şu täsirleşmeden hem  $CO_3^{2-}$  iony esas bolup, özüne protony birleşdirýär,  $HSO_4^-$  iony protony berip, kislota häsiýetini

130

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_B} \quad (1)$$

ýa-da

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} \quad (2)$$

Wodorod ionynyň konsentrasiýasyny tapýandan soň  $pH$ -y kesgitleýäris:

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

**1-nji mesele.** 0,001 M KOH ergininiň  $pH$ -yny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

KOH erginde doly dissosirlenýär:



Yokarda aýdylyşy ýaly, liat ionynyň ululygy KOH-nyň başlangyç ululygyna deňdir, onda

$$[OH^-] = C_{KOH} = 0,001 \text{ M g-ion/dm}^3.$$

Eger-de erginde  $[OH^-]$  konsentrasiýasy belli bolsa, onda  $[H^+]$  konsentrasiýasy yokarky (2) formula boýunça kesgittenilýär:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}.$$

Şeýlelikde,  $pH$  aşakdaka deň bolar:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-11} = 11.$$

**2-nji mesele.** 0,07%-li NaOH erginiň  $pH$ -yny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

Ilki bilen 1 dm<sup>3</sup> erginde näçe gram NaOH bardygyny kesgitleýäris.

$$0,07 \text{ ————— } 100 \text{ sm}^3$$

$$x \text{ ————— } 1000 \text{ sm}^3$$

143

$K_{NH_4^+}$  ululygyny bahasyny tablisadan alyarys ýa-da formula boýunça kesgitleýäris:

$$K_{NH_4^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.5 \cdot 10^{-10}$$

$[H^+]$  ululygy aşakdaky formula boýunça kesgitleýäris:

$$[H^+] = \sqrt{K_{NH_4^+} \cdot C_{NH_4^+}} = \sqrt{5.5 \cdot 10^{-10} \cdot 0.1} = 7.53 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{ion} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny tapylandan soň  $pH$ -y kesgitleýäris.

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 7.53 \cdot 10^{-6} = 5.12$$

**3-nji mesele.** 0.01 M  $H_2S$  erginindäki  $pH$ -y kesgitlemeli.

$H_2S$  kislotasy iki esasly gowşak kislotadyr. Ol iki esasly bolany sebäpli iki basgançak boýunça dissosirlenýär. Emma ikinji basgançak boýunça dissosiasiasy örän az geçýänligi sebäpli ony göz önünde tutmaýarys, ýagny hasaba almaýarys. Şonuň üçin meseläni çözmekligi şu formula boýunça geçirýäris.

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2}} = 3.16 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{ion} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$[H^+]$ -ny tapylandan soň  $pH$ -y kesgitleýäris.

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 3.16 \cdot 10^{-5} = 4.5$$

**3. Güýçli esaslaryň (B-esasy aňladýar) ergininde.**

Güýçli esaslar hem güýçli kislotalar ýaly erginde doly dissosirlenýärler. Şonuň üçin gidroksid ýa-da liat ionlarynyň konsentrasiýasy esaslaryň başky konsentrasiýasyna deňdir. Suw ergininde gidroksid ýa-da liat ionlary  $OH^-$ -dyr, onda:

$$[OH^-] = C_B$$

Eger-de  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasy belli bolsa, onda erginde wodorod ionynyň  $H^+$  konsentrasiýasy deň bolýar:

142

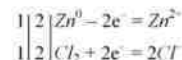
ýüze çykaryar. Hakykatda bolsa,  $NaHSO_4$  duz, özüniň düzüminde  $HSO_4^-$  ionyny saklaýar. Şonuň üçin esas bilen täsirleşip, kükürt kislotasynyň  $H_2SO_4$  molekulasy ýaly özüniň protonyny bermäge ukyplydyr. Şonuň ýaly birleşmeler häzirki zaman nazaryýeti boýunça diňe duz bolman, kislotada hem bolup bilerler. Şoňa görä-de kislotada we duz düşüňjeleri bir-birlerine garşylykly daldirler.

Bulardan başga-da protolitik nazaryýeti bitaraplaşma täsirleşmesiniň okislenme-gaýtarylma täsirleşmesine meňzeşdigini görkezýär.

Meselem,



Ion elektron täsirleşmesini şeýle ýazmak bolar:



Şu täsirleşmeden görnüşü ýaly, okislenme we gaýtarylma hadysalarynyň geçmegi biri-biri bilen baglanyşyklydyr, ýagny protolitik täsirleşmede güýçli kislotada gowşak esasyň degişli bolşy ýaly, her bir güýçli okislendiriji gowşak gaýtaryjy we tersine güýçli gaýtaryja gowşak okislendiriji degişlidir. Güýçli okislendiriji bolan hlor, okislenme-gaýtarylma täsirleşmesiniň netijesinde gowşak gaýtaryjy  $Cl^-$  ionyna öwürülýär.

Amfiprotlara, esasan, suwuň molekulasyndan başga-da turşy duzlaryň anionlary  $HSO_4^-$ ,  $HCO_3^-$ , köp metallaryň gidroksidleri  $Sb(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_2$  degişlidir. Häzirki wagtda gidroksidleri hem gidratlaşan görnüşde ýazmaga bizde hemme esaslar bar. Iň esasy amfoter häsiýetli gidroksidlerden birnäçesini şeýle şekillendirmek bolar.

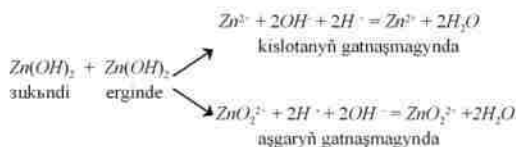


131



we şuna meňzeşler. Emma aňsat bolmagy üçin degidratlaşan görnüşde ýazman ýokardaky ýazyşymyz ýaly ýazyarys.

Sinkiň degidratlaşan gidroksidiniň kislotada we aşgarda erýişini şeýle ýazgynyň üsti bilen görkezip bileris:



Şu shemadan görnüşü ýaly,  $Zn(OH)_2$  kislotanyň gatnaşmagynda protony birleşdirip, özüni esas ýaly alyp barýar. Aşgaryň gatnaşmagynda bolsa, protony ýa-da wodorod ionyny berip, özüni kislotada ýaly alyp barýar.

Metallaryň birnäçesiniň şunuň ýaly gidroksidleriniň amfiprotlylyk ýa-da amfoterlik häsiýetlerini himiki derňewiň amalyýetinde ionlary biri-birinden bölüp aýyrmak üçin giňden ulanylýar.

Turşy duzlaryň anionlary hem amfiprotlyk häsiýetini şeýle ýüze çykaryrlar:



esas



kislotada

*S.Arreniusyň elektrolitlik dissosiasiasy nazaryýeti boýunça gidroliz diýip suwuň wodorod we gidroksid ionlarynyň gidrolizleşýän duzuň kationlary we anionlary bilen birleşmegine aýdylýar.*

132

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}}$$

Wodorod ionynyň konsentrasiýasyny hasaplanýandam soň  $pH$ -y taparys, ýagny:

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

Meselem:

**1-nji mesele.** 0.001 M  $CH_3COOH$  erginindäki  $pH$ -y kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

$CH_3COOH$  şu aşakdaky deňleme boýunça dissosirlenýär:



$CH_3COOH$ -yň dissosiasiasy derejesi 5%-den az bolany üçin ýokarky alnan deňlemeden peýdalanýarys:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH}} = \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = \\ &= 1.32 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ion} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ýa-da mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \end{aligned}$$

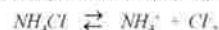
şu ýerden

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1.32 \cdot 10^{-4} = 2.88$$

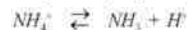
**2-nji mesele.** 0.1 M  $NH_4Cl$  ergininiň  $pH$ -yny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

$NH_4Cl$  erginde şeýle deňleme boýunça dissosirlenýär:



soň  $NH_4^+$  kation kislotasy bolany üçin öz gezeginde



görnüşde dissosirlenýär.

$NH_4^+$  gowşak kislotada, Dissosiasiasy derejesi az bolany sebäpli şeýle formula bilen kesgitlenilýär:

$$[H^+] = \sqrt{K_{NH_4^+} \cdot C_{NH_4^+}}$$

141

$$[H^+] = C_{\text{HCl}} = 0,001 \text{ g-ion/dm}^3.$$

Ergin örän gowşak konsentrasiýaly, şoňa görä-de wodorod ionynyň konsentrasiýasy  $[H^+]$ , onuň aktiv konsentrasiýasyna örän ýakındyr, ýagny:

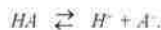
$$[H^+] \approx a_{H^+}$$

Şu taýdan hem pH-y kesgitleýäris:

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = -\lg [H^+] = -\lg 0,001 = -\lg 10^{-3} = 3.$$

## 2. Gowşak kislotalaryň HA ergininde.

Erginde gowşak kislotalaryň dissosiasiýasynyň deňlemesini umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



Şu täsirleşmäniň hemişeligi şeýle bolar:

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Dissosiasiýanyň deňlemesinden görnüşi ýaly:

$$[H^+] = [A^-].$$

Mundan başga-da, eger-de dissosiasiýa derejesi 5% bolsa, onda  $[HA]$  konsentrasiýasy  $C_{HA}$  konsentrasiýasyna deňdir diýmek bolar:

$$[HA] = C_{HA}.$$

Onda  $K_{HA}$  formulasyňy şeýle görnüşde ýazmak bolar:

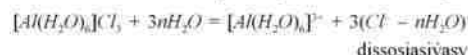
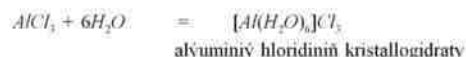
$$K_{HA} = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}}.$$

Şu ýerden hem wodorod ionynyň konsentrasiýasy şeýle bolýar:

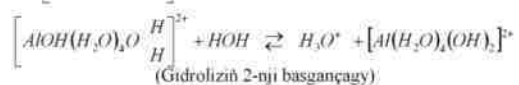
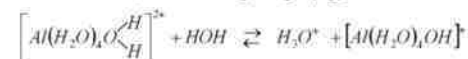
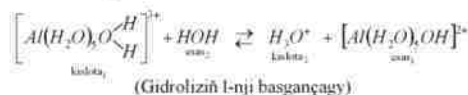
140

Gidrolize protolitik nazaryýet esasynda hem seretmek bolar. Belli bolşy ýaly, elektrolitleriň dissosiasiýasy ionlaryň gidratlaşmagy esasynda bolup geçýär. Köp duzlar gaty halnda hem gidratlaşan görnüşdedir, ýagny kristallogidratlardyr. Haçanda olar suwda eränlerinde soňky gidratlaşma hadysasyny emele getirip, ionlara dargayarlar. Gidratlaşan ionlar bolsa suwuň molekulasy bilen birleşip, gidrolize duçar bolýarlar, ýagny protonyň gidratlaşan kationlardan suwuň molekulasyna geçmegi ýa-da suwuň molekulasyndan kislotanyň anionyna geçmegidir.

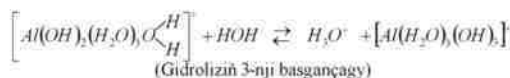
Tutuşlygyna gidroliziň geçişini yzygiderli we bir ugur boýunça şeýle täsirleşme görnüşinde ýazmak bolar:



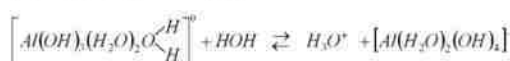
Alýuminiýiň gidratlaşan ionlarynyň biri ýa-da birnäçesi, birmeňzeş zaryadly wodorod we položitel zaryadly alýuminiýiň ionlarynyň itekleşmegi sebäpli kislota häsiýetini ýüze çykaryrlar, ýagny protonlaryny suwa berýärler. Ony şeýle deňleme bilen ýazmak bolar.



133



Alýuminiýiň gidratlaşan iony  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  diňe kislota gurşawynda ( $\text{pH} < 4$ ) bolup bilýär. Aşgar gurşawda  $\text{pH} > 11$  bolany üçin suwuň ýene protolizi geçýär we kompleks anion  $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$  emele gelýär:



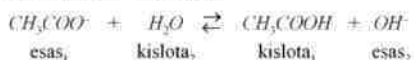
alýuminatlar üçin häsiýetli bolan kompleks aniony emele gelýär.

Şunuň ýaly öwrülişikde başga amfolitleriň hem,  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ;  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  we ş.m. gidrolizi geçýär.

Şeýlelikde, protolitik nazaryýet *gidroliz* täsirleşmesine *protolitik täsirleşme* hökmünde seredip, kislota ionynyň ýa-da aşgar ionynyň suwuň molekulasy bilen birleşmegidir diýip düşündirýär ýa-da başgaça aýdylanda, protonyň gidratlaşan kationdan ýa-da kislota kationyndan suwuň molekulasyna geçmegine ýa-da suwuň molekulasyndan aýrylyp gowşak kislotanyň anionyna geçmegine aýdylýar. Meselem, kislota iony (ammoniy kationy  $NH_4^+$ ) suw bilen, edil esas bilen täsirleşen ýaly täsirleşýär:

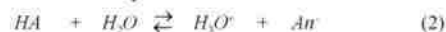


ýa-da esas iony (asetat aniony  $CH_3COO^-$ ) suw bilen, edil kislota bilen täsirleşen ýaly täsirleşýär:



ýa-da köp esaslary kislotalar üçin, meselem:

134



Meselem:



Bu täsirleşmeleriň hemişeliklerini ( $K^{\circ}$ ) şeýle ýazmak bolar:

$$(1) \quad K_{HA,SH}^{\circ} = \frac{a_{SH_2^-} \cdot a_{An^-}}{a_{HA}}$$

$$(2) \quad K_{HA,H_2O}^{\circ} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{An^-}}{a_{HA}}$$

$$(3) \quad K_{CH_3COOH, H_2O}^{\circ} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}$$

## $H^+$ ionynyň konsentrasiýasyny we pH-yňy ionlaşma derejesiniň üsti bilen kesgitlemek

Analitiki himiýanyň amalyýetinde  $H^+$  ionynyň (has dogrusy lioniya ionynyň) konsentrasiýasyny suw we beýleki erginlerde kesgitlemekligi başarmaklyk gerekdir ýa-da başgaça aýdylanda,  $\text{pH-y}$  ( $\text{pH} = -\lg[H^+]$ ) kesgitlemegi başarmalydyr.

### 1. Güýçli kislotalaryň HAn ergininde.

Güýçli kislotalar erginde doly dissosirlenýärler. Şoňa görä-de, wodorod ionynyň molyar konsentrasiýasy kislotanyň umumy konsentrasiýasyna  $C_{HA}$  deňdir, ýagny  $[H^+] = C_{HA}$ .

Meselem:

**1-nji mesele.** 0,001 M HCl ergininiň  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny we pH-yňy kesgitlemeli.

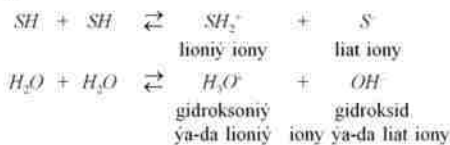
**Meseleniň çözülişi:**

HCl doly dissosirlenýär, şoňa görä-de

139



Bu yerde birleşmənin amfoter həsiyyətini şeyle yazmaq bolar.



$$K^T = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-}}{a_{SH}^2}$$

Şu deñlikden

$$K_{SH} = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-}$$

Akwokompleksin (akwapolyus) hemişeligi suw üçin

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-]$$

$K_{H_2O}$  temperatura baglydyr.

	0°C	25°C	100°C
$K_{H_2O}$	$0.13 \cdot 10^{-14}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$	$48 \cdot 10^{-14}$

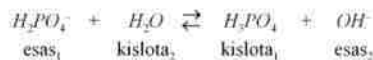
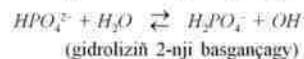
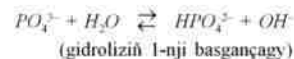
25°C-da birnäçe eredijilerin  $K_{SH}$  ululygy 4.1-nji tablisada getirilendir:

4.1-nji tablisada

Madda	$K_{SH}$
$H_2O$	$1 \cdot 10^{-14}$
$NH_3$	$1 \cdot 10^{-23}$
$NH_4^+$	$2 \cdot 10^{-25}$

Kislotalaryn eredijiler bilen təsirleşmesini umumy görmüşde şeyle yazmaq bolar:

138

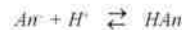


Şu mysallardan görnüşi ýaly, gidroliz hadysasynda gidratlaşan kationlar kislotalaryn funksiyasyny yerine yetirýärler. Gowşak kislotalaryn anionlary esaslaryn funksiyalaryny yerine yetirýärler.

Bufer erginlerine-de protolitik deñleme ýaly seretmek bolar.

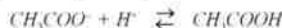
Bufer erginleri diýip, özüniň pH-yny hemişelik saklaýan we az mukdarda güýçli kislotalar ya-da aşgarlar gurylanda we suw goşulanda pH-y üýtgetmeýän ya-da azajyk üýtgeýän erginlere aýdylýar. Bufer erginleri gowşak kislota we onuň duzuny (kislota bufer ergini) ya-da gowşak esas we onuň duzuny (esas bufer ergini) saklaýan erginlerdir. Kislota bufer erginlerinde protolitik təsirleşme gowşak kislota bilen onuň anionynyň arasynda geçýär. Eger-de az mukdarda bufer erginine güýçli kislota guýsak, onda kislotalaryn protonlary ( $H^+$ ) anionlar ( $A^-$ ) bilen birleşip, güýcsüz kislota emele getirýär we erginiň pH-y az üýtgeýär. Eger-de bufer erginine güýçli esas ( $B$ ) təsir etdirsek, onda ol güýcsüz kislotalaryn ( $HAn$ ) protonyny ( $H^+$ ) özüne birleşdirip, gowşak kislotalaryn anionyny ( $An^-$ ) emele getirýär we pH ýene-de az üýtgeýär.

Ony umumy görnüşinde şeyle yazmaq bolar:

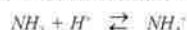


135

Meselem, özüde uksus kislotalasyny we natriy asetatyny saklaýan, asetat bufer ergininde pH-ny hemişeligi təsirleşmelerini şeyle geçmegi bilen üpjün edýär:



Şunuň ýaly həsiyet esas bufer erginlerinde-de bolýar. Meselem, ammiak bufer ergini özüniň hemişelik pH-ny şu təsirleşmelerini geçmegi esasynda saklaýar:



Bu bufer ergininde goşulan güýçli kislotalaryn ( $H^+$ ) ya-da güýçli aşgaryn ( $B$ ) yerine, gowşak kislota ( $NH_4^+$ ) ya-da gowşak esas emele gelýär we pH praktiki taýdan üýtgemän galýar.

Başga-da birnäçe birleşmeler bufer həsiyeti ýüze çykaryrlar. Meselem turşy duzlaryn garyndysynyň ( $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ ) pH-nyň hemişeligi şu təsirleşmelerini geçmegi bilen düşündirilýär:



Eger-de bufer erginine suw goşulsa, onda pH özüniň hemişeligini üýtgetmeýär, sebäbi kislota bilen deňişli duzun arasyndaky deňagramlylyk mydamaýlygyny saklaýar. Ol bolsa gowşak kislotalaryn ya-da aşgarlaryn ionlaşmasynyň hemişeligi bilen kesgitlenýär. Ol soraga bolsa biz bu yerde seretmeýäris.

Her bir bufer erginiň özüne deňişli bufer sygymy bardyr. Bufer sygymy her bir bufer erginiň ( $pH$  ululygy üýtgetmeýän şertde) özüne näçe mukdarda kislota ya-da aşgar birleşdirip biljekdigini görkezýär. Ya-da başgaça aýdylanda, pH-ny bir

136

birliğe çenli üýtgemegi üçin bufer erginiň üstüne näçe molekula kislota ya-da aşgar guryup boljakdygyny görkezýär.

Bufer sistemasy tebigatda giňden ýaýrandyr. Meselem: gandaky bufer sistemanyň kömegi bilen, adamyň ganynyň hemişelik pH-y ( $pH \approx 7.4$ ) saklanylýar. Belli bir pH gurşawynda təsirleşmäni geçirmekde ýa-da gerekli pH-y saklamakda bufer erginleriniň uly ähmiýeti bardyr.

Organiki reaktiwler bilen reňkli hil derňewleri bufer erginleriniň kömegi bilen döredilen kesgitli pH gurşawynda geçirilýär.

Himiki derňewde, esasan hem, asetat ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ), formiat ( $HCOOH + HCOONa$ ), fosfat ( $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ ), ammiak ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ) bufer erginleri giňden ulanylýar.

Mukdar taýdan kislotalaryn we esaslaryn güýjüniň bahasyny doly protolitik təsirleşmäniň dissosiasiýasynyň hemişeligi bilen kesgitlenýär, ýagny ol proton berýän we özüne birleşdirýän ýarym təsirleşmelerini hemişeliginiň köpeltmek hasylyna deňdir (ýagny deňişli kislotalaryn we esaslaryn hemişelikleri). Başgaça aýdylanda, şol kislotalaryn (ya-da esasnyň) öz hemişeliginiň eredijiniň esas (ya-da kislota) hemişeligine köpeltmek hasylydyr. Esasan, şu kislotalaryn we esaslaryn dissosiasiýalarynyň hemişelikleri düzediş tablisasynda KHA we Kw diýip berlendir. Bu hemişelikleri diňe eredijiler üçin ulanmak bolar.

Kislota we esas həsiýetini ýüze çykaryan eredijiler şu aşakdaky toparlara bölünýärler.

1. *Protogen* — protonyň güýçli donory;
2. *Protifil* — protonyň güýçli akseptory;
3. *Aprotan* — protonyň hermage we almaga ukyply daldirler, meselem, benzol, hlóroform;
4. *Amfiprot* — amfoter həsiýeti ýüze çykaryrlar, meselem,  $H_2O$ , metanol, etanol we ş.m.

137

$$K_{H,lin} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = \frac{f_{H^+} \cdot f_{An^-}}{f_{HAn}}, \quad \text{III}$$

Yokarky shemadan görnüşü ýaly, anionlaryň konsentrasiýasy  $[An^-]$  kislotalaryň anionlaryndan we duzlaryň anionlaryndan durýandyr. Bufer erginlerinde kislotalar örän az anionlary emele getirýändir, ýöne gowşak kislotalaryň duzy güýçli elektrolitdir. Şoňa görä-de, anionyň  $[An^-]$  konsentrasiýasy bufer erginlerinde diňe duzun dissosiasiýasynyň hasabyna emele gelyär diýip hasap etmek bolar. Şeýlelikde, bufer erginiň düzümindäki anionlaryň konsentrasiýasy duzun umumy konsentrasiýasyna deňdir diýip hasaplap biliris:

$$[An^-] = C_{duz}.$$

Gowşak kislotalaryň dissosiasiýasy örän kiçikdir, şonuň üçin kislotalaryň dissosirlenmedik molekullarynyň konsentrasiýasyny, onuň umumy konsentrasiýasyna deňdir diýip hasaplamak mümkin.

$$[HAn] = C_{kisl},$$

Şu belliklerimizi ýa-da aňlatmalarymyzy dissosiasiýanyň hemişeliginiň aňlatmasyna goýsak, onda şu hili görnüşü alarys:

$$K_{H,lin} = \frac{[H^+] \cdot C_{duz}}{C_{kisl}} = \frac{f_{H^+} \cdot f_{duz}}{f_{kisl}}, \quad \text{IV}$$

Eger erginiň ion güýji örän pes bolsa, onda aktiwlik koeffisiýenti ( $f$ ) birleşde deň diýip hasap etmek bolar, ýagny:

$$\frac{f_{H^+} \cdot f_{duz}}{f_{kisl}} = 1$$

we aňlatmany şeýle ýazmak bolar:

$$K_{H,lin} = \frac{[H^+] \cdot C_{duz}}{C_{kisl}}, \quad \text{V}$$

160

$$[BH^+] = [OH^-],$$

$$[H_2O] = const$$

Eger-de dissosiasiýa derejesi 5% bolsa, onda  $[BH] = C_B$  diýip ýazmak bolar. Onda  $K_B$  aňlatmasyny şeýle ýazmak bolar:

$$K_B = \frac{[OH^-]^2}{C_B}.$$

Şu formuladan hem  $[OH^-]$  ululygyny tapýarys.

$$[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B}.$$

Yokarda aýdylyşy ýaly eger-de  $[OH^-]$  belli bolsa, onda  $[H^+]$  ululygy tapýarys.

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}.$$

Onda yokarky täsirleşmäniň esasynda  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy şeýle kesgitlenýär.

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_B \cdot C_B}}. \quad (4)$$

Wodorod ionynyň konsentrasiýasyny tapýandan soň  $pH$ -y kesgitlenýär.

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

**1-nji mesele.** 0.1 M aniliniň ergininiň  $pH$ -yny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

Aniliniň suwda ereýijiliginiň täsirleşmesini ýazýarys.



Anilin gowşak esas bolany sebäpli  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny (4) formula boýunça kesgitleýäris.

145

$K_{CH_3COOH}$  – düzediş koeffisiýentini tablisadan tapýarys.

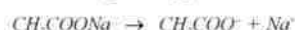
$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH}}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{3.31 \cdot 10^{-10} \cdot 0.1}} = 1.74 \cdot 10^{-9} \text{ g-ion } dm^3$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1.74 \cdot 10^{-9} = 8.76.$$

**2-nji mesele.** 0.1 M  $CH_3COONa$  ergininiň  $pH$ -yny hasaplamaly.

**Meseläniň çözülişi:**

$CH_3COONa$  suw ergininde şeýle dissosirlenýär.



Protolitik täsirleşme esasynda  $CH_3COO^-$  iony esas häsiýetini ýüze çykarýanlygy sebäpli, onuň suwda ereýijiliginiň deňlemesini şeýle ýazyp biliris:



Formula boýunça  $K_{CH_3COO^-}$  ululygynyň bahasyny tapýarys.

$$K_{CH_3COO^-} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.71 \cdot 10^{-10}.$$

$CH_3COO^-$  gowşak esasdýr, şonuň üçin (4) formulany ulanyarys:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{CH_3COO^-} \cdot C_{CH_3COO^-}}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{5.71 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}}} = 1.32 \cdot 10^{-9} \text{ g-ion } dm^3.$$

Erginiň  $pH$ -y şeýle bolar:

$$pH = -\lg 1.32 \cdot 10^{-9} = 8.88.$$

146

Meselem: ammiak bufer ergini ( $NH_4OH + NH_4Cl$ )  $Al^{3+}$  ionyny alyuminiý gidroksidi görnüşinde çökdürmek üçin ulanylýar, sebäbi diňe  $NH_4OH$ -yň özi ulanylsa, emele gelen çökündi  $NH_4OH$ -yň artykmaýynda eräp, alyuminiaty emele getirýär. Asetat ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ) ýa-da formiat ( $HCOOH + HCOONa$ ) bufer erginlerini  $Zn^{2+}$  ionyny kükürt wodorod bilen çökdürilende,  $Ba^{2+}$  ionyny  $K_2Cr_2O_7$  bilen çökdürilende ulanylýar. I we III toparyň kationlaryny olaryň toparlaýyn reaktiwleri bilen çökdürilende ergine  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2S$  reaktiwlerden başga-da  $NH_4OH + NH_4Cl$ , ýagny ammiak bufer erginini goşýarlar, sebäbi bu toparlaryň kationlaryny çökdürmek üçin  $pH = 8-9$  bolmaly.

Organiki reaktiwler bilen alnan köpsanly reňkli täsirleşmeler belli bir  $pH$  gurşawda oňat netijeler berýärler. Şeýlelikde, analitiki täsirleşmeleriň köpüsiniň doly we dogry geçmegi ergindäki  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyna baglydyr.

Mundan başga-da bufer erginleri potensimetriýa usulynda abzallary ( $pH$  metrleri) sazlamak üçin ulanylýar.

### Bufer erginlerinde $pH$ -y kesgitlemek

Gowşak kislotalaryň we olaryň duzlarynyň dissosiasiýasyny şeýle ýazmak bolar:

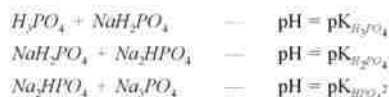


$H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny kesgitlemek üçin kislotalaryň dissosiasiýasynyň hemişeliginden ugur alýarys:

$$K_{HAn} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{An^-}}{a_{HAn}} - \text{ideal ýagdaýda} \quad \text{II}$$

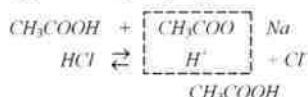
Aktiwlik koeffisiýentini göz önünde tutmak bilen dissosiasiýanyň hemişeligini şeýle görnüşde ýazýarys:

159

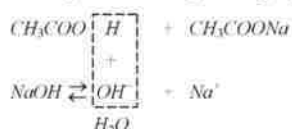


Bufer erginlere başga-da birnäçe mysallary getirmek bolar.

Bufer erginleriniň täsiriniň manysyny şeýle düşündirmek bolar. Eger-de erginiň kislota gurşawy ýokary bolsa, onda bufer erginiň düzümine girýän duzuň aniony erginiň wodorod iony bilen birleşip, az dissosirlenýän madda emele getirýär. Meselem: asetat bufer erginindäki duzuň aniony  $CH_3COO^-$  erginiň  $H^+$  iony bilen birleşip, az dissosirlenýän  $CH_3COOH$ -y emele getirýär. Täsirleşmäni şeýle shema görnüşde ýazmak bolar:



Erginiň aşgar gurşawy ýokary bolsa, onda bufer erginiň düzümine girýän kislotalaryň wodorod  $OH^-$  iony bilen birleşip, az dissosirlenýän madda-suw emele getirýär. Meselem:



Az dissosirlenýän maddanyň emele gelyanlygy sebäpli, erginiň pH-y üýtgemeyär diýmek bolar, sebäbi erginde  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasy üýtgemeyär.

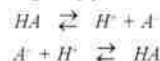
Bufer erginleri analitiki himiyada uly rol oýnaýar. Meselem: himiki derňewde çökdürmeklik kesgitli pH gurşawynda geçýär. Şol gerekli pH-y erginlerde olara degişli bufer erginlerini goşmak bilen saklaýarlar.

158

## 5. Kislotalaryň we esaslaryň garyndysynyň ergindäki utgasyklylygy (soprýajanlygy).

Erginiň üstüne güýçli kislota ýa-da aşgar guýsaň ýa-da şol ergini suw bilen gowşatsaň, erginiň pH-y üýtgemän galýar diýen ýalydyr.

Erginde şeýle deňagramlylyk emele gelyär:



Şu deňagramlylygyň  $K_{HA}$  ululygy aşakdaky deň bolar:

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Kislotalaryň hemişeliginin deňlemesinden  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny kesgitläýäris.

$$[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]}$$

şu ýerde

$$[HA] = C_{HA} \text{ we } [A^-] = C_{A^-}$$

Şoňa görä-de, molyar konsentrasiýany umumy konsentrasiýa çalşyryp ýazýars.

$$[H^+] = K_{HA} \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad (5)$$

**1-nji mesele.** 0,1 M  $NH_4OH$  we 0,2 M  $NH_4Cl$  erginleriniň garyndysynyň pH-y kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

$NH_4OH$  erginde  $NH_3$  we  $H_2O$  görnüşlerde bolup bilýär. Ol gowşak esasydyr, şu ýerde esasy utgasma edýän bolsa  $NH_4^+$  kislotaladyr. Şeýlelikde, şu garyndy ammiak bufer erginini emele getirýär.

Ýokarky (5) formulanyň esasynda ergindäki  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny kesgitläýäris.

$$[H^+] = K_{NH_4^+} \cdot \frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NH_3}} = 5,5 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,2}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{ion} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$[H^+]$  ululygynyň bahasyny tapanymyzdan soň pH ululygyny hasaplaýarys.

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1,1 \cdot 10^{-9} = 8,96$$

## Duzlaryň gidrolizi we olary üýtgetmek

Gidroliz täsirleşmesi analitiki himiyada örän köp düş gelyär. Derňew geçirilende kä wagtlar gidroliziň geçmekligi amatly däl, kä wagtlarda bolsa gidrolizi çaltlaşdyrmaly ýa-da ýatymaly bolýar.

Tejribäniň görkeziji ýaly ýeke bir kislotalar ýa-da esaslary ergine turşy (kislota) ýa-da aşgar gurşawyny bermän, gidrolizleşýän duzlar hem kislota we aşgar gurşawyny döredýärler. Şeýle seredeniňde bolsa, duzlaryň kislotalar we aşgarlar bilen hiç hili dahyly ýok ýaly bolup görünýär. Şu ýagdaýa oňat düşünmek üçin şeýle tejribelere ýüzlenmek bolar.

**1-nji tejribe.** Silindridäki distillirlenen suw guýmaly. Suwa birnäçe damja fenolftalein indikatoryny goşýarys, erginiň reňki üýtgemeyär, sebäbi fenolftalein bitarap gurşawda reňksizdir. Eger suwda gury  $Na_2CO_3$  duzyny eretsek, erginiň reňki gülgüne reňke öwrülýär. Bu bolsa himiki täsirleşme geçip, täsirleşmäniň  $OH^-$  ionlarynyň toplanýan tarapyna süýşýändigini görkezýär.

Umumy we organiki däl himiyadan belli bolşy ýaly, bu hadysa gidroliz diýip at berilýär.

**2-nji tejribe.** Silindridäki distillirlenen suwa birnäçe damja metil mämişi indikatoryny goşýarys. Metil mämişi bitarap gurşawda sary reňk berýär. Ergine  $Al(NO_3)_3$  duzyny goşsaň, erginiň reňki gülgüne reňkine öwrülýär. Bu ýerde birinji

148

## V. BUFER ERGINLARI WE OLARYŇ HÄSIÝETLERI

**Bufer erginleri** diýip, erginde wodorod ionynyň konsentrasiýasynyň ýa-da ony aňladýan pH-yň güýçli kislotalaryň ýa-da aşgarlaryň köp bolmadyk mukdary goşulanda we erginler gowşadylanda (ergine suw goşulanda) üýtgemeyän ýa-da az üýtgeýän erginlere aýdylýar.

Bufer erginleri, bular gowşak kislotalaryň ýa-da gowşak esaslaryň we olaryň öz duzlary bilen garyndysydyr. Meselem:

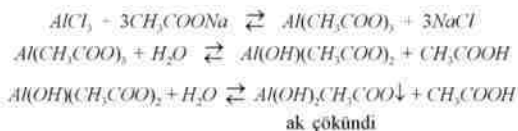


Kawagtlarda bufer ergini bolup turşy we orta duzlaryň garyndysy hem ulanylýar. Meselem:  $NaHCO_3 + Na_2CO_3$  karbonat bufer ergini. Bu ýagdaýda turşy duz dissosirlenende  $HCO_3^-$  aniony emele getirýär. Orta duz bolsa şu bufer ergininiň duzy bolýar.

Bufer ergini hökmünde iki sany turşy duzy hem ulanmak bolýar. Meselem: köp esasy kislotalaryň duzlarynyň  $NaH_2PO_4$  we  $Na_2HPO_4$  garyndysyny almak bolýar. Şu ýagdaýda hem birinji duz  $H_2PO_4^-$  aniony emele getirýär, ikinji duz bolsa şu bufer ergininiň duzy bolýar.

Fosfat bufer erginlerini şu aşakdaky garyndy görnüşinde ýazmak bolar: Eger-de erginde şu maddalaryň konsentrasiýasy deň bolsa, onda olaryň pH-y şu kislotalaryň güýji ( $pK$ ) bilen kesgitlenilýär

157



Şu təsirleşmələrin çalt keçirməgi üçün ergini yuwanlatmalıy (ergine suw goşmalı) we gyzdyrmaly. Diymek, ergini gyzdyrmak bilen, gidroliziň geçişini çaltlandyryars.

Wismutyň duzunyň gidrolizi wismut ionyny açmak üçün oňat hil derňewi bolup hyzmat edýär.

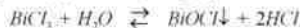
Gidroliz netijesinde ilki esas duz emele gelyär.



Emele gelen  $Bi(OH)_2Cl$  özünden bir molekula suwy aňsat aýryp, kyn eýerýän wismutyň hlorkisini  $BiOCl$  emele getirýär.



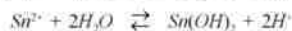
Amalyyette şeýle təsirleşme geçýär:



ion görnüşinde



Gidroliz geçýänligi sebäpli, käbir duzlaryň erginlerini arassa suwda taýýarlamaz, gowşak kislotalarda taýýarlaýarlar. Meselem,  $SnCl_2$  erginini gowşak  $HCl$ -da (duz kislotasynda taýýarlaýarlar, çünki şeýle edilende gidroliz geçmeýär.



Eger-de erginde  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy köpelse, təsirleşmäniň deňagramlylygy çep tarap, ýagny  $Sn^{2+}$  ionynyň emele gelyän tarapyna süýşýär.

tejribeden tapawudy, təsirleşme  $H^+$  ionynyň toplanan tarapyna süýşýär.

Şu tejribeleriň esasynda şeýle netije çykarmak bolar:

Eger-de biziň iş salyşýan erginimiz turşy ýa-da aşgar gurşaw berýän bolsa, onda ol erginde kislota ýa-da aşgar bar diýip düşünmän, şunuň ýaly gurşawy gidrolizleşýän duzlaryň hem berýändigini ýatdan çykarmaly dälirdi.

Turşy gurşawy gowşak esaslaryň kationyndan we güýçli kislotanyň anionyndan ybarat duzlaryň suw ergini berýändir. Meselem,  $Al(NO_3)_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ . Aşgar gurşawy bolsa, gowşak kislotanyň anionyndan we güýçli esasyň kationyndan ybarat duzlaryň gidroliziniň ergini berýändir. Meselem,  $Na_2CO_3$ ,  $CH_3COOK$ ,  $HCOONa$  we ş.m.

Şeýlelikde, duzuň ionlarynyň suwuň ionlary bilen birleşmelerine gidroliz diýilýär.

Ýokarda aýdylanlardan görnüşi ýaly, gidroliziň geçmeginiň sebäbi, duzlaryň dissosiasiasynyň deňagramlylygynyň bozulmagydyr we az dissosirlenýän maddanyň emele gelmegidir.

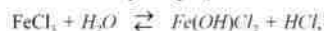
Gidroliz öwrülüskliki təsirleşmedir. Meselem,



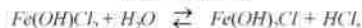
Gidroliziň netijesinde kislota we esas emele gelyär. Soň olar hem biri-biri bilen təsirleşip, duz we suw emele getirýärler. Şoňa görä-de gidroliz təsirleşmesi bitaraplaşmak təsirleşmesiniň tersine bolan təsirleşmedir.

Köp esasy kislotalaryň we köp esasy gidroksidleriň duzlary basgançak boýunça gidrolizleşýär, meselem:

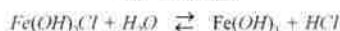
1-nji basgançak



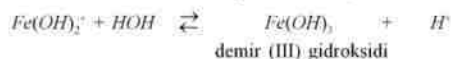
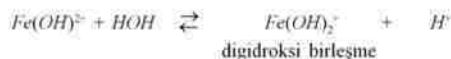
2-nji basgançak



3-nji basgançak



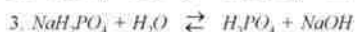
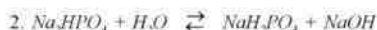
ýa-da ion görnüşinde:



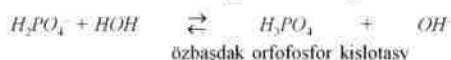
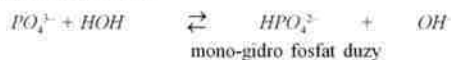
Bu ýerde gidroliz esas duzuň, gidroksidleriň we ekwiwalent mukdarda duzuň emele gelmegi bilen geçýär.

Şunuň ýaly duzlaryň erginleri turşy bolýarlar.

Üç esasy ortofosfor kislotasynyň duzy  $Na_3PO_4$  şeýle gidrolizleşýär:



ýa-da ion görnüşinde



$HCO_3^-$ ,  $HS^-$  ionlary II we III toparyň kationlaryny çökdürmeýärler. Şonuň üçin gidrolizi ýatymaly bolýar. Gidrolizi ýatymak üçin bolsa, gidroliziň netijesinde emele gelyän birleşmäniň birini goşmaly, meselem,  $NH_4OH$  goşýars. Netijede göni geçýän təsirleşme tersine geçip, diňe  $CO_3^{2-}$  we  $S^{2-}$  ionlaryny emele getirýäler. Bu ionlar bolsa, II-III toparyň kationlaryny doly çökdürýärler. Şeýlelikde, ergine  $NH_4OH$  erginini goşmak bilen gidrolizi ýatyrýars.

$Mg^{2+}$  iony üçin esasy təsirleşmeleriň biri  $MgNH_4PO_4$  kristallaryny almakdyr. Emma şu duzuň gidroliz təsirleşmeleriniň netijesinde emele gelen çökündiniň ereýilginiň artmagy mümkin:

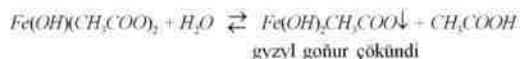


Magniniň şu birleşmesini doly çökdürmek üçin köp bolmadyk mukdarda duzuň erginine  $NH_4OH$  we  $NH_4Cl$  goşýarlar. Şeýlelikde,  $MgNH_4PO_4$  kristalynyň gidrolizi ýatyrýlyr we çökündi doly çökyär.

Käwagtlar erginde  $AP^+$  we  $Fe^{2+}$  kationlaryny açmak üçin  $CH_3COONa$  täsir etdirýärler. Täsirlleşmäniň netijesinde orta duz emele gelmän, gidroliz sebäpli esas duz emele gelyär:



çökündi emele gelmeýär. Gidroliz netijesinde şeýle təsirleşme geçýär:

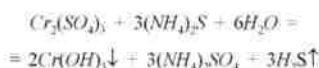


Şunuň ýaly-da  $AP^+$  iony üçin hem aşakdaky ýaly bolar:

Täsirleşmäniň deňlemesinden görnüşi ýaly, erginde ýeterlik mukdarda  $NH_4OH$  emele gelýär. Erginde emele gelen  $OH^-$  ionynyň konsentrasiýasy  $Al^{3+}$  we  $Cr^{3+}$  ionlaryny gidroksidler görnüşinde çökdürmäge ýeterlikdir.  $Al(OH)_3$ -iň we  $Cr(OH)_3$ -iň ereýiljeklikleriniň köpeltmek hasyly (E.K.H.), olaryň sulfidleriniňkä ( $Al_2S_3$ ,  $Cr_2S_3$ ) garanda azdyr, ýagny kyn ereýjidir. Şoňa görä-de olar sulfidler görnüşinde çökmän, gidroksidler görnüşinde çökyändirler. Täsirleşmäni umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



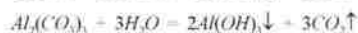
ýa-da



Edil şunuň ýaly-da  $Al^{3+}$  kationy bilen täsirleşme geçýär. Tersine 3-nji toparyň beýleki kationlarynyň sulfidleri gidroksidlerine görä kyn ereýjidir, ýagny EKH ululyklarynyň bahasy kiçidir. Şoňa görä-de, olar sulfidler görnüşinde çökyärler.

Şoňa görä-de, ýzygiderli derňewiň gidişinde, kationlary toparyň reaksiwi bilen çökdürilende, gidrolizi göz önünde tutmalydyr.

$Na_2CO_3$ ,  $AlCl_3$  bilen birleşende alyuminiý karbonatynyň ýerine  $Al(OH)_3$  çökyär.

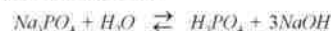


Mundan başga II-III toparlaryň toparlaýyn reaksiwleri oňat gidrolizleşýändikleri sebäpli, erginde  $HCO_3^-$  we  $HS^-$  ionlaryny emele getirýärler. Gidroliziň birinji basgançak boýunça geçişini ýazalyň:

154

Gidroliz, esasan, birinji basgançak boýunça güýçli geçýär.

Duzlaryň basgançakly gidrolizini umumy jemleýji görnüşde şeýle ýazmak bolar.



Gidroliziň birnäçe görnüşlerini tapawutlandyryňlar.

1. Eger-de güýçli kislotalardan we gowşak esasan emele gelen duzlar gidrolizleşseler, meselem,  $NH_4Cl$  ýaly duzlar, onda gidroliziň netijesinde güýçli kislota we gowşak esas emele gelýär.

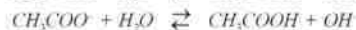
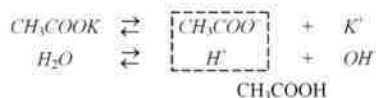
Şunuň ýaly gidrolize gidroliziň kation boýunça geçiş diýilýär, sebäbi gidroliziň geçişine kation gatnaşýar. Ol suwuň düzümindäki  $OH^-$  iony bilen birleşip, az dissosirlenýän esas emele getirýär.



2. Eger-de güýçli esasan we gowşak kislotalardan emele gelen duzlar gidrolizleşseler, meselem,  $CH_3COOK$ ,  $NaCN$  ýa-da  $Na_2CO_3$  ýaly duzlar, onda gidroliziň netijesinde güýçli esaslar we gowşak kislotalar emele gelýär.

Şunuň ýaly gidrolize, gidroliziň anion boýunça geçiş diýip at berilýär, sebäbi gidroliziň geçmegine anion gatnaşýar. Kislota galyndysy suwuň düzümindäki wodorod iony bilen birleşip, gowşak kislota emele getirýär. Erginde  $OH^-$  ionynyň köpelmegine görä aşgar gurşawy emele gelýär.

151



3. Eger-de gowşak esasan we gowşak kislotalardan emele gelen duzlar gidrolizleşseler, meselem  $CH_3COONH_4$  ýaly duzlar, onda gidroliziň netijesinde gowşak esas we gowşak kislota emele gelýär. Bu ýerde gidrolize hem kation hem-de anion gatnaşýar. Şonuň üçin bu hili gidrolize, *gidroliziň kation we anion boýunça geçiş* diýilýär, meselem:



Täsirleşmäniň deňlemesinden görnüşi ýaly, gowşak  $CH_3COOH$  we  $NH_4OH$  emele gelýär. Täsirleşmäniň gurşawy gidroliz netijesinde emele gelen ergindäki kislotalaryň we esaslaryň dissosiasiýa derejeleriniň gatnaşygyna bagly bolýar. Eger-de  $K$  kislotalanyň  $K$  esasyňkydan uly bolsa, täsirleşmäniň gurşawy turşy ýa-da tersine bolýar. Biziň mysalymyzdaky emele gelen kislotalaryň we esasyň güýçleri deňrāk bolany üçin ( $K_{NH_4OH} = 1.75 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{CH_3COOH} = 1.86 \cdot 10^{-5}$  ilki başda täsirleşmäniň gurşawy bitaraba ýakyn bolýar. Birnäçe wagtyň geçmegi bilen  $CH_3COONH_4$  ergini turşy gurşawy berýär, sebäbi  $NH_4OH$ ,  $NH_3$  görnüşde erginden  $CH_3COOH$ -e görä tiz ýitýär.



Şu aýdylanlardan görnüşi ýaly, gidroliziň geçmegi, suwuň dissosiasiýanyň deňagramlylygynyň bozulmagy we az dissosirlenýän maddalaryň emele gelmegi bilen baglanyşyklydyr. Eger-de şunuň ýaly birleşmeler emele gelmese, onda gidroliz geçmeýär. Meselem, güýçli kislotalardan we güýçli esaslardan

152

emele gelen duzlar gidrolizleşmeýärler, sebäbi bu duzlar suw ergininde az dissosirlenýän birleşmeleri emele getirmeyärler, tersine olar näçe gowşak bolsalar, gidroliz şonça-da hem oňat geçýär.

#### Derňewi dogry geçirmek üçin gidrolizi ýatnyrmak we çaltlandyrmak

Analitiki himiýanyň tejribesinde gidrolize köp düş gelinýär. Bu täsirleşme derňew geçirilende üstünlikli ulanylyp bilner. Käwagtlarda bolsa gidroliz derňewi geçirmäge päsgel berýär, şonuň üçin analitik käwagtlarda gidrolizi ýatnyrmalydygyny we käwagtlar bolsa güýçlendirmelidigini bilmelidir.

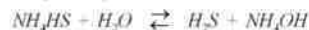
Gidrolizi, esasan, üç usul bilen ýatnyryp ýa-da çaltlandyryp bolar:

1. Duzuň ergimine kislota, aşgar ýa-da haýsy hem bolsa bir elektrolit goşmak bilen;

2. Erginiň düzümindäki duzuň goýulygyny ýýtgetmek bilen;

3. Duzuň ergininiň temperaturasyň ýokarlandyrmak we peseltmek bilen;

Käwagtlarda gidroliz täsirleşmesine suwda erän duzlaryň ionlary gatnaşman, gidroliz netijesinde emele gelen duzlar gatnaşýarlar. Meselem, 3-nji toparyň kationlarynyň köpüsi toparlaýyn reaksiw ( $NH_4$ ),  $S$  bilen çökdürilende sulfidler görnüşinde çökyärler ( $MnS$ ,  $FeS$ ,  $FeS_2$ ,  $ZnS$ ,  $CoS$ ), emma  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  kationlary gidroksid ( $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ) görnüşinde çökyärler, sebäbi  $(NH_4)_2S$  gowşak esasyň we gowşak kislotalaryň duzy bolany üçin oňat gidrolizleşýär:



153



## VII. KOMPLEKS BİRLEŞME EMELE GETİRİYAN TÄSİRLEŞMELER

Dürli häsiýetlerine we özlärini özboluşly alyp baryşlaryna görä kompleks birleşmeler analitiki himiýada giňden ulanylýar. Kompleks birleşmeleri täze, duýgur, degişli häsiýetli reaktiwleri gözlemeklige we häsiýetleri biri-birine ýakyn bolan elementleri bölüp aýyrmaklyga uly ýol açdy we açýar.

1893-nji ýylda şweýsar himigi Alfred Werner häzirki zaman kompleks birleşmeleriniň esasyňy goýdy. Kompleks birleşmeleri öwrenmeklikde uly işler bitiren Peterburg uniwersitetiniň professory Lew Aleksandrowiç Çugaýewdir. L.A.Çugaýew diňe ýeke özi işlemän, ol 1905-nji ýylda şu ugurda işleýän sowet himikleriniň mekdebini döretti. Şolardan Il'inskiň, Ablowyň, Bankowskiň we başgalaryň işlerini belläp geçmek bolar.

Bize belli bolşy ýaly, hil derňewiniň tejribeliginde ýönekeý duzlardan ( $KCl$ ,  $AgCl$ ,  $CuS$ ,  $ZnS$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $CaCl_2$  başda-da düzümleri çyşyrymly bolan kompleks birleşmeleri ýa-da in ýokary derejeli birleşmeler duş gelyärler. Şunuň ýaly birleşmelere alýuminiň (zägi) kwassy  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , hromyň zägi  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , Moruň duzy  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , kaliý ferrosianidi  $K_4[Fe(CN)_6]$ , natriý kobaltnitriti  $Na_2[Co(NO_2)_6]$  we ş.m. köp dürli birleşmeler girýärler.

Hil derňewiniň tejribeliginde, esasan hem, analitikleri kompleks birleşmeleri nähili dissosirlenýärler? diýen sorag

Şu aňlatmadan hem  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny kesgitleýäris:

$$[H^+] = K_{H, in} \cdot \frac{C_{kisl.}}{C_{daz}} \quad VI$$

Aňlatmany ters alamat bilen logarifmleýäris:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{H, in} - \lg \frac{C_{kisl.}}{C_{daz}} \quad VII$$

Şu ýerden hem  $pH$  aşakdaka deň bolar.

$$pH = pK_{H, in} - \lg \frac{C_{kisl.}}{C_{daz}} \quad VIII$$

$pK_{H, in} = -\lg K_{H, in}$  – kislotanyň güýjüni görkezýär, ýagny  $pH$  ululygynda bolşy ýaly  $-\lg K_{H, in}$  hem  $pK_{H, in}$  belligi bilen bellenilip, kislotanyň güýjüni görkezýär.

Şu formula boýunça bufer erginleriniň  $pH$ -y kesgitlenilýär. Meselem:

**1-nji mesele.**  $0,03N CH_3COOH$  ergini  $0,1N CH_3COONa$  ergini bilen garyşdyrylan. Eger-de bu erginde kislotanyň güýjüniň görkezijisi  $4,8$  deň bolsa, onda erginiň  $pH$ -yny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

$$pH = pK_{H, in} - \lg \frac{C_{kisl.}}{C_{daz}} = 4,8 - \lg \frac{0,03}{0,1} = 5,3.$$

Eger-de  $pK_{H, in}$  tablisada berilmedik bolsa, onda  $pK_{H, in} - \lg K_{H, in}$  formulasy boýunça hasaplamak bolýar.

**2-nji mesele.** Bir litr ergin  $0,03N CH_3COOH$  we  $0,01N CH_3COONa$  saklaýan bolsa, şol erginiň düzümindäki  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny we erginiň  $pH$ -ny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

Tablisadan  $K_{CH_3COOH}$  tapýarys, ol  $1,8 \cdot 10^{-5}$  deňdir. Soň bize

belli bolan formula boýunça  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyny tapýarys.

$$[H^+] = K_{H, in} \cdot \frac{C_{kisl.}}{C_{daz}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,03}{0,1} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion } dm^3.$$

$H^+$  ionyň konsentrasiýasyny tapýandandan soň, erginiň  $pH$ -ny kesgitleýäris:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 5,4 \cdot 10^{-5} = 4,27.$$

Şunuň ýaly düşündiriş bermek bilen, gowşak esasan we onuň duzundan ybarat bolan bufer erginleriniň  $pH$ -ny kesgitlemek bolar. Olar üçin şu aşakdaky deňlemäni ulanmak bolar:

$$pOH = pK_{osn} + \lg \frac{C_{osn}}{C_{daz}} \quad I$$

biziň bilşimiz ýaly,  $pH$  deňlemesine  $pOH$ -ň bahasyny goýsak şeýle bolar:

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_{osn} + \lg \frac{C_{osn}}{C_{daz}} \quad II$$

ýa-da

$$pH = 14 - pK_{osn} + \lg \frac{C_{osn}}{C_{daz}} \quad III$$

Meselem:

**1-nji mesele.** Düzümünde  $0,1 \text{ mol/dm}^3 NH_4OH$  we  $0,1 \text{ mol/dm}^3 NH_4Cl$  saklaýan bufer ergininiň  $pH$ -ny kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

Maglumat tablisasyndan  $K_{NH_4OH}$  tapyp, esasyň  $pK$  ululygyny hasaplaýarys:

$$K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_{osn} = -\lg K_{osn} = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = 4,75.$$

**Çözülişi.**

1.  $f$ -i göz önüne tutmazdan;
2.  $f$  göz önüne tutulanda:



$$[2Cl^-] = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

$$b) \mu = \frac{1}{2} \cdot (1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} \cdot (5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 3,2 \cdot 10^{-5}) = 4,3 \cdot 10^{-5} = 0,0004.$$

$$c) \lg f_{Pb^{2+}} = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,0004}}{1 + \sqrt{0,0004}} = 0,45;$$

$$\lg f_{Cl^-} = \frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,0004}}{1 + \sqrt{0,0004}} = 0,81.$$

$$d) S = n + \sqrt{\frac{EKH}{m^m \cdot n^n \cdot f_{Pb^{2+}} \cdot f_{Cl^-}}} = 2 + \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,45 \cdot 0,81}} = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3.$$

$g/dm^3$  hasabynda aňlatmak üçin duzuň molekulýar massasyny tapmaly.

Onda  $I$  ýagdaý üçin:

$$Mr_{PbCl_2} = 207 + 2 \cdot 35,5 = 71 + 207 = 278 \text{ g/dm}^3;$$

$$C_{PbCl_2} = Mr_{PbCl_2} \cdot S = 208 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} = 4,55 \text{ g/dm}^3.$$

II ýagdaýda

$$C_{PbCl_2} = 2,38 \cdot 10^{-2} \cdot 278 = 6,68 \text{ g/dm}^3.$$

Şeýle-de ereýjilik temperatura hem baglydyr. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ereýjilik hem ýokarlanýar.

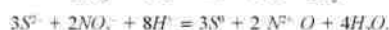
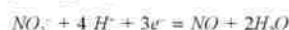
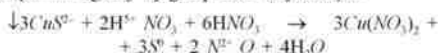
şulara menzeş tasirleşmelerde çökündi eräp, tasirleşme saga süýşär.

Tasirleşmäniň netijesinde kompleks birleşmeleriniň emele gelmegi bilen çöken çökündi eräp bilýär.

Meselem:



Tasirleşmä gatnaşýan maddalaryň tasirleşmekleriniň netijesinde öz okislenme derejelerini üýtgetmekleri hem tasirleşmäniň ugruny üýtgedip biler. Mysal üçin:



### Geterogen sistemasyndaky hasaplamalar

Maddalaryň ereýijligi  $S$  we ereýijligiň köpeltmek hasyly kesgitlenende aktiwlik koeffisiýentini göz önünde tutmalydyr, sebäbi aktiwlik koeffisiýenti göz önünde tutulmasa alnan netije has kiçi bolýar. Aktiwlik koeffisiýenti göz önünde tutulýanlygy sebäpli ion güýji hökman tapylmalydyr.

Aktiwlik koeffisiýentini ulanmaklyk bilen erginde saklanýan "üýtgeşik" ionlary hasaba alyp, ereýijlige degişli bolan meseleleri çözmek mümkindir.

$$EKH = (f[A^{+n}]^n \cdot [B^{-m}]^m) = f^{n+m} [A^{+n}][B^{-m}].$$

**Mysal.** Eger-de gürşun hloridiniň  $PbCl_2$  ereýijliginiň köpeltmek hasyly  $EKH_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$  bolsa, şu duzuň ereýijligini agram we molýar hasabynda kesgitlemeli.  $EKH_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ .

174

$pK_{\text{ess}}$  ululygy tapylandan soň,  $pH$  kesgitleyäris.

$$pH = 14 - pK_{\text{ess}} + \lg \frac{C_{\text{ess}}}{C_{\text{daz}}} = 14 - 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25.$$

Eger-de bufer erginleri gowşadylsa (suw garylsa),  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy, ýagny  $pH$ -y üýtgemän galyar diýen ýalydyr, sebäbi  $C_{H^+}/C_{H^+ \text{ daz}}$  ýa-da  $C_{H^+}/C_{\text{daz}} \cdot C_{\text{ess}}/C_{\text{daz}}$  gatnaşyklarynyň konsentrasiýalary üýtgemän galyarlar.

Bufer erginlerine köp mukdarda bolmadyk güýçli kislotalary, güýçli aşgarlary ýa-da beýleki erginleri goşup gowşadylanda,  $pH$ -yň üýtgemän diýen ýaly galyanlygyna ýa-da örän az üýtgeýändigine şu aşakdaky mysalyň üsti bilen göz ýetirmek bolar.

Meselem:

**1-nji mesele.** Hersinden  $0,1 N$  konsentrasiýada  $CH_3COOH + CH_3COONa$  garyndysyny saklaýan bufer erginiň  $pH$ -ny kesgitlemeli. Eger şu bufer erginiň  $1 dm^3$ -ynyň üstüne: a)  $0,01N HCl$  goşsak; b)  $0,01 N NaOH$  goşsak; ç) erginiň garyndysyny  $100$  gezek suw bilen gowşatsak,  $pH$ -yň nähili üýtgejekdigini hasaplap görkezmeli.

**Meseläniň çözülişi.**

Tablisadan  $CH_3COOH$  kislotalary üçin  $pK$ -nyň  $4,73$ -e dendiğini tapýarys. Soň erginiň ilki  $pH$ -ny şu formula boýunça kesgitleyäris.

$$pH = pK_{\text{ind}} - \lg \frac{C_{\text{ind}}}{C_{\text{daz}}}$$

$$pH = 4,73 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,73.$$

a) Eger şu erginiň  $1 dm^3$  garyndysyna  $0,01N HCl$  guýsak, onda  $0,01N$  deň şonça mukdardaky  $CH_3COONa$ ,  $CH_3COOH$  kislotalaryna öwürler. Şeýlelikde,  $pH$  aşakdaka deň bolar:

163

$$pH = 4,73 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,64.$$

b) Eger-de şu erginiň  $1 dm^3$  garyndysyna  $0,01N NaOH$  guýsak, onda şonça mukdardaky  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONa$  duzuna öwürler. Şeýlelikde,  $pH$  aşakdaka deň bolar:

$$pH = 4,73 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,82.$$

ç) Eger-de bufer erginini  $100$  gezek gowşatsak (suw garsak),  $pH$ -yň näçe deň boljagyny kesgitläliň.

Ergini  $100$  gezek gowşatsak (suw garsak), onda  $CH_3COOH$  we  $CH_3COONa$  garyndysynda olaryň konsentrasiýasy  $0,001N$ -e deň bolar, onda  $pH$ -y şeýle bolar:

$$pH = 4,73 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,73.$$

Şeýlelikde, asetat bufer ergininiň  $1 dm^3$ -yna  $0,01N HCl$  ýa-da  $NaOH$  goşulanda  $pH$ -yň örän ujypsyz üýtgeýändigini görýäris.

$$4,73 - 4,64 = -0,09;$$

$$4,82 - 4,73 = 0,09,$$

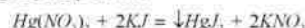
ýagny  $0,09$  birlige çenli üýtgeýändig, gowşadylanda (suw garylanda) bolsa  $pH$ -yň üýtgemeyändigini görüňär.

Şeýlelikde, şu mysalyň üsti bilen ýokarda aýdylan bufer erginlere köp bolmadyk mukdarda kislota ýa-da aşgar goşulanda ýa-da ergin gowşadylanda (suw garylanda)  $pH$ -ynyň amalyýetde üýtgemän diýen ýaly galyandygyny tassyklaýar, başgaça aýdylanda bufer erginleri "bufer täsirini", ýagny erginiň  $pH$ -yň üzü-kesil üýtgemegine garşylyk görkezýär. Emma bufer erginleriniň  $pH$  ululygy belli bir mukdarda kislota ýa-da aşgar guýulynda üýtgetmeýärler, sebäbi her bir bufer erginiň özüniň

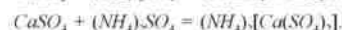
164

tasirleşmäniň himiki deňlemesi esasynda hasaplanylýandan  $1,5$  esseden az hem, köp hem bolmaly däl. Sebäbi  $1,5$  esseden az guýlanda, çökündi doly çöküp bilmez, köp guýlanda bolsa emele gelen çökündi çöküp bolandan soň derrew kompleks birleşmäni emele getirmek bilen erär.

Biz bu aýdanymyzy simabyň açylyş tasirleşmesiniň mysalynda göz ýetirip bileris:



ýa-da



Çökündiniň emele gelmegi üçin gürşawyň  $pH$ -yna gözegçilik etmeli we gidroliziň geçişini ýatyrnaly.

Magniy iony üçin häsiýetli tasirleşme bolan magniy gidroksidiniň emele gelmegine we onuň eremegine seredeliň:



Tasirleşmäniň netijesinde az dissosirlenýän madda suw emele geldi.

Eger-de emele gelen çökündi gowşak kislotalardan emele gelen bolsa, onda ol kislotala erämi? Gowşak kislotalaryň duzy güýçli kislotalar bilen nähili birleşýär?

Meselem:



173

Bu maddanyň ereýjiligi kesgitlemegiň formulasydyr. Eger-de maddanyň ereýjiligi belli bolsa, ereýjiligiň köpeltmek hasylyny, EKH belli bolsa hem ereýjiligi kesgitläp bolar.

Mysal üçin, 25°C temperaturada bariý sulfatynyň  $\downarrow BaSO_4$  çökündisiniň EKH  $EKH_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$  bolsa, bariý sulfatynyň ereýjiligi kesgitlemeli bolsun. Onda:

$$S = \sqrt[n+1]{\frac{EKH_{BaSO_4}}{1^n \cdot 1^n}} = \sqrt[1+1]{\frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

ýa-da tersine, eger-de bariý sulfatynyň ereýjiligi  $S_{BaSO_4} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  berlen bolsa,  $BaSO_4$ -ň EKH-ny tapmaly bolsun, onda:

$$EKH_{BaSO_4} = x^{m(n+1)} \cdot m^n \cdot n^n = (1,5 \cdot 10^{-5})^{1+1} \cdot 1^1 \cdot 1^1 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

#### Çökündiniň eremek şertleri

Çöküdi crände aşakda getirilen üç şertiň haýsy hem bolsa biri ýüze çykyar:

1. Täsirleşmegiň netijesinde az dissosirlenýän maddanyň emele gelmegi;
2. Kompleks birleşmäniň emele gelmegi;
3. Okislenme derejesini üýtgedip, başga okislenme derejesine geçmegi.

Meselem: Bariý karbonatyny eretmek üçin ergine kislota guýmaly:



Täsirleşmeden görnüşü ýaly, täsirleşmegiň netijesinde az dissosirlenýän madda – suw  $H_2O$  emele geldi. Guýlan kislotaňyň hemişeligi emele gelen kislotaňyňkydan kiçi bolmalydyr. Gaty fazanyň çökmegi we eremegi täsir etdirilýän reagentiň mukdaryna baglydyr. Çökdürijiniň mukdary

172

bufer sygyjylygy bolýar, ýagny özüne belli bir mukdarda kislota ( $H^+$  ionyny) ýa-da aşgar ( $OH^-$  ionyny) birleşdirip bilýär.

Bufer erginiň sygyjylygy  $pH$  ululygyny bir birlige çenli üýtgetmek üçin 1 dm<sup>3</sup> erginiň näçe mukdarda güýçli kislotaňy ýa-da aşgaryň gram ekwiwalentini ýa-da molunyň mukdaryny goşup bolýandygyny görkezýän ölçegdir. Ony şeýle aňlatmak bolar:

$$e = \frac{M_{HCl}}{\Delta pH}$$

Eger-de kislota goşulan bolsa, onda  $pH$  ululygynyň azalmagy bolup geçýär.

$$e = \frac{M_{NaOH}}{\Delta pH}$$

Eger-de esas goşulan bolsa, onda  $pH$  ululygynyň köpelmegi bolup geçýär.

Şeýlelikde, bufer erginiň özüniň täsirini güýçli kislota ýa-da aşgar goşulanda saklaýar. Munuň üçin  $pH$ -yň üýtgemegi birden kiçi ýa-da bire deň bolmalydyr.

$$\Delta pH \leq 1,00$$

Bufer erginleriniň sygyjylygy olaryň düzümine girýän düzüjileriň (birleşmeleriň) konsentrasiýasyna dogry baglydyr, meselem, deň normal asetat bufer erginiň sygyjylygy santinormalyna görä uludyr.

165

## VI. ÇÖKÜNDINIŇ ÇÖKMEKLIK, EREMEKLIK ŞERTLERI

### Geterogen sistema barada düşünje

Dürli fazalaryň garyndysyndan emele gelen sistema *geterogen sistema* diýilýär.

Ereýjiligiň köpeltmek hasyly – kyn ereýän elektrolitleriň hemişelik temperaturada ionlarynyň aktiwlikleriniň köpeltmek hasylynyň hemişelik ululykdygyny görkezýän ululykdyr.

Ereýjiligiň köpeltmek hasylyny 1889-njy ýylda W.Nernst gaty madda we onuň doýgun ergininde maddalaryň bölünip çyknaklaryna massalaryň täsirleşme kanunyny ulanyp, ilki bolup kesgitledi. Ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň düzgüni termodinamikanyň II başlangyjynyň heterogen sistemada ulanylmaklygynyň netijeleriniň biridir.

Ereýjiligiň köpeltmek hasyly diňe bir täsirleşmeleriň ugruny düşündirmän, eýsem täsirleşmeleriň haýsy ugru boýunça geçjekdigini, çökündiniň emele geljekdigini ýa-da çökündiniň erejekdigini hem görkezýär.

Kationlaryň we anionlaryň açylyş täsirleşmeleriniň hemmesi heterogen sistema mysal bolup bilerler. Mysal üçin, bariý  $Ba^{2+}$  kationyny açmak üçin bariý hloridiniň  $BaCl_2$  erginiň üstüne kükürt kislotaşynyň  $H_2SO_4$  erginini täsir etdirmeli. Täsirleşmä gatnaşýan maddalar gomogen sistemadyr, ýagny maddalar täsir edişinde ergin görnüşinde täsirleşýärler, sistema bir fazadan durýar. Emma wagtyň geçmegi bilen daşky täsiriň netijesinde bariý  $Ba^{2+}$  we sulfat  $SO_4^{2-}$  ionlar birleşip, bariý sulfatynyň  $BaSO_4$  çökündisiniň emele gelmegine getirýär

166

*duz effekti* diýilýär. Sebäbi ol ionlar gaty fazanyň emele gelmezligine eltýär.

Bariý sulfatynyň ereýjiligi we ionlarynyň köpeltmek hasyly güýçli elektrolit bolan kaliý nitratynyň  $KNO_3$  täsir etdirilmeginde artýar. Bu hadysa erginiň ion güýjüniň üýtgemegine baglydyr. Bu ýerden elektrolitiň doýgun ergininde ionlaryň molýar konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly hemişelik ululyk daldigi gelip çykyar. Ol aktiwlik koeffisiýentiniň kwadratyna ters proporsionaldyr.

Eger-de bariý sulfaty  $BaSO_4$  çökündili ergine sulfat  $SO_4^{2-}$  iony goşulsa, onda bariý  $Ba^{2+}$  ionynyň konsentrasiýasy kemelip başlaýar.  $EKH_{BaSO_4}$  ululygy bolsa massalaryň täsir edişme kanuny boýunça hemişelik bolup galar. Hakykatda bolsa,  $EKH_{BaSO_4}$  hemişelik bolup galyp, kaliý, natriý sulfatlary  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  goşulanda ionlaryň köpeltmek hasyly bolsa artýar.

### Ereýjiligiň eremekligiň köpeltmek hasylyna baglylygy

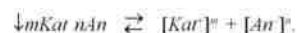
Eger-de berlen maddanyň ereýjiligi, ýagny 1 litr doýgun erginde saklaýan gram sany berlen bolsa, onda kyn ereýän elektrolitiň ereýjiligi hasaplamak bolýar.

