

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ
NAXÇIVAN BÖLMƏSİ TƏBİİ EHTİYATLAR İNSTİTUTU**

RZAYEV BAYRAM

**QEYRİ-SU MÜHİTİNDƏ
TİTRLƏMƏ**

BAKİ "ELM" - 2003

NAXÇIVAN REGIONAL ELM MƏRKƏZİ
Elmi Şurasının qərarı ilə çap olunur.

ELMİ REDAKTORU : k.e.n. Ə.D.ABBASOV

RƏYÇİLƏR : k.e.n. FİZZƏ MƏMMƏDOVA
f.r.e.n. SƏRDAR MƏMMƏDOV

Rzayev Bayram. Qeyri-su mühitində titrləmə. Bakı, «Elm»,
2003. – 132 səh.

ISBN 5-8066-1516-2

Kitabda qeyri-su məhlulların analitik kimyasının bəzi nəzəri məsələləri, qeyri-üzvi və üzvi maddələrin qeyri-su məhlullarda turşu-əsas titrləmə metodları verilmişdir. Turşu qarışıqlarının, əsas və duz qarışıqlarının qeyri-su mühitində differensial titrlənməsinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Eyni zamanda titrləyicilərin, həlledicilərin hazırlanması və qeyri-su məhlullarda titrləmə texnikası şərh edilmişdir.

Kitab elmi işçilər, ali məktəp müəllim və tələbələri, zavod, Səhiyyə, Kənd-təsərrüfatı, Ekologiya və Təbii sərvətlər nazirliklərinin, Gömrük, Sanitariya və Karantin müfəttişliyi laboratoriyalarında çalışan işçilər üçün faydalı ola bilər.

R $\frac{1603040100}{655(07) - 2003}$

© "Elm" nəşriyyatı, 2003

GİRİŞ

Kimya, qeyri-üzvi və üzvi kimya texnologiyası sahələrində elm və texniki tərəqqi analitik kimyanın sürətli inkişafına təlabatı kəskin artırmışdır. Tələb olunur ki, elm və istehsalatın müasir səviyyəsinə cavab verə bilən dəqiq və sürətli kimyəvi, fiziki və fiziki-kimyəvi metodlar işlənib hazırlansın. Bu sahədə ən progressiv istiqamət qeyri-su mühitində gedən reaksiyalardan analitik məqsədlər üçün istifadə edilməsidir. Qeyri-su həllediciləri tətbiq edərək xassəcə su mühitində bir-birinə çox yaxın olan elektrolitləri fərqi, eləcə də onların qarışığını yüksək həssaslıqla təyin etmək mümkündür.

Bir sıra birləşmələr su mühitində neytral xassəli olduqları halda, qeyri-su həlledicilərdə özlərini turşu, yaxud əsas kimi aparırlar. Buna görə də su mühitində titrlənməsi mümkün olmayan külli sayda birləşmələri qeyri-su mühitində turşu-əsas titrləmə metodları ilə yüksək dəqiqliklə təyin etmək olur.

Qeyri-su mühitində duzlar səciyyəvi xassələr daşıdıqlarından onları da turşu-əsas titrləmə metodu, eyni zamanda su mühitində həll olan, lakin qeyri-su mühitində həll olmayan duzlar çökdürmə metodu ilə titrlənirlər.

Hazırda qeyri-su mühitində titrləmə, nəinki elmi-tədqiqat işlərində, eyni zamanda zavod analitik kimya laboratoriyalarında texnoloji proseslərin gedişinə nəzarət etmədə geniş istifadə olunur.

Qeyri-su həlledicilərin analitik kimyada istifadə imkanları tükənməzdir.

Yarımtərcümə xarakterli bu kitabda turşu və əsaslar haqqında müasir təsəvvürlər, qeyri-su həlledicilərin təsnifatı və onların təmizlənməsi, qeyri-su mühitində turşu, əsas və duzların titrlənməsinə aid geniş material verilmişdir.

Arzu, qeyd və rəylərini göndərən hər bir oxucuya qabaqcadan minnətdarlığımı bildirirəm.

I FƏSİL

QEYRİ-SU HƏLLEDİCİLƏRİN ANALİTİK KİMYASINA DAİR BƏZİ MƏSƏLƏLƏR

1. Protonun solvatlaşması və H_3O^+ ionunun mövcudluğu.

Sərbəst protonun hidrogen atomundan əmələ gəlməsi ionlaşma enerjisinə IH müvafiq enerji sərfi ilə müşaiət olunur. Bu enerji başqa element atomlarından bir elektronun ayrılması və məhlulda stabil biratomlu bir valentli kationun əmələ gəlməsinə sərf olunan enerjiden xeyli çox olur. Hidrogen atomunun ionlaşma enerjisi 13,595 ev-dur. Bu onu göstərir ki, H_2 ilə, yaxud tərkibində hidrogen olan digər molekullarda tarazlıqda adi şəraitdə sərbəst protonlar müşahidə olunacaq miqdarda ola bilməz. Xeyli miqdar sərbəst protonlar ancaq onların birləşməsi nəticəsində ayrılan sərbəst enerji hesabına sabilləşmədə, yaxud da ümumi halda protonların solvatlaşması zamanı əmələ gələ bilər.

Protonun kimyasında əsas aşağıdakı məsələlərə baxılır:

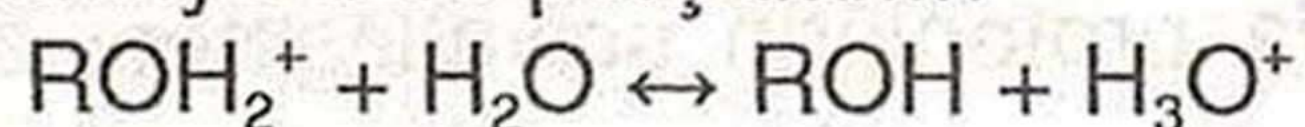
- a) protonun solvatlaşmış formada yaşaması;
- b) protonun turşu-əsas reaksiyalarında bir tip ion və molekuldan digərlərinə keçidi;
- c) zəif sahədə elektrik keçiricilikdə protonun keçidi;
- d) elektrod proseslərində heterogen keçid.

Bura molekulların ayrılması, H-ərintilərin (məsələn, α - və β -PdH sistemi) əmələ gəlməsi, heterogen kimyəvi reaksiyalarda protonun birləşməsi və ayrılması, məsələn, elektrodlarda oksigenin ayrılması mərhələsində, üzvi birləşmələrin elektrokimyəvi reduksiyasında və s. aiddir. Bu proseslərdə proton keçidinin xarakter xüsusiyyəti ondan

ibarətdir ki, prosesdə protonun nüvəsi iştirak edir. Halbuki, bütün kimyəvi reaksiyalarda nüvə onu əhatə edən elektronlarla birlikdə iştirak edir.

Protonun məhlulda vəziyyəti. Proton turşuların su məhlullarında, eləcə də avtoprotolizə su kimi meyilli olan təmiz həlledicilərdə hidroksonium adlanan H_3O^+ ionu formasında olur. H_3O^+ ionunun yaşaması hissəciyin yaşama müddəti problemi ilə sıx bağlıdır. Bir çox hallarda təmiz həlledicilərdə proton anomal olaraq yüksək hərəkiliyə malik olur və H_3O^+ -nun orta zaman müddətində yaşaması OH əlaqələrinin titrəyişi ilə müəyyən edilir.

Hidroksonium ionunun mövcudluğu ilk dəfə Qoldşmit tərəfindən efirləşmə reaksiyasının turşu katalizində spirt məhlullarında az miqdar suyun prosesə dayandırıcı təsirini tədqiq edərkən isbat etmişdir. Efirləşmə reaksiyasının turşu katalizinə spirtin ROH protonlaşma məhsulu kimi baxılır ki, nəticədə reaksiyada iştirak edən alkoksan ionu (ROH_2^+) əmələ gəlir. Suyun təsiri nəticəsində katalitik hissəciklər aşağıdakı dövrə reaksiya üzrə parçalanır:



Reaksiyanın tarazlığı sağa, H_3O^+ -nun əmələ gəlməsinə doğru istiqamətlənir. Belə ki, proton ROH-a nisbətən H_2O -ya daha meyillidir.

Tarazlıq reaksiyasına və H^+ ionlarının bir molekulə ROH-la əlaqələnmə bilməsini əsas götürərək Qoldşmit nəzəri göstəricilərə bu reaksiyalarda müşahidə olunan eksperimental nəticələrin miqdarı uyğunluğunu almışdır. ROH və H^+ arasında hər hansı bir digər stexiometrik nisbətin götürülməsində uyğunluq pozulur.

H_3O^+ -nun əmələ gəlməsinin daha bir sübutunu Baqster və Kulinq vermişlər. Onlar müəyyən etmişlər ki, HB -in SO_2 -də məhlulu suyu 1 : 1-ə nisbətində həll edir (təmiz

maye SO_2 -də adi şəraitdə su həll olmur) və bundan sonra məhlul elektrik keçiriciliyi xassəsi alır.

H_3O^+ ionunun bərk fazada mövcudluğu. H_3O^+ ionlarının stexiometrik müəyyən kimyəvi hissəcik olması və onun yaşaya bilməsi qüvvəli turşuların - sulfat, nitrat, xlorid, xüsusilə perxlorat turşularının hidratlarının öyrənilməsi zamanı birbaşa sübut olunmuşdur (bərk fazada). Folmer müəyyən etmişdir ki, monohidrat $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ammonium perxloratla izomorf olub, ona uyğun rentgenoqramma verir. Faktiki olaraq monohidrat NH_4ClO_4 kimi ion kristalı olub, NH_4^+ ionu oksonium H_3O^+ ionu ilə əvəz olunmuşdur. Eyni quruluşlar digər turşuların monohidratlarında da alınmışdır.

H_3O^+ ionunun qaz fazasında mövcudluğu. Adi şəraitdə H_3O^+ qaz fazasında stabil, çox yaşaya bilən hissəcik deyildir. Ancaq kütləspektrometrik metodla H_3O^+ -nün qaz fazasında olması müəyyən edilmiş və səciyələndirilmişdir. Bekki sahəyə yüksək gərginlik verməklə emission metodun modifikasiyasından istifadə edərək qaz fazasında H_3O^+ -nün varlığını bilavasitə təyin etmişdir. Suyun adsorbsiya olunmuş təbəqəsində hidratlaşmış protonlar olmuş və onların kütləsi kütlə-spektrometri ilə təyin edilmişdir. H_3O^+ ionunun kütləsinə müvafiq hissəciklərlə yanaşı 2, 3 və 4 su molekulundan (H_9O_4^+) ibarət daha mürəkkəb kompleks hissəciklər müşahidə edilmişdir. Eyni zamanda isbat olunmuşdur ki, H_3O^+ ionu ilə yanaşı ikinci daha stabil hissəcik H_9O_4^+ -dür.

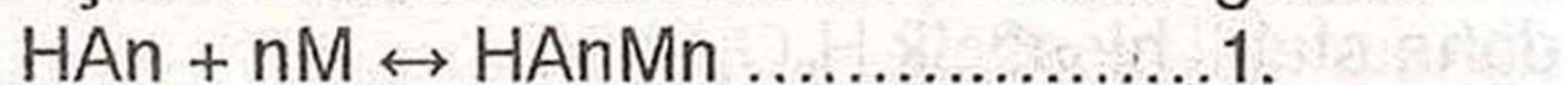
Turş məhlulların infraqırmızı spektrlərinin öyrənilməsi nəticəsində də H_3O^+ ionlarının varlığı sübut olunmuşdur.

2. Elektrolitlərin qeyri-su məhlullarda dinamik tarazlığı.

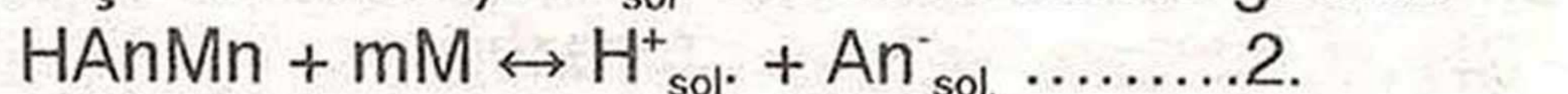
Qatı və qeyri-su məhlulların tədqiqi, zəif və qüvvəli elektrolitlərin duru su məhlulları ilə müqayisədə onların bir

sıra xüsusiyyətlərini meydana çıxarmışdır. Eyni bir maddə həll olduğu həlledicidən asılı olaraq qüvvəli və ya zəif elektrolitlər sinfinə aid edilə bilər. Başqa sözlə su mühitində qüvvəli olan elektrolit, qeyri-su mühitində zəif ola bilər, yaxud əksinə. Bu hal zəif və qüvvəli elektrolitlərin xassələrinə vahid nöqteyi-nəzərdən yanaşmağı tələb edir. Görünür ki, tam elektrolitik dissosiasiya, yaxud elektrolitik dissosiasiyaya məruz qalmamaq, elektrolitlərin su məhlullarında vəziyyətinin hədd hallarıdır. Tədqiqatlar göstərir ki, suda qüvvəli dissosiasiya edən elektrolitlər, bəzi qeyri-su məhlullarda kütlələrin təsiri qanuna tabe olurlar. İzmaylova N.A. görə elə ümumi qanunauyğunluqlar tapılmalıdır ki, onlar zəif və qüvvəli elektrolitləri tamlıqla əhatə etsin. Həqiqətən turşu, əsas və duz məhlullarında elektrolit-həlledici qarşılıqlı təsir prosesləri qabaqlar nəzərdə tutulduğundan daha mürəkkəb və çoxcəhətlidir. Müəllif tərəfindən turşu, əsas və duz məhlullarında gedən ən əsas prosesləri nəzərə alan elektrolitlərin yeni dissosiasiya sxemi verilmişdir. Məsələn, su və qeyri-su məhlullarda turşuların ionlara dissosiasiyası bir-biri ilə bağlı bir neçə dinamiki tarazlıqdan aslıdır. HAn turşusu üçün bu tarazlıq sxem şəklində göstərilə bilər.

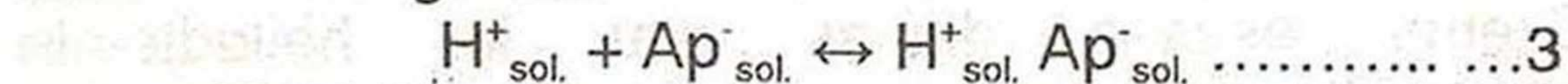
I. Turşunun dissosiasiya etməmiş molekulları M həlledicisinin n sayda molekulları ilə təsirdə olaraq turşu və həlledicinin birləşmə məhsullarını-solvatları əmələ gətirir:



II. Əmələ gələn HAnMn solvatlar, M həlledicisinin m sayda molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq solvatlaşmış ionlar-ion ionları (solvatlaşmış hidrogen ionları) H^+_{sol} və liata (solvatlaşmış turşu anionları) An^-_{sol} ionlarını əmələ gətirir:



III. Aşağı dielektrik sabilərinə görə fərqlənən həlledicilərdə solvatlaşmış ionlar qarşılıqlı təsirdə olaraq ion cütləri əmələ gətirir:

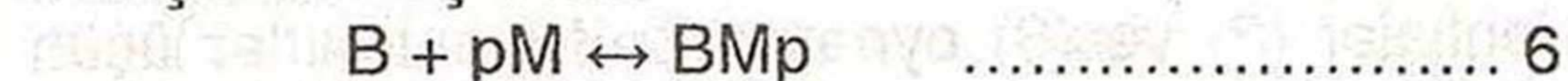


Məhlulda molekul və ionların aktivlikləri arasındakı nisbət N_{Ap} , N_{ApMp} , $H^+_{sol.}$, $Ap^-_{sol.}$ və $H^+_{sol.} Ap^-_{sol.}$ həll olan turşunun N_{Ap} və həlledicinin xassələrindən, eləcə də onların qatılıqlarından asılıdır. Turşuların dissosiasiyası əksər hallarda dissosiasiya etməmiş turşu molekullarının assosiasiya dərəcəsinin dəyişməsi ilə müşayiət olunur: $(N_{Ap})_x \leftrightarrow xN_{Ap} \dots\dots\dots 4$ və həmçinin həlledicinin $M_x \leftrightarrow M_{x-1} + \dots\dots\dots 5$.

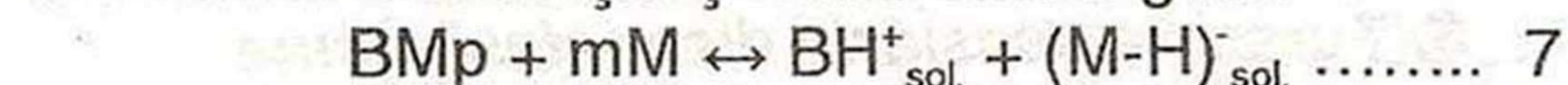
Bu proseslər turşuların nisbi gücünə ancaq qatı məhlullarda təsir edə bilər. Duru məhlullarda reaksiya (4) praktiki olaraq axıra qədər getmir, reaksiya (5) isə getmir.

Bu sxem hər hansı elektrolitin su və qeyri-su məhlullarda dissosiasiyasına tətbiq edilə bilər. Məsələn, sxem B əsasının dissosiasiyası üçün də yaralıdır.

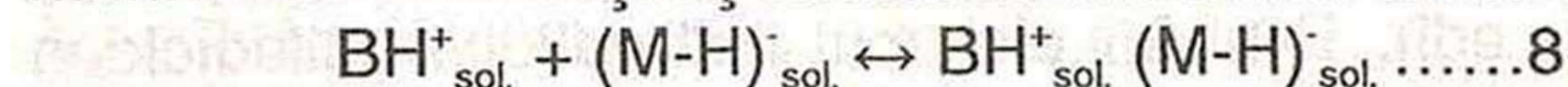
I. Əvvəlcə həlledici molekulasının əsas molekulu ilə birləşməsi baş verir:



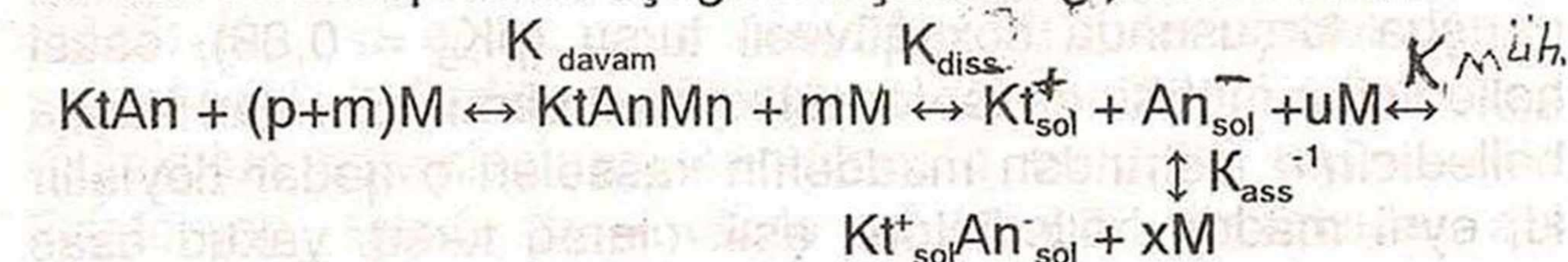
II. Birləşmə məhsulunun həlledici ilə sonrakı qarşılıqlı təsirindən solvatlaşmış ionlar əmələ gəlir:



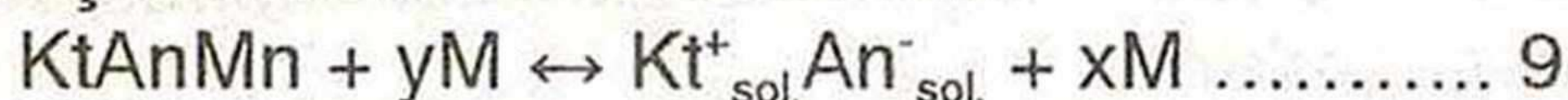
III. Dielektrik keçiriciliyin aşağı qiymətləri ilə fərqlənən mühitlərdə solvatlaşmış ionlardan ion cütləri əmələ gəlir:



Elektrolit məhlullarında (turşu, əsas və duz) olan oxşar ümumi tarazılıq sxemi aşağıdakı şəkildə göstərilə bilər:



Bu sxem birləşmə məhsulunun bilavasitə tam assosiatə çevrilməsini nəzərdə tutur:



Sxemə əsasən demək olar ki, həlledicinin elektrolitlərin dissosiasiyasına təsiri aşağıdakı faktorlardan asılıdır:

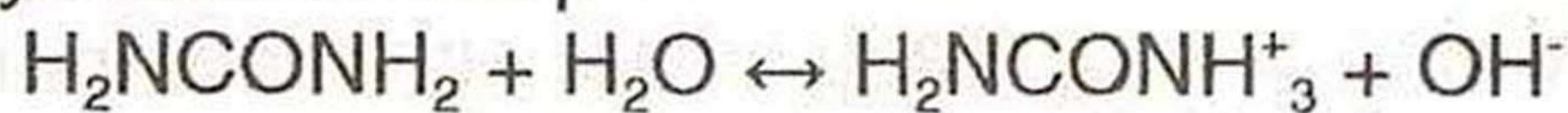
- a) elektrolitin Kt^{+} və An^{-} ionlarının öz aralarında və həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsirindən;
- b) dissosiasiya etməmiş molekulların $KtAn$ öz aralarında və həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsirindən;
- c) ion cütləri $Kt_{sol}^{+}An_{sol}^{-}$ əmələ gətirməklə nəticələnən Kt_{sol}^{+} və An_{sol}^{-} ionların öz aralarında qarşılıqlı təsirindən.

Elektrolitin məhlulda tarazılıq halı həlledicinin xassələrindən və eləcə də həll olan elektrolitin xassələrindən asılıdır. Aşağı dielektrik sabitli həlledicilərdə ionların ion cütlərinə assosiasiya prosesi üstünlük təşkil edir (3 və 8 tənliklər). Qüvvəli elektrolitlərdə birinci iki çevrilmə praktiki olaraq axıra qədər gedir (1 və 6, 2 və 7 tənliklər), burada əsas rol tənliklər (3) və (8) oynayır. Zəif elektrolitlər üçün birinci iki proses əsasdır.

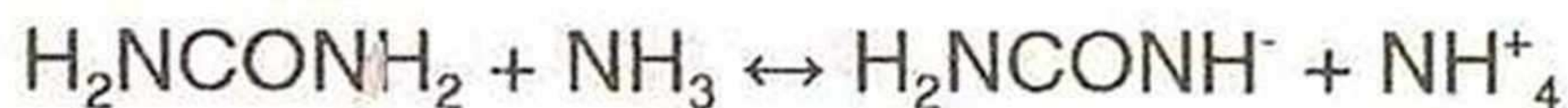
3. Turşu və əsasların dissosiasiyasına həlledicilərin təsiri.

Qeyri-su həlledicilər elektrolitlərin dissosiasiyasına güclü təsir edir. Eyni bir elektrolit həll edildiyi həlledicidən asılı olaraq qüvvəli, zəif elektrolit, hətta qeyri-elektrolit ola bilər. Məsələn, a-naftalin suda zəif əsas ($pK_B = 10,01$), qarışıq turşusunda çox qüvvəli turşu ($pK_B = 0,88$), əsasi həlledicilər mühitində isə əsasi xassəli olmur. Bundan başqa həlledicinin təsirindən maddənin xassələri o qədər dəyişilir ki, eyni maddə həlledicidən asılı olaraq turşu, yaxud əsas

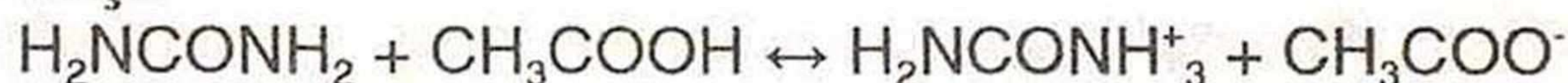
kimi dissosiasiya edir. Məsələn, sidik cövhəri və kalium-biftalat su mühitində zəif əsas, ammonyak mühitində turşu, susuz sirkə turşusu mühitində isə qüvvəli əsasdır. Sidik cövhərinin müxtəlif həlledicilər mühitində dissosiasiya reaksiyalarına baxaq:



zəif əsas

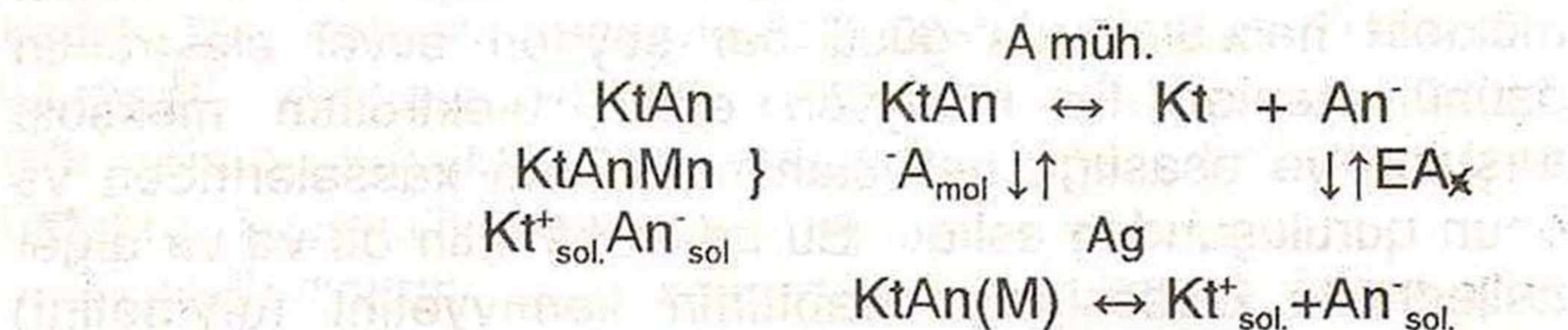


turşu



qüvvəli əsas

İzmayılov N.A. elektrolitlərin dissosiasiyasına həlledicilərin təsirini nəzərə alan tənliklərdən çıxarış vermişdir. Müəllif elektrolitin həlledicidən M vakuumuna keçməsindən, vakuumda ionlara dissosiasiya etməsindən, vakuumdan mühitə M keçdikdə ionların solvatlaşmasından ibarət sistemə baxır. Ümumi şəkildə bu dövri proseslər aşağıdakı sxemlə göstərilə bilər.



KtAn elektrolitinin M mühitində dissosiasiya işi bərabərdir: $\text{Ag} = \text{RTln K}_{\text{m}}^{\text{m}}$, yaxud $A_D = A_{\text{müh.}} + \text{EA}_x - A_{\text{mol.}}$, $A_{\text{müh.}} = \text{RTln K}_g$, KtAn-un vakuumda ionlara dissosiasiya işi, yəni enerjiyə hərislik; $K_g = \text{Kt} \text{An}$ elektrolitinin vakuumda dissosiasiya sabiti: $K_D = a_{\text{kt}} + a_{\text{An}^-} / a_{\text{kt}} \text{An}$. Kt^+ , An^- molekulunun vakuumdan həllediciyə M keçməsi işi ionların EA_x və A_{mol} molekulun solvatlaşması enerjilərinin cəmi ilə təyin edilir. Göstərilən işləri cəmlədikdə elektrolitin məhlulda adi

dissosiasiya sabiti üçün aşağıdakı ifadəni verir: $K_{\text{üm.}} = K_D \cdot e^{(A_x - A_{\text{mol}}) / RT}$. Turşunun vakuumda dissosiasiya prosesində protonun turşu molekulundan həlledici molekuluna keçməsi kimi baxılır: $\text{HAn} + \text{M} \leftrightarrow \text{MH}^+ + \text{A}_n^-$. Bu prosesin vakuumda sabiti K_D - iki tarazılıq sabiti - vakuumda turşunun öz turşuluğu sabiti $K_a = a_{\text{H}} \cdot a_{\text{An}^-} / a_{\text{HAn}}$ və lionium ionlarının sabiti ilə təyin olunur:

$$K_{\text{aMH}^+} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}} / a_{\text{MH}^+}.$$

Deməli, $K_d = K_a / K_{\text{aMH}^+}$.