Goy, eremeklikligiň deňlemesi umumy görnüşde aşakdaky ýaly berlen bolsun:

Eger-de kation ( $Kar$ ) we anion ( $An$ ) bilen çalyssak:



şeýle hem kationyň aktiwlik konsentrasiýasyny  $a_{Kar} = m_{+}$  bilen, anionyň aktiwlik konsentrasiýasyny  $a_{An} = n_{-}$  bilen bellesek, alarys:



171

Kümüş  $Ag^+$  iony baş sany kyn ereýän birleşme emele getirýär, şol birleşmeler biri-birinden ereýjiligi bilen tapawutlanýarlar:

$$\begin{aligned} EKH_{AgCl} &= [Ag^+][Cl^-] = 1,5 \cdot 10^{-10}; \\ EKH_{AgCN} &= [Ag^+][CN^-] = 1,7 \cdot 10^{-12}; \\ EKH_{AgBr} &= [Ag^+][Br^-] = 1,5 \cdot 10^{-13}; \\ EKH_{AgI} &= [Ag^+][I^-] = 7,7 \cdot 10^{-16}; \\ EKH_{Ag_2S} &= [Ag^+][S^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-49}. \end{aligned}$$

Şu birleşmelerin içinde in kyn ereýän duz kümüş sulfididir. Sebäbi  $EKH_{Ag_2S}$  gaty kiçi.

Kähalatda aşa doýgun erginden çökündiniň çökmekligi üçin mehaniki täsir zerurdyr.

Diňe hemişelik temperaturada elektrolitleriň doýan erginleriniň ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň ( $EKH$ ) hemişelik ululykdygyny hem göz önünde tutmalydyr.

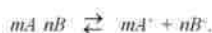
Eger-de kyn ereýän elektrolitiň doýgun ergininiň temperaturasyňyň üýtgetseň, onda  $EKH$  ululygy hem üýtgär.

Meselem:

$T^{\circ}C$	5°	25°	100°
$EKH_{AgCl}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$

### Duz effekt hadysasy

Geterogen sistemada emele gelen gaty fazanyň ereýjiligine seredeliň:

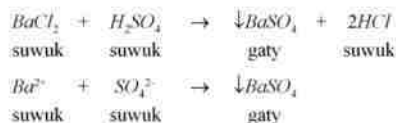


Eger-de şu ionlary saklaýan suwuk faza dürli ionlar täsir etdirilse, gaty fazanyň emele gelmegine päsgel berer.

Dürli atly ionlaryň goşulmagynda ýüze çykyan ýagdaýa

170

we sistema dürli fazadan durýar, ýagny gaty we suwuk fazadan ybarat. Şeýle sistemalara *geterogen sistemalar* diýilýär.



Bariý sulfatynyň  $BaSO_4$  çökündisiniň emele gelmeginiň netjesiniň esasynda iki sany garşylykly proses ýatýar. Birinjisi çökmeklik, ikinjisi bolsa – eremekdir. Ionlaryň erginlerinden çökmeklik prosesi bilen bilelikde emele gelen çökündiniň üst gatlagynda garşylykly proses hem bolup geçýär, ýagny gaty fazanyň üst gatlagyndaky käbir ionlar goparylyp ergine geçýärler. Haçan-da  $v_1$  çökmekligiň tizligi, eremekligiň tizligi  $v_2$  bilen deňleşende, ergin doýgun ýagdaýyna geçýär we gaty faza bilen ionlaryň ergine geçmekleriniň arasynda deňagramlylyk ýüze çykyar.

$$v_1 = k_1 \cdot C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}.$$

Ýöne ionlaryň arasyndaky özara täsir, ionlaryň hereket etmek tizligini azaldýar. Şonuň üçin ionlaryň konsentrasiýalaryny olaryň aktiwligi bilen çalyşýarlar:

$$v_1 = k_1 \cdot a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}.$$

Ionlaryň ereýän maddanyň gaty fazasyndan ergine geçmek tizligi gaty fazanyň üst gatlagynyň ululygyna  $p$  göni proporsionaldyr:

$$v_2 = k_2 \cdot p.$$

Bu ýerde  $k_2 \cdot p = 1$  bolandaky ionlaryň gaty fazadan ergine geçmeklik tizligini görkezýän, proporsionallyk koeffisiýentidir. Deňagramlylyk bolanda  $v_1 = v_2$  bolýar. Onda:

167

$$k_2 \cdot a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = k_2 \cdot p$$

ýa-da

$$\frac{k_2 \cdot p}{k_1} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}.$$

Üç sany hemişelik ululykdan durýan bu deňlemäniň çep tarapy, täze bir hemişelik ululygy berýär.

### Ereýjiligiň köpeltmek hasyly

Bu ululygy, ereýjiligiň köpeltmek hasylyny  $EKH$  düzgünini ilki bolup, 1889-njy ýylda W.Nernst döretdi.

Haýsy hem bolsa kesgitli bir çökündiniň ereýjilik köpeltmek hasylyny  $EKH$  bilen belgiläp, indeksinde degişli çökündiniň formulasyny ýazmaly.

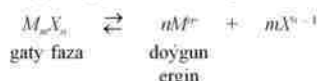
Berlen elektrolitiň doýgun ergininde ionlaryň aktiwlikleriniň köpeltmek hasyly hemişelik temperaturada hemişelikdigini görkezýär.

Ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň düzgünü ereýän maddalaryň bölejikleriniň dissosiasiýasyna, assosiasiýasyna we solwatasiýasyna bagly däl.

Ionlaryň köpeltmek hasyly tükeniksiz gowşadylan (suw garylan) erginlerinde  $f = 0$ , aktiwligi  $a = 1$  bolanda, şeýle hem kyn ereýän birleşmeleriň arassa tükeniksiz gowşadylan (suw garylan) erginlerinde hemişelikdir:

$$EKH_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}].$$

Eger-de kyn ereýän duzuň umumy formulasy  $MX$  bolsa



onda ereýjiligiň köpeltmek hasyly  $EKH$  aşakdaky ýaly bolar:

168

$$EKH_{MX_n} = [M^{n+}]^m \cdot [X^{m-}]^n.$$

Ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň ( $EKH$ ) analitiki himiýada aňmyýeti uludyr. Ol diňe bir täsirleşmäniň geçişini düşündirmän, eýsem ol, köplenç, täsirleşmäniň haýsy ugra geçjekdigini hem görkezýär, çökündiniň emele gelmek we eremek mümkinçiligini görkezýär.

Eger-de erginde erkin ionlaryň aktiwlikleriniň köpeltmek hasyly ereýjiligiň köpeltmek hasylyndan ( $EKH$ -den kiçi bolsa, elektrolit çökmeyär. Ol ergin doýgun däl ergin bolýar we çökündi emele gelip bilmeyär, tersine eremeklik prosesiniň geçmegi mümkin. Umumy ýagdaýda  $MX$  binar elektrolitleriň doýgun däl ergini üçin aşakdaky deňsizlik dogrudyr:

$$a_{M^{n+}} \cdot a_{X^{m-}} < EKH_{MX}$$

Diňe haçan-da erkin ionlaryň aktiwlikleriniň köpeltmek hasyly ereýjiligiň köpeltmek hasylyndan uly bolanda çökündi emele gelip biler. Bu ýagdaýda erginler aşa doýgun bolar we bu erginler durnuksyz bolýar.

Erginlerden erkin ionlaryň köpeltmek hasyly bilen  $EKH$  ululygy deňleşýänçä, ýagny ergin doýgun ergin bolýança çökündi emele gelip dur.

Şeýlelikde, kümüş hloridi  $AgCl$  üçin alarys:

1) doýgun däl erginde:  $a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} < EKH_{AgCl}$ , çökündi emele gelmez.

2) doýgun erginde:  $a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = EKH_{AgCl}$ , çökündi emele gelmez.

3) aşa doýgun erginde:  $a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} > EKH_{AgCl}$ , çökündi emele geler.

Haýsy hem bolsa bir iony kyn ereýän birleşme görmüşinde çökdürmek üçin çökdürjiniň konsentrasiýasyny artdyrmaly we çökdürilýän ionlaryň konsentrasiýasyny hiç bolmanda  $10^{-6} g/ekw$  çenli azaltmalydyr.

169

bileris. Onda yokarky deňlemäni şeýle görnüşde ýazyp bileris:

$$\frac{228 \cdot X^5}{0,1} = 4,6 \cdot 10^{-14} \text{ ýa-da } 228 \cdot X^5 = 4,6 \cdot 10^{-15} \text{ diýip ýazyp bileris:}$$

Bu ýerden

$$X = \sqrt[5]{\frac{4,6 \cdot 10^{-15}}{228}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

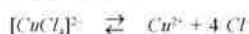
Şeýlelikde,  $[Cu^{2+}]$  we  $[NH_3]$  konsentrasiýalary şeýle bolar:

$$[Cu^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion/dm}^3;$$

$$[NH_3] = 4 \cdot 4,5 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Adatça  $f \rightarrow 1$  hasaplaýarlar, sebäbi ligandnyň artykmaçlygy ýeterlik we aktiwlik koeffisiýenti formula boýunça kesgitlemeklik şeýle bir ynamly netije bermeyär. Şoňa görä-de,  $K^T \approx K^c$  diýip almak bolar.

Iki metally duzlara hem kompleks birleşmeler diýip aýtmak bolar. Ýöne olar durnukly bolman, kompleks birleşmeleriň erginde içki koordinasiýaly sferasy aňsat dargaýar. Şoňa görä-de gowşak suw ergininde  $[CuCl_4]^{2-}$ -niň deňagramlylygyny şeýle ýazsak:



onda deňagramlylyk dolý diýen ýaly saga tarap süýşýär. Şoňa görä-de iki metally duzlary, adatça  $K_2[CuCl_4]$  görmüşde ýazman,  $CuCl_2 \cdot 2KCl$  görmüşde ýazýarlar.

Şeýlelikde, özläriniň tebigatlaryna görä kompleks birleşmeler bilen iki metally duzlaryň arasynda üzül-kesil tapawut ýok ýaly bolsa-da aratapawut bardyr.

192

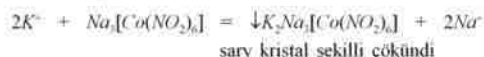
gyzyklandyryr. Şu soraga jogap tapmak üçin aşakda getirilen tejribeleri geçirmeklik maslahat berilýär.

**1-nji tejribe.** Suwda köp bolmadyk alyuminiý zäginini  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  eredýäris. Alnan erginde  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlaryny açmak üçin hil demewini geçirýäris.  $K^+$  ionyny bize tejribe işinden belli bolşy ýaly:

1) gidrotartrat kalini



2) natriý kobaltnitriti



täsir etmek bilen açýarys. Şu täsirleşmeler alyuminiý zäginini düzüminde özbaşdak  $K^+$  ionynyň bardygyny görkezýär.

$Al^{3+}$  ionyny alyuminonyň ýa-da alizariniň kömegi bilen aňsat açyp bolýar. Alyuminon  $Al^{3+}$  ionynyň bardygyny aňladýar. Çökündisini emele getirýär.

$SO_4^{2-}$  ionyny bolsa  $BaCl_2$ -niň kömegi bilen aňsat açyp bolýar. Eger-de ak kristal çökündi emele gelse we ol çökündi  $HCl$ -da eremese, erginde  $SO_4^{2-}$  ionynyň bardygyny aňladýar.

Şu täsirleşmeler alyuminiý zägininiň dissosiasiýasynyň özbaşdak  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  we  $SO_4^{2-}$  ionlaryny görkezýär. Ýagny dissosiasiýanyň deňlemesi şeýle geçýär:



şuňa meňzeşlikde hrom zäginini we Moruň duzunyny dissosiasiýasy hem şeýle geçýär:

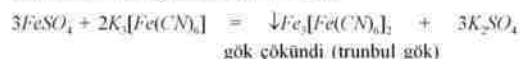


177

Şeýlelikde, şu duzlary emele getiren ýönekeý duzlaryň hemmesiniň ionlary erginde bardyr. Şonuň ýaly duzlara **ikili duzlar** diýilýär, ýagny bir kislota galyndysynda iki hili kation saklanýar.

**2-nji tejribe.** Eger-de bir alyuminiý zäginini ýerine kalıý ferrosianidini  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  alsak we onuň ergininde derňew geçirsek, onda  $K^+$  ionyny  $NaHC_4H_4O_6$  we  $Na_2[Co(NO_2)_6]$  bilen aňsat açmak bolýar.

$Fe^{2+}$  ionyny bolsa erginde  $K_4[Fe(CN)_6]$  ýa-da  $(NH_4)_2S$  reaktiwleriň kömegi bilen açmak bolýar.



Bular tejribe arkaly ýerine ýetirilýär. Emma 1-nji we 2-nji täsirleşmelerde hem  $Fe^{2+}$  degişi bolan çökündileri emele getirýärler. Şeýlelikde,  $K_4[Fe(CN)_6]$  ergininde ýönekeý özbaşdak  $Fe^{2+}$  ionynyň ýokdugyny görýäris.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$  anionynda  $CN^-$  ionynyň bardygyny ergine misiň sulfidini täsir etdirmek arkaly bilip bolýar. Misiň sulfidi  $CuS$  sianid ionynyň artykmaç ergininde eräp, reňksiz kompleks emele getirýär:



Bu täsirleşmäni şeýle geçirmek bolar: süzgüç kagyzyňyň üstüne 0,01 N  $CuSO_4$  ergininiň bir damjasyny damdyrmaly we onuň üstüne ýene bir damja kükürtwodorod erginini damdyrmaly. Şeýlelikde, süzgüç kagyzyňyň üstünde gara çökündi  $CuS$  emele gelýär. Emele gelen gara çökündiniň ortasyna 1+2 damja barlaýan erginimizi  $K_4[Fe(CN)_6]$  damdyrýarys. Eger-de erginde  $CN^-$  iony bar bolsa, onda gara

178

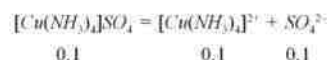
Bilşimiz ýaly kompleks emele gelmeginiň deňagramlylygy  $K^T$  ionyň aktiwligine we ion güýjüne baglydyr.

Durnuklylyk hemişeligini bilmek bilen we täsirleşmäniň geçiş şertine baglylykda kompleks birleşmäniň erginindäki metal ionynyň, ýagny kompleks emele getirijiniň we ligandlaryň konsentrasiýasyny kesgitlemek bolýar.

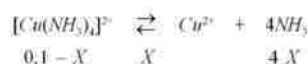
**1-nji mesele.** 0,1 M  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  erginindäki  $Cu^{2+}$  ionynyň we  $NH_3$ -yň konsentrasiýasyny kesgitlemeli, eger-de  $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 4,6 \cdot 10^{-14}$ .

**Meseläniň çözülişi.**

Ilki bilen  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ -iň dissosiasiýasynyň deňlemesini ýazýarys we olaryň konsentrasiýalaryny görkezýäris:



Öz gezeginde kompleks ion hem gowşak elektrolitler ýaly dissosirlenýär. Olaryň konsentrasiýalaryny biz  $X$  arkaly belleyäris:



Deňagramlylyk hemişeligi şeýle bolar:

$$K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = \frac{X \cdot (4X)^4}{0,1 - X} = 4,6 \cdot 10^{-14}.$$

Bize belli bolşy ýaly, kompleks ion gowşak elektrolitdir. Şoňa görä-de onuň düzümine girýän ionyň we molekularlaryň ergindäki konsentrasiýalary dissosirlenmedik kompleksin konsentrasiýasy bilen deňeşdirilende oran azdyr. Şoňa görä-de 0,1 - X bahasyny 0,1-e ýakynrak diýip alyp

191



$$K_2 = \frac{[Cd(CN)]^+ \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_2]} = 3,8 \cdot 10^{-5}$$



$$K_3 = \frac{[Cd(CN)_2] \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_3]} = 4,8 \cdot 10^{-5}$$



$$K_4 = \frac{[Cd(CN)_3] \cdot [CN^-]}{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 6,4 \cdot 10^{-4}$$

Tejribədə, köplenç, durnuklylygyň umumy hemişeligidən peýdalanylýar. Ol durnuklylygyň başgançakly hemişelikleriniň köpeltmek hasylyna deňdir:

$$\beta_0 = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

Biziň mysalymyzdaky kadminiň sianid kompleksi üçin şeýle ýazmak bolar:

$$\beta_0 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

Eger-de konsentrasiýalaryň hemişelikden termodinamiki hemişelige geçiljek bolsa, onda formula ionlaryň ýa-da molekulalaryň konsentrasiýasynyň ýerine olaryň aktiwligi alynýar.

Täsirleşmäni umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



$K^r$  deňdir

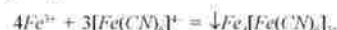
$$\beta^r = \frac{a_{[AB_2]}}{a_A \cdot a_B^2} = \frac{[AB_2] \cdot f_{AB_2}}{[A] \cdot [B]^2 \cdot f_A \cdot f_B} = \beta_0 \cdot \frac{f_{[AB_2]}}{f_A \cdot f_B}$$

190

çökündi reňksizlenmeli. Emma  $K_4[Fe(CN)_6]$  ergini bilen gara çökündi  $CuS$  reňksizlenmeyär. Biz muňa tejribäniň esasynda göz ýetirýäris. Şeýlelikde,  $K_4[Fe(CN)_6]$  erginde özbaşdak boş  $CN^-$  ionynyň ýokdugyny anyklaýarys. Emma şeýle-de bolsa,  $K_4[Fe(CN)_6]$  ergini,  $Fe^{2+}$  ionyna we  $CN^-$  ionyna mahsus bolmadyk birnäçe täsirleşmeleri berýär. Meselem,  $K_4[Fe(CN)_6]$  erginine  $FeCl_3$  ergini täsir etdirsek, owadan goýy gök reňkli *berlin lazury* (owadan gök reňk) diýlip at berilýän çökündini emele getirýär. Täsirleşme şeýle deňleme boýunça geçýär:



ýa-da ion görnüşinde



Misiň duzy bolsa  $K_4[Fe(CN)_6]$  ergini bilen gyzylymtyl goňur çökündini emele getirýär.



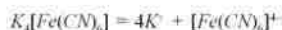
ýa-da ion görnüşinde



Şu alnan netijeler  $K_4[Fe(CN)_6]$  ergininde ýönekeý  $Fe^{2+}$  we  $CN^-$  ionlaryň ýokdugyny ýa-da bolaysa-da örän ujypsyzdugyny görkezýär, emma olaryň ýerine çylşyrymly kompleks  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ionynyň bardygyny  $FeCl_3$  we  $CuSO_4$  bilen geçirilen täsirleşmeler tassyklaýarlar.

Şu taýdan şeýle netije çykarmak bolar, ýagny kompleks duzlary ýönekeý we ikili duzlardan tapawutlanyp dissosirlenende kompleks ionlaryny emele getirýändikliri bilen tapawutlanýarlar.

Şoňa görä-de  $K_4[Fe(CN)_6]$ -iň dissosirlenmegi şeýle deňleme boýunça geçýär:



Şeýlelikde, berlen iona ýa-da atoma başga ionlaryň ýa-da neýtral molekulalaryň birleşip, erginde özbaşdak bolup bilýän ionlara **kompleks ionlar** diýilýär.

Her bir kompleks ionda kompleks emele getiriji merkezi (ortaky) atomy, onuň bilen birleşen, **ligand** diýlip at berilýän iony ýa-da bitarap molekulany tapawutlandyryrlar. Ligand bolup  $CN^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CNS^-$  we ş.m. ionlary we  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$  molekulalary hyzmat edip bilerler.

Kompleks emele getirijiniň töwereginde näçe ligandy saklan bilýändigini görkezýän sana **koordinasiýaly san** diýilýär. Koordinasiýaly san 2, 4, 6 we 7, 8, 9 we ş.m. bolup bilýärler.

Kompleks emele getiriji we ligand kompleks birleşmäniň içki koordinasiýaly sferasyny emele getirýär. Kompleks ion kwadrat skobkanyň içine alynýar. Kompleks ion bilen goni birleşmedik ion daşky koordinasion sferasyny emele getirýärler. Meselem, kompleks duz bolan  $K_4[Fe(CN)_6]$ -da merkezi kompleks emele getiriji  $Fe^{2+}$  iony, ligand  $CN^-$  ionydyr. Bular kompleks birleşmäniň içki koordinasiýaly sferasyny düzýärler.  $K^+$  ion bolsa daşky koordinasiýaly sferany düzýär. Şu mysalda koordinasiýaly san alta deňdir.

Hemme ammiakly, sianidli, tartratly, floridli, oksalatly, nitritli kompleksionatlar we ş.m. emele gelmegi donor-akseptor ýa-da koordinasiýaly baglanyşyklaryň emele gelmegi bilen geçýär. Şuňa meňzeş baglanyşygy ion tipli baglanyşyk ýaly elektronlaryň bir atomdan beýleki atoma geçişi ýaly bolman, bu baglanyşyk "boş" jübüt elektronlary bolan kompleks birleşmäniň düzümine girýän atomyň üsti bilen bolup geçýär.

Donor-akseptor ýa-da koordinasiýaly baglanyşygyň emele gelşini şu shemanyň üsti bilen görkezmek bolar:

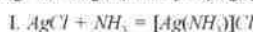
180



$$K_n = \frac{[MeL_n]}{[MeL_{n-1}] \cdot [L]}; \beta_n = \frac{[MeL_n]}{[Me] \cdot [L]^n}$$

Bu ýerde  $K_1$ ,  $K_2$ , ...,  $K_n$  **durnuklylygyň başgançakly hemişeligi** diýlip atlandyrylýar.  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  bolsa, durnuklylygyň umumy hemişeligidir.

Meselem, kümşüň ammiakatly kompleksiniň emele gelmegi iki başgançak boýunça geçýär:



$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)]Cl}{[AgCl] \cdot [NH_3]}$$

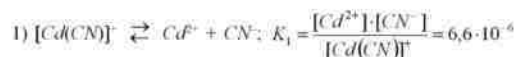
$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]Cl}{[Ag(NH_3)]Cl \cdot [NH_3]}$$

$$\beta = \frac{[Ag(NH_3)_2]Cl}{[Ag(NH_3)Cl] \cdot [NH_3]^2}$$

Durnuklylygyň umumy hemişeligi we başgançakly hemişeligi şeýle gatnaşyk bilen baglanyşyklydyr:

$$\beta_0 = K_1 \cdot K_2$$

Kompleks birleşmelerin başgançak boýunça geçişi ýaly kompleks ionyň dissosirlenmegi hem başgançak boýunça geçýär. Muňa mysal edip, kadminiň sianid iony bilen emele getiren kompleksine seretmek bolar. Bu ýerde ligandlaryň sanynyň köpelmegi bilen geçýändigini görmek bolýar:

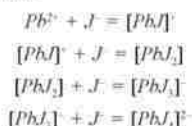


179

189

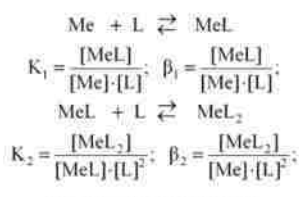
termodinamiki ( $K^T$ ,  $\beta^T$ ), konsentrasionalayyn ( $K^C$ ,  $\beta^C$ ) we şertleýin ( $K^S$ ,  $\beta^S$ ).

Ligandny konsentrasiasyna baglylykda erginde kompleks birleşmäniň emele gelmegi başgançak boýunça geçýär. Kompleks birleşmäniň emele gelýän wagtynda birnäçe dürli düzümlü kompleks birleşmeler emele gelýärler. Meselem,  $\text{Cu}^{2+}$  ion ammiak bilen birleşen wagtynda yzygiderli mono, di, tri we tetra mis ammiakatlary  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  emele gelýärler. Gurşunyň ionynyň ýoduň iony bilen kompleks emele getirmek täsirleşmesini şeýle başgançaklar boýunça ýazmak bolar:



Kompleksiň emele gelişiniň şunuň ýaly başgançak boýunça geçişi hil derňewinde göz önünde tutulmalydyr, sebäbi ýokarda aýdylşy ýaly, her kompleks birleşmäniň emele gelmegi ilkinji nobatda ligandny konsentrasiasyna baglydyr.

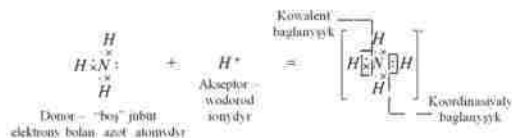
Her bir başgançagyň özüniň deňagramlylyk hemişeligi bardyr. Eredijiniň molekulasyny göz önünde tutman we ony = 0 hasaplap, ýönekeý görnüşde geçýän hadysany şeýle ýazmak bolar:



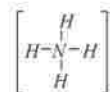
188



Meselem,  $\text{NH}_4^+$  ionynyň emele gelişine seredeliň. Ammiak özüniň düzüminde “boş” jübüt elektron saklaýar. Ol  $\text{H}^+$  iony bilen birleşende ony wodorod ionyna bilelikde ulanmaga berýär:

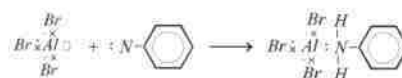


Emele gelen  $\text{NH}_4^+$  ionynda hemme N—H baglanyşyklar deň bahalydyrlar. Şoňa görä-de  $\text{NH}_4^+$  ionynyň gurluşyny şunuň ýaly ýazmak bolar:



Şeýlelikde, kompleks birleşme diýip özünde in bolmanda bir donor-akseptor baglanyşygyny saklaýan birleşmelere aýdylýar.

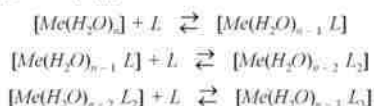
Ya-da kompleks emele getiriji metal iony bolsa, onda kompleks birleşme wakantlylyk (boş) orbitalyny saklaýan metalyň ionyndan we bölünmedik jübüt elektronyny saklaýan atomy bolan ionlardan ýa-da birleşmelerden durandyr:



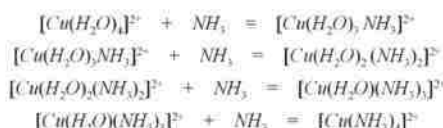
181

Kompleks birleşmeler erginde özläriniň gurluşlaryny (strukturalaryny) saklaýarlar. Olar zaryadlanan we neýtral ýagdaýda bolup bilýärler.

Biziň bilşimiz ýaly, metallaryň iony erginde solwatlaşan, ýagny donor häsiýetini ýüze çykarýan eredijiniň molekulası bilen kompleksleri emele getirýärler. Eger-de erediji bolup suw hyzmat etse, onda akwokompleksleri emele getirýärler. Erginde başga donor toparlary bar bolsa, onda olar suwuň molekulası bilen yzygiderli çalyşýarlar:



we ş.m. Meselem, misiň akwokompleksiniň ammiak bilen täsirleşmesine seredeliň:



Diýmek, orun çalyşma täsirleşme bolup geçýär.

Şeýlelikde, birmeňzeş we dürli ligandly, mono- we köp ýadroly kompleksler emele gelýärler. Meselem,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ýa-da  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  we ş.m. monoýadroly, birmeňzeş ligandly komplekslerdir.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Pb}_2\text{SO}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  monoýadroly, dürli ligandly komplekslerdir.  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  we  $[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  köpýadroly, dürli ligandly kompleks birleşmelerdir.

Monodentantly we polidentantly ligandlar bolýar.

182

Durnuklylygyň hemişeliginin ululygy näçe kiçi bolsa, şol kompleks ion şonça-da berkdir. Ýokarda görkezilen kümüş kompleksleriniň içinde kümüşniň sianid kompleksi has durnuklysydyr.

Kompleks birleşmeleriniň kinetiki we termodinamiki durnuklylygyny tapawutlandyryrlar.

**Kinetiki durnuklylyk** içki sferadaky ligandny çalyşmaklygynyň tizligi bilen kesgitlenilýär.

Eger-de çalyşmaklyk 25°C temperaturada 0,1 M erginde 1 minutdan az wagtda geçse, şonuň ýaly komplekslere **şertleýin labil kompleksler** diýilýär.

Eger-de çalyşmaklyk ondan hem az wagtda geçse, onda olar ýaly komplekslere **inert kompleksler** diýilýär. Meselem:



**Termodinamiki durnuklylyk** metal bilen ligandny arasyndaky baglanyşygyň güýji bilen kesgitlenilýär we kompleks emele gelmek täsirleşmesiniň deňagramlylygynyň hemişeligine **durnuklylygyň hemişeligi** diýlip at berilýär.

Kinetiki we termodinamiki durnuklylyk, köplenç, deň gelmeýärler.

Kähalatlarda maglumat tablisalarynda durnuksyzlygyň hemişelik ululyklary berilýär. Ol durnuklylygyň hemişeligi  $\beta$  bilen şeýle gatnaşykda baglanyşyklydyr:

$$K_{\text{durnuklylyk}} = \frac{1}{\beta}$$

Ligandny sanynyň köpelmegi bilen kompleks birleşmeleriň durnuklylygy peselýär.

Täsirleşmäniň geçýän şertine görä, deňagramlylyk hemişeliklerini (konstantalaryny) şeýle ýazmak bolar:

187

## Kompleksiñ durnuklylygy we onuñ derñewde ulanylyşy

Kompleks birleşmeler, köplenç, elektrolitlerdir. Olar suw ergininde iki basgançak boýunça dissosirlenýärler, ýagny kompleks we ýönekeý ionlara dissosirlenýärler. Meselem:



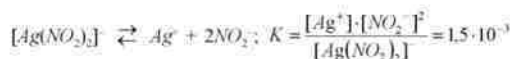
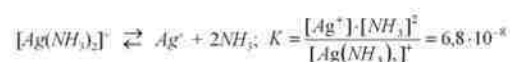
Şunuň ýaly-da  $K_3[Fe(CN)_6]$



Birinji dissosiasiýa güýçli elektrolitleriñ dissosiasiýasy ýaly geçýär. Kompleks ionyñ dissosiasiýasy, ýagny ikinji dissosiasiýa gowşak elektrolitleriñ dissosiasiýasy ýaly geçýär we yzyna gaýdýan hadysadyr.


Görkezilen ýagdaý deňagramlylyk hemişeligiñiñ durnuklylygy bilen häsiýetlendirilýär. Oña *durnuklylygyñ hemişeligi* diýlip at berilýär.

Meselem:



186

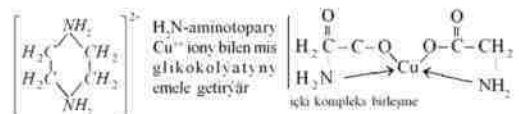
Dentantlylyk ligandlaryñ merkezi atom bilen näçe baglanyşyk emele getirip bilýändigini görkezýär. Dentantlylyk näçe donor atomynyñ bardygyny bilen kesgitlenilýär. Meselem, monodentantly, ýagny bir baglanyşykly ligandlara  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $H_2O$ ,

iki dentantly ligandlara  $C_2O_4^{2-}$ , , üç dentantly liganda

$HN \begin{cases} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{cases}$  mysal bolup biler, geksadentantly liganda

bolsa  $\begin{matrix} HOOCH_2C \\ HOOCH_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} N-CH_2-CH_2-N \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$  we

polidentantly, ýagny iki ýa-da bir baglanyşykly ligandlara  $C_2O_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  we ş.m. girýärler:



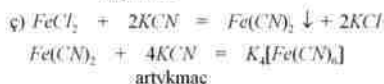
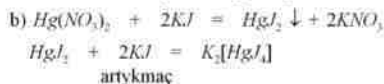
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ , monodentant ligandly komplekslerdir.

Polidentant ligandly kompleksler – helatlardyr.

Esasy kompleks emele getiriji kationlara özlerniñ daşky elektron gatlagynda 18 elektron saklaýan, şunuň ýaly-da daşky gatlagynda 8-den 18-e çenli elektron saklaýan kationlar degişlidir. Şunuň ýaly kationlara üçünji analitik toparyñ kationlary  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  we dördünji analitik toparyñ kationlary  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Au^+$  we başgalar degişlidir.

Kompleks birleşmeleriñ emele gelmegi, esasan, üç topara bölünýär:

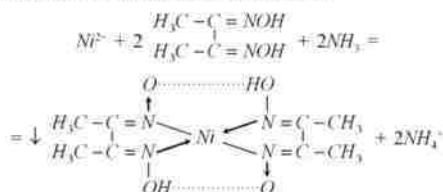
1) birleşmek netijesinde emele gelyän kompleksler, meselem:



2) Ikinji topar boýunça emele gelyän kompleksler, meselem:



3) Içki kompleks (helatly) birleşmeleriñ emele gelmegi, meselem, dimetilglioksim (Çugaýewiñ reaktivi) bilen ammiak gurşawynda nikelin açylyşynyñ täsirleşmesi:



Içki kompleks birleşmeler analitiki tejribede uly ähmiýetlidirler, şunuň ýaly birleşmeleri özlerniñ düzüminde  $COOH$ ;  $-OH$ ;  $=NOH$  (oksim),  $-NH_2$  (amin),  $-SO_3H$ ,  $-SH$  we ş.m. toparlary saklaýan organiki maddalary emele getirýärler.

184

Içki kompleks birleşmeler emele gelende toparyñ wodorody bilen metal iony orunlaryny çalyşýarlar we şol bir wagtyñ özünde toparyñ düzümine girýän bir element bilen koordinasiýaly baglanyşyk arkaly baglanyşýar.

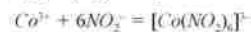
Yokarky täsirleşmelerden görnüşi ýaly, metal iony organiki molekulanyñ merkezinde ýerleşeni üçin, şunuň ýaly birleşmelere *içki kompleks birleşmeleri* diýlip at berilýär.

Kompleks ionlarynyñ zaryadyny şeýle kesgitlemek bolýar:

a) kompleks ionyñ zaryady kompleks iony düzyän ionlaryñ zaryadlarynyñ algebraik jemine deñdir. Meselem:



$$(+2) + (-6) = -4$$



$$(+3) + (-6) = -3$$

b) Kompleks birleşmesinde ligand neýtral molekula bolsa, onda kompleks ionyñ zaryady kompleks emele getirijiniñ zaryadyna deñdir.

Meselem,



ç) Kompleks ionyñ zaryadyny kompleks birleşmäniñ daşky koordinasiýaly sferasy boýunça hem kesgitlemek bolýar. Meselem:  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Daşky sferada 3 sany  $Na^+$  iony bar. Belli bolşy ýaly, molekula elektroneýtraldyr. Şoňa görä-de kompleks iony  $-3$  walentlidir, kompleks emele getiriji bolsa  $+3$  walentlidir.

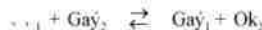
185

gaytaryja gönükdirýär. Her bir gaytaryjy bolsa, özüniň täsirini ilki bilen in güýçli okislendirijä gönükdirýär.

### Deňagramlylygyň hemişeligi we onuň standart potensial bilen baglanysygy

Mukdar taydan okislenme-gaytarylma täsirleşmä çuň manyda düşünmek üçin onuň deňagramlylyk hemişeligini gowy bilmelidir.

Meselem, şunun yaly umumy täsirleşme üçin



deňagramlylyk hemişeligi şeýle bolar:

$$K = \frac{a_{\text{GaSi}} \cdot a_{\text{AlCl}_3}}{a_{\text{GaAs}} \cdot a_{\text{AlCl}_3}}$$

Yarı m təsirleşmelerin potensialy Nernstın deñlemesi bilen añladılır.



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cu}_2}}{a_{\text{Cu}}}$$

Eger deňagramlylyk potensiallary biri-birine deň bolsa, ýagny  $E_1 = E_2$ , onda deňagramlylygyn yzky agzalary hem bir-birine deňdir diwip ýazyp biliris:

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{OH}_1}}{a_{\text{H}_2\text{O}_1}} = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{OH}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

### Kompleks birlesmeleri dargatmak

Dərniş keçiriləndə kəhəlatlarda həyşy həm bəlsə bir kətiyən açaək üçin kompleks iany dərətəməly bəlyar. Kompleks iany dərətəmək üçin  $K_{dumklylyty}$ -ndən və kompleks emelə gətirijini bəriəcə dızlarynyñ EKH-lerindən pəydəlanlyar.

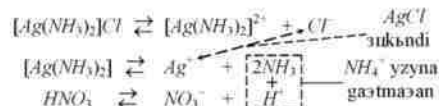
Eger-de  $K_{\text{dumki}}^{\text{y}} \ll 1$  uly we EKH kiçi bolsa kompleks ion dargar we kompleks emele getiriji çökündiniň düzümine girýar, ýagny çöküdi emele gelvär we tersine.

Tejribədə kompleks ion yargatmaq üçün ionlaşan kompleks birləşmənin ionunun biri bilan birləşib, kyn ereyən maddə emelə getirən reaktiv qoşmalı. Ona şu aşaddaky tejribelerin üsti bilen göz yetirmək bolar.

**1-nji tejribe.**  $AgCl$  çökündisi kislotalarda eremeyär, emma  $NH_4OH$  ergininde aňsat eräp, kompleks birleşmäni emele getirýär:

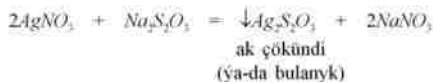


Barlanyan erginde  $Ag^+$  ionynyň bardygyny kesgitlemek üçin kompleks iony  $[Ag(NH_3)_2]^+$  dargatmaly bolýar. Ony dargatmak üçin erginiň üstüne  $HNO_3$  erginini goşýarys. Täsirleşmäniň gedisini şewle görmüşde ýazmak bolar:

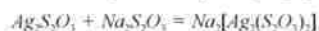


Shemadan görünüşü şaly, kislotanyň  $H^+$  iony  $NH_3$  bilen birleşip, ýezna gaýtmanyň  $NH_4^+$  ionyny emele getirýär.  $Ag^+$  iony erginde köpeldýär, sebäbi kompleks ionyň dargamagy netijesinde deňagramlyk saga tarap süýşýär we  $Ag^+$  ionyň konsentrasiýasy köpeldýär. Soň,  $Ag^+$  iony ergindaki  $Cl^-$  iony bilen birleşip, kyn erýän ak çökündi emele getirýär.

**2-nji tejribe.**  $AgNO_3$  ergininiň üstüne  $Na_2S_2O_3$  erginini goşarýs. Täsirleşmäniň deňlemesini şeýle yazmak bolar:



Çökündünün üstüne yine-de artıkmaz  $Na_2S_2O_3$  goşarys:



Çöküldi erap kompleks birleşmesi emele gelyär. Emele gelen kompleks birleşmäni üç probirka bölýäris we derrew olaryň birine  $NaCl$ , ikinjisine  $KBr$  we üçünjisine  $KJ$  guýýarys. Şolaryň içinden diňe  $KJ$  guýan probirkamyzda  $AgJ$  çökündisi emele gelvär.

$AgCl$  ve  $AgBr$  çökündileri emele gelmeyärler. Sebäbi  $Ag$  ionynyñ konsentrasıyasy emele gelen  $Na[AgS_2O_3]$  erginiñ düzüminde az bolany sebäpli,  $EKH_{AgCl}$  ve  $EKH_{AgBr}$  bahalaryna yetmeyär.

$AgI$ ,  $AgBr$  ve  $AgCl$  duzlarının EKH-lerini durmuklylygyň hemişeliligi bilen deňeşdirip göreliň:  $EKH_{AgI} = 1 \cdot 10^{-14}$ ,  $EKH_{AgBr} = 5 \cdot 10^{-13}$ ,  $EKH_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ;  $K'_{[AgI] \cdot [S_2O_3]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-13}$ ;

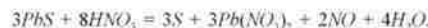
Diymek, diñe  $K_{\text{[Ag}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{]}^+} > \text{EKH}_{\text{AlH}_3}$ , ýagny  $1 \cdot 10^{-13} > 1 \cdot 10^{-14}$ .

Şöna görə-de diñe  $K/I$  qoşulanda kompleks dargap,  $Ag^+$  iony  $I^-$  iony bilen birleşip,  $AgI$  çökündisini emele getirir. Muña təjribə əsasında göz yətirvəris.

Şeytəlikdə, kompleks iony dargatmaq üçün onun ionlaşmagıny gücləndirməli. Onu gücləndirmək üçün balsa, ergini goşatmalıy, kislotla, aşqar ya-da həşş hem balsa bir dəğişli reaktiv goşmalı. Goşulan reaktiv kompleks iony ionlaşmagı netijəsində emele gelen iony özüne birləşdir bilən bolmalı. Məsələ, yəncə-de üç mısılları almak bolar:

$$(\Delta E^0 = 0.96 - 1.46 = -0.5 \text{ V})$$

Şuna göre-de tāsirleşme şu aşakdaky deňleme boýunça  
geçer:



Mundan başga-da oksislenme-gaýtarylma potensiallarynyň kömegi bilen birnäçe ionlaryň garyndysynyň derňewi geçirilende, haýsy biriniň öňüri we haýsy biriniň soňundan täsirleşmä gatnaşyp, nähili yzygiderli täsirleşmäniň geçjekdigini kesgitlemek bolýar. Meselem, ergindäki  $Br^-$ ,  $I^-$  we  $S^{2-}$  ionlarynyň garyndysyna hlor suwy goşulsa, olaryň oksislenmeleriniň nähili yzygiderli ýagdaýda geçjekdigini kesgitlemek gerek bolsun. Onuň üçin tablisadan ýokarky görkezilen ionlaryň oksislenme-gaýtarylma potensiallaryny tapýarys.

$$E_{\text{ex}}^0 = 1.087 \text{ W};$$

$$E_{22}^{(0)} = 0,54 W_2$$

$$E_{\text{redox}}^0 = -0,48 \text{ W}$$

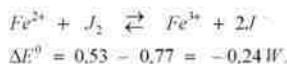
we oksidizirani hlorom

$$E_{\text{in, net}}^b = 1.36 \text{ W}$$

Şu potensialary deňeşdirenişinde hlurun oksislenme potensialynyň hemmesinden uludugy görünýär. Şoňa görä-de hlur suwunyň ionlaryň hemmesini oksidirlap bilmeği mümkin. Şu ionlaryň içinden iň ilki sulfid ionynyň ( $E^0 = -0.48 \text{ W}$ ) oksidenjekdigini aňsat görmək bolýar, şonundan  $J$  iony, bu ionlar oksidlenip bolandan soň iň soňundan bolsa  $Br^-$  iony oksidlenär.

Şu mysalyň esasynda şeýle netije çykarmak bolar. Her bir öksidlendiriji özüniň täsirini ilki bilen ergindäki in güýçli

Eger-de biz birinji täsirleşmäniň potensialynyň ululygyny ikinji täsirleşmäniňkiden aýyrsak,



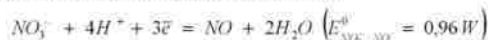
onda täsirleşme sagdan çepä tarap, ýagny  $2I^-$  emele gelyän tarapyna hereket eder.

Şeýlelikde, standart ýa-da normal okislenme-gaýtarylma potensiallaryň kömegi bilen täsirleşmäniň haýsy tarapa hereket etjekdigini kesgitlep bilýäris. Meselem:

**1-nji mesele.** Okislenme-gaýtarylma potensiallaryň kömegi arkaly gürşun (*Rh*) sulfidi bilen gowşak (suw garylan) azot kislotasynyň arasynda geçýän täsirleşmäniň haýsy tarapa hereket etjekdigini kesgitlemeli.

**Meseläniň çözülişi:**

$HNO_3$ -iň oksilendirijidigini göz öňünde tutmak bilen birinji ýarym täsirleşmäniň deňlemesini ýazýarys.



Şu täsirleşmede gaýtaryjy bolup  $Pb^{2+}$  we  $S^{2-}$  ionlary hyzmat edip bilerler.

$Pb^{2+}$  ionynyň okislenmegi şeýle geçip biler:

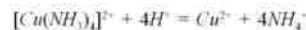


$S^{2-}$  ionynyň okislenmegi şu shema boýunça geçýär:



Şu potensiallaryň ululygyny deňeşdirmek bilen şeýle netijä gelip bileris:  $HNO_3$  sulfid ionyny  $S^{2-}$  aňsat oksilendirip biler, emma  $Pb^{2+}$  ionyny bolsa oksilendirip bilmez, sebäbi  $E_{PbO_2/Pb^{2+}}^0$  ululygy azot kislotasynyňkydan köpdür, ýagny  $\Delta E^0$  bahasy

206



Bu täsirleşmelerde ýokarda aýdylyşy ýaly  $NH_3$ ,  $H^+$  iony bilen birleşip, yzyga gaýtmaýan  $NH_4^+$  ionyny emele getirýär.  $Hg^{2+}$  iony bolsa,  $S^{2-}$  iony bilen kyn ereýän sulfid  $HgS$  emele getirýär. Şeýlelikde, kompleks dargayar.

### Kompleks birleşmeleriň hil derňewindäki ähmiýeti

Kompleks birleşmeleriň hil derňewinde giňden ulanylýar:

**1. Ionlary açmak üçin ulanylýar.** Köplenç, walentleri durnukly bolmadyk elementler deňişli reňkli kompleks birleşmeleri emele getirýärler. Deňişli reňkleriniň kömegi bilen şol çökündiniň ýa-da reňkiň haýsy iona häsiýetlidigini kesgitlemek bolýar. Meselem:  $[Fe(CNS)]^-$  – gyzyň reňkli,  $[Co(CNS)]^-$  – gök reňkli,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  – goýy gök reňkli,  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  – sary reňkli we ş.m.

**2. Ionlary gizlemek (maskirovka etmek) ýa-da derňewde päsgel berýän ionlary baglaşdyrmak üçin ulanylýar.** Meselem,  $Ni^{2+}$  we  $Co^{2+}$  ionlaryny açmak üçin  $Fe^{3+}$  iony päsgel berýär.  $Fe^{3+}$  ion tarapyndan päsgelçiligi aýyrmak üçin birnäçe ligandlary ergine goşýarlar. Ol ligandlar  $Fe^{3+}$  iony bilen berk reňksiz kompleks ionlaryny emele getirýärler. Onuň üçin çakyr we ýa-da limon kislotalaryny goşmak bolar. Şundan soň  $Fe^{3+}$  ammiak bilen çökmek häsiýetini ýitirýär. Bulardan başga-da  $KF$ ,  $NaF$  ýa-da  $NH_4F$  we  $H_3PO_4$  arkaly  $Fe^{3+}$  ionyny kompleks ionlara  $[FeF_6]^{3-}$ ,  $[Fe(PO_4)_3]^{3-}$  öwürmek bolýar.

IV toparyň mis kiçi toparynyň  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  we  $Hg^{2+}$  kationlarynyň garyşygynyň derňewi geçirilende, bulary aňsat açmak üçin erginiň üstüne gliserin  $HOH_2C-CH(OH)-H_2C-OH$  goşýarlar.  $Cd^{2+}$  ionyndan başga hemmesi aşgarda çökmeyän kompleks birleşmeleri emele getirýärler. Eger-de gliserinden soň

195

ergine aşgar erginini täsir etdirseň, onda  $Cd^{2+}$  iony  $Cd(OH)_2$  çökündisi görnüşinde çökyär. Eger-de gerek bolsa kompleks birleşmeler  $HNO_3$  ergininiň kömegi bilen dargadyýarlar we drob derňewiniň kömegi bilen açylýarlar.

**3. Ionlary biri-birinden bölüp aýyrmak üçin ulanylýar.** Meselem,  $Cu^{2+}$  we  $Pb^{2+}$  ionlaryny saklaýan ergine  $NH_4OH$  täsir etdirseň  $Cu^{2+}$  iony aňsat ereýän kompleks  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  ionyny emele getirýär,  $Pb^{2+}$  iony bolsa, ereýän birleşme emele getirmän  $Pb(OH)_2$  görnüşinde aşak çökyär.

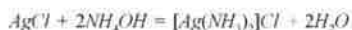
Ionlary biri-birinden bölüp aýyrmak üçin hromatografiya we ekstraksiya usullary ulanylýar.

Eger-de erginde dumuklylygynyň hemişelikleri bilen üzül-kesil tapawutlanýan iki kompleks birleşmesi bar bolsa, deňişli reaktiv täsir etdirilende durnukly kompleks erginde galýar, beýlekisi bolsa – çöküdi berýär. Meselem:



Erginleriň üstünden  $H_2S$  goýberseň,  $CdS$  çöküdi bolup çökyär,  $[Cu(CN)_4]^{2-}$  iony bolsa erginde galýar.

**4. Kompleks birleşmeleri kyn ereýän çökündileri eretmek üçin ulanylýar.** Meselem,  $AgCl$  çökündisi kislotalarda eremeyär,  $NH_4OH$  ergini goşulanda bolsa aňsat ereýär.  $Ag^+$  iony  $NH_3$  bilen baglanyşyp  $[Ag(NH_3)_2]^+$  kompleks ionyny emele getirýärler:



ýa-da



Şunuň ýaly-da  $HgS$  çökündisi kislotalarda eremeyär. Şöne  $KJ$  ergininiň gatnaşmagynda  $Hg^{2+}$  iony  $J^-$  iony bilen  $[HgI_4]^{2-}$  ereýji kompleks ionyny emele getirýär.

196

### Okislenme-gaýtarylma täsirleşmeleriniň ugruny kesgitlemek

Iki maddanyň arasynda geçýän okislenme-gaýtarylma täsirleşmesi, gowşak okislenen we gaýtarylan formanyň emele gelmegine tarap hereket edýär.

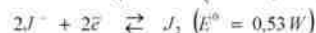
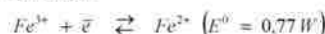
Täsirleşmäniň haýsy tarapa hereket etjekdigini kesgitlemek üçin, täsirleşmä gatnaşýan iki jübütiň  $E$  ululyklaryny deňeşdirmeli. Onuň üçin ýarym täsirleşmeleri ýazmaly we olaryň potensiallaryny düzediş tablisasyndan tapmaly. Eger-de okislenme-gaýtarylma potensiallarynyň tapawudy položitel bolsa, onda ol täsirleşme islän tarapyna hereket eder.



Eger-de  $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0 > 0$  bolsa, täsirleşme çepden saga tarap hereket eder.

Eger-de  $\Delta E^0 < 0$  bolsa, onda sagdan-çepä tarap hereket eder. Meselem,  $Fe^{3+}$  we  $J^-$  arasyndaky täsirleşmäniň haýsy tarapa hereket etjekdigini kesgitlemeli.

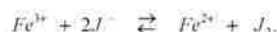
Bu mysaly çözmek üçin öňürti ýarym täsirleşmeleriň deňlemesini ýazýarys.



Ikinji täsirleşmäniň potensialynyň ululygyny birinjiniňkiden aýyryarys.



Täsirleşmäniň dolý deňlemesini ýazýarys.



Diýmek, täsirleşme ýokarky alnan netijä görä, çepden saga tarap, ýagny bölünip çykyan maddalaryň tarapyna hereket eder.

205



$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Diýmek,  $E$  ululygynyň bahasy diňe  $\text{Zn}^{2+}$  ionynyň aktiwligine baglydyr.

Ýa-da  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  jübütini alsak, onda

$$E = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Cl}_2}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^{-2}.$$

Bu ýerde  $E$  ululygynyň bahasy diňe  $\text{Cl}^-$  ionynyň aktiwligine baglydyr.

Şunuň ýaly sistema  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  yzyna gaýdýan däl. Sulfid iony  $\text{SO}_3^{2-}$  aktiw gaýtaryjydyr, emma  $\text{SO}_4^{2-}$  iony oksidlendirijilik häsiýetini diňe konsentirlenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  görnüşinde bolanda ýüze çykaryp biler.



Täsirlleşme yzyna gaýdýan däl. Sistemanyň potensialy diňe ionlarynyň aktiwligine baglydyr. Şoňa görä-de potensialyň ululygy şeýle deňleme bilen kesgitlenilýär.

$$E = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Konsentrasiýasy potensialyň ululygyna täsir edýän iona **elektroaktiw ion** diýilýär. Şu sistemalaryň  $\text{Zn}/\text{Cl}_2$  we  $\text{SO}_4^{2-}$  iony elektroaktiw däl. Standart wodorod elektrodyna görä hasaplanan, standart potensiallarynyň ululygy düzediş tablisada getirilendir. Ol ululyklar reagentleriň konsentrasiýasyna we ion güýjüne bagly däl.

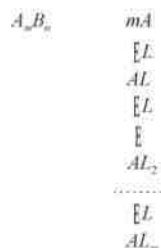
$E$  ululygynyň bahasy näçe uly bolsa, jübütleriň oksidlenen formasy güýçli oksidlendiriji, gaýtaryjy formasy bolsa, gowşak gaýtaryjy bolýar.



ýa-da  $\text{HgJ}_2$  çökündisi hem  $\text{KJ}$  bilen edil şunuň ýaly ereýji kompleks birleşmäni emele getirýär:



Diýmek, çökündiniň bir (ýa-da köp) ionyny kompleks birleşmä öwürmek bilen çökmeklik we eremeklik täsirlleşmesiniň deňagramlylygyny saga tarap süýşürýärler. Muny umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



**5. Kompleks birleşmäniň emele gelmegi kislota-esas häsiýetlerine hem täsir edýär.** Meselem,  $\text{Mg}^{2+}$  ionynyň barlygyna turşuja (oksalat) kislotasynyň  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  kislota häsiýeti güýjeýär, sebäbi  $\text{Mg}^{2+}$  iony  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  iony bilen kompleks ionyny emele getirýär. Şunuň ýaly-da  $\text{H}_2\text{BO}_3$  kislotasynyň kislota häsiýeti gliseriniň ýa-da glýukozanyň barlygyna güýjeýär. Bu mysallardan görnüşi ýaly, kislotanyň anionlarynyň kompleks birleşmeleri emele getirmekleri sebäpli,  $\text{H}^+$  iony bilen anionlaryň arasyndaky baglanyşyk gowşaýar we kislotanyň güýji öňküsinden köpeliýär.

Eger-de alýuminiý duzunyň erginine haýsy hem bolsa bir ftorid duzy goşulsa, berk  $[\text{AlF}_6]^-$  kompleks iony emele gelýär.

Şoňa görä-de  $\text{Al}^{3+}$  ionynyň  $\text{OH}^-$  iony bilen birleşmesi gowşaýar we alýuminiý duzunyň gidrolizleşmek derejesi peselýär.

**6. Kompleks birleşmäniň emele gelmegini oksidlendiriji we gaýtaryjy häsiýetleri, ýagny potensiallary üýtgetmäge we oksidlenme derejesi durnukly bolmadyk ionlary durnukly etmäge ulanylýar.** Oksidlendirijileriň we gaýtaryjylaryň konsentrasiýasynyň erginde azalmagy sebäpli, olaryň aktiwlik häsiýetleri peselýär. Meselem, eger-de erginde ftoridler bar bolsa,  $\text{Fe}^{3+}$  iony  $\text{I}^-$  ionyny ioduň molekulasy  $\text{I}_2$  çenli oksidlendirmek häsiýetini  $[\text{FeF}_6]^-$  kompleks ionynyň emele gelmegi sebäpli ýitirýär. Turşuja kislotasynyň  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  gaýtaryjylyk aktiwligi artýançy molibden kislota  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  goşulanda örän azalýar, sebäbi  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3]$  kompleks birleşmesi emele gelýär. Şoňa görä-de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  özüniň  $\text{KMnO}_4$  bilen oksidlenmek häsiýetini ýitirýär.

Kompleks birleşmäniň emele gelmegi sebäpli oksidlendiriji we gaýtaryjy häsiýetleriň ýokarlanýandygy hem bellidir. Birnäçe metallar kompleks görnüşinde özläriniň oksidlenme-gaýtarylma häsiýetlerini üýtgedýärler. Meselem,  $\text{Mo}^{6+}$  iony  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{H}_2\text{MoO}_4)$  görnüşinde benziidini ( $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ ) oksidlendirmeyär. Emma fosformolibden kislota  $\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  görnüşinde ony aňsat oksidlendirýär.

baglydyr. Şu baglanyşyklar Nernstiniň formulasy boýunça aňladylýar.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ok}}}{a_{\text{red}}}.$$

Bu ýerde  $E$  – deňagramlylyk wagtyndaky potensial,  $W$  (wolt bilen aňladylýar).

$E^0$  – standart potensial, ýagny  $a_{\text{ok}} = a_{\text{red}} = 1$  bolan wagtyndaky potensial;

$F$  – Faradeýiň sany (96500  $\text{Kl} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ekiv}^{-1}$ );

$T$  – absolyut temperatura (K); ( $T = 273^\circ + t^\circ \text{C}$ );

$n$  – ýarym täsirlleşmä gatnaşýan elektronlaryň sany.

Hemişelik ululyklary we natural logarifmden onluk logarifme geçmekligiň koeffisiýentini, temperaturanyň koeffisiýenti bilen çalşyrsak, ýagny:

$$20^\circ \text{C} \quad t \quad 0,058$$

$$25^\circ \text{C} \quad 0,059$$

$$30^\circ \text{C} \quad 0,060$$

onda, Nernstiniň formulasyňy şeýle görnüşde ýazmak bolar

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ok}}}{a_{\text{red}}}.$$

Ionlaryň oksidlenen ýa-da gaýtarylan formasy gaty madda ýa-da gaz bolsa, onda olaryň aktiwligi 1-e deň diýip hasaplanylýar. Meselem, şoňa meňzeş jübütler  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  gaýtarylan metal (gaty faza) bolany sebäpli, onuň konsentrasiýasynyň ululygy hemişelikdir. Ol şoňa görä-de Nernstiniň formulasyndaky  $E$  ululyga girmeyär we formula şeýle görnüşde aňladylýar.

Şu jübütlerin oksilenme-gaytarylma häsiyetlerini aňlatmak üçin, oksileniş we gaytaryş potentsiallarynyň ( $E$ ) ululyklaryndan peýdalanylýarlar.

Haýsy hem bolsa bir jübütiň oksilenme-gaytarylma potentsialyny ( $E$ ) eksperimentiň üsti bilen kesgitlemek mümkin däl. Şonuň üçin iki jübütiň potentsialynyň aratapawudyny kesgitleýärler. Şonuň üçin olaryň birini hemişelik nokat, ýagny şol belli nokada görä beýleki jübütiň potentsialyny ölçerýärler. Şonuň ýaly jübüt bolup wodorod elektrody hyzmat edip bilýär. Bu jübütdä şýle ýarym täsirleşme bardyr.



Eger wodorod ionynyň aktiwligi  $a_{H^+} = 1$  we  $H_2$  gazyny basyşy  $1 \text{ atm}$ , bolsa, onda onuň potentsialy dürli temperaturada

$$E_{2H^+/H_2}^0 = 0$$

diýlip takmynan almaklyk kabul edilendir.

Wodorod elektrody aýna turbasyndan ýasalan gap, onuň içi  $1N H_2SO_4$  şa-da  $1,25 N HCl$  bilen doldurylan we üsti ownuk-dispers (kiçijik owradylan) platina ("çem") bilen örtülen platina elektrody goýberilen. Gaba  $1 \text{ atm}$ . basyş astynda wodorod gazyny goýberýärler.

Şeýlelikde, wodorod elektrodyň deňeşdiriji elektrod hökmünde ulanylýarlar.

Eger-de wodorod elektrodyndan we haýsy hem bolsa, bir oksilenme-gaytarylma jübütinden duran galwaniki elementi düzsek, onda şu galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýji mukdar taýdan oksilenme-gaytarylma jübütiniň ukyplylygyna baha bermek üçin hyzmat edýär. Oňa bolsa *oksilenme-gaytarylma potentsialy* ( $E$ ) diýip at berilýär.

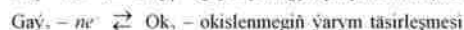
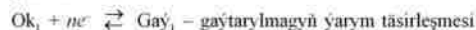
Potentsialyň ululygy oksilenme-gaytarylma jübütiň temperaturasy, konsentrasıyasyna (has takygy aktiwligine)

202

## VIII. OKSILENME-GAYTARYLMA TÄSIRLEŞMELERI

**Okilenme-gaytarylma täsirleşmeleri** elektron bermek we almak bilen, ýagny oksilenme derejesiniň ütgemegi bilen geçýän täsirleşmeleridir.

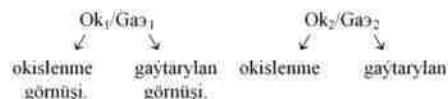
Okilenme-gaytarylma täsirleşmelerini umumy görnüşde şýle ýazmak bolar:



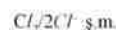
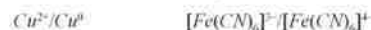
Bu ýerde  $Ok_1$  we  $Ok_2$  – elementleriň oksilenen görnüşi,

$Gay_1$  we  $Gay_2$  – elementleriň gaytarylan görnüşi.

Bular oksilenme-gaytarylma jübütlerini emele getirýärler.

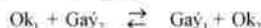


Okilenme-gaytarylma jübütleri ýönekeý ionlar, çyşyrymyly ionlar we kompleks birleşmeleri görnüşinde bolup bilerler. Meselem,



199

Ýarym täsirleşme hakykatda özbaşdak geçmeýär, ýagny amala aşmaýar. Emma iki ýarym täsirleşmäniň birleşdirilmeşi netijesinde doly täsirleşme geçýär.



Meselem, şunuň ýaly täsirleşme:



Şu täsirleşmede geçýän ütgüşmeleri şýle düşündirmek bolýar.  $Sn^{2+}$  iony iki elektron ýitirip  $Sn^{4+}$  ionyna öwürülýär. Şu ýarym täsirleşmäni şýle ýazmak bolar:



$Sn^{2+}$  ionynyň ytiten elektronlaryny iki sany  $Fe^{3+}$  iony özüne kabul edýär we ikinji ýarym täsirleşme şýle geçýär.



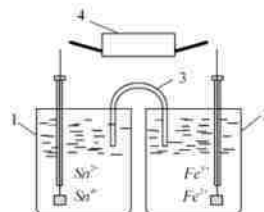
Şu täsirleşmede  $Sn^{2+}$  iony gaytaryjy bolup, özi  $Sn^{4+}$  çenli oksilenýär, ýagny 2 elektron bermek bilen onuň zaryady köpeliýär.  $Fe^{3+}$  iony bolsa oksilendiriji bolup, özi gaytarylýar we onuň zaryady azalýar. Bu ýerde iki sany oksilenme-gaytarylma jübütleri emele gelýär.



Täsirleşmäniň şýle geçýändigini tejribe arkaly göz ýetirmek bolar. Onuň üçin galwaniki element düzülýär.

8.1-nji suratdaky 2-nji stakana  $0,1 M FeCl_3$ , 1-nji stakana bolsa  $0,1 M SnCl_2$  erginlerini we elektrik geçirijiligi köpeltmek üçin bir az  $HCl$  guýýarys. Iki stakany biri-biri bilen birleşdirmek üçin içi  $KCl$  ergini bilen doldurylan U – şekilli "elektrolitiki açar" diýip at berilýän çüşe turbajyk (3) bilen birleşdirilýär. U – şekilli turbanyň içi bilen ionlar bir stakandan beýleki stakana geçip bilerler. Şundan soň her bir stakandaky ergine platinadan ýasalan elektrodlary goýberýäris we olary duýgur

200



8.1-nji surat.  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  jübütiniň oksilenme potentsialynyň kesgitlelenişi  
1, 2 – himiki stakanlar;  
3 – "elektrolitiki açar";  
4 – woltmetr

woltmetriň (4) zynjyryna birleşdirýäris. Woltmetriň peýkamynyň gysarmagy galwaniki elementiň daşky zynjyrynda elektrik toguň emele gelendigin we haýsy tarapa hereket edýändigini görkezýär. Şu ýagdaýda 1-nji stakandaky  $SnCl_2$  ergininden elektronlar 2-nji stakandaky  $FeCl_3$  erginine geçýärler, ýagny  $Sn^{2+}$  ionyndan  $Fe^{3+}$  ionyna geçýärler. Eger birnäçe wagtdan soň şu erginleri degişli reaktiwleriň kömegi bilen barlap görseň, onda  $SnCl_2$  ergininde  $Sn^{4+}$  ionynyň we  $FeCl_3$  ergininde bolsa  $Fe^{2+}$  ionlarynyň emele gelendigin görmek bolýar.

Bu netijeler bolsa, hakykatdan hem 2-nji we 1-nji stakanlarda ýokarky ýazylan täsirleşmäniň, ýagny elektronlaryň  $Sn^{2+}$  ionyndan,  $Fe^{3+}$  ionyna geçýändigini görkezýär. Eger iki sany ýarym täsirleşmäni jemleseň, galwaniki elementde geçýän bir umumy täsirleşmäni ýazyp bileris.

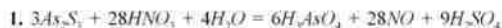


Elektronlaryň hereketini şu aşadaky şekil boýunça hem aňlatmak bolar:

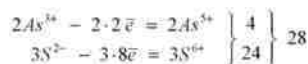


201

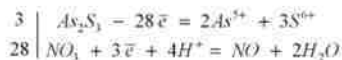
Okislenme-gaytarma təsirleşmelerini derňew geçirilende çökündileri eretmek üçin hem ulanylýar. Meselem: sulfidleri eretmek üçin:



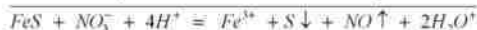
Ion-elektron deňlemesini şeýle ýazmak bolar:



Şeýlelikde,  $As_2S_3$  molekulasy 28 elektrony ýitirýär.



Bu təsirleşmede  $As^{3+}$  iony  $As^{5+}$  ionyna çenli we  $S^{2-}$  iony  $S^{6+}$  ionyna çenli okislenýär. Myşyak çökündiden ion görnüşinde ergine geçýär.



Okislenme-gaytarma təsirleşmeleri bularan başga-da metallary, spawlary, we ş.m. eretmek üçin günden ulanylýar.

Adatça, eger erginde gaytaryjylar bolsa, onda oksidlendirijiler bolup bilmeyärler we tersine. Meselem, gaytaryjy  $Fe^{2+}$ ,  $J^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  ionlar,  $MnO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$  okislendiriji ionlar bilen erginde bilelikde bolup bilmeyärler. Bu ýagdaý derňew geçirilende göz önünde tutulmalydyr.

Bu ýerden

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{ok} \cdot a_{gay}}{a_{ok} \cdot a_{gay}} = \frac{0,059}{n} \cdot \lg K$$

onda

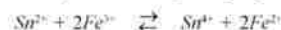
$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059} \quad (20^\circ C)$$

Bu ýerde  $K$  – garalyan okislenme-gaytarylma təsirleşmeleriniň deňagramlylyk hemişeligi;

$n$  – okislenme-gaytarylma təsirleşmelerinde berilýän we kabul edilýän elektronlaryň sany;

$E_1^0$  we  $E_2^0$  – okislendirijiniň we gaytaryjynyň standart potensiallary.

Şu deňlemeden okislenme-gaytarylma təsirleşmeleriniň deňagramlylyk hemişeligi, olaryň potensiallary bilen baglanyşyklydygy oňat görünýär. Şunuň şeýledigine ýokarda seredip geçen təsirleşmämiziň esasynda göz ýetireliň:



Yarym təsirleşmeleriň potensiallaryny tablisadan tapýarys:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,15 \text{ V};$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V};$$

$$K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059} \approx 21$$

Bu ýerden  $K = 10^2$ . Bu san təsirleşmämiziň netijesinde emele gelen maddalaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylynyň

deňagramlylyk ýagdaýda təsirleşmä gatnaşman galan maddalaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylyndan  $10^2$  esse köpdügini görkezýär. Bu bolsa öňki ýokarda aýdylanlary tassyklap, dogrudan hem təsirleşmämiziň  $Sn^{2+}$  we  $Fe^{3+}$  ionlaryndan  $Sn^{4+}$  we  $Fe^{2+}$  ionlarynyň emele gelyändigini we hakykatda doly geçýändigini tassyklýar.

### Okislenme-gaytarylma təsirleşmeleriň potensiallaryna täsir edýän faktorlar

Okislenme-gaytarylma təsirleşmeleriniň potensiallarynyň ululygyna elektrostatiği we himiki faktorlar täsir edýärler. Şunuň üçin şu baglanyşyklary göz önünde tutýan düzedişler girizilýär. Şu düzedişleri girizmek bilen hasaplanan potensiallara real ýa-da formal potensiallar diýilýär.

#### 1. Elektrostatiği baglanyşygyň täsiri

Okislenme-gaytarylma təsirleşmelerinde potensiallaryň ululygyna ion güýçleri täsir edýär. Şunuň üçin okislendirijileriň we gaytaryjylaryň güýçlerini göz önünde tutmak bilen, olaryň aktiwlik koeffisiýentini hasaplaýarys. Bu ýagdaýda Nernst deňlemesini şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$\begin{aligned} E_{ok, gay} &= E_{ok, gay}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{ok}}{a_{gay}} + E_{ok, gay}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{ok} \cdot [Ok]}{f_{gay} \cdot [Gay]} = \\ &= E_{ok, gay}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{ok} \cdot [Ok]}{f_{gay} \cdot [Gay]} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{Ok}{Gay} \end{aligned}$$

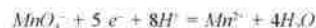
$E$  – real ýa-da formal potensial

Şeýlelikde,  $E$  real ýa-da formal potensial ergindäki ion güýjüne baglydyr.

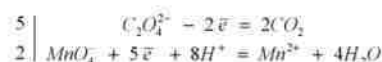
Uglerod bu ýerde dört walentlidir. (wodoroda we kisloroda görä adadaky ýaly hasaplaşan üç walentli ýalydyr).  $C_2O_4^{2-}$  iony  $MnO_4^-$  iony arkaly tä  $CO_2$  birleşmä çenli okislense hem ol dört walentlidir, sebäbi elektron bermeklik uglerodlaryň arasyndaky kowalent baglanyşygyň üzmeginiň hasabyna geçýär, ýagny ol elektronlary  $C_2O_4^{2-}$  iony tutuşlygyna berýär:



$MnO_4^-$  iony turşy gurşawda baş elektron almak bilen  $Mn^{2+}$  ionyna çenli gaytarylýar:



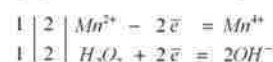
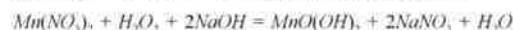
Berlen we alnan elektronlary deňleýäris:



Doly ion təsirleşmesini ýazýarys:



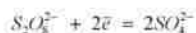
Təsirleşmämiziň netijesinde  $MnO_4^-$  ionynyň reňkiniň öçýändigini we  $CO_2$ -niň bölünip çykyandygyny görýäris.



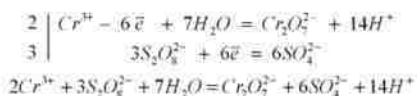
$Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$ -den tapawutlanmak bilen gowşak,  $H_2SO_4$  ergiminde eremeyär.

Emele gelen çökündileri  $Fe(OH)_3$ ,  $Mn(OH)_2$  süzmek bilen olary  $Al^{3+}$  we  $Zn^{2+}$  kationlaryndan bölüp aýrýýarlar. Erginde  $Al^{3+}$  we  $Zn^{2+}$  kationlary  $AlO_2^-$  ionlary,  $ZnO_2^{2-}$  ionlary görnüşlerindedir.