Adətən həlledicinin aktivlik kəmiyyəti sabit hesab edilir, ona görə də $K_{\text{üm.}}$ üçün ifadə turşuların (K_A) dissosiasiyası halı üçün aşağıdakı görünüşdə olur.

$$K_A = K_a \cdot a_{\text{M}} / K_{\text{aMH}^+} \cdot e^{\sum A_x - A_{\text{mol}} / RT}.$$

Əsasların (K_B) dissosiasiya halı üçün isə $K_{\text{üm.}}$ aşağıdakı şəkildə olur:

$$K_b = K_b \cdot a_{\text{M}} / K_b (\text{M-H})^- \cdot e^{\sum A_x - A_{\text{mol}} / RT}.$$

Tənliklərdən başa düşülür ki, turşu və əsasların müxtəlif həlledicilərdə gücü hər şeydən əvvəl elektrolitin özünün təbiəti ilə müəyyən edilir. Elektrolitin məxsusi turşuluq və əsaslığı, həll olan maddənin xassələrindən və onun quruluşundan aslıdır. Bu da elektrolitin bu və ya digər həlledicidə dissosiasiya sabitinin kəmiyyətini (qiymətini) müəyyən edir. Eyni təbiətli qruppaya məxsus olan elektrolitlərin nisbi gücü müxtəlif həlledicilərdə əksər hallarda saxlanılır. Eyni təbii qruplu turşu və əsaslar üçün pK asılılığı eyni həlledicidə $pK(\text{H}_2\text{O})$ -dan, yaxud başqa həlledicidə pK asılılıq xətti olur.

Tənliklərdən eyni zamanda görünür ki, hər hansı turşunun gücü həlledicinin turşuluğunun azalması ilə artır, eyni ilə əsasın gücü həlledicinin əsaslığının aşağı düşməsi, yaxud turşuluğunun çoxalması ilə artır. Turşu və əsasların

gücü ionların solvatlaşma enerjisinin artması ilə artır. Bu da həlledicinin dielektrik keçiriciliyinin və onun molekulunun dipol momentinin artması ilə bağlıdır.

Turşu xassəli həlledicilər güclü protogen xassəli olduqlarından turşu və əsasların dissosiasiyasına xeyli təsir edir. Bu həlledicilər mühitində turşu xassəli maddələrin sayı çoxalır. Deməli, protogen həlledicilər mühitində elektrolitlər əsas tipində dissosiasiya edirlər.

Sirkə turşusu mühitində turşu xassəli maddələrin sayı azalır. Məsələn, karbon turşuları sirkə turşusu mühitində turşu xassəli olmurlar, su mühitində qüvvəli olan turşular, sirkə turşusunda zəif turşu xassəsi biruzə verirlər. Turşuların sirkə turşusu mühitində zəifləməsi sirkə turşusunun təkcə zəif əsasiliyi ilə deyil, eyni zamanda onun aşağı dielektrik keçiriciliyi ($\epsilon = 6,13$) ilə bağlıdır. Zəif əsasi xassəli maddələr (məsələn, anilin) susuz sirkə turşusu mühitində əsasi xassələri güclənir. Suda əsasi xassəli olmayan bir sıra maddələr (kofein, teobromin və s.) sirkə turşusu məhlullarında əsasi xassəli olurlar. Həlledicinin və həll olan maddənin kimyəvi təbiətindən asılı olaraq, həlledici elektrolitin dissosiasiyasına güclü təsir edir; bəzi hallarda həlledicinin turşuluğu və əsaslığı, digər hallarda isə dielektrik keçiriciliyi əsas rol oynayır.

Həlledicinin turşu xassəsi gücləndikcə dissosiasiya əsas tipində güclənir; əsasi xassəli maddələrin sayı artır, turşu xassəli maddələrin sayı azalır. Turşu xassəli həlledicilər dielektrik keçiriciliyinin qiymətindən asılı olaraq elektrolitlərə təsirinə görə fərqlənirlər. Dielektrik keçiriciliyinin qiyməti aşağı olan turşu həlledicilərdə qüvvəli əsasların dissosiasiyası zəifləyir, həlledicinin protogen xarakteri ilə bağlı olaraq zəif əsasların dissosiasiyası güclənir. Yüksək dielektrik keçiriciliyi ilə xarakterizə olunan turşu həlledicilərdə bütün əsaslar eyni güclü olurlar. Eyni zamanda suda qüvvəli

olan turşular dielektrik keçiriciliyinin qiyməti aşağı olan turş həlledicilərdə güclərinə görə fərqlənirlər. Dielektrik keçiriciliyinin qiyməti yüksək olan turş həlledicilərdə isə eyni güclü elektrolitlər olurlar.

Həlledicinin əsasi xassələrinin güclənməsi ilə turşu tipində dissosiasiya güclənir; turşu xassəli maddələrin sayı artır.

Turşu və əsasların dissosiasiyası elektrolitin xüsusiyyətlərindən (kristal qəfəsinin enerjisi, əsas molekulunun və turşu anionunun elektrona hərisliyi) və həlledicinin xassələrindən (həlledici molekulunun və onun anionunun protona hərisliyi, ion və molekulların solvatlaşma enerjisi, dielektrik keçiriciliyi) asılıdır. Həlledicinin elektrolitin gücünə təsirinin xarakterinin aydınlaşdırılması bu və ya digər analitik məsələlərin həlli üçün müvafiq həlledicinin seçilməsinə imkan verir.

4. Qeyri-su həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri.

Elektrolitlərin gücünə həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri dedikdə həlledicilərin xassələrinin təsirindən elektrolitin gücünün müxtəlif dərəcədə dəyişməsi başa düşülür. Həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri bir sıra faktorlarla müəyyən edilir. Bu faktorların hər birinin ayrılıqda təsiri məlum olsa da onların arasında qarşılıqlı təsir və dissosiasiyaya miqdari təsirləri məlum deyildir. Bu da həlledicilərin elektrolitlərin gücünə təsirinin çox mürəkkəb olması ilə bağlıdır.

Həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri əsasən turşu-əsasi xassədən, dielektrik keçiriciliyindən, hidrogen əlaqəsi əmələ gətirmə və solvatlaşma qabiliyyəti ilə bağlıdır. Bir təbii qruplu həlledicilərdən digərinə keçdikdə və hətta qrup daxilində belə, həlledicilərin xassələri dəyişilir. Ona görə də

həlledicilər turşular və əsaslara müxtəlif dərəcədə diferensasiyaedici təsir göstərir.

Həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri xeyli dərəcədə onların turşu-əsassı xassəsindən asılıdır. Məsələn, protogen həlledicilərdə turşular güclərinə görə diferensasiya olunur, yəni suda turşu xassəli olan əksər birləşmələr turşu həlledicilərdə turşu xassəsi göstərir. Qarışqa və sirkə turşusu mühitində ancaq mineral turşular zəif turşu xassəsi biruzə verirlər, karbon turşuları həmin mühitdə turşu xassəli olmurlar. Deməli, turşu xassəli həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri ondan ibarətdir ki, onlarda həll olan turşuların əksəriyyəti turşu xassələrini biruzə verə bilmirlər. Həlledicilərin turşu xassələrinin artmasının əsaslara təsirinə gəldikdə bunlar müxtəlif əsasların güclərini bərabərləşdirirlər. Qarışqa turşusu mühitində demək olar ki, bütün əsaslar güclərinə görə çox az fərqlənirlər. Sirkə turşusu mühitində suda pK_B 10-dan yuxarı olan əsaslar güclərinə görə seçilmirlər. Əsassı xassəli həlledicilər, əksinə turşuların güclərini bərabərləşdirir, əsasların güclərini diferensasiya edirlər. Müxtəlif həlledicilərdə əsassı xassəli üzvi birləşmələr əsassı həlledicilərdə əsassı xassəli olmurlar. Suda güclü olan əsaslar isə güclərinə müvafiq diferensasiya olunurlar.

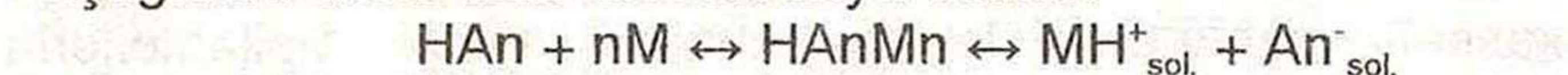
Amfiprotion həlledicilər turşulara və əsaslara daha güclü diferensasiyaedici təsir göstərir. Bu da onların çox zəif turşu və əsassı xassələri ilə əlaqədardır.

Həlledicilərin dielektrik keçiriciliyinin kəmiyyəti də onların diferensasiya qabiliyyətinə güclü təsir edir. Məsələn, protogen həlledicilərdəndi elektrik keçiriciliyinə görə sirkə və qarışqa turşusu fərqlənirlər. Bu fərq də onların diferensasiyaedici xassəsinə təsir edir; sirkə turşusu daha yüksək diferensasiya qabiliyyətinə malikdir. Bəzi əsassı həlledicilər turşuların gücünə ikili təsir edirlər: əsassı

xassələrinə görə turşuların turşuluğuna bərabərləşdirici təsir etdikləri kimi, dielektrik keçiriciliklərinin aşağı qiymətinə görə turşulara diferensasiyaedici təsir edirlər.

Aproton həlledicilər aşağı dielektrik keçiriciliyinə malik olduqlarından yüksək diferensasiyaedici xassəlidirlər.

Həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri onların molekullarının elektrolit molekulları ilə hidrogen əlaqəsi yaratmaq qabiliyyətindən asılıdır. Elektrolitlər məhlulda aşağıdakı sxem üzrə dissosiasiya edirlər:



Göründüyü kimi turşular özləri deyil həlledici ilə əmələ gətirdiyi məhsul ionlara dissosiasiya edir.

Həlledicinin diferensasiyaedici təsiri xeyli dərəcədə onun solvatlaşdırma qabiliyyətindən asılıdır. Bir həlledicidən digərinə keçdikdə elektrolitlərin ion və molekullarının solvatlaşması enerjisi müxtəlif dərəcədə dəyişilir. Bu dəyişiklik xüsusilə bir təbii qruplu həlledicidən digər təbii qruplu həllediciyə, eyni zamanda eyni kimyəvi qruplu elektrolitdən digər kimyəvi qruplu elektrolitə keçdikdə aydın müşahidə olunur.

Bütün qeyri-su həlledicilər az və ya çox dərəcədə diferensasiyaedici təsire malikdirlər.

N.A.İzmaylov turşuların gücünə həlledicilərin təsirini tədqiq edərək həllediciləri diferensasiya təsirinə görə üç qrupa ayırmışdır. Birinci qrupa diferensasiyaedici təsiri çox turş olan həllediciləri aid edir. Bu həlledicilər mühitində turş xassəli maddələrin sayı və turşuluğu azalır. İkinci qrupa aid edilən bütün həlledicilərdə bir həlledicidən digərinə keçdikdə müxtəlif kimyəvi qruplu turşuların nisbi gücü dəyişir. Bu qrupa aid olan, xüsusilə hidroksil qrupu olmayan amfiprotion həlledicilər güclü diferensasiyaedici təsire malikdirlər. Üçüncü qrup həlledicilərdə diferensasiyaedici təsir eyni təbii

qruplu turşularda meydana çıxır və həmin həlledicilər dielektrik keçiriciliyinin çox aşağı olması ilə səciyyələnilir.

Birinci və ikinci qrupun həlledicilərinin diferensasiyaedici təsiri həlledicilərin kimyəvi xassələri, üçüncü qrupunku is fiziki xassələri ilə bağlıdır. Eyni qayda ilə həlledicilərin əsaslara diferensasiyaedici təsiri də üç qrupa ayrılır.

5. Qeyri-su həlledicilərin elektrolitlərin xassələrinə təsirindən analitik məqsədlər üçün istifadə edilməsi.

Qeyri-su həlledicilərin fiziki və kimyəvi xassələrinin təsiri ilə maddələrin xassələrinin dəyişilməsindən analitik kimya praktikasında geniş istifadə olunur. Qeyri-su həlledicilər tələb olunan aşağıdakı hallarda tətbiq olunur:

1) suda həll olmayan analiz olunan maddələrin həllolma qabiliyyətinin artırılmasında, yaxud suda yaxşı həll olan maddələrin həllolma qabiliyyətinin azaldılmasında;

2) elektrolitlərin gücünün artırılması, yaxud azaldılmasında;

3) maddənin ionlaşmış haldan ionlaşmamış hala, yaxud əksinə keçirilməsində;

4) turşu, əsas və duzların güclərinə görə dəyişmədə;

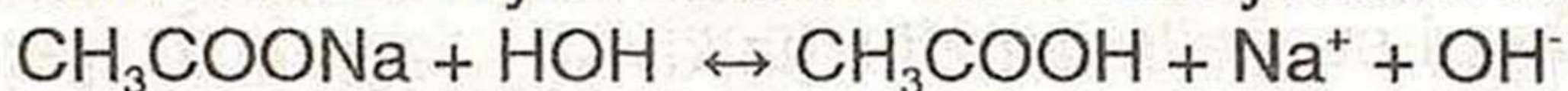
5) həlledicinin avtoprotoliz sabiti (K_s) ilə həll olan turşu və əsasın dissosiasiya sabiti arasındakı nisbətin azaldılıb, yaxud artırılmasında;

6) reaksiyaya girən komponentlərin dinamiki tarazılığına mənfi təsir edən, reaksiya prosesində meydana çıxan solvoliz hadisəsini dayandırmaq, yaxud sıfıra yendirməmə;

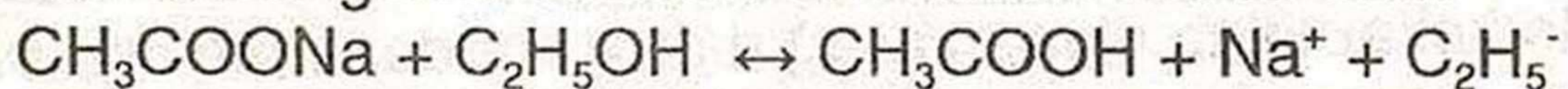
7) analiz olunan çox komponentli qarışığın hər bir komponentini fərdi təyin etmək üçün mühitin diferensasiyaedici təsirinin təmin edilməsində;

8) turşu-əsas titrləmə əyrilərinin xarakterinin müəyyən edilməsində böyük əhəmiyyəti olan mühitin dielektrik keçiriciliyinin verilmiş qiymətində kimyəvi-analitik proseslərin tətbiqini yerinə yetirmədə və s.

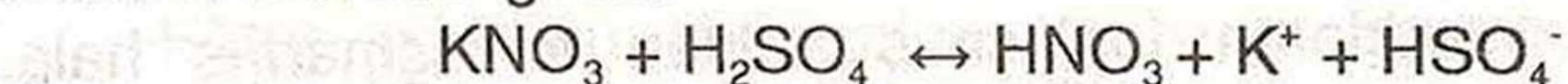
Qeyri-su həlledicilərdən mühit kimi istifadə edilməsi turşu-əsas titrləmənin imkanlarını çox genişləndirir. Qeyri-su mühitində, su mühitində çox zəif olan turşu və əsasların titrlənməsi mümkündür. Bu da titrləmə prosesində alınan zəif turşu və əsasların duzlarının su mühitində xeyli dərəcədə hidrolizə uğraması ilə əlaqədardır. Maddələrin su mühitində hidrolizinin səbəbi suyun özünün dissosiasiyasıdır. Məsələn,



Qeyri-su həlledicilərin xüsusi dissosiasiyası da titrləmədə əmələ gələn duzların solvolizinə səbəb olur:



Həlledicilərin xüsusi dissosiasiyası nə qədər güclü olarsa solvoliz bir o qədər güclü olur. Məsələn, su mühitində ($K_s = 10^{-14}$) nitrat turşusunun duzları hidrolizə uğramır, ancaq susuz sulfat turşusu mühitində ($K_s = 2,4 \cdot 10^{-4}$) həmin duzların solvolizi gedir:



Qeyri-su həlledicilərin çoxunun avtoprotoliz sabitləri suya nisbətən aşağıdır. Ona görə də qeyri-su məhlullarda duzlar su məhlullarına nisbətən az dərəcədə solvolizə uğrayır. Bu da qeyri-su məhlullarda titrləmədə, titrləmə sıçrayışlarının artmasına səbəb olur. Belə ki, qeyri-su həlledicilərin pH şkalası suya nisbətən böyükdür.

Qüvvəli turşunu qüvvəli əsasla titrlədikdə maksimum sıçrayış pH_s həlledicinin avtoprotoliz sabiti ilə müəyyən edilir. Məsələn, 0,0001 n HCl ($\text{pH} = 4$) məhlulu ilə 0,0001 n NaOH ($\text{pH} = 10$) məhlulu arasında $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ fərqi $10 - 4 = 6$ təşkil edir. 0,0001 n HCl-un spirt məhlulu ($\text{pH}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 4$) ilə spirt məhlulunda əsas rolunu oynayan 0,0001 n natrium-

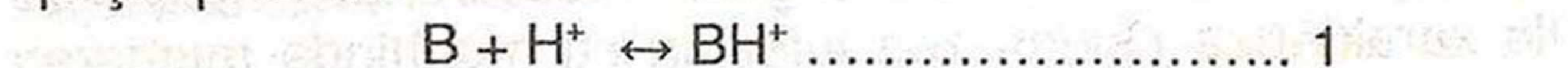
alkoholyatın spirt məhlulunun ($\text{pH}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 16$) pH-ı arasındakı qiymət fərqi $16 - 4 = 12$ -dir. Beləliklə, həlledicilərin ion hasilləri arasındakı böyük fərq, eləcə də böyük pH fərqi su mühitində titrlənməsi mümkün olmayan titrləmə proseslərini qeyri-su mühitində müvəffəqiyyətlə aparmaq mümkündür.

Zəif əsası qüvvəli turşu ilə, yaxud əksinə zəif turşunu qüvvəli əsasla titrlədikdə pH zəif dəyişdiyindən ekvivalent nöqtədə sıçrayış zəif alınır. Titrlənən turşunun, yaxud əsasın pH-ı artdıqca ekvivalent nöqtədə sıçrayış zəifləyir.

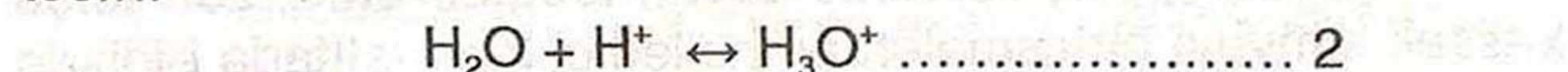
Belə ki, çox zəif əsaslarda neytrallaşma reaksiyası, turşunun hidrogen ionunun su ilə (əsas kimi) reaksiyaya girməsi hesabına axıra qədər getmir.

Beləliklə, zəif əsası su mühitində qüvvəli turşu ilə titrlədikdə iki reaksiya gedir:

1) əsas reaksiya-titrlənən B əsasının turşu ilə qarşılıqlı təsiri:



2) əlavə reaksiya - əsas kimi suyun turşu ilə qarşılıqlı təsiri:

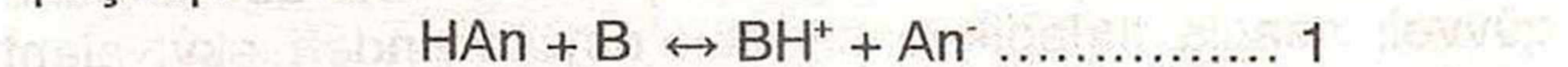


Nəticədə, turşunun xeyli hissəsi su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda 1-ci reaksiya miqdarən axıra qədər gedir. Titrlənən əsas zəif olduqca seçilmiş həlledicinin əsası xassələri turşunun standart məhluluna görə bir o qədər qüvvəli olur. Ona görə də zəif əsasın neytrallaşma reaksiyası zəif gedir. Məsələn, zəif əsası xassəli $\text{pK}_\text{B} = 10$ olan aromatik aminləri bir qayda olaraq su mühitində miqdarən titrləmək mümkün deyildir. Suyə nisbətən, turşulara qarşı zəif əsası xassəli kimyəvi birləşmələrdən həlledici kimi istifadə etdikdə (susuz sirkə turşusu, xloroform və s.) əsas reaksiya (1) miqdarən gedir, əlavə reaksiya (2) ya tamamilə getmir, ya da çox zəif gedir. Məhz buna görə də su mühitində titrlənməsi mümkün olmayan çoxlu sayda əsaslar

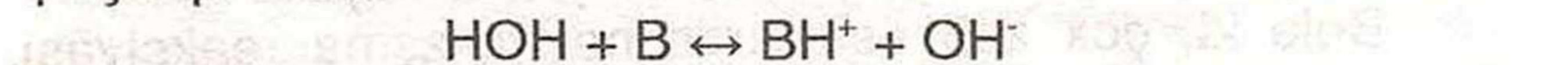
aproton, protogen, amfiproton həlledicilərdə, yaxud onların qarışığı mühitində müvəffəqiyyətlə titrlənir.

Digər tərəfdən su mühitində zəif turşunu qüvvəli əsasla titrlədikdə aşağıdakı reaksiyalar gedir:

1) əsas reaksiya - titrlənən turşunun qüvvəli əsasla qarşılıqlı təsiri



2) əlavə reaksiya - suyun turşu kimi qüvvəli əsasla qarşılıqlı təsiri



Göründüyü kimi əsasın xeyli hissəsi həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olduğundan, reaksiya (1) miqdarən axıra qədər getmir. Turşu zəif olduqca və həlledici əlavə olunan əsasın standart məhluluna qarşı daha qüvvəli turşu xassəsi meydana çıxarır və zəif turşunun neytrallaşma reaksiyası-əsas reaksiya zəif gedir. Məsələn, $\text{pK}_\text{A}(\text{H}_2\text{O}) = 10$ ilə xarakterizə olunan zəif turşuları su mühitində miqdarən titrləmək mümkün olmur.

Əsaslara münasibətdə suya nisbətən daha zəif turşu xassəli kimyəvi birləşmələrdən həlledici kimi istifadə etdikdə (etilendiamin, benzol, etil spirti və s.) əsas reaksiya (1) miqdarən, əlavə reaksiya (2) isə ya getmir, ya da çox cüzi gedir. Buna görə də su mühitində titrlənməsi mümkün olmayan bir çox turşular aproton, protofil, amfiproton həlledicilərdə, yaxud onların qarışığında çox asan və yüksək dəqiqliklə titrlənir.

Qeyd olunanlardan belə bir vacib praktiki nəticəyə gəlmək olar: su mühitində titrlənməsi mümkün olmayan zəif əsas, yaxud zəif turşuları aproton həlledicilər mühitində titrləmək mümkündür. Aproton həlledicilər mühitin dielektrik keçiriciliyini dəyişir, protolitik həlledicinin turşuluq və əsaslığını zəiflədir, turşu-əsas titrləmə prosesini lazımi istiqamətə dəyişir və s. Aproton həlledicidən müəyyən

miqdar protogen həllediciyə əlavə etməklə alınmış qarışıq həlledici yüksək diferensasiyaedici xassələri ilə xarakterizə olunur. Həlledicilərin təsirindən nəinki turşu və əsasların gücü, eyni zamanda avtoprotoliz sabitinin (K_s) turşunun (K_A), yaxud əsasın (K_B) dissosiasiya sabitinə nisbəti də dəyişilir. Turşu və əsasların titrləmə şəraiti müvafiq olaraq $-K_s/K_A$ və $-K_s/K_B$ nisbətləri ilə müəyyən edilir. Bu nisbət azaldıqda titrləmə şəraiti yaxşılaşır, yaxud əksinə. Məsələn, xlorid turşusu üçün su mühitində $-lg \cdot K_s/K_A = 13$, 50 %-li aseton mühitində $lg K_s/K_A = 18$ -dir. Benzoy turşusu üçün su mühitində $-lg \cdot K_s/K_A = 9,8$, 50 % - li aseton mühitində isə $-lg \cdot K_s/K_A = 10,5$. Deməli, sudan 50 %-li aseton məhluluna keçid benzoy turşusunun titrləmə şəraitini yaxşılaşdırır. Aşağıdakı cədvəldə benzoy turşusunun və 2-6 dinitrofenolun suda və müxtəlif qeyri-su həlledicilərdə ΔpK kəmiyyətinin qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 1.

Həlledicilərin turşuların gücünə diferensasiyaedici təsiri.

	Həlledicilər						
	Su	formamid	asetonitril	metil spirti	etil spirti	aseton və su qarışığı (9:1)	aseton
pK benzoy turşusu	4,2	0,28	8,5	9,4	10,13	9,8	11,95
pK 2-6 dinitrofenol	4,02	4,55	6,6	7,85	8,21	6,45	8,78
ΔpK	0,18	1,68	1,9	1,55	1,92	3,35	3,17

Cədvəldən göründüyü kimi turşuların qeyri-su həlledicilərdə ΔpK -sı suya nisbətən çoxdur. Deməli, qeyri-su həlledicilər mühitində 2,6-dinitrofenol və benzoy turşusu qarışığının diferensasiyaedici titrləmə şəraiti yaxşılaşır.

2 və 3-cü cədvəldəki rəqəmlərdən görünür ki, dikarbon turşularının ikimərhələli dissosiasiyası, yaxud dikarbon turşuları qarışığının spirtlər mühitində titrlənməsi suya nisbətən yaxşılaşır. Məlumdur ki, su məhlullarda turşuların ayrıca titrlənməsi pK 4 vahid fərqli olduqda mümkün olur. Diferensasiyaedici həlledicilər mühitində çox hallarda pK suda üç -, iki hətta bir vahid fərqli olan turşular qarışığı titrlənir.

Cədvəl 2.

Turşuların gücünə spirtlərin diferensasiyaedici təsiri.

Turşular		Su	Metil spirti	Etil spirti
Çaxır	pK ₁	3,01	7,4	-
	pK ₂	3,56	9,9	-
	Δ pK	0,55	2,5	-
Yantar	pK ₁	4,11	8,95	8,5
	pK ₂	5,57	11,4	10,6
	Δ pK	1,46	2,45	2,1
Fumar	pK ₁	3,0	7,6	-
	pK ₂	4,6	9,35	-
	Δ pK	1,6	1,94	-
Malon	pK ₁	2,8	-	6,87
	pK ₂	5,38	-	10,14
	Δ pK	2,58	-	3,27
Qlutar	pK ₁	4,26	-	9,56
	pK ₂	5,27	-	11,59
	Δ pK	1,11	-	2,03

Cədvəl 3.

Turşuların gücünə etil spirtinin diferensasiyaedici təsiri.

Turşular	pK ₁		Δ pK	
	su	etil spirti	su	etil spirti
Malon və qlutar	1,36	2,69	0,11	1,45
Malon və yantar	1,31	1,63	0,19	0,46
Yantar və qlutar	0,05	1,06	0,30	0,99

Qeyri-su həlledicilərin analitik kimyada rolu tükənməzdir. Bu həlledicilərin turşu, əsas və duzların xassələrinə təsirinin tədqiqi, xüsusilə bu təsirin miqdarı qiymətləndirilməsi analitik kimyada qeyri-su həlledicilərin geniş tətbiqinə şərait yaradacaqdır.

6. Qeyri-su məhlullarda titrləmə metodları.

Titrləmə ağzı üzvi mantarla bağlanmış, büretin və elektrodların keçirilməsi üçün deşikləri olan 80-100 ml-lik stəkanda aparılır. Titrləmə zamanı büretin ucu mayenin səthinə yaxın, yaxud da məhlulun içərisinə salınmalıdır. Çox zəif turşuların titrlənməsi balondan verilən və quruduculardan keçən quru azot axınında aparılır. Qarışdırma adətən maqnit qarışdırıcısı, bəzən də quru azot axını ilə aparılır. Vizual titrləmədə qarışdırma çox vaxt kolbanı dairəvi fırlatmaqla yerinə yetirilir. Quru maddələrlə işlədikdə tərkibində 0,2-0,5 mq-ekv. tədqiq olunan maddə nümunəsi analitik tərəzidə 0,0001 q dəqiqliklə çəkilir. Daha az miqdar maddə nümunəsi ilə işlədikdə nümunə polumikrotərəzidə 0,00002 q dəqiqliklə çəkilir. 10-ml-lik

polumikrobüretdən istifadə etdikdə nümunə elə miqdarda götürülməlidir ki, titrləyicinin sərfi 2-ml-dən az olmasın. Bir nümunədə bir neçə analiz apardıqda, xüsusilə maye maddələrlə işlədikdə analiz nümunəsi analitik tərəzidə çəkilir və 50,100, yaxud 250 ml-lik kolbalarda həll edilir. Rezin qruşa birləşdirilmiş pipetlə ana məhluldan 10,15,20 yaxud 25 ml götürülür. Titrləmə qurğusu sorucu şkaflın yaxınlığında, pis qoxulu həlledicilərlə işlədikdə isə sorucu şkaflın içərisində yerləşdirilir.