Hemme üstikislotalarda peroksid birleşmelerin barlygy sebäpli, olar özlerinde peroksid toparyny  $-O-O-$  saklaýarlar. Kükürt şu taýda alty walentlidir. Ýöne adatdaky hasaplama bilen hasaplasaň, hamala ýedi walentli ýaly bolup görünýär. Emma  $SO_4^{2-}$  ionyna gaýtarylanda, bu ýerde hem kükürt alty walentlidir. Şoňa görä-de bölünmeklik peroksid toparyň kislorodlarynyň arasynda bolup geçýär:



Şeýlelikde,  $Cr^{3+}$  ionyň her biri üç elektron berýär we  $S_2O_8^{2-}$  iony bolsa, iki elektron alýar. Şu ýerden ion-elektron deňlemesini we umumy täsirleşmäni ion görnüşinde şeýle ýazyp biliris:

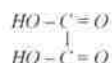


Täsirleşmäniň deňlemesinden görnüşi ýaly, erginde  $H^+$  iony emele gelýär, diýmek, täsirleşme turşy gurşawda geçýär. Täsirleşmäni geçirmek üçin  $2N H_2SO_4$  erginini we  $AgNO_3$  katalizatoryny goşmaly we gyzydymaly. Täsirleşmäniň reňkiniň üýtgemegine gözegçilik etmeli.

Anionlardan okislenme-gaýtarma täsirleşmesiniň kömegi bilen oksalat ionynyň  $C_2O_4^{2-}$  aýylyşyna seredeliň.

Kaliý permanganaty  $KMnO_4$  turşy gurşawda  $C_2O_4^{2-}$  ionynyň  $CO_2$  birleşmä çenli oksilendirýär.

Oksalat iony şawel kislotasynyň anionydyr. Onuň struktura formulasyny şeýle ýazmak bolar:



222

Hemme düzedişlerde her bir sistema üçin ideal ýagdaýda kadaly ýa-da standart potensialy görkezilendir, ýagny erginde diňe aktiwlikleri deň bolan potensialy kesgitlenilýän ionlaryň bolmagy, atmosfera basyşynyň kadaly ýagdaýda bolmagy we ion güýjüniň nula deň bolmagy ( $\mu = 0$ ) ýagdaýynda kesgitlenen potensialdyr.

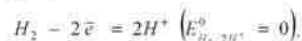
Tejribe üsti bilen normal potensialyň ululygyny tapmak örän çylşyrymlydyr. Şoňa görä-de W.S.Syrokonskiý we W.A.Awilow birnäçe sistemanyň real potensiallaryny kesgitläpdirler we formal diýip at berilýän real potensiala düşünje beripdirler. Kadaly we real potensiallarynyň ululygynyň şol bir sistema üçin hem uly tapawudynyň bardygyny 8.1-nji tablisada getirilen mysallardan görmek bolar:

8.1-nji tablica

Sistema	Gurşaw	Kadaly potensialyň ululygy, W	Real potensialyň ululygy, W
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$H_2SO_4/HCl$	0,77	0,714/0,704
$Mo^{6+}/Mo^{5+}$	$H_2SO_4$	0,50	0,530
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	$H_2SO_4/HCl$	1,36	1,100/1,090

Bu mysallar kadaly potensiallary real ýagdaý üçin ulanylyp bolmajakdygyny, real ýagdaý üçin iň gowusy real potensiallaryny ulanmagyň dogry boljakdygyny tassyklaýarlar. Meselem, wodorod elektrodynyň kadaly potensialy nula deňdir diýip hasaplamak üçin, onuň arassa suwa sokulandaky potensialynyň näçe boljakdygyny hasaplamaý.

Bu soragy şeýle çözmek bolar. Elektrod prosesiniň deňlemesini şeýle ýazmak bolar:



Wodorodyň real elektrodynyň potensialyny Nernstiň

211

deňlemesi boýunça şeýle hasaplaýarys. Arassa suwda  $[H^+] = 10^{-7} \text{ g-ion/dm}^3\text{-dyr}$ .

$$E_{H_2/2H^+} = E_{H_2/2H^+}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [H^+]^m$$

Bu ýerden

$$\begin{aligned} E_{H_2/2H^+} &= E_{H_2/2H^+}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [H^+]^2 = 0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg (10^{-7})^2 = \\ &= \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-14} = \frac{0,059}{2} \cdot (-14) = 0,41 \text{ W.} \end{aligned}$$

## 2. Himiki baglanyşyklaryň täsiri

### 2.1. Wodorod ionynyň konsentrasiýasynyň täsiri

Eger-de okislenme-gaýtarylma täsirleşmelerine kislorod saklaýan birleşmeler gatnaşsalar, onda täsirleşme wodorod ionynyň gatnaşmagy bilen geçýär.

Bu ýagdaýda Nernstiň deňlemesini şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ok}} \cdot a_{H^+}^m}{a_{\text{ok}} \cdot a_{H^+}^m} = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ok}}}{a_{\text{ok}}} \cdot a_{H^+}^m + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ok}}}{a_{\text{ok}}} \\ &E^0 \text{ real potensial} \end{aligned}$$

Bu deňlemeden görnüşi ýaly, deňagramlyk potensialy  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasyna ýa-da erginiň  $pH$ -yna baglydyr.

Meselem,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  oksilendirijileriniň gaýtarylmagy  $H^+$  ionynyň gatnaşmagynda bolup geçýändiginiň mysalynda göz ýetirmek bolar:

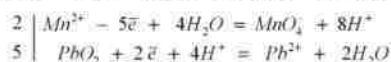
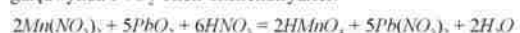
212

gurşawda,  $Na_2O_2$ ,  $HNO_3$  we nitratlar,  $PbO_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $NaBiO_3$ , hlor suwy we başgalar praktikada giňden ulanylýar. Bularyň hemmesi özlere elektroný ansat kabul edip alýarlar.

Gaýtaryjylardan, köplenç, metallar ( $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Al$ ),  $H_2SO_3$ ,  $H_2S$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $SnCl_2$ ,  $H_2O_2$  turşy gurşawda ulanylýar. Bular özleriniň elektronlaryny ansatlyk bilen berýärler.

Birnäçe okislenme-gaýtarylma täsirleşmeleri aýratyn kationlary we anionlary açmak üçin giňden ulanylýar. Meselem:

1)  $Mn^{2+}$  ionyny açmak üçin ony  $HNO_3$  ýa-da  $H_2SO_4$  gurşawynda  $PbO_2$  bilen oksilendirýärler:



Bu täsirleşmelerde malinanyň reňki ýaly reňkiň emele gelmegi  $Mn^{2+}$  ionynyň  $MnO_4^-$  ionyna geçendigni aňladýar we barlaýan erginimizde  $MnO_4^-$  ionynyň bardygyny görkezýär. Şu täsirleşmäni geçirmek üçin oksilendiriji hökmünde  $NaBiO_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  birleşmelerini hem ulanmak bolar.

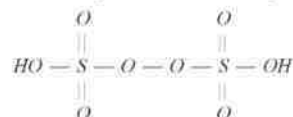
2)  $Cr^{3+}$  ionyny persulfat iony arkaly  $Cr_2O_7^{2-}$  ionyna çenli oksilendirmek bilen açmak:

Gaýtaryjy üçin şeýle ýazyp bilýäris:



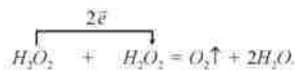
Oksilendiriji bolup kükürtüsti kislotanyň aniony  $S_2O_8^{2-}$  hyzmat edýär.

Kükürtüsti kislotanyň struktura formulasy şeýle ýazylyar:

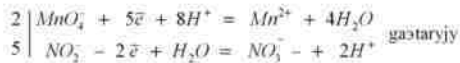
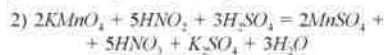
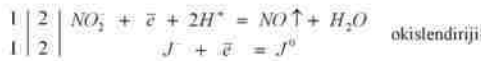


221

Oksidlendiriji we gaýtaryjy häsiýetini ýüze çykarýan maddalar, öz-özünü oksidlendirmek we gaýtarmak täsirleşmelerini ýüze çykaryp bilýärler. Şunuň ýaly täsirleşmelere disproporsionirlenen täsirleşmeler diýlip at berilýär. Meselem,



$\text{H}_2\text{O}_2$ -den başga-da täsirleşmähäniň şertine baglylykda  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{S}^{2-}$  we ş.m. oksidlendiriji we gaýtaryjy häsiýetleri ýüze çykaryrlar. Meselem,  $\text{HNO}_2$  üçin mysallar.



#### Derňewde ulanylýan esasy oksidlendirijiler, gaýtaryjylar we olaryň ähmiýeti

Oksidenme-gaýtarylma täsirleşmeleri analitiki himiyada örän uly ähmiýetlidir.

I-II – toparyň kationlarynyň derňewi diňe çalyşma täsirleşmelere esaslanandyr, sebäbi bu toparlaryň kationlarynyň walentligi üýtgemeyär. III-IV toparlaryň kationlarynyň köpüsiniň üýtgeýän walentlikleri bolýarlar, şol sebäpli bu toparyň kationlary üçin, köplenç, oksidenme-gaýtarylma täsirleşmelerini ulanýarlar.

Oksidlendirijilerden, köplenç,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  aşgar

220



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

Bu ýerden  $\text{H}^+$  ionynyň konsentrasiýasynyň oksidenme-gaýtarylma potensiala täsir edýändigini görýäris. Meselem:

**1-nji mesele.** Berlen sistemanyň oksidenme-gaýtarylma potensialyny kesgitlemeli.



Eger-de ergindäki ionlarynyň aktiwligi  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1 \text{ g-ion/dm}^3$ ,  $a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,1 \text{ g-ion/dm}^3$ ,  $a_{\text{H}^+} = 10^{-5} \text{ g-ion/dm}^3$  deň bolsa ( $E^0 = 1,33 \text{ W}$ ). Şunuň ýaly ýarym elementleriň potensialy şu formula boýunça kesgittenilýär:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1 \cdot (10^{-5})^{14}}{(0,1)^2} = 0,65 \text{ W} \end{aligned}$$

Eger-de şu ýerde  $\text{H}^+$  ionynyň konsentrasiýasyny üýtgetsek (aýdalyň  $a_{\text{H}^+} = 10^{-3} \text{ g-ion/dm}^3$ ), onda hasaplamagyň netijesinde başga oksidenme-gaýtarylma potensialyny alarys.

#### 2.2. Kompleks birleşmeleriň emele gelmeginiň oksidenme-gaýtarylma täsirleşmesine täsiri

Eger-de oksidenen madda, gaýtarylan madda ýa-da ikisi hem birlikde bir ligand bilen L kompleks birleşme emele getirseler, onda täze jübüt emele gelýär. Emele gelen täze

213

jübütiň standart potensialy bilen goşmaça täsirleşmähäniň hemişeligi özara bilen baglanyşýar. Şu ýagdaý emele gelen kompleksniň durnuklylygynyň hemişeligi arkaly belenenidir. Täsirleşmähäni umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



Durnuklylyk hemişeligi  $\beta$  deň bolar:

$$\beta = \frac{[\text{OkL}_n]}{[\text{Ok}] \cdot [\text{L}]^n}$$

Ýönekeýleşdirmek üçin  $\mu = 0$  diýsek, bu ýerden  $[\text{Ok}]$  deň bolar:

$$[\text{Ok}] = \frac{[\text{OkL}_n]}{\beta \cdot [\text{L}]^n}$$

onda Nernstiiň deňlemisini şeýle ýazyp biliris:

$$\begin{aligned} E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0 &= E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ok}]}{[\text{Gay}]} = E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{OkL}_n]}{\beta \cdot [\text{L}]^n \cdot [\text{Gay}]} = \\ &= E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{\beta} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{[\text{L}]^n} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{[\text{Gay}]} \\ &E^0 - \text{real ýa-da formal potensial} \end{aligned}$$

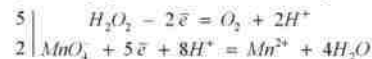
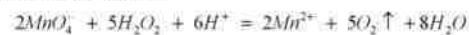
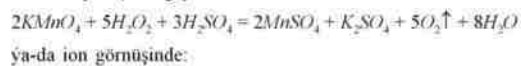
Bu ýerde real ýa-da formal potensial kompleks birleşme emele getirýän ligandyň konsentrasiýasyna baglydyr.  $E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0$ ,  $E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0$ ,  $L < E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0$  şoňa görä-de oksidlendirijiniň başamyklygy azalýar.

Şunuň ýaly-da, eger gaýtarylan madda kompleks birleşme emele getirse, onda jübütiň oksidlendiriji ukyby köpeliýär, ýagny:

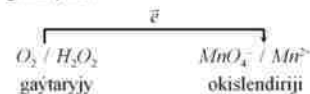
$$E_{\text{OkL}_n/\text{OkL}_n}^0 = E_{\text{OkL}_n/\text{Ok}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \beta$$

214

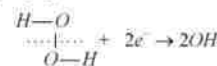
ç) Kisloata gurşawynda güýçli oksidlendirijiler bilen  $\text{H}_2\text{O}_2$  gaýtaryjy häsiýetini ýüze çykaryr. Meselem:  $\text{MnO}_4^-$  ionynyň tä  $\text{Mn}^{2+}$  ionyna çenli gaýtarmakda:



Schema görnüşinde:



Şeýlelikde,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidlendiriji bolanda peroksid toparda bölünmeklik şeýle geçýär:

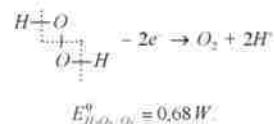


ýa-da



$$E_{\text{H}_2\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 \text{ ýa-da } E_{\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,77 \text{ W}$$

$\text{H}_2\text{O}_2$  – gaýtaryjy bolanda peroksid toparda bölünmeklik şeýle geçýär.



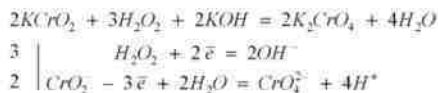
219



Täsirleşmäniň netijesinde  $H^+$  iony ýa-da  $H_2SO_4$  emele gelyär, şonuň üçin hem täsirleşme turşy gurşawda geçýär.

Käbir maddalar iki hili häsiýeti ýüze çykaryrlar, ýagny elektrony alyp we berip bilýärlär. Okislendiriji ýa-da gaýtaryjy häsiýetleri täsirleşmäniň geçýän şertlerine we okislendiriji ýa-da gaýtaryjy düzüjiniň tebigatyna baglydyr. Muňa mysal edip analitiki himiýada giňden ulanylýan wodorod peroksidini görkezme bolar:

a) Aşgar gurşawynda  $H_2O_2$  güýçli okislendiriji bolup hyzmat edip bilýär. Meselem,  $Cr^{3+}$  ionynyň, tä  $CrO_4^{2-}$  ionyna çenli okislänmegi:



ion görnüşinde:



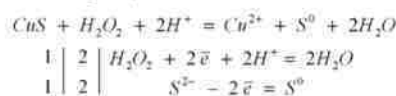
shema görnüşde:



b) Kislota gurşawynda güýçli gaýtaryjylar bilen hem  $H_2O_2$  okislendiriji häsiýeti ýüze çykaryr. Meselem, metallaryň sulfidlerini eretmek üçin ulanylýar:



Ýa-da ion görnüşinde:



218

**1-nji mesele.** 2M ammoniý fluoridindäki  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  sistemanyň real potensialyny hasaplamaly.

**Meseläniň çözülişi.**

Goşmaça täsirleşmäni ýazýarys:



Erginde  $F^-$  ionynyň köp bolmagy sebäpli, esasan,  $[FeF_5]^-$  iony emele gelyär diýip hasaplamak bolar. Onda Nernstiň deňlemesi boýunça şeýle ýazyp bilýäris:

$$E^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,059}{[F^-]^5} =$$

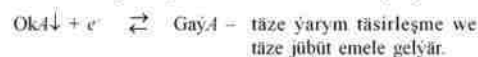
$$= 0,77 + 0,59 \cdot \lg 1,2 \cdot 10^{17} + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{2^5} = -0,20 W.$$

### 3. Täsirleşmede kyn ereýän birleşmäniň emele gelmeginiň okislenen ýa-da gaýtarylan forma täsiri

Eger-de ergine haýsy hem bolsa bir  $A$  komponenti goşsak, ol okislenen ýa-da gaýtarylan ýa-da ikisi bilen hem birleşip, az ereýän madda emele getirse, onda täze jübüt emele gelyär:



Täze emele gelen çökindi elektron kabul edip alýar:



$OkA/\text{Gay}$ ,  $A$  - sistemanyň täze jübüti.

Emele gelen täze sistemanyň  $OkA/\text{Gay}$ ,  $A$  standart potensialy  $Ok/\text{Gay}$  jübütiň potensialy bilen goşmaça täsirleşmäniň ereýjiligiň (şu ýagdaýda  $EKH_{\text{OKA}}$ ) üsti bilen baglanyşýar:

215

$$EKH_{\text{OKA}} = a_{\text{OK}} \cdot a_A \quad \text{we} \quad a_{\text{OK}} = \frac{EKH_{\text{OKA}}}{a_A}$$

$E^0$  standart potensialyny Nernstiň formulasy boýunça şeýle hasaplanýar:

$$E^0 = E_{\text{OKA}/\text{Gay}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{OK}}}{a_{\text{Gay}}} = E_{\text{OKA}/\text{Gay}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{EKH}{a_A \cdot a_{\text{Gay}}} =$$

$$= E_{\text{OKA}/\text{Gay}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg EKH + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{a_A \cdot a_{\text{Gay}}}$$

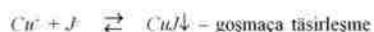
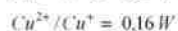
$OkA/\text{Gay}$ ,  $A$  - jübütiň standart potensialydyr, ýagny ilki iki jübütiň jemidir.

Eger-de gaýtarylan formasy az ereýän birleşme emele getirýän bolsa, onda ýokardaky düşündiriş esasynda şu formula bilen hasaplamak bolar:

$$E_{\text{OKA}/\text{Gay}, A}^0 = E_{\text{OKA}/\text{Gay}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{EKH}$$

**Mesele.** Eger-de  $Cu^{2+}/Cu^+$  sistemanyň standart potensialy belli bolsa, onda  $Cu^{2+}/J/Cu$  sistemanyň standart potensialyny hasaplamaly.

**Meseläniň çözülişi:**



$$EKH_{\text{CuJ}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Bu ýerden

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuJ}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{EKH} = 0,16 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12}} \approx 0,87$$

216

Şeýlelikde, potensialyň ululygyna elektrostatiği güýjüň, himiki faktorlaryň täsiriniň bardygyna göz ýetirdik.

Okislenme-gaýtarylma täsirleşmeleri, köplenç, örän çylşyrymly ýa-da yzygiderli geçýär. Käwagtlarda esasy roly aralykda emele gelen täsirleşmeler oýnaýar. Şunuň bilen birlikde hemme täsirleşmeleriň tizligini iň haýal geçýän basgançakdaky täsirleşmäniň tizligi bilen kesgitlenilýär.

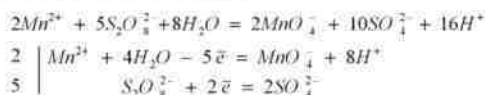
**Meselem:**  $Mn^{2+}$  ionyny kesgitlemek üçin  $Mn^{2+}$  ionyny tä  $MnO_4^-$  ionyna çenli okislendirilýär. Okislendiriji hökmünde ammoniý persulfiti  $(NH_4)_2S_2O_8$  ulanylýar ( $PbO_2$ ,  $NaBiO_3$  okislendirijilerini hem almak bolar).

$$E^0 MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,51 W; E^0 S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-} = 2,01 W.$$

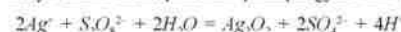
Emma potensiallaryň tapawudynyň ululygyna garamazdan:

$$\Delta E_0 = E_{\text{OK}} - E_{\text{Gay}} > 0. \quad \Delta E = 0,5 W,$$

bu täsirleşme örän haýal geçýär:



Emma  $AgNO_3$  katalizatorynyň gatnaşmagynda bu täsirleşme çalt geçýär. Sebäbi himiki täsirleşme wagtynda emele gelen aralyk önüm täsirleşmesiniň çaltlaşmagyna täsir edýär:



Bu ýerde  $S_2O_8^{2-}$  iony  $Ag^+$  ionyny örän aktiw, okislenme derejesi ýokary bolan birleşmä çenli okislendirýär. Ol bolsa  $Mn^{2+}$  ionyny tä  $MnO_4^-$  ionyna çenli çalt okislendirýär:



$AgNO_3$  täsirleşmäni çaltlandyryr, emma özi täsirleşmäniň sonunda üýtgemän galýar (katalizator).

217

## X. MUKDAR DERŇEWI. KESGITLEMEK USULLARY

Mukdar derňewi analitiki himiýanyň esasy bölümleriniň biridir.

Mukdar derňewiniň kömegi bilen maddalaryň ýa-da materiallaryň mukdar taýdan gatnaşyklaryny kesgitleýärler.

Mukdar derňewi hem hil derňewi ýaly umumy himiýa, himiýanyň tehnologiýasy, metallurgiýa, biokimiýa, agrokimiýa, fiziki himiýa we başga-da köp ylmlar bilen ýakynan baglanyşyklydyr.

Mukdar derňewi diňe bir himiýanyň dürli pudaklarynda barlag geçirmekde ulanylman, ol köp tebigat ylmlary bilen hem ýakynan baglanyşyklydyr. Meselem, K.A.Timirýazew özüniň “Ösümlikleriň dem alşy” diýen işinde fiziologiki barlaglardan başga-da  $CO_2$ -ny kesgitlemekligiň dogry usulyny işläp düzüpdir we ulanypdyr.

Mukdar derňewi gazylyp alynýan peýdaly maddalary gözlemekde hem gülden ulanylýar. Mukdar derňewi topragyň düzüminde geçýän çylşyrymly hadysalary, ösümlikleriň dökünleri nähili özeleşdirýändiglerini, mikroelementleriň ösümlikleriň we haywanlaryň gowy ösmeginde we olarda emele gelýän kesellere nähili täsir edýändiglerini öwrenmek üçin ulanylýar. Medisinada we radiolohiýada gülden ulanylýar. Şoňa görä-de, häzirki zaman analitikleri, esasan hem Türkmenistan özbashdaklygyny alandan soň, onuň gazylyp alynýan baýlyklaryny açmak, olary mukdar taýdan kesgitlemek we şol baýlyklary gazyp almaklygyny ykdysady tarapdan nähili

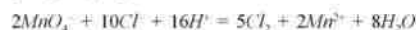
## Okislenme-gaýtarylma utgaşma täsirleşmeleri

Yokarda bellenişi ýaly, okislenme-gaýtarylma täsirleşmesi örän çylşyrymly geçýär. Ýöne biz, köplenç, olaryň umumy täsirleşmesi, ýagny täsirleşme üçin alýan maddalarymyzy we täsirleşmäniň soňunda emele gelen önümleri ýazýarys. Okislenme-gaýtarylma prosesi geçende ortalykda emele gelýän önümleriň aýratyn häsiýetleri bardyr. Ortalykda emele gelen önümler, köplenç, durnukly dälirdir we täsirleşmäniň soňky önümüne öwürülýärler. Eger erginde başga-daşky maddalar bolmasa, olar derňewiň netijesine täsir etmeýärler.

Meselem,  $Fe^{2+}$  ionyny  $H_2SO_4$  ergininiň gatnaşmagynda  $MnO_4^-$  iony bilen okislendirilse ýa-da permanganometriýa usuly bilen titrlense alynjak netije üçin aralyk goşmaça önümleriň päsgeçiligi ýokdur, diňe demriň we marganesiň başky we soňky walentlikleriniň üýtgeýişini bilmek ýeterlikdir. Emma eger-de erginde hlor iony  $Cl^-$  bolsa, onda ol okislendiriji we gaýtaryjy bilen aýratynlykda reagirlşmeýär, emma ortada emele gelen önümler  $Cl^-$  ionyny okislendirip bilýärler. Şunuň ýaly proseslere okislenmekligiň ýa-da gaýtarylmalýgynyň **utgaşma täsirleşmeleri** diýip at berilýär. Başgaça aýdylanda, bir gurşawda iki täsirleşme geçip, bir täsirleşmäniň geçmekligi ikinji täsirleşmä baglydyr.

Öwrenen mysalymyzyň täsirleşmesini şeýle ýazmak bolar:

Gowşadylan  $H_2SO_4$  ergininde  $MnO_4^-$  iony  $Cl^-$  iony bilen täsirleşmä gatnaşmaýar:



we şunuň ýaly täsirleşmä özbashdak geçmeýär.

Eger-de  $MnO_4^-$ ,  $H^+$  we  $Cl^-$  ionlaryny saklayan ergine  $Fe^{2+}$  iony goşulsa, onda aşakdaky birinji täsirleşme bilen:



240

225

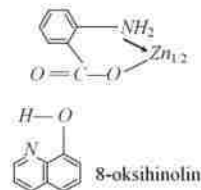
birlikde  $Cl^-$  ionynyň  $Cl_2$  molekulasyňa okislenmegi, ýagny yokardaky ikinji täsirleşme hem geçýär.

Şunuň ýaly täsirleşmede iki täsirleşmä hem gatnaşýan madda **akseptor** diýip at berilýär (şu mysalda  $MnO_4^-$  iony). Akseptor bilen dogry birleşýän madda **induktor** diýip at berilýär ( $Fe^{2+}$  iony). Akseptor bilen induktor arkaly täsirleşmä gatnaşýan madda hem bar ( $Cl^-$  iony).

Şu düşüňjeler şertleýindirlir, olar fiziki tarapdan hiç hili many aňlatmaýarlar.

Şunuň ýaly täsirleşmeleriň dürli görnüşleri rus himigi N.A.Şilow tarapyndan öwrenilendir.

Şeýlelikde, analitiki himiýanyň amalyýetinde okislenme-gaýtarylma täsirleşmesi geçirilende, utgaşma täsirleşmesiniň geçmek mümkinçiligi göz önünde tutulmalydyr, sebäbi olaryň esasy täsirleşmäniň geçýän ugruny üýtgetmegi mümkindir.



$C_8H_8NOH$  reaktiwi  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  we başgalar bilen kyn ereýän birleşmeleri berýär.

Gidrosil topary wodorody metala çalyşýar we şol bir wagtda hem azot bilen koordinasiýaly birleşýär. 8-oksihinolin uksus kislota gurşawynda alýuminiň berilliden we magniden bölüp aýyrmak üçin ulanylýar. Täsirleşmäniň netijesinde ýaşylmytyk-sary içki kompleks duz alýuminiý oksihinolinatynyň  $(C_8H_8NO)_3Al$  çökündisi çökýär. Berilliý we magniý erginde galýarlar.

Organiki reaktiwler köp dürli. Kationlaryň organiki reaktiwler bilen özara täsirleri ol elementleriň periodik sistemada ýerleşişlerine, ionlaryň elektron gurluşyna we organiki maddalaryň molekulalarynyň gurluşyna baglydyr.

Şeýlelikde, organiki reaktiwleri ulanmaklygyny şunuň ýaly artykmaçlyklary bardyr: organiki reaktiwleriň köpüsi duýgur, bir topar kationlaryň içinde diňe bir kationa täsir etme häsiýetli, emele getirýän çökündileri suwda kyn ereýärler, şoňa görä, olary ekstraksiýanyň kömegi bilen aňsat toplamak bolýar. Gowşak dissosirlenen täsirleşmäni geçirmek üçin az wagt talap edýär we başga-da derňew üçin ulanylýan köp onat häsiýetleri ýüze çykaryrlar.

226

239

çykaryar we nitrozo toparyň — N = O kislorody bilen koordinasiýaly birleşýär.

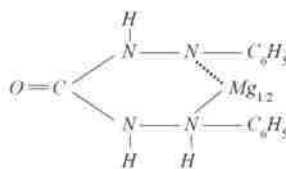
Benzidin  $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$  ( $C_{12}H_{10}(NH_2)_2$ ) okislenip,  $Cr^{6+}$  ýa-da manganens  $Mn^{7+}$  ionlary bilen gök reňkli birleşme emele getirýär.

Difenilkarbazid ( $C_{12}H_8-NH-NH-CO$ ). Bu  $CrO_4^{2-}$  iony üçin duýgur reaktiwdir. Ol kükürt kislotasy bilen turşadylan erginde reaktiwň täsir etmeginde melewşe reňk berýär.

$Mg^{2+}$  iony bilen gyzyly-şyňa reňk berýär. Şunuň ýaly-da  $Ag^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ionlary bilen hem reňkli erginleri emele getirýär.

Täsirlleşme geçende metalyň bir ekwiwalenti toparyň düzüminden wodorody gysyp çykarmagy we nitrozo toparyň kislorody bilen koordinasion birleşmäni emele getirmegi mümkin.

Bir imino toparyň =NH wodorodyny gysyp çykaryar we beýleki imino toparyň azody bilen koordinasion birleşme emele getirýär. Emele gelen duzuň gurluş durkuny (strukturasyny) şeýle ýazmak mümkin:



Antranil kislotasy  $H_2N-C_6H_4-COOH$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ionlary bilen kyn ereýän içki kompleks birleşmeleri emele getirýär. Metalyň kationy karboksil toparynyň wodorodyny gysyp çykaryar we azot bilen koordinasiýaly birleşýär.

## IX. ORGANIKI REAGENTLERIŇ ANALITIKI HIMIÝADA ULANYLYŞY

Soňky wagtlarda organiki reaktivler analitiki himiýada giňden ulanylýar.

Organiki reagentler (9.1-nji tablisa) bular organiki birleşmeler bolup, özlernde elektrodonor häsiýetini ýüze çykaryan atomlardan ybarat funksional toparyny saklaýarlar. Şunuň ýaly atomlar toparyna *analitiki funksional topar* (AFT) diýip at berilýär.

Elektrodonor häsiýetini O, N, S elementleriň atomlary ýüze çykaryar. Şonuň üçin olar şu aşakdaky toparlara bölünýärler:

a) kislorod saklaýan toparlar:

- 1)  $>C=O$  - karbonil
- 2)  $-C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$  - karboksil
- 3)  $=C-OH$  - ýenol

b) azot saklaýan toparlar:

- $-NH_2$  - amin
- $=NH$  - imin
- $-N=N-$  - azo
- $-N=O$  - nitrozo
- $=N-OH$  - oksim

ç) kükürt saklaýan toparlar:

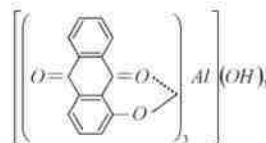
- $=C=S$  - tio
- $-SO_2H$  - sulfo

9.1-nji tablisa.

### Organiki reagentleriň dernewde ulanylyşy

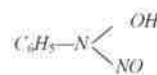
Organiki analitiki reagentler	Formula	Kesgitlenýän elementler	
		Hil dernewinde	Mukdar dernewinde
Alizarin		$Al^{3+}$	$Al^{3+}$ , $Zr(IV)$
$\alpha$ -Benzoinoksim (kupron)	$C_6H_5-C(=CH-C_6H_5)-OH$	$Cu^{2+}$	$Cu^{2+}$ , $Mo(VI)$
Dimetilgloksim (Çagayewiň reaktivi)	$C_6H_5-C(=CH-C_6H_5)-OH$	$Ni^{2+}$ , $Fe^{2+}$ $Pb^{2+}$	$Ni^{2+}$ , $Fe^{2+}$ $Co^{2+}$
Ditazon	$N=N-C(=NH-NH)-C_6H_5$	$Zn^{2+}$ , $Ag^{+}$ $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ $Cr^{3+}$ , $Ph^{3+}$	$Ag^{+}$ , $Bi^{3+}$ $Cd^{2+}$ , $Co^{2+}$
$Cr^{3+}$ , $Bi^{3+}$			$Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$
Natrinin dietilditiokarbamaty	$(C_2H_5)_2N-C(=S)-SSar-3H_2O$	-	
Kupferon		$Fe^{3+}$ , $Ti(IV)$ $Cu^{2+}$ , $Zr(IV)$ $Sr(IV)$	$Bi^{3+}$ , $Co^{2+}$ $Fe^{3+}$ , $Ti(IV)$ $Zr(IV)$
$\alpha$ -Nitrozo- $\beta$ -naftol (Ilinskiň reaktivi)		$Co^{2+}$ , $Fe^{2+}$ $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$	$Co^{2+}$ , $Fe^{2+}$ $Cr^{2+}$
8-Oksiholinol		$Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ $Ti(IV)$ , $VO^{2+}$ $Bi^{3+}$	$Al^{3+}$ , $Mg^{2+}$ $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ we başg.
Natrinin etilendi-aminotetrasetary (EDTA, komplekson III)	$H_2C-N(CH_2COONa)-CH_2COONa$	Gizlemek üçin	$Bi^{3+}$ , $Co^{2+}$ $Cd^{2+}$ , $Fe^{3+}$ $Ni^{2+}$ , $Cr^{3+}$ we başg.

Alizarin  $C_{14}H_8O_2$  ( $OH$ )<sub>2</sub> alyumininiň gidroksidi bilen alyuminiý lagyny emele getirýär. Organiki reaktivler mis, sink, nikel, manganes ýaly mikro elementleri açmakda we olary mukdar taýdan topragyň, ösümlikleriň we dag jynslarynyň düzüminde kesgitlemekde uly orun tutýarlar. Organiki reaktivler ionlaryň okislenme-gäytarylma häsiýetlerini üýtgetmek üçin hem ulanylýar. Meselem  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77V$  we  $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0$ . Eger-de şu sistema  $pH = 4,5$  gurşawda komplekson III goşulsa  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,17V$  we  $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,13V$  bolýar.

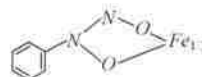


$Al^{3+}$  iony şunuň ýaly aýyk gyzyly reňkli lagy alyuminiý, morin, piridin bilen hem berýär.

Kupferon



$Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  kationlaryny açmak üçin ulanylýar.  $Cu^{2+}$  iony bilen ol gök reňkli, ammiakda ereýän içki kompleks birleşmesini emele getirýär.  $Fe^{3+}$  iony bilen emele gelen çökündi gyzyly reňklidir:



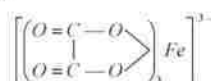
$Fe^{3+}$ ,  $OH^-$  toparynyň düzüminden wodorody gysyp

ergininde misi dogry fotometriya usuly bilen kesgitlenende nikeli, demri, manganesi we kobalt gizlemek (maskirovka etmek) üçin komplekson III goşýarlar.

Komplekson III reaktiwini kümşi ditizonat görnüşde kesgitlenende *Cu*, *Bi*, *Zn* we *Pb* ionlaryny gizlemek (maskirovka etmek) üçin ulanylýar.

*H<sub>2</sub>S* toparynyň kationlaryny (misdan başgasyny) tiomoçewinanyň goşulmagynda kükürt wodorod sulfidler görnüşinde doly çökdürmek bolýar. Sulfidler süzülip aýrylandan soň, süzgüçde galan misi  $K_4[Fe(CN)_6]$  birleşmesiniň ýa-da rodanowodorod kislotasynyň kömegi bilen açyp bolýar. Rodanowodorod kislotasy  $Cu^{2+}$  iony bilen garamtyl-ýaşyl çökündi berýär.

Kobalt ionyny ammoniý rodanidiniň kömegi bilen gök reňkli kompleks birleşme görnüşinde açylanda, onuň açylmagyna  $CNS^-$  iony bilen goýy gyzyl reňk emele getirýän  $Fe^{3+}$  iony päsgel berýär.  $Fe^{3+}$  ionynyň päsgelçiligini ergine turşuja kislotasyny goşmak bilen aýyrmak bolýar, sebäbi turşuja kislotasy  $Fe^{3+}$  iony bilen reňsiz berk kompleks  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  birleşmä öwürlýär.

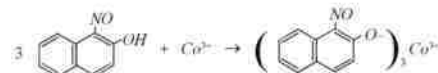


Düzümine baş agzaýy ýapyk zynjyr (siki) girýär.  $Fe^{3+}$  iony bilen şunuň ýaly ýeterlik berk kompleks birleşmäni çakyr we limon kislotalary hem emele getirýärler. Organiki reaktiwler mikroelementleri toplamak üçin hem giňden ulanylýar. Mikroelementleri toplamak ekstraktsiya we çökdürmek usullaryň üsti bilen amala aşyrylýar. Meselem, *Co*, *Zn* we *Cu* garyndylaryny erginden  $pH = 8,3$  bolanda ditizoniň hloroform ergini bilen ekstragirlýärler. Bulardan başga-da amalyýetde, köplenç, şu aşakdaky organiki reaktiwler ulanylýar.

236

Şu toparlaryň hemmesi wodorod ionlaryny metallaryň ionlaryna çalyşmaga ukyplydyrlar.

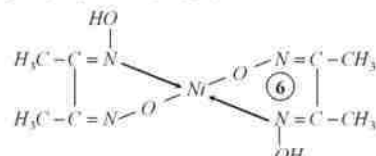
Organiki birleşmeleriň organiki däl derňewdäki orny 1884-nji ýylda M.A.Iliniý tarapyndan görkezilendir. Ol  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftolyň gowşak turşu gurşawda  $Co^{2+}$  iony bilen goýy gyzyl içki kompleks duzyny emele getirýändigini görkezipdir.



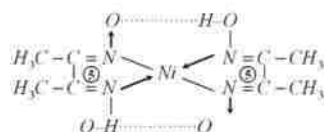
Şu täsirleşmäniň kömegi bilen  $Co^{2+}$  ionynyň köp mukdardaky nikeliň barlygyny açmak bolýar. Çökündi kislotalarda eremeyär.

L.A.Çugaew 1905-nji ýylda nikel iony üçin önüm duýgur bolan dimetilgliksimi aldy we nikeli açmak üçin hödürledi.

Köp wagtyň dowamynda nikel dimetilgliksimatynyň gurluşyny şeýle görnüşde ýazypdyrlar:



Emma 1930-njy ýylda izomeriýa hadysalary öwrenilende, nikeliň daşynda diňe azodyň atomlary koordinirlenen diýen çaklamany aýdyp, nikel dimetilgliksimatyndan alty däl-de, bäs çenli zynjyryň bardygyny aýdýarlar. Soň 1953-nji ýylda rentgenografiýa barlaglarynyň netijesinde ol çaklamanyň dogrudygyny tassyklaýarlar. Häzirki wagtda nikel dimetilgliksimatynda formulasy şeýle görnüşde ýazylýar:



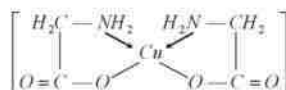
Bu ýerde kislorod atomlarynyň arasynda wodorod baglanyşygynyň emele gelmegi sebäpli, ýene iki sany alty zynjyryly toparlar emele gelýär. Bu bolsa, molekulanyň dumuklygyny has-da artdyrýar.

Bu köp dentantly ligand  $Me^{2+}$  – iony bilen saýlamalaýyn (aktiw) birleşýärler. Täsirleşme wodorod ionynyň bölünip çykmagy bilen geçýänligi sebäpli dimetilgliksimatynyň nikel çökündisini almak üçin gowşak aşgar gurşawy gerekdir. Formuladan görmüşü ýaly, iki sany baş agzaýy halka emele gelýär.

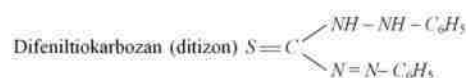
Özleriniň düzüminde bir, iki ýa-da köp donor toparyny saklaýan reagentler has-da gymmatly häsiýetleri ýüze çykaryrlar (köp dentatly ligandlar).

Şu ligandlar metal iony bilen birleşende, olar metal ionynyň daşyny gurşap alyp, zynjyr ýapylmalydyr. Meselem, eger misiň gidroksidine  $Cu(OH)_2$  glikogolyň suw ergini täsir etdirilse,  $Cu(OH)_2$  erezýär we gök melewşe reňkli ergin emele gelýär.

Şu ergin bugardylanda bir atom mis we glikogolyň iki galyndysy gök madda görnüşinde çökýär. Gök maddanyň suw ergininiň elektrik toguny geçirijiligi barlananda, onuň elektrolit däldegi ýüze çykarylýar. Şoňa görä-de, alnan maddanyň gurluşy şeýle şekillendirilýär.



230



köp kationlar bilen reňkli, suwda eremeyän birleşme emele getirýär.

Duzlaryň reňkleri metallaryň tebigatyna baglydyr. Meselem,  $Ag^+$  kationy bilen melewşe reňkli içki kompleks duzyny,  $Pb^{2+}$  kationy bilen gyzyl-kerpiç reňk,  $Hg^{2+}$  bilen mämşi,  $Cu^{2+}$  bilen sarymtyl goňur,  $Co^{2+}$  bilen gyzyl-purpur reňkli duzlary emele getirýär. Dürli gurşawda  $CCl_4$  ýa-da  $CHCl_3$  eretmek bilen ekstraktsiya etmek bolýar (9.5-nji tablica).

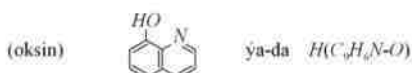
Metallaryň ditizonatlarynyň egrinleri  $CCl_4$  ýa-da  $CHCl_3$  gurşawynda açyk reňk berýärler.

9.5-nji tablica

Ion	pH (mukdar taýdan ekstraksiýalaşdyrmak üçin)
$Ag^+$	az 1,3
$Hg^{2+}$	az 1,9
$Sn^{2+}$	3,4-8,2
$Cu^{2+}$	>5,2
$F-FF^{2+}$	6,7
$Co^{2+}$	7-9
$Cd^{2+}$	>12,3

Organiki reaktiwler päsgel berýän ionlary gizlemek üçin hem giňden ulanylýar. Päsgel berýän ionlary gizlemek üçin olary kyn erezýän komplekslere, az dissosirlenýän birleşmelere  $pH$  gurşawyňy üýtgetmek bilen ýa-da oksidlendirmek-gaýtarmak täsirleşmesi bilen päsgel bermeyän ýa-da şol reaktiw bilen täsirleşmeyän walentlikli iona geçirmek bolýar. Meselem, suw

235



bilen oksihinolýatlarıň emele gelmegine serediň (9.4-njy tablisa).

$OH^-$  toparynyň wodorody metalyň bir ekwiwalenti bilen gysyp çykarylýp, şol wagtyň özüde hem ol metal azot bilen koordinasiýaly baglanyşyk arkaly baglanyşýar.

Köp oksihinolýatlar hlóroformda ereýärler. Gerekli  $pH$  gurşawyny döretmek bilen olary ekstragirmek bolýar.

9.4-njy tablisa

Kation	$pH$ (çökmekligiň başlangyjy)	$pH$ (Häsiý aralykda doly çökmä)
$Fe^{3+}$	2,7	5,33 ı 14
$Al^{3+}$	4,2	4,2 ı 9,8
$Co^{2+}$	4,2	4,27 ı 14
$Ni^{2+}$	4,8	4,48 ı 14
$Zn^{2+}$	4,7	4,7 ı 13,5
$Cd^{2+}$	5,66	5,66 ı 14

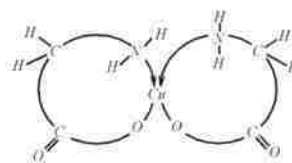
Meselem:

Kation	$pH$
$Fe^{3+}$	1,69 ı 3,0
$Cu^{2+}$	2,7 ı 7,0
$Al^{3+}$	4,3 ı 4,6
$Ni^{2+}$	>6,7
$Mn^{2+}$	9

Şu mysallardan görnüşi ýaly, gerekli  $pH$  gurşawyny döretmek bilen oksiniň kömegi bilen birnäçe kationlary açyp hem-de bölüp aýryp we ekstragirmek bolýar eken.

234

Şu formuladan görnüşi ýaly zynjyrlý toparlar emele gelýär. Olar kompleks emele getirijini ( $Cu^{2+}$  ionyny) bir zady öz tutguçlary bilen tutuşlary ýaly tutýarlar. Bu ýagdaý şeýle görnüşde şekillendirilse has-da aýdyň görünüär:



$R-NH_2$  – monodentat. Bular helatlar ýaly oňat häsiýetleri ýüze çykarylýar.

Organiki reaktiwleriň täsir edişine düşünmek üçin W.I.Kuznesow organiki reaktiwler bilen, ýönekeý organik däl reaktiwleriň täsirlerini deňeşdirmegini maslahat berýär. Meselem: gidroliz täsirleşmesini, kükürt we selen birleşmelerini, ammiakatlary deňeşdirmek bolar. Organiki däl we organiki maddalaryň meňzeşligi (analogy) 9.2-njy tablisadan has oňat görünüär.

Ýenol gidroksidini saklaýan organiki reaktiwleriň täsirini gidroliz reaktiwleri bilen deňeşdirmek bolar.

9.2-njy tablisa

#### Organiki däl we organiki maddalaryň meňzeşligi (analogy)

Himiki elementler	O	N	S
Organiki däl maddalar	$H_2O$	$NH_3$	$H_2S (H-SH)$
Organiki maddalar	$R-OH$	$R-NH_2$	$R-SH$

231

$H-OH$  täsir edende  $Me-OH$  baglanyşygyň emele gelýändigini bilýäris. Şonuň ýaly-da organiki reaktiwlerde ýenol gidroksidini saklaýan  $H-OR$  ýaly reaktiwler  $Me-OR$  baglanyşygy emele getirýärler.

Eger-de şu iki hadysalaryň geçmegine  $pH$  ululygynyň täsirine seretsek, onda şu meňzeşlik has-da oňat duýulýar. Meselem,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  ionlary  $pH$ -yň pes bahalarynda gidrolizleşýärler, şonuň ýaly-da olar ýenol gidroksidini saklaýan organiki täsirleşmeler bilen hem  $pH$ -yň pes bahalarynda birleşýärler.

$R-SH$  görnüşli reaktiwleriň täsirleşişini kükürtwodorodyň  $H-SH$  täsir edişi bilen deňeşdirmek bolar. Bu görnüşli organiki reaktiwler diňe suw ergiminde sulfidleri emele getirýän ionlar bilen birleşip bilýärler. Şoňa görä-de,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  we başgalar sulfidler toparyny saklaýan organiki reaktiwler bilen täsirleşmeýärler.

Şular ýaly organiki reaktiwleriň täsirleşmeleriniň  $pH$  ululygynyň bahasy sulfidler görnüşinde çökdürilýän täsirleşmelerdäki  $pH$  ululygynyň bahasyna meňzeşdir.

9.3-njy tablisa


Reaktiw	Güýçli kislota gurşawynyňda çökdürilýän ionlar	Gowşak kislota bitarap ýa-da gowşak asgır gurşawda çökdürilýän ionlar
$H_2S$	$Ag, As, Au, Bi, Cu, Hg, Pt, Sb, Sn$	$Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Ti$
Tionalid 	$Ag, As, Au, Bi, Cu, Hg, Pt, Sb, Sn$	$Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Ti$

232

Turşy gurşawda emele gelen birleşmeleriň reňkleri hem, eger-de reaktiwler hromidleri ýa-da auksohrom toparlaryny saklamaýan bolsalar, emele gelen sulfidleriň reňklerine meňzeşdir.

Reňklerinde şunuň ýaly meňzeşligi özläriniň düzüminde  $Se$  selen toparyny saklaýan organiki reaktiwler we selenidler berýärler.

Meselem:

Ion	$H_2Se$ (selenwodorod)	 formaldegidselen wodorody
$Zn^{2+}$	Ak	Ak
$Cd^{2+}$	Gyzyl kerpiç	Gyzyl kerpiç
$Cu^{2+}$	Gara	Gara

Ýönekeý aminler (çylşyrymyraklary bilen hem) bilen emele gelen kompleks birleşmeler ammiakatlaryň komplekslerine meňzeşdirler. Kuznesow tarapyndan hödürlenen şunuň ýaly deňeşdirmeler organiki däl maddalar üçin täze organiki reaktiwleri gözläp tapmakda we olary nähili ýagdaýlarda ulanyp boljakdygynyň ýollaryny gözlemekde uly ähmiýeti bardyr.

Organiki reaktiwler metallaryň ýeke bir ýa-da birnäçe ionlaryny saýlap täsir etmeýärler. Şonuň üçin tejribelikde organiki reaktiwleri ulanmak üçin olaryň özlärine mahsus bolan ýagdaýlary döretmelidir. Şol ýagdaýlaryň esaslarynyň biri hem  $pH$  gurşawydyr. Gerekli  $pH$  gurşawyny döretmek bilen bir topar ionlaryň garyndysynyň içinde diňe birini çökdürmek bolýar.

Meselem:

Orgaoksiholin

233



Eger-de  $BaSO_4$  çökdürilende onuñ yerine turşy duz  $Ba(HSO_4)_2$  emele gelse, çökündi kislorodsyz gyzdyrylyp dargadylanda aşakdaky täsirleşme bolup geçýär:



Gyzdyrylanda kükürt kislotasy uçup gider. Bu bariniñ kesgitlenmegine päsgel bermez, emma sulfat iony kesgitlenýän bolsa, onda ýitginiñ ululygy 50% deñ bolar.

Şonuñ üçin derňew geçirilende goşmaça täsirleşmeleriñ emele gelmegine ýol berilmeli dälär.

#### Bilelikde çökdürmek we onuñ görnüşleri

Çökündiniñ emele gelmegi bilelikde çökmek (soosaždeniya) hadysasy bilen baglanyşykly bolup geçýär, ýagny erginden esasy çökündi bilen birlikde erginde erän başga garyndylaryñ bilelikde çökmegine *bile çökdürilme* diýilýär.

Bile çökdürilmäniñ birnäçe görnüşleri bolýar: adsorbsiya (sorup almak), okklyuziya, inklyuziya (izomorfizm).

Adsorbsiya – bile çökdürilmäniñ bu görnüşinde ergindäki hapa garyndylar çökündiniñ üstünde bolýarlar. Garyndylaryñ ionlarynyñ çökündiniñ üstüne çekilmekleri hemme çökündiler üçin mahsusdyr. Bular bolsa derňewi ýalňyşlyklara eltýär. Esasan hem, çökündiniñ üsti uly bolsa ýalňyşlyk hem köp bolýar.

Meselem, eger-de  $Na_2SO_4$  erginiñ üstüne  $BaCl_2$  erginiñi guysak, emele gelen  $BaSO_4$  kristallarynyñ üstüne birinji nobatda çökündiniñ düzüminde bolan birmişeş atly  $SO_4^{2-}$  ionlary çekilýär we çökündiniñ üsti otrisatel zaryadlanar, ýagny potensial emele getiriji gatlak emele geler. Çökündiniñ üstündäki otrisatel zaryadly ionlar ergindäki položitel zaryadly ionlary özlere tarap çekýärler. Bizniñ şu mysalymyzda  $Na^+$  ionlaryny

ähmiýetleriniñ boljagyny kesgitlemek ýeterlik dälär. Hökman onuñ näçe mukdarynyñ bardygyny, ondan arassa demir, polat almaklygynyň ähmiýetini, onuñ düzüminde haýsy zyýanly garyndylaryñ (myşşak, fosfor we başgalaryň) bardygyny kesgitlemek gerekdir. Şeýlelikde, magdanlar we başga gazylyp alynýan önümler öwrenilende ilki bilen gazylyp alynýan maddanyñ mukdary näçe, ony almaklyk ykdysady tarapdan peýdalymy diýen sorag gelip çykyar. Bu bolsa magdanlaryñ gymmatyny we ony işlemegiñ ýollaryny tapmaga kömek edýär.

#### Mukdar derňewiniñ usullary

Barlaýan maddamyzyñ mukdaryny nähili usul bilen ölçeyänligimize baglylykda mukdar derňewini şu aşakdaky bölekler bölme bolar:

**1. Grawimetrik (çekim) usuly.** Bu usul maddanyñ massasyny ölçemäge esaslanandyr.

**2. Titrimetrik (göwrüm) usuly.** Bu usul täsirleşmä girýän maddalaryñ erginleriniñ göwrümlerini ölçemäge esaslanandyr.

**3. Fiziki-himiki we fiziki usullary.** Bu usullar barlaýan maddanyñ konsentrasiýasy bilen bagly bolan haýsy hem bolsa bir fiziki parametri ölçemäge esaslanandyr.

Mukdar derňewinde ulanylýan täsirleşmelerden edilýän talaplar hil derňewindäkiden ýokarydyr.

Mukdar derňewinde ulanylýan täsirleşmeler hem hil derňewinde ulanylýan täsirleşmelerdir. Emma şeýle-de, bolsa hemme täsirleşmeleri mukdar derňewi üçin ulanmak bolmaýar. Hil derňewinde degerli we düýgur bolan täsirleşmeler, mukdar derňewi üçin ýaramly dälär.

Mukdar derňewi üçin ulanylýan täsirleşmeler şu aşakdaky talaplary ödemelidir:

1. Täsirleşme çalt we ahyryna çenli geçmelidir.

2. Täsirleşme mümkin boldugyça otag temperaturasynda geçmelidir.

3. Täsirleşmä girýän başky maddalar belli bir mukdar gatnaşygyna (stehiometriki) täsirleşmelidir we goşmaça täsirleşme geçmeli dälär.

4. Täsirleşmäniñ netjesinde alnan çökündi örän az ereýji bolmalydyr.

5. Çökündi mümkin boldugyça kristal şekilli, himiki taýdan arassa bolmaly we belli bir düzüme jogap bermelidir.

6. Eger täsirleşme titrimetrik usuly boýunça geçirilýän bolsa, onda onuñ ekwiwalent nokadyny tapmak üçin haýsy hem bolsa bir usul ulanylmalydyr.

7. Eger barlaýan maddamyzda esasy düzümi bölgeden başga-da garyndy maddalar bar bolsalar we olar esasy barlaýan düzümi bölge bilen bile ergine geçseler, onda olar başky maddalary barlamaga päsgel bermeli dälär.

Emma hemme täsirleşmeler şu ýagdaýa dogry gelmeýärler.

Meselem,  $Ca^{2+}$  ionyny çökdürmek.  $Ca^{2+}$  ionyny kalsiniñ sulfaty  $CaSO_4$ , oksalaty  $CaC_2O_4$ , karbonaty  $CaCO_3$  we ş.m. görnüşlerinde çökdürmek bolar.

4-nji talaby  $CaC_2O_4$  çökündisi kanagatlandyryar, sebäbi ol suwda we uksus kislotasynda eremeýär.

$$EKH_{CaC_2O_4} = 3,8 \cdot 10^{-9} \quad - \text{in az ereýjidir}$$

$$EKH_{CaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8}$$

$$EKH_{CaSO_4} = 62 \cdot 10^{-8}$$

$CaC_2O_4$  çökündisi 5-nji talaba hem dogry gelýär, sebäbi onuñ belli düzümi bolup, kristal şekilli çökündisi bardyr we himiki taýdan arassadyr.

$CaC_2O_4$  çökündisi 1-nji talaby hem kanagatlandyryar, sebäbi çökmeklik tiz geçýär.

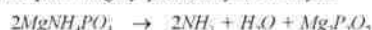
$CaC_2O_4$  çökündisi 3-nji talaby hem dogry gelýär, sebäbi bular mukdar tarapdan belli bir gatnaşykda birleşýärler.

turşy duzlar emele gelýär, çökdürilýän maddanyñ amfoter häsiýeti (gidroksidlerde) ýüze çykyar we ş.m.

Çökündiniñ doly çökmekligine temperatura hem täsir edýär. Belli bolşy ýaly, temperaturanyñ artmagy bilen ereýjiligiñ köpeltmek hasyly (EKH) köpeliýär. Şoňa görä-de, çökündiniñ doly çökmekligi pes temperaturada gazanylýar. Çökündiniñ doly çökmekligine erginiñ gurşawynyñ pH-y hem täsir edýär.

Çökündi çökdürilende ergini gerekli ýagdaýa çenli ýetirmesem, erginde doly däl dissosiasiýa esasynda başga ionlaryñ emele gelmegi sebäpli goşmaça täsirleşmäniñ geçmegi mümkin. Meselem,  $BaSO_4$  çökündi çökdürilende ergini gerekli ýagdaýa çenli ýetirmesem doly däl dissosiasiýanyñ netjesinde  $BaCl^+$  iony emele gelýär.  $BaCl^+$  iony sulfat iony bilen birleşip, çökündide  $(BaCl)_2SO_4$  birleşmesini bermegi mümkindir. Bu emele gelen duzuñ molekulýar massasynyñ agramy  $BaSO_4$  molekulýar massasyndan üýtgeşikdir. Şoňa görä-de bu duzuñ emele gelmegi hasaplama ýalňyşlyk girizýär.

Magniy ýa-da fosfat iony  $MgNH_4PO_4$  görnüşinde çökdürilýär.  $MgNH_4PO_4$  kislorodsyz gyzdyrylyp dargadylanda mukdar tarapdan magniy pirofosfatyna öwürilýär.

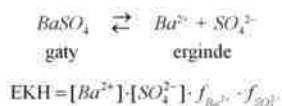


Çökündi çökdürilende çökündiniñ düzüminde gurluşy başga hili bolan birleşme  $Mg(NH_4)_2(PO_3)_2$  emele gelmegi mümkindir. Ýakylanda bolsa, başga görnüşli birleşmeler emele gelýär.



ýagny täsirleşmäniñ netjesinde magniiniñ pirofosfatynyñ yerine magniiniñ metafosfaty emele gelýär.

$Fe^{3+}$  iony  $Fe(OH)_3$  görnüşinde çökdürilip  $Fe_2O_3$  görnüşinde bolsa agramy çekilýär. Eger-de  $Fe(OH)_3$ -iñ çökündisini gereğinden artykmaç temperaturada gyzdyrsak, onda  $Fe_2O_3$  çekim formasynyñ yerine  $Fe_3O_4$  çekim formasy emele gelýär.



Çökdürilýän ionyň konsentrasiýasyny, meselem,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň düzgüni boýunça, şunuň ýaly kesgitlemek bolar:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{EKH}}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Orta konsentrasiýaly erginlerde aktiwlik koeffisiýenti hemişe birden kiçi diýen ýalydyr. Şoňa görä-de çökdürilýäniň ( $\text{Ba}^{2+}$ ) konsentrasiýasy näçe köp bolsa, çökdürilýän ionyň ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) konsentrasiýasy hem şonça az bolýar. Şonuň bilen birlikde ergini hapalaýan başga ionlaryň hem konsentrasiýasy azdyr we ion güýji hem erginde ( $\mu = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$ ) kiçidir. Gowşak erginler üçin aktiwlik koeffisiýenti şeýle baglanyşykda kesgitlenýär:

$$\lg f = -0.5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

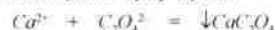
Amalyýetde belli bolşy ýaly, erginde çökdürilýän ionlaryň konsentrasiýasy  $10^{-4} \text{ g-ion/dm}^3$ -dan köp bolmasa çöküdi doly çöken hasap edilýär.

Suwda absolyut eremeyän madda düş gelmeýär, EKH hiç haçan nola deň bolmaýar. Şoňa görä-de, nazaryýet taýdan her bir emele gelyän çöküdi hakykatda doly çökýän dälir.

Çökündini doly çökdürmek üçin, çökdürilýäniň mukdaryny täsirleşmäniň deňlemesi esasynda hasaplanandan esse ýarym (1,5 gezek) köp alnaly. Eger-de, çökdürilýäniň mukdary esse ýarymdan köp alynsa, onda duz netijeliliginiň täsirinden çökündiniň eremekligi köpeliýär ýa-da ereýji kompleks duzlar,

254

Şu talap edilýän görkezmeleri  $\text{CaSO}_4$  we  $\text{CaCO}_3$  çökündileri ödäp bilmeyärler. Şoňa görä-de grawimetrik usulyň kömegi bilen kalsiy kesgitlenjek bolsa, onda kalsiiniň oksalatyny emele getirýän täsirleşmäni saýlap alýarlar.



Şeýlelikde, her bir mukdar derňewini geçirmek üçin talaplara laýyk gelyän täsirleşmeler saýlanyp alynmalydyr.

### Mukdar derňewindäki ýalňyşlyklar

Mukdar derňewi geçirilende, biz nähili başaraňlyk bilen işleseň hem biziň derňew netijesinde alan mukdarymyz hakyky alynmaly mukdardan bir az tapawutlanýar, ýagny birnäçe ýalňyşlyklar goýberilýär.

Özleriniň häsiýetlerine görä mukdar derňewiň ýalňyşlyklary birnäçe topara bölünýär:

1. Yzygiderli ýalňyşlyklar.
2. Tötänden bolan ýalňyşlyklar.
3. Gödek ýalňyşlyklar.

#### 1. Yzygiderli ýalňyşlyklar

Yzygiderli ýalňyşlyklar şu aşakdakylardan ybaratdyr:

**a) Usulyýet ýalňyşlyk.** Bu ýalňyşlyk derňew üçin ulanylýan usulyň goýberýän ýalňyşlygy bilen baglanyşyklydyr. Meselem, täsirleşmäniň doly geçmezligi, çökündiniň ereýjiligi, başga garyndylaryň esasy çöküdi bilen bile çökmegi, çökündiniň ýakylanda uçup gitmegi, çökündiniň ýakylandan soň özüne suwy çekip almagy, başga goşmaça täsirleşmäniň geçmegi mümkin we ş.m.

**b) Ýalňyşlygyň ulanylýan enjamlar bilen bagly bolmagy** (tereziler, daşlar, ölçeyän abzallar, kolbalar, pipetkalar we ş.m.).

243

#### ç) Ulanylýan reaktiwler sebäpli goýberilýän ýalňyşlyklar.

Reaktiwleriň arassa bolmazlygy mümkin. Erginleriň konsentrasiasynyň nädogry taýýarlanylmagy ýa-da işçi erginiň nädogry taýýarlanylmagy ýa-da işçi erginiň titriniň nädogry kesgitlenilmegi bilen bagly bolmagy mümkin.

#### d) Geçirilýän derňewler bilen bagly bolan ýalňyşlyklar.

Analitiki himiyada geçirilýän derňewler dogry ýa-da ýeterlikli doly geçirilmese, şu ýalňyşlyklar ýagny çökündileriň doly ýuwulmazlyklary netijäniň mukdaryny köpeldýär ýa-da çöküdi gereginde köp ýuwulsa yzygiderli ýitgi bolýar. Çökündiniň gereginde az ýa-da köp ýakylmagy, çökündiniň stakandan tigele (göweçe) dogry geçirilmezligi, pipetkadan erginiň goýberilmezligi, ýagny goýberilmek usulyň nädogry bolmagy we başga-da köp zatlar bilen bagly bolmagy mümkin.

**e) Aýratynlykdaky ýalňyşlyklar.** Bu ýalňyşlyklar talyplaryň (tejribçileriň) iş başaraňlyklary bilen baglanyşyklydyr.

Talyplaryň (tejribçileriň) birnäçesi tejribäni geçirende, netijäni öz ýoldaşynyň netijesinde ýa-da ondan öň şol iş geçirilen bolsa şolaryň netijesine meňzetjek bolýarlar. Beýle edip netije almaklyk birnäçe ýalňyşlyklara eltýär. Şonuň üçin, her bir talyp (tejribçi) özbaşdak, talabalaýyk ýagdaýda işlemelidir we öz dogry netijesini almalýdyr. Özbaşdak iş başaraňlygynda alnan netije has ygtybarly bolýar.

### 2. Tötänden bolan ýalňyşlyklar

Tötänden bolýan ýalňyşlyklar dürli sebäplere görä bolýarlar. Meselem, temperaturanyň ütgemegi, işde aljyraňlyk, başagaýlyk, çökündiniň bir bölegini bilmezlikden ýitirmeklik we ş.m.

Tötänden bolan ýalňyşlygy yzygiderli ýalňyşlyk ýaly, haýsy

244

5. Ereýjiligi köpelder ýaly çökmekligi başga maddalaryň gatnaşmagynda (duzlar, kislotalar) geçirmeli.

6. Çökdürmek gutarandan soň, kristallar oňat öser ýaly çökündini ýene erginde birnäçe sagatlap ýa-da ertire çenli goýmaly.

Eger-de çöküdi amorf görnüşde çökýän bolsa, onda şu aşakdaky talaplary göz önünde tutmaly (Bu ýagdaýda erginiň OOD ululygy uly, ýagny köp bolmalydyr):

1. Çökdürmekligi konsentirlenen erginden konsentirlenen çökdürji bilen geçirmeli.
2. Çökdürji erginiň üstüne ýeterlik çaltlykda guşulmaly.
3. Ergini yzygiderli garyşdyryp durmaly.
4. Çökdürmekligi degişli koagulyrleýji elektrolitiň gatnaşmaklygynda geçirmeli.
6. Çökdürmek gutarandan soň, çökündini derrew süzgüç kagzyňa geçirmeli we ýuwmaly.

#### Çökündiniň doly çökmegi üçin gerekli şertler

Belli boluşy ýaly, çökündiniň emele gelmegi üçin çökdürilýän maddanyň ionlarynyň konsentrasiýasynyň (has dogrusy aktiwliginiň) köpeltmek hasyly berlen temperaturada ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň bahasyndan uly bolmalydyr. Umumy görnüşde ony şeýle ýazmak bolar:

$$[\text{K}^+][\text{An}^-] \cdot f_{\text{K}^+} \cdot f_{\text{An}^-} > \text{EKH}$$

Meselem, erginde bariý sulfatynyň çökündisi aşakdaky ýaly bolanda emele geler:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} > \text{EKH}$$

Ergindäki gaty faza bilen deňagramlylykda durýan ionlaryň konsentrasiýasynyň (aktiwliginiň) köpeltmek hasyly ereýjiligiň köpeltmek hasyly (EKH) bilen kesgitlenýär.

253

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ). Kowalent ya-da az polýarlaşan baglanyşykly, ereýjiligi uly bolmadyk we gidratlaşmaga ukyply bolan birleşmeler amorf çökündini emele getirýärler ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ). Grawimetrik barlag geçirilende, uly kristal şekilli çökündini almaklyga çalşylymalydyr.

Çökündiniň bölejikleriniň ululygy erginiň otnositel öte doymagy (OOD) bilen hem kesgitlenýär.

$$OOD = \frac{Q - S}{S},$$

bu ýerde  $Q$  – çökdürilýän maddanyň ergindäki molýar konsentrasiýasy

$S$  – çökündiniň molýar ereýjiligi.

Çökündiniň bölejikleriniň ululygy otnositel öte doýgunlaşmaklyga (OOD) ters proporsionaldyr.

Eger-de OOD az bolsa, erginde kristallary emele getirýän merkezler az bolýar we kristallar uly bolýar.

Eger-de OOD köp bolsa erginde kristallary emele getirýän merkezler köp bolýar we köp mukdardaky ilkinji kristallar tiz çökýärler. Şeýlelikde, erginden amorf ýa-da uşak kristally çökündi emele gelýär.

Belli bolşy ýaly, kristal şekilli çökündini almak üçin erginiň OOD az bolmalydyr. Onuň üçin şu aşakdaky ýagdaýlar göz önünde tutulmalydyr:

1. Çökdürmekligi gowşak erginden gowşak çökdürüji bilen çökdürmelidir.
2. Çökdürüjini esasan hem çökdürmekligiň başynda örän azajykdan (damja bilen) goşmalydyr.
3. Çökdürüji goşulanda emele gelýän kristallarynyň merkeziniň köp bolmazlygy üçin ergini hemişe garyşdyryp durmaly.
4. Çökdürmekligi gyzygyn erginde geçirmeli. Kähalatlarda guýýan çökdürüjimiz hem gyzygyn bolmalydyr.

hem bolsa bir düzediş girizmek bilen aýryp ýa-da azaldyp bolmaýar. Yöne ony köp deňeşdirme tejribeleri geçirmek bilen kän azaltmak bolýar. Soň alnan netijeleriň ortaçaşy bilen deňeşdirip, tötänden bolan ýalňyşlygy kesgitläýärler.

Meselem, 9,44; 9,55; 9,21; 9,53; 9,50; 9,20; 9,19. Sanlaryň jemi tapylyp, olaryň umumy sanyna bölünýär:

$$(9,44 + 9,55 + 9,53 + 9,21 + 9,50 + 9,20 + 9,19) : 7 = 9,37.$$

Tötänden bolýan ýalňyşlygy derňewiň netijesine täsir etmez ýaly nazaryýet tarapdan göz önünde tutmak bolar.

Onuň üçin köp parallel geçirilýän tejribeleriň netijelerini matematiki hasaplama (statistika) usulynyň kömegi bilen işlemek bolar.

### 3. Gödek ýalňyşlyklar

Gödek ýalňyşlyklar derňewiň netijesine örän uly täsir edýärler. Gödek ýalňyşlyklar, esasan, terezilerde barlaýan maddamyz dogry çekilmese, çökündi bölünip aýrylanda birnäçe böleginiň yitirilmegi, titlemek hadysasy geçirilen wagtynda harçlanylýan işçi erginiň göwrümi býuretkanyň şkalasyndan nädogry hasaplanylmagy, erginiň çökündini almak üçin nädogry guýulmagy we ş.m. gödek ýalňyşlyklara getirýärler. Eger-de parallel geçirilen derňewleriň içinde gödek ýalňyşlyklaryň netijesi bar bolsa, ýagny netijeleri beýleki derňewlerden uly tapawutlanylýan bolsalar, onda olary aýryp taşlamaly. Ýogsam gödek ýalňyşlyklar sebäpli derňew geçirýän maddamyznyň ýa-da elementimiziň netijesi dogry bolmaz.

Mukdar derňewinde absolyt we otnositel ýalňyşlyklary tapawutlandyryrlar. Ýalňyşlygy absolyt birlikde bilmekden ( $g.mg\%$ ) otnositel ýalňyşlygy kesgitlemek örän möhümdir.

**Absolyt ýalňyşlyk.** Bu barlaýan maddamyznyň alnan netijesiniň ululygynyň onuň hakyky bahasyndan tapawudydyr.

Meselem, kristal şekilli bariý hlorigiň düzüminden 14,70%

kristallaşan suw tapylan  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  formula boýunça kesgitlenende, kristallaşan suw 14,75% hasaplanylýan. Derňewiň absolyt ýalňyşlygy ( $A$ ) deň bolar:

$$A = 14,70 - 14,75 = -0,05\%.$$

**Otnositel ýalňyşlyk.** Bu absolyt ýalňyşlygyň ölçelýän ululygyň hakyky bahasyna bolan gatnaşygy bolup, ol 100-e köpeldilýär. Meselem,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  birleşmäniň düzümindäki kristallaşma suw ölçenilende otnositel ýalňyşlyk ( $D$ ) görerim hasaby bilen deň bolar.

$$D = \frac{-0,05}{14,75} \cdot 100\% = -0,34\%.$$

Has düşnükli bolmak üçin ýene bir mysala seredeliň.

Bir litr ergindäki duzuň hakyky konsentrasiýasy 0,5234 g deňdir. Derňew geçirilende onuň bir litrdäki agramy 0,5218 g deň bolupdyr. Şu hasaplamanyň absolyt we otnositel ýalňyşlyklaryny kesgitlemeli.

$$A = 0,5218 - 0,5234 = -0,0016 \text{ g.}$$

Bu ýerde aýyrmak ýa-da goşmak belliklerini goýmak hökman däl, sebäbi ikisi hem bir ýalňyşlyk.

$$D = \frac{-0,0016}{0,5234} \cdot 100\% = -0,31\%.$$

Otnositel ýalňyşlygy umumy görüşde şeýle ýazmak bolar:

$$D = \frac{A \cdot 100\%}{\text{hakyky baha}}.$$

Eger-de barlaýan maddamyznyň ululygynyň hakyky bahasy belli bolmasa, onda onuň ýerine köp gezek gaýtalanylýan parallel tejribeleriň ortaça arifmetiki ululygyny  $x_0$  almak bolar. Ortaça arifmetiki ululyk bilen her bir tejribäniň netijesinde emele gelen ululygy  $x_i$  deňeşdirýärler. Ortaça arifmetiki ululyk bilen

Barlaýan ion	Çökdürilýän forma	Grawimetrik forma
$SO_4^{2-}$	$BaSO_4$	$BaSO_4$
$Cl^-$	$AgCl$	$AgCl$
$Ca^{2+}$	$CaO, CaSO_4$	
$Fe^{3+}$	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ( $Fe(OH)_3$ )	$Fe_2O_3$

Çökdürilýän we grawimetrik formalar birnäçe talaplary ödemelidirler.

I. Çökdürilýän formadan edilýän talaplar:

1. Çökdürilýän forma örän az ereýji bolmalydyr ( $EKH < 10^{-4}$ ).
2. Çökündiniň strukturasy çökündini çalt süzmäge we garyndylardan ýuwup aýyrmaga amatly bolmalydyr.
3. Çökdürilýän forma aňsat we doly grawimetrik forma geçmelidir.

II. Grawimetrik ýa-da çekim formadan edilýän talaplar:

1. Grawimetrik forma himiki formanyň düzümine gabat gelmelidir.
  2. Grawimetrik forma himiki tarapdan durnukly bolmalydyr (suwuň buguny ýa-da  $CO_2$  özüne çekip almaga, okislenme-gaýtarylma hadysalaryna, giň temperatura aralygynda dargamaklyga durnukly bolmalydyr).
  3. Grawimetrik formanyň düzümindäki barlaýan elementiň mukdary mümkin boldugyça az bolmalydyr.
- Çökündini formasy boýunça kristal we amorf şekilli diýip bölmek bolar. Eger birleşmeler polýar baglanyşygy we ýokary ereýjiligi ýüze çykarýan bolsalar, onda olar kristal şekilli çökündini ýüze çykarmaga ukyply bolýarlar (kalsiniň sulfaty  $CaSO_4$ , kalsiniň gidratlaşan oksalaty  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ , düzüminde alty molekula suw saklaýan magniý ammoniý fosfaty

Şu yalňyşlyklaryň içinde iň howplusy yzygiderli yalňyşlykdyr, sebäbi olary hemişe ýüze çykarmak başartmaýar. Bu yalňyşlyklary ýüze çykarmagyň birnäçe görnüşleri bardyr. Şolaryň içinden iň köp ulanylýany tejribe (eksperiment) netijesinde alnan, haýsy hem bolsa bir elementiň mukdaryny şol elementiň standart erginde saklaýan mukdary bilen dürli usullaryň esasynda deňeşdirmekdir. Eger-de tejribe netijesinde we standart erginde gözlenilýän elementiň mukdary dürli usullarda (goýberilýän yalňyşlyklara görä) ýakyn bolsa, onda analitik derňewi dogry geçiripdir diýip hasaplanýar.

## DERÑEWIŇ HIMIKI USULLARY

### Grawimetrik usul derňewi

Derňewiň grawimetrik usuly (çekim) himiki usulyň mukdar derňewi bolup, ol barlaýan maddanyň düzümi böleginiň massasyny birleşmede ýa-da element görnüşde dogry ölçemäge esaslanandyr.

Derňewiň grawimetrik usuly öz gezeginde birnäçe usullara bölünýär:

1. Çökdürmek.
2. Kowmak.
3. Yönekey hatynda bölüp çykarmak.

**1. Çökdürmek usuly.** Bu usulda barlaýan düzümi bölgi kyn ereýän çökündi görnüşinde çökdürilýär (Çökdürilýän forma). Çökündi bölünip aýrylandan we ýakylandan ýa-da guradylandan soň, onuň agramyny analitiki terezilerde çekýärler (grawimetrik ýa-da çekim formasy).

Çökdürilýän we grawimetrik ýa-da çekim formalarynyň düzümi birmeňzeş bolmagy ýa-da olaryň biri-biri bilen deň gelmezligi mümkin.

250

deňeşdirilip alnan her bir netijäniň bahasyny şeýle kesgitlemek bolar:  $d = x_i - x_0$ . Şolaryň esasynda derňewiň dogry geçirilendigini kesgitlemek bolar. Ortaça arifmetiki ululykdan tapawudy absolyut birlikde ýa-da ortaça ululygyň bahasyny 100% diýip hasaplap, oňositel yalňyşlygy kesgitlemek bolar.

Hasaplamagy geçirmek üçin ortaça arifmetiki sany birnäçe parallel geçirilen tejribeleriň esasynda çykaryrlar. Meselem, aýdalyň  $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_n$  netijeler alnan.

Ýokarda aýdyşymyz ýaly, ortaça arifmetiki bahany  $x_0$  bilen bellesek, onda:

$$x_0 = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + \dots + x_n}{n} \quad (1)$$

bu ýerde  $n$  – eksperimentiň näçe gezek gaýtalanyp geçirilendigini görkezýär.

Ortaça tapawudy ýa-da gyşarmany  $\Delta_{\text{ort}}$  her bir eksperimentiň gyşarmasynyň ortaça arifmetiki baha bilen deňeşdirilip alnandaky jemini geçirilen tejribäniň (eksperimentiň) sanyna bölüp alýarys.

$$\Delta_{\text{ort}} = \frac{\sum [x_i - x_0]}{n} \quad (2)$$

Yalňyşlygy has takyk hasaplamak üçin her bir gözegçiligiň  $\Delta_{\text{ort}}$  yerine ortaça kwadratlaýyn yalňyşlygy ( $\delta$ ) şu formula boýunça hasaplaýarylar:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_0)^2}{n-1}} \quad (3)$$

Umuman (2) we (3) formulalar boýunça hasaplanýlyp alnan sanlar bir-birlerine ýakyndyr. Şonuň üçin, adatdaky ýagdaýlarda (2) formuladan peýdalanmaklyk yeterlikdir.

247

Mukdar derňewinde yalňyşlygy hasaplamagyň usuly has takyk düşnükli bolar ýaly bir meselä seredip geçeliň.

Suw turbalaryndan akýan suwuň umumy tahllygy kesgitlenilende şunuň ýaly netijeler alnan: 9,44; 9,55; 9,53; 9,21; 9,50; 9,20; 9,19; Alnan netijeler esasynda suwuň tahllygynyň ortaça kwadratlaýyn yalňyşlygyny kesgitlemeli.

Eksperiment esasynda alnan netijeleriň ortaça bahasyny tapýarys:

$$x_0 = \frac{9,44 + 9,55 + 9,53 + 9,21 + 9,50 + 9,20 + 9,19}{7} = 9,37$$

Her derňewiň netijesini ortaça alnan netijeden tapawutlandyryarys.

$$d = x_i - x_0$$

$$\begin{aligned} d_1 &= \\ d_2 &= \\ d_3 &= \\ d_4 &= \\ d_5 &= \\ d_6 &= \\ d_7 &= \end{aligned}$$

Şu tapawutlaryň alamatlaryny taşlaýarys.

Ortaça gyşarmany şu formula boýunça hasaplaýarys:

$$\Delta_{\text{ort}} = \frac{\sum (x_i - x_0)}{n}$$

Şeýlelikde, ortaça netijäni şu aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$X_0 = 9,25 \pm 0,05$$

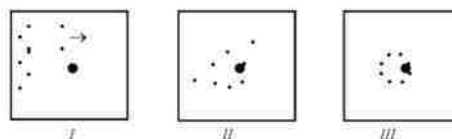
Has takyk hasaplamak üçin şu aşakdaky deňlemäni ulanyarys:

248

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_0)^2}{n-1}}$$

Analitigiň önünde derňewiň dogry geçirilendigini bilmek wezipesi durýar. Biziň ýokarda görşümiz ýaly özlerniň atlandyryşlaryna görä yalňyşlyklar absolyut we oňositel, gelip çykyşlary boýunça yzygiderli we tötänleýin bolýarlar. Yalňyşlyklara dogry häsiýetnama bermek üçin olaryň dogrulygyny we gaýtalananda alynýan netijelerini kesgitlemekligi başarmaly. Yalňyşlygyň dogrulygy onuň hakyky bahasy bilen tejribe netijesinde alnan bahasynyň ululygynyň ýakyn bolmagydyr. Öndürjilik bu tejribeler parallel gaýtalananda alynýan netijeleriň bir-birine ýakyn bolmaklarydyr. Derňewiň dogrulygy yzygiderli yalňyşlyklar boýunça, öndürjilik ýagny gaýtalananda alynýan netijeler bolsa tötänden bolýan yalňyşlyklar bilen kesgitlenýär. Yalňyşlyklaryň dogrudygyna we gaýtalananda alynýan netijeleriň dogrudygyna bolsa tötänden bolýan yalňyşlyklar bilen kesgitlenýär. Yalňyşlyklaryň dogrudygyna we gaýtalananda alynýan netijeleriň dogrudygyna 10.1-nji surat arkaly göz ýetirmek bolar. Şu ýerde üç atyjy bir maksat üçin atýarlar diýip düşüneliň.

Üçünji atyjynyň atyşynyň netijesi we onuň gaýtalanýşy gowy. Diýmek, analitik hemişe üçünji atyjynyň netijesi ýaly netije almaga çalyşmalydyr.



10.1-nji surat. Derňewiň dogrudygyny we gaýtalanýşy görkezýän shemalar

249

2. Bariniň mukdaryny göterim hasaby bilen şu formula boýunça kesgitleýäris:

$$\%Ba = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100 = \frac{0,4644 \cdot 0,5887}{0,4872} \cdot 100 = 56,09\%$$

ýa-da 3-nji usul bilen hem işlemek bolar:

$$\%Ba = \frac{a \cdot A \cdot 100}{m \cdot M} = \frac{0,4644 \cdot 137,40 \cdot 100}{0,4872 \cdot 233,40} = 56,09\%$$

Çökündiniň massasy terezilerde çekilip alnanda, oturdan soň dört san alynýar. Şoňa görä-de, hasaplama faktory we derňewde alynýan derňewiň hemme netijelerini oturdan soň 4 belgili san bilen aňladylmalydygyny ýatdan çykarmaly daldır.

### Kowmak usuly

Bu usulda barlanyan maddanyň düzümi bölgegi temperaturanyň, kislotanyň, esasyň we ş.m. täsiri astynda mukdar taýdan uçujy birleşmeler görnüşinde doly kowulup çykarylýar.

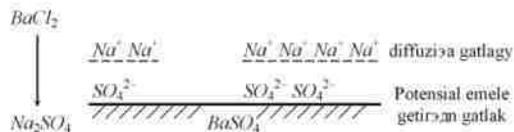
Kowmaklyk usuly öz gezeginde iki usula bölünýar:

- dogry kowmak usuly;
- aýlawly kowmak usuly.

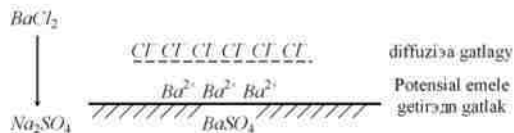
Dogry kowmak usulynda barlanylan maddanyň uçujy düzümi bölgegi degişli sorujynyň kömegi bilen sorulup alynýar. Sorujynyň agramynyň köpelmegi esasynda barlanyan düzümi bölgegiň mukdaryny kesgitleýärler. Meselem, karbonat birleşmelerini düzümindäki  $CO_2$ -ni kesgitlemek üçin ony sorujy turbanyň üstünden goýberýärler. Sorujy turbanyň içini natron heki ( $CaO + NaOH$ ) bilen doldurýarlar. Sorujy turbanyň massasynyň agramy esasynda  $CO_2$ -niň mukdaryny kesgitleýärler.

272

özlerine tarap çekip diffuziýa gatlagyny emele getirýärler. Bu hadysalary şeýle shema boýunça görkezmek bolar:



Potensial emele getirýän gatlagyň zaryady çökdürmek hadysasynda ters tarapa üýtgemegi mümkindir. Ergindäki hemme  $SO_4^{2-}$  ionlary doly çöküp gutarandan soň, artýkmaç mukdarda guýlan  $BaCl_2$  erginiň birmeňzeş atly  $Ba^{2+}$  ionlary  $BaSO_4$  çökündisiniň üstüne çekilip başlaýarlar we potensial emele getiriji gatlagy emele getirýärler. Bu ýagdaýda çökündiniň üsti položitel zaryadlanýar. Položitel zaryadlanan çökündi erginden otisatel zaryadlanan  $Cl^-$  ionlaryny öz üstlerine çekip, diffuziýa gatlagyny emele getirýärler:



Şu mysalda çökündini adsorbirlenen  $Cl^-$  ionyndan halas etmek üçin ýuwujy suwlar bilen ýuwyarlar. Eger-de erginde  $Cl^-$  iony bolman  $NO_3^-$  iony bolan bolsady, onda diffuziýa gatlagyna  $Cl^-$  ionlary adsorbirlenmän  $NO_3^-$  ionlary adsorbirlenerdiler, sebäbi  $Ba(NO_3)_2$  duzunyň  $BaCl_2$  duzuna garanda ereýijiligi azdyr.

Meselem, eger-de  $Al^{3+}$  ionynyň  $Co^{2+}$  ionynyň gatnaşmagynda  $NH_4OH$  ergini bilen çökdürsek, onda  $Al^{3+}$  iony  $Al(OH)_3$  çökündisi görnüşinde çökýär, emma  $Co^{2+}$  iony bolsa onat ereýän kompleks birleşmäni  $[Co(NH_3)_4(OH)_2]$  emele getirip

257

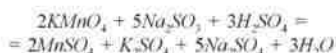
erginde galýar.  $Al(OH)_3$  çökündiniň onat adsorbirlemek häsiyeti bardyr. Şonuň üçin ol ergindäki  $Co^{2+}$  ionlarynyň birentegini adsorbirlýär. Şonuň şeýledigini  $Al(OH)_3$  çökündisiniň gyzyl gül reňke öwürülmegi şaýatlyk edýär. Çökündini ýuwmak bilen ony  $Co^{2+}$  ionyndan arassalap bolmaýar. Çökündini ýuwlup ýakylandan soň gök reňkli düzümi  $xCoO \cdot yAl_2O_3$  bolan çökündi berýär. Biziň bilşimiz ýaly,  $CoO$  ýaşyl reňkli,  $Al_2O_3$  bolsa reňksiz diýen ýalydyr.

Şu mysalda  $Al(OH)_3$  çökündisini arassa almak üçin iki gezek çökdürmek ýa-da täzeden çökdürmek usullaryny ulanylýarlar.

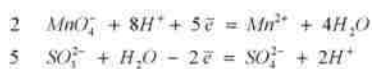
Erginde  $Al^{3+}$  ionyny kesgitlenende edil şunuň ýaly ýagdaý  $NH_4OH$  artýkmaç mukdarda alnanda  $Ni^{2+}$  kompleks iony bilen hem bolup geçýär. Erginde  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  iony galýar.

Ýa-da erginde  $Al^{3+}$  ionyny kesgitlenende  $Co^{2+}$  we  $Ni^{2+}$  ionlary bilelikde bolsalar, onda artýkmaç  $NH_4OH$  ergini guýlanda, olar  $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  kompleks ionlary görnüşinde erginde galýarlar.  $Al^{3+}$  ionlary bolsa  $Al(OH)_3$  görnüşinde çökündide bolýar.

$BaCl_2$  we  $KMnO_4$  erginleriniň garyndysynyň üstüne az-azdan köp mukdarda  $H_2SO_4$  erginini guýýarys (tä güýçli kislotla gurşawyna çenli). Şundan soň erginde galan  $KMnO_4$  birleşmesini  $Na_2SO_4$  erginini guýmak bilen gaýtarylýar. Gaýtarylma täsirleşmesini şeýle deňleme bilen ýazmak bolar:



ion görnüşinde



258

Yokarky hasaplamalar has düşnükli bolar ýaly bir mesela seredip geçeliň.

Himiki tarapdan arassa bolan bariý hloridiniň  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  düzümindäki barini kesgitlemeli.

Bu ýerde arassa  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  nusganyň agramy 0,4872 gram. Alnan bariý sulfatynyň  $BaSO_4$  çökündisiniň massasy bolsa 0,4644 g. deňdir.

Şu meseläni iki usul bilen çözmek bolar:

#### 1-nji usul.

1. Alnan  $BaSO_4$  çökündisiniň ( $M_r = 233,40$ ) düzüminde näçe gram bariniň ( $A_r = 137,40$ ) bardygyny kesgitleýäris:

$$233,40 \text{ gr. } BaSO_4 \text{ — } 137,40 \text{ gr. } Ba \text{ saklanýar,}$$

$$0,4644 \text{ gr. } BaSO_4 \text{ — } x \text{ g. } Ba \text{ saklanýar.}$$

$$x = \frac{137,40 \cdot 0,4644}{233,44} = 0,2733 \text{ gr.}$$

2. Bariniň mukdaryny göterim hasabynda kesgitleýäris:

Berlen 0,4872 gr.  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  — 100% diýip hasaplaýarys

$$\text{Alnan } 0,2733 \text{ gr. } Ba \text{ — } x \%$$

$$x = \frac{0,2733}{0,4872} \cdot 100 = 56,09\%.$$

Diýmek,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  özüniň düzüminde 56,09% bariý saklaýar.

#### 2-nji usul.

1. Bariniň hasaplama faktory  $F$  tapýarys:

$$F = \frac{A_{Ba}}{M_{BaSO_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887.$$

271



onda barlaýan maddamyzyň ýa-da elementiniň mukdaryny şu formula boýunça kesgitlemek bolar:  $x = a \cdot F$

Eger-de derňew pipetkalamak usuly boýunça geçirilen bolsa, ýagny kolbanyň göwrümi ( $V_1$ ) we pipetkanyň göwrümi ( $V_2$ ) göz önünde tutulan bolsa, onda maddanyň mukdaryny şu formula boýunça kesgitlemek bolar:

$$x = a \cdot F \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Barlaýan maddamyzyň mukdaryny göterim (%) hasaby bilen kesgitlejek bolsak, onda barlamak üçin alnan düzümi böleginiň massasyny " $m$ " bilen bellesek, hasaplamaklygy şu formula boýunça geçirmek bolar:

Aýratyn çekim usuly üçin:

$$x = a \cdot F \cdot \frac{100}{m}$$

ýa-da

$$x = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100$$

Pipetkalamak usuly üçin:

$$x = a \cdot F \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{100}{m}$$

Tehnikada, oba hojalygynda we senagatda derňewiň netijesi taýýar formula boýunça kesgitlenilýär:

$$x = \frac{a \cdot A \cdot 100}{m \cdot M}$$

Bu ýerde  $a$  – alnan grawimetrik formanyň massasy;

$m$  – nusganyň çekim mukdary;

$A$  – kesgitlenýän elementiň atom massasy;

$M$  – çökdürilýän molekulýar massasy.

270

Täsirlleşmäniň netijesinde ergin reňksizlenýär, emma çökündi melewşe reňke boýalýar. Bu bolsa  $BaSO_4$ -iň reňksiz çökündisi bilen bilelikde  $KMnO_4$  çökündisiniň birnäçe mukdarynyň çökendigini, ýagny çökündiniň içindedigini görkezýär.

**Inklýuziýa (izomorfizm – izo – diýmek birmeňzeş, birtüýsli ýa-da birhili diýmekdir).**

Izomorfizm – bilelikde çökdürilen birleşmeleriň molekulýar gurluşlary birmeňzeş şekilli kristal formada bolmalkydyr.

Bilelikde çökdürmäniň bu görnüşinde kristallaryň garyndysyndan emele gelen çökündi çökyär. Muňa mysal edip dürli zäkləri almak bolar. Eger suwda reňksiz alýuminiý-kaliý zägi  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  bilen deňişli melewşe reňkli hrom-kaliý zäginä  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  eretsek we olary kristallaşmaga goýsak, alýuminiý-kaliý we hrom-kaliý zäkləriniň kristallarynyň garyndysy emele gelýär. Erginde  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ -nyň konsentrasiýasy köpeldilse, onuň reňki şonça goýulaşýar. Şonuň ýaly-da  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ -nyň konsentrasiýasyny köpeltmek bilen ergini reňksizlendirmek bolýar. Şeýlelikde bularyň konsentrasiýalaryny durmuksyz üýtgetmek bilen aýry-äýrylykda  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  kristallaryny we  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  kristallaryny almak bolýar. Diýmek, bularyň birmeňzeş guralan formalary bardyr. Şoňa görä-de bu görnüşdäki maddalaryň kristallarynyň formasy hem birmeňzeş bolýar. Şu ýerden hem "izomorf" ady, ýagny birmeňzeş formaly at gelip çykýar.

Izomorfizmiň düşündirişine görä, çökdürilýän ionlar we garyndy ionlar birmeňzeş koordinasiýaly sanly (k.s.) we ýakyn radiusly ( $r$ ) bolsalar, olar emele gelýän kristal gözeneginde, onuň durmuklylygyny bozman biri-birleri bilen çalşyp bilýärler. Meselem, radiý ionyň radiusy  $Ra^{2+}/r = 1,52E$  ( $E$  – angstrom  $10^{-8}$  sm-e deňdir)  $Ba^{2+}$  ionynyň radiusyna 143 E-e ýakındyr.

259

$BaSO_4$  we  $BaSO_4$  kristallary birmeňzeşdir. Şoňa görä-de  $BaSO_4$  bilen bilelikde  $BaSO_4$  garyndy bolup çökyär.

Inklýuziýa sebäpli  $AgBr$  çökündisinde  $Br^-$  ionynyň  $Cl^-$  ionyna,  $BaSO_4$  çökündisinde  $Ba^{2+}$  ionynyň  $Pb^{2+}$  ionyna ýa-da  $SO_4^{2-}$  ionynyň  $CrO_4^{2-}$  ionyna,  $MgNH_4PO_4$  çökündisinde,  $NH_4^+$  ionynyň  $K^+$  ionyna doly bolmasa-da çalşmaklary mümkindir.

#### Bilelikde çökdürme bilen bagly bolan ýalňyşlyklary aradan aýyrmagyň ýollary

Bilelikde çökdürme grawimetrik usulda esasy ýalňyşlyklaryň bir çepmesidir. Şonuň üçin analitik derňewiň netijesinde bilelikde çökdürmäniň täsirini azaltdy ýaly ýollary tapmalydyr we ulanmalydyr.

Adsorbsiýa arkaly bilelikde çöken birleşmäni çökündiniň üstünden aýyrmak üçin derňewiň deňişli usulyýetini saýlap alýarlar we çökündini ýuwmak usuly bilen arassalaýarlar.

Kawagtlarda bir iony başga ion bilen çalşyryp, bilelikde çökdürmäniň täsirini azaltmak bolýar. Meselem, eger-de  $Ba^{2+}$  ionyny  $Fe^{3+}$  ionynyň gatnaşmagynda çökdürmeli bolsa, onda  $Fe^{3+}$  ionyny  $Fe^{2+}$  ionyna gaýtarmaklyk amatlydyr, sebäbi  $Fe^{2+}$  iony  $BaSO_4$  bilen örän gowşak adsorbirlenýär. Şonuň ýaly bilelikde çökdürmäni birnäçe adsorbirlenen ionlary berk kompleks birleşmelere öwürmek bilen hem azaldýarlar.

Bulardan başga-da bilelikde çökdürmäni deňişli reaktiwleri biri-biriniň üstüne guýmagyň tizligini üýtgetmek bilen azaltmak bolýar.

Okklýuziýa arkaly hapalanan çökündileriň hapalaryny azaltmak üçin erginleri guýmaklygyny düzgünine we çökdürjini guýmaklygyny düzgünine we çökdürjini guýmaklygyny tizligine üns bermelidir. Meselem,  $BaSO_4$  çökdürilende  $BaCl_2$ -niň erginiň üstüne  $H_2SO_4$  ergini guýulanda diffuziýaly gatlakdan  $Cl^-$  ionyny  $SO_4^{2-}$  iony doly gysyp çykaryp bilmeýär. Şoňa görä-de  $Cl^-$

260

Barlaýan ion ýa-da madda	Alynýan madda (grawimetrik forma)	Hasaplama faktory
$Mg^{2+}$	$Mg_2P_2O_7$	$2A Mg/M Mg_2 P_2 O_7$
$Ba^{2+}$	$BaSO_4$	$A Ba/M BaSO_4$
$Fe^{3+}$	$Fe_2O_3$	$2A Fe/M Fe_2 O_3$
$FeO$	$Fe_2O_3$	$2M FeO/M Fe_2 O_3$
$MgO$	$Mg_2P_2O_7$	$2M MgO/M Mg_2 P_2 O_7$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	$F = 2M (MgSO_4 \cdot 7H_2O) / M Mg_2 P_2 O_7$

Meselem, ýokarky myssallardan  $F$  tapmak üçin  $MgO$ -nyň we  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -nyň molekulýar massalaryny iki gezek köp almaly bolýar, sebäbi  $Mg_2P_2O_7$  molekulasy magniniň iki atomyny saklaýar.

Şeýlelikde, ýokarda görkezilen maddalar üçin hasaplama faktorlary şeýle kesgitlenilýär:

$$F_1 = \frac{2A}{Al_2O_3} = \frac{2 \cdot 26,98}{101,96} = 0,5292$$

$$F_2 = \frac{SO_3}{BaSO_4} = \frac{80,06}{233,39} = 0,3430$$

$$F_3 = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 24,31}{222,55} = 0,2186$$

Analitiki köpeldijiniň ýa-da hasaplama faktorynyň bahalaryny himiki maglumat kitaplaryndan tapmak bolar. (Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. 1979 г. стр. 58-67).

Barlaýan maddamyzyň mukdaryny ( $x$ ) tapmak üçin grawimetrik formanyň massasyny ( $a$ ) we deňişli hasaplama faktoryny ( $F$ ) bilmek gerekdir.

Eger derňew aýratyn çekim usuly bilen geçirilen bolsa,

269

## Grawimetrik usul derňewindäki hasaplamalar

Grawimetrik usulda çökdürmek derňewi bilen barlag geçirilende, analitiki terezilerde barlaýan maddamyzyň dogry özüni çekmän, şoňa ekwiwalent mukdarda bolan başga maddany, ýagny grawimetrik formany çekýäris. Meselem, bariý hloridiniň düzümindäki bariý kesgitlenende, terezide bariý maddasy çekilmän, ony derňew netijesinde alnan birleşmesi görnüşinde çekilýär. Eger-de magniý kesgitlenýän bolsa, onda derňew netijesinde emele gelen  $Mg_3P_2O_8$  maddasynyň agramy çekilýär.

Barlaýan maddamyzyň mukdaryny ýa-da görterimini kesgitlemek üçin kyn bolmadyk hasaplama geçirilýär. Onuň üçin analitiki köpeldiji ýa-da hasaplama faktory ( $F$ ) ulanylýar.

Hasaplama faktory barlaýan maddanyň ýa-da elementiň näçe gramynyň 1 gram grawimetrik ýa-da çekim formasyna saklanyandygyny görkezýär.

Meselem: 1 gr.  $Al_2O_3$  dogry gelýär 0,5292 gr.  $Al$   
 1 gr.  $BaSO_4$  0,3430 gr.  $SO_3$   
 1 gr.  $Mg_3P_2O_8$  0,2185 gr.  $Mg$

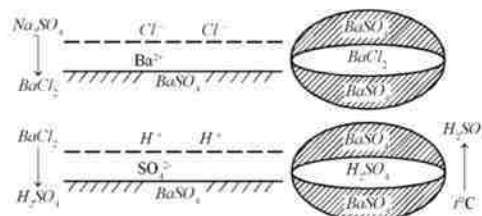
Hasaplama faktory barlaýan maddamyzyň molekulýar ýa-da atom massasynyň onuň grawimetrik formasynyň massasyna bolan gatnaşygy bilen hasaplanýar. Yöne şu ýerde stehiometrik koeffisiýent hökman göz önünde tutulmalydyr.

$$F = \frac{\text{Barlaýan maddanyň molekulýar ýa-da atom massasy}}{\text{Maddanyň grawimetrik formasynyň molekulýar massasy}}$$

Yokarda görkezilen mysallardan görnüşi ýaly, barlaýan ionyň ýa-da maddanyň atom ýa-da molekulýar massasy ika köpeldilýär, sebäbi olar biri-birlerine ekwiwalent bahaly, ýagny barlaýan elementiň atom sany barlaýan ionda ýa-da maddada we alynýan maddada birmeňzeş mukdarda bolmalydyr.

268

ionynyň birnäçe mukdary çökündiniň içinde galyp,  $BaSO_4$  çökündisi  $BaCl_2$  bilen hapalanýar. Eger tersine bolan ýagdaýda, ýagny  $H_2SO_4$  ergininiň üstüne  $BaCl_2$  erginini guýsak, okklyuziýanyň netijesinde  $H_2SO_4$  garyndysyny saklaýan  $BaSO_4$  çökündisini alýarys. Haçan-da çökündi gyzydrylanda  $H_2SO_4$  uçup gidýär. Yokarda aýdylanlaryň hemmesine şu shemalar boýunça göz ýetirmek bolar:



Çökdürjini kem-kemden haýallyk bilen guýsaň, çökündi hem haýal emele gelýär. Kristallaryň haýal ösmekleri okklyuziýany azaldýar we arassa uly kristallaryň emele gelmegine ýardam edýär. Çökündiniň üsti näçe az bolsa, şonça-da adsorbsiýa hadysasy azalýar. Hapa çökündileri okklyuziýadan arassalamak üçin täzeden ikinji gezek çökdürmek usulyny ulanylýarlar, ýagny çökündini süzgüç kagyzyndan süzýärler, ýuwyarlar, eredýärler we täzeden çökdürýärler. Şeýle edilende hapa garyşyklaryň konsentrasiýalary azalýarlar we emele gelen çökündi ýeterlik derejede arassa halyna bolýar.

Grawimetrik derňewinde inklyuziýa (izomorfizm) esasynda emele gelýän ýalňyşlyklar şeýle uly dälidir. Bu ýagdaýda ilki päsgele berýän ionlary haýsy hem bolsa bir ýol bilen erginiň düzüminden aýyrýarlar we soň çökmekligi amala aşyrýarlar.

261

## Süzmeç

Çökündini ýuwmak we süzmek iň esasy we jogapkärli işleriň biridir. Derňewiň anyklygy şu işleriň dogry geçirilmegi bilen hem baglanyşyklydyr. Grawimetrik derňewde çökündini süzmek üçin taýýar külsüz süzgüç kagyzlaryny ulanylýarlar. Külsüz süzgüç kagyzlary kagyznyň düzümindäki köp mineral maddalary aýyrmak üçin duz we florowodorod kislotalary bilen işlenendir. Şunuň ýaly süzgüçler özläriniň düzüminde az küli saklaýarlar. Olaryň agramy süzgüç kagyzynyň toplumynyň daşyna oralan lentada görkezilendir. Olar ýananda az küli galdyryrlar. Eger süzgüç kagyznda görkezilen küliň agramy 0,0002 g-dan köp bolsa, onda onuň agramyny çökündiniň agramyndan aýyrmalydyr. Külsüz süzgüç kagyzlarynyň dyklylygy dürli-dürli. Külsüz süzgüç kagyzlaryny goýberilýän markalary boýunça şeýle häsiýetlendirme bolar (10.1-nji tablisa).

Süzgüç kagyzynyň ölçegi çökündiniň görümine görä saýlanyp alnýar. Erginiň görümi bu ýerde rol oýnamayar. 0,5 g. agramly çökündi üçin diametri  $7 \div 9$  sm bolan süzgüç kagyzyny we diametri 6 sm bolan guýgujy alýarlar. Süzgüç kagyz taýýarlanylýan guýguçda oturdylanda, süzgüç kagyzynyň yokarky gyrasy guýgujyň gyrasyndan  $0,5 \div 1,0$  sm çenli aşakda bolmalydyr.

Laboratoriýa tejribeliginde soňky wagtlarda adatkaky külsüz süzgüç kagyzlaryndan başga-da aýna süzgüç göweçleri ýa-da guýguçlary ulanylýar. Bu aýna göweçlere (porly) deşikli aýna plastinkasy berkidilen. Olaryň geçirijiligi dürli bolandan soň, satuwda olaryň dört görnüşi (1-den 4-e çenli belgili) hödürlenýär. Belgisiniň köpelmegine görä olaryň deşikleriniň ölçegi kiçilýär. Analitiki işler üçin kiçi deşikli (3 we 4 belgili) göweçler ulanylýarlar.

Süzmeç üçin aýna göweçlerinden başga-da düýbi deşikli

262

## Çökündini guratmak we ýakmak

Çökündini guratmagy guradyjy gapda  $250^\circ\text{C}$ -den ýokary bolmadyk temperaturada geçirilýär. Çökündini ýakmaklyk bolsa mufel (oda çydamly senagat pejiniň kamerasy) peçlerinde ýa-da gaz gorelkasynyň (ýanýan ýeri) ýalnynda  $500 \div 1200^\circ\text{C}$  temperaturada 30-40 minudyň dowamynda geçirilýär. Ýakmaklyk, esasan, beýik we pes farfor tigellerinde geçirilýär. Ýakmaklykda çökündilere howanyň gelmegi oňat üpjün edilmelidir.

Pes göweçleriň 6 sany san belgisi bardyr. Olar özläriniň ölçegleri we görümleri bilen tapawutlanýarlar. Köplenç,  $BaSO_4$ ,  $Mg_3P_2O_8$  ýaly çökündileri ýakmak üçin 2 we 3 san belgili göweçler ulanylýar. Göwrümi uly bolan çökündileri, meselem,  $SiO_2 \cdot H_2O$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  ýakmak üçin 4 san belgili göweçleri ulanylýarlar.

Farfor göweçleri mufel pejinde  $600 \div 1200^\circ\text{C}$  temperaturada 30-40 min dowamynda ýakmak bolar. Tigeli ýanmadyk süzgüç kagyz bilen mufel pejinde ýakmazdan ön, onuň süzgüç kagyzyny gaz gorelkasynda ýa-da elektrik plitkada gyzydryp, küle öwürmeli, ýöne ýalyn bilen ýanmaklyga ýol bermeli däl, sebäbi ýalyn bilen ýansa ýitginiň bolmagy mümkindir.

Ýakylan göweçleri sowatmak üçin we olaryň howadan özlärine çyglygy çekip almazlygy üçin eksikatorlarda saklaýarlar.

Eksikatorlaryň düýbinde eksikatornyň içini çygsyz, gury saklaýan madda, köplenç, kalsiý hloridi, kükürt kislotsy ýa-da fosfor ( $P$ ) oksidi bolmalydyr. Çökündini göweçlerde ýakmaklygy tä çökündi belli bir agram mukdaryny alýança dowam etdirmeli (adatça, 3-4 gezek gaýtalanýar).

Göweçler ýörite göweç tutguçlary (jübtok) bilen tutulmalydyr.

267

Meselem,  $BaSO_4$  çökündisi 5%-li  $BaCl_2$  ergini bilen çökürülip alynýar. Çökündini duz kislotasy goşulyp turşadylan suw bilen ýuýýarlar.

Çökündini ýuwmaklygy ilki dekantasiya usuly bilen geçirýärler, soň bolsa süzgüç kagyzyna ýuwlýar. Çökündini ýuwmaklyk ýuýan ionymyz tä çökündiniň düzüminden aýrylança, ýagny ýuýan ionymyz otrisatel täsirleşme berýänçe dowam etmelidir. Meselem  $BaSO_4$  çökündisiniň üstüne adsorbirlenen  $Cl^-$  ionyny ýuwlunda,  $Ag^+$  kümüş iony bilen ak çökündi ýa-da bulançaklyk emele getirmeyänçe ýuýýarys. Çökündini dekantasiya usuly bilen ýuwmaklyk şeýle geçirilýär. İçinde çökündi bolan stakanyň üstüne birnäçe mukdarda ýuwujy ergini guýýarlar, oňat garyşdyrýarlar we birnäçe wagt, ýagny çökündi oňat çökyänçe garaşýarlar. Soň çökündiniň üstündäki suwuklygy aýna taýajygynyň üsti bilen süzgüç kagyzyna guýýarlar, şundan soň stakana ýene täze ýuwujy suwuklygy guýýarlar we garyşdyrýarlar. Çökündi çökenden soň suwuklygy aýna taýajygynyň üsti bilen ýene süzgüç kagyzyna guýýarlar. Şu usul bilen çökündi ýuwlunda çökündiniň her bir bölejigi oňat arassalanýar we ýuwmaklyk tizleşýär.

Şeýlelikde, dekantasiýany birnäçe gezek gaýtalamaly we soňundan hemme çökündini suwuklyk bilen birlikde ýitgisiz süzgüç kagyzyna geçirmeli. Stakanyň gyralarynda we aýna taýajygynyň üstünde çökündi galmaly däl. Olary ýuwujy suwuklyklaryň ýa-da süzgüç kagyzynyň kömegi bilen süzgüç kagyzda doly geçirmelidir. Şundan soň çökündini süzgüç kagyzda ýuwmaklygy ýuýan ionymyzyň otrisatel täsirleşmesine çenli dowam etdirmelidir.

Çökündini süzmekligi we ýuwmaklygy bir sapakda (80-90 minudyň dowamynda) geçilip gutarmalydyr. Şeýle edilmese çökündi gurayar, ýarylar we soň ony ýuwmak mümkinçiligi bolmaýar.

266

10.1-njy tablica

**Külsüz süzgüç kagyzlary**

Markasy (lentanyň reňki)	ujyk deşijekleriniň ulşegi (mm)	Ulanylýan sagdalary
Gyzyl	10	Amorf çökündileri tiz süzýär. Meselem, $Fe(OH)_3$ , $Al(OH)_3$ we metallaryň sulfidlerini süzmek üçin ulanylýar.
Ak	3,5	Uly kristal şekilli çökündileri orta tizlikde süzýär, meselem, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ çökündisini we şeýle-de kremniý kislotasyny $H_2SiO_3$ süzmekde ulanylýar.
Gök	1,4 2,5	Kiçi kristal şekilli çökündileri haýal süzýär, meselem, $BaSO_4$ , $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökündilerini süzmek üçin ulanylýar.
Sary		Çagyzlandyrylan süzgüçler bolup, olar amorf çökündileri we garym-oksidler süzmek üçin ulanylyp bilner.

farfor tigelleri hem ulanylýar. Farfor tigelleriniň aýna tigellerinden tapawudy, ol ýokary temperatura çydamlıdyr, ýöne olaryň özlere çyç çekip almak häsiýetleri bardyr.

### Çökündini ýuwmak

Çökündini ýuwmaklygyň maksady çökündiniň üstüne adsorbirlenen hapa garyndylardan we çökündäki süň beýleki erginlerden arassalamakdyr. Adsorbirlenen garyndylar ergindäki ionlar bilen deňagramlykda bolýarlar. Şoňa görä-de ýuwlunda bu ergin arassa suw bilen ýa-da haýsy hem bolsa bir ýuwujy ergin bilen çalşylýar. Şeýlelikde, desorbsiya hadysasy adsorbsiya

263

hadysasyndan köp bolmalydyr. Netijede çökündi ýuwlunda, ol ýuwaş-ýuwaşdan adsorbirlenen hapalardan arassalanýar we ahlynda yeterlikli arassa çökündi alynýar.

Çökündini ýuwmaklykda iň esasy meseleleriň biri hem çökündini haýsy ýuwujy ergin bilen hem ýuwmaklygy saýlap almakdyr. Çökündileri ýuwar ýaly ýuwujy erginleri saýlap almak üçin, esasan, dört ýagdaýy göz önünde tutmalydyr:

#### 1. Çökündini çökürdijiniň ergini bilen ýuwmak

Bu ýagdaýda çökündini çökürdijiniň gowşak (pes konsentrasiýaly) bilen ýuýýarlar. Yuwmak üçin ulanylýan çökürdijiniň ergini ýa-da çökürdijiniň ionyny saklaýan haýsy hem bolsa bir elektrolitiň ergini hökman uçujy madda bolmalydyr. Sebäbi onuň galyndysy çökündi ýakylanda doly uçup gittmelidir, ýagny çökündiniň düzüminden aýrylmalydyr. Meselem,  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  çökündisini 45%-li  $(NH_4)_2C_2O_4$  ergini bilen çökürülýär we 0,1%-li  $(NH_4)_2C_2O_4$  bilen bolsa ýuwlýar.

#### 2. Elektrolitleriň ergini bilen ýuwmak

Köp çökündiler arassa suw bilen ýuwlunda, çökündide peptizasiya diýip atlandyrylýan ýagdaý ýüze çykýar, ýagny çökündi kolloid erginine geçýär. Şeýlelikde, çökündiniň birnäçe bölegi süzgüç kagyzdan geçip ýitýär. Şu zyýanly hadysanyň önüni almak üçin çökündi arassa suw bilen ýuwluman haýsy hem bolsa bir elektrolitiň gowşak ergini bilen ýuwlýar. Şu ýagdaýda çalyşma adsorbsiýasy bolup geçýär. Şeýlelikde, çökündiniň peptizasiya hadysasynyň önü alynýar. Bu ýagdaýda hem ýuwmak üçin ulanylýan elektrolit uçujy bolmalydyr we çökündi ýakylanda onuň düzüminden doly aýrylmalydyr.

Amalyýetde bu ýagdaý üçin uçujy kislotalar, eger çökündi kislotada ereýän bolsa, onda ammoniý duzlary ulanylýarlar. Meselem,  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  çökündilerini çökdürmek üçin 10%-li  $NH_4OH$  erginini, ýuwmak üçin bolsa 2%-li  $NH_4NO_3$  erginini ulanylýar.

264

### 3. Çökündiniň gidrolizini ýatyrýan maddalar bilen ýuwmak

Käwagtlar çökündi arassa suw bilen ýuwlunda gidrolizleşýärler. Şoňa görä-de çökündiniň ereýjiligi artýar ýa-da çökündiniň grawimetrik formasy onuň belli himiki formasynda dogry gelmeýär. Şonuň üçin şunuň ýaly gidrolizleşýän çökündiler gidroliz hadysasyny ýatyrp bilýän erginler bilen ýuwlýar. Meselem,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  çökündini magniý duzunyň üstüne 10%-li  $Na_2HPO_4 + NH_4OH$  ergini goşulyp alynýar.

Alnan  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  çökündisi suw bilen ýuwlunda gidroliz hadysasy şeýle geçýär:



Gidrolizi ýatyrmak üçin gidroliz hadysasynda haýsy hem bolsa bir emele gelen önümi guýmalydyr. Bizniň şu mysalymyza çökündi 2,5%-li  $NH_4OH$  ergini bilen ýuwlýar.

Şunlukda, gidroliziň deňagramlylygy çepi tarap ýagny gidroliziň derejesiniň azalýan tarapyna süýşýär we gidroliz hadysasy ýatyrlyýar.

#### 4. Çökündini suw bilen ýuwmak

Çökündini suw bilen ýuwmaklygy, haçan-da çökündi suw bilen ýuwlunda eräp ýitgi bolmaz, kolloid ergin emele gelmez we gidroliz geçmez diýip hasaplanan halatynda maslahat berilýär.

Çökündini ýuwmak üçin suw mylaýym gyzygyn halýnda ( $40 \pm 50^\circ C$ ) ulanylsa amatly bolýar, sebäbi temperaturanyň köpelmegi bilen adsorbsiya we şepbeşiklik koeffisiýenti azalýar we süzmeklik çaltlanýar. Emma birnäçe çökündileriň temperaturanyň galmagy bilen ereýjiligi köpeli, ýitgä sezewar bolýarlar, şonuň üçin hem haýsy çökündileriň temperatura ýokarlananda ereýjilikleri köpeliýän bolsa, onda olary ýuwlunda suwy gyzydman ýuwmalydyr.

265

Titrimetrik usulda aýratyn çekimli titrleniş hem ulanylýar. Aýratyn çekimli titrleniş aşakdaky ýaly geçirilýär. Çekilip alnan madda suwda ýa-da başga eredijide eredilýär. Alnan erginiň hemmesi bir gezekde titlenýär.

Pipetkalamak usuly boýunça titlemek şeýle geçirilýär. Derňelýän madda ölçeg kolbasýnda eredilýär we kolbanyň belligine çenli suw ýa-da başga erediji bilen doldurylýar. Kolbadaky taýýarlanylýan erginden derňew geçirmek üçin pipetka bilen bir göwrüm alnyp titlenýär.

#### Titrimetrik usul derňewinde hasaplamalar

Barlanylýan maddanyň mukdaryny gram hasabynda kesgitlemek üçin şeýle bir mysala seredeliň.

Meselem: ergindäki konsentrasiýasy belli bolmadyk maddalary kesgitlemek gerek bolsun. Ony kesgitlemek üçin konsentrasiýasy näbelli ergin bolan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erginini titri belli bolan  $\text{HCl}$  ergini bilen titleşýäris. Titlenende şeýle täsirleşme geýýär:



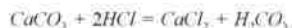
Täsirleşmeden görnüşü ýaly, 1 g-mol (106,0 g)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  titlemek üçin 2 g-mol (2·36,47 g)  $\text{HCl}$  harçlanylýar. Eger-de  $\text{HCl}$  ergininiň titrini  $T_{\text{HCl}}$  bilen bellesek we titlemek üçin harçlanylýan kislotanyň göwrümünü  $V_{\text{HCl}}$  sm<sup>3</sup> diýip bellesek, onda derňew edýän erginimizdäki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -iň mukdaryny şeýle deňleme düzmek bilen hasaplamak bolar:

$$\begin{array}{ccc} 106,0 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{täsirleşýär} & 2 \cdot 36,47 \text{ gr } \text{HCl} \\ x \text{ gr } \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{—} & V_{\text{HCl}} \cdot T_{\text{HCl}} \end{array}$$

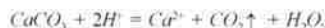
Bu ýerden:

$$x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{106,0 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot T_{\text{HCl}}}{2 \cdot 36,47}$$

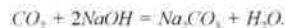
288



ýa-da



Bölinip çykýan  $\text{CO}_2$  degişli sorujy bilen sorulýar:



Sorujy turbanyň önki we soňky agramynyň tapawudynyň esasynda  $\text{CO}_2$ -niň mukdary kesgitlenilýär.

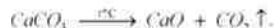
Şunuň ýaly edip, suwy özlerine çekip alyan maddalaryň ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kömegi bilen suwuň mukdaryny kesgitlemek bolýar.

Aýlawly kowmak usulynda barlanylýan düzümiň böleginiň mukdaryny maddanyň düzüminden doly kowlup aýrylandan soň maddanyň galan agramy, ýagny maddanyň mukdarynyň kowulmazdan önki we kowulandan soňky çekim tapawudy boýunça hasaplaýarlar.

Meselem, bariý hloridiniň kristallogidratynyň  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  düzümindäki kristallaşan suwuň kesgitlenilişi:



ýa-da



$\text{CaCO}_3$ -i dargatmagy  $\text{CO}_2$  bölünip çykar ýaly ýörite abzalda geçirýärler. Täsirleşmeden ön we soň abzalyň agramynyň çekýärler we  $\text{CO}_2$ -niň näçe mukdarda bölünip çykandygyny kesgitleýärler.

Kowmak usulynyň aýlawly usuly bilen materiallaryň çyglylygyny, kristallogidratlaryň düzümindäki kristallaşan suwy, madda ýakylandaky ýitgileri we ş.m. kesgitleýärler.

273

#### Ýönekeý halýnda bölüp çykarmak usuly

Bu usulda birleşmedäki barlaýan düzümiň bölegimiz ýönekeý halýnda bölünip çykarylýar we onuň mukdary analitiki terezide çekilýär. Meselem, erginiň düzümindäki altyn we mis mukdar taýdan şeýle kesgitlenilýär. Erginiň belli bir mukdaryny, patyşa aragynda eredýärler we altynyň, misiň ionlaryny bilelikde saklaýan ergin alýarlar. Altyny misden aýrmak üçin alnan ergine diňe altyny ýönekeý (sada) halyna çenli gaýtaryan (mis ionyna täsir etmeýän) gaýtaryjyny guýýarlar. Şeýlelikde, ergindäki hemme altyny himiki taýdan arassa görnüşinde bölüp çykarylýar. Şunuň ýaly gaýtaryjy bolup  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  hyzmat edýärler.

Bölinip çykan altyny süzýärler we  $\text{HCl}$ -iň gowşak ergini bilen ýuwyýarlar. Soň altyny süzgüç kagyzy bilen birlikde agramy hakyky belli bolan farfor göweçlerinde guradýarlar, ýakýarlar, hapa we uçujy maddalardan arassalaýarlar. Eksikatora sowadylandan soň analitiki terezide çekýärler.

Misi, altyny kesgitlemek üçin aýrylandan soň galan erginiň üstüne ýuwlulan suwy hem goşýarlar. Misi aýratynlykda bölüp çykarmak we onuň mukdaryny kesgitlemek üçin elektrograwimetrik usul derňewini ulanmak bolýar. Onuň üçin degişli şertlerde erginiň üstünden hemişelik tok goýberýärler. Elektroliz netijesinde katodyň üstüne mis metaly ýönekeý (sada) halýnda doly bölünip çykýar. Katodyň agramynyň artmagy esasynda erginiň düzüminde näçe mukdarda misiň bardygyny hasaplaýarlar.

#### Mukdar derňewinde ionlary bölmek

Mukdar derňewinde ionlary bölmegiň birnäçe usullary bardyr. Şolardan iň esaslyaryna seredip geçeliň:

1. Himiki usulyň esasynda grawimetrik bölüp aýyrmaklyga mysallar:

274

kompleksometriýa indikatorlary, adsorbsiýa indikatorlary we başgalar degişlidir.

Indikatorlar organiki we organik däl maddalar bolup, olar köplenç derňelýän ergine azajyk mukdarda goşulýar. Käwagtlarda erginden bir damja alyp indikator siňdirilen kagyzyň üstüne damdyrýarlar ýa-da barlanylýan maddanyň ergininiň bir damjasyny indikatoryň ergininiň bir damjasy bilen süzgüç kagyzyň ýa-da ak farfor plastinkasynyň üstünde garyşdyrýarlar we reňkin üýtgeýşine görä e.n. tapýarlar (daşky indikatorlar).

Indikatorlar yzyna gaýdýan we gaýtmaýan bolmaktaly mümkindir. Yzyna gaýdýan indikatorlara köplenç kislotas-esasynda ulanylýan  $\text{pH}$  indikatorlary girýär. Yzyna gaýtmaýan indikatorlar diňe bir gezek ekwiwalent nokadyny görkezýärler, sebäbi olar yzyna gaýtmaýan himiki üýtgemä sezewar bolýarlar, meselem: *bromatometriýa* usulynda ulanylýan azobirleşmeler.

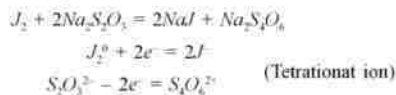
Käwagtlarda titlemek işinde indikator bolup, täsirleşmä gatnaşýan bir maddanyň özi hyzmat edýär. Meselem: permanganatometriýa usulynda standart ergin bolan  $\text{KMnO}_4$  ergininiň özi indikator roluny hem oýnaýar.

Görşümiz ýaly özüniň çaltlygy boýunça titrimetrik usul grawimetrik usul bilen deňeşdirilende derňewleri geçirmek üçin uly üstünlige eýedir. Titrimetrik derňewi birnäçe minudyň içinde geçirmek bolýar. Şol bir derňewi grawimetrik usul bilen geçirjek bolsaň, birnäçe sagat wagt gerek ýa-da derňew ertesi gün gutarýar. Şunuň ýaly köp wagt talap edýän derňewiň netijesi gowy bolsa-da, ol tejribeligiň talaplaryny ödäp bilmeýär. Şonuň üçin himiki barlaglarda, senagatda, tehnologiýa hadysalarynda (domna ýa-da marten peçlerinde) öz wagtynda alnan derňewleriň netijesi gerek, sebäbi tehnologiýa hadysalary wagtynda düzedilýär, işde kemçilikler goýberilmeýär. Wagtynda alnan derňewleriň netijesi yokary hilli önümleri almaga ýardam edýär.

287



ekwiwalentlidir, ýagny deň bahalydyr. Bölünip çykan ýod (orunbasar) natriý tiotsulfatynyň standart ergini bilen titrlenýär. Titrlemegiň ekwiwalent nokadyny tapmak üçin ergine indikator hökmünde krahmalyn ergini goşulýar. Ergin gök reňke eýe bolýar. Titrlemegi ergin gök reňkden tä çala sarymtyk reňke geçýänçä dowam edýärler:



Täsirleşmelerden görnüşi ýaly 1 mol  $CuSO_4$  1 mol  $Na_2S_2O_3$  bilen deň bahalydyr, ýagny ekwiwalentlidir. Bu bolsa derňewiň netijesi kesgitlenen wagtynda esas bolup hyzmat edýär.

Titrimetrik usul bu toparlardan başga-da ulanylýan täsirleşmeleriň görnüşlerine görä şu aşakdaky usullara bölünýär:

1. Kislota-esas ýa-da bitaraplaşdyrmak usuly.
2. Okislenme-gaýtarylma ýa-da oksidimetriýa usuly.
3. Çökmekligiň emele gelmegi bilen geçýän titrlemek (çökmeklik usuly) usuly.
4. Kompleks birleşmäniň emele gelmegi boýunça geçýän titrlemek usuly (helatometriýa titrlemek usuly).

Titrlemek usulynda grawimetrik usuldaky ýaly artykmaç reaktiv guýulmaýar, ol täsirleşme boýunça hasaplanany bilen dogry gelmelidir. Şonuň üçin titrlemek işi geçirilende täsirleşmäni gutaran wagtyny başgaça aýdylanda ekwiwalent nokadyny (e.n.) tapmaklygy başarmalydyr. Adatça e.n. indikatorlaryň reňkiniň üýtgemegi bilen kesgitlenýärler. bularyň emele gelmegini (aýrylmagyny) erginleriň elektrik toguny geçiriş ýa-da haýsy hem bolsa bir fiziki-himiki häsiýetleri boýunça hem kesgitlenýärler.

Titrimetrik usulynyň dürli usullarynda dürli hili görkezijiler ulanylýar. Indikatorlaryň esasy toparyna kislota-esas (pH) indikatorlary, okislenme-gaýtarylma indikatorlary,

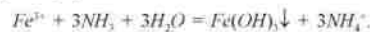
286

a) Erginiň gurşawynyň pH-yňy ulanmak bilen  $Fe^{3+}$  iony  $Mg^{2+}$  ionyndan bölüp aýyrmak.

Himiki usul boýunça ionlary bölüp aýyrmak, esasan, ionlary kyn ereýän çökündiler görnüşinde çökdürmekdir.

$Fe^{3+}$  iony  $Mg^{2+}$  ionyndan bölüp aýyrmak üçin  $Fe^{3+}$  – ionyny ammiak bilen çökdürýärler. Bularyň gidroksid görnüşinde çökmekleri erginiň dürli pH gurşawy bilen baglydyr.

$Fe^{3+}$  iony  $Mg^{2+}$  ionyndan bölüp aýyrmaklyk erginiň pH gurşawyny kadalaşdyryp (pH  $\approx$  5),  $Fe^{3+}$  ionyny ammiak bilen çökdürmeklikdir. Şu ýagdaýda  $Fe^{3+}$  iony mukdar tarapdan demriň gidroksidi görnüşinde çöküdi bolup çökyär,  $Mg^{2+}$  iony bolsa ergine galýar.



Emele gelen gyzyň-çal reňkli, amorf şekilli çökündide demriň gidroksidiniň (çökyän forma) örän kiçi EKH-si bardyr.

$$EKH_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 3,2 \cdot 10^{-38}$$

Ýakylarda çökyän formanyň  $[Fe(OH)_3]$  himiki düzümi üýtgeýär we grawimetrik formasy  $Fe_2O_3$  emele gelýär.



Mukdar taýdan  $Fe^{3+}$  we  $Mg^{2+}$  ionlaryny gidroksid görnüşinde bölmeklik derňewiň deňagramlylyk sistemasyny ergin – çöküdi görnüşinde kesgitlemekden ybaratdyr. Bu sistemalar özlerniň ereýiljeklikleriniň köpeltmek hasylynyň (EKH) ululygy bilen häsiýetlendirilýär.



Demir (III) ionynyň haýsy pH ululygynda mukdar taýdan  $Fe(OH)_3$  görnüşinde çökjekdigini hasaplamaly, ýagny haýsy

275

pH-da  $Fe^{3+}$  ionynyň konsentrasiýasynyň çökündiniň üstündäki erginde  $[Fe^{3+}]$  g-ion/dm<sup>3</sup>-a deň boljakdygyny kesgitlemeli.

Onuň üçin  $EKH_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 3,2 \cdot 10^{-38}$  ululygyndan  $[OH^-]$  ululygy tapylýar:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{EKH_{Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ g-ion/dm}^3$$

$[OH^-]$  ululygy tapylandan soň pOH ululygy tapylýar.

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 3,3 \cdot 10^{-11} = -(-11 + \lg 3,3) = 10,48$$

pOH ululygy tapylandan soň pH ululygy tapylýar.

$$pH = 14 - pOH = 14 - 10,48 = 3,52$$

$Mg^{2+}$  ionyny pH-nyň şu ululygynda çökdürmek mümkinçiliginiň bardygyny ýa-da ýokdugyny kesgitlenýäris. Onuň üçin ergindäki ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylynyň (JKKH) ululygyny onuň  $[Mg(OH)_2]$  ereýilijiligiň köpeltmek hasylynyň (EKH) ululygy bilen deňeşdirýäris. Derňew üçin alnan erginde  $[Mg^{2+}] = 0,1 \text{ g-ion/dm}^3$  diýip hasaplaýarys.

$$JKKH_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 0,1 \cdot (3,3 \cdot 10^{-11})^2 = 9 \cdot 10^{-23}$$

$$JKKH_{Mg(OH)_2} = 9 \cdot 10^{-23} < EKH_{Mg(OH)_2} = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

Şu deňlemelerden görnüşi ýaly, ionlaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly (JKKH) ereýilijiligiň köpeltmek hasylyndan (EKH) azdyr. Şoňa görä-de şu görkezilen ýagdaýda, ýagny pH=3,52 bolanda  $Mg(OH)_2$  çökündisi çökmek.

$[Mg^{2+}]$  ululygy 0,1 g-ion/dm<sup>3</sup>-a deň bolan magniý duzunyň ergininden pH-yň haýsy bahasynda magniýiň gidroksidiniň  $Mg(OH)_2$  çökjekdigini hasaplamaly.

$$EKH_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

276

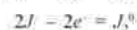
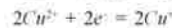
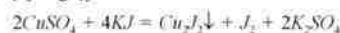
ölçenen NaOH-yň standart erginini guýýarys. Duz kislotasy bilen täsirleşmä girmän galan NaOH erginini bitarap gurşawa çenli ikenlen standart ergini bolan HCl ergini bilen titrlenýäris.

Hasaplamagy geçirmek üçin, ilki bilen artykmaç NaOH-yň mukdaryny kesgitlenýäris. Artykmaç NaOH-yň mukdaryny tersine titrlemegiň esasynda geçirilýär. Artykmaç tapylan NaOH-yň mukdary, NaOH-yň umumy mukdaryndan aýrylýar. Alnan tapawut barlaýan duz kislotasynyň konsentrasiýasyna dogry gelýär.

Tersine titrlemek usuly täsirleşmäniň geçmegi üçin artykmaç reaktiv gerek bolsa, barlaýan maddalarymyz duruksyz we uçujy bolsalar ulanylýar. Meselem, eger biziň barlaýan erginimiz uçujy madda bolsa (meselem,  $NH_4OH$ ), onda artykmaç birilen standart ergin guýmak bilen ony uçujy dal forma öwürýäris.

Orunbasaryny titrlemek ýa-da çalyşmak usuly. Bu usulda barlaýan maddamyz gönüden-göni titrlenmän, täsirleşmäniň netijesinde emele gelýän maddamyz titrlenýär. Şol emele gelen maddanyň titrlenmegine görä bu usula orunbasary titrlemek ýa-da çalyşmak usuly diýip atlandyrylandyr.

Meselem: erginiň düzümindäki misi kesgitlemek gerek bolsun. Dogry ölçenilip alnan mis sulfatynyň ergininiň üstüne sirkani (uksus kislotasyny) turşy gurşawa çenli guýýarys, soňra artykmaç mukdarda kaliý iodidiniň erginini guýýarys. Şunlukda, täsirleşme şeýle geçýär:



ergindäki hemme mis (II) ionlary bir walentli mise çenli gaýtarylyp  $Cu_2I_2$  görnüşinde çöküdi bolup çökyär. Erginde artykmaç KI,  $J_2$  (orunbasar) we  $K_2SO_4$  bolýarlar. Bölünip çykan ýoduň ( $J_2$ ) mukdary ergindäki misiň ( $Cu^{2+}$ ) mukdaryna

285



4. Ekwivalentin molyar massasy yeterlikli doly bolmalydyr.

Ikilenji standart erginleri taýýarlamak üçin alnan başky maddalar ýokardaky talaplara boýun egmeýär. Gerekli maddalardan ikilenji standart ergin taýýarlamak üçin uly gaplarda takmynan konsentrasiýaly ergini taýýarlaýaralar. Soňra onuň hakyky konsentrasiýasy birilenji standart erginleri arkaly standartlaşdyrmak usuly bilen (titrlmek usuly boýunça) kesgitlenýär. Meselem:  $HCl$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ,  $KMnO_4$ ,  $J_2$  we ş.m.

Duz kislotasyny standartlaşdyrmak üçin birilenji standart erginlerden natriý karbonaty we natriý tetraboraty ulanylýar.

Titrlmek usuly öz ýerine ýetirilişine görä üç topara bölünýär:

*Dogry titrlmek usuly*, *tersine titrlmek usuly* we *orunbasaryny* (titrlmegiň netijesinde emele gelen bir maddany titrlmek ýa-da çalyşmak usuly) *titrlmek usuly*.

*Dogry titrlmek* usulynda bir standart ergin ulanylýar. Meselem: kükürt kislotasynyň erginini titrlmek üçin  $NaOH$ -yň ýa-da  $KOH$ -yň standart erginini almak bolar.

*Tersine titrlmek* usulyny geçirmek üçin iki standart ergin gerek bolýar. Ilkibaşda titrlýän erginimiziň üstüne köp mukdarda birilenji standart erginini guýýarys. Ergindäki barlaýan ionymyz bilen birleşmän galan artykmaç birilenji standart ergini ikilenji standart ergin bilen titrlenýär. Birilenji standart ergininiň konsentrasiýasynyň hakyky belli bolşy ýaly pipetka ýa-da býuretkä bilen alnan erginiň görümi hem hakyky kesgitlenen bolmalydyr. Meselem, şu usul bilen duz kislotasynyň konsentrasiýasyny kesgitlemek bolsa iki standart ergin, ýagny natriý gidroksidiniň standart ergininden başga-da ýene duz kislotasynyň standart ergini gerekdir. Ilki bilen konsentrasiýasyny kesgitlemek üçin alnan duz kislotasynyň ergininiň üstüne güýçli aşgar gurşawyna çenli görümi dogry

ilki gidroksid ionynyň  $[OH^-]$  konsentrasiýasyny kesgitläýäris.

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{EKH_{log(OH)}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{0,1}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion/dm}^3.$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 1,3 \cdot 10^{-5} = 4,89;$$

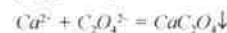
$$pH = 14 - 4,89 = 9,11.$$

Şu geçirilen hasaplamalar esasynda şeýle netije çykarmak bolar. Erginiň  $pH$  ululygy 4 + 9 çenli aralykda bolanda,  $Fe^{3+}$  ionlary mukdar taýdan  $Fe(OH)_3$  görnüşinde çökerler.

Diýmek, şu mysaldan görnüşi ýaly, erginiň  $pH$  gurşawyny sazlaşdyrmak bilen ionlary bir-birinden aýyrmak we gidroksidler görnüşinde çökdürmek bolar. Erginde  $pH$  gurşawy sazlaşdyrmak üçin degişli bufer erginlerini ulanylýarlar. Meselem, biziň ýokarky mysalymyz üçin ammiak bufer ( $pH \approx 7$ ) ergini ulanylýar.

#### Kompleks birleşmäniň emele gelmegi esasynda kalsini magniden bölüp aýyrmak

Erginde  $Ca^{2+}$  we  $Mg^{2+}$  ionlary bilelikde bar bolsa,  $Ca^{2+}$  ionyny  $Mg^{2+}$  ionyndan bölüp aýyrmak üçin erginiň üstüne artykmaç ammoniý oksalatyny  $(NH_4)_2C_2O_4$  guýýarlar.  $Ca^{2+}$  iony  $CaC_2O_4$  görnüşinde doly çökýär. Ammoniý oksalaty  $Mg^{2+}$  iony bilen ereýji  $[Mg(C_2O_4)_2]^{2-}$  kompleks birleşmesiniň emele getirýär.



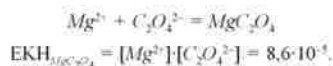
Emele gelen ak kristal şekilli  $CaC_2O_4$  çökündiniň (çökdürilýän formasy) yeterlikli az bahaly ereýjiliginin köpeltmek hasyly bardyr.

$$EKH = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

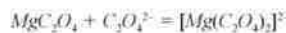
Barlaýan erginde saklanýan  $Mg^{2+}$  ionlary hem şunuň ýaly çökündi emele getirip biler.

284

277



Emma bu çökündi artykmaç ammoniý oksalatynda eräp, kompleks ionyny emele getirýär.



emele gelen kompleks ionynyň durmuklylygy önçakly uly dälär.

$$K_{dur} = \frac{[Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}]^2}{[Mg(C_2O_4)_2]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-5}.$$

Ýokarky täsirleşmäniň deňagramlylyk hemişeligi ( $K_d$ ) şeýle bolar:

$$K_d = \frac{[Mg(C_2O_4)_2]^{2-}}{[Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}]^2} = \frac{[Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}]}{[MgC_2O_4]} = \frac{EKH_{MgC_2O_4}}{K_{dur}[MgC_2O_4]} = \frac{8,6 \cdot 10^{-9}}{4,2 \cdot 10^{-5}} = 2,05.$$

Deňagramlylyk hemişeligiň ululygyny ( $K_d$ ) peýdalanyp, erginde magniniň ionynyň başky konsentrasiýasyny  $[Mg^{2+}] = 0,1 \text{ g-ion/dm}^3$  hasap etmek bilen  $Mg^{2+}$  ionlaryny doly  $[Mg(C_2O_4)_2]^{2-}$  kompleks ionyna öwürmek üçin oksalat ionynyň näçe konsentrasiýasynyň gerekdigini tapýarys.

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[Mg(C_2O_4)_2]^{2-}}{K_d} = \frac{0,1}{2,05} = 0,05 \text{ g-ton/dm}^3.$$

Şu ýagdaýda, ýagny  $[C_2O_4^{2-}] = 0,05 \text{ g-ton/dm}^3$  bolanynda, kalsiý ionynyň  $CaC_2O_4$  görnüşinde doly çökendigini barlamak üçin ergindäki  $Ca^{2+}$  ionynyň konsentrasiýasyny  $EKH_{CaC_2O_4}$  ululygy esasynda şeýle kesgitlemek bolar:

$$N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

Barlaýan maddamyzyň titrimetrik mukdaryny titrimetrik usulyň kömegi bilen kesgitlemek üçin titrlmek diýen usuldan peýdalanýarlar. Titrandyň ýa-da standart erginiň barlaýan erginimiziň üstüne ýuwaş-ýuwaşdan guýulmak hadysasyna titrlmek diýilýär.

*Titrl* diýip  $1 \text{ sm}^3$  ( $ml$ ) ergindäki maddanyň gram mukdaryna aýdylýar. Titrl  $T$  harpy bilen bellenip, onuň gapdalynda degişli maddanyň formulasy görkezilýär. Meselem,  $T_{H_2SO_4} = 0,004900 \text{ g/sm}$  deň diýip hasaplanýlsa, onda bu  $H_2SO_4$  kislotanyň her bir  $sm^3$  ergininde  $0,004900 \text{ g}$  kislotanyň saklanýandygyny görkezýär.

Titrlmek usulynyň hemme deňewlerinde erginiň iki hili görnüşi – birilenji we ikilenji standart erginler ulanylýar. Birilenji standart erginleri taýýarlananda maddanyň çekilip alnan çekim mukdaryny (başky alnan madda) suwuň belli bir görnüşinde (ölçeg gaplarynda) eretmeli. Şunuň ýaly erginde adaty ýagdaýda çekilip alynýan maddanyň mukdary boýunça hasaplanýlar. Meselem,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Cr_2O_7$  we ş.m. Şu ýagdaý üçin fiksonallary hem ulanmak bolar.

Birilenji standart-işçi erginleri taýýarlamak üçin göz önünde tutulmaly talaplar:

1. Maddalary himiki taýdan arassa görnüşinde almalı.  
2. Maddalaryň düzümi himiki formulasyna doly gabat gelmeli.

3. Alnan maddalaryň düzümi saklanýan wagtynda üýtgemeli däl, howadaky maddalaryň özüne sinđirmek häsiýetleri bolmaly däl hem-de  $CO_2$ ,  $H_2O$  we  $O_2$  maddalarynyň täsir etmeklerinden dargamaly däl.

278

283

## XI. TITRIMETRIK DERÑEWIŇ USULLARY

Titrimetrik (göwrüm) derňew usuly barlaýan maddamyznyň täsirleşmesi üçin gerek bolan reaktiwniň göwrümini ölçemäge esaslanandyr ýa-da başgaça aýdylanda maddalar öz aralarynda himiki ekwiwalentlerine laýyklykda birleşýärler.

Berlen täsirleşmäniň bir wodorod ionyna himiki taýdan deň bolan maddanyň mukdaryna *himiki ekwiwalent* diýip at berilýär. Himiki ekwiwalent-gram hasabynda aňladylsa, onda ony maddanyň *gram-ekwiwalenti* (*g-ekw*) diýip atlandyrylýar. Bir litr erginde bir gram-ekwiwalent maddanyň cremegine *normal goýuklykly (N) erginler* diýilýär.