Qeyri-su məhlullarda titrləmə vizual, potensiometrlik, spektrofotometrik, konduktometrik və başqa üsullardan istifadə edərək ekvivalent nöqtəsi təyin edilir.

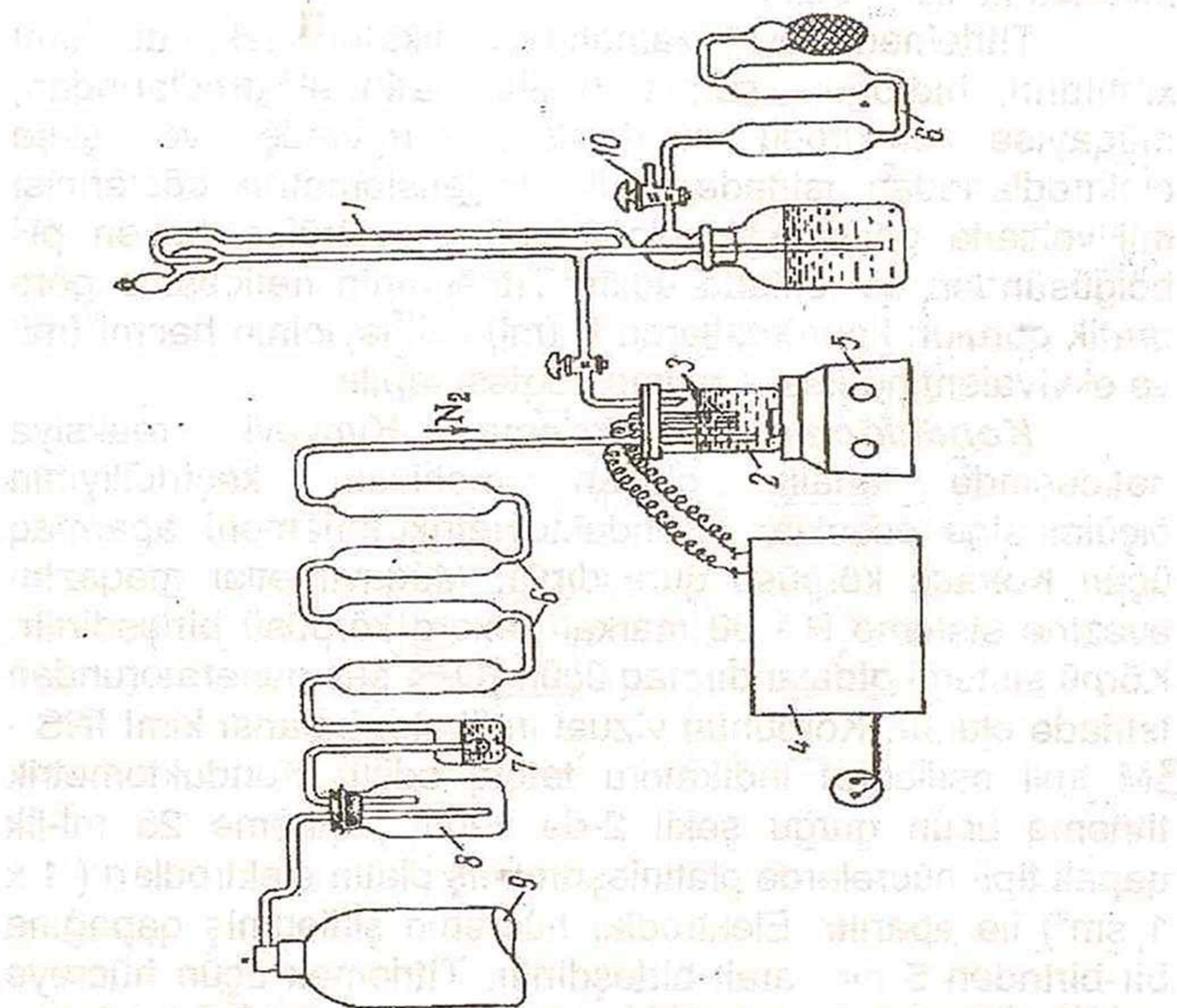
Vizual titrləmə. Rezin qruşanın köməyilə mikrobüretə 10 ml titrləyici yeridir, məhlulun səviyyəsi sıfır bölgüsünə uyğunlaşdırılır. Quru kolbaya, yaxud stəkana 20-25 ml həlledici töküb, 2-3 damcı indikator əlavə edilir; həlledicidə olan turşu, yaxud əsas qarışıqları metodda istifadə olunan indikatorun iştirakı ilə neytrallaşdırılır. Sonra analiz olunan maddə nümunəsi əlavə edib, indikatorun rəngi dəyişinə kimi titrlənir. Titrləyicinin titrləməyə sərf olunan həcmindən, həlledicidə olan qarışıqların titrlənməsinə sərf olunan həcm çıxılır. Analiz olunan maddə məhlul şəklində götürüldükdə ana məhlulun müəyyən həcmi ilə nəzarət təcrübə qoyulur.

Potensiometrlik titrləmə. Potensiometrlik metod analiz olunan məhlula salınmış elektrod potensialının ölçülməsinə əsaslanır. Quru stəkana 25 ml həlledici töküb, onda olan qarışıqlar seçilmiş indikatora görə neytrallaşdırılır. Sonra stəkana analiz olunan maddə, yaxud analiz olunan ana məhluldan müəyyən həcm töküb, qabaqcadan destillə suyu və spirtlə yuyulub süzgəc kağızı ilə qurudulmuş elektrodlar məhlula salınır.

Titrləyici büretdən 0,1 ml-lərlə, ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında isə 0,02 - 0,05 ml-lərlə əlavə edilir; maqnit

qarışdırıcısı ilə qarışdırılır, hər dəfə titrləyici əlavə edildikdən sonra potensialın sabitləşməsi gözlənilir və potensiometrin göstəricisi qeyd edilir. Titrlemə potensial sabitləşənə qədər davam etdirilir.

Potensiometrik titrləmə üçün qurğunun sxemi şəkil 1-də verilir.



Şəkil 1. Potensiometrik titrləmə üçün qurğunun sxemi:

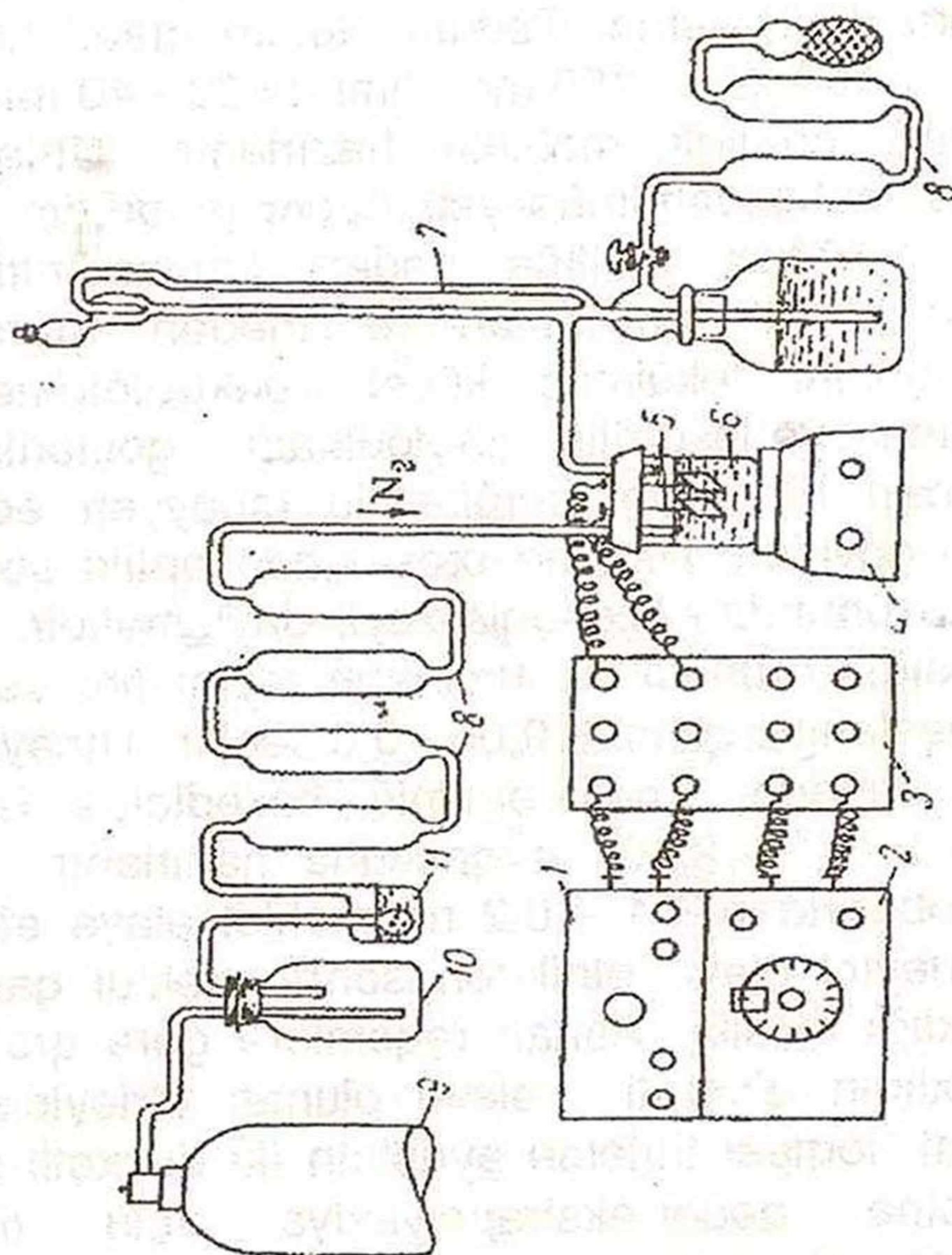
- 1 - avtomatik polumikrobüret; 2 - titrləmə üçün stəkan;
- 3 - elektrodlar; 4 - potensiometr LP - 5 yaxud LP - 58;
- 5 - maqnit qarışdırıcı; 6 - quruducu sistemlər; 7 - barboter;
- 8 - aralıq sklyankalar; 9 - azot balonu; 10 - kran.

Qeyri-su məhlullarda turşu-əsas titrləmədə əksər hallarda indikator elektrodu kimi şüşə, müqayisə elektrodu olaraq kalomel elektrodundan istifadə olunur. Çox zəif turşu və əsasları titrlədikdə, həlledicidə az miqdar suyun olması titrləmə sıçrayışını zəiflədirsə, kalomel elektrodunda doymuş kalium-xlorid məhlulu, kalium-xloridin doymuş metanol məhlulu ilə əvəz edilir.

Titrləmədə eyni zamanda indikator elektrodu kimi xinhidrin, hidrogen, sürmə, qrafit, platin elektrodlarından, müqayisə elektrodu kimi isə xlorgümüş və şüşə elektrodlarından istifadə edilir. Potensiometrin göstəricisi millivoltlarla göstərilən bölgüyə görə götürülür, bəzən pH bölgüsündən də istifadə edilir. Titrləmənin nəticəsinə görə qrafik qurulur: koordinatlarda E (ml) - titrləyicinin həcmi (ml) və ekvivalent nöqtəsi - əyilmə nöqtəsi tapılır.

Konduktometrik titrləmə. Kimyəvi reaksiya nəticəsində analiz olunan məhlulun keçiriciliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Konduktometrik titrləməni aparmaq üçün Kolrauş körpüsü quraşdırılır. Müqavimətlər mağazini əvəzinə sistemə P - 38 markalı rexord körpüsü birləşdirilir. Körpü sistemi qidalandırmaq üçün 3Q- 1 səs generatorundan istifadə olunur. Körpünün vizual indikator balansı kimi İNS - 3M tipli osilloqraf indikatoru tətbiq edilir. Konduktometrik titrləmə üçün qurğu şəkil 2-də verilir. Titrləmə 25 ml-lik qapalı tipli hücrələrdə platinləşdirilmiş platin elektrodları ($1 \times 1 \text{ sm}^2$) ilə aparılır. Elektrodlar hücrənin şliflənmiş qapağına bir-birindən 5 mm aralı birləşdirilir. Titrləmək üçün hücrəyə 20 ml həlledici və təyin olunan maddə nümunəsi tökülür. Titrləyici 0,2 ml-lərlə əlavə edilir və maqnit qarışdırıcısı ilə qarışdırılır. Alınan ölçülərə görə qrafik qurulur: müqavimət (om) - titrləyicinin həcmi (ml). Ekvivalent nöqtəsi qrafikə görə tapılır. Hesablama adi qaydada aparılır, lazım gəldikdə

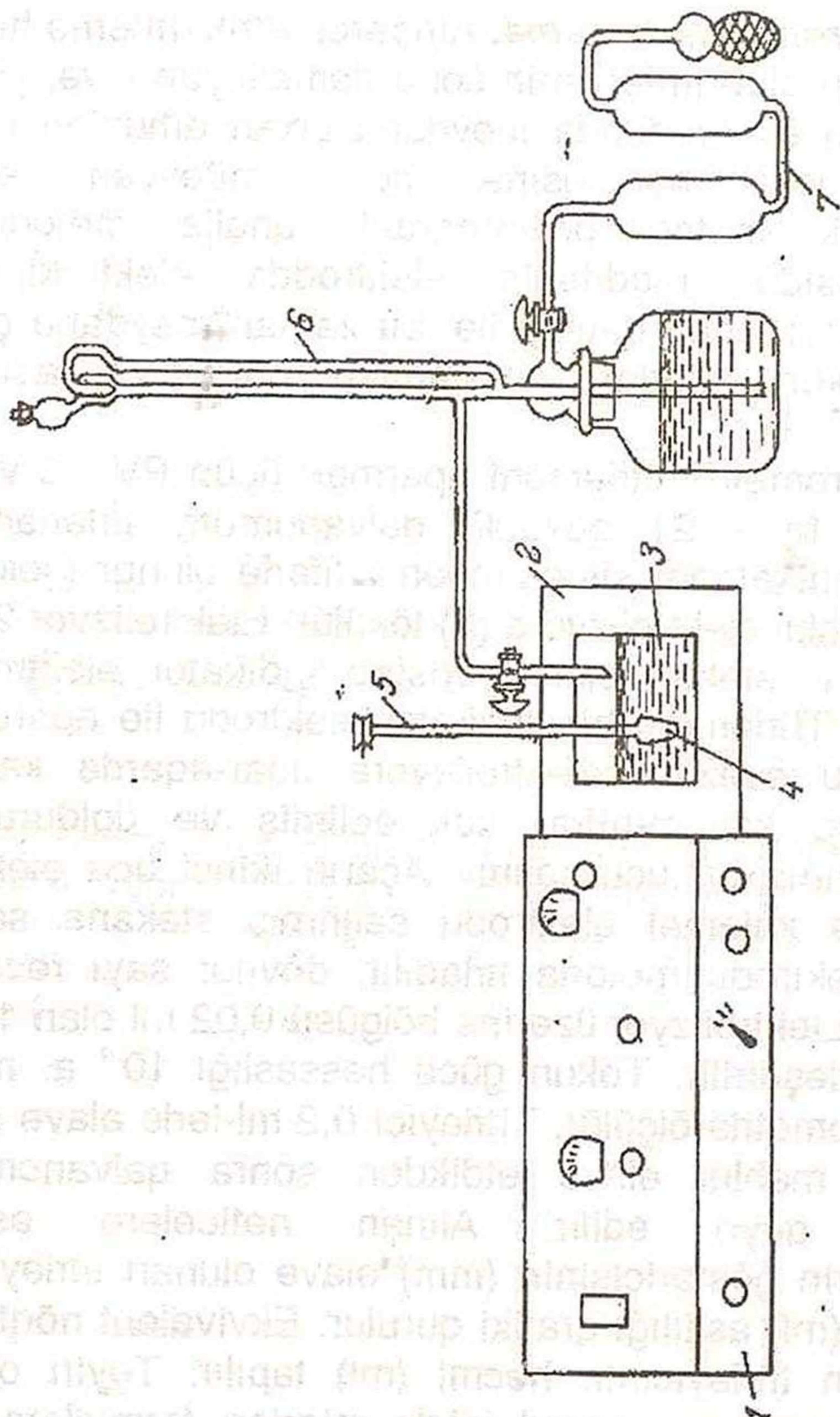
həllədicidə olan qarışıqların titrlənməsinə sərf olunan titrləyicinin həcmi nəzərə alınır.



Şəkil 2. Konduktometrik titrləmə üçün qurğunun sxemi:

- 1 - osilloqrafik indikator İNO-314; 2 - səs qeneatoru 3Q-1;
- 3 - müqavimət körpüsü P - 38; 4 - maqnit qarışdırıcı;
- 5 - platin elektrod; 6 - titrləmə qabı; 7 - avtomatik polumikrobüret;
- 8 - quruducu sistemlər; 9 - azot balonu;
- 10 - aralıq indikatorlar; 11 - barboter.

Spektrofotometrik titrləmə. Spektrofotometrik metod titrləmə prosesində tədqiq olunan məhlulun optiki sıxlığının ölçülməsinə əsaslanır; ionlaşma prosesində tədqiq olunan maddənin maksimum udma spektrində bataxrom, ya hipsoxrom dəyişmənin. Tədqiq olunan maddənin (şəkil 3) $2,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ (20 - 100 mq nümunə 20 - 40 ml həlledicidə həll edilir) qatılıqlı məhlulu hazırlanır. Titrləmək üçün başlanğıc məhluldan müəyyən həcm götürülür və küvetdə $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ n qatılığa qədər durulaşdırılır. Titrləmə müqayisə küvetindən istifadə edilmədən aparılır. Tədqiq olunan məhlul tökülmüş küvet spektrofotometrin küvet kamerasına yerləşdirilir. Metodikada göstərilən, yaxud qabaqcadan bir neçə təcrübə ilə müəyyən edilən dalğa uzunluğu qoyulur. Titrləmə prosesində optiki sıxlıq cihazın işçi diapozonundan çıxmaqla xeyli dəyişməlidir. Titrləmədə optiki sıxlığın artması ilə turşuların təyini prosesində optiki sıxlığın başlanğıc qiyməti 0,05 - 0,8 seçilir. Titrləyicini tədqiq olunan maddə həll edilmiş həlledicidə hazırlayırlar. Titrləyici $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3}$ n qatılıqda hazırlanır. Titrləmənin polumikrobüretdən 0,1 - 0,2 ml məhlul əlavə etməklə, hər hissə titrləyici əlavə etdikdən sonra məhlul qarışdırılır və optiki sıxlığı ölçülür. Alınan rəqəmlərə görə qrafik qurulur: optiki sıxlığın qiyməti - əlavə olunan titrləyicinin həcmi. Ekvivalent nöqtəsi titrləmə əyrisinin iki düzxətli sahələrinin kəsişməsinə qədər-ekstrapolyasiya yolu ilə tapılır. Hesablama adi qaydada aparılır.

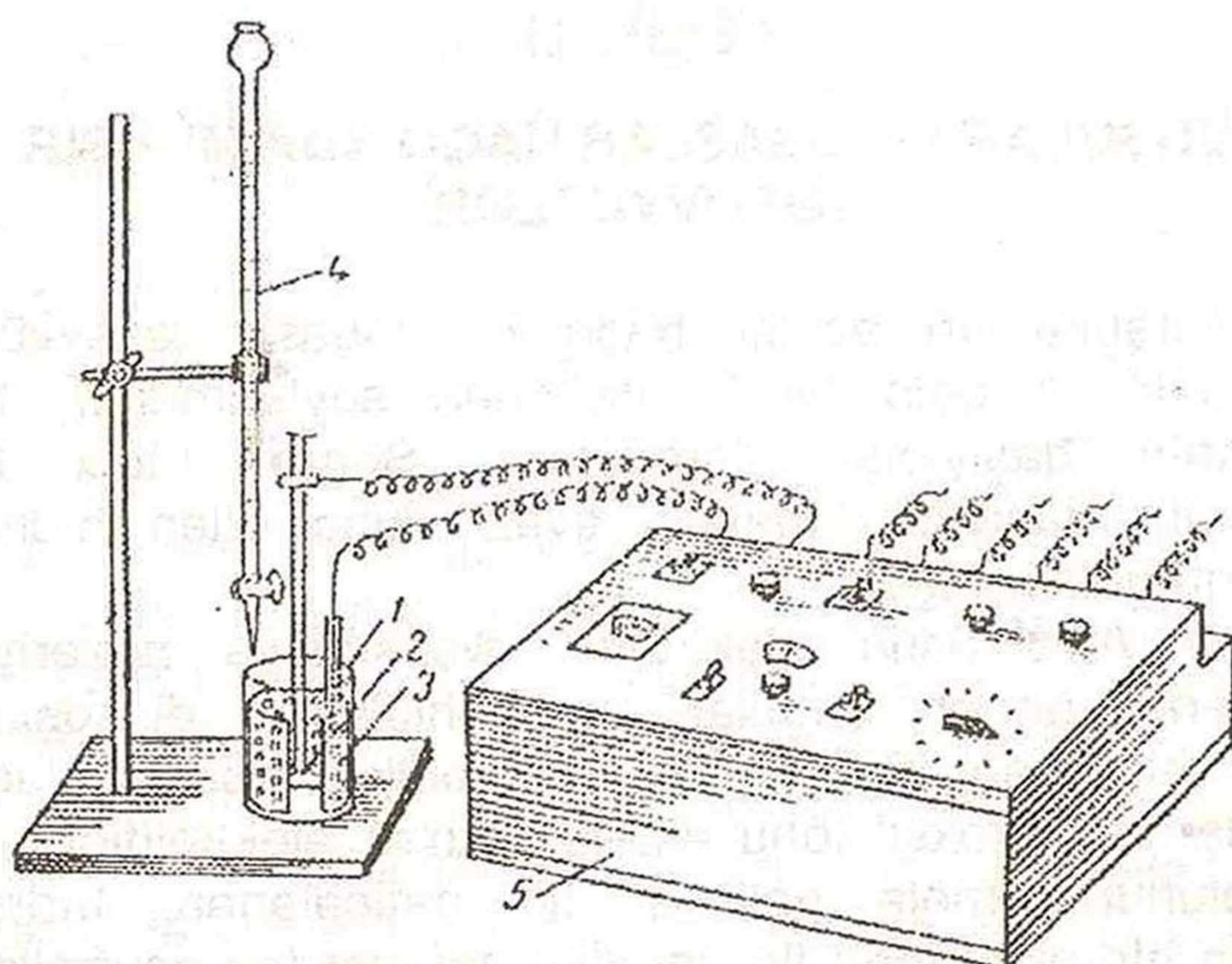


Şəkil 3. Spektrofotometrik titrləmə üçün qurğunun sxemi:

- 1 - spektrofotometr SF - 4; 2 - küvet kamerası; 3 - titrləmə üçün küvet; 4 - mexaniki qarışdırıcı; 5 - qarışdırıcının elastiki ötürücüsü; 6 - avtomatik polumikrobüret; 7 - quruducu sistem.

Amperometrik titrləmə. Amperometrik titrləmə həcmi analiz metodu olub titrləmənin sonu damcılayan civə, yaxud fırlanan platin elektrodunda meydana çıxan diffuzion tokun əmələ gəlməsi hadisəsinə görə müəyyən edilir. Amperometrik metod polyaroqrafik analiz metodunun şəkildəyişməsidir; maddənin elektrodada elektrokimyəvi prosesdə iştirak edən qatılığı ilə, bu zaman meydana çıxan diffuzion tokun miqdarı arasındakı mütənasib asılılığa əsaslanır.

Amperometrik titrləməni aparmaq üçün PV - 5 vizual polyaroqraf, M - 21 güzgülü qalvanometr, fırlanan və hərəkətsiz indikatorlar sistemindən istifadə olunur (şəkil 4). Titrlənən məhlul elektrolizyora (1) tökülür. Elektrolizyor 25-30 ml-lik kimyəvi stəkan olub içərisinə indikator elektrodları (2,3) salınır. Titrləməni bir indikator elektrodu ilə apardıqda (3) elektrodu əvəzinə elektrolizyora aqar-aqarda kalium-xlorid, yaxud kalium-nitrat həll edilmiş və doldurulmuş elektrik açarının bir ucu salınır. Açarın ikinci ucu elektrolit tökülmüş və kalomel elektrodu salınmış stəkana salınır. Indikator elektrodu motorla fırladılır, dövrlər sayı reostatla nizamlanır. Elektrolizyor üzərinə bölgüsü 0,02 ml olan 10 ml-lik büret birləşdirilir. Tokun gücü həssaslığı 10^{-9} a. mm/m olan qalvanometrlə ölçülür. Titrləyici 0,2 ml-lərlə əlavə edilir. Hər hissə məhlul əlavə etdikdən sonra qalvanometrin göstəricisi qeyd edilir. Alınan nəticələrə əsasən qalvanometrin göstəricisinin (mm) əlavə olunan titrləyicinin həcmindən (ml) asılılığı qrafiki qurulur. Ekvivalent nöqtəsinə uyğun gələn titrləyicinin həcmi (ml) tapılır. Təyin olunan maddənin qramlarla, yaxud faizlə miqdarı formullara görə hesablama ilə tapılır.



Şəkil 4. Qeyri-su həlledicilərdə amperometrik titrləmə üçün qurğu:
1 - elektrolizyor; 2 - fırlanan elektrod; 3 - hərəkətsiz elektrod;
4 - büret; 5 - PV-5 vizual polyaroqraf.

FƏSİL II

TURŞULAR VƏ ƏSASLAR HAQQINDA MÜASİR TƏSƏVVÜRLƏR

Turşular və əsalar haqqında müasir təsəvvürlərə yaxın fikir ilk dəfə Devi tərəfindən söylənmişdir; turşu xassəsinin daşıyıcısı hidrogendir. Sonra, Libix turşu xassəsinin daşıyıcısı metalla əvəz oluna bilən hidrogen olduğunu göstərmişdir.

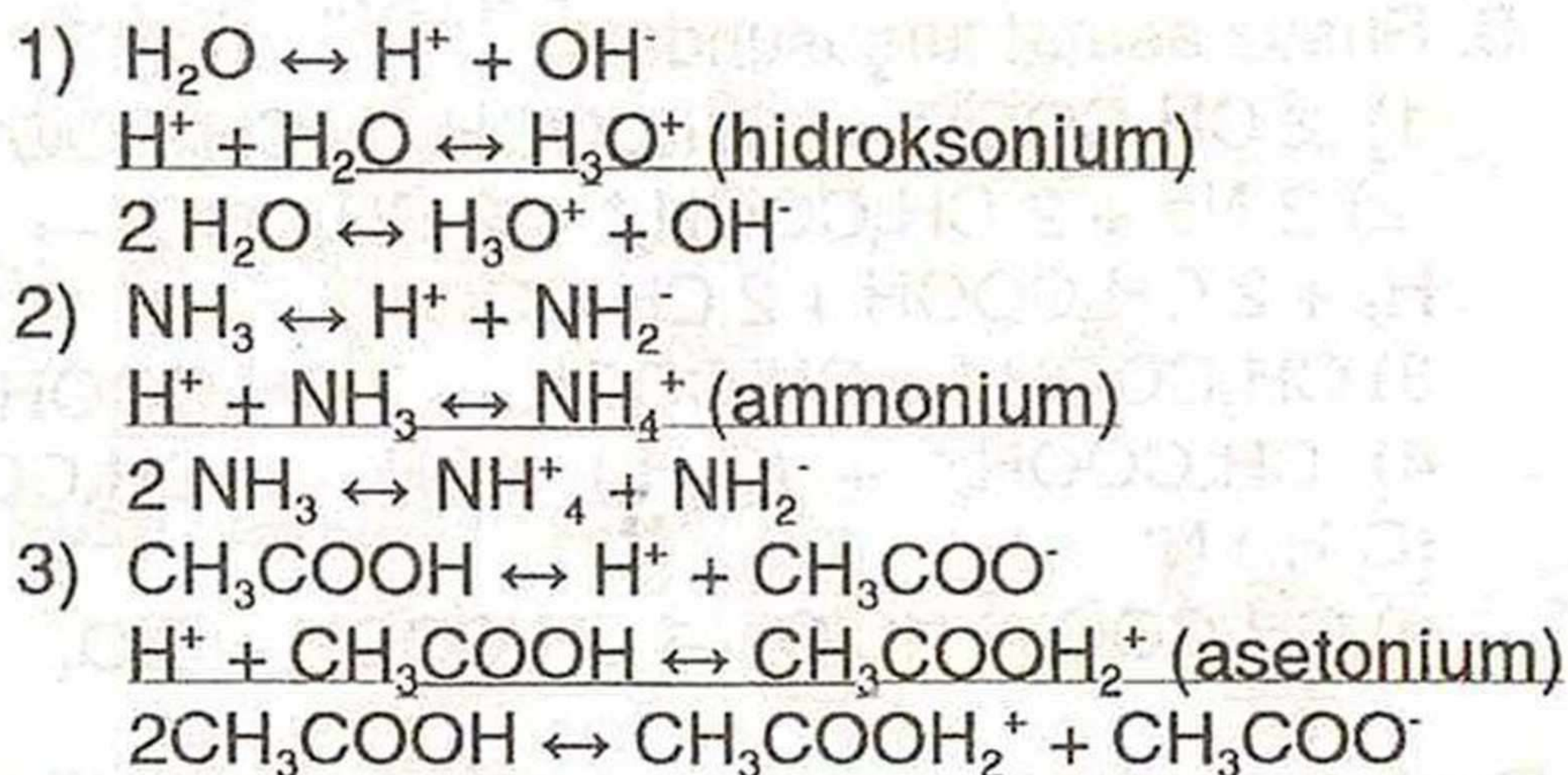
S. Arreniusun elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi nöqteyi-nəzərindən turşular su məhlullarda dissosiasiya edərək hidrogen ionu verən elektrolitlər; əsaslar isə su məhlullarda hidroksil ionu əmələ gətirən elektrolitlərdir. Su molekulunun əmələ gəlməsi ilə nəticələnən, hidrogen ionunun hidroksil ionu ilə qarşılıqlı təsirini isə neytrallaşma reaksiyası adlandırmışlar.