Analitiki himiýada, esasan, normal goýuklykly erginler ulanylýarlar, sebäbi yokarda belleýsimiz ýaly, bir maddanyň bir gram-ekwiwalenti beýleki maddanyň bir gram-ekwiwalentine deň bahalydyr. Şoňa görä-de, ekwiwalent kanunyň esasynda titrimetrik usulyň hasaplamasyny geçirmek üçin şeýle gatnaşyk gelip çykýar:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Bu ýerde:  $N_1$  we  $N_2$  – täsirleşmä gatnaşýan erginleriň normal goýulygy.

$V_1$  we  $V_2$  – erginleriň göwrümleri.

Täsirleşme üçin gatnaşýan erginleriň konsentrasiýasy olaryň göwrümine ters proporsionaldyr. Eger-de bize täsirleşmede ulanylýan titrantnyň ýa-da işçi erginleriniň konsentrasiýasy we göwrümi belli bolsa, onda biz näbelli erginiň konsentrasiýasyny şeýle kesgitlep bilersiňiz:

282

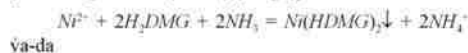
$$[Ca^{2+}] = \frac{EKH_{CaCO_3}}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,05} = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/dm}^3$$

Geçirilen hasaplamanyň görkezmesine görä, erginde galan kalsiý ionlarynyň konsentrasiýasy kalsiniň doly çökendigin tassyklaýar, ýagny:

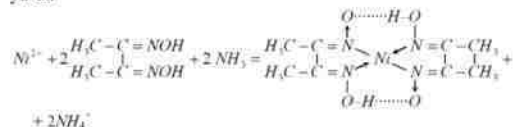
$$4,6 \cdot 10^{-8} < 10^{-6} \text{ g-ion/dm}^3$$

### Organiki çökdürijiniň kömegi bilen içki kompleks birleşmäniň emele gelmeginiň esasynda nikeli misden bölüp aýyrmak

Nikeli misden bölüp aýyrmak üçin dimetilglioksimiň ( $H_2DMG$ ) ammiakly ergini ulanylýar. Täsirleşmäniň netijesinde nikel mukdar taýdan nikel dimetilglioksimaty duzy görnüşinde çökiýär. Mis bolsa bu ýagdaýda erginde galýar. Nikeli çökdürmegiň täsirleşmesi şeýle geçýär:



ýa-da



Emele gelen nikel dimetilglioksimatynyň çökündisiniň aýyk-gyzyl reňki bardyr we onuň ereýiliginin köpeltmek hasylynyň (EKH) ululygy kiçi baha eýedir.

$$EKH_{Ni(HDMG)_2} = [Ni^{2+}][HDMG]^2 = 4,3 \cdot 10^{-24}$$

$110 \pm 120^\circ C$  temperaturada guradylanda ýa-da ýakylanda çökündiniň himiki düzümi öýtgemeyär. Şonuň üçin hem çökündiniň çökdürilýän we grawimetrik formalary birmeňzeşdir.

279



Derňew edilýän ergindäki metal şekilli nikelin mukdaryny şu formula boýunça kesgitlemek bolar:

$$x_{Ni} = a_{Ni(HDMG)_2} \cdot F \cdot \left( \frac{V_p}{V_r} \right)$$

Bu ýerde

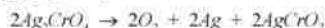
$$F = \frac{Ni}{Ni(HDMG)_2} = \frac{58,71}{288,94} = 0,2032$$

Erginde galan misin mukdaryny kesgitlemeklik gerek bolsa, elektrogawimetriki usuly ulanmak bolar.

### Termograwimetrik derňew

Barlaýan maddamyz gyzdyrylanda, onuň faza boýunça öwrülişigini termograwimetrik (termoterezi) diýip at berilýän abzaýn kömegi bilen öwrenmek bolar. Termograwimetrik derňew, esasan, çökündileri öwrenmäge esaslanandyr. Bu usulyň kömegi bilen çökündileri haýsy temperaturada guratmak we gyzdyrmak (ýakmak) boljakdygyny kesgitleýärler.

Meselem,  $Ag_2CrO_4$  çökündisi gyzdyrylanda, başdaky agramynyň azalmagy onuň düzüminden artykmaç ýuwulan suwlaryň aýrylmagy esasynda bolýar.  $92 \pm 812^\circ C$  temperatura aralygynda çökündiniň agramy azalman durýar.  $812 \pm 245^\circ C$  temperatura aralygynda kislorodyň bölünip çykmagy bolýar. Çökündiniň azalmagy täsirleşmäniň şeýle ýagdaýda dargandygyny görkezýär:

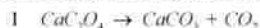


Galan garyndy kümüş bilen kümüş hromatynyň garyndysydyr.

280

Şeýlelikde, hromy  $Ag_2CrO_4$  çökündisi görnüşinde öwrenjek bolsaň, ony  $92 \pm 812^\circ C$  temperatura aralygynda gyzdyrmak bolar, ýagny  $110 \pm 140^\circ C$  temperatura aralygyny almak bolar.

Kalsiniň we magniniň oksalatlarynyň özlerini alyp barylarynda ep-esli tapawudyň bolmagy sebäpli olary bilelikde kesgitlemeklige mümkinçilik bolýar. Kalsiý oksalaty özüniň uglerodyny we kislorodyny iki basganjak boýunça ýitirýär:



Magniniň oksalaty bolsa dargamak täsirleşmesine bir basgançakda sezewar bolýar:



Şu birleşmeleriň aşakdaky ýaly durnuklylyklary bolýarlar:

Birleşme	Temperatura, °C	Birleşme	Temperatura, °C
$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	< 100	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	176
$CaC_2O_4$	226 ı 398	$MgC_2O_4$	233 ı 397
$CaCO_3$	420 ı 660	$MgO$	480
$CaO$	> 840		

Şeýlelikde,  $500^\circ C$  temperaturada kalsiniň karbonaty we magniniň oksidi durnukly,  $900^\circ C$  temperaturada iki metal hem sada oksid görnüşinde bolýar. Şu iki temperaturada ( $500-900^\circ C$ ) garyşyk çökündiniň agramyny deňeşdirmek bilen başky nusgadaky kalsiniň we magniniň mukdarlaryny kesgitlemek bolýar.

Termograwimetrik derňewini geçirmezden ön her bir derňew üçin termoterezini belliklemelidir. Onuň üçin tereziniň gapjağazyna agramy belli bolan ýüki goýmaly we bellik etmeli (meselem, 100 mg we ş.m.).

281

I. Deňleme üçin (tautomer deňlemesi üçin):

$$\frac{[Hind]}{[Hind^0]} = K_{taut}.$$

II. Deňleme üçin (Hind dissosiasıyasy):

$$\frac{[H^+][ind^-]}{[Hind]} = K_{dis}.$$

Şu iki deňlemäni biri-birine köpeltmek bilen şeýle görnüş alyarsy:

$$\frac{[H^+][ind^-][Hind]}{[Hind][Hind^0]} = K_{dis} \cdot K_{taut}.$$

Drob çyzygynyň sanawjysynyň we maýdalawjysynyň  $[Hind]$  ululyklaryny gysgaldyrsa we iki hemişeligiň köpeltmek hasylyny  $K$  bilen belenilse, onda şeýle ýazyp bileris:

$$\frac{[H^+][ind^-]}{[Hind^0]} = K \text{ ýa-da } \frac{[H^+][C_{avgur} \cdot f]}{C_{kinda} \cdot f} = K.$$

Şu deňlemäni  $[H^+]$  ululyga görä üýtgetsek we ony onluk logarifmiň ters alamaty bilen logarifmlesek, onda şeýle görnüş alarys:

$$[H^+] = K \frac{C_{kinda} \cdot f}{C_{avgur} \cdot f}$$

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{ind} - \lg \frac{C_{kinda} \cdot f}{C_{avgur} \cdot f}, \text{ onda } pH \text{ aşakdaka}$$

deň bolar:

$$pH = pK - \lg \frac{C_{kinda} \cdot f}{C_{avgur} \cdot f}$$

bu ýerde,  $pK = -\lg K_{ind}$  ululyk – indikatoryň görkezijisidir.

304

Ýa-da umumy görnüşde

$$x_y = \frac{Mr_a \cdot V_a \cdot T_a}{n \cdot Mr_n}.$$

$n$  – standart erginiň  $g\text{-mol}$  sany.

$Mr_n$  we  $Mr_a$  derňelýän we standart maddalaryň deňişlikdäki otositel molekulýar massalary.

Eger-de bu deňlemedäki otositel molekulýar massalary ( $Mr_n$ ,  $Mr_a$ ) standart erginiň ekwiwalenti ( $E_a$ ) we derňelýän maddamyzyň ekwiwalenti ( $E_n$ ) bilen çalşyrsak, onda derňelýän maddamyzyň ululygy ( $x_y$ ) şeýle kesgitlenip bilner:

$$x_y = \frac{V_a \cdot T_a \cdot E_n}{E_a} \quad (2)$$

Titir we normalylyk düşünjesinden gelip çykyşy ýaly  $1l$  ( $1000 \text{ cm}^3$ ) standart erginiň düzümi  $1000 \cdot T$  ýa-da edil şonuň ýaly  $N_a \cdot E_a$  gram standart ergine deňdir. Şu ýerden şeýle deňleme ýazyp bileris:

$$1000 \cdot T_a = N_a \cdot E_a \quad (3)$$

Iki deňlemäni (2 we 3) bilelikde çözssek, onda şeýle deňlemäni alyp bileris:

$$x_y = \frac{V_a \cdot N_a \cdot E_a}{1000} \text{ g.}$$

Eger-de  $Na_2CO_3$  erginiň belli göwrümini ( $V_{Na_2CO_3}$ ):

( $E_{Na_2CO_3}$ ) =  $53 \text{ g/dm}^3$  titlemek netijesinde  $24,5 \text{ cm}^3$   $0,10250 \text{ N}$   $HCl$  ergini harçlanan bolsa, berlen erginiň göwrümünde näçe gram  $Na_2CO_3$  bardygyny hasaplamaly.

$$x_{Na_2CO_3} = \frac{24,5 \cdot 0,10250 \cdot 53}{1000} = 0,162 \text{ g.}$$

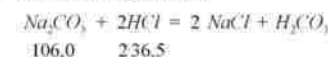
289

Önümçilik tejribe otagynda, oba hojalyk we himiki tejribehanalarda köp yzygiderli derňewler geçirilende standart erginiň (titrantnyň ýa-da işçi erginiň) titrimini standart ergine görä kesgitlemän, derňelýän maddamyza görä kesgitleniş amatly bolýar.

$1 \text{ cm}^3$  standart ergini bilen birleşip bilýän maddanyň mukdaryny görkezýän ululyga *derňelýän madda görä, titr* diýilýär. Bu titr  $T_{a,d}$  bilen bellenýär. Bu ýerde  $st$  – standart erginiň himiki formulasyny,  $a$  bolsa derňelýän maddanyň himiki formulasyny görkezýär. Meselem,  $T_{K_2CrO_4, Fe^{2+}}$  diýmeklik  $0,005620 \text{ g Fe}^{2+}$  ionynyň oksidenmegi üçin  $1 \text{ cm}^3$   $KMnO_4$  standart erginiň harçlanýandygyny görkezýär.

**Mysal:**  $T_{HCl} = 0,036700 \text{ g/cm}^3$ . Natriiniň karbonatyna ( $Mr$  106,0 g) we natriý gidroksidine ( $Mr$  40,01) görä  $T_{HCl}$  ululygy näçe deň bolar?

1.  $Na_2CO_3$  boýunça täsirleşmäniň deňlemesini ýazýarys we  $T_{HCl, Na_2CO_3}$  ululygyny kesgitleýäris:



$$\frac{106,0}{T_{HCl, Na_2CO_3}} = \frac{2 \cdot 36,5}{T_{HCl}} = 0,036700$$

$$T_{HCl, Na_2CO_3} = \frac{106,0 \cdot 0,036700}{2 \cdot 36,5} = 0,0533. \quad \text{I}$$

2.  $NaOH$  boýunça täsirleşmäniň deňlemesini ýazýarys we  $T_{HCl, NaOH}$  ululygyny kesgitleýäris:



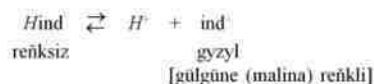
$$\frac{40}{T_{HCl, NaOH}} = \frac{36,5}{T_{HCl}} = 0,036700$$

$$T_{HCl, NaOH} = \frac{40,01 \cdot 0,036700}{36,5} = 0,0402. \quad \text{II}$$

290

Görşümiz ýaly, lakmusunyň iki formasy hem ( $Hind$  we  $ind$ ) reňklidir. Şunuň ýaly indikatorlara *iki reňkli indikatorlar* diýilýär.

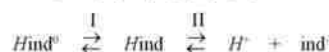
Fenolftalein hem kislota indikatoryna deňişlidir. Fenolftalein erginiň dissosiasıyasyny şeýle ýazmak bolar:



Eger fenolftalein saklaýan ergine birnäçe damja kislota guýsaň, erginiň reňki üýtgemeyär, sebäbi erginde  $H^+$  ionlaryň konsentrasiýasy köpelip, olar anionlar bilen birleşip, deňagramlylygy çep tarap, ýagny molekulanyň emele gelyän tarapyna süýşürýär.

#### Indikatorlaryň reňkiniň üýtgeýän çäkleri

Kislota-esas usulynda ulanylýan indikatorlaryň reňkiniň üýtgemeginiň  $pH$  ululygyna baglanyşygyny ion-hromofor nazaryýetiniň esasynda düşündirmek kyn däl. Bu nazaryýet boýunça indikatorlaryň erginlerinde biri-biri bilen baglanyşykly bolan şeýle deňagramlylyk zynjyryny görýäris:



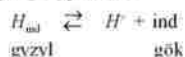
Bu çyzygy  $Hind$  bilen indikatoryň bir tautomer görnüş,  $Hind^0$  bilen bolsa beýleki tautomer görnüş,  $ind$  – bilen bolsa emele gelyän anionlar bellenilýär.

Güýçli kislota ergininde indikatorlaryň hemmesi anionlar görnüşinde bolýar. Şonuň üçin oňa indikatoryň aşgar görnüş diýilýär.

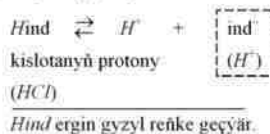
Yokarda görkezilen her bir deňlemä (I) we (II) maddalaryň massalarynyň täsir etmek kanunyny ulanmak bolar.

303

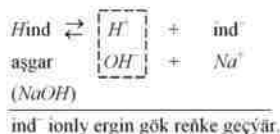
onuñ anionyny ind<sup>-</sup> bilen bellesek, onda lakmus indikatorynyñ dissosiasiasyny şeýle ýazyp bilers:



Lakmusy suwda eretsek, onuñ reñki melewşe (syýa, badamjan reñk) reñkde bolýar, bu bolsa molekulanyñ we ionlaryñ garyndysynyñ ortalık berýän reñkidir. Lakmusyñ melewşe reñkiniñ üstüne birnäçe damja  $HCl$  guýulsa, täsirleşmäniñ deňagramlylygy çepi tarap süýşüp, ergin gyzyl reñk alýar. Sebäbi goşulan  $H^+$  ionlary indikatoryñ anionlary bilen birleşip, lakmusyñ molekulasy  $H_{ind}$  emele getirýärler. Ony çyzgy görnüşinde şeýle şekillendirmek bolar:



Eger-de lakmus erginiñ üstüne birnäçe damja aşgar (natrinin ýa-da kaliniñ gidroksidleri,  $NaOH$ ,  $KOH$ ) damdyrsaň, onda erginiñ reñki gök reñk alýar, sebäbi gidroksid ionlary ( $OH^-$ ) wodorod ionlar bilen birleşip, az dissosirlenýän suw molekulasy ( $H_2O$ ) emele getirýärler. Şu sebäpli deňagramlylyk saga tarap, ýagny erginde ind<sup>-</sup> ionlaryñ köpelişen tarapyna süýşýär. Aýdylanlary çyzgy görnüşinde şeýle şekillendirmek bolar:



302

Şu mysaldan şeýle netije çykarmak bolar, ýagny  $HCl$ -uñ  $sm^3$  standart ergini 0,5333 gr.  $Na_2CO_3$  ýa-da 0,04026 gr.  $NaOH$  bilen ekwiwalentdir, ýagny deň bahalydyr.

Diýmek, eger-de bize standart erginiñ titri derňelýän madda görä belli bolsa, onda biz titlemek esasynda harçlanan standart erginiñ göwrümini kesgitläp, aşakdaky deňleme boýunça maddanyñ mukdaryny tiz hasaplap bilýäris.

Meselem, 25  $sm^3$  soda erginiñ düzümindäki sodany kesgitlemek üçin 24,2  $sm^3$  duz kislotasy harçlanan.  $T_{HCl/Na_2CO_3} = 0,5333$ -e deňdir. Göwrümi 25  $sm^3$  bolan erginiñ düzümindäki  $Na_2CO_3$  mukdaryny kesgitlemeli. Ol şu sada formula boýunça kesgitlenilýär:

$$\begin{aligned} x_{Na_2CO_3} &= V_a \cdot V_{HCl/Na_2CO_3} \\ x_{Na_2CO_3} &= 24,2 \cdot 0,5333 = 1,29 \text{ g.} \end{aligned}$$

Titlemek usulda köplenç ulanylýan erginleriñ konsentrasiýasyna düzediş girizmeli bolýar. Şoňa görä, bu düzediş koeffisiýentini kesgitlemeli ýa-da hasaplamaly. Bu düzedişe başga-da düzediş koeffisiýenti ( $K_d$ ) diýip at berilýär.

Standart erginiñ düzediş koeffisiýentini kesgitlemek üçin, tejribehanada kesgitlenen normal erginiñ ( $N_{nor}$ ) nazaryýetde hasaplanan ( $N_{has}$ ) ululygyna bölmeli:

$$K_d = \frac{N_{nor}}{N_{has}} \quad \text{ýa-da} \quad K_d = \frac{T_{nor}}{T_{has}}$$

bu ýerde  $K_d$  – düzediş koeffisiýenti.

Biziñ bilşimiz ýaly, birmeñzeş konsentrasiýaly normal erginler bir-birleri bilen täsirleşmä gatnaşanlarynda, olaryñ täsirleşmä gatnaşýan göwrümleri hem birmeñzeş bolýar. Şoňa görä-de, şeýle ýazmak bolar:

$$V_a \cdot K_a = V_d \cdot K_d$$

Şu ýerden derňew edýän erginlerimiziñ düzediş koeffisiýenti şeýle bolar:

$$K_d = \frac{V_a \cdot K_a}{V_d}$$

**1-nji mesele.** 25  $sm^3$  0,1 N  $NaOH$  erginini bitaraplaşdyrmak üçin 24,2  $sm^3$  0,1  $HCl$  ergini harçlanan. Bu  $HCl$  erginiñ düzediş koeffisiýentini  $K_d = 1,0520$  peýdalanyp,  $NaOH$  erginiñ  $K_d$  ululygyny kesgitlemeli:

$$K_{d-NaOH} = \frac{24,2 \cdot 1,0520}{25} = 1,02234$$

Bu bolsa berlen  $NaOH$  erginiñ normallylygy 0,1 g. ekw/dm<sup>3</sup> deň bolup, onuñ düzediş koeffisiýentini (1,02234) görkezýär. Şeýleleked,  $NaOH$  erginiñ hakyky konsentrasiýasy şeýle bolar:

$$N_{NaOH} = 0,1 \cdot 1,02234 = 0,102234$$

**2-nji mesele.** Göwrümi 250  $sm^3$ -a deň bolan  $H_2SO_4$ -iñ ergininde näçe  $H_2SO_4$  saklanýandygyny hasaplamaly. Eger-de 24,99  $sm^3$   $H_2SO_4$  erginini titlemek üçin 21,72  $sm^3$  0,1012 N  $NaOH$  ergini harçlanan bolsa, onda  $H_2SO_4$  erginiñ titrini we düzediş koeffisiýentini ( $T_{H_2SO_4/N_{H_2SO_4}}$  we  $K_{dH_2SO_4}$ ) kesgitlemeli.

1. Ilki bilen  $H_2SO_4$  kadaly ýagdaýyna kesgitläýäris. Biziñ bilşimiz ýaly täsirleşýän maddalaryñ normal konsentrasiýalary olaryñ göwrümlerine ters proporsionaldyr.

$$N_a \cdot V_a = N_d \cdot V_d$$

$$N_a = \frac{N_d \cdot V_d}{V_a}$$

Bu ýerde, st. – standart ergin;

a – demew edilyän ergin.

292

## XII. KISLOTA-ESAS INDIKATORLARANYŇ NAZARYÝETI

Belli bolşy ýaly kislotalar we esaslar reñksiz erginlerdir. Şoňa görä-de, olaryñ arasynda täsirleşme geçende görnüp duran üýtgeşiklik bolmaýar ýa-da reñkleri üýtgemeyär. Şol sebäpli titlemekligiñ ekwiwalent nokadyny tapmak üçin degişli indikator ulanylýar.

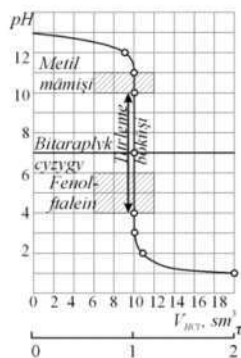
Ýokarda bellenilişi ýaly, kislota-esas usulynda ölçelýän parametrimiz (ululygymyz) erginiñ pH-ydyr. Şol sebäpli, titleme işinde özüniñ reñkini belli bir pH-da üýtgedip bilýän indikator ulanylýar. Şonuñ ýaly indikatorlardan köp ulanylanlary lakmus, fenoltalein, metil mämişi, metilrot we ş.m. Bular özleriniñ reñklerini pH-yñ ähli bahalarynda üýtgetmän, belli bir kiçi aralykdaky bahalarynda üýtgedýärler. Şoňa görä-de, indikatorlaryñ reñkiniñ üýtgemegi dogry ekwiwalent nokadynda bolman, ondan bir azajyk tapawutlanýar. Şol tapawuda bolsa, titlemekligiñ indikator ýalňyşlygy diýip at berilýär. Şonuñ üçin, indikator ýalňyşlygy bolmaz ýaly ýa-da uly bolmaz ýaly indikatorlary dogry saýlap almak zerurdyr.

Esasy indikatorlaryñ nazaryýetiniñ biri 1894-nji ýylda Ostwalt tarapyndan hödürlenen indikatorlaryñ ion nazaryýetidir.

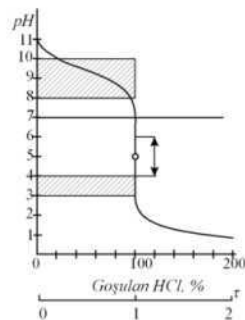
Bu nazaryýete görä kislota-esas indikatorlary gowşak organiki kislotalar ýa-da esaslardyr. Bularyñ dissosirlenmedik molekulalarynyñ we ionlarynyñ dürli reñkleri bardyr.

Meselem, bu nazaryýet boýunça lakmus indikatory özüniñ düzüminde azolitmin kislotasyny saklaýar. Bu kislotanyñ dissosirlenmedik molekulasy gyzyl reñkli we aniony gök reñklidir. Her bir indikator kislotasyny umumy  $H_{ind}$  görnüşde,

301



11.3-nji surat. 0,1 N KOH erginini 0,1 N HCl ergini bilen titrlenmeginiň egrisi çyzygy



11.4-nji surat. Gowşak esasy güýçli kislotalaryň (HCl) ergini bilen titrlenmeginiň egrisi çyzygy

Gowşak aşgarlaryň güýçli kislotalar bilen titrlenmeginiň egrisi çyzyk grafiki (şekili) 11.4-nji suratda görkezilen we onuň başlangyjy has turşy gurşawda ýatýar. Titrlenäniň egrisiniň ekwiwalent nokady bitaraplyk çyzygyndan aşakda – turşy gurşawda ýerleşýär. Egrisi çyzygyň ýasylygy titleme dowamynda gowşak aşgarlaryň we olaryň duzalarynyň emele getirýän bufer erginleriniň täsiri netijesinde ýüze çykýar.

Amfolit erginleri titlenilende titleme egrisi 11.2-nji we 11.4-nji suratdakylara meňzeşdir.

$$N_{H_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}} = \frac{0,1012 \cdot 21,72}{24,99} = 0,08794 \text{ g-ekw/l.}$$

2. Kükürt kislotalarynyň titrini kesgitleýäris:  $H_2SO_4$ -yň titrini şu aşakdaky formula boýunça kesgitlemek bolar:

$$T_{H_2SO_4} = \frac{N \cdot E}{1000} = \frac{N_{H_2SO_4} \cdot E_{H_2SO_4}}{1000} = \frac{0,08794 \cdot 49,04}{1000} = 0,004313 \text{ g/sm}^3.$$

3. Kükürt kislotalarynyň titrini ( $T_{H_2SO_4}$ ) nazary taýdan kesgitleýäris,  $N_{H_2SO_4}$  ululygynyň nazary bolmaly bahasy 0,1 N diýip hasaplasak, onda

$$T_{H_2SO_4} = \frac{N_{H_2SO_4 \text{ nazar}} \cdot E_{H_2SO_4}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 49,04}{1000} = 0,004904 \text{ g/sm}^3.$$

4. Kükürt kislotalarynyň  $N_{H_2SO_4 \text{ tejr}}$  we  $N_{H_2SO_4 \text{ nazar}}$  ululyklarynyň esasynda onuň  $K_d$  ululygyny kesgitleýäris:

$$K_d \text{ } H_2SO_4 = \frac{N_{tejr}}{N_{nazar}} = \frac{T_{tejr}}{T_{nazar}} = \frac{0,08794}{0,1} = \frac{0,004313}{0,004904} = 0,8794.$$

Diýmek, kükürt kislotalarynyň kadaly ýagdaýy  $N_{H_2SO_4} = 0,08794$ . Şeýlelikde, kükürt kislotalarynyň ergininiň hakyky kadaly ýagdaýy aşakdaky deň bolar:

$$N_{H_2SO_4} = 0,08794 \cdot 0,8794 = 0,07733.$$

5. Indi görümi 250 sm³ deň bolan  $H_2SO_4$  ergininiň düzüminde näçe mukdarda kükürt kislotalarynyň bardygyny kesgitleýäris:

$$V_{H_2SO_4} \cdot T_{H_2SO_4 \text{ tejr}} = 250 \cdot 0,004313 = 1,078250 \text{ g-} H_2SO_4$$

300

293

## KISLOTA-ESAS TITRLEMEK USULY

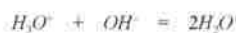
### Kislota-esas titrlemek usulynyň manysy

**Kislota-esas titrlemek usuly, bitaraplaşdyrmak usuly** – bu analitiki täsirleşmäni bitaraplaşdyrmak täsirleşmesine esaslanandyr.

Hemme bitaraplaşdyrmak täsirleşmeleri wodorod  $H^+$  ionynyň gidroksid  $OH^-$  iony bilen birleşip, suwuň molekulasyň emele getirmegine esaslanandyr.



has dogrusy:

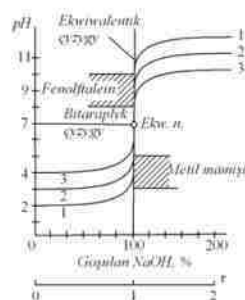


Meselem:

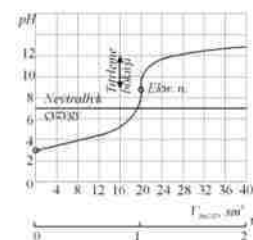
1.  $KOH + HCl = KCl + H_2O$   
 $OH^- + H^+ = H_2O$
2.  $CH_3COOH + KOH = CH_3COOK + H_2O$   
 $CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$
3.  $KH_2PO_4 + KOH = K_2HPO_4 + H_2O$   
 $H_2PO_4^- + OH^- = HPO_4^{2-} + H_2O$

Bu usulyň kömegi bilen kislotalaryň konsentrasiýalaryny kesgitlemek bolýar. Kislotalaryň konsentrasiýalaryny aşgarlaryň standart erginleri bilen kesgitleýärler. Şunuň ýaly kesgitlemeklige **alkalimetriýa usuly** diýilýär (*alkali* – latyn sözi bolup, aşgar diýmekdir).

Şeýle hem bu usulyň kömegi bilen aşgarlaryň we gidrolizleşýän duzlaryň konsentrasiýalaryny kesgitlemek bolýar. Meselem:  $NaOH$ ,  $NH_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $C_6H_5N$  we ş.m. Aşgarlaryň we gidrolizleşende aşgar gurşawyny berýän duzlaryň konsentrasiýasyny kesgitlemek üçin kislotalaryň standart



11.1-nji surat. Kislotalaryň we esasyň dürli konsentrasiýalarynda güýçli kislotalaryň (HCl) güýçli esasy bilen titrlenmeginiň nazary egrisi çyzyklary:  
1 – 0,1 N; 2 – 0,01 N;  
3 – 0,001 N



11.2-nji surat. 0,1 N  $CH_3COOH$  erginini 0,1 N NaOH ergini bilen titrlenmeginiň egrisi çyzygy

çyzygyna görälikde simmetrik däl. Ekwivalent nokady bitaraplyk çyzygyndan ýokarda (aşgar gurşawynda) ýerleşýär. Titrleme böküş 8 ÷ 10 aralykdadyr we kislotalaryň özara deň konsentrasiýalaryndan kiçidir.

11.3-nji suratda güýçli aşgarlaryň güýçli kislotalar bilen titrlenmeginiň egrisi çyzyk grafiki (şekili) görkezilen. Suratda görnüşi ýaly, titrleme egrisi aşgar gurşawynda başlap, turşy gurşawynda gutaryar. Ekwivalent nokady 7-ä deň bolup, titrleme böküş 11 ÷ 4 aralykdadyr. Bu titrlemde metil mamişi we fenolftalein indikatorlary ulanylýar. Titrleme egrisiniň ekwiwalent nokady bitaraplyk çyzygynyň üstüne düşýär. Titrlemäniň egrisi çyzyk grafiki (şekili) güýçli kislotalaryň güýçli aşgarlar bilen titrlenmesine tersdir.

294

299



Eger biz

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

ters alamat bilen logarifmlessek, onda şeýle ýazyp bileris:

$$-lg [H^+] + (-lg [OH^-]) = 14$$

ýa-da

$$pH + pOH = 14.$$

Bitarap gurşawdaky erginde	pH we pOH = 7;
Turşy erginde	pH < 7;
Aşgar erginde	pH > 7.

$pH$ -yň bir birlige ulalmagy  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasynyň 10 gezek azalyandygyna dogry gelýär.

Şu ýerden görnüşi ýaly, bitaraplaşdyrmak täsirleşmesinde  $pH$ -yň nähili üýtgeýändigine gözegçilik edýäris. Bitaraplaşdyrmak täsirleşmesinde biziň ölçeyän ýa-da hasaplaýan parametrimiziň ( $pH$  – ululygynyň) eýe bolýan bahalary subut edilýär.

Şoňa görä-de, kislota-esas ýa-da bitaraplaşmak usulynda  $H^+$  ionlarynyň konsentrasiýalarynyň üýtgeýşine indikator arkaly gözegçilik etmek bilen ekwiwalent nokadyny tapyp bilýäris.

Kislota-esas usulynda indikatorlaryň ekwiwalent nokadynyň töwereginde özlerni nähili alyp barýandyklaryny düşünmek üçin olar bilen az-kem tanyşmak gerek.

Nazaryýet esasynda gurlan 11.1-nji suratda güýçli kislotalaryň güýçli aşgarlar bilen titrlenmeginiň egr çyzygysy görkezilendir. Suratdan görnüşi ýaly, titleme böküşü näçe uly boldugyça, titrlenýän kislotalaryň konsentrasiýasy şonça-da uludyr. Titleme egrisi ekwiwalent we neýtral (bitaraplyk) çyzygyna aýnada serpidirilendäki ýaly simmetrikdir.

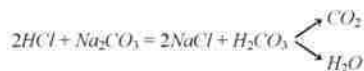
11.2-nji suratda bir protonly gowşak kislota-dan we bir esasly aşgardan emele gelen duzlar üçin egr çyzyk grafiki (şekili) görkezilen. Titleme egrisi bitarap we ekwiwalent

298

erginleri ulanylýar. Şunuň ýaly kesgitlemeklige *asidimetriýa usuly* diýilýär (*asidum* – latyn sözi bolup, kislota diýmekdir).

Bulardan başga-da kislota-esas titlemek usuly suwuň talhygyny, organiki maddalaryň düzümindäki azody kesgitlemek üçin ulanylýar.

Turşy erginleri bitaraplaşdyrmak üçin köplenç natriý karbonatynyň  $Na_2CO_3$  ergini ulanylýar:



ýa-da ion görnüşinde



Şunuň ýaly ýagdaý güýçli esaslar gowşak esaslaryň duzлары bilen täsirleşende hem görünyär:



ýa-da ion görnüşinde



Bu täsirleşmeleriň bitaraplaşma täsirleşmeleri bilen umumylygy bar, sebäbi täsirleşmäniň netijesinde erginleriň kislota we aşgar häsiýetleri gowşayar ýa-da ýitip gidýär. Emma şunuň ýaly meňzeşlik elektrolitik nazaryýetiniň esasynda düşündirilýär, sebäbi biziň bilşimiz ýaly bitaraplaşdyrmak täsirleşmesi  $H^+$  ionlary bilen gidroksid  $OH^-$  ionlarynyň arasynda geçýän täsirleşmedir.

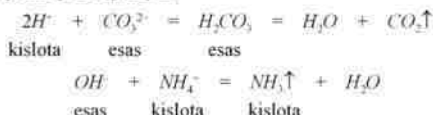
Şu ýerden bitaraplaşdyrmak täsirleşme hakyndaky düşüňjaniň giň daldigini görýäris.

Şu sebäpli 1923-nji ýylda Brensted we Lauri tarapyndan täze kislotalaryň we esaslaryň *protolitik nazaryýeti* diýip at berlen nazaryýet hödürlendi. Belli bolşy ýaly hil derňewinde

299

protolitik nazaryýet esasynda *kislota* diýip özünden protony aýryp bilýän madda ýa-da iona aýdylýar. Özüne protony birleşdirip bilýän madda ýa-da iona bolsa *esas* diýilýär.

Ýokarky täsirleşmelerden görnüşi ýaly  $CO_3^{2-}$  iony özüne  $H^+$  ionyny birleşdirip,  $OH^-$  iony ýaly esas häsiýetini ýüze çykarýar.  $NH_4^+$  iony bolsa özünden  $H^+$  ionyny aýryp kislota häsiýetini ýüze çykarýar:



Şoňa meňzeşlikde bitaraplaşmak hadysasy geçýär.

Bu usulda, esasan, standart ýa-da işçi ergin hökmünde kislotalaryň erginleri (köplenç  $HCl$  ýa-da  $H_2SO_4$ ) we aşgar erginleri (adatça,  $NaOH$  ýa-da  $KOH$ ) ulanylýar.

Standart erginleri maddalaryň çekilip alnan agramlary boýunça taýýarlamak kyn bolýar. Şonuň üçin hem taýýarlanýan erginlerini titlemek usuly boýunça standartlaşdyrmaly bolýar.

Kislotalaryň titrlerni kesgitlemek üçin köplenç natriý karbonaty (soda)  $Na_2CO_3$  ulanylýar. Natriý karbonaty kristallaşdyrylandan soň, arassa halynda alynýar we durnukly bolýar. Aşgarlaryň titrlerni kesgitlemek üçin, esasan, turşuja kislota  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  ýa-da ýantar (gähribä) kislota  $H_2C_4H_4O_4$  ulanylýar. Gähribä kislotasyny ulanmak has-da amatlydyr, sebäbi ol kristallaşan suwy saklamayär.

Bu kislotalaryň ikisi hem kristal şekilli gaty maddalardyr. Olary hem täzeden kristallaşdyrylandan soň, arassa görnüşinde alyp bolýar we olaryň düzümi himiki formulalaryna gabat gelýär.

Bu usulda ölçelýän parametr (ululyk) erginiň  $pH$ -ydyr. Elektrolitik dissosiasiýanyň nazaryýeti esasynda erginleriň kislota häsiýetleri  $H^+$  ionlaryna, esas häsiýetleri bolsa  $OH^-$

296

ionlaryna baglydyr. Suwda we hemme bitarap suw erginlerinde bu ionlaryň konsentrasiýalary  $22^\circ C$  temperaturada özara deňdir, ýagny  $[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$ . Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen  $K_{H_2O}$  ululygy köpeliýär. Deňligi şeýle ýazyp bileris:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-ion/sm}^3.$$

Kislota gurşawynda  $[H^+] > [OH^-]$ , ýagny  $[H^+] > 10^{-7}$  we  $[OH^-] < 10^{-7}$ . Aşgar gurşawynda  $[OH^-] > [H^+]$ , ýagny  $[OH^-] > 10^{-7}$ .

Diýmek, erginde bu ionlaryň ( $H^+$  we  $OH^-$ ) konsentrasiýalary bir-birlerine ters proporsionaldyr. Şonuň üçin hem derňewden bilşimiz ýaly bir ionyň konsentrasiýasy ( $[H^+]$ ) belli bolsa, onda beýleki ionyň konsentrasiýasyny ( $[OH^-]$ ) tapyp bolýar. Meselem, erginde  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy  $10^{-11} \text{ g-ion/dm}^3$  bolsa, onda  $OH^-$  ionyň konsentrasiýasy şeýle bolar:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ g-ion/dm}^3.$$

Eger-de  $[OH^-] = 10^{-10} \text{ g-ion/dm}^3$  deň bolsa, onda  $H^+$  ionyň konsentrasiýasy şeýle bolar:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ g-ion/dm}^3.$$

$H^+$  we  $OH^-$  ionlarynyň konsentrasiýalaryny erginleriň täsirleşmelerini häsiýetlendirmek üçin ters onluk logarifm bilen aňladyp, olara  $pH$  we  $pOH$  görkezijileri diýip atlandyrylýandygyny bilýäris.

Şeýleklik:

$$pH = -lg [H^+] \text{ we } pOH = -lg [OH^-]$$

297

99,9 sm<sup>3</sup> 0,1N kümüş nitraty  $AgNO_3$  goşulanda, natriý hloridiniň  $NaCl$  0,1%-i çökmän galýar, onda

$$[Cl^-] = 0,1 \times 0,1 / 100 = 10^{-4} \text{ g-ion/dm}^3 \text{ deň bolar.}$$

$$pCl = -\lg [Cl^-] = -\lg 10^{-4} = 4.$$

$$[Ag^+] = 10^{-10} / 10^{-4} = 10^{-6} \text{ g-ion/dm}^3; pAg = -\lg 10^{-6} = 6.$$

100 sm<sup>3</sup> 0,1N kümüş nitraty  $AgNO_3$  goşulan, 100% titlenen ulgamyň düzüminde kümüş hloridi  $AgCl$ , natriý hloridi  $NaCl$ , natriý nitraty  $NaNO_3$ , suw  $H_2O$  bolar. Ekwivalent nokat çökündiniň ereýjiligi bilen kesgitlenilýär. Kümüş hloridi  $AgCl$  binar elektrolit bolany üçin:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{EKH_{AgCl}}$$

ýa-da

$$pCl = pAg = -\frac{\lg EKH_{AgCl}}{2} = -\frac{\lg 10^{-10}}{2} = 5.$$

Umuman, binar elektrolitleri üçin hlor  $Cl^-$  ionyny ( $A$ ), kümüş  $Ag^+$  ionyny ( $Me$ ) bilen bellesek, onda e.n. aşakdaky ýaly bolar:

$$pA = pMe = \frac{EKH_{MeA}}{2}.$$

bu ýerde  $EKH$  – ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň termodinamiki koeffisiýentidir.

Ekwivalent nokatdan e.n. soň artykmaç kümüş nitratynyň  $AgNO_3$  0,1N standart ergini goşulýar. Ulgamyň düzüminde: kümüş hloridi  $AgCl$ , natriý hloridi  $NaCl$ , natriý nitraty  $NaNO_3$ , suw  $H_2O$  bolar: bu ýagdaýda:

$$[Cl^-] = \frac{EKH_{AgCl}}{[Ag^+]}, \text{ elbetde } [Cl^-] \neq [Ag^+].$$

320

Şu deňleme indikatorlaryň nazaryýetiniň esasy deňlemesi bolup, ol indikatorlaryň reňkiniň üýtgemeginiň  $pH$  ululygyna baglylygyny görkezýär.

Esas indikatorlary üçin hem edil kislota indikatorlarynyňky ýaly ergindaki deňagramlylygy şeýle görnüşde ýazyp bolar:



Bu ýerde  $\text{ind}^-$  kationy – indikatornyň kislota görnüşine,  $\text{indOH}$  molekulasy bolsa, aşgar görnüşine eýe bolýar. Edil aşgar indikatorlaryndaky ýaly kislota indikatorlary üçin hem kislota indikatorlarynyň deňlemesini çykaryp bolýar.

Diýmek, islendik indikatorlaryň reňki  $pH$ -yň her bir bahasynda üýtgemän,  $pH$ -yň belli bir aralyk bahasynda üýtgeýär eken. Şol aralyk ýagdaýdaky  $pH$ -yň bahasyna indikatorlaryň reňkiniň üýtgemeginiň çäkleri diýilýär.

Meselem, fenolftalein özüniň reňkini  $pH = 8 \div 10$ , metil mämüşi bolsa,  $pH = 3 \div 4,5$  we ş.m. bolanda üýtgedýär (12.1-nji tablisla).

$pH$  indikatorlaryň reňklerini üýtgedýän aralyklaryna temperatura, erginde duzlaryň, organiki eredijileriň, belok maddalaryň we ş.m. bolmagy täsir edýär.

Meselem, metil mämüşiniň reňki ottag temperaturasynda  $pH = 3,1 \div 4,4$  aralygynda,  $100^\circ C$  temperaturada bolsa  $pH = 2,5 \div 3,7$  aralygynda üýtgeýär. Fenolftalein bolsa  $pH = 8-10$ -dan (ottag temperaturasynda)  $100^\circ C$  temperaturada  $pH = 8,1 \div 9,0$  çenli üýtgeýär.

Indikatornyň dissosiasiasynyň hemişeligi näçe uly bolsa, şonça-da olaryň molekulalary aňsat ionlaşýarlar we özüniň reňkini  $pH$ -yň kiçi bahasynda üýtgedýär. Meselem, metil mämüşiniň dissosiasiasynyň hemişeligi  $K = 10^{-4}$  deň, fenolftaleiniň dissosiasiasynyň hemişeligi  $K = 10^{-9}$  bilen deňeşdirilende has uludyr. Şoňa görä-de metil mämüşiniň reňkiniň üýtgemek araçägi erginde  $pH$ -yň kiçi bahasynda geçýär.

305

12.1-nji tablisla

#### Esasy pH indikatorlary

Atlary	Indikatorlaryň reňkiniň köşgeri, an $pH$ aralygy	Titrimekligiň görkezijisi ( $pT$ )	Indikatorlaryň reňkleri		Indikatorlaryň ulanylan konsentrasiýalary we eredijiler
			Turşy gurşawda	Aşgar gurşawda	
Metil mämüşi	3,1 ÷ 4,4	4,0	gyzyl	sary	0,1%-li suw ergininde
Metil gyzyl	4,4 ÷ 6,2	5,5	gyzyl	sary	0,1 we 0,2%-li 60%-li spiritde
Fenol gyzyl	6,4 ÷ 8,0	7,2	sary	gyzyl	0,1 we 0,2%-li spiritde
Lakmus azolitin	5,0 ÷ 8,0	7,0	gyzyl	gök	1,0%-li suw ergininde
Fenolftalein	8,0 ÷ 10,0	9,0	reňksiz	gyzyl	0,1 we 1,0%-li 60%-li spiritde
Timolftalein	9,3 ÷ 10,5	9,9	reňksiz	gök	0,1%-li we 0,9%-li spiritde
Alyzarin sarýyş	0,1 ÷ 12,0	11,05	sary	mämüşi fiolet	0,1%-li suw ergininde

Berlen indikator bilen  $pH$ -yň haýsy ululygyna çenli titrlenmelidigini görkezýän ululyga indikator bilen titrimeginiň görkezijisi diýip at berilýär.

Esasy köp ulanylyan indikatorlaryň reňkleri, olaryň reňkleriniň üýtgemeginiň  $pH$  araçägi, titrimekligiň görkezijisi we indikatorlaryň ulanylyan göterim hasabyndaky konsentrasiýalary 12.1-nji tablisada görkezilendir.

#### Indikatorlary saýlap almak

Kislota-esas usulynda ulanylyan indikatorlaryň nazaryýetleri bilen gysgaça tanyş bolup geçdik. Indi seljermek üçin in esasy soraglaryň biri bolan indikatorlary nähili saýlap almak meselesine seredeliň.

306



ýa-da



Ulgamyň düzüminde: kümüş hloridi  $AgCl$ , natriý hloridi  $NaCl$ , natriý nitraty  $NaNO_3$ , we suw  $H_2O$  bolýar.

Şeýlelikde, titrimekligiň dowanynda erginde hlor ionynyň  $Cl^-$  goyulygy azalyp, onuň köp mukdary gaty faza geçýär. Hil taýdan bolsa, ulgamyň düzümi öňküsine galýar. Erginiň üstüne 90 sm<sup>3</sup> 0,1N kümüş nitraty  $AgNO_3$  guýulsa, natriý hloridiniň  $NaCl$  10 sm<sup>3</sup>-y titlenmän ýa-da 1% hlor iony  $Cl^-$  titlenmän galýar, ýagny hlor ionynyň konsentrasiýasy  $[Cl^-]$  10 gezek azalýar:

$$[Cl^-] = 10 \times 0,1 / 100 = 10^{-2} \text{ g-ion/dm}^3;$$

$$pCl = -\lg [Cl^-] = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Belli bolşy ýaly  $EKH_{AgCl} = 10^{-10}$  diýip tegekleklap alsak, onda  $[Ag^+]$  şeýle bolar:

$$[Ag^+] = \frac{EKH_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ g-ion/dm}^3.$$

ýa-da

$$pAg = -\lg [Ag^+] = -\lg 10^{-8} = 8.$$

Şunuň ýaly  $Cl^-$  ionynyň konsentrasiýasynyň, ýagny  $[Cl^-]$  ululygyny titrimeginiň başga nokatlary üçin hem kesgitlemek bolýar.

Meselem, 99 sm<sup>3</sup> 0,1N kümüş nitraty  $AgNO_3$  goşulanda, hlor ionynyň  $Cl^-$  10%-i çökmän galýar, şonda hlor ionynyň konsentrasiýasy  $[Cl^-]$  aşakdaky ýaly bolar:

$$[Cl^-] = 1 \times 0,1 / 100 = 10^{-3} \text{ g-ion/dm}^3;$$

$$pCl = -\lg [Cl^-] = -\lg 10^{-3} = 3.$$

$$[Ag^+] = 10^{-10} / 10^{-3} = 10^{-7} \text{ g-ion/dm}^3; pAg = -\lg 10^{-7} = 7.$$

319



Hromatometriya titrleme usulynda göni we ters titrleme usuly ulanylýar. Göni usul boýunça  $As^{3+}$ , natriini sulfatyny, formalindaki formaldegidi we ş.m. kesgitläýärler. Ters titrleme usulyna orunbasarly ýa-da orun-çalyşma titrleme usuly hem diýilýär. Bu usul boýunça mis  $Cu^{2+}$  ionynyň mukdaryny, surikdaky gürşunyň ikili oksidini  $PbO_2$ , garyndylardaky marganesiň oksidini  $MnO_2$ , Fişeriň usuly boýunça suwy kesgitläýärler.

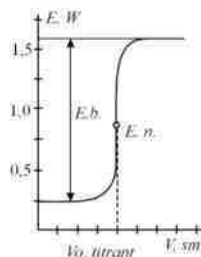
Hromatometriya usuly boýunça mis kesgitlenilende, mise garanynda güýçli oksidlendiriji iod ulanylýar:

$$E_{I_2/I_2^{2-}}^0 = +0,5345 W;$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,167 W;$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,3448 W.$$

Sistemanyň okislenme-gaýtarylma potensiallary okislendirijileriň we gaýtaryjylaryň konsentrasiýasyna düýpli baglydyr:



12.2-nji surat.  
Hromatometriya titrleme usulynyň egrî çyzyk grafiki (şekili)

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

Hromatometriyada titrlemegiň egrî çyzyk grafiki (şekili) titrandyň görüminden her bir damjasy harçlanandaky sistemanyň okislenme-gaýtarylma potensialynyň bahasynyň arabaglanyşygy esasynda gurulýar. Onuň umumy görnüşi 12.2-nji suratda görkezilen. Titrlemäniň egrisinden görnüşi ýaly potensial nokadyna we potensial böküşine üns berilýär.

2. Iodometriya usuly.
3. Hromatometriya usuly.
4. Bromatometriya usuly.
5. Wanadometriya usuly.
6. Titanometriya usuly.

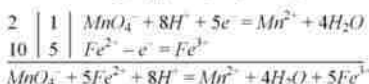
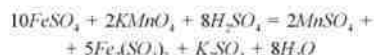
Esasan hem 1-nji, 2-nji, 3-nji usullaryň üstünde durup geçýäris. Permanganatometriya usulynyň esasynda işçi ergin (konsentrasiýasy takyk ergin) ýa-da titrant (titrläýji ergin) bolup kaliý permanganaty  $KMnO_4$  hyzmat edýär.

### Permanganatometriya usuly

Permanganatometriya usulyny geçirmek üçin ilki bilen kaliý permanganatynyň titrlenlen erginini taýýarlaýarys. Biz kaliý permanganatynyň birlenji standart – işçi ergin taýýarlap bilmeýänligimiz üçin ikinji işçi ergin taýýarlaýarys. Sebäbi kaliý permanganatynyň ergininiň düzüminde onuň gaýtarylan birleşmesi – margenes (IV) oksidi  $MnO_2$  we howadan düşen organiki maddalaryň bolmagy mümkindir. Şonuň üçin titrandyň ikinji işçi erginini taýýarlap, onuň titrini ýa-da bitaraplygyny birlenji işçi erginiň kömegi bilen titrlemek usuly boýunça kesgitlenilýär. Şu işde birlenji işçi ergin bolup, turşuja kislotasynyň ammoniý dozuny  $(NH_4)_2C_2O_4$  düzüminde suwuň iki molekulasyň saklaýan turşuja kislotasynyň özi  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  ulanylýar.

Permanganatometriya titrleme usulynda kaliý permanganaty bilen titrlemek turşy – kisloata, aşgar we aram gurşawlarda geçirmek bolýar. Titrlemek üçin kisloata saýlanyp alnanda köplenç kükürt kislotasy  $H_2SO_4$  alynýar. Geçirilýän himiki täsirleşmede sulfat  $SO_4^{2-}$  iony bilen çökindi beryän ionlar bar bolsa, kükürt kislotasynyň deregine azot kislotasy alynýar. Yöne bu usulda duz kislotasy  $HCl$  almak maslahat berilmeýär. Sebäbi goşmaça täsirleşmeleriň geçmegi mümkindir. Bu usul.

esasan hem turşy we aşgar gurşawlarda geçirilýär. Turşy-kisloata gurşawyna degişli mysala seredýäris:



Şu usulda indikator kaliý permanganatynyň özüdir. Eger şu erginiň üç sekunt wagty aralygynda reňki öçmese, onda ol ekwiwalent nokadyny görkezýär, ýagny titrlemäni bes etmeli. Şu usulda kaliý permanganatynyň ekwiwalenti geçýän okislenme-gaýtarylma täsirleşmesi esasynda şeýle hasaplanýlýar.

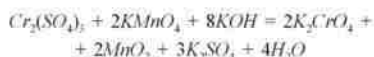
$$E_{KMnO_4} = \frac{158}{5} = 31,61.$$

Şu ýerde elektrod potensialy:

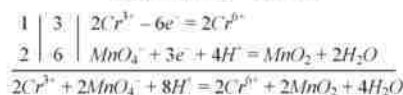
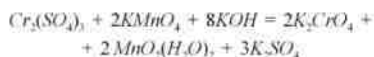
$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51 W.$$

Elektrod potensialynyň bahasy uludyr we kaliý permanganaty okislendirijidir.

Aşgar gurşawda geçýän himiki täsirleşmä seredýäris:



ýa-da



emele getirýän gök reňkini emele getirmeýär. Şu usulyň kömegi diňe bir okislendirijiler we gaýtaryjylar kesgitlenilmän, kislotalary hem kesgitläp bolýar:

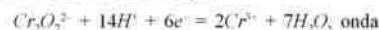


Bölünip çykan  $J_2$  anyklanylýan wodoroda ekwiwalentdir we mukdar taýdan deňdir. Şol sebäpli iod  $Na_2S_2O_3$  bilen titrlenip, kislotanyň mukdary kesgitlenilýär:



Iodometriya usulynyň kömegi bilen Türkmenistanyň baýlyklarynyň nusgalarynyň düzümindäki mis hloridi, demir (II), demir (III) ionlarynyň mukdary kesgitlenilýär.

**Hromatometriya usulynda** kaliý dihromatynyň  $K_2Cr_2O_7$  – işçi ergini ulanylýar. Dihromat iony  $Cr_2O_7^{2-}$  güýçli okislendiriji bolup, turşy gurşawda her hrom atomy üç elektron alyp, jemi 6 elektron kabul edýär:



$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1,36 W.$$

Deňlemeden görnüşi ýaly,  $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0$  elektrod potensialy uly, şoňa görä-de onuň okislendiriji häsiýeti yokarydyr. Kaliý dihromatynyň arassalygy sebäpli we kristal görnüşli bolany üçin birlenji standart ergin taýýarlanylýar. Onuň ekwiwalenti şeýle hasaplanýlýar:

$$E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6}.$$

$K_2Cr_2O_7$  durnukly bolup, onuň konsentrasiýasyny takyklamak gerek däl we oňa ýagtylyk täsir etmeýär. Bu usul bilen permanganatometriyada anyklanylýan maddalar-ionlar kesgitlenilýär.

(a) we (b) təsirleşmelerde bölünip çykan iodyň molekuly tiosulfatyny ergini bilen titirlenýär:

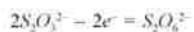


Bu ýerde indikator hökmünde krahmal ulanylýar. Bölünip çykan  $I_2$  krahmal bilen gök reňki emele getirýär we reňksizlendirýänçä  $Na_2S_2O_3$  bilen titirlenýär. Natrinini tiosulfatynyň  $Na_2S_2O_3$  we kaliý permanganatynyň  $KMnO_4$  erginleriniň kadalylygy normalygy kaliý dihromatynyň  $K_2Cr_2O_7$  ergini bilen aşakdaky formulalar esasynda kesgitlenilýär:

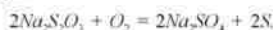
$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{KMnO_4}}$$

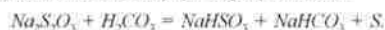
$Na_2S_2O_3$  durnuksyz bolany üçin garaňky ýerde saklanmalydyr ⇔



Iodometriýa usulynda titrleme turşy, gowşak turşy hem-de gowşak aşgar gurşawlarda geçirilýär.  $Na_2S_2O_3$  eger-de agzy berk ýapylan garaňky ýerde dogry saklanmasa, aşakdaky himiki təsirleşme geçýär:



Ýa-da kömür kislotasynyň buglary täsir etse:



Gowşak aşgar gurşawynda pH = 8 bolmalydyr. Eger-de titrleme şu ýagdaýda geçirilmese aşakdaky himiki təsirleşme geçer:



Şu ýerde  $NaIO$  – natriý gipiodidi krahmalyn  $I_2$  bilen

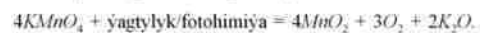
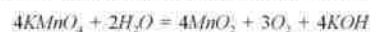
Onda təsirleşmeden görşümiz ýaly kaliý permanganatynyň ekwiwalenti şeýle hasaplanylýar:

$$E_{KMnO_4} = \frac{158}{3} \approx 53$$

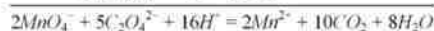
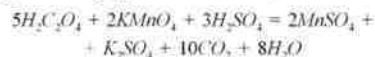
Onda

$$E_{KMnO_4/MnO_2}^0 = 0,59 W$$

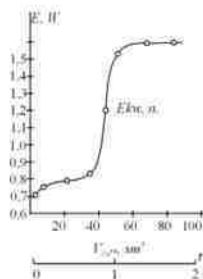
Diýmek, kisloata-turşy gurşawda  $MnO_4^-$  oksidlendiriji häsiýeti ýokary. Aşgar gurşawda ekwiwalent nokadyny tapmak kyndyr, sebäbi gara reňkli çökündi  $MnO_2$  çökýär. Şonuň üçin şu usulda turşy gurşawy ulanmak amatlydyr. Kaliý permanganatynyň ergini durnukly däl. Ony taýýarlanylandan soň 7 + 10 gün garaňky ýerde saklamaly we soňra onuň takyk konsentrasiýasyny kesgitlemeli. Eger-de ergine ýagty düşse fotohimiki təsirleşmäniň geçmegi mümkindir ⇔



Birilenji işçi erginiň ekwiwalenti şeýle hasaplanylýar, ýagny turşuja kislotasynyň molekulyň massasynyň ika bölünmegine deňdir. Sebäbi oksalat iony  $C_2O_4^{2-}$  diňe iki elektron berip bilýär. Onda geçýän himiki təsirleşme:



Şu ýerde turşuja kislotasynyň  $H_2C_2O_4$  kömegi bilen kaliý permanganatynyň  $KMnO_4$  normal konsentrasiýasyny tapýarsy.



12.1-nji surat.  
Permanganatometriýada  $Fe^{2+}$  ionyny kesgitlenende emele gelýän egr çyzyk şekili (grafiki)

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{N \cdot V}{1000}$$

Permanganatometriýa titrleme usulynyň kömegi bilen nusgalardan demiriň iki we üç walentli ionlary we olaryň garyndysy, nitratlar, nitritler, kaliý we ş.m. ionlar kesgitlenilýär.

Permanganatometriýa titrlemek usulynyň egr çyzyk grafiki (şekili) (12.1-nji surat) titrantyň titrlenmä harç edilyän görümleriniň olaryň oksidlenme-gaýtarylma potentsiallaryna baglylygy esasynda gurulýar.

Demir duzlary – demir kuporosynyň ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ýa-da Moruň duzynyň ( $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ) düzümindäki demri kesgitlemek üçin işçi  $KMnO_4$  ergini bilen nusgany turşy gurşawda göni titrlemek usuly arkaly titrelýärler:



Nusgadan hasaplanan demir (II) sulfatynyň çekim mukdaryny ölçeg kolbasyna salýarlar, üstüne 2N 100 + 150 ml kükürt kislotasyny  $H_2SO_4$  goşýarlar we kolbanyň bokurdagyndaky halka çenli doldurýarlar, soňra garyşdyrýarlar. Düýbi düz 3 sany kolbalara 25 sm<sup>3</sup> taýýar erginden alyp,  $KMnO_4$  ergini bilen titrelýärler. İşçi erginiň soňky bir damjasy gosulanda melewşe reňkiň peýda bolup bir minutyň dowamynda ýitmese, ekwiwalent nokadyny we təsirleşmäniň tamamlandygyny görkezýär. Permanganatometriýada indikator bolup, kaliý permanganatynyň özi hyzmat edýär.

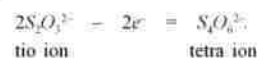
Bu usulda hasaplamalar görşüm nazaryýetindäki ýaly geçirilýär.

### Iodometriýa usuly

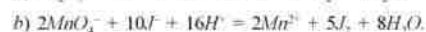
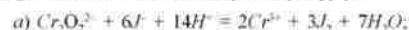
Iodometriýa usulynda esasy işçi ergin bolup iodyň we kaliý iodidiniň  $KI$  ergini ulanylýar.

$2I^- - 2e^- = I_2$ ;  $I_2 + I^- = I_3^-$ ;  $I_2 + KI = KI_3$ , şu ýerde iod hem oksidlendiriji we hem gaýtaryjy häsiýetini yüze çykarýar. Munuň oksidlenme potentsialy:  $E_{I_2/I_3^-}^0 = 0,54 W$ .

Eger-de barlanýan maddanyň oksidlenme potentsialy 0,54 W-dan kiçi bolsa, onda iod oksidlendiriji häsiýetini yüze çykaryp gaýtaryjy kesgitlenilýär. Meselem, kükürt (IV) oksidi  $SO_2$ , natrinini tiosulfaty  $Na_2S_2O_3$ , alýuminiý oksidi  $Al_2O_3$ , galaýy (II) hlorigi  $SnCl_2$  kesgitlenilýär. Eger-de barlanýan maddanyň oksidlenme potentsialy 0,54 W-dan uly bolsa, oksidlendirijiler kesgitlenilýärler. Gaýtaryjy bolup  $Na_2S_2O_3$  ulanylýar, ( $KI$  gatnaşmagynda). Şu usulda iki işçi ergin ( $KI$ -niň we  $Na_2S_2O_3$ -iň erginleri) ulanylýar. Bu birleşmeleriň ikisinden hem birilenji işçi ergin taýýarlap bolmaýar. Sebäbi howanyň täsirinden dargayarlar we durnuksyzdyrlar. Şol sebäpli natriý tiosulfatynyň kristallogidratyndan  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  ikinji işçi ergini taýýarlanylýar:



$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ -yň ekwiwalenti onuň molekulyň massasynyň bire gatnaşygyna deňdir. Onuň kadalylygy we titri kaliý bihromatynyň  $K_2Cr_2O_7$  (a) we permanganatynyň  $KMnO_4$  (b) erginleri bilen titrlemek usuly arkaly tapylýar:





(metal, metalın oksidi, kyn ereýän elektrolit) we gaz şekilli maddalar (meselem,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  we başgalar). Şeýlelikde, (2a) deňlemä, eger-de düzümler böleginiň aktiwligi hemişelik bolsa ýa-da bire deň bolsa ýazylmaly. Şunuň ýaly düzümler bölekleri gaty faza, gaz şekilli maddalar girýärler.

Eger-de biz önüjüni we aktiwlik koeffisiýentini ( $f$ ) hem-de goşmaça täsirleşmäniň koeffisiýentini ( $g$ ) göz önünde tutsak, onda  $a_{Ok} = f_{Ok} \cdot [Ok]$ ;  $a_{Gay} = f_{Gay} \cdot [Gay]$  we  $[Ok] = g_{Ok} \cdot C_{Ok}$ ;  $[Gay] = f_{Gay} \cdot C_{Gay}$  diýip ýazýarys. Bize belli bolşy, ýaly bu ýerde:

$g_{Ok}$  we  $g_{Gay}$  – aktiwlik koeffisiýenti, ol diňe ergindäki ion güýçlerine baglydyr we hemme ionlaryň özara elektrostatiği baglanyşygyny görkezýär;

$[Ok]$  we  $[Gay]$  – potensialy kesgitlenýän düzümler bölekleriň deňagramlylyk konsentrasiýasy;

$C_{Ok}$  we  $C_{Gay}$  – deňagramlylyk konsentrasiýalar.

(3) deňleme boýunça şeýle ýazmak bolar:

$$E_{deňag} = E_{Ok, Gay}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ok}}{f_{Gay}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{g_{Ok}}{g_{Gay}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{Ok}}{C_{Gay}} = E_{ar} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{Ok}}{C_{Gay}}.$$

Bu ýerde  $E_{ar}$  – real ýa-da formal potensialdyr. Ol  $C_{Ok} = C_{Gay}$  wagtynda ölçenilýär we diňe häzirký ýagdaý, ýagny häzirký gurşaw üçin hemişelik ululykdyr. Şonuň üçin hem analitiki himiyada mysal hökmünde şulara meňzeş birnäçe elektrohimiye täsirleşmelere we olara deňişli aňlatmalara seredeliň.

**1. Gaty faza-metal.** Bu ýagdaýda metal elektrod bolup, özüniň ionyny saklaýan ergin bilen gurşalyp alnan bolmaly we metallaryň güýjenme hatarynda wodorodyň sag tarapynda

336

sebäbi ergin artýkmaç  $AgNO_3$  saklaýar. Umuman, e.n. soň şeýle bolar:

$$pMe = - \lg [Me] \quad - \text{artykmaç};$$

$$pA = pMe = EKH_{Me}^0 - pMe - \text{artykmaç}.$$

Titrimegiň e.n. soňky nokatlaryny kesgittläň:

1. Artykmaç 0,1 sm<sup>3</sup> ýa-da % 0,1N  $AgNO_3$  goşulanda hasaplamanyň geçirilişi:

$$[Ag^+] = 0,1 \times 0,1/100 = 10^{-4};$$

$$pAg = - \lg [Ag^+] = - \lg 10^{-4} = 4;$$

$$pCl = 10 - 4 = 6.$$

2. Artykmaç 1% 0,1 N  $AgNO_3$  goşulan bolsun:

$$[Ag^+] = 1 \times 0,1/100 = 10^{-3};$$

$$pAg = 3; pCl = 10 - 3 = 7.$$

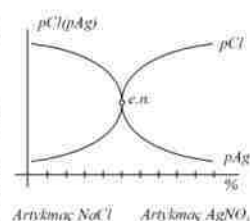
3. Artykmaç 10% 0,1N  $AgNO_3$  goşulan bolsa, onda

$$[Ag^+] = 10 \times 0,1/100 = 10^{-2}; pAg = 2; pCl = 8 \text{ we ş.m.}$$

Alnan netijeler esasynda titrimegiň egriniň şekilini (grafigini)

düýýaris. Şekiliň grafigini ordinata okuna  $pCl$  we absissa okyna  $pAg$  goýmak bolýar (13.1-nji surat):

Çyzygydan görnüş ýaly, ekwiwalent nokadynyň töwereginde bökülüş has-da oňat görünýär.  $pCl$  ( $e.n. = 5$ ) üçin bökülüş  $4 \div 6$ -a çenli we  $pAg$  ( $e.n. = 5$ ) üçin bökülüş  $6 \div 4$ -e çenlidir. Biziň bu mysalymyzda  $\Delta pCl = 6 - 4 = 2,00 \pm 0,1\%$  aralygyndadyr. Eger 0,1N erginiň yerine



13.1-nji surat. 0,1 N  $NaCl$ -iň 0,1N  $AgNO_3$  bilen titrimegiň (ýa-da tersine) egriniň çyzygy

331

1 N ergin alnan bolsady, onda bökülüş  $pCl$  3-de başlardy we  $pCl$  7-de gutarardy. Onda  $\Delta pCl$  2 birlik bolman 4 birlik bolardy.

Çökündiniň emele gelmegi bilen geçýän titrimek usulynyň bökülüşine şu aşakdaky şertler täsir edýärler:

1. Bökülüş ululygy titrimegiň geçirmegiň ýagdaýyna we çökýän çökündiniň häsiýetine baglydyr. Başga titrimek usullarynda bolşy ýaly titrleýän erginimizniň konsentrasiýasy köpeldigiçe bökülüş uly bolýar. Meselem, 0,01N  $NaCl$  erginini 0,01N  $AgNO_3$  ergini bilen titrleseň  $\pm 0,1\%$  aralygyndaky ýalňyşlyk bilen  $pCl = 0,16$  bolar, eger-de 0,1 N ergin bilen titrleseň  $pCl = 1,2$  çenli ösýär, 1,0 N ergin üçin bolsa  $pCl = 3,4$  çenli ösýär. Esasan, çöküdmä arkaly titrimä usulynda  $0,05 \div 0,1N$  erginler ulanylýar.

2. Bu şert diňe çökütmä bilen geçýän titrimek usulyna deňişlidir, ýagny çökýän çökündiniň EKH ululygy bilen baglanyşyklydyr. Çöküdi näçe az ereýji bolsa, bökülüş hem sonça titrimegiň egriniň çyzygynda oňat görünýär. Eger-de  $EKH^0 \leq n \cdot 10^{-11}$  bolsa bökülüş oňat görünýär. Eger-de  $EKH^0 > n \cdot 10^{-10}$  bolsa, onda titrimegiň egriniň çyzygynda bökülüş kiçelýär ýa-da hiç görünmeýär. Şoňa görä-de, olaryň ekwiwalent nokadyny tapyp bolmajaz.

#### Titrimegiň ekwiwalent nokadyny kesgitlemegiň usullary

Titrimegiň ekwiwalent nokadyny kesgitlemek emele gelen çökündiniň häsiýetine we ekwiwalent nokadynyň çöküdi emele getirýän ionlaryň biriniň konsentrasiýasynyň üzül-kesil üýtgemegine esaslanandyr.

Çöküdmä arkaly titrimä usulynda ekwiwalent nokadyny kesgitlemegiň birnäçe usullary bar. Şolaryň esasy usullary aşakdaky tablisa görkezilen.

332

$$E_{deňag} = E_{Ok, Gay}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ok}}{a_{Gay}} \quad (2)$$

Umuman, elektrohimiye täsirleşme şeýle deňleme bilen aňladylan bolsa:



Onda ýokarky deňlemäni (2) şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$E_{deňag} = E_{A,B,C,M,P,Q}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots}{a_M^m \cdot a_P^p \cdot a_Q^q \cdot \dots} \quad (2a)$$

Bu ýerde  $E^0$  – redoks ulgamyň standart potensiali, haçan-da elektrohimiye reaksiýa gatnaşýan düzümler bölekleriň hemmesiniň aktiwligi bire deň bolsa, onda ol  $E_{deňag}$  deňdir;

$R$  – uniwersal gaz hemişeligi, 8,314 J/grad mol-a deňdir;

$T$  – Kelwiniň absolyut temperaturasy (K);

$n$  – berlen elektrohimiye täsirleşmesine gatnaşýan elektronlaryň sany;

$F$  – Faradeýiň hemişeligi sany, ~96,500 kulon/g-ekw.

Natural logarifinden onluk logarifme geçmek üçin (2) deňlemä hemme hemişelik sanlary goýup, şeýle deňleme alýarys:

$$E_{deňag} = \frac{v}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ok}}{a_{Gay}} \quad (3)$$

Bu ýerde

$$v = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot 2,3 = 0,000198 \cdot T = 0,059 = 0,0002 \cdot (t - 25^\circ C).$$

Täsirleşýän düzümler bölekleri aşakdakylar deňişlidir: oksidlendirijileriň, gaýtaryjylaryň, wodorodyň we başgalaryň ionlary, eredijileriň molekullary (meselem  $H_2O$ ), gaty faza

335

**Çökdürme usuly bilen titrlemekligi geçirmekligi usullarynyň çyzgysy**



**Indikatorsyz usul** (Geý-Lýussagyň usuly). Bu usul bilen galogenleriň mukdary indikatorsyz kesgitlenilýär.



Ekwiwalent nokady çökündiniň emele gelmeginiň kesilmeşi we çökündiniň yokarsyndaky ergine  $AgNO_3$  erginiň damjasy damdyrylanda, erginiň dury bolmagy bilen kesgitlenilýär.