Suyun elektrolitik dissosiasiyası hesabına əmələ gələn hidrogen və hidroksil ionlarının olmadığı, qeyri-su məhlullara tətbiqən bu anlayışlar nə dərəcədə ədalətli ola bilər ? Qeyri-su məhlullardan danışdıqda hansı maddələr turşular və əsaslar adlanır ? Qeyri-su mühitində gedən neytrallaşma reaksiyaları barədə müasir təsəvvürlər necədir? Bu suallara cavab verdikdən sonra qeyri-su mühitində gedən turşu-əsas titrləmə proseslərinin mahiyyətini başa düşmək olar.

Tədqiqatlarla müəyyən edilmişdir ki, təkcə hidrogen və hidroksil ionları deyil, başqa ionlar da turşu və əsasi xassələr göstərə bilər. Məsələn, NH_4^+ - ionu ammoniyak mühitində turşu, NH_2^- -ionu isə əsasi xassələr daşıyır. Deməli, maddənin turşu və əsasi xassələr göstərməsi onların hansı mühitdə həll olmasından asılıdır. Hətta, tərkibində hidrogen olmayan maddə, məsələn, AlCl_3 dietil

efirində həll edildikdə əsaslarla reaksiyaya daxil olub duz əmələ gətirir, başqa sözlə özünü turşu kimi aparır. Bütün bu faktlar elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi ilə izah edilə bilmədiyindən, yeni turşu və əsas nəzəriyyələri meydana çıxdı. Bunlara solvosistem, kimyəvi, Brensted-Lourinin proton, Luisin elektron və başqa nəzəriyyələri aid etmək olar.

Solvosistem nəzəriyyəsi. Bu nəzəriyyəyə görə hər bir "suyaoxşar" həlledicinin özünə məxsus turşu-əsas sistemi vardır. Turşular və əsaslar su məhlullarda və su belə sistemlərdən biridir. Bir çox qeyri-üzvi və üzvi həlledicilər öz-özünə ionlaşaraq suyun elektrolitik dissosiasiyası zamanı əmələ gətirdiyi ionların təbiətinə uyğun ionlar əmələ gətirirlər. Bu zaman hidrogen ionları məhlulda həlledicinin molekulları ilə əlaqələnərək müsbət yüklənmiş ionlar verirlər. Suyun, maye ammoniakın və asetat turşusunun öz-özünə ionlaşmasını aşağıdakı tənliklərlə ifadə etmək olar:



Su məhlulunda hidrogen ionları hidroksonium, maye ammoniakda ammonium, susuz asetat turşusunda asetonium ionları əmələ gətirir. Həlledici molekulları ilə solvatlaşan hidrogen ionlarını lionium, həlledicinin solvatlaşmasından əmələ gələn ionlar isə liata adlandırılır.

Məsələn, H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ liata ionlarıdır. Suda, maye ammoniyakda və susuz asetat turşusunda gedən müxtəlif tip reaksiyalar arasında oxşarlıq vardır. Bu aşağıdakı reaksiyaların müqayisəsindən görünür.

I. Su mühitində:

- 1) $2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- 2) $2\text{Na} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$
- 3) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{KOH} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$
- 4) $\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NOH} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{N}^+$
- 5) $\text{OH}^- + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_4^-$

II. Maye ammoniyakda:

- 1) $2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
- 2) $2 \text{Na} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NH}_2^- \rightarrow 2\text{Na} + \text{H}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_2^-$
- 3) $\text{NH}_4^+ + \text{KNH}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{K}^+$
- 4) $\text{NH}_4^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{N}^+$
- 5) $\text{NH}_2^- + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{ClO}_4^-$

III. Susuz asetat turşusunda:

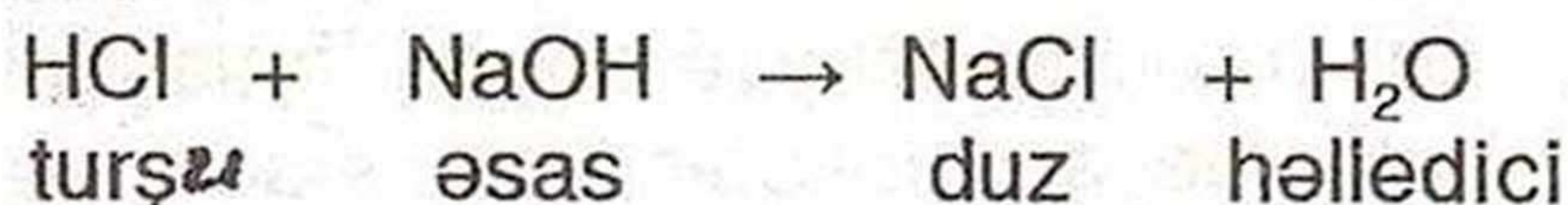
- 1) $2 \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- 2) $2 \text{Na} + 2 \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow 2 \text{Na} + \text{H}_2 + 2 \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$
- 3) $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}^+$
- 4) $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{N}^+$
- 5) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{ClO}_4^-$

Reaksiya tənliklərindən görünür ki, turşuluq, eləcə də əsaslıq su məhlullarda hidrosinium və hidroksil, maye ammoniyakda ammonium və amid, susuz asetat turşusunda isə asetonium və asetat ionları ilə xarakterizə olunur. Buna müvafiq olaraq hidrogen ionları su mühitində hidroksil ionları ilə, ammonium ionları maye ammoniyak mühitində amid

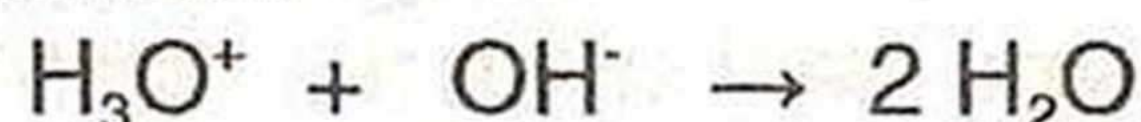
ionları, asetonium ionları susuz asetat turşusu mühitində asetat ionları ilə neytrallaşır. Fenolftaleinə münasibətlərinə görə KOH su mühitində, KNH₂ maye ammonyak mühitində özlərini qüvvəli əsas kimi aparır və qüvvəli turşularla neytrallaşdırıla bilir. HCl su mühitində və NH₄Cl maye ammonyakda turşu xassəsi meydana çıxarır və əsaslarla neytrallaşırlar.

Beləliklə, turşu və əsasi xassə təkcə tərkibində hidrogen və hidroksil ionları olan birləşmələrdə deyil, başqa maddələrdə də meydana çıxa bilir. Su, maye, ammonyak və susuz asetat turşusu mühitində neytrallaşma reaksiyalarını aşağıdakı tənliklərlə göstərmək olar:

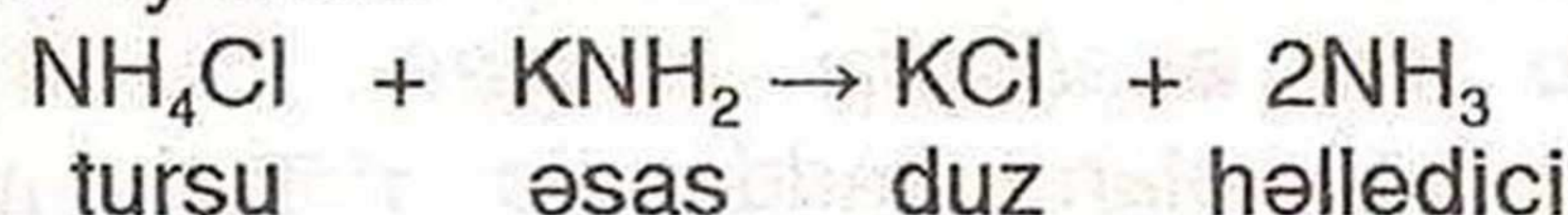
I. Su mühitində:



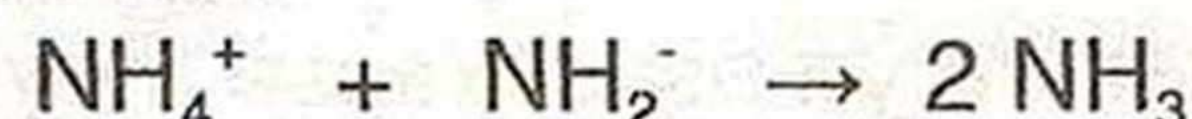
yaxud ion şəklində:



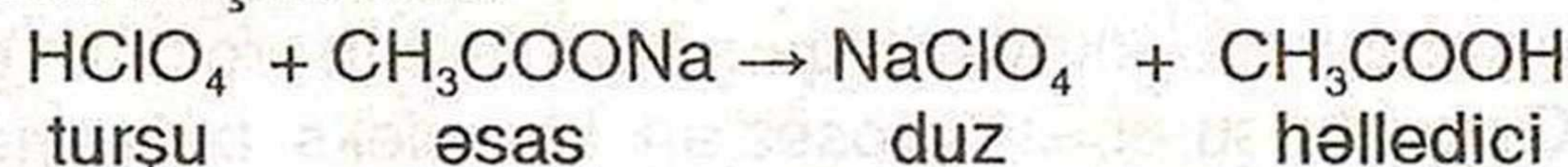
II. Maye ammonyakda:



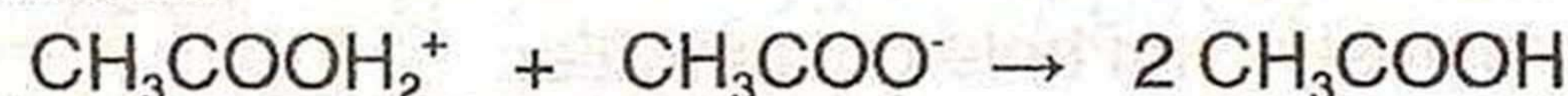
yaxud ion şəklində:



III. Susuz asetat turşusunda:



yaxud ion şəklində:



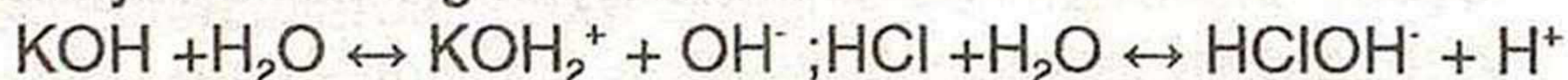
Tənliklərdən görünür ki, neytrallaşma reaksiyası nəticəsində reaksiyanın hansı mühitdə getməsinə müvafiq olaraq həlləddici molekulları əmələ gəlir. Neytrallaşma

reaksiyası nəticəsində duz və həlledicinin yeni molekulları əmələ gəlir. Beləliklə, turşular həlledicinin kationları ilə eyni kationlar əmələ gətirən, əsaslar isə həlledicinin anionu ilə eyni anionlar əmələ gətirən kimyəvi birləşmələrdir. Məsələn, maye ammoniakın dissosiasiyasından NH_4^+ və NH_2^- ionları alınır. Deməli, NH_4Cl maye ammoniakda NH_4^+ ionu verdiyindən turşu, KNH_2 isə həmin mühitdə NH_2^- ionu verdiyindən əsasdır. Duzlar həlledicinin ionlarına müvafiq ionlar verməyən elektrolitlərdir.

Beləliklə, turşu və əsaslar su məhlulunda olduğu kimi, qeyri-su məhlullarında da mövcuddur.

Solvosistem nəzəriyyəsinin əhəmiyyəti ondadır ki, turşu-əsas reaksiyalarının qeyri-su məhlullarında getməsinə qəbul edir. Lakin, bu nəzəriyyə ancaq ionlaşan həlledicilərə aid olub, ionlaşmayan həlledicilərə, eləcə də həlledicisiz mühitdə (məsələn, ammoniakla hidrogen-xloridin qarşılıqlı təsiri) gedən neytrallaşma reaksiyalarını izah edə bilmir. Nəzəriyyənin ən başlıca nöqsanı həlledicilərin təsirindən turşu və əsasların özlərini necə aparmalarını nəzərə almır.

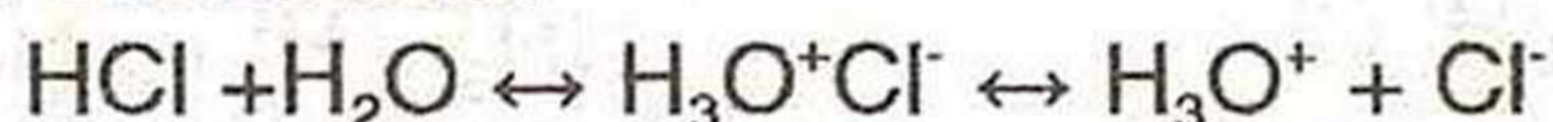
Turşu və əsasların kimyəvi nəzəriyyələri. Bu nəzəriyyələr həll olan maddə ilə həlledicinin qarşılıqlı təsirinin kimyəvi mexanizmini ön plana çəkir ki, bunun nəticəsində maddə turşu və ya əsasi xassə meydana çıxarır. Pfreyfer və Verner ilk dəfə olaraq turşu və əsasların dissosiasiyası və turşu-əsasi xassələrin meydana çıxmasında kimyəvi qarşılıqlı təsirin rolunu göstərmişlər. Onlar turşu-əsasi prosesləri kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi mexanizmi ilə izah edirdilər. Turşu və əsasların dissosiasiyasını belə göstərirdilər:



Turşuların əsaslarla qarşılıqlı təsirinə belə yanaşma, turşu və əsasların dissosiasiya prosesində həlledicinin iştirakının göstərilməsi çox qiymətli dir. Lakin, həll olan

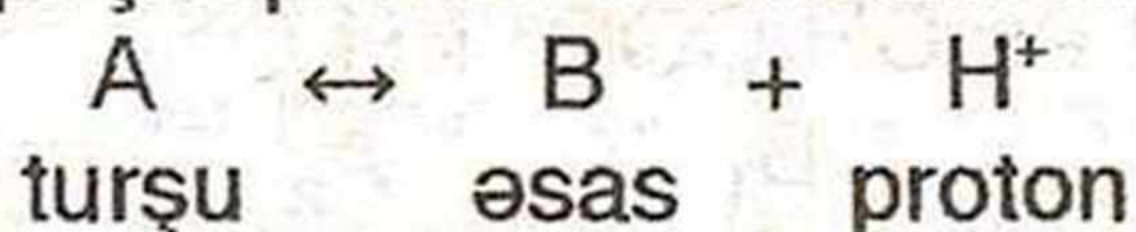
maddənin həlledici ilə qarşılıqlı təsir sxemi düzgün deyil. Belə ki, həlledicidə sərbəst protonlar yoxdur.

Məhlulların turşu-əsassı xassə daşımada kimyəvi qarşılıqlı təsirin rolunu Qantc göstərmişdir. O, turşuların həlledicilərlə qarşılıqlı təsirinə duz əmələ gəlmə kimi baxır; nəticədə birləşmə məhsulu (onien duz) alınır. Turşunun və həlledicinin xassələrindən asılı olaraq onien duz ya tamamilə, yaxud da müəyyən hissə ionlara dissosiasiya edə bilər. Məsələn, HCl-un su məhlulunda dissosiasiya prosesini belə təsvir etmək olar:

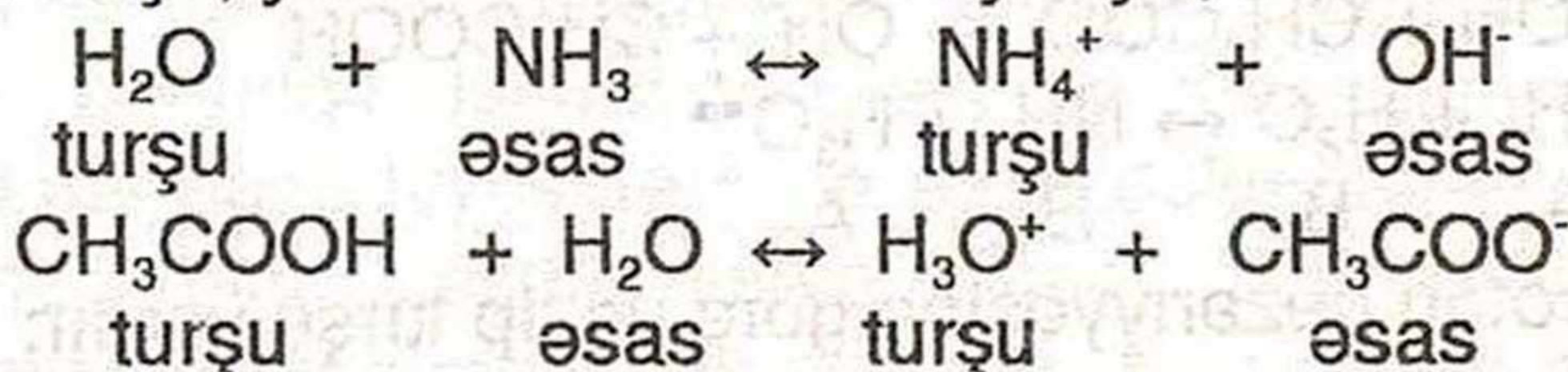


Qantcın nəzəriyyəsində ən başlıca müsbət cəhət protonun həlledici ilə qarşılıqlı təsirdə olmasını ön plana çəkməsidir.

Turşu və əsasların proton nəzəriyyəsi. Brensted, Louri və Burruma görə turşu proton verə bilən (protonun donoru), əsas isə turşunun verdiyi protonları qəbul edə bilən (protonun akseptoru) maddələrdir. Nəzəriyyənin əsasında aşağıdakı qarşılıqlı təsir sxemi durur:

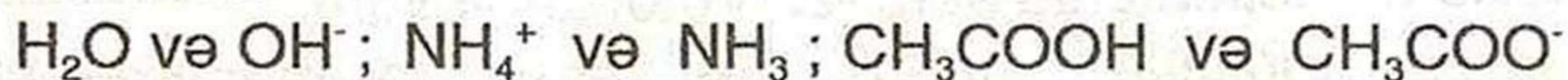


Sxemə görə turşu, yaxud əsas molekula, yaxud ion ola bilər. Bu nəzəriyyəyə görə neytrallaşma turşunun protonunun əsasə keçməsi ilə nəticələnən prosesdir. Həlledici turşu, yaxud əsas rolunu oynayır, məsələn

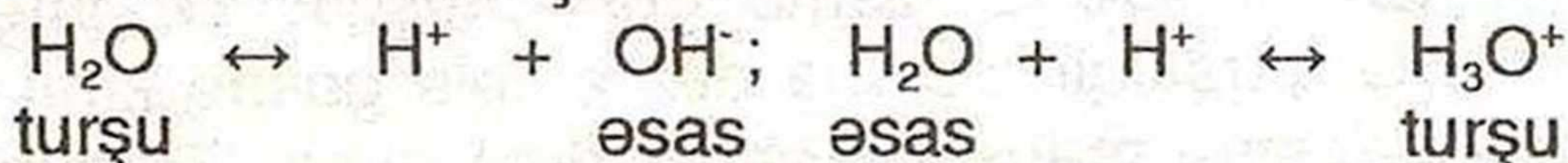


Molekullarında protonun miqdarına görə fərqlənən turşu, əsas qoşulmuş adlanır. Deməli, hər turşu molekulunun özünə qoşulmuş əsası və hər əsasın özünə qoşulmuş

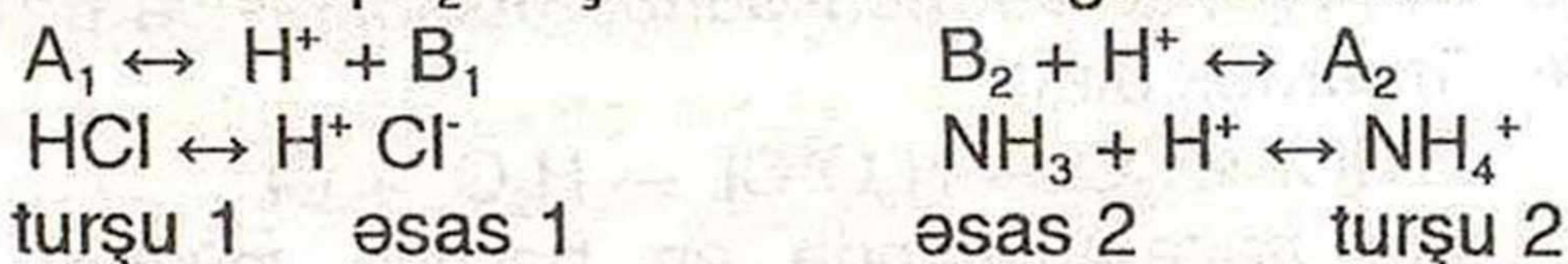
turşusu olur. Yuxarıdakı misallarda qoşulmuş turşu və əsas aşağıdakılardır:



Su amfoter birləşmədir:

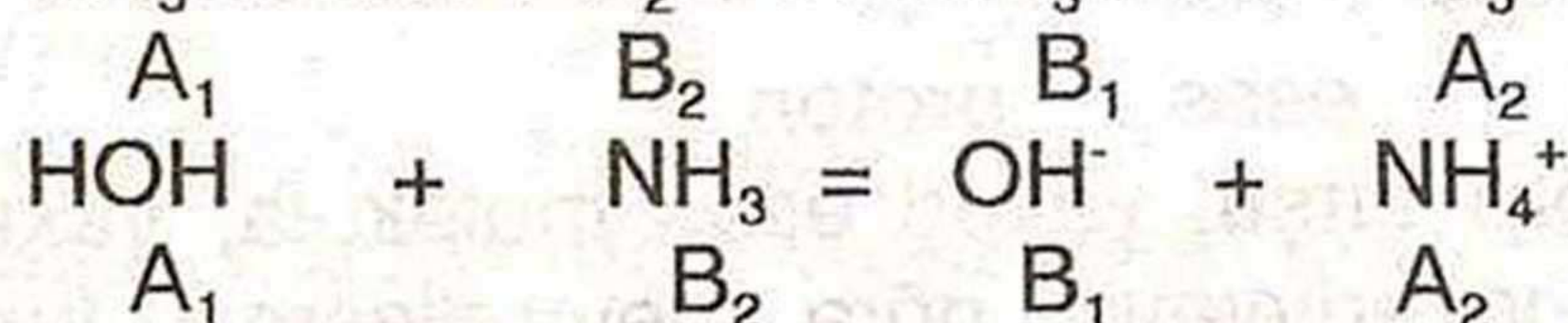
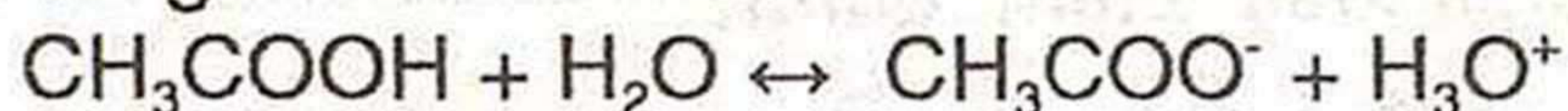


A_1 turşusu protonun donoru və B_1 əsasını əmələ gətirməsi üçün mühitdə B_2 əsasının olması və o protonun akseptoru olaraq A_2 turşusunu əmələ gətirməlidir:

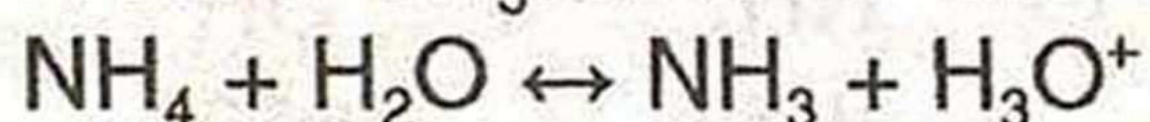
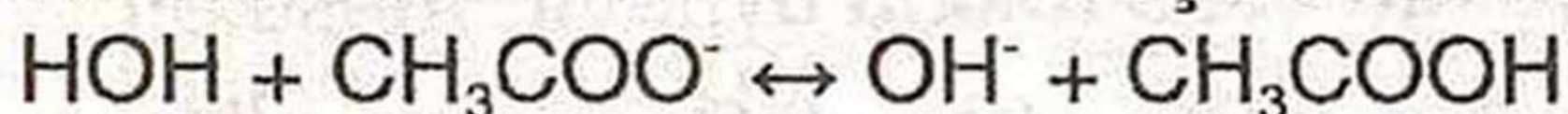


Reaksiya tənliklərindən göründüyü kimi göstərilən tarazlıqlarda iki cüt turşu və əsas iştirak edir.

Proton nəzəriyyəsinin üstünlüyü turşu və əsasların su məhlullarda dissosiasiyasını tipik turşu əsas reaksiyaları şəklində göstərə bilməsidir. Məsələn, bu nəzəriyyəyə görə zəif turşu və əsasın dissosiasiya prosesini aşağıdakı tənliklərlə göstərmək olar:

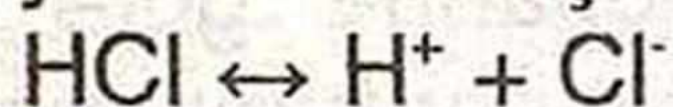


Brensted-Louri nəzəriyyəsinə görə zəif turşu və zəif əsasların duzlarının hidrolizi də turşu əsas reaksiyalarıdır.

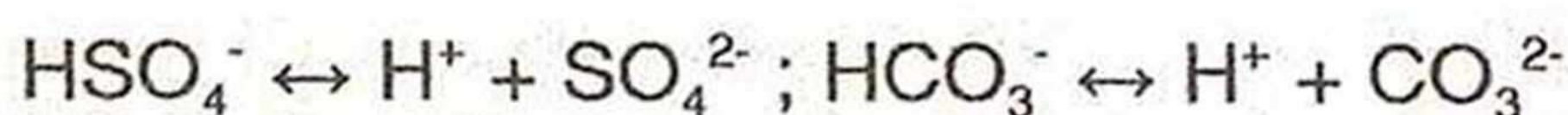


Proton nəzəriyyəsinə görə üç tip turşu vardır:

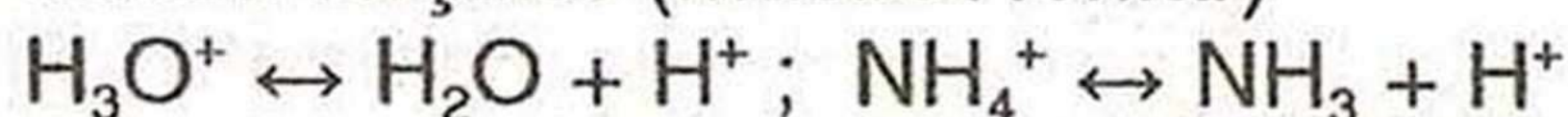
1) yüklənməmiş turşular



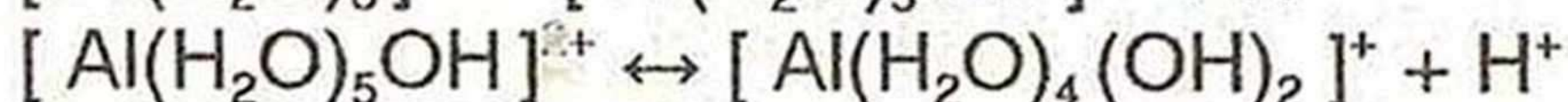
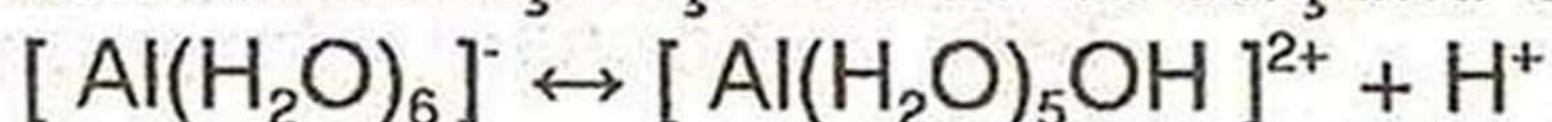
2) anion turşular (mənfi ionlar)



3) kation turşular (müsbət ionlar)



metalların hidratlaşmış ionları da turşular sinfinə aid edilir.