**Moruň usuly.** Bu usul hlor iony  $Cl^-$  bilen kümüş ionlarynyň  $Ag^+$  arasynda geçýän täsirleşmä esaslanandyr. Standart üçin  $NaCl$  ergini ulanylýar. Titrlemegiň göni usuly ulanylýar. Bu usul bilen titrlemek, esasan, bitarap ýa-da gowşak aşgar ( $pH = 7 \div 10$ ) gurşawynda geçirilýär. Turşy gurşawda kümüş hromatynyň  $Ag_2CrO_4$  çökündisi ereýär. Güýçli aşgar gurşawynda bolsa, kümüş nitraty  $AgNO_3$  dargap, eremeýän kümüş oksidini  $Ag_2O$  emele getirýär.

Bu usul özlerniň düzüminde ammoniy ionyny  $NH_4^+$  saklaýan erginler üçin hem ulanylmaýar, sebäbi ammoniy iony

**XV. FIZIKI-HIMIKI USULLAR**

Türkmenistan Garaşsyzlygyny gazanandan soňra işgärleriň hünär derejesini gowulandyrmak, akyly ýetiriş prosesinde talypalaryň döredijilik ukypyny ýokarlandyrmak, okatmagyň täze görnüşlerini ornaşdyrmak wezipeleri öňe çykdy. Materialy çuňňur öwrenmekde mugallymyň gatnaşmagynda talypalaryň özbaşdak (auditoriýadan daşary) we individual (auditoriýa) işleri ully orun tutýar. Häzirki gollanma 500-e golaý meseläni öz içine alyp, analitiki himiýa kursuna degişlidir. Her paragrafda meseläniň şerti berilmezden önürti gysga nazary düşünje berilýär. Käbir çylşyrymlaşdyrylan meseleleriň çözülişi hem berilýär.

Okuw kitabynda käbir maddalaryň möhüm fiziki-himiki hemişelikleri berlendir.

Biz ýazarmanlar kollektiw, talypalaryň bu meseleleri çözmekde logiki pikirlenmeginiň ösmeginiň hem-de okuw, ylmy we maglumat edebiýatlaryny döredijilikli peýdalanmak ukypynyň artjakdygyna ynanýarys.

Bu kitabyň ilkinji neşir edilýänligi sebäpli, kemçilikleriň we säwlikleriň goýberlen bolmagy mümkindir.



Elektrod bu ýagdaýda deňagramlylyk potensialyny ( $E_{deňg}$ ) ýüze çykarýar.

Deňagramlylyk potensialynyň barlanylan redoks ulgamyň düzüm böleginiň aktiwligine baglydygy matematiki görnüşde Nernstniň deňlemesi bilen aňladylýar:

$NH_4^+$ , kümüş iony  $Ag^+$  bilen ammiakly kompleks  $[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+$  emele getirýär.

Bulardan başga-da derňew edýän erginimizde bariý  $Ba^{2+}$ , stronsiý  $Sr^{2+}$ , gürşun  $Pb^{2+}$ , wismut  $Bi^{3+}$  we başga ş.m. ionlar bolmaly däl, sebäbi olar  $K_2CrO_4$  indikatory bilen çökündi emele getirýärler. Bu usul kemçiliklerine garamazdan reňksiz erginlerindäki  $Cl^-$  we  $Br^-$  ionlaryny kesgitlemek üçin ulanylýar.  $I^-$  ionyny bu usul bilen kesgitlemek kyn, sebäbi sarymtyl-goňur çökündi ( $AgI$ ) emele gelýär.

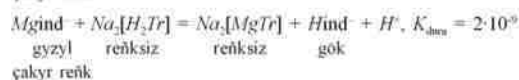
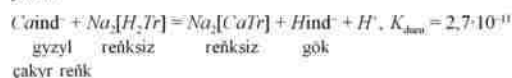
**Folgardyň usuly** tiosianometriýa ýa-da rodanidometriýa usulynyň esasydyr. Bu usulda standart ergin bolup,  $NH_4SCN$  ýa-da  $KSCN$  ulanylýar. Şunuň birilenji standart erginini taýýarlamak bolýar. Munuň bilen göni titrlemek usuly arkaly we tersine titrlemek arkaly galogenleri kesgitlemek bolýar. Hemme ýagdaýlarda indikator hökmünde  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  birleşmesiniň doýgun ýa-da 40%-li ergini ulanylýar.



Haçan-da titrlenýän erginde kümüş iony  $Ag^+$  bar bolsa, goşulýan standart erginiň aniony  $CNS^-$  ( $SCN^-$ ) bilen birleşip,  $AgCNS$  çökündisini emele getirýärler, emma bu wagtda  $CNS^-$  ionlary demir  $Fe^{3+}$  ionlary bilen birleşmeýärler. Ekwiwalentlik nokadyndan soň azajyk artykmaç  $NH_4CNS$  ergini demir  $Fe^{3+}$  ionlary bilen gan ýaly gyzyň reňkli  $[Fe(CNS)]^{2+}$  we  $[Fe(CNS)_2]$  ionlaryny ýa-da  $Fe(CNS)_3$  emele getirýär. Şeýlelik bilen bu usulda titrlemegiň ekwiwalentlik nokady kesgitlenilýär.

Folgardyň usuly Moruň usulyna görä has giňden ulanylýar. Bu usulda kislotanyň, ýagny turşy gurşawyň bolmagy titrlemekligi geçirmäge päsgel bermeyär, tersine has dogry netijäni almaga kömek berýär, sebäbi turşy gurşawda duzlaryň gidrolizi ýatyrylýar. Bariý  $Ba^{2+}$ , stronsiý  $Sr^{2+}$ , gürşun  $Pb^{2+}$ , wismut  $Bi^{3+}$  we beýleki ionlaryň bolmagy päsgel bermeyär, emma erginde oksidlendirijiler we simabyň duzlary bolsa

ýa-da



Bu kationlaryň indikator bilen emele getiren kompleksleriniň durnuklylyk hemişelikleriniň durnuklylygy, metal ionlarynyň trilon  $B$  bilen emele getiren hemişeliklerinden has uludyr. Şoňa görä-de, olar trilon  $B$  bilen titrlenende dargayarlar. Erginde, indikatornyň anionynyň köpelmegi sebäpli *e.n.* ergin gyzyň-çakyr reňkden gök reňke öwürülýär.

Suwuň talhlygyny bu usul bilen kesgitlemäge  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  we  $Mn^{2+}$  ionlary päsgel berýärler. Suwa  $1 \text{ sm}^3 - 2\%$ -li  $NH_4ClH_2O$  (hlorturşy gidroksilamin) erginini goşýarlar. Bu bolsa marganes ionyny  $Mn^{2+}$  howadaky kislorod bilen oksidlendirmeyär.

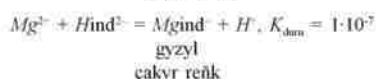
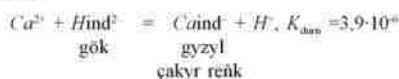
Kompleksimetriýa titrlemek usuly topragyň düzümindäki kalsiý  $Ca^{2+}$  we magniý  $Mg^{2+}$  ionlary saklaýan duzlary kesgitlemek üçin ulanylýar. Kaliý dökünleriniň düzümindäki magniýiň garyndysyny kesgitlemekde ulanylýar. Bulardan başga-da, bu usul topragyň, ösümlükleriň düzümindäki mikroelementleri kesgitlemekde we başga himiki tejribelerde geçirilýän derňewler üçin giňden ulanylýar.

$$E_{\text{N}_2/\text{H}_2\text{Tr}} = \frac{M_{\text{N}_2/\text{H}_2\text{Tr}}}{2} = \frac{372,2}{2} = 186,1.$$

Kompleks birleşmelerin berkligine erginiň gursawynyň *pH* ululygy täsir edýär. Meselem,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  kompleksleri diňe aşgar gursawynda durmuklydyr. Berkräk kompleks birleşmäni emele getirýän ionlary  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  orta turşy gursawda we  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ionlaryny güýçli turşy gursawda titrlemek bolýar. Titrlemegiň netijesinde erginiň gursawynyň *pH* ululygy üýtgeýär, sebäbi täsirleşmäniň netijesinde  $\text{H}^+$  iony bölünip çykýar. Şoňa görä-de täsirleşmäniň deňagramlylygy tersine tarap gaýtmaý ýaly titrlemekligi bufer erginiň gatlamaşmagynda geçirilýär.

#### Kompleksimetriýa titrlemek usulynyň ulanylyşy

Kompleksimetriýa suwuň tahllygyny kesgitlemekde giňden ulanylýar. Ammiak bufer ergininde (*pH* ≈ 10) suwuň düzümindäki  $\text{Ca}^{2+}$  we  $\text{Mg}^{2+}$  kationlaryny trilon B bilen berk kompleks birleşmä öwürýärler. Indikator üçin hromogen ulanylýar. Bu kationlar ilkbada kompleks anionlaryny emele getirýärler.



Haçan-da trilon B bilen titrlenende bu kompleksler dargap, olaryň ýerine  $\text{Ca}^{2+}$  we  $\text{Mg}^{2+}$  ionlary trilon B bilen berk kompleks birleşmeleri emele gelýärler.



332

Folgardyň usulyny ulanmak mümkin bolmaýar, sebäbi oksidlendirijiler  $\text{CNS}^-$  ionyny dargadyrlar, simabyň kationlary bolsa ony çökdürýärler.

Eger derňeýän erginimiz aşgar gursawly bolsa, onda ony  $\text{HNO}_3$  bilen bitaraplaşdyrmaly, sebäbi indikatorýň düzümine girýän  $\text{Fe}^{3+}$  iony  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  çökündisini emele getirýär.

Folgardyň usuly bilen magdanlaryň, erginleriň düzümindäki kümüşi kesgitleýärler.

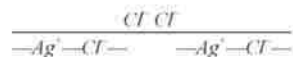
Bu usul bilen hlor iony  $\text{Cl}^-$  ýaly  $\text{Br}^-$  we  $\text{I}^-$  ionlaryny tersine titrlemek usuly bilen kesgitlemeklik kyn bolýar, sebäbi  $\text{EKH}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-12}$  we  $\text{EKH}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$  kiçidir,  $\text{EKH}_{\text{AgCNS}} = 16 \cdot 10^{-12}$ .

Mundan başga-da çala aňlanyan sary reňkli  $\text{AgBr}$ -y, esasan hem,  $\text{AgI}$ -niň reňklerini indikatorýň, ýagny  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ -iň reňkinden tapawutlandyrmak kyn bolýar.

**Faýansyň usuly.** Bu usul adsorbsiýa häsiýetli indikatorlaryň ulanylmagyna esaslanandyr. Adsorbsiýa häsiýetli indikatorlar organiki reňkleýijiler bolup, gowşak kislota häsiýetlerini ýüze çykaryrlar. Fliuoressein, dihlorfliuoressein, eozin. Indikatorýň anionynyň  $\text{A}^-$  ( $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ ) çökündiniň üstüne adsorbirlenmegi erginiň reňkiniň açyk üýtgemegi bilen ýa-da köplenç çökündiniň üstünde adsorbirlenen birleşmäniň emele gelmegi bilen baglydyr. Meselem, galogenler titrlenende kolloid ulgamyň bölejikleri ekwiwalent nokada çenli otrisetel zaryadly bolýarlar we indikatorlaryň anionyny adsorbirlenýärler. Hlor iony  $\text{Cl}^-$  bilen kümüş iony  $\text{Ag}^+$  üçin täsirleşmäni çyzgy görnüşinde şeýle ýazmak bolar:



ýa-da



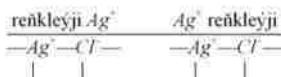
325

Erginde artykmaç hlor iony  $\text{Cl}^-$  bolany üçin çökündiniň üsti otrisetel zaryadlanýar. Şonun üçin ol, meselem, indikator fliuoresseiniň otrisetel zaryadyny ( $\text{A}^-$ ) özüne çekmeýär, ýagny adsorbirlenýär.

Ekwiwalent nokadyndan soň, ýagny erginde artykmaç kümüş iony  $\text{Ag}^+$  ýüze çykýar, şol sebäpli çökündi položitel zaryad alýar:



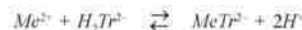
ýa-da



Çökündi özüniň üstüne  $\text{Ag}^+$  ionyny adsorbirlýär. Položitel zaryadly çökündi özüniň üstüne indikatorýň otrisetel ionyny ( $\text{A}^-$ ) adsorbirlýär. Şeýlelikde, çökündiniň yokarsy açyk gyzyl-gül reňkine öwürülýär, ýagny fliuoresseiniň özüniň sarymtyl-ýaşyl reňkini açyk gyzyl-gül reňkine, eozin bolsa mămışi reňkden gyzylmytyl melewşe reňke geçýärler. Adsorbsiýa häsiýetli indikatorlar gowşak kislotalar bolanlygy üçin olary gowşak turşy we bitarap gursawlarda ulanyň bolmaýar. Eozin fliuoresseine görä güýçli kislotaldyr. Şoňa görä ony turşy gursawda (*pH* ≈ 2), fliuoresseini bolsa, diňe gowşak aşgar gursawynda (*pH* ≈ 7-8) ulanmak bolar.

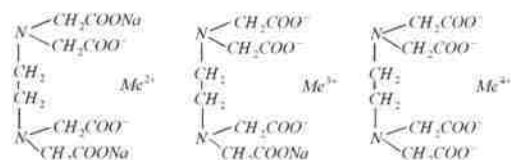
Adsorbsiýa häsiýetli indikatorlary mümkin boldugyça az mukdarda goşmaly. Köp goşulan wagtynda erginde köp adsorbirlenmedik indikatorlar galýarlar, şol sebäpli indikatorlaryň reňkiniň geçişi açyk aýdyn bolmaýar.

Şeýlelikde, titrlemek işinde çökündiniň bölejikleriniň zaryadlary üýtgeýär. Bu üýtgemeklik izoelektrik nokadynyň üstünden geçýär. Bu nokatda çökündiniň bölejikleriniň zaryady nola deň bolýar. Diňe bu nokatda çökündi artykmaç  $\text{Cl}^-$  we  $\text{Ag}^+$  ionlaryny saklamaýar we özüne degişli  $\text{AgCl}$  formulasyna dogry



Şu täsirleşmelerden görnüşi ýaly, dürli oksidlenme derejeli kationlar bilen trilon B-niň diňe bir molekuly täsirleşmä girýär. Olaryň birleşme gatlamaşyklary, ýagny deňagramlylyk stehiometrik koeffisiýenti 1:1, şoňa görä-de trilon B-niň we metal ionynyň ekwiwalent faktory bire deň bolar.

Şeýlelikde, emele gelýän kompleksler biri-birlerinden özläriniň zaryadlarynyň ululyklary bilen tapawutlanýarlar. Täsirleşmäniň netijesinde emele gelen önümler üçin Şwarsenbah şeýle struktura formulasyny hödürleýär:



Trilon B himiki derňewde giňden ulanylyp başlandy, sebäbi käbir kationlar  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  başga kompleks emele getirijiler bilen kompleks birleşmelerini emele getirýärler. Bulardan başga-da  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  we başga ionlary kesgitlemek üçin giňden ulanylýar.

Trilon B-den çekim agramy boýunça birilenji standart erginini taýýarlamak bolýar. Mundan başga-da, trilon B-niň titrini kaliý hloridiniň ýa-da magniy sulfatynyň fiksanalýndan taýýarlanylýan erginleri bilen standartlaşdyrmak bolýar. Esasan trilon B-den dürli konsentrasiýaly standart erginlerini (0,1; 0,05; 0,01N) taýýarlaýarlar.

326

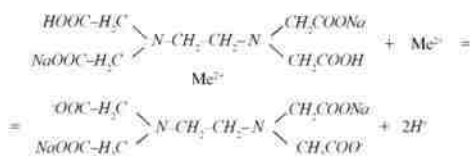
331

EDTA dörd protonly ( $H_4Tr$ ) gowşak kislotanyň häsiýetini ýüze çykarýar:

$$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}; K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}; K_3 = 6,9 \cdot 10^{-4}; K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}.$$

EDTA özüniň düzüminde karboksil toparyndan  $-COOH$  başga-da üçülenji aminoazot toparyny  $\equiv N$  saklaýar. Şoňa görä-de, ol düňe dürli kationlar bilen duz emele getirmän, ol kompleks birleşmelerini hem emele getiriji maddadyr. Ol köp kationlar bilen berk we suwda ereýän içki kompleks duzlaryny emele getirýär. EDTA özüniň düzüminde 6 sany funksional toparlaryny saklaýar. Şolaryň dördüsi karboksil we ikisi hem aminotoparlarydyr. Şoňa görä-de, berk içki kompleks duzlar emele gelýär. Bu duzlaryň emele gelmegi üçin karboksil toparyň düzümindäki wodorod atomynyň omuny metal tutýar we şol bir wagtyň özünde metal aminotoparynyň azody bilen koordinasiýaly baglanyşyk bilen baglanyşýar.

Meselem, iki walentli kationyň ( $Me^{2+}$ ) EDTA ýa-da trilon B bilen täsirleşmesini şeýle çyzgy görnüşinde ýazmak bolar:



Ýa-da gysgaldylan görnüşde  $Ca^{2+}$  kationy bilen şeýle täsirleşmäni ýazmak bolar:



bu ýerde  $H_4Tr^{2-}$  trilon B-niň anionydyr.

Metallaryň ionlary dürli okislenme derejesine garamazdan trilon B bilen titlenende şeýle täsirleşmeleri berýärler:

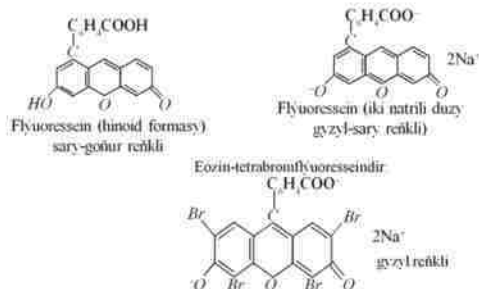
330

gelýär. Titlemekde izo-elektrik hadysasy birnäçe ýalňyşyklaryň döremegine sebäp bolup biler.

Adsorbiýa derňewde başga sebäplere görä hem ýalňyşlyk ýüze çykyp biler.

Flyuoressein indikatoryny almak üçin onuň 70%-li spirtdäki 0,1%-li erginini taýýarlaýarlar.

Flyuoresseiniň iki natrili duzy gyzył-sary reňkdedir, ol gaty gowşadylan erginde hem öz reňkini saklaýar.



327

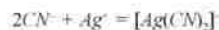
#### XIV. KOMPLEKS BIRLEŞME EMELE GELMEGI BILEN GEÇYÁN TÄSIRLEŞMELERI TITRLEMEK

##### Kompleksimetriýa titlemek usuly

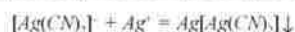
Kompleksimetriýa titlemek usuly titrleýän maddamyzyň standart ergini bilen täsirleşmä girip kompleks birleşmäni emele getirmegine esaslanandyr. Muňa aýdyň mysal hökmünde,  $KCN$ -niň ergininiň  $AgNO_3$ -nyň ergini bilen titlenmegini almak bolar.  $Ag^+$  iony  $CN^-$  ionlary bilen berk kompleks ionyny emele getirýärler:



ýa-da



Titlemegiň ekwiwalentlik nokadynda sianid ionlarynyň hemmesi kompleks bilen birleşen kümüş nitratynyň iň soňky damjasy kompleks iony bilen eremeýän birleşme emele getirýär:



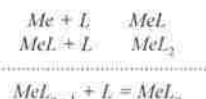
ýa-da molekulýar görnüşinde:



Ak çökündiniň emele gelmegi ekwiwalent nokadyna ýetilendigiň görkezýär. Öňler bu usul giňden ulanylmayardy, sebäbi kompleks birleşme başgançak boýunça emele gelýär, şoňa görä-de şunuň bilen baglanyşykly stehiometrik koeffisiýentli täsirleşmäniň bolmazlygy mümkin, ýagny mukdar taýdan kompleks emele getiriji bilen ligandyň ( $L$ ) arasyndaky

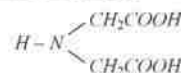
328

gatnaşygyň dürli bolmagy mümkin. Bu bolsa şu usulyň kemçiligidir.

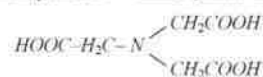


Emma 1945-nji ýylda şweýsar himigi Gerold Şwarsenbah tarapyndan titlemek üçin standart ergin hökmünde poliaminokarbon kislotalaryny we olaryň önümlerini "kompleksonlary" hödürlemegi bu ýagdaýy üzüł-kesil üýtgetdi. Şonuň üçin bu usul kompleksimetriýa ýa-da helatometriýa ady bilen giňden titlemek usulynda ulanylyp başlandy.

Kompleksonlar organiki maddalar bolup ionlaryň iň ýönekeýi imino-diüksus kislotasydyr:



Esasan hem şu aşakdaky kompleksionlar giňden ýaýrandyrlar. Komplekson I – iminoüçüksus kislotasy:



Komplekson II – etilendiamintetraüksus kislotasy:



Komplekson III – etilendiamintetraüksus kislotasyň ikili natrili duzy (EDTA) hasda giňden ulanylyar: gysgaldylan görnüşde şeýle ýazylýar:  $Na_4H_4Tr$  ýa-da  $Na_2[H_4Tr]$ . Bu birleşmäni trilon B diýip hem atlandyrlarlar.

329

Şu yerden görünüşü uly, näçe  $K_{\text{dissok.}}$  uly bolsa, şonça-da bular  $E_{B^{n+}, B}^0$  we  $E_{B(A^{m-n}), A^{m-n}}^0$  bir-birlerinden tapawutlanýarlar. Şoňa görä-de, titrlemekligiň soňky nokadynda uly böküş potensialy emele gelýär.

Eger-de tersine titrlemeklik geçirilse, ýagny ligand kompleks emele getirijiniň ergini bilen titrlense, edil şunuň ýaly düşündirilýär. Yöne tapawudy elektrodyň potensialy *e.n.* çenli:

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{B(A^{m-n}), A^{m-n}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[BA_p^{(m-n)}]}{[A^{m-n}]^p}$$

deňagramlyk deňlemesi boýunça kesgitlenilýär, *e.n.* soň bolsa:

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{B^{n+}, B}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [B^{n+}]$$

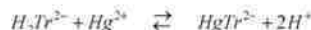
bilen kesgitlenilýär.

Kationlar kompleksometriki usul bilen titrlenende standart ergin hökmünde etilen-diamintetraüksus kislotasy ýa-da onuň natriý duzy (komplekson III, EDTA,  $Na_2H_2Tr$  ýa-da trilon B), sianidleriň ionlary we başgalar ulanylýar.

Yöne her bir ýagdaý üçin deňişli indikator elektrody ulanylmalydyr.

Komplekson III köp kationlar üçin berk kompleks birleşmelerini emele getirýär.

Şolaryň biri hem  $Hg^{2+}$  ionydyr:



Deňagramlyk hemişeligi aşadkaky deňdir:

$$K_{\text{deňagr.}} = \frac{[HgTr^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[Hg^{2+}] \cdot [H_2Tr^{2-}]}$$

352

yerleşen bolmalydyr. Şonuň bilen bir wagtda okislenip, elektrohimiiki täsirleşmesine gatnaşmalydyr:



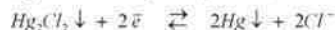
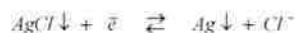
Deňagramlyk potensialy şeýle bolar:

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{Me^n, Me}^0 + \frac{v}{n} \cdot \lg a_{Me^n}$$

Meselem, mis, simap, kümüş elektrodary üçin deňişli elektrohimiiki täsirleşmeler we deňagramlyk potensiallary şeýle görnüşde ýazylyar:



**2. Gaty faza – metalyň kyn ereýän oksidi** ýa-da metalyň üstüni örtýän duzy. Şu aşadkaky elektrohimiiki täsirleşmeler üçin:



deňagramlyk potensialy şeýle bolar:

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{AgCl, Ag}^0 - v \cdot \lg a_{Cl^-}$$

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{Hg_2Cl_2, 2Hg}^0 - v \cdot \lg a_{Cl^-}$$

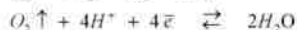
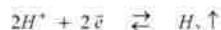
$$E_{\text{deňagr.}} = E_{Sb_2O_3, 2Sb}^0 - v \cdot \lg a_{H^+}$$

Bu yerde elektrod potensiallary özleri okislenmeýän we

337

gaýtarylmaýan, yöne täsirleşmä gatnaşýan ionlaryň aktiwligine baglydyr.

**3. Elektrod täsirleşmelerine gaz şekilli maddalar gatnaşýarlar.** Metallaryň üstüne gaz şekilli maddalaryň adsorbsiýasy esasynda gaz elektrodary emele gelýär (wodorod, kislorod, hlor we başgalar). Şu emele gelýän ulgamlar üçin şeýle elektrohimiiki täsirleşmeleri deňişlidir:



Elektrodyň deňişli deňagramlyk potensialy şeýle bolar:

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{H^+, H_2}^0 + v \cdot \lg a_{H^+}$$

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{O_2, H^+, H_2O}^0 + v \cdot \lg a_{H^+}$$

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{Cl_2, Cl^-}^0 + v \cdot \lg a_{Cl^-}$$

Real potensialyň standart potensiala garanda uly ähmiýeti bardyr. Real potensial erginde geýýän täsirleşmäniň haýsy tarapa hereket edýändigini öňünden görmäge we potensimetriýa ölçeginde elektrodyň özüni alyp barşyna gözegçilik etmäge kömek edýär. Meselem, I.S.Syrokonskiý we onuň işgärleriniň  $Gi^{4+}/Gi^{3+}$  sistema üçin ölçän real potensialy  $H_2SO_4$ -iň gatnaşmagynda  $+0,10V$ ,  $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ -iň gatnaşmagynda  $0,32 V$  deňdir. Bu real ýa-da formal potensiallar standart potensialdan ( $-0,04 V$ ) uly tapawut bilen tapawutlanýarlar. Şoňa görä-de, kislotalary ýa-da kompleks emele getirijileri ergine goşmak bilen deňagramlyk potensialyny ýýtgetmek bolýar. Bu bolsa birnäçe täsirleşmeleri gerek tarapa hereket etdirmäge kömek berýär. Emma real potensiallaryň gutarmykly dolý öwrenilmändigini bellemek gerek.

338

Kompleks birleşmäniň emele gelmegi bilen geýýän titrlemek usuly.

Monoýadroly kompleksin emele gelşiniň himiki täsirleşmesini umumy görnüşde şeýle şekillendirmek bolar:



täsirleşmäniň deňagramlygynyň hemişeligi şeýle bolar:

$$K_{\text{deňagr.}} = \frac{[BA_p^{(m-n)}]}{[B^{n+}] \cdot [A^{m-}]^p}$$

Bu yerde potensialy kesgitlenýän düzümler bölek kompleks emele getirýän kation bolýar (eger-de indikator elektrody bolup, şol kationyň metaly hyzmat edip bilýän bolsa).

Ligand birleşmesiniň standart ergini bilen titrlenende, şeýle elektrohimiiki täsirleşme geýýär:

*e.n.* çenli:



deňagramlyk potensialy şeýle bolar:

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{B^{n+}, B}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [B^{n+}]$$

*e.n.* soň:



deňagramlyk potensialy *e.n.* soň aşadkaky ýaly bolar:

$$E_{\text{deňagr.}} = E_{BA_p^{(m-n)}, A^{m-}, B}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[BA_p^{(m-n)}]}{[A^{m-}]^p}$$

Adatça, bu yerde

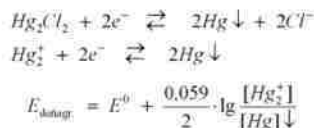
$$E_{BA_p^{(m-n)}, A^{m-}, B}^0 = E_{B^{n+}, B}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_{\text{dissok.}}$$

351



Simabyn üstüne gaty  $KCl$  duzy bilen kalomelin pastazy ýerleşdirilýär. Turbanyň galan bölegini  $KCl$  bilen  $Hg_2Cl_2$ -niň doýgun erginlerinden doldurýalar. Aýna turbanyň içindäki platina siminiň ýokary bölegine kebsirlenen mis simini potensimetriň burmasyna berkidiýärler. Doýgun kalomel ..... *elektrik hereketlendiriji güýji (EHG)* bolup, ol temperaturanyň täsirinden örän ujypsyz üýtgeýär.

Meşelem,  $18^\circ C = 0,2483$  W,  $20^\circ C = 0,2471$  W,  $25^\circ C = 0,2438$  W. Bu elektrodyň potensialy şu deňleme boýunça kesgitlenilýär:



belli bolşy ýaly,  $[Hg] = const$ , onda

$$E_{\text{deňagr}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [Hg_2^{2+}]$$

bilşimiz ýaly

$$[Hg_2^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = EKH_{Hg_2Cl_2}$$

onda

$$E_{\text{deňagr}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{EKH_{Hg_2Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

Bu ýerde  $E^0 = Hg_2^{2+}/Hg \downarrow$  ulgamyň normal oksislenme-gaýtarylma potensialy.

Eger-de deňlemäniň  $E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg EKH_{Hg_2Cl_2}$  agzasy  $E_1^0$  bilen bellenilse, onda deňagramlyk potensialy şeýle bolar:

$$E_{\text{deňagr}} = E_1^0 - 0,059 \cdot \lg [Cl^-]$$

350

Potensimetriýa usul derňewi iki topara bölünýär:

- göni potensimetriýa;
- potensimetriýa titrlemek usuly.

## I. Göni potensimetriýa

Elektrodyň deňagramlyk potensialynyň ( $E_{\text{deňagr}}$ ), ululygyny amalyýetde dogry ulanmak göni potensimetriýa usulyňyň önünde duran wezipedir. Köp wagtlap göni potensimetriýa usuly günden ulanylmady. Ol diňe erginleriň  $pH$ -ny kesgitlemek üçin ulanyldy.

Ylmyň we tehnikaňyň hemme pudaklarynda bu ululygynyň örän wajyplygy sebäpli (himiyada, biologiyada, medisnada, oba hojalygynda, tehnologiýada we başgalarda),  $pH$ -y suwly, suwsuz we garyndyly erginlerde kesgitlemegiň birnäçe monografiýasy we gollanmalary ýazylan. Ýöne şu taýda belläp geçmeli zat, ol hem bolsa wodorodyň aktiw ionlarynyň ( $a_{H^+}$ ) we şu maksat üçin ulanylan elektrodyň potensialynyň ululygynyň arasyndaky baglanyşyk Nernstiň deňlemesiniň formulasy bilen şeýle aňladylyr:

$$E_{\text{deňagr}} = E_{H^+/H_2}^0 + \nu \cdot \lg a_{H^+} = E_{H^+/H_2}^0 + \nu \cdot pH$$

Şu ýerde şeýle netije çykýar, ýagny eger  $a_{H^+} = 1$ , onda

$$pH = 0 \quad \text{we} \quad E_{\text{deňagr}} = E_{H^+/H_2}^0$$

Hil derňew bölüminden belli bolşy ýaly, bütindünýä ylalaşygyňa görä ýarym täsirleşmäniň  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$  standart potensialy dürli temperaturada nola deň diýip alnan, haçan-da platina çaýylan platina elektrody  $1M H_2SO_4$  erginine batyrylanda we üstünden bir atmosfera basyşda arassa wodorod goýberilen wagtynda, deňagramlyk potensialyny şeýle ýazyp bilýäris:

$$E_{\text{deňagr}} = - \nu \cdot pH$$

339

Şu ýagdaýyň esasynda islendik redoks jübütiniň  $E_{\text{okl.qlay}}^0$  (okislenme-gaýtarylma ýarym täsirleşmesi  $a_{\text{okl}} + n \cdot e^- \rightleftharpoons b_{\text{okl}}$ ) standart potensialy  $E_{\text{deňagr}} = E_{H^+/H_2}^0$  görä aňladylyr. Haçan-da galwaniki elementde ikinji ýarym-element bolup standart wodorod elektrody ulanylsa, şoňa görä-de  $E_{\text{okl.qlay}}^0$  redoks jübütleriň belligi “+” ýa-da “-” bolup biler. Bu bolsa berlen  $E_{\text{okl.qlay}}^0$  redoks jübütiniň,  $E_{\text{deňagr}} = E_{H^+/H_2}^0$  bilen deňeşdirilende köplügiňe ýa-da azlygyna baglydyr.

Wodorod elektrody bilen  $pH$  kesgitlemek çylşyrymly, kä wagtlarda bolsa mümkin hem bolmaýar. Şoňa görä-de  $pH$ -y kesgitlemek üçin başga elektrodlar ulanylyr. Bular wodorod elektrody ýaly özlerni alyp baryrlar, ýagny ýarym täsirleşmä wodorod iony gatnaşýar. Okislenýän we gaýtarylman düzümleriň aktiwligi üýtgemän galýar. Şunuň ýaly elektrodlara metal-metaloksid, hingidron we başgalar degişlidir.

### Metal-metaloksid elektrody

Birnäçe metallar howadaky kislorod bilen okislenip, oksidiň ýuka gatlagy bilen örtülýärler. Olar kislotalarda örän az ereýärler. Şoňa görä-de olary erginiň  $pH$  ululygyny kesgitlemäge ulanmak mümkin. Şunuň ýaly metala sürmäny mysal getirmek bolar ( $Sb/Sb_2O_3$ ).

Wodorod elektrody bilen gataşmaklarynda ergin-metalýň üst araçäginde şeýle elektrohimiiki täsirleşme geçýär:



Belli bolşy ýaly, gaty fazanyň aktiwligi birlige deň, sürme elektrodyň deňagramlyk potensialy  $E_{\text{deňagr}}$  şeýle bolar:

$$E_{\text{deňagr}} = E_{Sb_2O_3/H^+}^0 + \frac{\nu}{6} \cdot \lg [H^+] = E_{Sb_2O_3/H^+}^0 - \nu \cdot pH$$

Şeýlelikde, sürme elektrodyň potensialy ergindäki wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyna baglydyr. Bu elektrod bilen işlemek ýönekeý, ol ergindäki wodorod we hingidron

340

yzyna gaýdýan täsirleşmeler bolýar. Şunuň ýaly elektrodlara *ikinci kysymly elektrodlar* diýilýär. Ikinji kysymly elektrodlara meselem, kümüş hloridi we kalomel elektrodлары degişlidir. Bu ýagdaýda elektrohimiiki täsirleşmeleriň deňlemesi şeýle aňladylyp bilner:



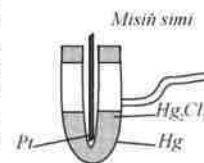
Bularyň deňagramlyk potensiallary şeýle bolar:

$$E_{AgCl/Cl^-, Ag} = E_{AgCl/Cl^-, Ag}^0 - 0,059 \cdot \lg [Cl^-]$$

$$E_{Hg_2Cl_2/Cl^-, Hg} = E_{Hg_2Cl_2/Cl^-, Hg}^0 - \frac{\nu}{2} \cdot \lg [Cl^-]$$

Şeýlelikde, görşümiz ýaly, birinji kysymly elektrodlar üçin elektrod täsirleşmesini elektrohimiiki okislenýän we gaýtarylman okislenme-gaýtarylma jübüt düzümleri amala aşyran bolsalar, onda ikinji kysymly elektrolitler üçin elektrod täsirleşmesine başga ionlar hem gatnaşýarlar. Bu elektrodlar diňe himiki birleşmeleri emele getirýärler. Bu elektrodларыň kömegi bilen ergindäki kümüş, simap (1) ionlaryny we şu elementler bilen kyn ereýän çökündileri emele getirýän anionlary (hloridleri, bromidleri, yodidleri, sianidleri we başgalar) kesgitlemek bolýar.

Deňeşdirme elektrody 15.1-nji surat. Doýgun hökmünde köplenç kalomel elektrody ( $Hg_2Cl_2$ ) ulanylyr. Bu elektrod şeýle görnüşde bolýar (15.1-nji surat). Turbanyň aşagyna himiki taýdan arassa bolan simaby guýýarlar we onuň içine platinanyň simjagazy kebsirlenen aýna turbasy ýerleşdirilýär.



349

$$E_{\text{deneg}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \cdot \lg [G^-].$$

E.n. soň, haçan-da artýkmaç  $\text{Ag}^+$  iony guýlanda elektrohimiği täsirleşme şeýle geçýär:



$$E_{\text{deneg}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg [\text{Ag}^+].$$

Şunlukda

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg \text{EKH}_{\text{AgCl}}.$$

başgaça aýdylanda –  $0,059 \cdot \lg \text{EKH}_{\text{AgCl}}$  ululygyna görä:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 > E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0.$$

Çökündiniň emele gelmegi bilen geçýän titrlemek usulynda elektrohimiýada belli bolan, esasan, **I** we **II** kysymly elektrodlar diýip atlandyrylýan elektrodlar ulanylýar. *Birinji kysymly elektrodlar* diýip ergindäki öz ionlaryna görä gaýtarylýan elektrodla aýdylyrlar. Olara mysal edip, kümüş we simap elektrodlaýyny görkezme bolar. Olarda şeýle elektrohimiği täsirleşmeler geçýärler diýip hasaplamak bolar:



Bu elektrodlaýyň degişli  $E_{\text{deneg}}$  deň bolar:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \lg [\text{Ag}^+]$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$$

*Ikinji kysymly elektrodlaýa* üstleri özlerriniň az ereýän elektrolitleri bilen örtülen metallar girýärler. Şunuň ýaly elektrodlaýda özlerriniň kyn ereýän duzlaýynyň anionlaryna görä

348

elektrodlaýy bilen işlemeğe päsgel berýän köp maddalara durnukly. Emma bu elektrod bilen aşgar, güýçli kislota gurşawyna we güýçli okslendirijileriň we gaýtaryjylaryň barlygyna işlemek bolmaýar.

#### Hingidron elektrody

Hingidron organiki madda bolup, ol suwda örän az ereýär. Hingidron elektrody platinadan ýasalan simjagaz ýa-da üsti ýylmanak plastinka bolup, ol hingidronyň suwdaky doýgun erginine atylandyr. Hingidron suwdaky doýgun ergininde  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  we gidrohinona  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  dargayar.

Emele gelen yzyna gaýdýan oksidenme-gaýtarylma jübütiniň potensialy wodorod ionlaýynyň konsentrasiýasyna baglydyr we ol ýylmanak platina elektrodyň kömegi bilen kesgitlenip bilner.

Elektrohimiği indikator täsirleşmesi şeýle geçýär:



Elektrod potensialy şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$E_{\text{deneg}} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{H}^+/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 + \frac{v}{2} \cdot \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}.$$

Belli bolşy ýaly

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} = 1$$

ýa-da

$$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$$

onda ýokarky deňlemäni şeýle ýazýarys:

$$E_{\text{deneg}} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{H}^+/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 + \frac{v}{2} \cdot \lg [\text{H}^+] = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{H}^+/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 - v \cdot \text{pH}$$

341

Bu ýerde hem elektrodyň potensialy ergindäki wodorod ionlaýynyň konsentrasiýalary bilen kesgitlenilýär. Elektrod ýönekeýdir, onuň bilen dürs we çalt ölçemekligi geçirmek bolýar. Bu elektrody güýçli okslendirijileriň we gaýtaryjylaryň barlygyna ulanmak bolmaýar. Mundan başga-da  $\text{pH} > 9$  bolanynda gidrohinon howadaky kislorod bilen okslenýär we hingidronyň iki düzümlükleriniň gatnaşygyny üýtgedýär.

Erginleriň  $\text{pH}$ -ny kesgitlemekde esasy elektrod bolup, aýna elektrody hyzmat edýär.

**Aýna elektrody** birnäçe artýkmaçlygyna görä häzirki wagtda tejribelikde günden ulanylýar. Bu elektroda güýçli okslendirijiler we gaýtaryjylar täsir etmeýär, zäherlenmeýär we başgalar.

Aýna elektrody şarjagaz görnüşinde bolup, onuň diametri  $15 \div 20 \text{ mm}$  we diwarlaýyň galyňlygy  $0,06 \div 0,1 \text{ mm}$  çenli bolup, ol aýna turbajygynyň ahyrky ujunda ýerleşýär. Bu aýnanyň aýratyn düzümi bolup, ol köp mukdarda aşgar metallaryndan litini we natrini saklaýar. Şarjagazyň içine elektrody ýerleşdirýärler we belli konsentrasiýaly  $\text{H}^+$  ionyny saklaýan ergin bilen doldurýarlar. Şeýlelikde, şu elektrodyň potensialynyň hemişelikligi saklaýar. Aýna elektrodyň üstünde emele gelýän potensialyň mehanizmi elektrohimiği däl, ýagny elektrodyň üstünde elektrohimiği täsirleşme geçmeýär. Bu elektrod membran-ionselektiw elektrodlaýyna degişlidir. Membran elektrodlaýyň elektrohimiği häsiýetleri gaty faza-ergin araçiginde geçýän ion çalyşmak hadysasy bilen baglanyşyklydyr. Soňky wagtlarda olaryň köp görnüşlerini işläp düzdüler we dürli ionlaýyň (kationlaýyň we anionlaýyň) aktiwligini (konsentrasiýalaryny) kesgitlemäge ulandylar. Bu bolsa dogry potensimetriýa usuly üçin täze şaha – *ionometriýa* usulyny işläp düzmäge ýol açdy. Ionometriýa usuly häzirki zaman, gelegeji uly bolan usuldyr.

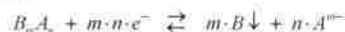
**Aýna elektrodyň kemçiligi.** Onuň uly sürtlenmesi

342

E.n. çenli indikator elektrodyň potensialy şeýle bolar:

$$E_{\text{deneg}} = E_{\text{B}^{m+}/\text{B}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [\text{B}^{m+}]$$

e.n. soň



e.n. soň indikator elektrodyň potensialy şeýle bolar:

$$E_{\text{deneg}} = E_{\text{B}_m\text{A}_n/\text{B}, \text{A}^{m-}}^0 = \frac{0,059}{n} \cdot \lg [\text{A}^{m-}].$$

Şunlukda

$$E_{\text{B}_m\text{A}_n/\text{B}, \text{A}^{m-}}^0 = E_{\text{B}^{m+}/\text{B}}^0 + \frac{0,059}{m \cdot n} \cdot \lg \text{EKH}_{\text{B}_m\text{A}_n}$$

Eger-de

$$E_{\text{B}_m\text{A}_n/\text{B}, \text{A}^{m-}}^0 \quad \text{we} \quad E_{\text{B}^{m+}/\text{B}}^0.$$

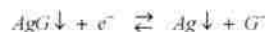
Bu ululyklar bir-birinden ýeterlikli mukdarda tapawutlaýan bolsalar, onda titrlemekligiň gutarnykly ekwiwalent nokadynda oňat görnüşän böküş potensialyny görmek bolýar.

Edil şunuň ýaly anionlaýy hem titrlemek bolýar. Meselem, galogenleri  $\text{Ag}^+$  iony bilen indikator elektrody peýdalanyپ titrlemek bolar. Himiki täsirleşmäni şeýle görnüşde ýazmak bolýar:



$$\text{EKH}_{\text{AgG}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{G}^-].$$

E.n. çenli şeýle elektrohimiği täsirleşme geçýär.



E.n. çenli deňagramlyk potensialy şeýle bolar:

347

Belli bolşy ýaly

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

Bu aňlatmany (2) deňlemä goýsak, onda şeýle görnüş alarys:

$$E_{\text{deňleg.}}^* = E_{H_2O/OH^-, H_2\uparrow}^0 - v \cdot \lg K_{H_2O} + v \cdot \lg [H^+]$$

we

$$E_{H_2O/OH^-, H_2\uparrow}^0 = v \cdot \lg K_{H_2O}$$

Şeýlelikde,  $E_{H_2O/OH^-, H_2\uparrow}^0 - v \cdot \lg K_{H_2O}$  ululygy bilen deňeşdireniňde  $E_{H_2O^+/H_2O, H_2\uparrow}^0$  ululygy ters alamatlydyr. Şoňa görä-de, titlemek işiniň ahyrky nokadynda potensialyň ep-esli böküşi bolýar.

## 2. Çökündiniň çökmegi bilen geçýän titlemek usuly

Çökündiniň çökmegi bilen geçýän titlemek usuly az ereýän elektrolitleriň emele gelmegine esaslanandyr. Bu täsirleşmeleri şeýle umumy deňleme bilen şekillendirmek bolar:



Emele gelen maddalaryň EKH ululygy umumy görnüşde şunuň ýaly ýazylýar:

$$EKH_{B_m A_n} = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Eger-de indikator elektrody hökmünde titlenýän kationyň metaly ulanylan bolsa, onda elektrohimiýa täsirleşmäni titlemekligiň ekwiwalent nokadyna ( $e.n.$ ) çenli we titlemekligiň ekwiwalent nokadından ( $e.n.$ ) soň şeýle ýazmak bolar:  $e.n.$  çenli



346

bolany üçin, adatdaky potensimetriýa gurallary üçin ulanmak bolmaýar.

Aýna elektrody üçin elektron jübütiniň akymyny (toguny) güýçlendirmek üçin duýgur aýna galwanometriýa ýa-da çyra güýçlendirijilerini ulanmaly bolýar.

## 2. Potensimetriýa titlemek usuly

Potensimetriýa usul derňewiniň ikinji görnüşini bolan potensimetriýa titlemek usuly amalyýetde iň giň ulanylan usullaryň biridir. Potensimetriýa titlemek usulynda ergindäki potensialy kesgitlenýän düzümiň bölegi bilen titlemek üçin goşulan standart erginiň arasyndaky himiki täsirleşmäniň netijesinde elektrodyň deňagramlyk potensialynyň üýtgeýişine gözegçilik edilýär. Şunuň ýaly titlemek usuly adatdaky reňkli indikatorlary ulanmak bilen geçirilýän titlemek usulyndan hiç hili tapawutlanmaýar.

IUPAC (Internasional Union of Pure and Applied Chemistry – Nazary we amaly himiýanyň Bütindünýä assosiasiasy) guramasynyň hödürlemegine görä, şu görnüş “Titlemekligiň iň soňky nokadyny titlemekligiň potensimetriýa usuly bilen kesgitlemek” diýip atlandyrylsa, esasan, dogry boljak diýip hasaplanýlar.

Potensimetriýa titlemek usuly adatdaky reňkli indikatorlary ulanmak bilen geçirilýän titlemek usullary bilen deňeşdirilende şu aşakdaky ýaly artykmaçlyklary bardyr:

– derňewiň netijesi ýokarydyr we dogrudyr. Titlemekligiň soňundaky subýektiw ýalňyşlyklar, duýgur gurallaryň obýektiw görkezijisi bilen çalyşýlar;

– derňew önümi duýgur we az mukdardaky maddalaryň şol bir ýalňyşlyk bilen kesgitlep bolýar;

– usul bulanyk we reňkli erginleri titlemeklige mümkinçilik döredýär, sebäbi şular ýaly erginleri reňkli

343

indikatorlaryň kömegi bilen titlemek kyn ýa-da asla mümkin däl;

– bir erginde birnäçe maddalary yzygiderli (differensirlenip) kesgitlep bolýar;

– titlemek işini awtomatlaşdyrmak bolýar.

Potensimetriýa titlemek usulynda ulanylan täsirleşmelerden edilýän talaplar, edil adatdaky titlemek usulynda ulanylan täsirleşmelerden edilýän talaplar ýalydyr:

– täsirleşmäniň ýeterlik çalt geçmegi;

– praktiki taýdan tersine gaýtmany däl;

– berk stehiometrik bolmalydyr;

– goşmaça täsirleşme bolmaly däl;

– ýagdaýyň käbir üýtgemegine seretmezden reaksiýanyň önümi birmeňzeş bolmalydyr;

– himiki täsirleşmäniň gutarandygyny oňat anyklanylýan täsirleşme usul bolmalydyr.

Potensimetriýa titlemek usulynda indikator bolup degişli elektrohimiýa täsirleşmäniň özi hyzmat edýär. Ol titlenilýän maddalaryň konsentrasiýasynyň üýtgeýişine gözegçilik etmäge mümkinçilik berýär, şoňa görä-de oňa *indikator* diýip at berilýär. Üstünde indikator hadysasy geçýän elektroda *indikator elektrody* diýilýär. Indikator elektrodynyň üstünde indikator adysasynyň geçmegi netijesinde emele gelýän potensial barlanylýan maddalaryň konsentrasiýasyny kesgitlemek üçin ululyk bolup hyzmat edýär.

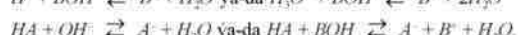
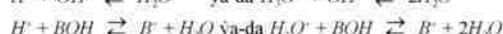
Potensimetriýa titlemek usulynda ekwiwalent nokadyna ( $e.n.$ ) çenli geçýän bir indikator täsirleşmesi, ekwiwalent nokadynyň ( $e.n.$ ) soňky geçýän indikator täsirleşmesi bilen çalyşmalydyr. Bu çalyşma bolsa, titlemekligiň iň soňky nokadynyň potensialyň ýeterlikli üzül-kesil üýtgemegini (böküşini) üpjün etmelidir. Bu usulda hem adatdaky titlemek usulyndaky ýaly himiki reaksiýanyň dört görnüşini: kislota-esas, çökdürmek, kompleks emele gelmek we oksidlenme-gaýtarylma

344

görnüşlerini ulanmak bolýar. Şoňa görä-de, potensimetriýa titlemek usuly kislota-esas, çökdürmek, kompleks birleşme emele gelmek we oksidlenme-gaýtarylma titlemek usullaryna bölünýär.

### 1. Kislota-esas titlemek usuly

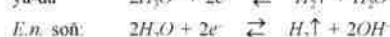
Kislota-esas titlemek usulyny şu aşakdaky himiki täsirleşmeleriň üsti bilen düşündirmek bolar:



Indikator elektrody hökmünde ýokarda aýdylyşy ýaly potensialy wodorod ionynyň konsentrasiýasyna ( $pH$  ergine) bagly bolan elektrodlar ulanylýar.

Güýçli kislota güýçli aşgar ergini bilen titlenende wodorod elektrodynyň potensialynyň nähili üýtgeýändigine seredeliň.

Indikator elektrohimiýa täsirleşmeleri şeýle deňleme bilen aňladylyp bilner:



Degişli deňagramlyk potensiallary şeýle bolar:

$$E_{\text{deňleg.}}^* = E_{H^+/H_2\uparrow}^0 + v \cdot \lg [H^+] \quad (E_{H^+/H_2\uparrow}^0 = 0) \quad (1)$$

ýa-da

$$E_{\text{deňleg.}}^* = v \cdot \lg [H_3O^+] \quad (E_{H_3O^+/H_2\uparrow, H_2O}^0 = 0)$$

$$E_{\text{deňleg.}}^* = E_{H_2O/OH^-, H_2\uparrow}^0 - v \cdot \lg [OH^-] \quad (2)$$

345

Usulýň kalibrilen usuldan artykmaç tarapy bu ýerde standart ergin we derňelýän madda üçin birmeňzeş şert döretmek ýenildir. Sebäbi bu erginler bir wagtda diýen ýaly, ýagny yzly-yzyna polýaragrafiýalaşdyrylýar. Ýöne bu usulda diffuziýa togy bilen konsentrasiýanyň arasynda proporsionallyk bolmasa ulanyň bolmaýar, ýagny bu usul konsentrasiýa  $C$  bilen diffuziýa togunyň arasynda uly diapazonda proporsionallyk bolan halatlarda ulanylýar.

**4. Goşmak usuly.** Bu usul diffuzion tok bilen konsentrasiýanyň arasynda göni proporsionallyk bolsa ulanylýar. Maddanyň konsentrasiýasyny şu formula boýunça hasaplamak bolar:

$$C_x = \frac{C_a}{\frac{I_x}{I_s} \cdot \frac{V_a + V_x}{V_s} - \frac{V_x}{V_s}}$$

Bu ýerde:

$I_s$  – barlaýan ionyň diffuziýa togunyň güýji;

$C_a$  – ergindäki barlaýan ionyň konsentrasiýasy;

$V_s$  – barlaýan erginiň göwrümi;

$V_a$  – standart erginiň göwrümi;

$C_a$  – standart erginiň konsentrasiýasy;

$I$  – standart ergin goşulandan soňky diffuziýa toguň güýji.

Bu usul in ýönekeý usuldyr. Derňelýän erginimiziň özi fon bolup hyzmat edýär. Kapilyaryň häsiýetnamasy hem gerek bolmaýar.

Bu usulda ilki bilen barlaýan ionymyzyň polýarogrammasyny alyňlar, soň onuň üstüne belli bir mukdarda barlaýan ionymyzyň standart erginini goşup, ýene-de polýarogramma alyňlar. Alnan diffuziýa togunyň beýikliginiň tapawudy esasynda (16.5-nji surat) ionyň konsentrasiýasyny ýokarky görkezilen formula boýunça kesgitleýärler.

368

$Hg^{2+}$  iony EDTA ergini bilen titrlenende simap indikator elektrody e.n. çenli özüni birinji kysymly elektrod ýaly alyp barýar:



Onuň deňagramlyk potensialy aşakdaka deňdir:

$$E_{\text{deňagr}} = E_{Hg^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [Hg^{2+}]$$

e.n. soň simap indikator elektrody özüni ikinji kysymly elektrod ýaly alyp barýar:



Deňagramlyk potensialy şeýle ýazylyp bilner:

$$E_{\text{deňagr}} = E_{HgTr^{2-}/H^+, H_2Tr^{2-}/Hg}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[HgTr^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[Hg^{2+}] \cdot [H_2Tr^{2-}]}$$

Bu ýerde:

$$E_{\text{deňagr}} = E_{HgTr^{2-}/H^+, H_2Tr^{2-}/Hg}^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg K_{\text{deňagr}},$$

ýagny  $0,059/2 \cdot \lg K_{\text{deňagr}}$  ululygyna görä

$$E_{Hg^{2+}/Hg}^0 > E_{HgTr^{2-}/H^+, H_2Tr^{2-}/Hg}^0$$

Şeýlelikde, EDTA kompleks birleşmäniň gatnaşmagynda simap elektrodynyň oksidlenmegi onuň öz ionynyň barlygynda aňsat geçýär, ýagny potensialyň bahasynyň pes tarapynda geçýär.

Şunuň ýaly-da kompleksimetrik titrlemeklige  $Ag^+$  ionynyň kömegi bilen sianidleri titrlemekligi mysal getirmek bolar. Indikator elektrody hökmünde kümüş metaly ulanmak bolýar. Mundan başga-da sianidler köp kationlar bilen berk kompleks birleşmeleri emele getirýär.

353

#### Okislenme-gaýtarylma usuly boýunça titrlemekligi geçirmek

Okislendiriji ( $Ok_1$ ) gaýtaryjynyň ( $Gaý_2$ ) standart ergini bilen titrlenende himiki täsirleşmäniň umumy deňlemesini şeýle görnüşde ýazmak bolar:



Deňagramlyk hemişeligi aşakdaka deňdir:

$$K_{\text{deňagr}} = \frac{[Gaý_1]^m \cdot [Ok_2]^n}{[Ok_1]^m \cdot [Gaý_2]^n \cdot [H^+]^d}$$

Indikator elektrodynda elektrohimiiki täsirleşmeleri şeýle geçýär:

e.n. çenli:



Deňagramlyk potensialy aşakdaka deňdir:

$$E_{1,\text{deňagr}} = E_{Ok_1/H^+/Gaý_1}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ok_1] \cdot [H^+]^d}{[Gaý_1]} \quad (1)$$

e.n. soň:



Deňagramlyk potensialy şeýle bolar:

$$E_{2,\text{deňagr}} = E_{Ok_2/Gaý_2}^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \frac{[Ok_2]}{[Gaý_2]} \quad (2)$$

Deňagramlyk hemişeliginden ( $K_{\text{deňagr}}$ ) gelip çykyşyna görä, indikator elektrodynyň potensialy, (1) we (2) deňlemeleri titrlemekligiň her bir wagtynda kanagatlandyrmalydyr.

Şeýlelikde,

$$E_{1,\text{deňagr}} = E_{2,\text{deňagr}}$$

354

$D$  – bahasyny tablisadan alyp deňlemä goýup, belli bir kapilyarda  $m^{2/3} \cdot t^{1/3} = \text{const}$   $n$  bahasyny bilip,  $t = \text{const}$  bolanynda barlaýan maddanyň konsentrasiýasyny kesgitläp bolýar: ( $1 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-2} M$ ). Esasan hem, dogry netije  $1 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3} M$  konsentrasiýa aralygynda alynýar. Emma  $D$  bahasynyň köp bolmadyk sandaky ionlar üçin kesgittenýändigini sebäpli bu usul praktikada giňden ulanylmaýar.

#### 2. Kalibrowka grafigini (şekilini) düzmek usuly

Kalibrowka grafigini (şekilini) birnäçe standart erginleriň esasynda düzýärler:

Ölçenip alnan diffuziýa toguň ululygy esasynda kalibrilen grafigiň (şekiliň) kömegi bilen barlaýan maddanyň konsentrasiýasy kesgittenilýär. Bu usul hemme usullaryň arasynda in köp ulanylýan usullaryň biridir. Bu usulýň kemçiligi eger-de işleýän kapilyar döwürleşse, onda täze ulanyljak kapilyar üçin täze kalibrilen grafigi (şekili) düzmeli bolýar.

#### 3. Standart erginleriň usuly

Kalibrilen usuldan tapawudy bu usulda diňe bir standart (etalon) ergin taýýarlaýarlar.

Standart erginiň we derňelýän erginimiziň polýarogrammasyny alyňlar. Polýarogramalarynyň tolkunlarynyň beýikliklerini deňeşdirmek bilen derňelýän maddanyň ýa-da ionlaryň konsentrasiýasyny kesgitleýärler. Derňelýän maddanyň konsentrasiýasy şu formula boýunça kesgittenilýär:

$$C_x = \frac{h_x \cdot C_a}{h_a}$$

Bu ýerde:

$C_a$  – standart erginiň konsentrasiýasy.

$h_a$  – standart erginiň tolkunynyň beýikligi.

$h_x$  – derňelýän erginiň tolkunynyň beýikligi.

Bu usulda standart ergini her sapar täze taýýarlamaýar.

367

Eger-de

$$\lg \alpha_1 = \frac{0,059}{n}$$

kesgitlenende  $\lg \alpha_1 = 0,059$ ;  $\lg \alpha_2 = 0,029$ ;  $\lg \alpha_3 = 0,019$ ; (elektrohimiki täsirleşmesiniň tersine)  $n = 1$ ,  $n = 2$ ;  $n = 3$  elektronlarynyň elektrohimiki gatnaşyklaryny görkezýär. Gaýtarylýan ýa-da okislenýän maddalaryň ionlarynyň kompleksiniň durnuklylygyna baglylykdy  $E_{1,2}$  köp we az derejede potensialyň otrisatel tarapyna süýşýär.

Meselem:

$$E_{1,2} \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = 0,29 \text{ W}; E_{1,2} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn} = -1,43 \text{ W}.$$

Eger-de, elektrod hadysasy tersine gaýdýan bolsa, kompleks birleşmäniň emele gelmegi netijesinde  $E_{1,2}$  ululygynyň üýtgemegini kompleks birleşmeleriniň hemişeliginin durnuklylygyny we koordinasiýa sanlaryny kesgitlemek üçin ulanýarlar.

Amalyýetde ýarym tolkun potensialynyň kompleks birleşmesiniň emele gelmeginde süýşmegi  $E_{1,2}$  ululyklary ýakyn bolan ionlaryň ergindäki aýratyn polýarogrammalaryny almaga, ionlary aýratynlykda kesgitlemäge mümkinçilik berer (meselem,  $\text{Te}^{4+}$  we  $\text{Pb}^{2+}$  ýa-da  $\text{Cu}^{2+}$  we  $\text{Bi}^{3+}$ ).

### Mukdar polýarografiýa derňewi

Derňelýän maddamyzyň mukdaryny kesgitlemek üçin şu aşakdaky usullar ulanylýar:

**1. Hasaplama usuly.** Ol Ilkowiçiň deňlemesiniň  $i_d(h) = RC$  aňlatmasynyň esasynda şeýle kesgitlenýär:

$$C = \frac{i_d}{605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{1/3} \cdot \tau^{1/6}}.$$

366

Şoňa görä-de,

$$E_{\text{Ok}_1, \text{H}^+, \text{Gay}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ok}_1] \cdot [\text{H}^+]^p}{[\text{Gay}_1]} = E_{\text{Ok}_2, \text{Gay}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ok}_2]}{[\text{Gay}_2]}.$$

Alnan deňlemäniň sag we çep tarapyny bir t.p. ululygyna ulaldyp, alyp bileris:

$$\begin{aligned} m \cdot n \cdot E_{\text{Ok}_1, \text{H}^+, \text{Gay}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ok}_1]^m \cdot [\text{H}^+]^p}{[\text{Gay}_1]^n} &= \\ &= m \cdot n \cdot E_{\text{Ok}_2, \text{Gay}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ok}_2]^m}{[\text{Gay}_2]^n}. \end{aligned}$$

Şeýlelikde,

$$\Delta E^0 = \Delta E_{\text{Ok}_1, \text{H}^+, \text{Gay}_1}^0 - E_{\text{Ok}_2, \text{Gay}_2}^0 = \frac{0,059}{m \cdot n} \lg K_{\text{deňleg}}.$$

Şu ýerden şeýle netije çykarmak bolar, näçe  $\Delta E^0$  uly bolsa, şonça-da  $K_{\text{deňleg}}$  uly bolyar, ýagny himiki täsirleşme şonça-da doly geçer. Titrlemekligiň böküşiniň ahyrky nokadyny tapmak üçin  $\Delta E^0 > 0,36 \text{ W}$  bolmalydyr. (eger-de titrlemek derejesi 99,9% we  $m = n = 1$  bolan halatynda).

Meselem,  $30^\circ\text{C}$  temperaturada titrlemekligiň dogrulygy  $\pm 0,1\%$  bolanda,  $C = 10^{-3}$  konsentrasiýada dürlü  $E_{\text{Ok}_1, \text{Gay}_1}^0 (E_1^0)$  we  $E_{\text{Ok}_2, \text{Gay}_2}^0 (E_2^0)$  potensiallar bolan halatynda, böküşin ululygyny kesgitlemeli.

Aýdalyň

$$E_1^0 = 0,80 \text{ W}$$

$$E_2^0 = 0,80 \text{ W}$$

$$\Delta E^0 = 0,40 > 0,36 \text{ W}$$

Onda e.n. çenli deňagramlylyk potensialy şeýle bolar:

$$E_{1, \text{deňleg}} = 0,80 + 0,06 \cdot \lg 10^{-3} = 0,80 - 0,18 = 0,62 \text{ W}$$

355

e.n. soň

$$E_{1, \text{deňleg}} = 0,40 + 0,06 \cdot \lg 10^{-3} = 0,40 - 0,18 = 0,58 \text{ W}.$$

Titrlemekligiň ahyrky nokadynynda potensialyň böküşü deň bolar:

$$\Delta E_{\text{deňleg}} = E_{1, \text{deňleg}} - E_{2, \text{deňleg}} = 0,62 - 0,58 = 0,04 \text{ W}$$

ýa-da, eger-de

$$E_1^0 = 1,20 \text{ W}$$

$$E_2^0 = 0,30 \text{ W}$$

$$\Delta E^0 = 0,90 > 0,36 \text{ W}$$

Onda e.n. çenli:

$$E_{1, \text{deňleg}} = 1,20 - 0,18 = 1,02 \text{ W}$$

e.n. soň:

$$E_{2, \text{deňleg}} = 0,30 + 0,18 = 0,48 \text{ W}$$

$$\Delta E_{\text{deňleg}} = 1,02 - 0,48 = 0,54 \text{ W}$$

Başga titrlemek derejesinde ýa-da başga stehiometriýa koeffisiýentinde  $m \neq n$ ,  $\Delta E^0$  – potensialyň böküşü başga bolar.

Şu görkezilen deňlemeleri ulanmak bilen, titrlemekligiň dürlü nokadynyda elektrod potensialyny hasaplap, titrlemekligiň egrî çyzyk grafigin (şekilini) gurmak bolar.

E.n. potensialy umumy belli bolan formula bilen hem kesgitlemek bolýar:

$$E_{\text{deňleg}} = \frac{n \cdot E_{\text{Ok}_1, \text{Gay}_1}^0 + m \cdot E_{\text{Ok}_2, \text{Gay}_2}^0}{m + n}.$$

Emma bu hakyky deňagramlylyk potensialy bolman, takmyrak potensial bolýar, ýagny e.n.  $\text{Ok}_1$  we  $\text{Gay}_2$  deňagramlylyk konsentrasiýalary oran az bolýarlar. Şoňa görä-de

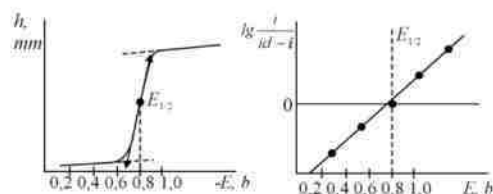
356

$$E = E_{1,2} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}.$$

Yarym tolkunynyň bahasyny dogry kesgitlemek üçin grafik (şekil) düzyärler (16.4-nji surat). Grafik (şekil) düzmek üçin absissa okuna elektrodyň potensialynyň bahasyny we ordinata okuna

$$\lg \frac{i}{i_d - i}$$

bahasyny goýýarlar.



16.4-nji surat. Yarym tolkun potensialyň grafik (şekil) boýunça kesgitlenilişi

$$\lg \frac{i}{i_d - i} \approx 0$$

deň gelen nokat degişli  $E_{1,2}$  potensialyny görkezýär.

$$E = E_{1,2} - \lg \frac{i}{i_d - i}$$

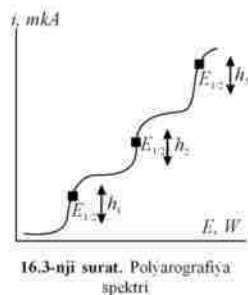
baglanyşygy bilen  $E_{1,2}$  ululygundan başga-da elektrohimiki täsirleşmä gatnaşýan elektronlaryň sany we yzyna gaýdýan ýa-da gaýtmaýan täsirleşmeleri kesgitläp bolýar.

365





16.2-nji surat. Wolt-ampere çyzgysy



16.3-nji surat. Polýarografiýa spektri

polýarogrammany bererler. Polýarogrammalar başgaçak görnüşinde ýerleşýärler (16.3-nji surat). Şunuň ýaly egri çyzyga ýa-da başgaçak polýarogrammalara *polýarografiýanyň spektri* diýip at berilýär.

Simap damja elektrodynda geçýän elektrohimiýa täsirleşmesi yzyna gaýdýan bolsa we onuň tizligi diffuziýanyň tizligi bilen kesgitlenýän bolsa, onda elektrodyň potensialy bilen emele gelen toguň arasyndaky gatnaşyk Ilkowiç-Geýrowskiniň deňlemesi boýunça kesgitlenip bilner (polýarogramma tolkunynyň deňlemesi boýunça):

$$E = E_{1/2} - \frac{0,58}{n} \cdot \lg \frac{i}{i_d - i}$$

Bu ýerde  $E$  we  $i$  – polýarogrammanyň berlen nokady üçin deňişli potensial we toguň ululygy.

$i_d$  – diffuziýa toguň ululygy.

$n$  – elektrod täsirleşmesine gatnaşýan elektronlaryň sany.

$E_{1/2}$  – ýarym tolkunynyň potensialy.

Anod tolkunynyň deňlemesi katod tolkunynyň deňlemesinden diňe položitel bellik bilen tapawutlanýar:

364

potensiometriýa titlemek nukdaýnazardan seredeninde onuň tejribelikde uly ähmiýeti bolmaýar.

Potensiometriýa oksidenme-gaýtarylma usulynda indikator elektrody hökmünde platina plastinkasyny ýa-da simini almak bolar. Platina indikator elektrodyň potensialy oksidenme-gaýtarylma formalaryň konsentrasiýalarynyň gatnaşygyna baglydyr. Potensiometriýa usulynda elektrodyň potensialynyň  $Fe^{2+}$  ionynyň kislota gurşawynda  $KMnO_4$  bilen titllemekligiň mysalynda seredip bolar:



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,52 \text{ V}$$



$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^0 = 0,77 \text{ V}$$

Täsirlleşmäniň dolý ion deňlemesi şeýle bolar:



Täsirlleşme yzyna gaýdýan täsirleşme bolanlygy sebäpli titllemekligiň islendik wagtynda erginde hemişe iki oksidenme-gaýtarylma ulgamy bolýar:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \text{ we } \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

Şoňa görä-de,  $E_{deňleg}$  ululygyny ölçemek üçin iki sany deňleme ulanylýar:

$$E_{deňleg} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1)$$

$$E_{deňleg} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (2)$$

357

Şu iki deňleme hem birmeňzeş netije berýär, şoňa görä-de haýsy birini ulansaň hem bolýar. Ýöne oksidenen we gaýtarylan ionlaryň formalarynyň konsentrasiýasyny kesgitlemek üçin, haýsy ion erginde artykmaçlyk edýän bolsa, şol deňlemäni saýlap almaklyk amatlydyr.  $E_{deňleg}$  kesgitlemek üçin e.n. çenli demrüt oksidenme-gaýtarylma ulgamyny (1) almaklyk, e.n. soň, haçan-da artykmaç  $KMnO_4$  goşulanda bolsa, marganesiň oksidenme-gaýtarylma ulgamyny almaklyk amatlydyr.

**Meselem,** biz  $100 \text{ sm}^3$   $0,1 \text{ N } FeSO_4$  erginini alyarsy we elektrodyň potensialyny kesgitleýäris. Aýdalyň titlemek geçirilende  $50 \text{ sm}^3$   $0,1 \text{ N } KMnO_4$  erginini goşulanda elektrodyň potensialynyň näçä deňdigini hasaplaýarys. Erginiň görüminiň üýtgemegini göz önünde tutmaýarys. Erginde  $Fe^{2+}$  we  $Fe^{3+}$  ionlarynyň konsentrasiýalary iki gezek azalýar, ýagny  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0,05 \text{ N}$  bolýar.

Onda

$$E_{deňleg} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,05}{0,05} = 0,77 \text{ V}$$

Adaty titlemek usullaryndan belli bolşy ýaly, esasan hem, ergi çyzyk grafiginde (şekilinde)  $0,1 \text{ sm}^3$  titlenmedik we  $0,1 \text{ sm}^3$  artykmaç  $KMnO_4$  ergini guýlandaky nokady kesgitlemek gyzlykly bolýar, sebäbi, esasan, şu aralykda potensialyň böküşi bolup geçýär.