Turşulara müvafiq olaraq üç tip də əsas müəyyən edilir:

1) yüklənməmiş anionlar: NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

2) anion əsaslar: OH^- , CH_3COO^- , Cl^- , NO_3^-

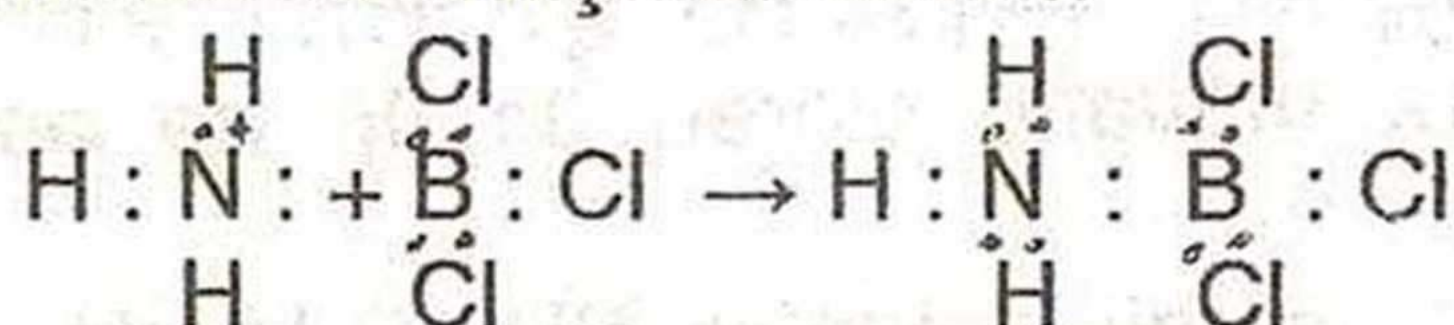
3) kation əsaslar: $\text{H}_2\text{N} - \text{N}^+\text{H}_3$

Turşu və əsasların proton nəzəriyyəsi turşu-əsasların əhatə sahəsini genişləndirdi, turşu-əsas reaksiyalarda həlledicinin rolunu aydınlaşdırdı, eyni zamanda turşu və əsasların nisbi gücünün həlledicinin təbiətindən asılılığını göstərdi. Nəzəriyyənin çatışmayan cəhəti tərkibində hidrogen olmayan birləşmələrin turşu xassəli ola bilməsini qəbul etməməsidir. Bu da turşu xassəsi çoxdan məlum olan SnCl_4 , SO_2 , AlCl_3 kimi birləşmələri turşu sinfindən çıxarır.

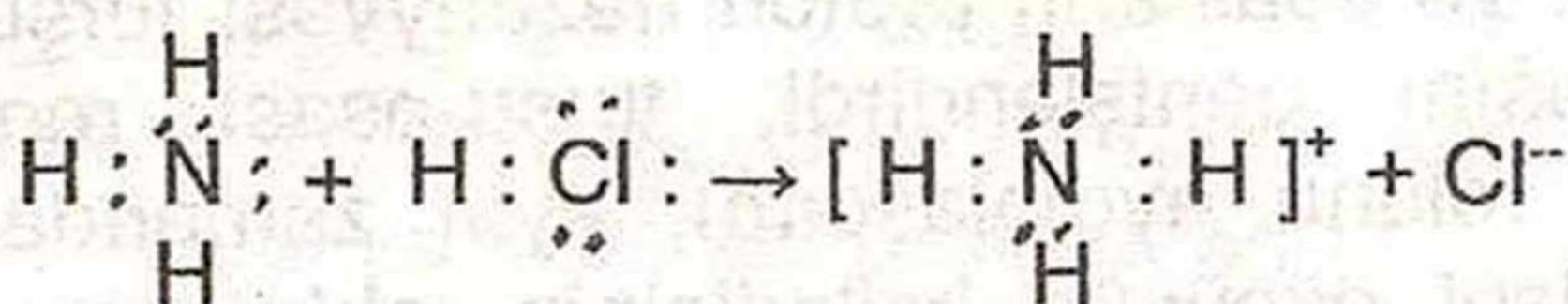
Lüisin turşuların elektron nəzəriyyəsi. Yuxarıda qeyd etdiyimiz nəzəriyyəyə görə turşunun əsas əlaməti onun molekulunda hidrogenin (proton) olmasıdır. Lakin elə nəzəriyyələr də vardır ki, onlar molekulda hidrogenin olmasını vacib saymır, eyni zamanda turşu-əsas prosesləri proton keçidi ilə bağlamır.

Turşu-əsas anlayışlarının əsasına Lüis turşularla əsasların qarşılıqlı təsirində elektron mexanizmini əsas götürür. Lüis nəzəriyyəsinə görə əsas bölünməmiş elektron cütünə malik olan, başqa atomla davamlı oktet qruplaşması əmələ gətirə bilən kimyəvi birləşmədir. Bu nöqtəyi-nəzərdən ammoniyak əsasdır. Ona görə ki, onun molekulunda $\text{H} : \text{N} : \text{H}$ bölünməmiş elektron cütü var. Turşu davamlı sistem H^+

əmələ gətirmək üçün molekulunda Cl elektron cütü çatışmayan maddədir. Bor 3-xlorid $\text{Cl} : \text{B} : \text{Cl}$ turşudur. Deməli, əsas elektron cütünün donoru, turşu isə akseptorudur. Neytrallaşma reaksiyası əsasın sərbəst elektron cütlərinin ümumiləşməsi nəticəsində koordinasiya əlaqənin yaranması ilə müşayiət olunur:



Koordinasiya əlaqənin yaranması neytrallaşma reaksiyasının əsasını təşkil edir. Onun ardınca ionlaşma gedə bilər:



M. İ. Usanoviçin aproton turşu nəzəriyyəsi. Bu nəzəriyyəyə görə duzun əmələ gəlməsi ilə nəticələnən bütün proseslər turşu-əsas proseslərdir. Turşular kation, yaxud elektromüsbət hissəcik verə və özünə anion, yaxud mənfi hissəcik birləşdirə bilən maddələr, əsaslar anion, yaxud mənfi hissəcik verə və özünə kation, yaxud elektromüsbət hissəcik birləşdirə bilən maddədir. Buna görə də elektron keçidi ilə müşayiət olunan oksidləşmə-reduksiya proseslərinə də turşu-əsas proseslərin xüsusi halı kimi baxılır.

H. A. İzmaylov turşu əsasların qarşılıqlı təsir mexanizmini müəyyən edən hidrogen əlaqəsinin əmələ gəlməsi ilə bağlı məsələləri ətraflı araşdırmışdır. Belə nəticəyə gəlmişdir ki, turşu tərkibində hidrogen olan və turşu-əsas qarşılıqlı təsirdə protonun donoru kimi iştirak edən, əsas isə turşu-əsas proseslərdə protonun akseptoru olan maddələrdirlər. Bitmiş turşu-əsas proseslərdə elektronun turşudan əsasa keçməsi baş verir. Bitməmiş turşu-əsas proseslərdə isə turşu ilə əsasın hidrogen əlaqəsi

hesabına birləşmə məhsulu əmələ gəlir. Müəllif qeyd edir ki, həlledicidən asılı olaraq maddə turşu, yaxud əsasi xassə meydana çıxara bilər. Maddənin xassə və quruluşuna əsasən onu turşulara, yaxud əsaslara aid etmək olmaz. Ancaq müəyyən etmək olar ki, bu və ya digər maddə müəyyən həlledicidə hansı funksiyanı yerinə yetirir.

FƏSİL III

QEYRİ-SU HƏLLEDİCİLƏRİN TƏSNİFATI

Həlledicilər iki yerə ayrılır:

- 1) donor akseptor xassələrinə, yəni turşu-əsas qarşılıqlı təsir prosesində iştirakının xarakterinə,
- 2) elektrolitlərin nisbi gücünə təsirinə görə.

Turşu-əsassı proseslərdə iştirakının xarakterinə görə həlledicilər iki qrupa bölünür: aproton və protolitik həlledicilər.

Aproton həlledicilər - inert xarakterli kimyəvi birləşmələr olub, molekulları praktiki olaraq nə proton verir, nə də ki, özlərinə proton birləşdirir. Aproton həlledicilərin molekulları ionlaşmırlar. Bu həlledicilər həll olan maddə ilə protolitik qarşılıqlı təsirdə olmur. Bu həlledicilər mühitində turşu-əsas tarazlığında həlledici iştirak etmir. Bu tip həlledicilərə əsasən karbohidrogenlər (benzol, toluol, heksan və s.) və onların halogenli törəmələri (karbon 4-xlorid, xloroform, dixloretan və s.) aiddir.

Protolitik həlledicilər - molekulları proton verə və ala bilən kimyəvi birləşmələrdir. Protolitik həlledicilər turşu-əsassı proseslərdə bilavasitə iştirak edirlər. Aproton həlledicilər qrupuna daxil olmayan bütün həlledicilər bu qrupa aiddir.

Əlbətdə, həlledicilərin aproton və protolitik həlledicilərə bölgüsü xeyli dərəcədə nisbi xarakter daşıyır.

Protolitik həlledicilər də öz növbəsində üç qrupa ayrılır: amfiprot, protogen (turşu) və protofil (əsassı).

Amfiprot həlledicilər - turşu xassəli maddələrə qarşı əsassı, əsassı xassəli maddələrə qarşı isə turşu rolunu oynayan, amfoter xassəli kimyəvi birləşmələrdir. Amfiprot həlledicilərin molekulları həm proton verə və həm də ala

bilirlər. Bu tip həlledicilərə spirtlər, ketonlar, nitrillər və başqa üzvi həlledicilər aiddir.

Protogen həlledicilər - turşu xassəli kimyəvi birləşmələr olub, molekulları asanlıqla proton verə bilməsi ilə fərqlənir. Bunlarda protona qarşı akseptor xassəsi donora nisbətən həmişə yüksəkdir. Protona yaxınlığına görə NH_2^+ ionları (419 kkal q-ion), hətta OH^- -ionlarından üstündür. Proton həlledicilərə maye ammonyak, piridin, hidrazin və bir çox aminlər aiddir.

Turşu, əsas və duzların nisbi gücünə təsir xarakterinə görə bütün həlledicilər iki qrupa ayrılır; fərqləndiricilər və tarazlayıcılar. Tarazlayıcı həlledicilər mühitində müxtəlif turşuların (əsaslar, duzlar) gücləri bərabərləşir. Fərqləndirici həlledicilər mühitində elektrolitlər (turşu, əsas və duzlar) öz güclərinə görə kəskin fərqlənirlər. Bu həlledicilər elektrolitləri güclərinə görə seçir, fərqləndirir. Həlledicilərdə elektrolitlərin gücü su mühitinə nisbətən tamam başqa qiymət alır.

FƏSİL IV

QEYRİ-SU HƏLLEDİCİLƏRİN TƏMİZLƏNMƏSİ VƏ SUSUZLAŞDIRILMASI

1. Protogen həlledicilər

Qarışqa turşusu. "T" çeşidli qarışqa turşusu 99,7 %-li olur. Titrlemədə mühit kimi istifadə edildikdə əksər vaxt təmizləmə tələb olunmur. Aşağı qatılıqlı qarışqa turşusu istifadə edildikdə, otaq temperaturunda vakuumda destillə edilir; buxarları buzla soyudulan kolbaya kondensasiya olunur. Beş dəfə fraksiyalı destillədən sonra alınan preparat kristallaşdırılır.

Tərkibində 99 % əsas maddə olan preparat almaq üçün texniki qarışqa turşusu iki mərhələli destillə ilə təmizlənir. Birinci destillədə suyun əsas hissəsindən təmizlənir. Sonra, alınan turşu 3-6 dəfə artıq miqdarda götürülmüş yağ turşusu ilə azeotrop qarışıq halında destillə edilir.

Qarışqa turşusunun quruducusu kimi borat turşusundan və susuz mis 2-sulfatdan istifadə olunur:

- 1) qarışqa turşusu bir neçə gün toz halında olan borat turşusu üzərində saxlanılır, sonra aşağı təzyiqdə və 22-25 °S temperaturda qovulur;
- 2) susuz mis 2-sulfat üzərindən aşağı təzyiqdə qovulur;
- 3) bir neçə dəfə dondurulur.

Qeyd edək ki, qarışqa turşusundan həlledici kimi istifadə etdikdə onun tamamilə susuzlaşmasına bir o qədər də ehtiyac yoxdur.

Sirkə turşusu. "Buzlu" çeşidli sirkə turşusunda 99,8%, k.t. və a.ü.t. çeşidli sulfat turşusunda isə 98,0 % əsas maddə olur. Sirkə turşusunda xloridlərin, sulfatların və ağır

metalların qarışığı olur. Turşunun təmizliyini ərimə temperaturunun, xüsusi elektrik keçiriciliyinin təyininə və donma əyrisinə görə yoxlayırlar. Sirkə turşusu qarışıqlardan aşağıdakı üsullarla təmizlənir:

- 1) buzlu sirkə turşusunu təmizləmək üçün 200 q turşu 4 q kalium-permanqanatla qarışdırılır və üçseksiyalı kolonkada destillə edilir. Alınmış destillat hissəli kristallaşdırılır: bunun üçün 600 q turşu natamam dondurulur, donmayan hissədən 300 ml götürülür, qalıq qızdırılıb həll edilir, 6 q kalium-permanqanatla qarışdırılıb fraksiyalı destillə olunur. 116,5 - 117, 5° S-də (765 mm c. cüt.) gələn fraksiya götürülür;
- 2) texniki sirkə turşusunun tərkibində olan suyun miqdarına müvafiq sirkə anhidridi əlavə edilir və xrom 3-oksidi üzərindən destillə edilir;
- 3) texniki turşu bərabər həcmdə su ilə qarışdırılır, turşunun 1-2 % miqdarına müvafiq aktivləşdirilmiş kömür əlavə edilir, 10-15 dəqiqə qaynadılır, süzülür və destillə edilir.

Sirkə turşusunun quruducusu kimi fosfor 5-oksidi, bor 3-asetatı, maqnezium-perxlorat, susuz mis 2-sulfat və xrom 3-asetat yararlıdır. Susuzlaşdırma bir neçə üsulla yerinə yetirilir.

- 1) fosfor 5-oksidi əlavə edilmiş turşu 20 dəqiqə ərzində çalxalanır. Sonra şüşə pambıq və fosfor 5-oksidi qatından destillə kolbasına süzülür, qovulur;
- 2) turşuya sirkə anhidridi əlavə edilir: əgər az miqdar anhidrid sonrakı prosesə mane olursa, belə turşu destillə edilmədən istifadə oluna bilər;
- 3) turşunu dəfələrlə dondurmaqla da onda olan sudan azad etmək olar.

Propion turşusu. "T" çeşidli propion turşusu 99 %-li olur. Propion turşusu natrium-sulfat üzərində qurudulur. Fraksiyalı destillə edilir. 139-141° S-də qaynayan fraksiya götürülür. Sonra kalium-permanqanat üzərindən destillə edilir, 140, 7 °S-də (760 mm c. cüt.) ayrılan fraksiya toplanır.

Sirkə anhidridi. Sirkə anhidridi iki çeşiddə - a. ü. t. (97 %-li) və "t" (93 %-li) buraxılır. Anhidriddə qarışıq olaraq sirkə turşusu olur. Anhidrid sirkə turşusundan aşağıdakı üsullardan biri ilə təmizlənir:

- 1) sirkə anhidridi əks soyuducu qoşulmuş kolbada kalsium-karbid üzərində qaynadılır və sonra destillə edilir;
- 2) 97 %-li sirkə anhidridi bir neçə gün nazik doğranmış natrium metalı üzərində saxlanılır. Vakuumba bir neçə saat qaynadılır. Sonra natrium metalı və natrium-asetat qarışığından qovulur. Alınmış sirkə anhidridinin təmizlənməsi fraksiyalı qovma ilə başa çatır.

2. Protofil həlledicilər.

Piridin. Texniki piridində özünün yüksək homoloqları (lutidin, pikolin və kollidin) və başqa qarışıqlar olur. Laboratoriya şəraitində piridini yüksək homoloqlardan təmizləmək mümkün deyildir. Başqa qarışıqlardan aşağıdakı üsullardan biri ilə təmizlənir:

- 1) piridin 5 %-li permanqanat məhlulu ilə qaynadılır. Qaynama yeni hissə piridin əlavə edildikdə 2 saat ərzində rəngsizləşməzsə dayandırılır. Sonra qovulur.
- 2) 365 ml suda həll edilmiş 424 q sink-xlorid, 173 ml qatı sulfat turşusu və 345 ml 95,6 %-li spirdən ibarət qarışıq 500 ml təzə qovulmuş piridin əlavə

edilir. Az müddət ərzində məhluldan $2C_5H_5N \cdot ZnCl_2$ tərkibli duz kristallaşdırılır. Çöküntü süzülür iki dəfə mütləq spirtdən kristallaşdırılır. Duz natrium-hidroksid məhlulu ilə parçalanır. Piridin süzülüb ayrılır və susuzlaşdırılır; piridin bir həftə müddətində bərk kalium-hidroksid, yaxud barium-oksid üzərində saxlanılır, sonra fraksiyalı destillə edilir. Quru (susuzlaşdırılmış) piridin çox higroskopik olduğundan, o ağzı yaxşı bağlanmış, yaxud ağzı əridilmiş qabda saxlanılır.

Dioksan. Dioksanda sudan başqa asetaldehid və qlikol asetallar olur. Dioksan aşağıdakı üsulla təmizlənir: 1 l dioksan üzərinə 14 ml qatı xlorid turşusu və 100 ml su əlavə edilir. Alınan qarışıq əks soyuducu qoşulmuş Vürts kolbasında 6-10 saat qaynadılır. Qızdırma zamanı əmələ gələn sirkə aldehidini qovmaq üçün məhluldan azot qazı buraxılır. Qarışıq soyuduqdan sonra məhlula bərk kalium-hidroksid əlavə edilir, su təbəqəsi ayrılır və dioksan kalium-hidroksid üzərindən 24 saat müddətində qurudulur. Bundan sonra maye 6-12 saat natrium metalı üzərində qurudularaq, natrium metalı üzərindən də qovulur.

Dioksanı təmizləmək üçün asbestlə qarışdırılır, bir saat çalxalanır, süzülür, natrium metalı üzərindən qovulur və OH - formada ionit doldurulmuş iondəyişmə kolonkasından buraxılır.

3. Amfiprotion həlledicilər, spirlər.

Metil spirti. Metil spirti "k.t." (99 %-li) və "t" (97-98 %-li) çeşiddə buraxılır. Ağacın quru destilləsindən alınan metil spirtində çətin ayrılan qarışıq - asetondur (1 %-ə qədər).

Metil spirti asetondan aşağıdakı üsulla təmizlənir: 500 ml metil spirti, 25 ml furfural və 60 ml 10 %-li natrium-hidroksid məhlulundan ibarət qarışıq əks soyuducusu olan

yumrudib kolbada 6-12 saat qızdırılır. Sonra fraksiyalı qovulur. Kolbada furfurool və asetonadan əmələ gələn qatran qalır.

Metil spirtini qurutmaq üçün kalsium-oksidi, barium-oksidi, maqnezium metalı və s. işlədilir. Spirt bir neçə üsulla susuzlaşdırılır:

1) 2 l metil spirtinə 200 q bərk oksid əlavə edilir, əks soyuducu birləşdirilmiş kolbada 1-6 saat qaynadılır. Spirtin rəngi sarıya çaldıqda tam susuzlaşma hesab olunur. Qaynatma dayandırılıb qovulmaya keçdikdə qaynama prosesi davam etdirilir. Qurutmadan sonra spirtə nəmlik 0,1% -dən çox olmur.

2) Əks soyuducu birləşdirilmiş 1,5 l-lik yumrudib kolbaya 75-100 ml 99,5 %-li metil spirti, 5 q xırdalanmış maqnezium yonqarı və 0,5 q yod kristalı tökülür. Qarışıq maqnezium tamamilə həll olana kimi qızdırılır. Sonra 900 ml 99,5 %-li metil spirti əlavə edilir, 0,5 saat qaynadılır və qovulur. Metodla 99,95 %-li metil spirti almaq mümkündür.

Qurudulmuş metil spirti çox higroskopikdir. Spirt doldurulmuş qabın ağzı bir neçə dəfə açılıb-bağlandıqda artıq quru spirtə danışmaq olmaz. Spirtə suyun miqdarını yoxlamaq üçün mis 2-sulfatdan, yaxud kalium-qurğuşun-yodid ikiqat duzundan istifadə edilir.

Etil spirti. Kimya zavodlarında 99,5 %-li rektifikat, yaxud 96,2 %-li yüksək təmizlikli rektifikat və 95-94 %-li texniki etil spirti buraxılır. Etil spirtində qarışıq şəklində sivi yağ, aldehidlər, mürəkkəb efirlər və ketonlar olur. Etil spirtini həlledici kimi istifadə etdikdə o təmizlənmir.

Etil spirtini susuzlaşdırdıqda, metil spirtində istifadə olunan metodlardan başqa aşağıdakı üsullardan da istifadə edilir:

1) əks soyuducu və kalsium-xlorid borusu ilə birləşdirilmiş 1,5 l-lik yumrudib kolbaya 1 l etil spirti töküb, tədricən, hissələrlə 7 q natrium metalı əlavə edilir. Natriumla reaksiya qutardıqdan sonra, qarışığa 25 q oksalat turşusunun dietil efiri tökülür. Qarışıq iki saat qaynadılır, sonra qovulur. Alınan etil spirtində suyun miqdarı 0,05%-dən artıq olmur.

2) Etil spirtini susuzlaşdırmaq üçün kalium metalı yonqarından istifadə edilir. Bəzən metalda kalsium-nitrid qarışığı olur ki, bu da spirtə ammoniyakın əmələ gəlməsinə səbəb olur. Metalın səthinə yapışmış kalsium-nitrid təmizlənir və susuzlaşdırılmış karbon 4-xloridlə yuyulur. 1 l spirtə 20 q metal yonqarı əlavə edib 24 saat saxlanılır, yaxud da əks soyuduculu kolbada qaynadılır. Ammoniyakdan təmizləmək üçün 1 l etil spirtində 0,2 q alizarin həll edilir. Alınmış məhluldan 10 ml götürüb üzərinə 0,5 q çaxır turşusu tökülür. Hazırlanmış qarışıq damcılarla təmiz sarı rəng alınanadək spirtə əlavə edilir. Sonra bir neçə damcı da artıq töküb qovulur.

Spirtə nəmin varlığını aşkar etməkdən ötrü metil spirti üçün yazılanlardan başqa, kalium-permanqanatdan istifadə olunur. Nəmliyi olan spirt kalium-permanqanatla çəhrayı rəng verdiyi halda, quru spirtə rəng zəif sarı olur.

n - Propil spirti. n-propil spirtində əsas qarışıq 2-allil spirtidir. n-propil spirtini təmizləmək üçün 1 l spirtə 15 ml brom əlavə edib az miqdar kalsium-karbonat üzərindən fraksiyalı destillə edilir.

İzopropil spirti. İzopropil spirti 99,0 %-li "mütləq" və 85 %-li texniki çeşiddə buraxılır. Mütləq spirt xüsusi təmizləmə tələb etmir. Texniki spirt isə əvvəlcə natrium-

hidroksid məhlulu ilə işlənir. Sonra bir neçə dəfə qovulur. Axırncı qovulmadan sonra 0,5 %-li mis 1-xlorid əlavə etməklə stabilizə edilir.

n-Butil spirti. "A. ü. t." və "t" çeşidli n-butil spirti 95%-li olur. Onda olan qarışıqlar əsasən əsaslar, aldehidlər, ketonlar və mürəkkəb efirlərdir. Əsaslar, aldehidlər və ketonlardan təmizləmək üçün n-butil spirti duru sulfat turşusu və natrium-bisulfat məhlulları ilə yuyulur. Mürəkkəb efirlərdən təmizləmək üçün isə spirtə 20 %-li natrium-hidroksid məhlulu əlavə edib 1,5 saat qaynadılır.

İzobutil spirti. "A. ü. t." və "t" çeşidli spirt 95 %-li olur. Təmizləmə metodikası n-butil spirtində olduğu kimidir.

n-Propil, izopropil, n-butil və izobutil spirtlərinin susuzlaşdırılması metil və etil spirtlərində olduğu kimidir.

Ketonlar.

Aseton. Texniki asetonda həmişə asetat turşusu, metil spirti və su olur. Aseton qarışıqlardan bir neçə üsulla təmizlənir:

- 1) 1 l-lik kolbaya 700 ml asetona töküldüyü üzərinə 20 ml suda həll edilmiş 3 q gümüş-nitrat və 20 ml 1 n natrium-hidroksid məhlulları əlavə edilir. Qarışıq 10 dəqiqə çalxalanır. Çöküntü süzülüb atılır, süzüntü qovulur.
- 2) 1 l asetona 4 q kalium-permanqanat məhlulu və 100 ml suda həll edilmiş 6 q kristallik natrium-karbonat əlavə edilib, qovulur. Bəzən permanqanatla qovmaq kifayət edir.
- 3) Aseton bir neçə dəfə kalium-permanqanatın doymuş məhlulu ilə işlənir. Sonra ayrıca qıfda ayrılaraq qovulur.

- 4) 100 q təmiz toz şəkilli natrium-yodid 400 ml qızdırılmış asetonunda həll edilir. Məhlul dərhal duz-buz qarışığı doldurulmuş qabda -3°S -ə kimi soyudulur. Məhluldan $\text{NaJ} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ tərkibli məhsul kristallaşdırılır. Çöküntü süzülür və destillə kolbasına keçirilir. Zəif qızdırdıqda birləşmə parçalanır, aseton ayrılır və qovulur.

Metiletilketon, metilbutilketon, metilizobutilketon. Bu həlledicilər aseton təmizlənən üsullarla təmizlənir.

Sikloheksanon. Sikloheksanon adətən sikloheksanoldan təmizlənir. Bu məqsədlə xromat turşusundan, yaxud semikarbazondan istifadə edilir. Sikloheksanonun susuzlaşdırılması asetonunda olduğu kimidir.

Ümumiyyətlə, ketonları susuzlaşdırmaq üçün, adətən onlar susuz kalium-karbonatla qarışdırılıb bir sutka saxlanır, sonra qovulurlar.

Nitrillər

Asetonitril. Asetonitrili təmizləmək və susuzlaşdırmaq üçün dəfələrlə fosfor 5-oksidi üzərində qaynadılır. Qaynatma P_2O_5 asetonitrildə rəng verməyə qədər davam etdirilir. Sonra asetonitrili fosfor 5-oksidi izindən təmizləmək üçün susuz kalium-karbonat üzərindən qovulur. Susuzlaşdırmaq üçün ərincmiş kalsium-xloriddən də istifadə etmək olar.

Karbohidrogenlərin nitrotörəmələri.

Nitrometan. Nitrometanda qarışıq kimi formaldehid və asetaldehid olur. Həlledici kimi istifadə olunduqda adətən nitrometani təmizləməyə ehtiyac yoxdur. Nitrometanda suyun miqdarı da az olur. Susuzlaşdırmaq üçün nitrometan

fosfor 5-oksidi, yaxud kalsium-xlorid üzərində saxlanılır. Sonra fraksiyalı destillə edilir.