Aýdalyň  $99,9 \text{ sm}^3$   $KMnO_4$  ergini goşulanda  $99,9 \text{ sm}^3$   $Fe^{2+}$  iony  $Fe^{3+}$  ionyna öwürülýär, diňe  $0,1 \text{ N } Fe^{2+}$  ionynyň  $0,1 \text{ sm}^3$  ergini titlenmän galýar. Bu ýagdaýda  $Fe^{3+}$  we  $Fe^{2+}$  ionlarynyň konsentrasiýasy şeýle bolar:

$$[Fe^{3+}] = \frac{99,9 \cdot 0,1}{100} = 0,0999 \text{ N}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 0,0001 \text{ N}$$

358

shema görnüşü görkezilen. Elektrodla daşdan berlen naprýaženiýe  $E$  katody we anody polýarlaşdyrýar we toguň erginde geçmegine harçlanýar.

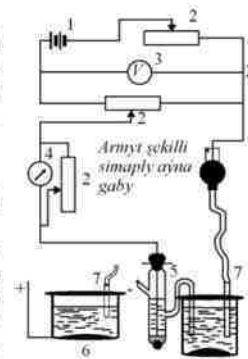
$$E = E_a - E_k + iR$$

Bu ýerde,  $E_a$  we  $E_k$  – anodyň we katodyň deňişli potensiallary.

Eger-de, erginde güýçli indifferant elektrolit (fon) bar bolsa, onda (i) ululygy örän azdyr, we  $iR$  ululyklaryny hasaba almazlyk mümkin. Mundan başga-da, anodyň üst meýdany uly bolsa, onuň togunyň dyklyzlygy azdyr we onuň polýalaşmasy örän ujypsyzdyr. Onda  $E = -E_k$ , ýagny daşky e.h.g. ululygynyň üýtgemegi tutuşlygyna katodyň potensialynyň üýtgemegine harçlanýar  $E = E_k$ .

$E_k$  üýtgemegine görä wolt-ampere egri çyzygyny ýa-da polýarogrammany almak bolýar. Ony grafik (şekil) görnüşde şekillendirmek üçin absissa okuny  $E_k$  toguň güýjüne goýýarlar. Deňişli grafikdäki (şekildäki) naprýaženiýa, toguň güýjüne *polýarografiýa tolkuny* diýip at berilýär. Ol 16.2-nji suratda şekillendirilendir.

Eger-de erginde birnäçe elektrogatarylyan ionlar bar bolsalar we olar özläriniň ýarym tolkun potensiallary bilen tapawutlanýan bolsalar, onda olaryň her biri özüne deňişli



16.1-nji surat. Polýarografiýa gurallarynyň çyzgysy

1 – hemişelik tok çeşmesi;  
2 – reohord; 3 – woltmetr;  
4 – galwanometr; 5 – “daşky” deşdiriji kalomel elektrody;  
6 – elektrolitlik öşjük; 7 – elektrod

363

## XVI. POLYAROGRAFIYA WE AMPEROMETRIYA USULLARY

Polyarografiya derňew usuly häzirkä zaman elektrohimiä derňew usullarynyň biridir. Bu usul 1922-nji ýylda çeh alymy akademik Ya. Gejrowskiý tarapyndan hödürilenendir. Bu usul wolt-ampere ergi çyzygyny (napryaženiye – tok güýjüni) öwrenmäge esaslanandyr. Muny bolsa belli bir ýagdaýda aýratyn gurluşly ýaçeýkada elektroliz wagtynda maddalaryň elektrogaytarylmagy ýa-da elektrokislenmegi netijesinde alynýar.

Polyarografiya usulynyň esasy şertleriniň biri ulanylan elektrodlarda toguň dyklygynyň aratapawudynyň uly bolmagydyr. Bu talapy ulanylan elektrodalaryň üstleriniň ululyklarynyň uly tapawutlarynyň bolmagyny gazanmak bilen berjaý edilýär. Üstünde elektrohimiä täsirleşme geçýän indikator elektrodynyň üst meýdany kiçi bolmalydyr. Şunuň ýaly elektrodlardan köplenç simabyn damja elektrody, şeýle hem gaty mikroelektrodlar, ýagny platinadan ýa-da grafitden ýasalan elektrodlar ulanylýar. Ikinji elektrod hökmünde, meýdany uly bolan deňşdirme elektrodлары, meselem: doýgun kalomel elektrody ýa-da elektroliz ýaçeýkasyň aşagynda ýerleşşän simabyn uly üst meýdany ulanylýar. Elektrodlar polyarograf abzalynyň degişli klemalaryna berkidilýär. Polyarograf ýaçeýkadaky elektrodlara ýuwaş-ýuwaşdan köpelyän napryaženiye bermäge mümkinçilik berýär we elektroliz netijesinde emele gelen togy hasaba alýar.

16.1-nji suratda ýönekeý polyarograf guralynyň

Onda

$$E_{\text{deňagr.}} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0999}{0,0001} = 0,944 \text{ W.}$$

E.n. elektrodyň potensialyny kesgitlemek üçin, ýagny biz  $100 \text{ sm}^3 0,1 \text{ N KMnO}_4$  erginini goşanymyzda iki deňleme hem ulanylýar, başgaça aýdylanda, okislendirijiniň ulgamynyň deňlemesi we gaytaryjynyň ulgamynyň deňlemesi:

$$E_{\text{deňagr.}} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ýa-da şu deňlemeleri goşup, şeýle ýazyp bileris:

$$E_{\text{deňagr.}} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$5E_{\text{deňagr.}} = 5 \cdot 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Ýazýarys

$$6E_{\text{deňagr.}} = 0,77 + 5 \cdot 1,52 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]}$$

ýagny

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

onda

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]} = 1$$

diýip ýazyp bilýäris, ýagny  $\lg 1 = 0$ , şeýlelikde, umumy täsirleşmäniň deňlemesinden şeýle netije çykarýarys:

362

359

$$6E_{\text{deňagr.}} = 0,77 + 5 \cdot 1,52;$$

$$E_{\text{deňagr.}} = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,52}{6} = 1,38 \text{ W.}$$

E.n. soň elektrod potensialynyň ululygyny şeýle  $\dots \dots \dots \text{sm}^3 \text{KMnO}_4$  erginini artykmaç guýduk.  $100 \text{ sm}^3 0,1 \text{ N KMnO}_4$  ergini  $\text{Mn}^{2+}$  çenli gaytarylýar. Artýk guýlan  $0,1 \text{ sm}^3 0,1 \text{ N KMnO}_4$  ergini erginini konsentrasiýasyny şeýle ýagdaýa getirýär, ýagny:

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 0,0001 \text{ N}$$

Eger  $\text{H}^+$  ionynyň konsentrasiýasyny erginde  $1 \text{ g-ion/dm}^3$  diýip hasap edilse, onda  $E_{\text{deňagr.}}$  şeýle bolar:

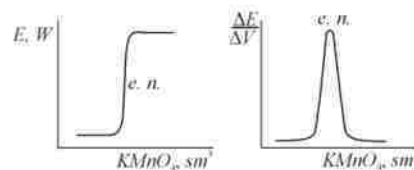
$$E_{\text{deňagr.}} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{0,0001}{0,1} = 1,485 \text{ W.}$$

Şunuň ýaly-da titrlemekligiň beýleki potensial nokatlaryny tapmak bolýar.

$\text{KMnO}_4$  ergininiň artykmaç mukdary goşulsa,  $\text{Fe}^{2+}$  iony doly titlendi diýip hasaplamak bolar. Şoňa görä-de  $\text{Mn}^{2+}$  ionlarynyň konsentrasiýasynyň mukdary doly saklanylýar, potensialyň ululygy diňe  $\text{MnO}_4^-$  ionynyň konsentrasiýasynyň üýtgemegine bagly bolýar.

Şeýlelikde, hasaplanyp alnan elektrodyň potensialynyň üýtgeýişiniň ululygy esasynda  $\text{FeSO}_4$  erginini  $\text{KMnO}_4$  ergini bilen titrlemekligiň netijesini grafik (şekil)boýunça şeýle şekillendirmek bolar (15.2-nji surat).

Potensiometriya titrlemek usulynda e.n. dogry ölçemeklik standart ergini saýlap almaklyga, indikator elektrodynyň häsiýetine we elektrod jübütiniň deňagramlyk potensialyny ölçemekligiň usulyna baglydyr. Meselem, çökündiniň çökmegi bilen geçýän titrlemek usulyndaky, e.n.-daky potensialda emele



15.2-nji surat.  $0,1 \text{ N FeSO}_4$  ergini  $0,1 \text{ N KMnO}_4$  ergini bilen potensiometriya usuly boýunça titrlemekligiň egr çyzyk grafiki (şekili)

gelyän çökündiniň EKH ululygy näçe kiçi bolsa, şonça-da potensial böküşü uly bolýar.

Kompleks birleşmäniň emele gelyän titrlemek usulynda  $K_{\text{diss}}$  hemişeligiň bahasy näçe uly bolsa, potensialyň böküşü hem şonça uly bolýar.

Okislenme-gaytarylma titrlemek usulynda potensialyň böküşü okislendirijileriň we gaytaryjylaryň normal elektrod potensiallaryna baglydyr. Olaryň tapawudy näçe uly bolsa, şonça hem böküş uly bolýar.

360

361

ýalydyr. Grafiğiň (şekiliň) formasy 17.1-nji  $\zeta$  – suratdaky ýaly görnüşde bolýar.

5. Titrleýän erginimiz haýal hereketli ionlary saklaýar, titrant bolsa çalt hereketli ionlary saklaýarlar. Meselem,  $CaCl_2$  erginini  $NaOH$  ergini bilen titlemek. Ilkibaşda erginiň tok geçirijiligi birneme azalýar, sebäbi  $Ca^{2+}$  ionlaryň  $Na^+$  ionlaryna çalyşmagy esasynda  $Ca(OH)_2$  çökündisi emele gelýär:



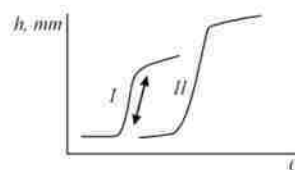
Çökündi doly çöküp gutarandan soň, ýagny titrlemegiň soňky nokadyndan soň erginiň tok geçirijiligi ösüp başlaýar, sebäbi erginde güýçli hereket edişi artýan  $OH^-$  ionlary köpelp başlaýarlar. Titrlemegiň grafiğiniň (şekiliniň) görnüşi 17.1-nji  $d$  – suratdaky görnüş ýalydyr.

Eger erginde ionlaryň çaltlygy bilen tapawutlanýan birnäçe maddalar bolsalar we olaryň hemmesi bir titrant bilen titrlenip çökündi emele getirýän bolsalar, onda olary yzygiderli kesgitlemek bolýar. Titrlemegiň grafiğinde (şekilinde) her bir iona degişli bolan birnäçe döwürmeleri, ýagny ekwiwalent nokatlaryny görmek bolýar. Konduktometriýa titrlemekte çökdürmek usuly ulanylanda grafiğiň (şekiliň) çökündiniň eremegi sebäpli bozulmagy mümkin, iony ýatyrmaq üçin ergine etil spirtini goşýarlar.

Konduktometriýa titrlemek usuly kislotalaryň we esaslaryň garyndysyny kesgitlemek üçin hem ulanylýar. Meselem, duz we ukus kislotalarynyň garyndysyny ammiak ergini bilen titlemek bolýar. Titrlemegiň grafiğiniň (şekiliniň) birinji döwürmesi duz kislotasynyň ekwiwalent nokady, ikinji döwürmesi bolsa ukus kislotasyny titrlemegiň soňky nokady görkezýär (17.2-nji surat).

Konduktometriýa usuly bilen erginleriň konsentrasiýasyny kesgitlemekligi adadaky elektrik togunyň geçişiniň kesgitlenişini ölçeýän desgalarda geçirmek bolýar.

384



16.5-nji surat. Polýarogramma: 1 – a) barlanýan ergin (I); b) standart ergin goşulandan soň (II)

### Gaty elektrodlar

Simap damja elektrodyň polýarografiýada  $+0,3$  W-dan tä  $-2$  W çenli (aşgar we bitarap erginlerde) ýa-da tä  $-1,0$  W çenli (turşy gurşawda) ulanmak bolýar.

Eger-de položitel  $+0,3$  W-a deň bolan kadaly elektrod potensialynda işlemek gerek bolsa, onda bu ýagdaý üçin simap damja elektrody amatly bolmajar. Bu ýagdaý üçin kiçi üstli gaty elektrodary ulanmak bolýar. Bu elektrodarda hem diffuziýa toguny alyp bolýar. Gaty elektrodlardan iň köp ulanylýany platina elektrodydyr. Platina elektrody katod polýarlaşmagy üçin amatly däl, sebäbi platinanyň üstünde wodorodyň napryženiýe derejesi köp däl, we şoňa görä-de ol  $-0,1$  W potensiala çenli oksidlenmýär, polýarografiýalaşdyrmak şertde potensiala, ýagny tä  $+1,1$ -den  $+1,3$  W potensiala çenli oksidlenmýär.

Gaty elektrodlar galtaşmýan (aksioner) ýa-da aýlanylýan görnüşde bolýarlar. Stasionar gaty elektrodyň polýarografiýa usulynda esasy kemçilikleri şulardan ybaratdyr:

a) polegrammany almak üçin elektroda berlen güýjenmeden soň 2-3 minutlap garaşmaly (elektrodyň üst gatlagy uýgunlaşar ýaly).

b) gaýtalanýan netijäni almak üçin her bir polýarogramma

369

almandan soň elektrodyň üstüni depolýarlaşdyrmaly, ýagny arassalamaly.

Stasionar elektrodynda diffuziýa togunyň güýji şu formula boýunça kesgitlenilýär:

$$id = F \cdot D \cdot S \cdot n \cdot \frac{C}{\sigma},$$

bu ýerde:

$F$  – Faradeýin sany;

$D$  – diffuziýanyň koeffisiýenti;

$S$  – elektrodyň üstki gatlagynyň meýdany;

$n$  – elektrod täsirleşmesine gatnaşýan elektronlaryň sany;

$C$  – erginiň molýar konsentrasiýasy;

$\sigma$  – diffuziýa gatlagynyň galyňlygy.

Diffuziýa togy konsentrasiýa proporsional bolar ýaly diffuziýa gatlagynyň galyňlygy hemişelik bolmalydyr ýa-da hemişelikde saklanmalydyr.

Aýlanylýan elektrody ulanmak ýa-da ergini deň ýagdaýda bulamak täsirleşmäniň gidişini çaltlandyryar we ýokary kemçilikleri ýok etmäge kömek edýär. Şoňa görä-de, aýlanylýan elektrodalaryň içinde polýarografiýada aýlanylýan mikrodisk-platina elektrody giňden ulanylýar. Diňe şu elektrodyň üstünde diffuziýa gatlagyň galyňlygy birmeňzeşdir. Aýlanylýan mikrodisk elektrody üçin Lewiç şu deňlemäni hödürleýär:

$$id = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot S \cdot C,$$

bu ýerde:

$\omega$  – aýlanylýan mikrodiskiň tizligi;

$\nu$  – erginiň şepbeşikligi (özlüligi);

$F$  – Faradeýin sany;

$n$  – elektronlaryň sany;

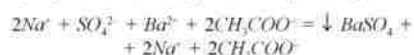
$C$  – erginiň konsentrasiýasy;

$D$  – diffuziýanyň koeffisiýenti;

$S$  – elektrodyň üstüniň meýdany.

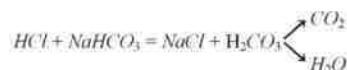
370

we elektrik togunyň üýtgemegine täsir etmýär. Az hereketli  $Cl^-$  iony, güýçli hereketli  $SO_4^{2-}$  iony bilen çalyşýar we erginde üýtgemän galýar. Çökündi doly çökenden soň goşulan  $Na_2SO_4$  ergin toguň geçmegini güýçlendirýär, sebäbi erginde elektrolitleriň konsentrasiýasy köpeliýär. Ýene-de  $Na_2SO_4$  natriý sulfatynyň ergini bariý asetatynyň ergini bilen titlense şunuň ýaly ýagdaý döreýär:



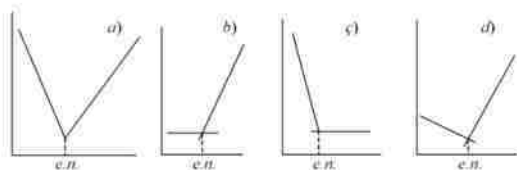
Titrlemegiň ön ýanynda erginiň elektrik toguny geçirijiligi ionlaryň hereketine baglydyr. Yokardaky mysalda  $Na^+$  ionynyň konsentrasiýasy üýtgemýär we elektrik toguň geçirijiligine täsir etmýär. Sulfat iony az ereýän  $BaSO_4$  çökündini emele getirýär we az hereketli asetat ionlary bilen omuny çalyşýarlar. Bu bolsa elektrik togunyň geçişini azaldýar. Haçan-da hemme  $SO_4^{2-}$  ionlary çökdürilenden soň, ergine artýan  $CH_3COO^-$  ionlary reaktiv ergindäki  $Ba^{2+}$  we  $CH_3COO^-$  ionlarynyň konsentrasiýalaryny köpeldýär. Bu bolsa erginden elektrik togunyň geçmegi köpeldýär. Bu ýagdaýlaryň grafiği (şekili) 17.1-nji  $a$  – suratdaky ýalydyr.

4. Titrleýän erginimiz çalt hereketli ionlary, titrant bolsa az hereketli ionlary saklaýarlar. Meselem, duz kislotasynyň  $HCl$  erginini  $NaHCO_3$  ergini bilen titrlemekte:



Bu ýagdaýda ekwiwalent nokadyna çenli erginde elektrik toguny geçirmeklik peseliýär, sebäbi  $H^+$  ionynyň konsentrasiýasy azalýar, ekwiwalent nokadyndan soň tok üýtgemýär diýen

383



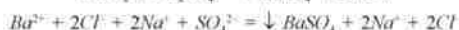
17.1-nji surat. Konduktometrik titlemek usulynyň egri çyzyk grafikleriniň (şekilleriniň) görnüşleri

2. Değişli birleşmânin dissosiasiya derejesine baglylykda ionlaryň konsentrasiýalarynyň üýtgemegi. Meselem, gowşak kislotaňy güýçli asgar bilen titlemek:



Titlemekde gowşak uksus kislotaşynyň ýerine onuň natriý duzy emele gelyär. Erginde  $\text{Na}^+$  ionlary köpelyär. Şoňa görä-de, erginde elektrik toguny geçirijilik köpelyär. Şunuň ýaly ýagdaý  $\text{AgOH}$  erginini  $\text{HCl}$  ergini bilen titlende hem bolýar, ýagny titlemek işinde az hereketdäki  $\text{Ag}^+$  iony güýçli hereket edýän  $\text{H}^+$  iony bilen çalyşýar. Grafigin (şekiliniň) formasy (17.1-nji b surat) ýokarda görkezilendir.

3. Çökündiniň emele gelmegi sebäpli, erginiň elektrik toguny geçirýän ionlarynyň konsentrasiýalarynyň azalmagy bolup geçýär. Meselem,  $\text{Ba}^{2+}$  ionlaryny  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlary bilen çökdürmek:



Titlemek işinde  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  goşulunda  $\text{Ba}^{2+}$  iony  $\text{SO}_4^{2-}$  iony bilen täsirleşmä gatnaşýar, erginiň elektrik togunyň azalmagy ergindäki  $\text{Ba}^{2+}$  iony doly çökündä geçýänçä dowam edýär. Titlemek işinde  $\text{Na}^+$  ionynyň konsentrasiýasy üýtgemän galýar

382

Erginiň dinamiki şepbeşikligi şeýle formula boýunça hasaplanýlyr:

$$Z = k \cdot (d_k - d_e) \cdot t,$$

bu ýerde:

$d_k$  – ulanylan şarjagazyň hemişeligi;

$d_e$  – ulanylan şarjagazyň udel agyrlygyny barlaýan erginiň udel agyrligy;

$t$  – şarjagazyň aşak gaçmagynyň wagtynyň sek. hasaby bilen, deňişli kinematiki şepbeşikligi ( $v$ ) ululygynyň bahasy şeýle gatnaşykda kesgitlenilýär:

$$v = \frac{r}{d_e}.$$

Bu ýerde hem  $r$  – erginiň  $v$  şepbeşikligi we  $d_e$  – udel agyrligynyň kömegi bilen kesgitlenilýär.

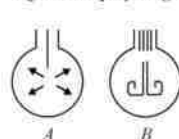
Aýlanan mikrodisk elektrodyň kömegi bilen anod polýarografiýasynda, gymmatbahaly metallary, splawlary, topragyň düzümindäki mikroelementleri ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^{2+}$  we ş.m.) we anionlary, esasan hem, iýmitiň düzümini kesgitlemekde giňden ulanmak bolýar.

Gaty elektrodalaryň esasy artykmaç taraplarynyň biri hem simap damja elektrody bilen deňeşdireniňde onuň howpsuzlygydyr. Emma simap elektrody bilen deňeşdireniňde kemçiligi, alynýan polýarogramalaryň oňat doly gaýtalanmazlyklarydyr, sebäbi her polýarogramma alnandan soň elektrodyň üstüni haýsy hem bolsa bir usul bilen (depolarizatorlaryň kömegi bilen ýa-da mehaniki usul bilen) arassalamaly bolýar. Simap damja elektrodyň bolsa her bir elektrohimia täsirleşmesi täze damjasyňyň üstünde geçýär. Diýmek, her bir elektrodyň artykmaç we kemçilik tarapy bardyr. Olary saýlap almaklyk geçirilýän derňewiň maksadyna we ýagdaýyna baglydyr.

371

## Polýarografiya maksimumy

Ilkowiçiň deňlemesi simap damja elektrodyň radial hereketine esaslanandyr. Mundan başga-da simap damja elektrodyň üstünde simabyň damjasyňyň tangensial hereketi hem bardyr. Bu hereket toguň ulalmagyna getirýär. Şu ulalan toga bolsa *polýarografiya maksimumy* diýilýär.



16.6-njy surat. Simap damjasyňyň radial (A) we tangensial (B) hereketleri

Şeýlelikde, polýarografiya maksimumy simabyň damjasyňyň üstüniň hereketi esasynda döreýär. Eger simabyň damjasy ýuwaş-ýuwaşdan damsma (simabyň her bir damjasyňyň diametri 0,5 mm bolup, ol 3 ÷ 5 sek. geçenden soň bölünip gaçsa), onda radial hereket bolup geçýär, 16.6-njy suratda A radial hereket damjanyň hemme tarapyna deň ýaýraýar.

Simabyň damjasy çalt aksa, ol ilki damjanyň aşagyna urulýar, soň bolsa gapdaly bilen ýokary galýar. (...)B) we tangensial hereketi emele getirýär. Tangensial hereket sebäpli barlaýan ergindäki ionlar elektrodyň üstüne köp gelyärler, bu bolsa diffuziya togunyň ulalyp polýarogrammanyň maksimumynyň emele gelmegine sebäp bolýar.

Polýarogrammanyň maksimumy gaty yrgyldaýan (stasional) elektroda hem bolýar. Bu ýerde ýüze çykan maksimumy elektrod potensialy uly çaltlykda bermeklik bilen baglanyşyklydyr. Elektroda potensial çalt-çalt-dan berilse, polýaragrammada maksimum emele gelyär.

Ilkibada polýarografiýalaşdyryp başlananda diffuziya gatlagyň galyňlygy oran az bolýar,  $\text{OH}^-$  ionlary emele geldigide diffuziya togy ( $i_d$ ) uly bolýar. Oňa böküşli tok diýilýär. Potensial köpeldigide diffuziya gatlagyň galyňlygy ulalýar we diffuziya toguň ululygy kiçelýär. Ahyrynda diffuziya gatlagyň galyňlygy

372

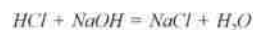
## 25°C-de käbir ionlaryň hereketiniň çaltlygy

Kationlar		Anionlar	
$\text{H}^+$	362	$\text{OH}^-$	205
$\text{K}^+$	76	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	83
$\text{NH}_4^+$	76	$\text{Br}^-$	81
$1/2\text{Rb}^{2+}$	73	$\text{I}^-$	80
$1/2\text{Ba}^{2+}$	66	$\text{Cl}^-$	79
$\text{Ag}^+$	64	$\text{NO}_3^-$	74
$1/2\text{Ca}^{2+}$	62	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	70
$1/2\text{Cu}^{2+}$	57	$\text{HCO}_3^-$	46
$1/2\text{Zn}^{2+}$	56	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	42
$1/2\text{Mg}^{2+}$	55	—	—
$\text{Na}^+$	39	—	—

Konduktometriya titlemek grafiginin (şekiliniň) ýa-da titllemeginiň egri çyzygynyň hasyýeti dürli hilidir. Ol derňelýän erginleriň ionlarynyň hereketliliginiň çaltlygynyň ululygyna we titranta baglydyr.

Konduktometriya titlemek usulynda erginlerden toguň geçişiniň üýtgeýşine birnäçe mysallaryň üstü seredeliň:

1. Hereketi dürli bolan bir ionyň başga bir iona çalyşmagy. Meselem, güýçli kislotaňy erginini güýçli asgarýň ergini bilen titlemek:



Çalt hereketli  $\text{H}^+$  iony az hereketli  $\text{Na}^+$  iony bilen çalyşýar.

Erginiň elektrik geçirijiligi azalýar we titllemeginiň soňky nokadynda ahyrky minimuma ýetilýär. Şondan soň, erginde artykmaç  $\text{Na}^+$  we  $\text{OH}^-$  ionlarynyň köpelmegi sebäpli tok köpelig başlaýar. Titllemeginiň grafiginin (şekiliniň) görnüşü (17.1-nji a surat) ýaly bolýar:

381

geçirijiligidinden tapawutlanýan bolsa, titlemek işinde erginleriň tok geçirijiligini ölçemek bilen ekwiwalent nokadyny (*e.n.*) tapmak bolýar.

Konduktometriýa titlemek usulyny geçirmek üçin ýaçeýka elektrodлары yerleşdirmek bilen birlikde derňew edilýan erginimizi guýýarlar. Ýaçeýkanyň içindeki derňew edilýan erginini magnit bulajy ýa-da başga bir usul bilen yzygiderli bulashdyrýarlar we deňişli titrant ýa-da işçi ergin bilen titrlýärler. Titrant belli bir göwrümde ýaçeýkadaky analizlenýan erginiň üstüne goşulýar. Her bir goşulan titrantdan soň erginiň tok geçirijiligi ölçenilýär we alnan nokatlar esasynda grafik (şekil) düzülýär. Grafigi (şekili) düzmek üçin grafigiň (şekiliň) ordinat okuna elektrik tok geçirijiligi we absissa okuna bolsa titrantyň göwrümi yerleşdirilýär. Grafikler (şekiller) titrantyň goşulmagy bilen erginiň tok geçirijiliginiň nähili üýtgeýändigini görkezýärler. Ekwiwalent nokady bolsa, eksperiment netijesinde alnan nokatlary birleşdirmek esasynda emele gelen iki döwürläriniň ýa-da çyzygyň kesişýän ýerine gabat gelýär (17.1-nji surat).

Erginlerde dürli ionlaryň hereketleri bir-birlerinden tapawutlanýarlar (17.1-nji tablica). Iň ýokary, çalt hereketli  $H^+$  (319,8) we  $OH^-$  (198,3) ionlarydyr, sebäbi elektrodlara potensialyň tapawudy berlende, olaryň suwuň bir molekulasyndan başga bir molekulasyňa hereket edip geçmekleridir. Başga ionlar erginde solwat gatlagy bilen birlikde hereket edýärler, şoňa görä-de olaryň ionlarynyň hereketi haýallaýarlar we azalýarlar. Erginleriň elektrik toguny geçiriji ionlaryň hereketlerine baglydyr. Ionlaryň hereketleri näçe ýokary çaltlykda bolsa, şonça-da erginleriň elektrik toguny geçirijiligi uludyr.

380

durmuklaşýar. Şeýlelikde, diffuziýa togunyň durmuklylygy emele gelýär.

Mundan başga-da gaty-stasionar elektrodlarda maksimumyň emele gelmegine elektrodлары üstüne gaýtarylýan maddanyň çökündisiniň çökmegi ýa-da sorulmagyň amala aşmagy hem sebäp bolup biler. Bu ýagdaýda elektrodyň üstü kiçelýär we diffuziýa togy azalýar. Şoňa görä-de her polýarogramma alnandan soň elektrodyň üstünü arassalamaly bolýar.

Simap damja elektrodyň maksimumyny aýyrmak üçin üstki aktiw maddalary goşýarlar. Goşulan maddalar maksimumy ýatymalydyr, ýöne elektrohimiki täsirleşmesini duruzmaly we diffuziýa toguna täsir etmeli däl. Şonuň üçin bu maddalaryň optimal konsentrasiýalary saýlanyp alynmalydyr. Üstki aktiw maddalar bolup želatina, agar-agar, metilrot, krezol-gyzyl we ş.m. hyzmat edip bilerler.

### Amperometriýa titlemek usuly

Polýarografiýa usulynyň ösmegi netijesinde täze fiziki-himiki usulýň biri bolan titlemek usuly işlenip düzüldi we ol usula **amperometriýa titlemek usuly** diýip at berlendi. Bu usul titlenýan maddamyzyň ýa-da titrantyň (standart erginiň) konsentrasiýasynyň üýtgemegi netijesinde emele gelýän diffuziýa toguny ölçemäge esaslanandyr.

Bu usul bilen maddanyň örän az mukdaryny ( $10^{-4} - 10^{-5}$  M) kesgitläp bolýar. Bu usulda çökdürmek, kompleks emele gelme we okislenme-gaýtarylma täsirleşmelerini ulanmak bolar.

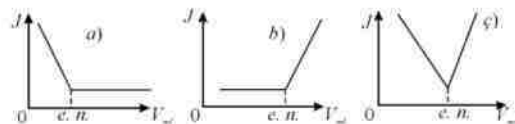
Amperometriýa titlemek usulynda garyndy maddalar, eger-de olar elektrod täsirleşmesine berlen potensialda gataşmaga ukyply bolmasalar we reagent bilen himiki täsirleşmä girmeýän bolsalar, titlemeklige päsgel bermeýärler.

373

Amperometriýa usulynda titlemäge başlamazdan ön täsirleşmä girýän maddalaryň elektoreaksiýasyna ukyplydygyny barlamaly. Şonuň üçin titlenýan maddanyň we titrantyň voltamper egri çyzygynyň, ýagny polýarogrammasynyň esasynda haýsy potensialda titlemegiň geçirilip boljakdygyny kesgitlenýär. Potensialyň ululygy haýsy hem bolsa bir ýokarky maddalaryň diffuziýa toguna (16.2-nji surat) deň, gabat gelmelidir. Mundan başga-da elektro-reaksiýasyna girýän maddanyň konsentrasiýasy diffuziýa togunyň üýtgemegine proporsional bolmalydyr. Bu, esasan hem, organiki reagentler titrant bolup ulanylanda gerek bolýar. Meselem, dimetilglioksim, 8-oksiholinol, kupferon, EDTK kislotasy we başgalar. Sebäbi bu reagentler üçin şunuň ýaly proporsionallyk köplenç konsentrasiýalaryň kiçi aralygy üçin saklanýar. Önünden şunuň ýaly barlaglar geçirilenden soň titlemeklige başlamak bolýar.

Amperometriýa titlemek usulynda gerekli şertleriň biri hem titlemek işinde her gezek titrant, ýagny standart ergin goşulandan soň diffuziýa toguň ululygyny ölçenýär we alnan nokatlar esasynda titlemegiň egri çyzyk grafigini (şekilini) gurýarlar. Grafigi (şekili) gurmak üçin absissa okuna goşulan reagentiň göwrümini (*m*) hasabynda we ordinata okuna bolsa diffuziýa togunyň ululygyny goýýarlar. Titlemegiň soňky nokadyny grafik (şekil) boýunça iki çyzygyň kesişýän yerinden tapýarlar.

Amperometriýa titlemekligiň usuly boýunça titlemekligiň üç hili egri çyzyk grafigi (şekili) bolýar (16.7-nji surat):



16.7-nji surat. Amperometriýa titlemek usulynyň egri çyzyk grafigleriniň (şekilleriniň) görnüşleri

374

## XVII. KONDUKTOMETRIÝA USULY

Konduktometriýa usuly erginleriň elektrik toguny geçirijiligini ölçemeklige esaslanandyr.

Konduktometriýa usuly fiziki-himiki usullaryň biridir. Analitiki himiýanyň tejribeliginde, esasan hem önümçilik tejribehanalarynda häzirki wagtda bu usul günden ulanylmayar. Bu usula derek ýönekeý we çalt geçirilýän fiziki-himiki usullardan (kolorimetriýa, potensiometriýa we başgalar) günden ulanylyarlar.

Konduktometriýa usulyny dogry konduktometriýa we konduktometriýa titlemek usullaryna bölýärler. Dogry konduktometriýa usuly tebigy suwlarynyň galyndylaryndaky kislotalaryň, esaslaryň we duzlaryň elektrik toklaryny geçirijilerini ölçemek bilen olaryň konsentrasiýalaryny kesgitleýärler. Şunuň ýaly-da senagatda ulanylýan erginleriň düzüminiň hemişeliligini barlag etmekde, gaz çeçlerindäki  $CO_2$ -niň mukdaryny kesgitlemekde ulanylýarlar. Kähalatlar şu kesgitlemeleri awtomatlaşdyrmaga hem konduktometriýa usuly mümkinçilik döredýär.

Analitiki himiýanyň tejribeliginde, esasan, konduktometriýanyň titlemek usuly ulanylýar. Şonuň üçin hem biz konduktometriýa titlemek usulynyň üstünde durup geçjekdiris.

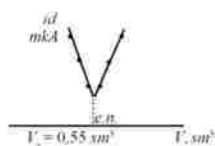
Iki elektroliti biri-biriniň üstüne guýlanda, olaryň arasynda geçýän himiki täsirleşmäniň netijesinde erginiň ion düzümi we onuň tok geçirijiligi üýtgeýär. Eger-de titlenýan erginiň tok geçirijiligi titlemek netijesinde emele gelen önümiň tok

379



Çözülüş:

1) Tejribeler netijesinde alyňňan nokatlaryň esasynda grafik (şekil) düzülýär we e.n. tapýarys.



2) asetaldegidiň ergindäki mukdary şeýle bolar:

$$C_x = I \cdot T_{\text{pej}} = 0,55 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ g / sm}^3$$

1. Titleniýän maddamyz elektrodada gaýtarylýar (okislenýär). Titrant gaýtarylmaýar (okislenmeýär) (16.7-nji surat, a), meselem,  $Pb^{2+}$  ionyny titlemek üçin titrant bolup  $Na_2SO_4$  ulanylýar:



Kyn ereýän çökündi emele gelýär. Belli bolşy ýaly, diffuziýa togy gaýtarylýan maddanyň konsentrasiýasyna proporsionaldyr, ýagny biziň mysalymyz üçin:

$$id = k[Pb^{2+}]$$

Şoňa görä-de id ululygy ýuwaş-ýuwaşdan azalýar we galwanometriň peýkamý nola tarap süşýär. Şu wagt hem titlemek gutardy hasaplanýar. Alnan nokatlar esasynda grafik (şekil) düzülýär we grafiğiň (şekiliň) kömegi bilen e.n. kesgitlenýär.

2. Titleniýän madda elektrodada gaýtarylmaýar (okislenmeýär), emma titrant gaýtarylýar (okislenýär) (16.7-nji surat, b). Meselem,  $Na_2SO_4$  titlemek üçin titrant bolup  $Pb(NO_3)_2$  hyzmat edýär:



Sulfat iony  $SO_4^{2-}$  iony bilen täsirleşýän döwründe  $PbSO_4$  çökündisi emele gelýär. Emma tok ýokdur. Haçan-da erginde iony  $SO_4^{2-}$  gurşun iony  $Pb^{2+}$  gutaryp artykmaç  $Pb^{2+}$  köpeli başlasa, erginde tok döräp, ulalyp başlaýar. Alnan nokatlar esasynda grafik (şekil)düzülýär we e.n. kesgitlenýär.

3. Iki madda hem elektrodada gaýtarylýar (okislenýär) (16.7-nji surat, c). Meselem,  $CrO_4^{2-}$  titrant  $Pb^{2+}$  iony bilen titlenende  $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$  iki ion hem diffuziýa toguny berýär. Ionlar erginden ýuwaş-ýuwaşdan  $PbCrO_4$  çökündä geçýär. Şoňa görä ölçeliýän diffuziýa togy azalýar, ekwiwalent nokadynda iň kiçi minimal görnüşde bolýar. Haçan-da erginde

378

375

artykmaç  $CrO_4^{2-}$  iony emele gelse, ol katodda gaýtarylýar we tok köpeliýär. Alnan nokatlar esasynda grafik (şekil) düzülýär. Absissa okundaky kesigiýän nokatlar e.n. görkezýär.

Amperometriýa usuly bilen maddalar kesgitlenilende simap damja elektrodyň yerine köplenç aýlanyan platinadan ýa-da grafitden ýasalan mikroelektrodlary ulanylýar. Deňeşdirme elektrody bolup, köplenç wodorod elektrody ulanylýar. Bu mikroelektrodlar amperometriýa usuly bilen barlag geçirmäge we maddalaryň konsentrasiýasyny  $-0,2$ -den tä  $+1,2$  W çenli aralykda kesgitlemäge mümkinçilik döredýärler.

Täsirlleşmä girýän maddalaryň konsentrasiýasy biri-birine ýakyn bolsa, onda titlemek netijesinde erginiň görwürmi köpeliýär, şoňa görä-de diffuziýa togunyň her bir tapylan ululygy üçin erginiň gowşadylmagyna düzediş girizmeli:

$$J_{\text{dizol}} = \frac{I}{V} \cdot J_{\text{dizol}}$$

Bu ýerde:

$I$  – titleniýän maddanyň görwürmi;

$v$  – titrantyň ýa-da standart erginiň görwürmi.

Eger-de titlemegi geçirmek üçin titrantyň konsentrasiýasyny takmynan titleniýän maddamyzýň konsentrasiýasından 10 gezek köp alynsa, düzediş girizmegiň geregi bolmajär.

Amperometriýa titlemek usuly bilen reňkli we bulanyk erginleri titlemek bolýar. Bu usulyň duýgurlygy polýarografiýa usulynyňkydan hem uludyr, sebäbi bu ýerde indikator bolup diffuziýa togunyň özi hyzmat edýär. Bu usulda ulanylyan gurallar hem polýarografiýa usulynyňkydan ýönekeýdir.

Amperometriýa titlemek usuly gözleg usuly hökmünde birnäçe fiziki-himiki ululyklary kesgitlemek üçin ulanylýar.

Eger-de simap damja elektrody katod bolsa, onda indifferent elektrolitiň tebigaty, kapiliýaryň häsiýetnamasy we simabyň basyşy ýaly şertler derňewiň netijesine täsir etmeýärler. Meselem: EKH ululygyny kesgitlemek üçin kompleks ionlarynyň hemişelikleriniň durnuklylygy we koordinasiýa sanlary ulanylýar.

Häzirki zamanda praktikada bu usul organiki maddalar bilen täsirleşme geçirmek, ýagny olary titrant hökmünde ulanmak, olaryň konsentrasiýalaryny we başgalary kesgitlemekte uly orun tutýar. Bu bolsa usulyň ulanylyşyny giňeldýär.

Amperometriýa titlemek usulyny awtomatlaşdyrmak has-da amatlydyr. Usul örän çalt we dogry ýerine ýetirilýär. Bu usul bilen maddanyň mol mukdaryny kesgitlemek bolýar.

Bu usulyň ýene bir aýratyn tarapy gaýtarylýan ýa-da okisleniýän maddalaryň titlenmek potensialyny üýtgetmek bilen garyndydaky birnäçe düzümleriň yzygiderli bir wagtyň öünde kesgitläp bolýar.

Çalt geçirilmegiň sebäbi grafik (şekil) düzmek üçin birnäçe nokady ölçäp almak ýeterlikdir. Meselem, amperometriýa usuly bilen asetaldegid dinitrofenilgidrazin bilen simap damja elektrodyna görä titlenende, şu aşakdaky netijeler alnan:

	$sm^3$	0,2	0,25	0,35	0,45
Tok, $mA$		0	78	63	45
2,4 – dinitrofenilgidrazin, $sm^3$		0,53	0,61	0,69	0,9
Tok, $mA$		30	30	39	69

alynýan nokatlar esasynda grafik (şekil) düzmeli we e.n. tapmaly. Eger-de 2,4 – dinitrofenilgidraziniň asetaldegide görä titri  $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ g/sm}^3$  deň bolsa, onda derňeliýän erginde asetaldegidiň näçe mukdarynyň saklanýandygyny kesgitlemeli:

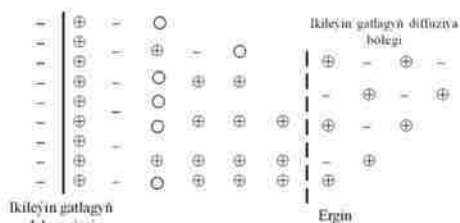
376

377

Kationlaryň erginden metalyň üstüne bölünip çykmagyndan metal položitel zaryadlanýar. Özleriniň ionlaryny ergine berip bilmäge ukyply bolmadyk metallar (altyn, kümüş, platina, mis we başgalar) hem bolýar. Şeýlelikde, olar položitel zaryadlanýarlar:

elektrod	ergin
+	⊖
+	⊖
+	⊖
+	⊖

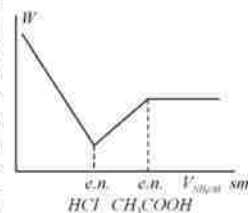
Emele gelen elektrostatiği meýdan ergindaki kationlary özüne çekýärler. Şeýlelikde, metal bilen erginiň arasynda ikileýin elektrik gatlagy emele gelýär. Çekilip alnan ionlar erginde suwuň molekulasy bilen saklanýarlar, başga zaryadly elektrodyň zaryady bilen bitaraplaşmaýarlar. Ikileýin elektrik gatlagynyň arasynda potensialyň tapawudy emele gelýär. Ýylylygyň hereketiniň täsiri we elektrostatiği çekişmäniň esasynda ikili gatlakda diffuziýa bölegi (gatlagy) emele gelýär (18.2-nji surat):



18.2-nji surat. Ikileýin elektrod gatlagyň emele gelşi

400

Konduktometriýa titlemek usulynyň başga usullar bilen deňeşdirilende artykmaç taraplary hem bardyr. Bu usul bilen bulanyk, reňkli erginleri kesgitlemek bolýar we himiki indikatorlaryň bolmagyny talap etmeýär. Bu usul bilen  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  konsentrasiýany kesgitlemek bolýar. Derňewiň netijesiniň ýalňyşlygy orta titrimetriki usullarynyňky ýalydyr, kemçiligi bolsa az selektiwligidir (saýlap-seçip alyjylygydyr). Konduktometriýa usulynda hemme analitiki täsirleşmeleriň görnüşleri, ýagny kislota-esas, çökdürmek, kompleks emele getirmek we oksidlenme-gaýtarylama täsirleşmeleri ulanylýar.



17.2-nji surat. HCl we  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kislotalarynyň garyndysynyň konduktometriýa titlemek usuly boýunça  $\text{NH}_4\text{OH}$  bilen titrimetriginiň grafiği (şekili).

Konduktometriýa titlemek usulynyň häzirki zaman görnüşlerine ýokary ýygýlykly titlemek usuly girýär.

## Kulonometriýa

**Kulonometriýa usuly** maddanyň elektrohimiği öwrülişine näçe mukdarda elektrik güýjüniň harçlanandygyny ölçemeklige esaslanandyr, ýa-da başgaça aýdylanda, kulonometriýa usulynda elektrohimiği öwrülişige näçe kulonyň harçlanandygyny kesgitlemegiň esasynda maddanyň mukdary kesgitlenilýär. Elektrik güýjüniň mukdary amper-sekunda (kulonda) ýa-da amper-sagatda ölçenilýär.

Şeýlelikde, kulonometriýa usul Faradeýiň kanunyna esaslanandyr. Bu kanuna görä elektrolizde bölünip çykan

385

maddanyň mukdary elektroliz wagtynda erginden geçen elektrik togunyň mukdaryna proporsionaldyr ýa-da başga söz bilen aýdylanda toguň güýjüniň elektroliziň wagtyna köpeldilmegine deňdir. ( $J \cdot \tau = Q$ )

Faradeýiň kanunyna görä, elektrohimiği oksidlenen ýa-da gaýtarylan maddanyň mukdary aşakdaka deňdir:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F},$$

bu ýerde:  $m$  – elektrohimiği täsirleşmäniň netijesinde alnan maddanyň massasy, gram hasabynda;

$M$  – maddanyň molekulýar, ion ýa-da atom massasy;

$Q$  – harçlanan elektrik togunyň güýji, kulon hasabynda (ol elektrolizdäki elektrik togunyň güýjüniň ( $I$ ), amper hasabynda elektroliziň wagtyna ( $\tau$ ) sekund hasabynda köpeldilmegine deňdir);

$n$  – elektrohimiği täsirleşmä gatnaşýan elektronlaryň sany;

$F$  – Faradeýiň sany (96500 kulon) 1 – ekw maddany elektrohimiği täsirleşmä öwürmek üçin gerekli elektrik togunyň mukdary.

Faradeýiň kanunyny gysgaldylan görnüşinde şeýle ýazmak bolar:

$$m = K_e \cdot Q,$$

bu ýerde:  $K_e$  – elektrohimiği ekwiwalentdir:

$$K_e = \frac{M}{n \cdot F},$$

Kulonometriýa usuly bilen maddanyň  $10^{-10}$  –  $10^{-12}$  g-ekw/dm<sup>3</sup> mukdaryny – 1% ýalňyşlyk bilen kesgitlemek bolýar. Eger barlanan maddanyzyň mukdary  $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  ekw/dm<sup>3</sup>

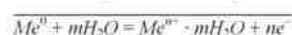
386

ýagdaýlaryna, elektrodalaryň potensiallarynyň özara baglanyşygyna we olary kesgitleýän dürlü şertlere, ýagny elektrodyň tebigatyna we ionlaryň ergindäki konsentrasiýasyna, temperatura seredilmelidir.

Elektrohimiği hadysalar, ýagny metallaryň özlerriniň elektronlaryny täsirleşmä gatnaşýan ionlara ýa-da molekulalara bermekleri ýa-da ionlardan we molekulalardan elektron almaklyk elektrod bilen erginiň arasyndaky araçügiň iň ýuka ýokarky gatlagynda bolup geçýändir. Elektrohimiği hadysalaryň mehanizmine gowy düşünmek üçin ýokarky gatlagyň gurluşy hakynda düşünje bolmalydyr.

## Ikileýin elektrik gatlagy we elektrodyň potensialy

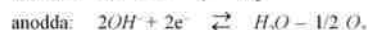
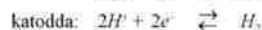
Metal suwa ýa-da şu metalyň ionyny saklaýan ergine goýberilse, metalyň üstündäki atomlar, kristal şekilli gözenegi taşlap, ergine geçip başlaýarlar we kationlara öwrülýärler (sink, kadmiý we başgalar).



Şol bir wagtyň özünde kationlar erginden elektrodyň üstüne geçýärler. Kationlar metaldan ergine geçende, metal otrisatel zaryadlanýar, sebäbi onuň üstünde artykmaç elektronlar galýarlar.

elektrod	ergin
–	⊕
–	⊕
–	⊕
–	⊕

399



Elektrodyň üstüne dürli maddalaryň bölünip çykmagy (metallaryň, metal dälleriň, oksidleriň we ş.m.) toguň erginden geçmegi sebäpli, gaýtaryjylaryň anodda (položitel polýusda) oksidenmegi ( $2\text{OH}^- - 2e^- = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$  ýa-da  $2\text{OH}^- - 2e^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ;  $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$  we ş.m.) we oksidlendirijileriň katodda (otrisatel polýusda) gaýtarylmagydyr ( $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$ ;  $2\text{H}^+ - 2e^- = \text{H}_2$  we ş.m.).

Aşgarlaryň, kislorodly kislotalaryň erginleri ýa-da şu kislotalaryň aşgar we aşgar ýer metallary bilen bolan duzlarynyň elektrolizi wagtynda katodda wodorodyň we anodda kislorodyň bölünip çykmagy bolup geçýär.

Eger-de metal birnäçe durnukly oksidenme derejesini saklaýan bolsa, meselem,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , onda elektroliz ortalık ýagdaýa çenli geçip biler:



Şu ýagdaýda elektrograwimetrik derňewi geçirmek üçin, gerekli ýagdaýy döretmeli, ýagny elektroliz netijesinde ýönekeý metallar bölünip çykar ýaly etmeli:



Şu mysallardan görnüşi ýaly, elektroliz hadysasy, onuň ugry, elektrodyň üstünde haýsy hem bolsa bir önümiň emele gelmegi ergindäki ionlaryň ýa-da molekulalaryň häsiýetlerine we elektrolizň geçirilýän ýagdaýyna baglydyr.

Elektroliz geçende elektrodyň üstünde nähili hadysanyň bolup geçýändigine düşünmek üçin we ony gerekli tarapa ugrukdyrmak üçin, ergindäki metal elektrodlarynyň

398

bolsa, onda ýalňyşlyk -0,1-0,3% çenli bolýar. Bu usul bilen ýokary arassalykdaky maddalary alyp bolýar. Elektrolizň wagtyny hem gysgaltmak bolýar. Ony sekundomeriň kömegi bilen 0,1=0,01 sek-a çenli dogry kesgitläp bolar.

Dogry kulonometriýa we kulonometriýa titlemek usullaryny tapawutlandyryňlar.

**Dogry kulonometriýa** usulynda kesgitelýän maddamyzy, eger-de ol elektroaktiv bolsa, dogry elektrohimiği öwürilmäniň üsti bilen kesgitelýärler. Bu öwürilişige harçlanan toguň güýjüniň mukdaryny ölçemek bilen kesgitelýän maddamyzyň massasyny bilýärler.

**Kulonometriýa titlemek** usulynda derňew edýän maddamyzy elektrohimiği täsirleşmesine gatnaşarmy ýa-da gatnaşmajarmy tapawudy yok, goşmaça kömekçi reaktiw, ýagny elektrohimiği madda kulonometriýanyň titranty, standart ergini bolýar, ýagny ol kesgitelýän maddamyzy bilen kulonometriýa titlemek usulynda adadaky titlemek usullaryndan tapawutlanmak bilen titrant, ýagny standart ergin elektroliz ýaçeýkasynda ergine goşulan maddadan emele gelýär. Bu hadysa bolsa titrantyň generasiýasy diýip at berýärler.

Meselem: ýaçeýka goşulan  $\text{KJ}$ -dan elektrohimiği täsirleşmäniň netijesinde generirlenen titrant  $\text{I}_2$  bolup, ol barlaýan maddamyzy bilen täsirleşme girýär.

Elektroliz hadysasynda harçlanan toguň güýjüniň mukdaryny bilip, barlaýan maddamyzyň massasyny hasaplamak bolýar. Meselem, kulonometriýa titlemek usuly bilen tiosulfat iony kesgitlenende 10 *kulon* elektrik tok harçlanýar. Derňelýän maddamyzyň düzümindäki tiosulfaty kesgitlemeli. Iki bilen tiosulfatyň elektrohimiği ekwiwalentini kesgitelýäris:

$$K_e = \frac{M_{\text{tios}}}{n \cdot F} = \frac{112,13}{1 \cdot 96500} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ g/k}$$

387

Derňelýän maddamyzdaky tiosulfatyň mukdary aşakdaka deň bolýar:

$$m = K_e \cdot Q$$

$$m_{\text{tios}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Özüniň ýerine ýetirilish tehnikaşy boýunça kulonometriýa usuly derňewi potensiometriýa (işçi elektrodyň potensialynyň hemişelik bolmagynda) we amperometriýa (elektrolizde tok güýjüniň hemişelik bolmagynda) usullaryna bölünýär.

Geçirilýän usula we ýerine ýetirilish tehnikaşyna garamazdan şu aşakdaky şertler göz önünde tutulmalydyr:

Maddanyň elektrohimiği öwürilişinde tok boýunça çykýan maddanyň mukdary 100% bolmalydyr...

Dogry kulonometriýa usulynda elektrohimiği täsirleşmäniň gutarandygyny we kulonometriýa titlemek usulynda himiki täsirleşmesiniň gutarandygyny kesgitlemäge gerekli usul zerurdyr.

Elektrohimiği hadysa harçlanan toguň güýji dogry kesgitlenmelidir.

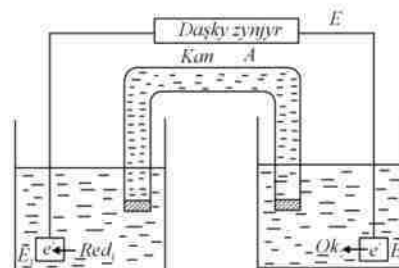
Eger-de katod simap bolsa, onda derňew edilyän erginde ereýän kislorodyň gaýtarylmagyny hökman göz önünde tutmalydyr. Onuň üçin erginiň üstünden 20+30 minutlap  $\text{H}_2$  ýa-da  $\text{N}_2$  gazlaryny goýbermek bilen kislorodyň hemmesi бүтүн аýрылмалыдыр.

Suwuň elektrohimiği dagramagyna ýol berilmeli dälär.

Kulonometriýa titlemek usulyna himiki täsirleşmeleriň dört görnüşi hem ulanylyp bilner: kislota-esas, oksidenme-gaýtarylma, çökdürme we kompleks birleşme emele getirmek täsirleşmeleri.

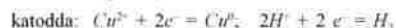
Kulonometriýa usulynda reaksiýalaryň soňky titlemek nokadyny tapmak üçin titlemek usulynda ulanylyan adaty (reňkli indikatorlary ulanmak) we instrumentli (potensiometriýa, amperometriýa, fotometriýa we başgalary) usullary ulanylyar.

388



18.1-nji surat. Daşky tok güýjüni ulanmak bilen geçirilýän guralyň esasy çyzygylayşyň şekili.  
 $E$  – tok güýjüniň çykýan nokady;  $A$  – ampermetr;  $K$ ,  $An$  iki elektrod (katod we anod), woltmetr we magnit garyşdyryjysy (ýa-da ýöne garyşdyryjy)

Birnäçe elektroliz hadysasyna seredeliň:



397

### Elektrogravimetrik usul

Bu usulda elektrik togunyň täsiri netijesinde erginden elektrodyň üstüne derňelýän madda bölünip çykýar. Bölünip çykan maddanyň mukdary analitiki terezilerde çekmek bilen kesgitlenilýär. Şoňa görä-de, bu usul grawimetrik usulyň bir görnüşü ýaly bolup görünýär.

#### Meňzeşlikleri:

- 1) Elektrodyň üstüne çökündiniň çökmegi.
- 2) Çökündiniň mukdary çökmeklik bilen kesgitlenilýär.

#### Tapawudy we üstünligi:

1) Çökündi adaty, katodda arassa metal ( $Cu$ ,  $Ni$ ) ýa-da anodda oksidlenme hadysasynyň geçmegi sebäpli oksid ( $RbO_2$ ) bolýar.

2) Bilelikde çökdürme bolmaýar (reaktiw goşulmaýar).

3) Uzağa çekýän çökündini süzmek we süzgüçde ýuwmak işleri bolmaýar.

4) Elektroliz erginde bolan birnäçe metallary biri-birinden bölüp aýyrmak üçin hem ulanylýar.

Maddanyň elektrodyň üstüne bölünip çykmagy her bir ionyň öz häsiýetine, meselem, bölünip çykmak potensialyna, öte napryäzenliýä we başgalara baglydyr.

Elektrogravimetrik derňewi iki usul bilen geçirmek bolýar:

1. Barlaýan maddamyzy elektroderňew usulynyň kömegi bilen elektrodda bölüp çykarmak üçin daşky tok güýjüni ulanmak bilen geçirmek (elektrogravimetrik usuly).

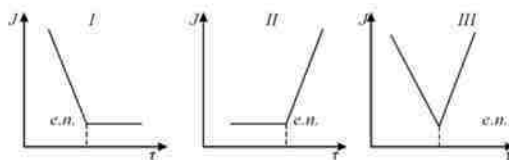
2. Barlaýan maddamyzy elektroderňew usulynyň kömegi bilen daşky tok güýjüni ulanmazdan geçirmek (içki elektroliz usuly). Daşky tok güýjüni ulanmak bilen geçirilýän guralyň esasy çyzygylaýyn şekili 18.1-nji suratda görkezilen:

Kulonometriýa titlemek usulyny ulanmaklygyň başga birnäçe derňew usullary bilen deňeşdireniňde şeýle artykmaçlyklary bardyr: ýokary duýgurlygy, titranty, ýagny standart ergini taýýarlamak gerek bolmaýar, reňkli we bulanyk erginleri titlemek bolýar.

Kulonometriýa usuly üçin elektrogravimetriýa usulynda ulanylýan abzallary ulanmak bolýar, ýöne bu ýerde potensialy dogry barlap durmalydyr. Şonuň üçin elektrik togy gelýän sete derňelýän maddamyzyň doly elektrohimiği öwürlişine ýeter ýaly geçýän toguň mukdaryny doly ölçýän abzal goşulmalydyr.

Kulonometriýa titlemek usulynda şonuň ýaly egrilme grafikler (şekiller) alynýar:

1. Toguň güýjüniň azalmagy barlaýan maddamyzyň azalmagynyň esasynda bolup geçýär. Maddanyň konsentrasiýasynyň azalmagy sebäpli, indikator togunyň azalýandygy grafikden (şekilden) görünýär. Haçan-da barlaýan maddamyzyň konsentrasiýasy gutarsa, tok üýtgemän gorizontal (kese çyzyk görnüşde) gidýär. Çyzygyň бүкүлүяn ýeri ekwiwalent nokadyny ( $e.n.$ ) görkezýär.



17.3-nji surat. Kulonometriýa titlemek usuly boýunça titlemekligiň grafikleri (şekilleri)

Meselem: aktiw  $Fe^{2+}$  ionyny  $Ce^{4+}$  iony bilen oksidlendirilende anodda elektrohimiği reaksiýa  $Ce^{3+} - e \rightarrow Ce^{4+}$  geçýär we indikator togy azalýar, sebäbi titlemek işinde  $Fe^{2+}$

koncentrasiýasy azalýar. Haçan-da  $Fe^{2+}$  iony doly oksidlenende toguň güýji hemişelik bolýar.

2. Eger-de erginde elektroaktiw maddanyň aňsat yzyna gaýdýan jübüti emele gelse, indikator ulgamyda tok emele gelýär. Emele gelen toguň ululygy elektroaktiw maddanyň konsentrasiýasyna proporsionaldyr. Meselem,  $p$  – hinondioksimi  $Fe^{2+}$  bilen titleşen oksim tä amine çenli gaýtarylýar. Şeýlelikde, tä titlemekligiň ahyrky nokadyna çenli erginde tersine gaýtmaýan oksim-amin jübüti we  $Fe^{3+}$  bolýar. Indikator zynjyryndan tok geçmeýär. Ekwiwalent nokadyndan soň erginde yzyna gaýdýan  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  jübütleri emele gelýär we indikator zynjyrlardan toguň geçmeýänligi görünýär. Grafikiň (şekiliň) görnüşü 17.3-nji suratdaky I grafik (şekil) ýalydyr.

Ýene-de bir mysal:  $Zn^{2+}$  iony turşy gurşawda elektroaktiw bolmadyk  $K_2[Fe(CN)_6]$  ergini bilen titlenende ýaçaýkada ( $Fe(CN)_6$ )<sup>3-</sup> ionlaryň  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ionlaryna çenli gaýtarylmagy bolup geçýär.

$[Fe(CN)_6]^{3-}$  ionlary  $Zn^{2+}$  ionlary bilen täsirleşmeýär. Başda indikator zynjyrynda tok üýtgemeyär.  $E.n.$  soň erginde elektrohimiği aktiw  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ionlaryň artyklyk etmegi sebäpli tok güýji köpeliş başlaýar (17.3-nji surat, II grafik (şekil)).

3-nji ýagdaýda barlaýan maddamyzyň generirlik edýän titranty elektroaktiw. Şoňa görä-de, indikator zynjyryda tok ilki azalýar, soňra bolsa ulalýar. Nokadyň kesişýän ýeri ýa-da döwürleşme titlemekligiň  $e.n.$  görkezýär. Muňa mysal edip,  $Br_2-2Br$   $e.n.$  çenli we  $Cu^{2+}-Cu$   $e.n.$  soňky jübütlerini almak bolar. Grafikiň (şekiliň) görnüşü 17.3-nji suratdaky III grafik (şekil) ýalydyr. Kulonometriýa titlemek usulynda şu aşakdaky ýaly ýalňyşlyklaryň bolmagy mümkin:

1) Elektroliz döwründe toguň güýjüniň üýtgemegi;

2) Geçýän hadysanyň tok boýunça önümi 100%-den az ýa-da köp bolmagy;

3) Tok güýji ölçenilende ýalňyşlygyň bolmagy;

Şu talaplar fiziki-himiki derňew usullarynyň ösmegini ýokarlandyrdy, sebäbi grawimetrik we titrimetrik usul derňewleri önümçiligiň talaplaryny köplenç doly ödəp bilmediler, sebäbi bu usullar bilen maddanyň örän ujypsyz mukdaryny kesgitlemek kynlygy.

Dürli fiziki-himiki usullaryň arasynda in öňdäki esasy orunlaryň birini elektrohimiği usullary tutýandyr. Elektrohimiği usullaryň grawimetrik we titrimetrik usullar bilen deňeşdirilende şeýle üstünlikleri bardyr:

1. Elektrohimiği usullaryň köpüsi grawimetrik we titrimetrik usullar bilen kesgitläp bolmaýan örän ujypsyz mukdardaky maddalary kesgitläp bilýär.

2. Birnäçe elektrohimiği usullar, meselem, polýarografiýa üstünlik bilen in çalt derňew hökmünde ulanylyp bilner.

3. Önümçilikde awtomatiki barlag geçirmek bolýar.

4. Barlaýan maddamyzy elektrohimiği bölüp çykarmak. Şoňa görä-de goşmaça garyndylar girizilmeyär, meselem, adaty grawimetrik usuldaky ýaly.

5. Metallar elektrohimiği usul bilen alnanda, analitikleriň işini kynlaşdyrýan bilelikde çökdürilme hadysasynyň täsiri bolmaýar diýen ýalydyr.

Biz şu okuw kitabynda elektrohimiği usullaryň şu bölümleriniň üstünde durup geçjekdiris:

I. Elektroliz hadysasy bilen baglanyşykly bolan elektroderňew usullary.

Bu topara elektrogravimetrik (elektroçekim), kulonometriýa, polýarografiýa we amperometriýa usullary degişlidir.

II. Elektroliz hadysasy geçmeýän elektroderňew usullary.

Bu topara potensimetriýa, konduktometriýa usullary girýärler.

## XVIII. ELEKTROHIMIKA USUL DERNEWLERI

Häzirki zaman tehnikaşy himiki dernewlerden yokary derejeli netijeleri talap edýär. Häzirki zamanda tehnologlara diňe çig malyň düzümindäki esasy düzümler böljekler gyzyklandyrmak, onuň düzümine girýän iň ujypsyz hemme elementler gyzyklandyrylar. Mineral çig mallary täzeden kompleksleşýin öwrenmek, olaryň düzümindäki hemme gymmat önümleri ýüze çykarmak häzirki zamanda tehnologlaryň önünde durýan wezipedir. Bu bolsa diňe giň ýaýran elementleri derňemän, has seýrek tapylýan, az mukdarda bolan elementleri derňemegi talap edýär. Soňky ýyllardan belli bolşy ýaly, materiallaryň düzüminde örän az garyndy bolsa hem, ol materiallar gerekli ýerlerde ulanmaklyga amatly bolmalylar. Meselem, atom energiýasyny öndürmek üçin ulanylýan materiallar (meselem, grafit) özläriniň düzüminde münden bir göterim (%) hem garyndy saklamaly dälär. Ýarym geçiriji materiallar häsiýetleri we olary öndürmegiň tehnologiýasy başky materiallaryň düzüminde  $10^{-6}$ - $10^{-9}\%$  garyndy bolsa hem ulanmak üçin amatly dälär.

Şeýlelikde, çylşyrymly garyndylaryň içinden mukdary örän az bolan Mendeleyewiň periodik sistemasyndaky elementlerini açmaklyk analitikleriň önünde duran wezipeleriň biridir.

Analitikleriň önünde durýan ýene-de bir wajyp meseleleriň biri hem önümçilikde geçýän hadysalara gözegçilik etmek, derňewi örän gysga wagtda, ýagny iň çalt derňew etmek, geçýän hadysalaryň ýalňyşlyklaryny kemçiliksiz goýbermez ýaly wagtynda düzetmekdir, himiki dernewleri awtomatlaşdyrmakdyr.

394

4) Titrimetrikliň indikator ýalňyşlygy *e.n.* kyn geçýän täsirleşmäniň soňky nokady bilen deň gelmezligi bilen baglanyşyklydyr.

Kulonometriýa usulynda ölçelen toguň güýji, elektroliziň wagty belli bolsa ýa-da berlen mukdar wagty boýunça erginleriň konsentrasiýasyny kesgitlemek bolýar.

**1-nji mesele.** Elektroliziň netijesinde kükürdi dargatmak üçin 15 min we 2,5 A tok güýji harçlanan bolsa, näçe kislorodyň we wodorodyň bölünip çykjakdygyny kesgitlemeli.

Çözülişi:

1) Ilki bilen erginden näçe mukdarda elektrik togunyň geçendigini kesgitleýäler:

$$Q = I \cdot t = 2,5 \cdot 0,25 = 0,625 \text{ a.s.}$$

2) 26,8 a.s tok geçende 1 g-ekw kislorod, ýagny 8 g kislorod bölünip çykýar, 0,625 a.s. tok geçse, näçe kislorodyň bölünip çykjakdygyny hasaplaýarys:

$$\begin{array}{l} 26,8 \text{ a.s.} \text{ ————— } 8 \text{ g } O_2 \\ 0,625 \text{ a.s.} \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = \frac{0,625 \cdot 8}{26,8} = 0,186 \text{ g.}$$

3) 26,8 a.s tok geçende 1 g-ekw wodoroddan näçe bölünip çykjakdygyny kesgitlemeli:

$$\begin{array}{l} 26,8 \text{ a.s.} \text{ ————— } 11,2 \text{ dm}^3 \\ 0,625 \text{ a.s.} \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = \frac{0,625 \cdot 11,2}{26,8} = 0,26 \text{ dm}^3$$

**2-nji mesele:** 2,456 g KCl-y 5,3 a tok güýji bilen dargatmak üçin näçe minut wagty gerek bolar?

391

Çözülişi:

1 g-ekw KCl dargatmak üçin 96500 kulon elektrik güýji gerek. 2,456 g üçin näçe gerek boljakdygyny hasaplaýarys:

$$\begin{array}{l} 74,4 \text{ g KCl} \text{ ————— } 96500 \text{ k} \\ 2,456 \text{ g KCl} \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = \frac{2,456 \cdot 96500}{74,4} = 3181,2 \text{ k.}$$

ýagny  $Q = 3181,2 \text{ k.}$

Belli bolşy ýaly  $Q = I \cdot t$ , onda  $t = Q/I = 3181,2/5,3 = 600,2 \text{ s} \approx 10 \text{ minut.}$

**3-nji mysal:** 20 sm<sup>3</sup> kaliniň dihiromaty kulonometriýa usuly bilen titrlenende elektrostandart generirleýiji bolup Fe<sup>2+</sup> hyzmat edýär. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ionynyň gaýtarylmagy üçin 200 mA tok güýjünde 25 min gerek bolupdyr. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ergininiň normallygyny kesgitlemeli.

Çözülişi:

1) Erginden geçen elektrik togunyň güýjüni kesgitleýäris:

$$Q = I \cdot t = 2,5 \cdot 60 \cdot 0,200 = 300 \text{ k.}$$

2) Erginden 96,500 k tok geçende 1 g-ekw K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gaýtarylýar, 300 k tok geçende näçe g-ekw gaýtarylýar?

$$\begin{array}{l} 96500 \text{ ————— } \text{g-ekw.} \\ 300 \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = \frac{300 \cdot 1}{96500} = 0,0032 \text{ g-ekw.}$$

3) 20 sm<sup>3</sup> erginde 0,0032 g-ekw saklaýar, diýmek, erginiň normallygyny şeýle bolar:

$$\begin{array}{l} 20 \text{ ————— } 0,0032 \\ 1000 \text{ ————— } x \end{array}$$

392

$$x = \frac{0,0032 \cdot 1000}{20} = 0,16 \text{ N.}$$

**4-nji mysal:** Eger-de iki walentli kobaltıň atom massasy 58,94 deň bolsa, onuň dürli bahalardaky elektrohimiiki ekwiwalentini (mg/a-ek we g/a-ek) kesgitlemeli.

Çözülişi:

Belli bolşy ýaly, elektrohimiiki ekwiwalent şu formula boýunça kesgittenilýär:

$$K_e = \frac{A}{n \cdot F}, \quad A - \text{atom massasy}$$

mg/a-ek birlikde kesgitlemek üçin bize belli:

$$A = 58,94; \quad n = 2; \quad A = 96500; \quad k = 26,8 \text{ a}$$

$$K_e = \frac{58,94 \text{ mg}}{2 \cdot 96500} = 0,3 \text{ mg/a-ek}$$

$$K_e = \frac{98,94 \text{ g}}{2 \cdot 26,8} = 1,1 \text{ g/a-ek.}$$

Kulonometriýa usulynda elektroliz tamamlanandan soň, elektrodлары derrew ilki suw bilen, soňra bolsa etil spirti bilen ýuýýarlar. Soňra oňat guradyp, agramlaryny çekýäler.

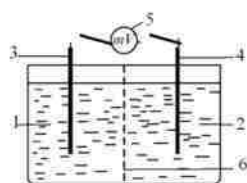
393



derňelýän erginimiz, ergine goýberilen elektrodlar bilen galwaniki element emele getirmegi sebäpli emele gelen togunyň esasynda katodda elektroliz çökmekligi bolup geçýär.

Içki elektroliz usulyny iki usul bilen geçirmek mümkin:

1. Elektrodlar dogry derňelýän ergin bilen gurşalýarlar.



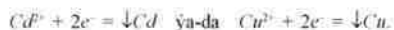
18.6-njy surat. Diafragmasyz geçirilýän içki elektrolizň desgasy.