Nitrobenzol. Texniki nitrobenzolda dinitrobenzol olur. Nitrobenzolu təmizləmək və susuzlaşdırmaq üçün o su buxarı ilə qovulur, sudan ayrılır. Kalsium-xlorid üzərində qurudulub, destillə edilir.

4. Aproton həlledicilər.

Benzol. Texniki benzolda az miqdarda (0,02 %) su, tiofen və digər qarışıqlar olur. Qarışıqlardan təmizləmək üçün 1 l benzola 100-150 ml qatı sulfat turşusu qatıb çalxalanır. Sulfat turşusu ilə yuma tiofenə əks reaksiya verənə qədər davam etdirilir. Sonra turşu qatı ayrıcı qıfda ayrılır. Benzol destillə suyu, 10 %-li natrium-karbonat və yenidən destillə suyu ilə yuyulur. Kalsium-xloridlə qurudulur, süzülüb qovulur. 80°S-də qovulan (760 mm c.süt) fraksiya götürülür. Təmizlənmiş benzol natrium metalı yonqarı üzərində saxlanılır. Saxlama qaz qabarcıqları ayrılıb qutaranadək davam etdirilir. Sonra qovulur.

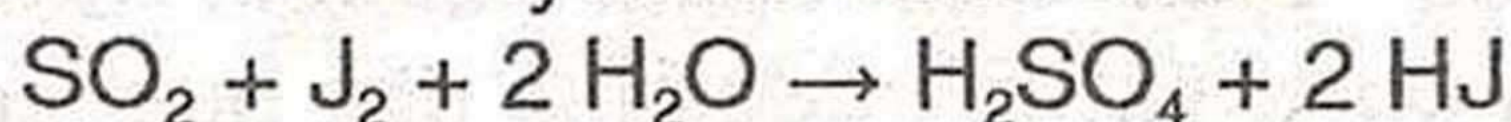
Xloroform. Xloroformu stabiləşdirmək üçün ona 1 % etil spirti vurulur. Xloroform etil spirtindən iki üsulla təmizlənir:

- 1) xloroform bir neçə dəfə özündən iki dəfə az həcmdə su ilə qarışdırılıb çalxalanır, ayrıcı qıfda ayrılır.
- 2) 100 ml xloroforma 5 ml qatı sulfat turşusu əlavə edib çalxalanır. Turşu qatı ayrılır və xloroform su ilə yuyulur, aşağı təbəqə ayrılır. Xloroform kalsium-xlorid, kalium-karbonat və fosfor 5-oksidlə qurudulub, qovulur. Bütün əməliyyatlar qaranlıqda aparılır, belə ki, işıqda xloroform fosgenə və hidrogen-xloridə parçalanır.

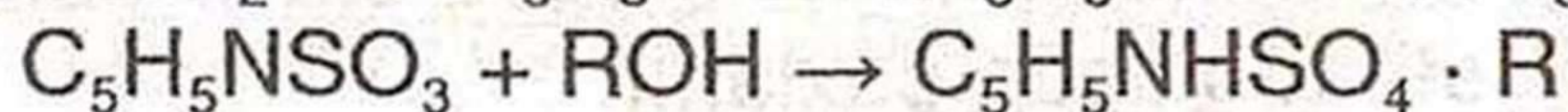
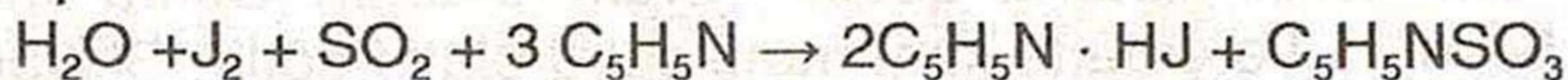
Karbon 4-xlorid. Texniki karbon 4-xloriddə 4 %-ə qədər karbon-sulfid və heksaxloreten olur. Karbon-sulfiddən təmizləmək üçün 60 ml suda həll edilmiş 60 q kalium-hidroksid məhlulu və 100 ml etil spirti qatılır. 50-60 °S-də 0,5 saat çalxalanır. Sonra su ilə yuyulur. Proses kalium-hidroksidin miqdarı iki dəfə az götürülməklə təkrar aparılır. Su təbəqəsi ayrıldıqdan sonra karbon 4-xlorid kalsium-xlorid üzərində qurudulur, süzülür və qovulur. Heksaxloretenədən təmizləmək üçün karbon 4-xloridlə qovulma zamanı parafin əlavə edilir, xloroform kimi qurudulur. Xloroformdan fərqli olaraq karbon 4-xlorid işığa həssas deyildir.

5. Həlledicilərdə suyun təyini.

Üzvi həlledicilərdə suyu miqdarı təyin etmək üçün çox vaxt Fişer metodundan istifadə edilir. Metod yodun kükürd 4-oksidlə su iştirakı ilə reduksiyasına əsaslanır:



Reaksiyanı ancaq piridin və spirtin iştirakı ilə aparmaq mümkündür:



Cihaz və reaktivlər:

Titrləmə cihazı reaktiv üçün sklyankadan və onunla şüşə boru vasitəsilə birləşmiş 10 ml-lik avtomatik büretmə ibarətdir. Reaktivin hava ilə təmasının qarşısını almaq üçün cihaz kalsium-xlorid doldurulmuş boru ilə əlaqələndirilir.

Titrləmə üçün həcmi 20-50 ml olan kolba. Kolba iki deşikli mantar ilə bağlanır. Deşiklərdən birinə kalsium-xlorid borusu keçirilir. Digəri büretmə ucu ilə birləşdirilir. Titrləmənin sonunda deşik şüşə çubuqla bağlanır.

Tərkibində 3 q/l-dən artıq suyu olmayan metil spirti;

2,5 q/l-dən artıq suyu olmayan piridin;

Kristallik yod;

Kükürd 4-oksidi;

Yod-piridin məhlulu. Məhlul metil spirti, piridin, yod və kükürd 4-oksiddən aşağıdakı ardıcılıqla hazırlanır: 1 l-lik tünd rəngli, yaxşı qurudulmuş sklyankaya 250 ml susuzlaşdırılmış metil spirti, 200 ml susuzlaşdırılmış piridin töküb yaxşı qarışdırılır. Sonra qarışığa ehtiyatla 76 q kristallik yod əlavə edib, həll olanadək qarışdırılır. 800-850 ml həcmə qədər metil spirti tökülür. Sklyanka iki şüşə borusu olan rezin mantarla kəp bağlanır. Borulardan biri sklyankanın dibinə çatmalı, o biri (qıssası) qazın çıxması üçündür. Sklyanka texniki tərəzidə çəkilir və kükürd 4-oksidlə doyurmaq üçün cihaza birləşdirilir. Məhlulu doyurmaq üçün kükürd 4-oksidi ballondan verilir, yaxud natrium-sulfidə qatı sulfat turşusu ilə təsir etməklə alınır. Hər iki halda qaz qurudulmaq üçün qatı sulfat turşusu doldurulmuş uducu qablardan buraxılır. Qurudulmuş qaz buz içərisinə qoyulmuş sklyankada uddurulur. Sklyanka dövrə çəkilir. Doyurma 60 q kütlə fərqi alınana qədər davam etdirilir. Sonra məhlulun həcmi 1 l-ə çatana kimi metil spirti əlavə edilir. Sklyanka kəp bağlanır, istifadə üçün saxlanılır.

Suyun miqdarı təyininə yod-piridin reaktivinə əvəzinə yod-asetat məhlulu da işlədilir. Məhlul yod, kükürd 4-oksidi, natrium-asetat və metil spirtindən ibarətdir. Yod-asetat reaktivinin tətbiqi də yuxarıdakı reaksiya tənliyinə əsaslanır. Bu halda sulfat və yodid turşuları natrium-asetatla əlaqələninir. Reaktiv az zəhərli olub, piridin kəskin, üfunətli iyi olmur.

Yod-asetat məhlulu. Tünd sklyankaya 700 ml metil spirti, 63 q həvəngdə əzilib xırdalanmış yod, 25 q susuzlaşdırılmış natrium-yodid və 87 q susuz natrium-asetat tökülür. Sklyanka rezin mantarla bağlanır, yod və duzlar həll olana kimi çalxalanır. Məhlul kükürd 4-oksidlə (yuxarıdakı

qaydada) 23 q kütlə fərqi alınana kimi uddurulur. Sonra məhlulun həcmi metil spirti ilə 1 l-ə çatdırılır. Sklyanka kip bağlanılıb saxlanılır.

Yod-piridin məhlulunun titrinin təyini. Quru 20 ml-lik kolbada 0,03 - 0,05 q dəqiq su nümunəsi çəkilir və yodpiridin məhlulu ilə rəngin sarıdan qırmızımtıl-qəhvəyiye keçənə qədər titrlənir. Yodpiridin məhlulunun titri düsturla hesablanır: $T = a/V$

T - 1 ml yodpiridin məhluluna müvafiq gələn məhlulun titri, yaxud suyun miqdarı, q; a - titrləmə üçün götürülmüş su nümunəsi, q; V - götürülmüş nümunənin titrlənməsinə sərf olunan yodpiridin məhlulunun həcmi, ml.

Titrləmədən qabaq həmişə yodpiridin məhlulunun titri yoxlanılır. Titrləmədə işlədilən bütün qablar yaxşı qurudulur və ekskatorda saxlanılır.

Analizin gedişi. Qurudulmuş, ekskatorda soyudulmuş və dəqiq analitik tərəzidə çəkilmiş 20 ml-lik kolbaya 5 ml nümunə tökülür və dərhal kolbanın mantarındakı çıxışı bağlanır. Kolba çəkilir, büretlə birləşdirilir və hissələrlə əlavə etməklə yodpiridin məhlulu ilə titrlənir. Hər hissə məhlul tökdükdən sonra, kolba bağlanır, yaxşı çalxalanır. Çöküntü üzərindəki məhlul şəffaflaşana kimi (1-2 dəq.) gözlənilir. Şəffaflaşmış məhlulun rənginin sarıdan qırmızımtıl-qəhvəyiye keçməsi titrləmənin sonunu göstərir.

Suyun nümunədə miqdarı düsturla hesablanır:

$$\% H_2O = V \cdot T \cdot 100 / a_1$$
düsturda V_1 - titrləməyə sərf olunan yodpiridin məhlulunun həcmi, ml; T - yodpiridin məhlulunun suya görə titri, q ml; a_1 - nümunə çəkisi, q.

FƏSİL V

ƏSASLARIN QEYRİ-SU MƏHLULLARDA TİTRLƏNMƏSİ

1. Əsasların titrlənməsində istifadə olunan həlledicilər.

Qeyri-su məhlullarda əsasi xassə meydana çıxaran maddələri təyin etmək üçün protolitik (protogen və amfiprotan), aproton və müxtəlif qarışıq həlledicilərdən istifadə olunur. Zəif əsasları təyin etmək üçün protogen həlledicilərdən susuz sirkə turşusu geniş tətbiq edilir. Sirkə turşusuna karbohidrogenlərin, onların halogenli törəmələrinin, dioksanın əlavə edilməsi titrlənmənin son nöqtəsinin kəskinliyini artırır; mühitin avtoprotoliz (ion hasil) sabitini azaldır.

Sirkə turşusu əsasların xassələrini fərqləndirir, $pK_s(H_2O)$ 10-14 olur. Buna görə də sirkə turşusu mühitində iki -, üç - və dördkomponentli əsasların qarışığını titrləmək mümkün olur. Məsələn, sirkə turşusu mühitində anilinin alkil, nitro -, nitrozo - və halogenli törəmələrini ayrıca titrləmək mümkündür. Müəyyən edilmişdir ki, bu cür əsasların ayrıca titrlənməsi üçün onların $pK_s(H_2O)$ kəmiyyətləri arasında fərq 0,8-1,5 vahid olması tamamilə kifayətdir.

Əsasları titrləmək üçün sirkə turşusunun sirkə anhidridi ilə qarışığından, eləcə də təmiz anhidriddən istifadə olunur. Sirkə anhidridi fərqləndirici həlledici kimi aminləri, sulfooksidləri və amidləri ayrıca titrləmək üçün tətbiq edilir.

Titrləməni sirkə anhidridi mühitində apardıqda sirkə turşusuna nisbətən şərait çox yaxşılaşır. Bu da bilavasitə sirkə anhidridinin avtoprotoliz sabitinin qiymətinin çox aşağı

olması ilə bağlıdır. Sirkə turşusundan fərqli olaraq sirkə anhidridi əsasları bütün turşu şkalası boyu fərqləndirir.

Sirkə turşusu və sirkə anhidridi mühitində titrlənməsi mümkün olmayan çox zəif əsasları $pK_B (H_2O) = 14-15$ titrləmək üçün həlledici olaraq qarışqa turşusundan istifadə edilir. Qarışqa turşusuna nitrometan, sirkə anhidridi və dioksan əlavə etdikdə titrləmə şəraiti yaxşılaşır.

Bir sıra amfiprotion həlledicilər mühitində əsasları titrlədikdə, protogen həlledicilər mühitində titrləməyə nisbətən titrləmənin son nöqtəsi daha kəskin, sıçrayışlı olur. Belə həlledicilərə ketonlar və asetonitril aid etmək olar. Bu həmin həlledicilərin avtoprotoliz sabitinin qiymətinin çox aşağı olması ilə bağlıdır. Ketonlar və asetonitril mühitində nəinki fərdi əsasları, eyni zamanda müxtəlif təbii qrup birləşmələrə məxsus qüvvəli və zəif əsasların qarışığının titrlənməsi mümkündür.

Nitrobenzol və nitrometan zəif əsaslara münasibətlərinə görə yüksək diferensasiya xassəsinə malikdir.

Əsasları titrləmək üçün mühit olaraq aproton həlledicilərdən geniş istifadə olunanları karbohidrogenlərdir (benzol, xlorbenzol, xloroform, dixloretan və b.)

2. Turşu xassəli titrləyicilər.

Qeyri-su mühitində əsasi xassəli birləşmələri titrləmək üçün qatılığı dəqiq və məlum olan reaktivlərin standart (titrli) məhlullarından, əsasən xlorat və xlorid turşularının qeyri-su məhlullarından istifadə edilir. Xlorat turşusu qeyri-su həlledicilər mühitində ən qüvvəli turşulardan biri olduğuna görə onun praktiki istifadəsi çox genişdir.

Titrli turşu məhlulları təyin olunan maddənin titrləndiyi həlledicidə həll edilməlidir. Məsələn, sirkə turşusu mühitində

titrləmədə titrləyici-xlorat turşusu məhlulu da sirkə turşusunda hazırlanır. Qlikol turşusu mühitində titrləmədə titrləyici də qlikol turşusunda hazırlanır.

Diferensasiyaedici həlledicilər mühitində titrləmədə xlorat turşusu məhlulu əsasən dioksan, yaxud ketonlarda hazırlanır. Xlorat turşusunun ketonlarda məhlullarından istifadə olunduqda titrləmənin son nöqtəsi kəskin artır. Diaminləri qarışıq həlledicilərdə, məsələn benzol, yaxud xloroformun asetonitrillər qarışığı mühitində titrlədikdə xlorat turşusu məhlulu karbohidrogenlərin asetonitrillə qarışığında hazırlanır.

Sirkə turşusu mühitində ftorsulfonat turşusu xlorat turşusundan da qüvvəlidir. Onun məhlulu daha sabit və hazırlanması asan olduğundan ən yaxşı titrləyici hesab edilir. Müəyyən edilmişdir ki, ftorsulfonat turşusunun metanol məhlullarından istifadə ən yaxşı nəticələr verir.

Titrləyici kimi alkil, yaxud arilsulfoturşulardan da istifadə olunur.

Titrləyici turşu məhlulları adətən 0,2 - 0,02 n qatılıq həddində hazırlanır. Göstərilən qatılıqlardan yuxarı, yaxud aşağı qatılıqlı məhlullar çox nadir hallarda istifadə olunur.

3. Titrləyici turşu məhlullarının hazırlanması.

Susuz sirkə turşusunda 0,1 n xlorat turşusu məhlulunun hazırlanması. 8,5 ml 72 %-li xlorat turşusu az hissələrlə, daim soyudulmaqla 100 ml susuz sirkə turşusunda həll edilir. Xlorat turşusunda olan suyu sirkə turşusuna çevirmək üçün məhlulun üzərinə 30 ml sirkə anhidridi əlavə edilir. Kolba mantar ilə bağlanır, bir sutka qaranlıq yerdə saxlanır, sonra məhlulun həcmi 1 l-ə çatdırılır. Xlorat turşusunun aşağı qatılıqlı məhlulundan istifadə edildikdə onda olan suyun miqdarına müvafiq olaraq sirkə

anhidridinin miqdarı da artıq götürülür. 0,1 n-dan aşağı qatılıqlı xlorat turşusunun standart məhlulu hazırlandıqda, qatı məhlul susuz sirkə turşusu ilə durulaşdırılır.

Xlorat turşusunun dioksan, spirt və ketonlarda 0,1 n məhlulunun hazırlanması. Avtomatik yarım-mikrobüretlə birləşdirilmiş sklaynkada 8,5 ml 72 %-li xlorat turşusu 1 l müvafiq həlledicidə həll edilir, çalxalayaraq qarışdırılır, kolbanın ağzı bağlanaraq 3-4 sutka saxlanır. Titrləmənin hansı mühitdə aparılmasından asılı olaraq, xlorat turşusu dioksanda, metil, etil spirtlərində, asetonda, metiletilketonda hazırlanır. Xlorat turşusu keton mühitində olduqda az müddətdən sonra tündləşərək qəhvəyi rəng alır. Buna baxmayaraq məhlulun titri 3-4 həftə dəyişməz qalır.

Xlorat turşusunun qarışıq həlledicilərdə 0,1 n məhlulunun hazırlanması. 8,5 ml 72 %-li xlorat turşusu 330 ml asetonitrildə həll edilir, xloroform, yaxud benzolla həcmi 1 l-ə çatdırılır. Kolbanın ağzı bağlanır və məhlul 3-4 sutka saxlanır. Xlorat turşusu məhlulu, eyni zamanda etilenqlikol-izopropil spirti (1 : 1) qarışığında da hazırlanır.

Xlorid turşusunun spirt və qlikollarda 0,1 n məhlulunun hazırlanması. 9 ml (12 n) qatı xlorid turşusu 1 l təmizlənmiş həlledicidə həll edilir, 3-4 sutka saxlanır. Xlorid turşusunda olan az miqdar su titrləməyə mane olmur. Xlorid turşusu məhlulu müxtəlif spirtlərdə və etilenqlikol-izopropil spirti (1 : 1) qarışığında hazırlanır.

4. Turşu məhlullarının titrinin müəyyənləşdirilməsi.

Turşu məhlullarının titrini müəyyən etmək üçün kalium-biftalat, natrium-karbonat, difenilquanidin, strixinin, atropin və digər maddələrdən istifadə olunur.

Turşu məhlullarının titrinin kalium-biftalata görə təyini. 26 saat ərzində 110°S temperaturada qurudulmuş 0,4

q kalium-biftalat nümunəsi qızdırılmaqla sirkə turşusunda həll edilir. Otaq temperaturuna qədər soyudulur, 50 ml-lik kolbaya keçirilərək, bölgüsünə qədər sirkə turşusu əlavə edilir. Məhluldan 10 ml götürüb titrləmə stəkanına tökülür, 20 ml sirkə turşusu əlavə edilir. Məhlula susuz sirkə turşusunda hazırlanmış 2 damcı 0,2 %-li indikator - kristal bənövşəyisi əlavə edib, məhlulun göy rənginin göyümtül-yaşıl dəyişilməsinə qədər titrlənir. Yaxud, məhlul potensiometrik metodla titrlənir.

Xlorat turşusunun dioksan məhlulunda titrini təyin etdikdə indikator kimi susuz sirkə turşusunda hazırlanmış 1 %-li metil bənövşəyisi məhlulundan istifadə edilir. Məhlulun rəngi bənövşəyidən göyə keçənə qədər titrləmə davam etdirilir.

Natrium-karbonata görə turşu məhlullarının titrinin müəyyən edilməsi. 270-300°S temperaturada qurudulmuş 0,25 q k. t. natrium-karbonat nümunəsi farfor kasaya tökülür. Karbonatı asetata çevirmək üçün nümunə üzərinə bir neçə damcı susuz sirkə turşusu əlavə edilir. Su hamamında quruyana qədər buxarlandırılır. Qalıq sirkə turşusunda həll edilir, 50 ml-lik kolbaya keçirilir və bölgüsünə kimi sirkə turşusu əlavə edilir. Məhluldan 10 ml götürüb titrləmə stəkanına keçirilir, üzərinə 20 ml həlledici əlavə edib vizual, yaxud potensiometrik metodla titrlənir.

Məhlulların titrini müəyyən etdikdə istifadə olunan həlledicidən, eyni zamanda sonrakı proseslərdə də istifadə olunmalıdır. Əyər təyinedici maddə həmin həlledicidə həll olmur, onda məhlulun titri sirkə turşusunda, yaxud karbohidrogen əlavə edilmiş qlikollarda təyin edilir. Sirkə turşusu istifadə edildikdə indikator kimi kristallik bənövşəyisindən, qlikollardan istifadə etdikdə isə indikator kimi metil çəhrayı, metil qırmızısı, yaxud timol mavisindən istifadə edilir. Indikatorların rəng dəyişməsinə

kəskinləşdirmək üçün mühitə az miqdar xloroform, yaxud fenol əlavə etmək lazımdır.

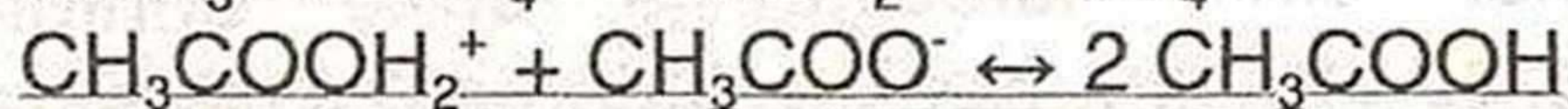
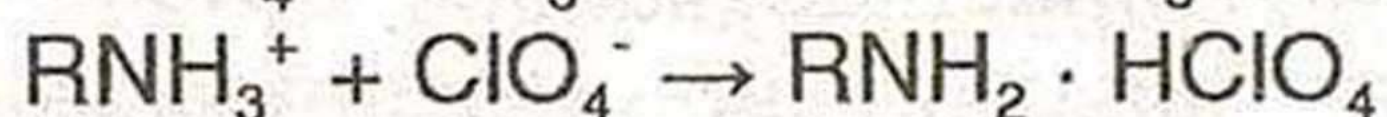
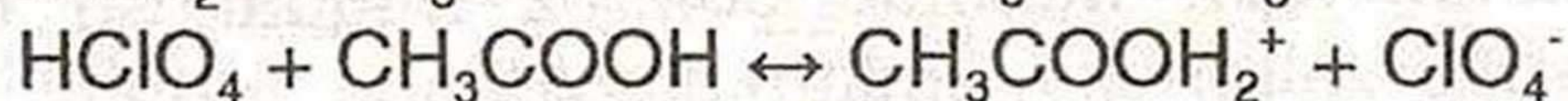
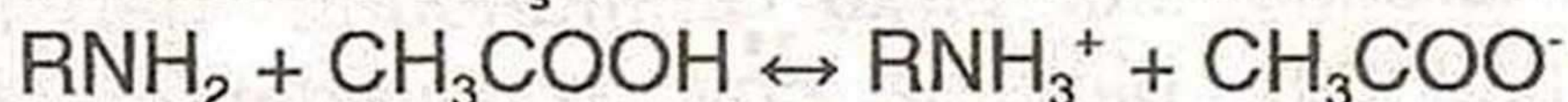
Difenilquanidinə görə turşu məhlullarının titrlərinin müəyyənləşdirilməsi. 0,12 q difenilquanidin nümunəsi 25 ml həlledicidə həll edilib potensiometrlik metodla titrlənir. Difenilquanidin çox əlverişli titrləyici maddədir; o asan təmizlənir, böyük ekvivalent kütləsi var və əksər üzvi həlledicilərdə asan həll olur.

5. Fərdi əsasların titrlənməsi.

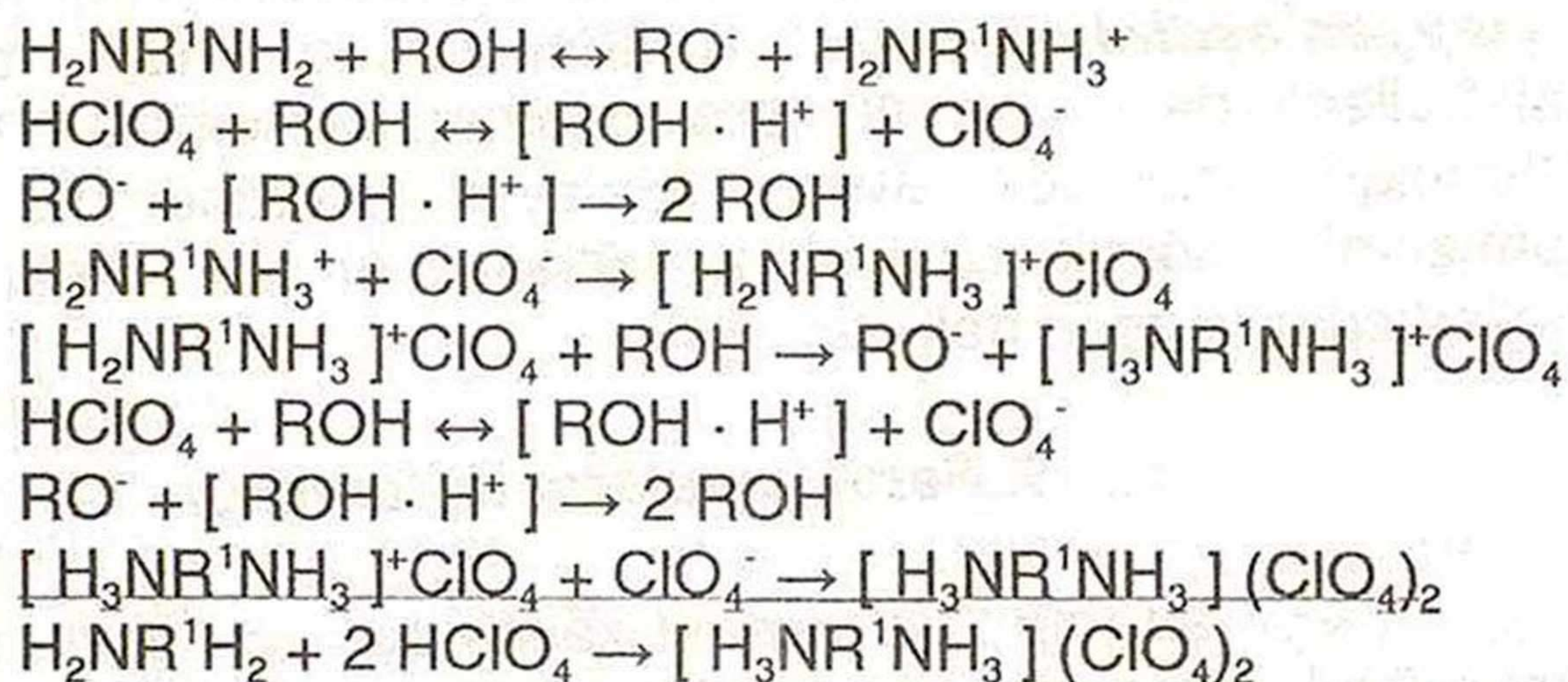
Qeyri-su mühitində əsasi xassə daşıyan çoxlu sayda qeyri-üzvi və üzvi birləşmələri təyin etmək olar. Belə birləşmələrə qeyri-üzvi əsaslar, alifatik, aromatik, heterosiklik aminlər, diaminlər və onların törəmələri, fosfinlər, amidlər, imidlər, alkaloidlər, aminoksidlər, fosfinoksidlər, vitaminlər, antibiotiklər, eyni zamanda müxtəlif farmaseptik preparatlar və b. aiddir. Bu birləşmələrin əksəriyyəti suda həll olmur, həll olanlar da çox zəif əsasi xassəli olduqlarından titrləmənin sonu kəskin olmur.

Əsasların qeyri-su məhlullarda titrlənməsi vizual, potensiometrlik, konduktometrlik, spektrofotometrlik və s. metodlarla yerinə yetirilir. Aşağıda qeyri-su məhlullarda əsasların titrlənməsi zamanı gedən kimyəvi reaksiyaların tənlikləri verilir.