1,2 – öýjük; 3,4 – elektrod; 5 – milliwoltmetr; 6 – diafragma

Katod we anodyň giňişliginiň arasy bölünmeýär. Meselem, mis simjagazy, ýa-da nurbat arkaly birleşdirilen Pt bilen sink plastinkasyny stakandaky kadminiň, misiň ýa-da başga metallaryň duzalarynyň erginine goýberilýär (18.6-njy surat). Diýmek, şu ulganda galwaniki element emele gelýär. Sinkiň az oksidlendiriji potensialy bolany üçin özüniň elektronlaryny berip, ergine  $Zn^{2+}$  iony görnüşinde geçýär.



Kadminiň ýa-da misiň ergindäki ionlary elektronlary alyp Pt elektrodyň üstüne çökiýärler.



Çökündi doly çökiş gutarandan soň, platina katodyny Cd ýa-da Cu bilen alyp, ýuwyarlar, guradyarlar we agramyny çekýärler.

2. Diafragmanyň kömegi bilen katodyň we anodyň giňişliginiň arasy bölünýär.

Bu ýagdaýda katod giňişligi derňelýän ergin bilen doldurylýar. Anod giňişligi bolsa, haýsy hem bolsa bir deňişli elektrolit bilen doldurylýar. Usullaryň ikisiniň hem işleýiş

Şunuň ýaly ikileýin sistema dinamiki deňagramlyk bilen häsiýetlendirilýär, ýagny metaldan atomlaryň ergine geçmegi we kationlaryň ergindin elektrodyň üstüne bölünip çykmagy deň tizlik bilen geçýär.

Metal bilen erginiň arasynda emele gelen deňagramlyk potensialynyň ululygy we alamaty metalyň tebigatyna, eredija we ergindäki kationlaryň konsentrasiýasyna baglydyr. Bu baglanyşyk Nernstiň deňlemesi boýunça aňladylýar:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C.$$

Bu ýerde:  $T$  – Kelwine görä temperatura ( $293K = 20^\circ C$ );

$R$  – Joulyň gaz hemişeligi ( $8,317 J$ );

$F$  – Faradeýiň sany ( $96500 \text{ kulon}$ );

$C$  – Erginiň konsentrasiýasy ( $1 N$  ergin).

Eger  $C = 1N$ , onda  $E = E^0$  standart elektrod potensialy.

2,3 – natural logarifmi onluk logarifme geçirmekligiň koeffisiýenti;

$n$  – ionlaryň zaryady;

$2,3 \cdot R \cdot T / (n \cdot F)$  koeffisiýent temperatura baglydyr.

Bu baglanyşyk şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} = 0,058 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18^\circ C)$$

Ýagny  $18 \pm 20^\circ$ -de bir zaryadly ionlar üçin ol  $0,058 W$  deň diýip hasaplanýlar.

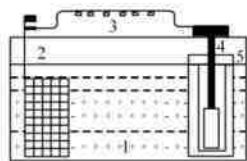
$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg C.$$

iki zaryadly ionlar üçin  $0,029 W$ .

$25^\circ C$  = deňişli koeffisiýentler =  $0,059 W$  we  $0,0295 W$ .

$30^\circ C = 0,060 W$  we  $0,030 W$  deň bolar.

Standart ýa-da normal potensiallaryň ululyklary otositel



18.3-njy surat. Normal wodorod elektrody.

1 – aýnadan gap; 2 – setka görnüşli platina katody; 3 – birleşdirýän geçiriji; 4 – anod; 5 – keramikadan oňnak platina bölekleri (çern) bilen örtülen diafragma

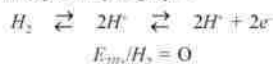
normal wodorod elektrodyňa görä (18.3-njy surat) tablisalarda berlen. Wodorod elektrodyň normal potensialy şertleýin nola deň diýip hasap edilýär.

**Meselem:** Zn elektrody  $ZnSO_4$  ergininde diýeliň. Onuň potensialy şeýle kesgitlenilýär.

Bir atmosfera basyşda wodorod adsorbirlenýär. Erginde  $[H^+]$  konsentrasiýasy deň bolar t-m, ýagny  $a_{H^+} = [H^+]$

$$[H^+] = 1 \text{ m, } 1 \text{ g-ion/dm}^3.$$

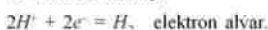
Elektroda şeýle hadysa geçýär:



Zn – elektrod:



Wodorod elektrody:



Zn wodorod elektrodyňa görä otirisatel zaryadlanýar. Şeýlelikde, şeýle elektrod zynjyry emele gelýär:  $Zn (ZnSO_4)(HCl)H_2$

$$E = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,0 - (0,76) = 0,76 W \text{ EHG.}$$

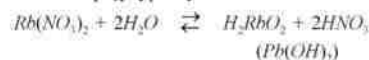
Diýmek, standart sink elektrodyň potensialy şu zynjyryň EHG ters alamatyna deňdir.

Şunuň ýaly-da metallaryň anionlardan gaýtarylmagy bolup geçýär. Meselem, sink  $Zn(OH)_2$  ionyndan  $ZnSO_4$  ergini bilen deňeşdirilende 2 gezek haýal bölünip çykýar.

Katodda metalyň zakisiniň bölünip çykmagy mümkin. Meselem,  $CuSO_4$ -iň turşadylmadyk ergininden katodda  $Cu_2O$  bölünip çykýar:



$Cu_2O$  gowşak turşy gurşawda az ereýär. Käbir metallar anodda hem bölünip çykyp bilýärler. Meselem:



Anodda:  $RbO_2^{2-} - 2e^- = \downarrow RbO_2$  çökiýär.

Metallaryň zakisleriniň katodda we metallaryň oksidleriniň anodda bölünip çykmaklary elektrograwimetrik usulyň tejribeliginde hiç hili ähmiýetleri ýokdur.

Elektrograwimetrik usul metallary bölüp aýyrmak üçin hem ulanylýar. Metallary bu usul bilen bölüp aýyrmak üçin olaryň normal potensiallarynyň tapawudy  $0,3 \pm 0,4 W$ -dan az bolmaly däl. Meselem, galayyny we gurşuny bu usul bilen bölüp aýyrmak bolmaz, sebäbi  $E_{Pb}^0 = -0,12 W$ ,  $E_{Zn}^0 = -0,14 W$  ululyklary örän ýakynlyklar we iki metalyň hem bir wagtda çökmekleri mümkindir. Elektroderfew usuly, esasan, käbir metallary dogry kesgitlemek üçin ulanylýar. Esasan hem, bu usul bilen mis, nikel, sink, kadmiý metallary kesgitlenilýär. Gurşun-galaýy bolsa anodda  $RbO_2$  görnüşinde çökdürilip kesgitlenilýär.

**Içki elektroliz usuly**

Bu usulda maddanyň bölünip çykmagy daşky toguň güýjüni ulanmazdan geçilmeklige esaslanandyr. Elektrolizde

$$S = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot l \cdot h \cdot \sqrt{n},$$

Bu yerde:  $d$  – simiň ýogynlygy;

$l$  – toruň uzynlygy;

$h$  – toruň ini;

$n = 1 \text{ sm}^2$  ýerleşýän toruň örmek sany, uly kristallar we katod bilen işlenilende aňsatlyk bilen geçýärler.

2. Toguň dykzlygy uly bolsa öýjüň şekilli kristallar bölünip çykýarlar. Bu ýagdaýda metallar bilen birlikde wodorod hem bölünip çykýar. Bu çökündiler hem katodda pugta saklanmaýarlar we derňew geçirmek üçin amatly dälär.

3. Toguň orta dykzlygynda kiçi kristally çökündiler emele gelýär. Bu ýagdaýda metallar elektrodyň üstüne haýal bölünip çykýarlar. Şunuň ýaly çökündileriň emele gelmegi üçin belli bir düzgüni saklamaly, meselem, toguň dykzlygy, temperatura, kompleks birleşme çökdürmek we başgalar.

Optimal, ýagny has amatly elektroliz hadysasyny geçirmegiň ýagdaýlary şu aşakdakylardyr:

1. Elektrolizi berlen metalda (elektrod) wodorodyň bölünip çykmak potensialyndan uly bolan potensialda geçirmelidir.

2. Toguň orta dykzlygynda geçirmelidir ( $10^{-3} + 10^{-2} \text{ A/sm}^2$ ).

3. Metallaryň haýal bölünip çykmagy ýagdaýynda geçirmeli.

Köplenç ýönekeý duzlardan metal çalt tizlik bilen bölünip çykýar. Kompleks duzlardan haýal bölünip çykýar. Kompleks birleşme näçe berk bolsa, elektrod täsirleşmesi hem şonça haýal geçýär.

Meselem, mis  $0,3 \text{ g } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ionyndan  $13 \div 20$  minutda bölünip çykýar, has berk kompleks  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  ionyndan bolsa  $25 \div 30$  minutda bölünip çykýar.

## Dargama potensialynda öte napryäženiýe we polýarlaşma

Dargama potensialynyň manysyna düşünmek üçin platina elektrodynda  $1 \text{ m CuCl}_2$  ergininiň elektrolizine seredeliň (19.4-njy surat). Elektrodla 0,1 W napryäženiýe berýäris.

Katodda:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$

Anodda:  $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$

hadysalary geçýär. Zynjyrdä tok döräp başlaýar, emma az wagt geçensoň togtayar, sebäbi erginde galwaniki element emele gelip, onuň emele getiren EHG daşyndan berilýän napryäženiýesiniň garşysyna gidýändir:



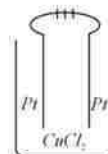
Eger-da 0,2 W daşky napryäženiýe bersek, tok ýene döräp başlaýar we öňki ýaly basym togtayar.

0,3 W daşky napryäženiýe berilse ýene öňki ýaly netijäni görýäris. Ahyrdä birnäçe potensialyň tapawudyndan soň zynjyrdä uzak wagtlaryň tok döräp başlaýar. Bu ýagdaý şeýle geçýär, haçan-da berilýän daşky EHG-sine, galwaniki elementiň emele getirýän deňagramlyk EHG deň, ýa-da başga söz bilen aýdanda daşyndan berilýän napryäženiýe galwaniki elementiň emele getirýän EHG ululygyna deň ýa-da köp bolsa, şonda zynjyrdan üznüksiz tok akýar.

$$E = E_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 1,36 - 0,34 = 1,02 \text{ W}.$$

Diýmek, daşyndan berilýän EHG 1,02 W ýa-da ondan köp bolsa, ulgamda elektroliz hadysasy üznüksiz, ýagny uzak wagtlaryň gidýär.

Ulgamyň elektroliz netijesinde dargap başlan



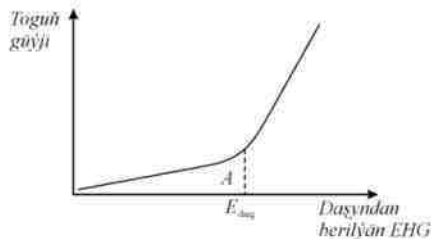
18.4-njy surat. Platina elektrodynda  $1 \text{ m CuCl}_2$  ergininiň elektrolizi

414

403

napryäženiýesi, galwaniki elementiň emele getiren elektrohimiki güýjüne (EHG) deň bolsa, şol napryäženiýä *dargama potensialy* ( $E_{\text{darg}}$ ) diýilýär.

Elektroliziň belli bir mysaly üçin dargama potensialynyň bahasyny düzülen grafik (şekil) boýunça kesgitlemek bolýar (18.5-njy surat):



18.5-njy surat. Dargama potensialynyň kesgitlemilişi

Elektrolizde napryäženiýäniň köpelmegi bilen toguň güýjüniň ösüşi görünýär.

Toguň güýji  $J$  duýgur galwanometrler bilen ölçenilýär.

$A$  – elektrolitiň dargamasynyň belli bir EHG-de geçýändigini, ýagny  $E_{\text{darg}}$  – EHG ululygyny görkezýär.

Elektroliz hadysasynda zynjyrdä geçýän togy Ömuň kanuny boýunça hem kesgitlep bilner:

$$E_{\text{darg}} = E_{\text{gaw}} + J \cdot R,$$

bu yerde:  $E_{\text{darg}}$  – berilýän EHG;

$E_{\text{gaw}}$  – galwaniki elementde emele gelýän garşylykly EHG;

$J$  – toguň güýji;

$R$  – erginiň garşylygy.

5. Grawimetrik usulda çökündini doly çökdürmek üçin çökdürijiniň artykmaç mukdarynyň hasaplanylşy ýaly elektrograwimetrik usulda hem maddanyň elektrodyň üstüne doly bölünip çykmagy üçin näçe daşky EHG ululygynyň gerekdigini hasaplamalydyr.

6. Eger-de garyndy maddalar derňelse, onda metallaryň haýsy yzygiderlilikde bölünip çykjakdygy bilimelidir.

7. Köplenç elektrolizde tursy erginler bilen iş salşylýar, şonuň üçin wodorodyň bölünip çykmak mümkinçiligine hem seredilmelidir.

### Çökündiniň häsiýeti

Elektroliz hadysasynda metalyň çökündisiniň bölünip çykmagynyň häsiýeti uly orun tutýar. Çökündiniň häsiýeti birnäçe şertlere, esasan hem, toguň dykzlygyna baglydyr.

1. Toguň dykzlygy örän az bolsa, onda çökündi uly kristallar gömüsinde çökýärler. Munuň ýaly kristallar katodda berk saklanmaýarlar we elektroliz hadysasy üçin toguň güýjüniň absolyut ululygy gyzyklandyrmaz, toguň dykzlygy gyzyklandyryar.

Toguň dykzlygy, toguň güýjüniň (amper hasabynda) elektrodyň, berlen metalyň bölünip çykýan üstüne ( $\text{sm}^2$ ) bolan gatnaşygyna deňdir. Meselem, eger-de toguň güýji  $1,0 \text{ A}$  deň bolsa, katodyň üstü  $100 \text{ sm}^2$  bolsa, onda katodda toguň dykzlygy  $1/100 = 0,01 \text{ A/sm}^2$  deň bolar.

Yokarky aýdylanlardan gömüşi ýaly, toguň dykzlygyny kesgitlemek üçin elektrodyň üstüniň meýdanyny kesgitlemek gerek bolýar.

Tejribelikde, esasan, tor şekilli elektrod ulanylýar. Onuň uzynlygy  $10 \text{ sm}$  we ini  $5 \text{ sm}$  bolýar. Şunuň ýaly elektrodyň üstüniň meýdanyny  $100 \text{ sm}^2$  diýip almak bolýar.

Eger-de tor elektrodynyň üstüniň tutýan meýdanyny örän dogry kesgitlemek gerek bolsa, onda şu formuladan peýdalanmak bolar:

404

413

1. Temperaturany köpeltmek.
2. Ergini yzygiderli garyşdyrmak.
3. Depolyarlaşdyryjyny ulanmak.

Depolyarlaşdyryjlar elektrohimiki täsirleşmäniň önümi bilen birleşip, täsirleşmäniň önümlerini elektrodyň üstünden aýyrýarlar we elektrohimiki polýarlaşmagy azaldýarlar. Meselem, katodda bölünip çykyan wodorod sebäpli emele gelýän polýarlaşmagy peseltmek üçin depolyarlaşdyryjlar hökmünde  $MnO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $HNO_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  oksidlendirijileri ulanyrlar. Anodda bölünip çykyan hloryň ýa-da kislorodyň polýarlaşma täsirini peseltmek üçin gaýtaryjy depolyarizatorlar hökmünde  $C_2H_5OH$ ,  $NH_4OH$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  ulanylyp bilner. Meselem, bular hlory gaýtaryp, erginde ony ion görnüşine geçirýärler. Tejribelikde dürli elektrohimiki hadysalary geçirmek üçin öte napryäzeniýäniň ähmiýeti bardyr.

Öte napryäzeniýe polýarlaşmagyň bir görnüşü hökmünde elektrohimiyada onuň nazaryýet we tejribelik tarapyna uly üns berilýär. Esasan hem, wodorodyň öte napryäzeniýesi oňat öwrenilendir we tejribelikde giňden ulanylyandyr.

Elektrolizniň köp ýagdaýlarynda polýarlaşmagyň emele gelmegi amatly däl, sebäbi goşmaça elektrik güýjüniň harçlanmagyna getirýär.

Elektrogawimetric derňewi geçirmek üçin edilyän talaplar. Grawimetric usuldaky ýaly elektrogawimetric derňewi geçirmegiň hem birnäçe talaplary bardyr.

1. Çökmeklik mukdar tayan dolý bolmalydyr.
2. Alnan çökündi arassa bolmaly.
3. Çökündi ýuwmak we suwak fazadan bölüp aýyrmak üçin dykz we amatly bolmalydyr.
4. Elektrogawimetric usulda hem grawimetric usuldaky ýaly çökündi dolý çökmekden soň erginde galan maddanyň konsentrasiýasy  $10^{-6} \text{ dm}^3$ -den ( $RC = RMe = 6$ ) köp bolmaly däl.

412

Onda

$$J = \frac{E_{\text{daky}} - E_{\text{gaty}}}{R}$$

Eger-de  $E_{\text{daky}} = E_{\text{gaty}}$ , onda  $J = 0$ .  $E_{\text{daky}} > E_{\text{gaty}}$  erginden tok uzak wagtlap geçýär. Şol wagtda elektrodarda fiziki we himiki hadysalary geçip,  $E_{\text{gatylyk}}$  öz deňagramlylyk ýagdaýyndan sowulmaga mejbur edýärler. Bu ýagdaýa elektrohimiki polýarlaşma diýip at berilýär.

Meselem, iki sany platina elektrodyň gapdaky  $1 \text{ m CuSO}_4$  erginine goýberseň we elektrodalaryň nurbatlaryny birleşdirseň misiň bölünip çykyp başlamagy + 0,34 W-da bolmaly ( $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \text{ W}$ ). Emma amalyýetde misiň bölünip çykmagy 0,34 W-dan köp ululykda başlanýar.

Diýmek, potensial deňagramlylyk ýagdaýyndan deňişli tarapa süýşende elektrod täsirleşmesi belli bir çaltlyk bilen geçip başlaýar.

Potensialyň deňagramlylyk ýagdaýyndan süýşmegi elektrod täsirleşmesiniň berilýän tizlik (berlen toguň dykzlygy) bilen geçmegi üçin gerek.

Potensialyň deňagramlylyk ýagdaýyndan süýşmeklik hadysasyna şol täsirleşmesiniň öte napryäzeniýesi diýilýär.

Şeýlelikde, elektrohimiki polýarlaşma öte napryäzeniýä deňdir. Elektrod täsirleşmelerinde öte napryäzeniýe hemişelik ululyk däl. Ol geçýän toguň dykzlygyna we temperatura baglydyr. Iki elektrod hadysasynyň öte napryäzeniýesiniň deňdirilmegi diňe birmeňzeş toguň dykzlygyna bolup biler.

Toguň dykzlygynyň örän az wagtynda öte napryäzeniýe ( $\eta_o$ ) dargama potensialynyň  $E_{\text{darg}}$  we deňişli galwaniki elementiň ( $E$ ) elektrohimiki güýjüniň tapawudyna deňdir:

$$h_o = E_{\text{darg}} - E$$

Meselem, iki elektrod alalyň: 1) normal wodorod elektrody (NWE). Bu elektrodta wodorodyň bölünip çykmagy (0)

405

potensialda bolup geçýär.  $\eta = 0$ , şunuň ýaly elektrodyň deňagramlylyk potensialy  $= 0$  – polýarlaşmaýan elektrod. 2) eger duz Pt elektrodyň alsak, öňki ýaly erginden wodorodyň bölünip çykmagy 0,2 W potensialda bolup geçýär. Şonuň üçin bu ýagdaýda  $H_2$ -niň öte napryäzeniýesi 0,2 W bolýar. Onda

$$E_{\text{darg}} = E_{\text{darg}} + h_o \text{ öte napryäzeniýe.}$$

Ideal ýagdaýda dargama potensialy anodyň we katodyň deňagramlylyk potensialynyň tapawudyna deňdir:

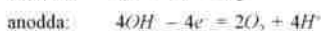
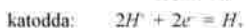
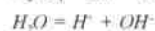
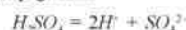
$$E_{\text{darg}} = E_a - E_k$$

Emma tejribelikde, ýagny hakykat yüzünde köp napryäzeniýe bermeli bolýar we şu formula bilen aňladylyr:

$$E_{\text{darg}} = (E_a + h_a) - (E_k + h_k).$$

Meselem, Pt elektrodynda  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  üçin dargama EHG = 1,2 W. Emma hakykatda bolsa täsirleşme 1,70 W EHG-de geçýär.

Şu formula boýunça  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ergininiň dargama napryäzeniýesini hasaplap görüň.



Şeýlelikde, katod elektrodynda  $2H^+/H_2$  jübüti we anodda  $O_2 + 4H^+/2H_2O$  jübüti emele gelýär. ýa-da  $2OH^- - 2e^- = H_2O + 1/2 O_2$ , ýagny  $2OH^-/H_2O + 1/2 O_2$  görnüşde ýazmak bolar. Şunlukda,  $E_a = 1,23 \text{ W}$ ,  $E_k = 0$  bolýar.

Eger-de elektroliz üsti duzly Pt elektrody bilen geçirilýän bolsa, onda  $\eta_o = 0,40 \text{ W}$  we  $\eta_k = -0,07 \text{ W}$  deň bolýar.

406

bölegini hemişe ölçemek mümkin bolmaýar. Meselem, oksidleriň ýuka gatlagynyň we kyn ereýän duzlaryň elektrodyň üstünde emele gelmegi, ýeke bir himiki polýarlaşmanyň emele gelmegine sebäp bolman, elektrohimiki polýarlaşmanyň köpelmegine hem eltýärler.

Bu köpelmeklik elektrodyň üstüniň bir böleginiň ýapylan bolmagy bilen baglanyşykly ýa-da elektrohimiki hadysalaryň aýratyn başgaçagynyň energiýa güýjüniň köpelmegi bilen baglanyşykly bolmagy mümkin.

Ýokarda seredilen hadysalar esasynda aşakdakylary aýtmak bolar.

Polýarlaşma – bu erginden tok geçende elektrodyň deňagramlylyk potensialynyň üýtgemegi, ýagny süýşmegi bilen geçmegidir. Elektrohimiki polýarlaşma netijesinde elektrodyň deňagramlylyk potensialynyň ululygynyň süýşmegine, adatça, **öte napryäzeniýe** diýilýär. Onuň bir elektroda ýa-da hemme ulgama deňişli bolmagy mümkin.

Polýarlaşma şu aşakdaky ýagdaýlar bilen baglanyşyklydyr:

1. Toguň dykzlygynyň köpelmegi bilen polýarlaşmanyň ululygy köpeliýär, temperaturanyň köpelmegi bilen kiçeliýär.
2. Uly derejede elektrohimiki täsirleşmäniň tebigatyna, elektrodyň materialyna baglydyr.

3. Erginiň düzümine, elektrodyň töweregindäki potensialy kesgitlän maddanyň konsentrasiýasynyň üýtgemegine we elektrodta bölünip çykyan maddanyň fiziki ýagdaýyna baglydyr. Eger-de katodda metal bölünip çykyan bolsa, onda uly polýarlaşma bolmaýar, ýagny az bolýar. Şoňa görä-de birnäçe metaldan edilen elektrodlar ( $Hg$ ,  $Cu$ ) öz duzlarynyň erginlerine goýberilende polýarlaşmaýarlar. Şonuň üçin olara **polýarlaşmaýan elektrodlar** diýip at berilýär. Eger-de elektrodta gaz bölünip çyksa (kislorod, wodorod), onda öte napryäzeniýe uly bolýar.

Polýarlaşmany şu aşakdaky usullar bilen azaltmak bolýar:

411

potensialyň süşmegine ýa-da üýtgemegine *konsentrasiýalaýyn polýarlaşma* diýip at berilýär.

Belli bolşy ýaly, elektroliz hadysasynda ionlar elektroda garşy diffuziýa boýunça hereket edýärler. Diffuziýany çaltlaşdyrýan hemme usullar konsentrasiýalaýyn polýarlaşmagy azaldýarlar. Meselem, elektrolitleri yzygiderli garyşdyrmak, temperaturany köpeltmek we başga şertler diffuziýany köpeldýärler we ionlaryň elektroda tarap hereketlerini ýa-da elektrodalaryň üstünden maddalaryň aýrylmagyny çaltlaşdyrýarlar.

**Dogry elektromihimiki polýarlaşma.** *Elektrohimiiki polýarlaşma* diýip elektrohimiiki hadysanyň özüniň haýal geçmeginiň esasynda elektrodyň deňagramlylyk potensialynyň süşmegine aýdylýar. Elektrohimiiki täsirleşmäniň özüniň haýal geçmeginiň sebäbi, ol hem beýleki himiki täsirleşmeler ýaly belli bir aktiwleşdirmek güýjüni talap edýär. Adatdaky himiki täsirleşmelerden tapawutlanyp, elektrohimiiki täsirleşmeleriň aktiwlik güýji elektrod-ergin aragatnaşygynda geçýän zaryadlar bilen baglanyşykly bolmagy sebäpli, elektrodyň potensialynyň üýtgemegi bilen üýtgeýär. Şoňa görä-de potensialy gerek tarapa, ýagny katod hadysasy üçin otrisatel, anod hadysasy üçin bolsa položitel tarapa üýtgemek bilen elektrohimiiki hadysanyň aktiwleşdirmek güýjüni peseltmek we täsirleşmäni gerekli toguň dykzlygyna çenli çaltlaşdyryp bolýar.

**Himiki polýarlaşma.** Käwagtlar elektrolizde elektrodyň umumy süşýän (gyşaryan) potensialynyň düzüminden himiki polýarlaşmagy hem aýratyn bölüp görkezýärler. Himiki polýarlaşmagy elektrodyň üstüniň himiki düzümini üýtgedýän hadysalar bilen baglanyşdyrýarlar. Şunuň ýaly hadysalara: anodyň üstüniň kyn ereýän oksidleriň ýukajyk gatlagy bilen örtülme, emele gelmege we katoda intermetal birleşmeleriniň emele gelmege we ş.m. girýärler. Konsentrasiýalaýyn polýarlaşma sebäpli emele gelyän potensialyň süşmeginiň aňsat ölçap bolýan bolsa, elektrohimiiki we himiki polýarlaşmanyň

410

Bu ýerden:

$$E_{\text{dogr}} = (1,23 + 0,40) - (1,0 - 0,07) = 1,70 \text{ W.}$$

Alnan netije tejribe (eksperiment) ýoly bilen alnan (1,67 W) ululyga ýeterlikli doly dogry gelýär. Şeýlelikde, hemme zynjyrdaky 0,5 W öte napryženiýe bardygyny görýäris, ýagny:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \text{ anodda } O_2 = 0,4 \text{ W;} \\ 2) \text{ katodda } H_2 = 0,1 \text{ W} \end{array} \right\} 0,5 \text{ W.}$$

Ýene bir mysala ýüzleneliň, meselem, 1 M  $CdSO_4$  ergininiň dargamak potensialyny üsti duzly platina elektrodynda öte napryženiýäni göz önünde tutmak we tutmazlyk bilen kesgittäliň.

$Cd^{2+}/Cd$  jübütiniň potensialy onuň normal potensialyna deňdir, ýagny  $E_0 = -0,40 \text{ W}$ .

Ýokarky mysaldaky ýaly  $O_2 + 4H^+/2H_2O$  jübütiniň potensialy hem onuň normal potensialyna deňdir, ýagny  $E_0 = 1,23 \text{ W}$ .

Şeýlelikde, 1 M  $CdSO_4$  ergininiň dargama potensialy öte napryženiýäni göz önüne tutmazdan emele gelen jübütleriň EHG-leriniň tapawudyna deň bolmalydyr:

$$E_{\text{dogr}} = E_0 - E_k = 1,23 - (-0,40) = 1,63 \text{ B.}$$

Hasaplanyp alnan dargama potensialy eksperiment esasynda alnandan (2,03 W) kiçidir, sebäbi hasaplanyp alnan dargama potensialynda ( $E_{\text{dogr}}$ ) elektrodardaky öte napryženiýe göz önünde tutulan däl.

Eger-de öte napryženiýäni göz önünde tutup hasaplasak, onda şeýle netije alyp bileris:

$$E_{\text{dogr}} = (1,28 + 0,40) - (-0,40 + 0) = 2,03 \text{ W.}$$

Diýmek, eksperiment bilen alnan netije doly dogry gelýär. Öte napryženiýäniň ululygy elektrodyň materialyna

407

(tebigatyna), onuň üst gatlagynyň ýagdaýyna, hasaplanma we başga-da dürli şertlere baglydyr.

Hemme elektrod hadysalaryny şu aşkdaky basgançaklara bölýärler:

1. Ion ýa-da molekula elektroda garşy süşýär, hereket edýär, ýagny maddalaryň elektroda ýakynlaşmagy. Eger ion bolsa, onda ol ikileýin gatlagy girýär. Eger-de molekula bolsa, onda ol elektroda adsorbirlenýär.

2. Degişli elektrohimiiki hadysa, ýagny elektronlaryň berilmegi ýa-da alynmagy bolup geçýär. Muňa iki gatlagyň dykz böleginiň ionlary gatnaşýarlar.

3. Täsirleşmäniň önüminiň elektrodan aýrylmagy ýa-da onuň elektrodyň üstünde bölünip çykmagy bolup geçýär.

Şeýlelikde elektrodalaryň potensiallarynyň üýtgemegine *elektrohimiiki polýarlaşma* diýilýär. Elektrik togy elektrohimiiki ulgamyň içinden geçende katod köpräk otrisatel ähmiýete, anod bolsa, köpräk položitel ähmiýete eýe bolýar. Potensialyň katoda üýtgemegine *katodyň polýarlaşmagy*, anodda üýtgemegine bolsa, *anodyň polýarlaşmagy* diýilýär. Mukdar taýdan polýarlaşma elektrodyň deňagramlylyk potensialynyň ululygynyň süşmegi bilen kesgitlenilýär. Polýarlaşma haýsy hem bolsa elektroda elektrik togunyň geçmegi bilen bir ýa-da birnäçe haýal geçýän ýokarda görkezilen hadysalaryň jemidir. Şu hadysalaryň tebigatyna görä konsentrasiýalaýyn, dogry elektrohimiiki we himiki polýarlaşmany tapawutlandyryr.

**Konsentrasiýalaýyn polýarlaşma.** Haçan-da elektrolit dargama potensialyna ýetende elektroliz hadysasy geçip başlaýar, bu bolsa elektrodyň töweregindäki potensialy kesgitlenýän ionlaryň konsentrasiýalarynyň üýtgemegine getirýär. Bizniň ýokarda seredip geçen mysalymyza ( $CuCl_2$  elektrolizinde) katodyň töwereginde ergindäki  $Cu^{2+}$  ionlaryň konsentrasiýasy azalýar, anodyň töweregine bolsa hlór ýygnaýar. Şeýlelikde, daşky EHG ululygyna garşy bolan

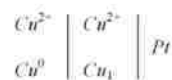
408

konsentrasiýalaýyn EHG ululygy emele gelyär. Eger-de ergindäki ionlaryň konsentrasiýalary deňleşdirilse, zynjyrdaky tok togtayar. Tok zynjyrdaky yzygiderli gider ýaly, elektrodara deňagramlylyk potensialyndan başga-da artykmaç daşyndan EHG bermeklik gerek bolýar.

Bu hadysany çyzygt görnüşinde şeýle görkezmek bolar:



Elektroliz hadysasynyň geçmegi bilen şeýle ulgam emele gelyär.



Bu ulgamda  $C_1 < C_0$ , ulgamdan görnüş ýaly  $CuCl_2$  ergininiň arasynda konsentrasiýasy dürli bolan araçäk emele gelyär we goşmaça potensialyň tapawudy döreyär. Ol tapawudy Nernstniň formulasy boýunça kesgitlemek bolýar:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{C_0}{C_1}$$

bu ýerde:  $C_1$  – elektrod gatlagyndaky potensialy kesgitlenýän ionlaryň konsentrasiýasy;

$C_0$  – elektrodyň töwereginde şol ionlaryň konsentrasiýasy;

$n$  – olaryň walentligi;

$R, T$  we  $F$  – umumy belli ululyklar.

Elektrodyň töwereginde ionlaryň ýa-da molekularlaryň konsentrasiýalarynyň üýtgemegi esasynda emele gelyän we elektroliz hadysasynyň geçmegine päsgel berýän, deňagramlylyk

409

## MAZMUNY

GIRIŞ.....	7
I. HIL DERNEWI.....	9
Organiki däl we organiki maddalaryň dernewi.....	15
Organiki däl birleşmelerini dernewi.....	15
Maddalaryň täsir ediş kanunyňyň duzalaryň gidroliz hadysasynda ulanylyşy.....	20
Gidroliz hemişeligi we ony hasaplamak.....	20
Gidroliz derejesi.....	24
Analitiki täsirleşmeleriň duygurlygy.....	30
Hil dernewiniň usullary.....	33
Mikrokristalloskopik dernew.....	36
Damja dernewi.....	38
Fiziki we fiziki-himiki usullar.....	41
Yzygiderli we drob dernewleri.....	43
Kationlaryň analitiki toparlara bölünüşiniň D.I. Mendeleýewiň periodiki kanuny bilen baglanyşygy.....	47
II. GOMOGEN SISTEMADAKY HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK.....	50
Maddalaryň täsir ediş kanunyňyň öwrülişikli täsirleşmelerde ulanylyşy.....	52
Ion güýji. Aktivlik we aktivlik koeffitsiýenti.....	59
Konsentrasiýalaryň we şertleşýän termodinamiki hemişelikler.....	63
III. GETEROGEN SISTEMADAKY HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK.....	76
Ergin-çökündi deňagramlylyk sistemasy.....	76
Çökündini dolý çökdürmegiň şertleri.....	82
Çökündiniň eremeçligi.....	86
Çökündini eretmegiň şertleri.....	89
Bir atly ionlaryň eremeçlige täsiri. Duz netijesi.....	93
Droblaýyn çökdürmek.....	98
Bir kyn ereýän elektroliti başga bir elektrolite öwürmek.....	101
Sulfidleriň çökdürilişi.....	105
Sulfidleriň kislotalarda ereýijligi.....	107
Ereýijligiň köpeltmek hasylynyň (EKH-nyň) dernewdäki ähmiýeti.....	109

432

düzgüni birmeňzeşdir, ýöne her usulyň özüniň üstünlik we kemçilik taraplary bardyr.

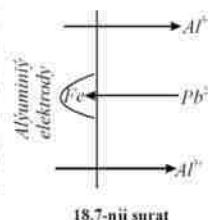
Diafragmany içki elektroliziň kemçilikleri şulardan ybaratdyr: katod we anod giňişligini aýry-aýrylykda yzygiderli garyşdyrmaly bolýar, bu bolsa ulanylyan enjamy birneme çylşyrymlaşdyrýar, diafragmanyň uly garşylygy sebäpli elektroliz toguň az dykzlygynynda geçýär we metalyň bölünip çykmagy köp wagt alýar. Bu usulyň diafragmasyz içki elektrolizinden üstünligi, bu usul bilen konsentrasiýasy uly bolan erginleri derňap bolýar.

Diafragmasyz içki elektroliz usulyň enjamy ýönekeý, metallaryň bölünip çykmagy tiz geçýär, bu öňki usul bilen deňeşdirilende üstünlik tarapydyr. Kemçilik tarapy bolsa diňe az konsentrasiýaly erginleri derňap bolýar we sementleşme hadysasy bolmaz ýaly hemme ätiýaçlygy saklamaly bolýar.

Metalyň dogry anodyň üstüne bölünip çykmak hadysasyna **sementleşme** diýilýär.

Içki elektroliz usulynda anodyň metalyň arassalygyna aýratyn üns berilmelidir. Eger-de anodyň üsti hapalansa, ol toguň dykzlygynyň köpelmegine eltýär we elektroliziň geçirilýän şerti bozulýar. Anodyň üsti başga metallaryň goşulmagy sebäpli hasaplanan bolsa, onda sementleşme hadysasy bolýar. Meselem, galaýyny erginden bölüp çykarmak üçin anod edilip alýuminiý alynsa we alýuminiýiň üsti demir bilen hapalanan bolsa (18.7-nji surat), onda elektrolizde şunuň ýaly hadysalar bolýar.

Anodyň arassa üstünde alýuminiýiň öznüksiz eremeçligi geçýär. Ol galaýynyň çökmegine päsgel berýär. Alýuminiýiň



417

demir bilen hapalanan ýerinde galaýynyň bölünip çykmagy bolýar. Şeýlelikde, demir ergindäki galaýa gatnaşygyna görä katod bolup hyzmat edýär.

Sementleşme hadysasy anod bilen katodyň arasyndaky galtaşma erbet bolanda we metallaryň konsentrasiýasyna baglylykda hem dörläp bilýär. Şoňa görä-de anod arassa metaldan yasalın we galtaşma bolýan ýerler oňat arassalanan bolmalydyr. Anodyň üsti gaty uly bolmaly dälär we niýetlenen gada azody eredýän maddalar bolmaly dälär. Bölünip çykan metalyň amatly konsentrasiýasy alynmalydyr. Meselem, Yu.Yu.Lure we L.B.Ginzburg galaýy anodynda misi bölüp çykaranlarynda erginiň konsentrasiýasy 10 mg/l:100 sm³ bolmaly diýip tapýarlar. Mundan köp konsentrasiýa alnanda sementleşme hadysasy başlanýar, ýagny mis platina katodynda bölünip çykmak, dogry anodda bölünip çykýar.

Aşakda içki elektroliz usuly bilen käbir kationlaryň haýsy gurşawda we anodda (18.1-nji tablisa) kesgitlenip boljakdygy görkezilen.

18.1-nji tablisa

İçki elektroliz usuly üçin birnäçe kationlaryň daşky gurşawy we anody

Kesgitlenýän kation	Gurşaw	Anod
Mis	kükürtürşy	Sink Alýuminiý
Kadmiz	uksustürşy	Sink
Nikel	kükürtürşy	Sink
Kümüş	Azottürşy	Mis

Adatdaky elektroliz usuly bilen deňeşdirilende, içki elektroliz usulyň şu aşakdaky artykmaçlyklary bardyr:

418

- Ю.Ю.Зурье. Справочник по аналитической химии. М., 1971.
- А.П.Мусакин. Таблицы и схемы аналитической химии. М., 1971.
- Н.М.Барон и др. Краткий справочник физико-химических величин. 3., 1972.
- И.П.Алимарин, Н.Н.Ушакова. Справочник таблицы по аналитической химии. М., 1960.
- Крешков А.П., Основы аналитической химии. 3-е изд. – Т.И.-М., 1970.
- Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А. Теоретические основы современного анализа. – М., 1978.
- Мурашова В.И., Тананасва А.Н., Ховьякова Р.Ф., Качественный химический дробный анализ. М., 1976.
- Шамякин Ф.М., Карпов А.Н., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. – 3-е изд. – М., 1973.
- Файрл Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. – Ч.И., т 2. – М., 1976.
- Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. – М., 1978.
- Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. – Л., 1978.
- Алимарин И.П., Фадеева В.И., Дорохова Е.Н. Демонстрационный эксперимент по общему курсу аналитической химии. – М., 1974.
- Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М., 1985.
- Агаева Г.А. Комплексные соединения и их аналитика химияда ulanylyşy. Analitiki himiýanyň teoriýa esasyndan gollanma. – Aşgabat. 1999.
- Muhammetnazarowa O.M., Агаева Г.А. Аналитика химия kursy. Okuw kitaby. – Aşgabat. 1999.
- Агаева Г.А. Электролитер, кислоталар we esaslar barada leksiya kursy. – Aşgabat. 2000.

431



16. В.Б.Алесковский, К.Б.Ясимирский. Физико-химические методы анализа. М., 1971.
17. Ю.С.Ляликов. Физико-химические методы анализа. М., 1964.
18. М.С.Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ. М., 1964.
19. Б.В.Айвазов. Практическое руководство по хроматографии. М., 1968.
20. А.А.Лурье. Сорбенты и хроматографические носители. М., 1972.
21. К.М.Олшанова и др. Практикум по хроматографическому анализу. М., 1970.
22. Ф.М.Шемякин и др. Хроматографический анализ. М., 1955.
23. Ф.М.Шемякин, В.В.Степин. Ионообменный Хроматографический анализ металлов. Изд. 2-е, М., 1970.
24. А.К.Бабко, А.Т.Плипенко. Фотометрический анализ. М., 1968.
25. М.И.Булатов, И.П.Калинкин. Практическое руководство по колориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1973.
26. А.Берка, Я.Бултерин, Я.Лька. Новые редокс-методы в аналитической химии. М., 1968.
27. Д.Перрин. Органические, аналитические реагенты. М., 1967.
28. Г.Шварценбах, Г.Флашка. Комплексометрические титрование. М., 1970.
29. П.П.Коростелев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1962.
30. А.М.Васильев и др. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М., 1972.
31. А.П.Мусакин и др. Задачник по количественному анализу. 3., 1972.

430

1. Gurallara yönekey we hemişelik toguň güýji gerek bolmaýar.
2. Adatdaky elektrolizde bir-birinden bölünip aýrylmasy kyn bolan kationlary bu usul bilen bölmek mümkin.
3. Anodyň ergininden başga okislendiriji hadysalar bolmaýarlary, bu bolsa elektrolizi geçirmekligi has ýeňilleşdirýär. Sementleşme hadysasynyň diňe otrisatel tarapy bolman, ol erginleri konsentrirllemek usulynda giňden ulanylyp bilner. Meselem, misiň mikromukdaryny demir anodynda, nikelni mikromukdaryny magniý anodynda, niobini mikromukdaryny sink anodynda sementleşmäniň kömegi bilen toplan bolyar.

419

#### GOŞMAÇA TABLISALAR

- |               |  |
|---------------|--|
| 1-nji tablisa | Käbir elementleriň otnositel atom massalary (1952 ý.).   |
| 2-nji tablisa | Käbir kislotalaryň erginleriniň udel agyryklary (dykzlyklary).   |
| 3-nji tablisa | Ammiagyň we aşgarlaryň udel agyryklary (dykzlyklary).  |
| 4-nji tablisa | Metallaryň standart elektrod potentsiallary.   |
| 5-nji tablisa | Käbir gowşak elektrolitleriň dissosiasiýalarynyň hemişelikleri (25°C).                                     |
| 6-njy tablisa | Käbir kompleks ionlarynyň durnuksyzlyk hemişelikleri.  |
| 7-nji tablisa | Käbir kyn ereýän elektrolitleriň ereýjilikleri we olaryň ereýjilikleriniň köpeltmek hasyllary (18 + 25°C). |
| 8-nji tablisa | Himiki reaktiwleriň toparlary.   |

420

#### EDEBIÝATLAR

1. Алексеев Б.Н., Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973.
2. Алимарин И.П., Архангельская Б.Н., Качественный полумикроанализ. М.-3., 1952.
3. Методы обнаружения и разделения элементов / Под ред. И.П.Алимарина. М.: изд. МГУ, 1984.
4. А.К.Бобко, И.В.Пятницкий. Количественный анализ. М., 1968.
5. Ю.А.Клячко., С.А.Шалиро. Курс химического качественного анализа. М., 1960.
6. Н.И.Блок. Качественный химический анализ. М., 1952.
7. И.М.Коренман. Микрорисаллоскопия. М., 1955.
8. А.П.Крешков. Основы аналитической химии. Изд. 3-е, М., 1970-1971.
9. А.П.Крешков. Сероводородные методы качественного полумикроанализа. М., 1971.
10. А.П.Крешков, Л.Н.Быкова, Н.А.Казарьян. Кислотно-основное титрование неведных растворах. М., 1967.
11. Б.П.Надеенский. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. М., 1971.
12. И.К.Цитович. Курс аналитической химии. М., 1972.
13. Ф.М.Шемякин, А.Н.Карпов, А.Н.Бруснецов. Аналитическая химия. М., 1973.
14. Н.А.Тананаев. Капельный метод. М.-3, 1954.
15. З.М.Кулберг, Г.С.Алтерзон, Р.П.Велтман. Капельный анализ. М.-3, 1951.

429

## Himiki reaktivlerini toparlary

Reaktivlerini toparlary	Belligi	Esasy maddanyň düzümi, %	Aýratyn garyndylaryň düzümi, %
Arassa	a.	98 az däl	0,01 + 0,5
Dernew üçin arassa	d.ü.a.	99 az däl	tä 0,1
Himiki arassa	h.a.	99 köp	$1 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-5}$
Aýratyn arassa	ayr.a.	100 yakyn	$1 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-10}$

## Käbir elementleriň atom massalary (1952 ý.)

Terip nomeni	Elementleriň atlary	Himiki belgisi	Otnositel atom massasy	Terip nomeni	Elementleriň atlary	Himiki belgisi	Otnositel atom massasy
79	Altyn	<i>Au</i>	197,2	25	Manganes	<i>Mn</i>	54,93
13	Alyuminiý	<i>Al</i>	26,98	29	Mis	<i>Cu</i>	63,54
7	Azot	<i>N</i>	14,008	42	Molibden	<i>Mo</i>	95,95
56	Bariý	<i>Ba</i>	137,36	33	Myşak	<i>As</i>	74,91
5	Boýr	<i>B</i>	10,82	11	Natriý	<i>Na</i>	22,991
55	Brom	<i>Br</i>	79,916	28	Nikel	<i>Ni</i>	58,69
26	Demir	<i>Fe</i>	55,85	46	Palladiý	<i>Pd</i>	106,7
15	Fosfor	<i>P</i>	30,975	78	Platina	<i>Pt</i>	195,23
9	Ftor	<i>F</i>	19,00	88	Radiý	<i>Ra</i>	226,05
50	Galayý	<i>Sn</i>	118,70	34	Selen	<i>Se</i>	78,96
82	Gurşun	<i>Pb</i>	207,2	80	Simap	<i>Hg</i>	200,61
17	Hlor	<i>Cl</i>	35,457	30	Sink	<i>Zn</i>	65,38
24	Hrom	<i>Cr</i>	52,01	38	Stronsiý	<i>Sr</i>	87,63
48	Kadmiý	<i>Cd</i>	112,41	51	Surma	<i>Sb</i>	121,76
19	Kaliý	<i>K</i>	39,100	52	Tellur	<i>Te</i>	127,61
20	Kalsiý	<i>Ca</i>	40,08	22	Titan	<i>Ti</i>	47,90
8	Kislörod	<i>O</i>	16,00	6	Uglerod	<i>C</i>	12,010
27	Kobalt	<i>Co</i>	58,94	92	Uran	<i>U</i>	238,07
14	Kremniý	<i>Si</i>	28,09	23	Wanadiý	<i>V</i>	50,95
16	Kükürt	<i>S</i>	32,066	83	Wismut	<i>Pb</i>	209,00
47	Kümüş	<i>Ag</i>	107,880	1	Wodorod	<i>H</i>	1,0080
3	Litiý	<i>Li</i>	6,940	74	Wolfram	<i>W</i>	183,92
12	Magniy	<i>Mg</i>	24,32	53	Ýod	<i>I</i>	126,91

## Käbir kislotalaryň erginleriniň udel aýrlyklary (dykzylyklary)

% Ermeligi	15°C-da udel aýrlyklary (dykzylyklary)	% Ermeligi	15°C-da udel aýrlyklary (dykzylyklary)
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>HNO<sub>3</sub></i>	<i>HCl</i>	<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>
1	1,006	1,005	1,004
2	1,013	1,011	1,009
3	1,020	1,016	1,014
4	1,027	1,022	1,019
5	1,033	1,027	1,024
6	1,040	1,033	1,029
7	1,047	1,038	1,034
8	1,055	1,044	1,039
9	1,062	1,049	1,044
10	1,066	1,056	1,049
11	1,070	1,061	1,053
12	1,074	1,066	1,058
13	1,078	1,071	1,063
14	1,082	1,076	1,068
15	1,086	1,081	1,073
16	1,090	1,086	1,078
17	1,094	1,091	1,083
18	1,098	1,096	1,088
19	1,102	1,101	1,093
20	1,106	1,106	1,098
21	1,110	1,111	1,103
22	1,114	1,116	1,108
23	1,118	1,121	1,113
24	1,122	1,125	1,118
25	1,126	1,129	1,123
26	1,130	1,133	1,128
27	1,134	1,137	1,133
28	1,138	1,141	1,138
29	1,142	1,145	1,143
30	1,146	1,149	1,148
31	1,150	1,153	1,153
32	1,154	1,157	1,158
33	1,158	1,161	1,163
34	1,162	1,165	1,168
35	1,166	1,169	1,173
36	1,170	1,173	1,178
37	1,174	1,177	1,183
38	1,178	1,181	1,188
39	1,182	1,185	1,193
40	1,186	1,189	1,198
41	1,190	1,193	1,203
42	1,194	1,197	1,208
43	1,198	1,201	1,213
44	1,202	1,205	1,218
45	1,206	1,209	1,223
46	1,210	1,213	1,228
47	1,214	1,217	1,233
48	1,218	1,221	1,238
49	1,222	1,225	1,243
50	1,226	1,229	1,248
51	1,230	1,233	1,253
52	1,234	1,237	1,258
53	1,238	1,241	1,263
54	1,242	1,245	1,268
55	1,246	1,249	1,273
56	1,250	1,253	1,278
57	1,254	1,257	1,283
58	1,258	1,261	1,288
59	1,262	1,265	1,293
60	1,266	1,269	1,298

## Käbir kyn ereýän elektrolitleriň ereýijlikleri we olaryň ereýijlikleriniň köpeltmek hasyly (18-25°C)

Maddalaryň formulasy	Ereýijligi		Ereýijliginiň köpeltmek hasyly (EKH)
	g/dm <sup>3</sup>	mol/dm <sup>3</sup>	
<i>KBr</i>	3,2	1,7 · 10 <sup>-2</sup>	[K <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]/[H <sub>2</sub> O] = 3 · 10 <sup>-4</sup>
<i>Mg(OH)<sub>2</sub></i>	8,6 · 10 <sup>-3</sup>	1,1 · 10 <sup>-4</sup>	[Mg <sup>2+</sup> ][OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = 5 · 10 <sup>-11</sup>
<i>MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub></i>	6,3 · 10 <sup>-5</sup>	6,3 · 10 <sup>-5</sup>	[Mg <sup>2+</sup> ][NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] = 2,5 · 10 <sup>-13</sup>
<i>BaCO<sub>3</sub></i>	1,76 · 10 <sup>-2</sup>	8,9 · 10 <sup>-4</sup>	[Ba <sup>2+</sup> ][CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 8 · 10 <sup>-9</sup>
<i>BaCrO<sub>4</sub></i>	9 · 10 <sup>-3</sup>	4,0 · 10 <sup>-4</sup>	[Ba <sup>2+</sup> ][CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 1,6 · 10 <sup>-7</sup>
<i>BaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i>	5,9 · 10 <sup>-3</sup>	1,55 · 10 <sup>-4</sup>	[Ba <sup>2+</sup> ][Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ] = 2,4 · 10 <sup>-10</sup>
<i>BaSO<sub>4</sub></i>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,05 · 10 <sup>-4</sup>	[Ba <sup>2+</sup> ][SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 1,1 · 10 <sup>-10</sup>
<i>SnSO<sub>4</sub></i>	9,7 · 10 <sup>-2</sup>	5,3 · 10 <sup>-4</sup>	[Sn <sup>2+</sup> ][SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 2,8 · 10 <sup>-7</sup>
<i>SnCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i>	4,2 · 10 <sup>-2</sup>	2,37 · 10 <sup>-4</sup>	[Sn <sup>2+</sup> ][Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ] = 1,6 · 10 <sup>-6</sup>
<i>SnCO<sub>3</sub></i>	5,9 · 10 <sup>-3</sup>	4,0 · 10 <sup>-4</sup>	[Sn <sup>2+</sup> ][CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 1,1 · 10 <sup>-10</sup>
<i>CaSO<sub>4</sub></i>	2	7,8 · 10 <sup>-4</sup>	[Ca <sup>2+</sup> ][SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 6,1 · 10 <sup>-8</sup>
<i>CaCrO<sub>4</sub></i>	6,9 · 10 <sup>-3</sup>	6,9 · 10 <sup>-4</sup>	[Ca <sup>2+</sup> ][CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 4,8 · 10 <sup>-8</sup>
<i>CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	6,5 · 10 <sup>-3</sup>	5,07 · 10 <sup>-4</sup>	[Ca <sup>2+</sup> ][C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 2,57 · 10 <sup>-8</sup>
<i>Fe(OH)<sub>3</sub></i>	4,4 · 10 <sup>-4</sup>	4,9 · 10 <sup>-6</sup>	[Fe <sup>3+</sup> ][OH <sup>-</sup> ] <sup>3</sup> = 4,8 · 10 <sup>-36</sup>
<i>Fe(OH)<sub>2</sub></i>	2,0 · 10 <sup>-4</sup>	1,9 · 10 <sup>-10</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ][OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = 3,8 · 10 <sup>-16</sup>
<i>FeS</i>	5,4 · 10 <sup>-4</sup>	6,1 · 10 <sup>-10</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 3,7 · 10 <sup>-23</sup>
<i>Mn(OH)<sub>2</sub></i>	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	2,14 · 10 <sup>-4</sup>	[Mn <sup>2+</sup> ][OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = 4,0 · 10 <sup>-12</sup>
<i>MnS</i>	3,2 · 10 <sup>-4</sup>	3,7 · 10 <sup>-6</sup>	[Mn <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 1,4 · 10 <sup>-14</sup>
<i>Zn(OH)<sub>2</sub></i>	1,4 · 10 <sup>-4</sup>	1,4 · 10 <sup>-6</sup>	[Zn <sup>2+</sup> ][OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = 1,0 · 10 <sup>-17</sup>
<i>ZnS</i>	3,4 · 10 <sup>-10</sup>	3,5 · 10 <sup>-11</sup>	[Zn <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 1,2 · 10 <sup>-28</sup>
<i>NiS</i>	1,1 · 10 <sup>-6</sup>	1,2 · 10 <sup>-12</sup>	[Ni <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 1,4 · 10 <sup>-28</sup>
<i>AgCl</i>	1,8 · 10 <sup>-7</sup>	1,25 · 10 <sup>-5</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] = 1,56 · 10 <sup>-10</sup>
<i>AgBr</i>	1,7 · 10 <sup>-4</sup>	8,8 · 10 <sup>-7</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] = 7,7 · 10 <sup>-13</sup>
<i>AgI</i>	2,8 · 10 <sup>-4</sup>	1,2 · 10 <sup>-4</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][I <sup>-</sup> ] = 1,5 · 10 <sup>-16</sup>
<i>AgSCN</i>	1,8 · 10 <sup>-4</sup>	1,2 · 10 <sup>-6</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][SCN <sup>-</sup> ] = 1,16 · 10 <sup>-12</sup>
<i>Ag[Fe(CN)<sub>6</sub>]</i>	1,4 · 10 <sup>-6</sup>	2,2 · 10 <sup>-6</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> ] = 1,5 · 10 <sup>-41</sup>
<i>Ag[Fe(CN)<sub>6</sub>]</i>	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-5</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> ] = 9,8 · 10 <sup>-20</sup>
<i>AgBrO<sub>3</sub></i>	1,49	6,3 · 10 <sup>-3</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 5,77 · 10 <sup>-4</sup>
<i>AgCrO<sub>4</sub></i>	4,3 · 10 <sup>-3</sup>	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	[Ag <sup>+</sup> ][CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 9,0 · 10 <sup>-10</sup>
<i>Ag<sub>2</sub>S</i>	8,7 · 10 <sup>-17</sup>	3,5 · 10 <sup>-17</sup>	[Ag <sup>+</sup> ] <sup>2</sup> [S <sup>2-</sup> ] = 1,6 · 10 <sup>-49</sup>
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	11,0	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	[Pb <sup>2+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = 2,4 · 10 <sup>-4</sup>
<i>PbI<sub>2</sub></i>	6,9 · 10 <sup>-4</sup>	1,3 · 10 <sup>-4</sup>	[Pb <sup>2+</sup> ][I <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = 8,7 · 10 <sup>-9</sup>
<i>PbSO<sub>4</sub></i>	4,5 · 10 <sup>-4</sup>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>	[Pb <sup>2+</sup> ][SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 2,2 · 10 <sup>-8</sup>
<i>PbS</i>	7,9 · 10 <sup>-12</sup>	3,3 · 10 <sup>-12</sup>	[Pb <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 1,1 · 10 <sup>-28</sup>
<i>CuS</i>	8,8 · 10 <sup>-20</sup>	9,2 · 10 <sup>-20</sup>	[Cu <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 8,5 · 10 <sup>-36</sup>
<i>CdS</i>	8,6 · 10 <sup>-11</sup>	6,0 · 10 <sup>-11</sup>	[Cd <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 3,6 · 10 <sup>-29</sup>
<i>HgS</i>	1,4 · 10 <sup>-16</sup>	6,3 · 10 <sup>-17</sup>	[Hg <sup>2+</sup> ][S <sup>2-</sup> ] = 4,0 · 10 <sup>-51</sup>

Käbir kompleks ionlaryň durnuksyzlyk hemişelikleri

Ionlaryň formulalary	Ionlaryň dissosiasiýalarynyň deňlemeleri	Durnuksyzlyk hemişeligi
$[AlF_6]^{3-}$	$[AlF_6]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$	$2 \cdot 10^{-23}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	$5 \cdot 10^{-41}$
$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	$[Zn(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-26}$
$[Co(CN)_6]^{3-}$	$[Co(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Co^{3+} + 4CN^-$	$8 \cdot 10^{-28}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-9}$
$[Ni(CN)_6]^{4-}$	$[Ni(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$	$3 \cdot 10^{-36}$
$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[Cu(CN)_6]^{4-}$	$[Cu(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4CN^-$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$1 \cdot 10^{-7}$
$[Cd(CN)_6]^{4-}$	$[Cd(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[AgCl_2]^-$	$[AgCl_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$2,3 \cdot 10^{-16}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(S_2O_3)]^-$	$[Ag(S_2O_3)]^- \rightleftharpoons Ag^+ + S_2O_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-11}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[HgCl_4]^{2-}$	$[HgCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^-$	$6 \cdot 10^{-15}$
$[HgBr_4]^{2-}$	$[HgBr_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Br^-$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[HgI_4]^{2-}$	$[HgI_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4I^-$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[Hg(SCN)_6]^{2-}$	$[Hg(SCN)_6]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4SCN^-$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[SnCl_6]^{2-}$	$[SnCl_6]^{2-} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 6Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$[PbI_4]^{2-}$	$[PbI_4]^{2-} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 4I^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
$[H_2O]^-$	$[H_2O]^- \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$1,8 \cdot 10^{-14}$

Ammiagyň we aşgariýň udel agyryklary (dykzyzlyklary)

№ konsen-trasiýalary	15°C-daki udel agyryklary (dykzyzlyklary)			№ konsen-trasiýalary	15°C-daki udel agyryklary (dykzyzlyklary)		
	NaOH	KOH	NH <sub>3</sub>		NaOH	KOH	NH <sub>3</sub>
1	1,0100	1,008	0,995	31	1,342	1,298	0,895
2	1,023	1,016	0,992	32	1,352	1,310	0,893
3	1,034	1,024	0,987	33	1,363	1,322	0,891
4	1,046	1,033	0,983	34	1,374	1,334	0,889
5	1,057	1,040	0,978	35	1,384	1,346	0,887
6	1,069	1,048	0,973	36	1,395	1,358	0,884
7	1,070	1,056	0,970	37	1,405	1,371	
8	1,092	1,065	0,967	38	1,416	1,384	
9	1,103	1,073	0,964	39	1,426	1,397	
10	1,115	1,082	0,960	40	1,437	1,411	
11	1,126	1,091	0,957	41	1,447	1,424	
12	1,137	1,100	0,953	42	1,458	1,437	
13	1,148	1,109	0,950	43	1,468	1,448	
14	1,159	1,118	0,946	44	1,478	1,460	
15	1,170	1,127	0,943	45	1,488	1,472	
16	1,181	1,137	0,939	46	1,509	1,498	
17	1,192	1,146	0,936	47	1,509	1,498	
18	1,203	1,156	0,932	48	1,519	1,511	
19	1,214	1,166	0,929	49	1,530	1,524	
20	1,225	1,176	0,926	50	1,540	1,538	
21	1,236	1,186	0,923	51	1,550	1,541	
22	1,247	1,196	0,919	52	1,560	1,564	
23	1,258	1,206	0,916	53	1,570	1,577	
24	1,268	1,217	0,913	54	1,580	1,590	
25	1,278	1,228	0,910	55	1,590	1,603	
26	1,289	1,240	0,908	56	1,601	1,616	
27	1,299	1,251	0,905	57	1,612		
28	1,310	1,263	0,903	58	1,622		
29	1,321	1,274	0,900	59	1,632		
30	1,332	1,286	0,898	60	1,643		

Metallaryň standart elektrod potentsiallary

$Li/Li^+$	-3,02	$Fe/Fe^{2+}$	-0,44
$Rb/Rb^+$	-2,99	$Cd/Cd^{2+}$	-0,39
$K/K^+$	-2,92	$Co/Co^{2+}$	-0,28
$Ba/Ba^{2+}$	-2,90	$Ni/Ni^{2+}$	-0,25
$Sr/Sr^{2+}$	-2,89	$Sr/Sr^{2+}$	-0,14
$Ca/Ca^{2+}$	-2,87	$Pb/Pb^{2+}$	-0,13
$Na/Na^+$	-2,71	$Fe/Fe^{3+}$	-0,036
$La/La^{3+}$	-2,37	$H_2/2H^+$	0,00
$Mg/Mg^{2+}$	-2,34	$Cu/Cu^{2+}$	+0,34
$Al/Al^{3+}$	-1,67	$Ag/Ag^+$	+0,80
$Mn/Mn^{2+}$	-1,05	$Pd/Pd^{2+}$	+0,83
$Zn/Zn^{2+}$	-0,76	$Hg/Hg^{2+}$	+0,85
$Cr/Cr^{3+}$	-0,71	$Pt/Pt^{2+}$	+1,20
$Ga/Ga^{3+}$	-0,52	$Au/Au^{3+}$	+1,42

Käbir gowsak elektrolitleriň dissosiasiýalarynyň hemişelikleri (25°C)

Elektrolitler we olaryň formulasy	Dissosiasiýanyň hemişeliginiň formulalary	Dissosiasiýanyň hemişeliginiň bahasy (25°C)
Suň $H_2O$	$K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Azotly $HNO_2$	Organiki däl kislotalar $K = [H^+][NO_2^-]/[HNO_2]$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Kükürt $H_2SO_3$ (dissosiasiýanyň 2-nyj basgançagy)	$K_2 = [H^+][SO_3^{2-}]/[HSO_3^-]$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Kükürtli $H_2SO_4$	$K_1 = [H^+][HSO_4^-]/[H_2SO_4]$ $K_2 = [H^+][SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $6,0 \cdot 10^{-4}$
Kükürtli wodorod $H_2S$	$K_1 = [H^+][HS^-]/[H_2S]$ $K_2 = [H^+][S^{2-}]/[HS^-]$	$5,7 \cdot 10^{-8}$ $1,2 \cdot 10^{-14}$
Kömir $H_2CO_3$	$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ $K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$	$4,3 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$
Ortafosfor $H_3PO_4$	$K_1 = [H^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$ $K_2 = [H^+][HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ $K_3 = [H^+][PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]$	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-13}$
<b>Organiki kislotalar:</b>		
Çakyr $H_2C_2H_2O_4$	$K_1 = [H^+][HC_2H_2O_4^-]/[H_2C_2H_2O_4]$ $K_2 = [H^+][C_2H_2O_4^{2-}]/[HC_2H_2O_4^-]$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ $4,6 \cdot 10^{-5}$
Garyňja $HC_2OOH$	$K = [H^+][C_2OOH^-]/[HC_2OOH]$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Uksus $CH_3COOH$	$K = [H^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Tursuja $C_2H_3O_4$	$K_1 = [H^+][HC_2O_4^-]/[H_2C_2O_4]$ $K_2 = [H^+][C_2O_4^{2-}]/[HC_2O_4^-]$	$5,9 \cdot 10^{-2}$ $6,4 \cdot 10^{-5}$
<b>Esaslar:</b>		
Kalsiý hidroksidi $Ca(OH)_2$	$K = [Ca^{2+}][OH^-]/[Ca(OH)_2]$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
Ammonyý hidroksidi $NH_4OH$	$K = [NH_4^+][OH^-]/[NH_4OH]$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

**OGULSAPAR MUHAMMETNAZAROWA****GURBANSOLTAN AGAÝEWA****ANALITIKI  
HIMIÝA****Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby**

Redaktor *N. Kakaýyewa*  
Operator *A. Abdurrahmanowa*  
Suratçy *A. Çaryýew*  
Neşir üçin jogapkärler *R. Nurowa, A. Hojajew*

Ýygnamaga berildi 08.05.2008. Çap etmäge rugsat edildi 10.05.2009.  
Olçegi 60×90<sup>1/16</sup>. Şertli çap listi 14,98. Hasap-neşir listi 17,233.  
Neşir №55. Sany 1200. Sargyt №28.

Türkmenistanyň Ylymlar akademiýasynyň “Ylym” neşirçäý.  
744000. Aşgabat, Bitarap Türkmenistan köç., 15.

IV. KISLOTA-AŞGAR TÄSIRLEŞMELERI	118
<i>H<sup>+</sup></i> ionyň konsentrasiýasyny we pH-y ny ionlaşma derejesiniň üsti bilen kesgitlemek	139
Duzlaryň gidrolizi we olaryň ýetirmek	148
Derňewi dogry geçirmek üçin gidrolizi ýatyrnak we çaltlandyrmak	153
V. BUFER ERGINLERI WE OLARYŇ HÄSIÝETLERI	157
Bufereginlerinde pH-y kesgitlemek	159
VI. ÇÖKÜNDINIŇ ÇÖKMEKLIK, EREMEKLIK ŞERTLERI	166
Geterogen sistema barada düşünje	166
Ereýjiligiň köpeltmek hasyly	168
Duz effekti hadysasy	170
Ereýjiligiň eremekligiň köpeltmek hasylyna baglylygy	171
Çökündiniň eremek şertleri	172
Geterogen sistemasyndaky hasaplamalar	174
VII. KOMPLEKS BIRLEŞME EMELE GETIRYAN TÄSIRLEŞMELER	176
Kompleksiň durmuklylygy we onuň derňewde ulanylygy	186
Kompleks birleşmeleri dargatmak	193
Kompleks birleşmeleriň hil derňewindäki ähmiýeti	195
VIII. OKISLENME-GAYTARYLMA TÄSIRLEŞMELERI	199
Oksilenme-gaytarylma täsirleşmeleriniň ugruny kesgitlemek	205
Derňagramlylygyň hemişeligi we onuň standart potensial bilen baglanyşygy	208
Oksilenme-gaytarylma täsirleşmeleriniň potensiallaryna täsir edýän faktorlar	210
1. Elektrostatiiki baglanyşygyň täsiri	210
2. Himiki baglanyşyklaryň täsiri	212
3. Täsirleşmelerde kyn ereýän birleşmäniň emele gelmeginiň oksilenen ýa-da gaytarylman forma täsiri	215
Derňewde ulanylyan esasy oksilendirijiler, gaytaryjylar we olaryň ähmiýeti	220
Oksilenme-gaytarylma utgaşma täsirleşmeleri	225
IX. ORGANIKI REAGENTLERIŇ ANALITIKI HIMIÝADA ULANYLYSY	227
X. MUKDAR DERNEWI, KESGITLEMEK USULLARY	240
Mukdar derňewiniň usullary	241
Mukdar derňewindäki çalyşyşlyklar	243
	433

1. Ýzygiderli çalyşyşlyklar	243
2. Totänden bolan çalyşyşlyklar	244
3. Gödek çalyşyşlyklar	245
DERNEWIŇ HIMIKI USULLARY	250
Gravimetrik usul derňewi	250
Çökündiniň doly çökmeği üçin gerekli şertler	253
Bilelikde çökdürmek we onuň görnüşleri	256
Bilelikde çökdürme bilen bagly bolan çalyşyşlyklary aradan aýyrmagyň ýollary	260
Süzmek	262
Çökündini ýuwmak	263
Çökündini guratmak we ýakmak	267
Gravimetrik usul derňewindäki hasaplamalar	268
Kowınak usuly	272
Yönekey halynda bölüp çykarmak usuly	274
Mukdar derňewinde ionlary bölmek	274
Kompleks birleşmäniň emele gelmegi esasynda kalsini magniden bölüp aýyrmak	277
Organiki çökdürjiniň kömegi bilen içki kompleks birleşmäniň emele gelmeginiň esasynda nikeli misden bölüp aýyrmak	279
Termogravimetrik derňew	280
XI. TITRIMETRIK DERNEWIŇ USULLARY	282
Titrimetrik usul derňewinde hasaplamalar	288
KISLOTA-ESAS TITRLEMEK USULY	294
Kislota-esas titrlemek usulynyň manyсы	294
XII. KISLOTA-ESAS INDIKATORLARINYŇ NAZARYÝETI	301
Indikatorlaryň reňkiniň üýtgeýän çäkleri	303
Indikatorlary saýlap almak	306
Oksilenme-gaytarylma titrleme usuly	308
Permanganometriýa usuly	309
Iodometriýa usuly	313
XIII. ÇÖKDÜRME ARKALY TITRLEME USULY	318
Argentometriýa usuly. Egni çyzyk grafizini düzmek	318
Titrlemegin etwiwalent nokadyny kesgitlemegiň usullary	322
XIV. KOMPLEKS BIREŞME EMELE GELMEGI BILEN GEÇYAN TÄSIRLEŞMELERI TITRLEMEK	328
Kompleksimetriýa titrlemek usuly	328
Kompleksimetriýa titrlemek usulynyň ulanylyşy	332

XV. FIZIKI-HIMIKI USULLAR	334
1. Dogry potensiometriýa	339
2. Potensiometriýa titrlemek usuly	343
Oksilenme-gaytarylma usuly boýunça titrlemekligi geçirmek	354
XVI. POLYAROGRAFTY A WE AMPEROMETRIYA USULLARY	362
Mukdar polýarografiýa derňewi	366
Gaty elektrodlar	369
Polýarografiýa maksimumy	372
Amperometriýa titrlemek usuly	373
XVII. KONDUKTOMETRIYA USULY	379
Kulonometriýa	385
XVIII. ELEKTROHIMIKI USUL DERNEWLERI	394
Elektrogravimetrik usul	396
Ikileyin elektrik gatlagy we elektrodyň potensialy	399
Dargama potensialynda öte napryazeniye we polýarlaşma	403
GOŞMAÇA TABLISALAR	420
EDEBIYATLAR	429