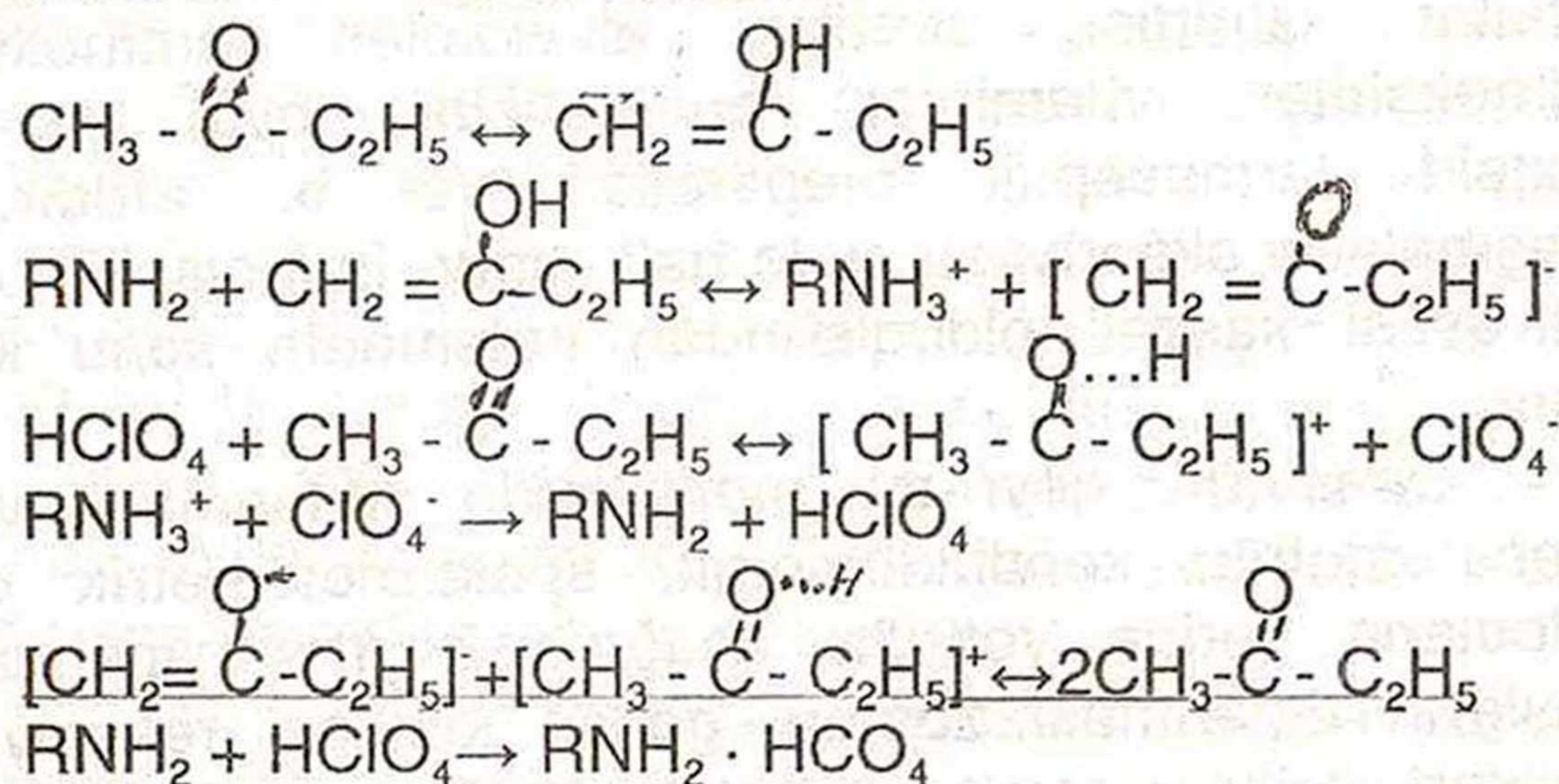
I. Susuz sirkə turşusu mühitində aminlərin xlorat turşusunun sirkə turşusu məhlulu ilə titrlənməsi:



II. Spirt mühitində diaminin xlorat turşusunun spirt məhlulu ilə titrlənməsi:



III. Metiletilketon mühitində aminin xlorat turşusunun metiletilketon məhlulu ilə titrlənməsi:



Müəyyən olmuşdur ki, çox zəif əsas olan moçevina, tiomoçevina, kofein, teobromin və b. susuz sirkə turşusu, yaxud sirkə turşusu ilə sirkə anhidridinin qarışığında titrləmək mümkündür. Mühitdə çox az miqdar su olarsa titrləməni yerinə yetirmək mümkün deyildir.

Alkaloidlər sirkə turşusu ilə sirkə anhidridinin qarışığında yaxşı titrlənir. Kəskin titrləmə sıçrayışına nail olmaq üçün mühitə civə-asetat əlavə edilir.

Aldehidlərin, ketonların əsas kimi sulfat turşusu mühitində konduktometrik titrlənməsi çox asan gedir.

Bəzən qeyri-su mühitində əsasi xassə biruzə verməyən birləşmələri titrləmək üçün onları müvafiq reagentlərlə işləyir, əsasi xassəli birləşmələrə çevirdikdən sonra turşularla titrləyirlər. Məsələn, diaminləri xloranillə oksidləşdirir, diiminləri isə hidroxinonla reduksiya edərək əsasi xassəli birləşmələrə çevirdikdən sonra turşularla titrləyirlər.

Qeyri-su mühitində əsasların titrlənməsi elmi-tədqiqat və zavod laboratoriyalarında müxtəlif istehsal məhsullarının analizində geniş tətbiq olunur. Məsələn, susuz sirkə turşusu mühitində karbohidrogenlərdə, neft və daş kömür məhsullarında əsas qarışıqları təyin edirlər.

Anilinin təyini. Tərkibində 0,3 - 0,5 mq - əkv təyin olunan maddə olan başlanğıc nümunə, əvvəlcədən kristallik bənövşəyiye görə neytrallaşdırılmış sirkə turşusu tökülmüş titrləmə stəkanına əlavə edilir. Xlorat turşusu məhlulu ilə vizual, yaxud potensiometrik metodla titrlənir. Vizual metodla titrləmənin son nöqtəsi rəngin göydən göyümtül-yaşıla keçməsi ilə müəyyən edilir. Anilini titrləmək üçün mühit olaraq ketonlar, nitrillər və onların karbohidrogenlərlə qarşığından istifadə edilir. Metodika ilə anilinin müxtəlif törəmələrini, toluidinləri, piridin və başqa əsasları $\pm 1 - 2 \%$ nisbi səhflə təyin etmək olur.

Suda həll olmayan üzvi əsasların təyini. Suda həll olmayan əsaslar-difenilquanidin, tiramin, o - fenontrolin, benzimidazol, akridin və başqaları spirtlərdə, ketonlarda və karbohidrogenlərdə asan həll olurlar. Ona görə də müvafiq həlledicilərdə xlorat turşusu ilə $\pm 1 \%$ nisbi səhflə asanlıqla potensiometrik təyin olunurlar.

Alkaloidlərin qlikollar mühitində təyini. Alakloidlər suda həll olurlar. Lakin qlikollar mühitində zəif qızdırmaqla

çox asanlıqla həll olurlar. Narkotin, narsein, papaverin, strixinin, brusin və başqaları timol göyü iştirakı ilə titrlənilir. Rəng dəyişikliyi kəskin olmadıqda titrləmə potensiometrlik metodla yerinə yetirilir. Nisbi səhif $\pm 1 - 2 \%$ təşkil edir.

Antioksidantların kauçuklarda və rezinlərdə təyini. İkili aromatik diaminlər, xüsusilə - fenilendiamin törəmələri təbii və sintetik kauçukun effektiv antioksidantı, plastik kütlələrin, xüsusilə havada oksidləşməyə məruz qalan motor və reaktiv yanacağıının sabitleşdiriciləridir. Həmin məhlullarda sabitleşdiricilərin təyini diaminlərin asetonla ekstraksiyasına və sonra xlorat turşusu məhlulu ilə titrlənməsinə əsaslanır.

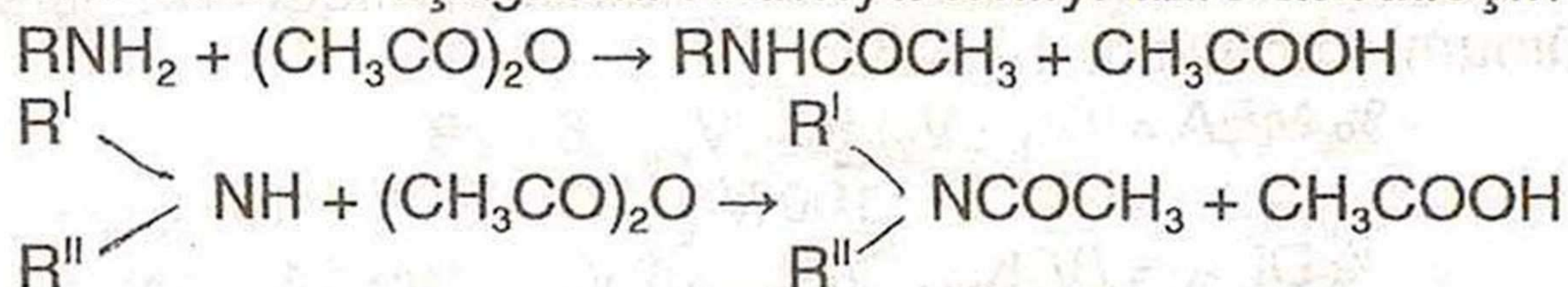
Analizin gedişi. 3-5 q nümunə parçası (2 x 2 mm) kəsilib yumrudib kolbaya qoyulur. Üzərinə 100 ml aseton töküb, kolba şüşə mantarla əks soyuducuya birləşdirilir, 2-3 saat su hamamında asetonun qaynama temperaturunda saxlanır. Aseton ekstraktı tökülüb götürülür, qalıq asetonla yuyulur. Ekstrakt və yuyucu maye birlikdə süzülür. Filtrat 40 ml qalana qədər qovulur. Qalıq soyudulur və titrləmə stəkanına keçirilərək 0,1 n HClO_4 -ün aseton məhlulu ilə potensiometrlik titrlənir. Aseton mühitində p-fenilendiamin törəmələri bir turşulu əsas kimi titrlənir.

Karbonil birləşmələrinin təyini. Semikarbazonlar, fenilhidrazonlar, 4-nitrofenilhidrazonlar sirkə anhidridi mühitində əsasi xassəli olurlar və xlorat turşusu ilə titrlənə bilirlər.

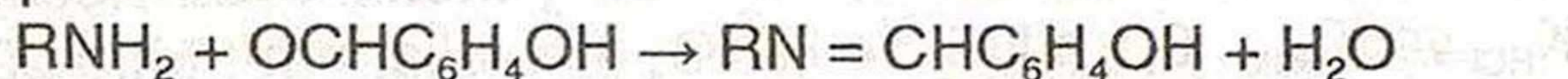
Analizin gedişi. 2 mq-mol nümunə 40 ml sirkə anhidridində həll edilir. Qarışıq buz-duz qarışığında 0°S -ə kimi soyudulur və 0,2 n xlorat turşusunun sirkə anhidridi məhlulu ilə titrlənir. Sirkə anhidridində pis həll olan maddələr, sirkə anhidridi-xloroform qarışığında həll edilir. Həllədicilər qarışığında 50 %-ə qədər xloroformun olması titrləmə ayrılərinin formasına təsir etmir.

6. Birli, ikili və üçlü aminlər qarışığının təyini.

Birli, ikili və üçlü aminlər qarışığının təyini metodlarının əksəri üç titrləmə aparılmasına əsaslanır: 1) qeyri-su məhlullarda aminlərin cəmini xlorat, yaxud xlorid turşusu ilə titrləmək; 2) aminlərin hamısını sirkə anhidridi ilə titrləmək; 3) aminlərin hamısını sirkə anhidridi ilə işlədikdə birli və ikili aminlər aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə asetilləşir:



Üçlü aminlərin azot atomunda hidrogen olmadığından onlar asetilləşdirmə reaksiyalarına daxil olmurlar. Qarışıq sirkə anhidridi ilə işləndikdən sonra üçlü aminlərin miqdarı təyin edilir; 3) aminlər qarışığı salisil aldehidi ilə işlənir. Bu zaman birli aminlər salisil aldehidi ilə aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə qarşılıqlı təsirdə olur:



Sonra ikili və üçlü aminlərin miqdarı birlikdə titrlənərək təyin edilir.

Mono -, di - və trietanolaminlərin qarışığının təyini.

1 q nümunə 100 ml-lik ölçülü kolbada etil spirtində həll edilir. Aminlərin ümumi miqdarını təyin etmək üçün məhluldan pipetlə 10 ml götürüb titrləmə stəkanına tökür və xlorid turşusunun 0,01 n metanol məhlulu ilə potensiometrik titrlənir.

Dietanolamin (DEA) və trietanolaminin (TEA) ümumi miqdarını təyin etmək üçün hazırlanmış məhluldan 10 ml titrləmə stəkanına tökülür, 5 ml salisil aldehidi əlavə edilir, 50 ° S-də 10 dəq. su hamamında saxlanılır. Sonra məhlul otaq temperaturuna kimi soyudulur. 50 ml etil spirti ilə durulaşdırılıb titrlənir.

Trietanolaminin miqdarını təyin etmək üçün 10, yaxud 25 ml məhlul (trietanolaminin nümunədə miqdarından asılı olaraq) titrləmə stəkanına tökülüb, 5 ml sirkə aldehidi əlavə edərək 10 dəq. 50°S-də saxlanılır. Məhlul otaq temperaturunadək soyudulur, 50 ml susuz sirkə turşusu ilə durulaşdırılır və 0,1 n HClO₄-ün sirkə turşusunda məhlulu ilə titrlənir.

Mono -, di - və üçetanolaminlərin miqdarları aşağıdakı ümumi formullarla hesablanır:

$$\% \text{MEA} = \frac{(V_1 - V_2) K_{\text{HCl}} V_{\text{üm}} \cdot 61,08}{100 V_{\text{hg}}}$$

$$\% \text{DEA} = \frac{(V_2 K_{\text{HCl}} - V_3 K_{\text{HClO}_4}) V_{\text{üm}} \cdot 105,14}{100 V_{\text{hg}}}$$

$$\% \text{TEA} = \frac{V_3 K_{\text{HClO}_4} V_{\text{üm}} \cdot 149,19}{100 V_{\text{hg}}}$$

V_1 və V_2 0,1 n HCl məhlulunun su və spirt məhlullarında titrləməyə sərf olunan həcmi, ml; V_3 - sirkə turşusunda titrləməyə sərf olunan 0,1 n HClO₄ məhlulunun həcmi, ml; K_{HCl} və K_{HClO_4} 0,1 n HCl və HClO₄ məhlullarının titrinə düzəliş; $V_{\text{üm}}$ -analiz üçün hazırlanmış məhlulun ümumi həcmi, ml; V_{h} -analiz üçün götürülən məhlulun hissəvi həcmi, ml; g - nümunə küiləsi, q.

Metod analiz olunan qarışıqda monoetanolaminin miqdarı 70 %-dən aşağı olduğu hallarda yaxşı nəticə verir. Qarışıqda monoetanolaminin miqdarı 70 %-dən çox olduqda titrləmədə potensial sıçrayışı zəif olur. Metodla qarışığın hər bir komponenti $\pm 1,5$ % nisbi səhflə təyin edilir.

7. Əsaslar qarışığının fərqləndirici təyini.

Əsasların mürekkəb qarışıqlarda hər komponentinin fərdi təyini xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bunlarda pK diapozonu çox kiçik olduğundan çoxkomponentli əsaslar

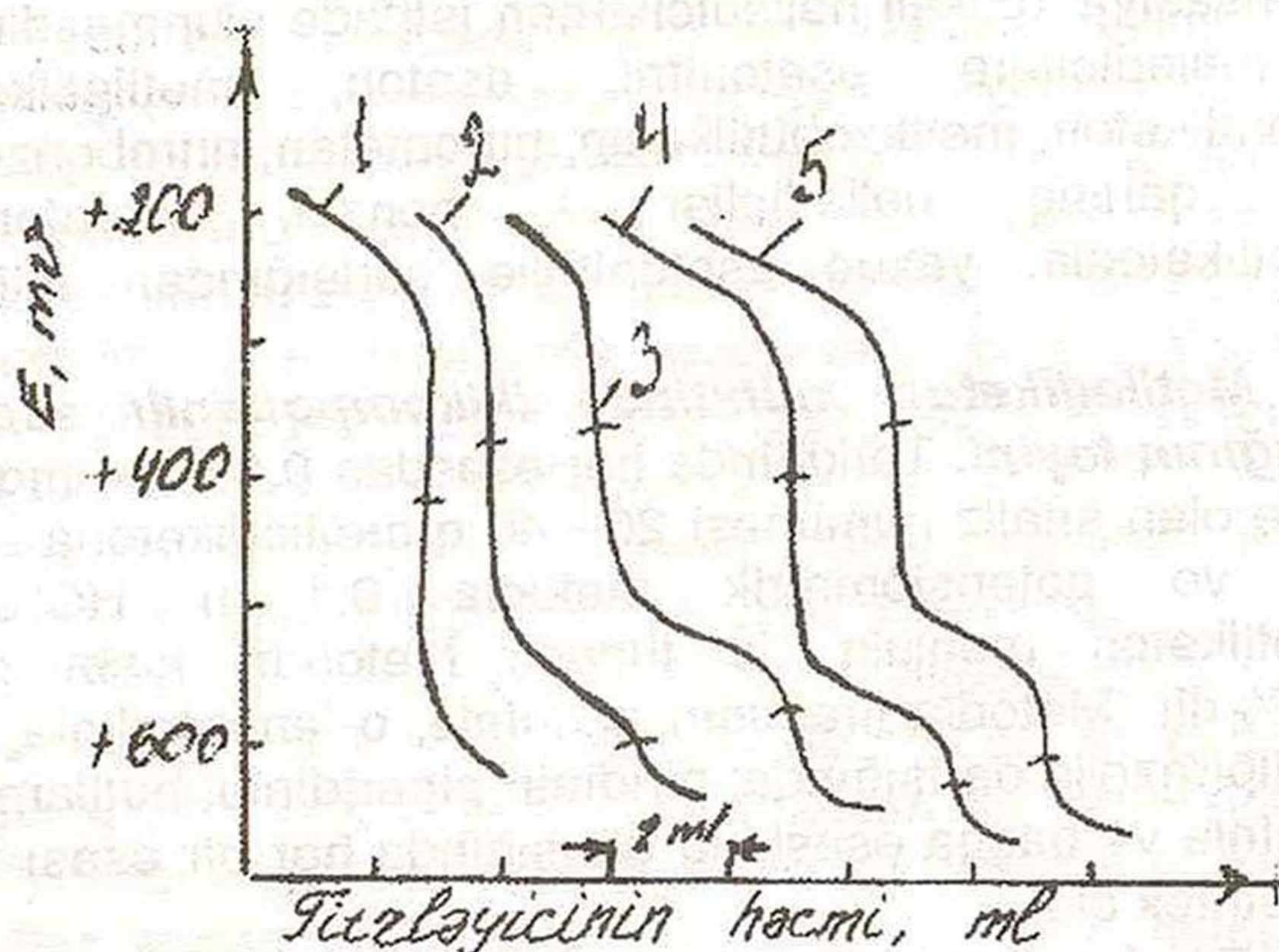
qarışığında hər hansı əsasın fərdi təyini çox çətinidir. Alifatik aminlərin su məhlullarda $pK_B = 4 - 5$, əksər üzvi əsasların pK_B isə 8-dən 14-ə kimi dəyişilir. Məhz buna görə də əsaslar qarışığında təyinat apmaq üçün ancaq yüksək diferensasiya xassəli həlledicilərdən istifadə olunmalıdır. Bu tip həlledicilərə asetonitril, aseton, metiletilketon, metilbutilketon, metilizobutilketon, nitrometan, nitrobenzol və digər qarışıq həlledicilər - benzol, xloroformun metiletilketonla, yaxud asetonitrillə qarışığından istifadə edilir.

Metiletilketon mühitində ikikomponentli əsaslar qarışığının təyini. Tərkibində hər əsasdən 0,3 - 0,4 mq-ekv maddə olan analiz nümunəsi 20 - 40 q metiletilketona əlavə edilir və potensiometrlik metodla 0,1 n $HClO_4$ -ün metiletilketon məhlulu ilə titrlənir. Metodun nisbi səhfi $\pm 1 - 3\%$ -dir. Metodla tiraminin akridinlə, o-fenontrolinlə, 3,5-dimetilpirazolla qarışığında; piridin piperidinlə, butilaminlə, etilaminlə və başqa əsaslarla qarışığında hər bir əsası fərdi təyin etmək olur.

Fenilendiaminin izomerləri qarışığının qarışıq həlledicilər mühitində təyini. Diaminlərin izomerləri qarışığının təyini xüsusi maraq doğurur. Belə ki, $PK(H_2O)$ bir-birinə yaxın olmaqla, xassələri çox yaxındır. Dielektrik keçiriciliyinin qiyməti aşağı olan qarışıq həlledicilər (benzol-xloroform) mühitində fenilendiaminin izomerlərinin birinci aminoturşuları eyni xassəli olur, ikinci aminoturşular isə güclərinə görə fərqlənirlər. Bu ikikomponentli qarışıqlar - p - və o - yaxud m - və o - fenilendiaminləri benzol - asetonitril, benzol - metil - etilketon, xloroform - asetonitril, xloroform - metiletilketon mühitində fərdi təyin etməyə imkan verir.

Analizin gedişi. 0,04 - 0,05 q analiz olunan qarışıq nümunəsi titrləmə stəkanına tökülür, 5 ml asetonitril, yaxud metiletilketon və 20 ml benzol, yaxud xloroform əlavə

edilərək, 0,1 n HClO_4 -ün metiletilketon, yaxud müvafiq qarışıq həlledicilərdə həll edilmiş məhlulu ilə titrlənir (şəkil 5).



Şəkil 5. Xloroform-asetonitril (4:1) mühitində fenilendiaminin izomerlərinin və onların ikikomponentli qarışıqlarının xlorat turşusunun 0,1 n məhlulu ilə potensiometrik titrləmə əyriləri: 1-o-fenilendiamin; 2-m-fenilendiamin; 3-p-fenilendiamin; 4 - o və m-fenilendiamin; 5-o- və p-fenilendiamin.

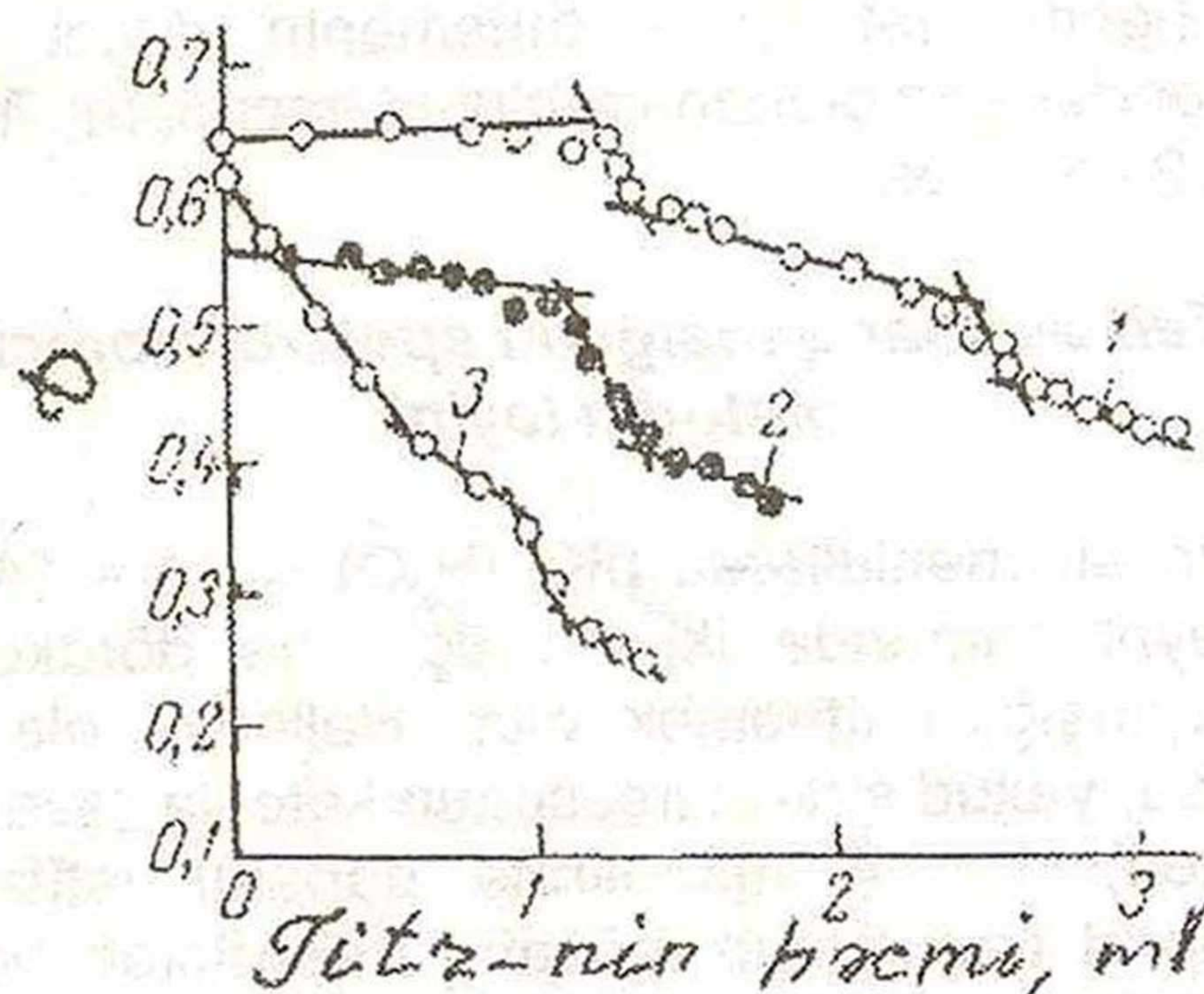
Qarışıqın titrləmə əyrisindən ilk sıçrayış o-fenilendiaminin və müvafiq olaraq meta-, yaxud paraizomerinin neytrallaşmasına, ikinci sıçrayış meta - , yaxud paraizomerin ikinci aminoqrupunun neytrallaşmasına uyğun gəlir. $V_2 - V_1$ meta-yaxud paraizomerin neytrallaşmasına sərf olunan titrləyicinin həcmi, ml; $V_1 - (V_2 - V_1) = 2 V_1 - V_2$ ortoizomerin neytrallaşmasına sərf olunan titrləyicinin həcmi, ml; V_2 - titrləmənin birinci ekvivalent nöqtəsinə qədər sərf olunan

məhlulun həcmi, ml; V_2 - titrləmənin ikinci ekvivalent nöqtəsinə qədər sərf olunan məhlulun həcmi, ml. Titrləmənin nisbi səhfi 2 - 3 %-dir.

8. Zəif əsaslar qarışığının spektrofotometrik metodla təyini.

Qeyri su məhlullarda $pK_B (H_2O) = 11 - 14$ olan zəif əsasları, eyni zamanda iki - , üç - və dördkomponentli əsasların qarışığını titrləmək olur. Həlledici olaraq susuz sirkə turşusu, yaxud sirkə turşusunun ketonla (aseton, yaxud metiletilketon) 1 : 4 nisbətində qarışığı istifadə edilir. Titrləmə xlorat turşusunun müvafiq həlledicidə həll edilmiş 0,1 n məhluldan istifadə edilərək spektrofotometrik titrləmə spektrin görünən sahəsində aparılır.

Analizin gedişi. 0,04 - 0,05 q aminlər nümunəsi 40-60 ml susuz sirkə turşusunun ketonla (1 : 4) qarışığında həll edilir. Alınan məhluldan 8 - 10 ml qalınlığı 17 mm olan şüşə küvetə tökülür və SF - 4 spektrofotometrə qoyulur. Cihazın üst qapağında qarışdırıcı üçün və xlorat turşusunun standart sirkə turşusu - keton məhlulu doldurulmuş 10 ml-lik mikrobüret üçün gözlər vardır. Titrləyici 0,05 - 0,1 ml-lərlə əlavə edilir, məhlul qarışdırılır və optiki sıxlığı ölçülür Absis oxu üzərində titrləyicinin həcmi (ml), ordinat oxu üzərində isə optiki sıxlığın qiymətləri göstərilərək qrafik qurulur (şəkil 6). Metod anilinin 2 -, üç - və dördkomponentli qarışıqlarının və onun nitrotörəmələrinin, p - toluidin və onun törəmələrinin və o - anizidinin nitrotörəmələrinin təyində istifadə edilə bilər.



Şəkil 6. Əsaslar qarışığının xlorat turşusu məhlulu ilə spektrofotometrik titrləmə ayriləri: 1. Sirkə turşusu mühitində o-toluidin + 4 nitro-o-toluidin + 5-nitro-o-toluidin+ 3-nitro-o-toluidin; 2. sirkə turşusu+aseton (1:4) mühitində 2-nitro-p-toluidin+3-nitro-p-toluidin; 3. Sirkə turşusu+aseton (1:4) mühitində m-, p- və o-nitroanilinlər qarışığı.

FƏSİL VI

TURŞULARIN QEYRİ-SU MƏHLULLARDA TİTRLƏNMƏSİ

1. Turşuların titrlənməsində istifadə olunan həllədicilər.

Qeyri-su məhlullarda turşu xassəsi meydana çıxaran birləşmələrin təyini üçün titrləmə mühiti olaraq protolitik (protofil, protogen və amfiprotion) və aproton həllədicilərdən istifadə olunur. Çox zəif turşuları titrləmək üçün mühit kimi adətən protofil həllədicilər, məsələn dietilamin, etilendiamin, butilamin monoetanolamin, piridin, piperidin və b. aminlərdən, dimetilformamid və digər üzvi həllədicilərdən istifadə edilir.

Susuz etilendiamin mühitində fenol və zəif karbon turşuları müvəffəqiyyətlə titrlənir. Ancaq etilendiamini sudan və turşu xassəli qarışıqlardan təmizləmək çox mürəkkəbdir və reaktivin alınması baha başa gəlir. Ona görə də zəif turşuları təyin etmək üçün çox vaxt alınması daha ucuz olan butilamindən istifadə edilir. Qüvvəli, zəif və çox zəif turşular qarışığını titrləmək üçün piridin əla həllədicidir. Turşuların elektrik keçiriciliyi piridin mühitində çox aşağı olduğundan həmin mühitdə qüvvəli və zəif turşu qarışıqlarını təyin etmək mümkündür. Bu üstünlüyə baxmayaraq həllədicisi kimi kəskin pis iyinə görə piridindən çox az hallarda istifadə olunur.

Turşuları təyin etmək üçün protogen həllədicilərdən qarışqa, sirkə, propion turşuları tətbiq edilir. Bu həllədicilər mühitində qüvvəli mineral turşular yaxşı titrlənir. Əksər üzvi turşular isə protogen həllədicilərdə turşu xassəsi bürüzə vermirlər. Bu da üzvi turşuların iştirakı mühitində mineral turşuları təyin etməyə imkan verir.

Qlikol həlledicilər (qlikolların spirtlərlə, ketonlarla, karbohidrogenlərlə, karbohidrogenlərin halogenli törəmələri ilə qarışığı) zəif turşu xassəsi meydana çıxarırlar. Bu həlledicilər bir çox maddələrə qarşı yüksək həlledicilik qabiliyyətinə malikdirlər. Bəzən maddə hər hansı bir tək həlledicidə həll olmadığı halda qlikol həlledicilərdə asanlıqla həll olurlar. Qlikol həlledicilər mühitində turşular qarışığını fərqləndirici təyin etmək mümkündür. Məsələn, etilenqlikol-aseton (2 : 1) mühitində mineral və karbon turşularının iki - və üçkomponentli qarışığını təyin etmək olur.

Turşu və turşular qarışığını amfiprotion həlledicilər-müxtəlif spirtlər, ketonlar, nitrillər, efirlər mühitində titrləmək mümkündür. Qüvvəli və zəif turşuların titrlənməsində spirt həlledicilər geniş tətbiq olunur. Titrləmək üçün mühit kimi metil, etil, propil və izopropil, butil, izobutil və üçlü butil spirtlərindən, onların bir-birilə, eyni zamanda benzolla, dioksanla, piridinlə, ketonlarla qarışığından istifadə edirlər. Əsas həllediciyə qatılan köməkçi həlledici spirtin həlletmə qabiliyyətini yüksəldir ki, bu da titrləmənin son nöqtəsini sıçrayışlı edir. İzopropil, izobutil və üçlü-butil spirtləri mühitində karbon turşuları ilə fenolların qarışığı titrlənir. Ən zəif turşuları titrləmək üçün yaxşı həlledici üçlü-butil spirtidir. O aşağı atomlu spirtlər içərisində turşuluğu ən az olan həlledicidir. Turşu məhlulları üçlü-butil spirtində başqa spirlərə nisbətən daha çox davamlıdırlar. Üçlü-butil spirti mühitində qüvvəli və zəif turşuların dördkomponentli qarışığı fərqləndirici titrlənir. Məsələn, pikrin turşusu + 2,4 dinitrofenol + o-nitrofenol + fenol.

Titrləmədə mühit olaraq ketonlardan da geniş istifadə edilir. Qeyri-üzvi və üzvi turşuları fenollar və bir sıra turşu xassəli maddələr - aseton, metiletilketon, metilbutil - və metilizobutilketon və ketonların su, spirtlər, dimetilformamid və asetonitrillə qarışığında titrləmək mümkündür. Aseton,

metiletilketon, metilizobutilketon amfoter xassələrinə, dielektrik keçiriciliyinin və K_s -nin qiymətinin çox aşağı olmasına görə əla fərqləndirici həlledicilər hesab edilir. Bu ketonlar mühitində iki -, üç -, dördkomponentli, hətta beş - və altıkomponentli qüvvəli, zəif və çox zəif turşu qarışıqları müvəffəqiyyətlə titrlənir.

Asetonitril mühitində mineral və üzvi turşular, onların qarışığı asanlıqla titrlənir.

Turşuları titrləmək üçün aproton həlledicilərdən xloroform, karbon 4-xlorid, benzol, toluol və başqa karbohidrogenlər istifadə edilir. Bunlardan benzol və xloroform daha geniş tətbiq edilir. Bu həlledicilər mühitində qüvvəli, zəif turşuları və onların müxtəlif qarışıqlarını titrləmək mümkündür. Aproton həlledicilərin yüksək diferensasiya xüsusiyyəti onların aşağı elektrik keçiriciliyinə malik olmaları ilə izah edilir. Ancaq bu həlledicilər mühitində titrləmədə - benzol ($\Sigma = 2,28$), toluol ($\Sigma = 2,38$), xloroform ($\Sigma = 4,8$) titrləmənin əvvəlində potensiometrin göstəricisi davamlı olur. Ona görə də çox vaxt onların spirtlər, ketonlar, nitrillər və başqa həlledicilərlə 3 : 1-dən 10 : 1-ə nisbətində qarışığından istifadə edirlər. Köməkçi həlledicilər məhlulun dielektrik keçiriciliyinin qiymətini artırır.

Son dövrlər titrləmə praktikasına yeni, daha qiymətli xassələrə malik həlledicilər daxil edilmişdir. Bunlara dimetilsulfoksid, tetrametilquanidin və başqa həllediciləri göstərmək olar. Dimetilsulfoksid çoxlu sayda üzvi birləşmələri yüksək həlletmə xassəsinə malik olmaqla, zəhərli deyil və iysizdir. Dimetilsulfoksid molekulunda kükürdlə oksigen arasında semipolyar rabitənin olması ona protofil xarakter verir, həlledici onda həll olan üzvi turşuların gücünü artırır. Bu həlledici geniş turşuluq şkalasına ($pK = 18$) və yüksək dielektrik keçiriciliyinin qiymətinə malikdir. Dimetilformamid kimi dimetilsulfoksid də yüksək

diferensasiya xassəsinə malik olmaqla, ondan fərqli olaraq tərkibində turş və əsasi xassəli qarışıqlar olmadığından təmizlənməsinə ehtiyac yoxdur. Dimetilsulfoksid mühitində qüvvəli və zəif turşular titrlənir.

Potensiometrik və vizual metodla fenolları tetrametilquanidin mühitində asanlıqla titrləmək mümkündür. Həllədicinin əsas üstünlüyü təmizləməyə və susuzlaşdırmağa ehtiyacın olmamasıdır.

2. Əsasi xassəli titrləyicilər.

Qeyri-su məhlullarda turşu xassəli birləşmələri titrləmək üçün qeyri-üzvi əsaslar, qələvi metalların asetatları, alkoholyatları və müxtəlif üzvi əsaslardan istifadə edilir. Qeyri-üzvi əsaslardan geniş istifadə olunanları kalium və natrium hidroksidin metanol, etanol, izopropanol və qarışıq həllədicilərdə hazırlanmış standart məhlullarıdır. Qələvilərin spirt məhlullarından geri qalmayan, qələvi metalların asetatlarının sirkə turşusunda məhlulları da titrləmədə geniş istifadə olunur. Qələvi metalların alkoholyatlarının-natrium, kalium, litium metilatların, etilatların, izopropilatların müvafiq spirtlərdə məhlulları da geniş tətbiq olunur.

Əsasi xassəli titrləyici kimi müxtəlif aminlərin məhlulları mono -, di - və üçbutilamin, üçetilamin, üçpropilamin, üçetanolamin, sikloheksilamin, eyni zamanda difenilquanidin, piridin, piperidin, etilpiperidin, dimetilaminofenilpirazolon, morfolin kimi üzvi əsaslar da istifadə olunur.

Üzvi həllədicilər mühitində ən qüvvəli əsasi titrləyici kimi dördlü ammonium əsaslarının - tetrametil - və tetrabutil ammoniumun məhlulları çox geniş miqyasda işlədilir.

Dördlü ammonium əsasları məhlullarının qələvi metal hidroksidləri və alkoholyatlara nisbətən bir sıra üstünlükləri

vardır: onlar həlledicilərdə yaxşı həll olurlar, məhlulları uzun müddət davamlıdır, şüşə elektroda yeyici təsir göstərmirlər. Onların məhlullarını metil, yaxud izopropil spirtində, yaxud da benzolun metil spirti ilə 3 : 1-dən 20 : 1-ə kimi nisbətdə qarışığında həll edirlər.

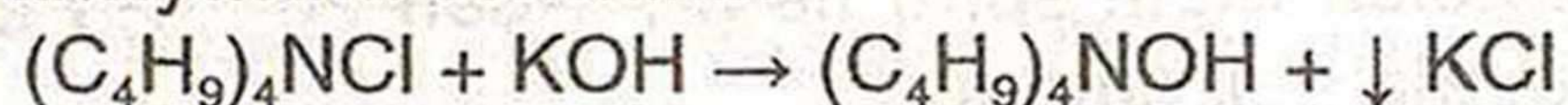
Dörtlü ammonium əsaslarının məhlulları bir neçə üsulla hazırlanır. Bunlardan iondəyişmə metodu: duzları OH-formada olan ionitlərdən buraxılır və duzları spirt məhlulunda gümüş-oksidi ilə qarşılıqlı mübadilə edilir. Bu metodların çatışmayan cəhəti məhlulların hazırlanmasına çox vaxt getməsidir. Dörtlü ammonium əsaslarının məhlullarının hazırlanmasının ən sürətli və əlverişli metodu kalium-hidroksiddən istifadəyə əsaslanır. Bu metod xüsusi cihaz tələb etmir və hazırlanmasına 50-60 dəqiqə vaxt tələb olunur. Dörtlü aminlərin bütün məhlulları saxlandıqda tədricən parçalanaraq trialkilaminlər əmələ gətirir. Buna görə də məhlullar tünd rəngli qablarda və soyuducuda saxlanmalıdır.

3. Əsasların titrli məhlullarının hazırlanması.

KOH-in 0,1 n spirt məhlulunun hazırlanması. 1 l 0,1 n KOH məhlulu hazırlamaq üçün 6 q k. t. KOH nümunəsi sklyankaya tökülür, üzərinə hissələrlə susuz metil spirti əlavə edilir, KOH həll olana kimi çalxalanır, həcmi metil spirti ilə 1 - l-ə çatdırılır. Məhlul 1 sutka saxlandıqdan sonra süzülür.

Kalium-metilatin 0,1 n spirt-benzol məhlulunun hazırlanması. 1 l 0,1 n CH_3OK məhlulu hazırlamaq üçün oksid təbəqəsi təmizlənmiş 4 q metal kalium nazik hissələrə doğranır və ehtiyatla az həcm susuz metil spirtində həll edilir. Alınmış qatı məhlul spirt və benzolla durulaşdırılır. Durulaşdırma elə aparılmalıdır ki, sonda həlledicilərin həcm nisbəti 1 : 5 olsun.

Dörtlü ammonium əsasları məhlullarının kalium-hidroksid vasitəsilə hazırlanması. Metod kalium-hidroksidlə tetraalkilammonium-xloridin izopropil spirti mühitində reaksiyasına əsaslanır:



Nəticədə izopropil spirtində çətin həll olan kalium-xlorid alındığından reaksiya praktiki axıra qədər gedir. Dörtlü ammonium bromid və yodid duzları bu məqsəd üçün yaramır. Belə ki, reaksiyadan alınan bromid və yodidlər izopropil spirtində nisbətən həll olurlar.

Tetrabutilammonium-hidroksidin 1 l 0,1 n məhlulunu hazırlamaq üçün 1 l təxminən 0,15 n KOH-in 2-propanol məhluluna 33 q kristallaşdırma ilə təmizlənmiş $(C_4H_9)_4NCl$ duzu əlavə edilir. Qarışıq 15-20 dəqiqə çalxanaraq qarışdırılır. Məhlulun üst (şəffaf) təbəqəsi başqa qaba dekantasiya edilir.

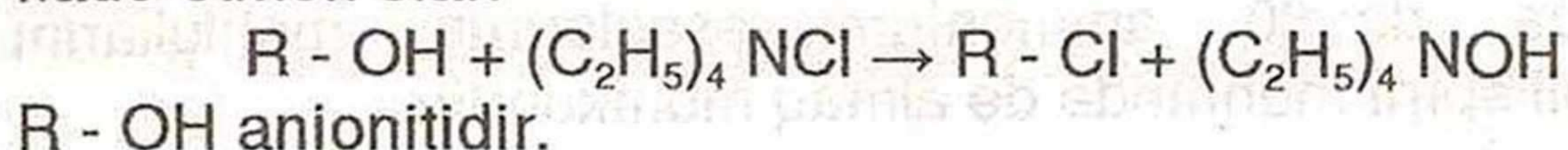
Tetrabutilammonium-hidroksidin 0,1 n 2-propanol məhlulunun hazırlanması. 1 l 0,1 n tetrabutilammonium-hidroksid məhlulunu hazırlamaq üçün 30 molekula kristallaşma suyu olan preparatdan istifadə edilir. 80 q nümunə 1 l susuz izopropil spirtində həll edilir, quru azotla doydurulur.

Anilinin 0,1 n sirkə turşusunda məhlulunun hazırlanması. 1 l 0,1 n anilin məhlulu hazırlamaq üçün 9,1 ml 2 dəfə destillə edilmiş anilin susuz sirkə turşusunda həll edilir. Alınan məhlul davamsız olduğundan, istifadə zamanı titri təyin edilir.

Bezidinin standart sirkə turşusu məhlulunun hazırlanması. 1 l təxminən 0,05 n benzidin məhlulu hazırlamaq üçün 0,92 q bezidin sirkə turşusunda həll edilir. Məhlul 24 saat müddətində davamlıdır. İstifadə edildikdə titri təyin olunmalıdır.

Kalium-biftalatın sirkə turşusu məhlulunun hazırlanması. 1 l 0,1 n məhlul hazırlamaq üçün sabit kütlə alınana qədər qurudulmuş 20,4 q $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ nümunəsi susuz sirkə turşusunda həll edilir.

Dörtlü ammonium əsasları məhlullarının iondəyişmə metodu ilə hazırlanması. Metod dörtlü ammonium duzlarının xloridləri ilə OH-formada qüvvəli əsasi anionitlərlə aniondəyişmə reaksiyasına əsaslanır. Dörtlü ammonium duzlarının qeyri-su məhlullarının OH-formada qüvvəli əsasi anionitlərdən buraxdıqda dəyişmə reaksiyası nəticəsində xlorid ionları anionitdə udulur, məhlula ekvivalent miqdarda hidrosil ionları keçərək, hidrosid əmələ gətirir. Aniondəyişmə prosesini aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:



Kimyəvi stəkana 100 q havada qurudulmuş Cl-formada qüvvəli əsasi anionit töküb, üzərinə susuz metil spirti əlavə edilir. Anionitin şişməsini 20-30 dəqiqə gözlədikdən sonra, diametri 30, hündürlüyü 600 mm, aşağı hissəsi dartılmış kolonkaya keçirilir. Dartılmış hissəyə sıxıcı keçirilmiş plastik boru birləşdirilir. Kolonkanın dibinə şüşə pambıq qoyulur. Anionit həmişə məhlulla örtülü olmalıdır. Anioniti OH-formaya keçirmək üçün kolonkadan qabaqcadan hazırlanmış 5 l 1 n natrium-hidroksidin metanol məhlulu buraxılır. Metil spirtində həll olmayan natrium-karbonat əmələ gələrək çökür. Süzüntüdə xlorid ionları müşahidə olunana qədər ($\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ - ilə sınaq) 10 ml dəqiqə sürətlə natrium-hidroksid məhlulu kolonkadan buraxılır. Daha sonra anionitdəki natrium-hidroksidin artığını yumaq üçün (indikatorla sınaq) metil spirti buraxılır. Dörtlü ammonium əsasını almaq üçün metil spirti məhlulu kolonkadan anionitin üst səthinə qədər tökülür, sonra kolonkadan 0,1 n dörtlü

ammonium xloridin qeyri-su məhlulu 1 ml/dəq. sürətlə buraxılır. Süzüntünün ilk 10 ml-i atılır. Qalan hissəsi qəbulediciyə toplanır. Qəbuledici havanın CO_2 və H_2O -nu udan qabla əlaqəli olur. Süzüntüdə xlorid ionunu təyin etmək üçün vaxtaşırı nümunə götürülür. 100 q anionitlə işləməklə 1,5 l 0,1 n dördlü ammonium əsası məhlulu almaq mümkündür. Süzüntüdə xlorid ionları müşahidə edildikdə qəbulediciyə məhlul buraxılışı dayandırılır. Anionit metil spirti ilə yuyulur. Sonra anionit regenerasiya edilir, yəni yuxarıdakı qayda ilə OH-formaya keçirilir.

Dördlü ammonium əsaslarını iondəyişmə metodu ilə almaq üçün müvafiq duzların xloridlərindən istifadə etmək məqsədəuyğundur. Bu metodla alınan titrləyici yüksək təmizlik dərəcəsinə görə seçilir. İondəyişmə metodu ilə eyni zamanda dördlü ammonium əsaslarının məhlullarını izopropil spirti mühitində də almaq mümkündür.

4. Əsas məhlullarının titrinin təyini.

Əsas məhlullarının titrini təyin etmək üçün əsasən k.t. benzoy turşusu, bəzi hallarda isə ftal və başqa turşulardan istifadə edilir.

Benzoy turşusuna görə əsas məhlullarının titrinin təyini. Molekul kütləsi 122, 10, ərimə tem. $120-122^\circ \text{S}$ olan k. t. benzoy turşusu müxtəlif əsasların titrinin standartlaşdırılmasında ən çox istifadə olunan birləşmədir. Benzoy turşusuna görə əsasların titrinin müəyyən edilməsi əsasən ayrıca götürülmüş, nümunə metodu ilə yerinə yetirilir. 0,0002 q dəqiqliklə çəkilmiş 0,05 - 0,06 q benzoy turşusu nümunəsi titrləmə stəkanına tökülür, qabaqcadan neytrallaşdırılmış müvafiq həlledicidə həll edilir və əsas məhlulu ilə potensiometrik titrlənir.

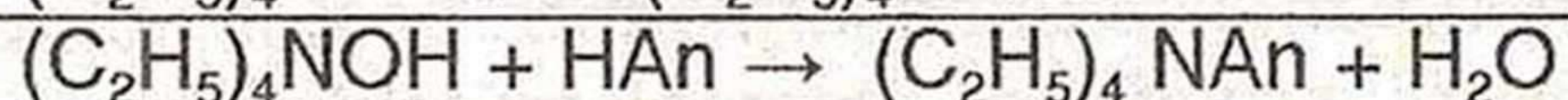
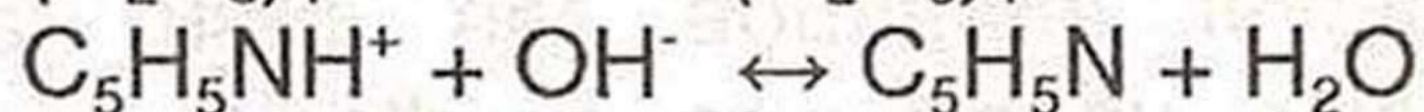
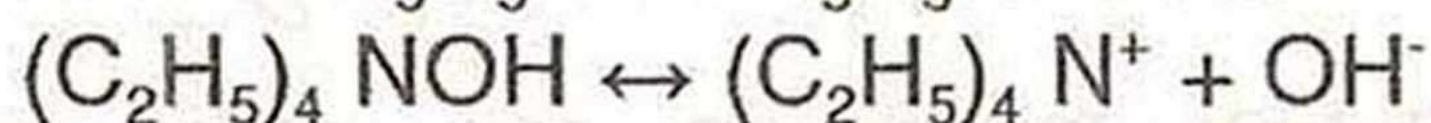
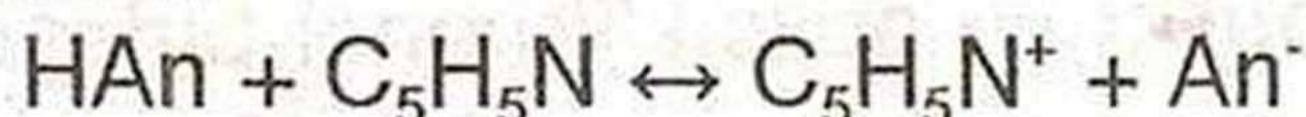
Yüksək tezlikli metodla titrin təyininə mühit olaraq 10:1 nisbətində götürülmüş benzol-metil spirti qarışığından istifadə edilir.

Natrium-metilatin titrinin salisilat turşusuna görə spektrofotometrik metodla təyini. 0,07 q salisilat turşusu nümunəsi 20 ml izopropil və metil spirti (2 : 1) qarışığında həll edilir. Alınan məhluldan pipetlə 1 ml götürüb 25 ml-lik kvars küvetə tökülür və 12 ml spirtlər qarışığı ilə durulaşdırılır. Küvet kameraya qoyulur və qarışdırılır. Polumikrobüretə 0,02 n spirtlər qarışığında hazırlanmış natrium-metilatin standart məhlulu tökülür. Dalğa uzunluğu 330 mmk, optiki sıxlığın başlanğıc qiyməti isə 0,7 - 0,8 -ə uyğunlaşdırılır və spektrofotometrik metodla titrlənir.

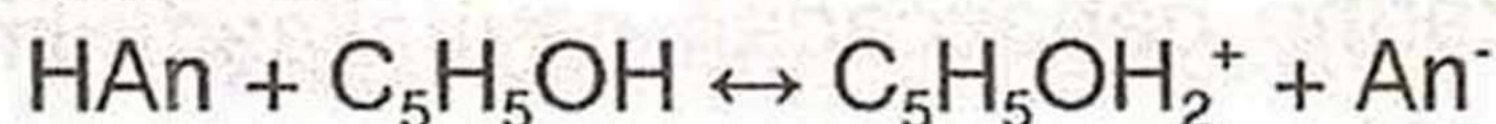
5. Zəif turşu xassəli birləşmələrin titrlənməsi.

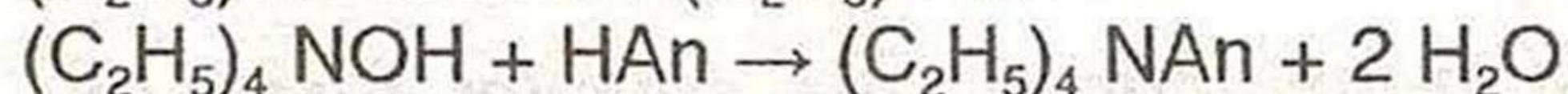
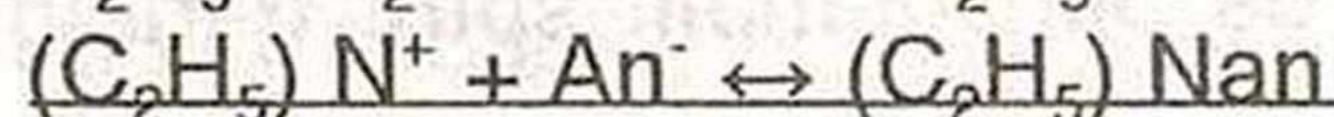
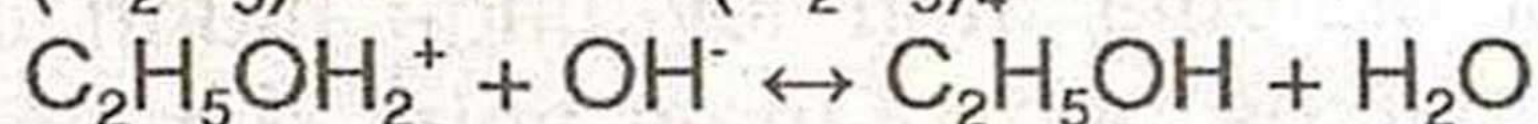
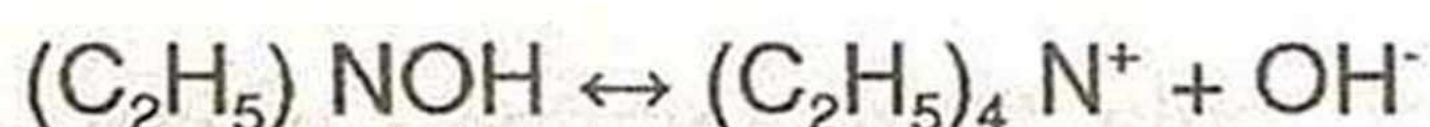
Zəif turşu xassəli birləşmələrin qeyri-su məhlullarda titrlənməsi vizual, potensiometrik, konduktometrik və spektrofotometrik metodlarla yerinə yetirilir. Aşağıda qeyri-su məhlullarda turşu xassəli (turşu) birləşmələrin titrlənməsində gedən reaksiyalara aid misallar verilir:

1. Turşuların HAn piridin mühitində tetraetil ammonium hidroksidinin benzol-metanol məhlulu ilə titrlənməsi:



2. Turşuların HAn etil spirti mühitində tetraetilammonium-hidroksidinin benzol - metanol məhlulu ilə titrlənməsi:





Qeyri-su mühitində çox zəif turşu xassəli maddələri titrləmək mümkündür. Məsələn, fenolları, krezolları və onların törəmələrini, enolları, amidləri, imidləri, sulfonamidləri, karbohidratları, efirləri və b.

Fenol-aldehid və fenol-krezol qatranları əsasında plastik materialları hazırlamaq üçün əsas xammal fenollar, krezollar və onların törəmələridir. Buna görə də həmin maddələrin analizi böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Məlumdur ki, fenollar, krezollar və onların bir sıra törəmələri su mühitində çox zəif ($pK = 10$) turşu xassəlidirlər. Bu birləşmələri nə vizual nə də elektrometrik metodlarla təyin etmək mümkün deyildir (titrləmənin sonunda sıçrayış alınmır).

Fenollar piridin mühitində çox müvəffəqiyyətlə təyin olunur. Bu zaman iki - və üç atomlu fenollar bir əsaslı turşu kimi reaksiyaya daxil olurlar. Piridin mühitində fenolların turşuluğunun tədqiqi göstərmişdir ki, mono - və difenolların turşuluğu yüksəkdir; orto - birləşmələr daha qüvvəlidir, nəinki meta - və parabirləşmələr. Titrləmədə difenolların ancaq bir turşu qrupu titrlənir. Piridin mühitində eyni zamanda alkil - alkiltiofenollar və polisiklik fenol birləşmələri titrlənir.

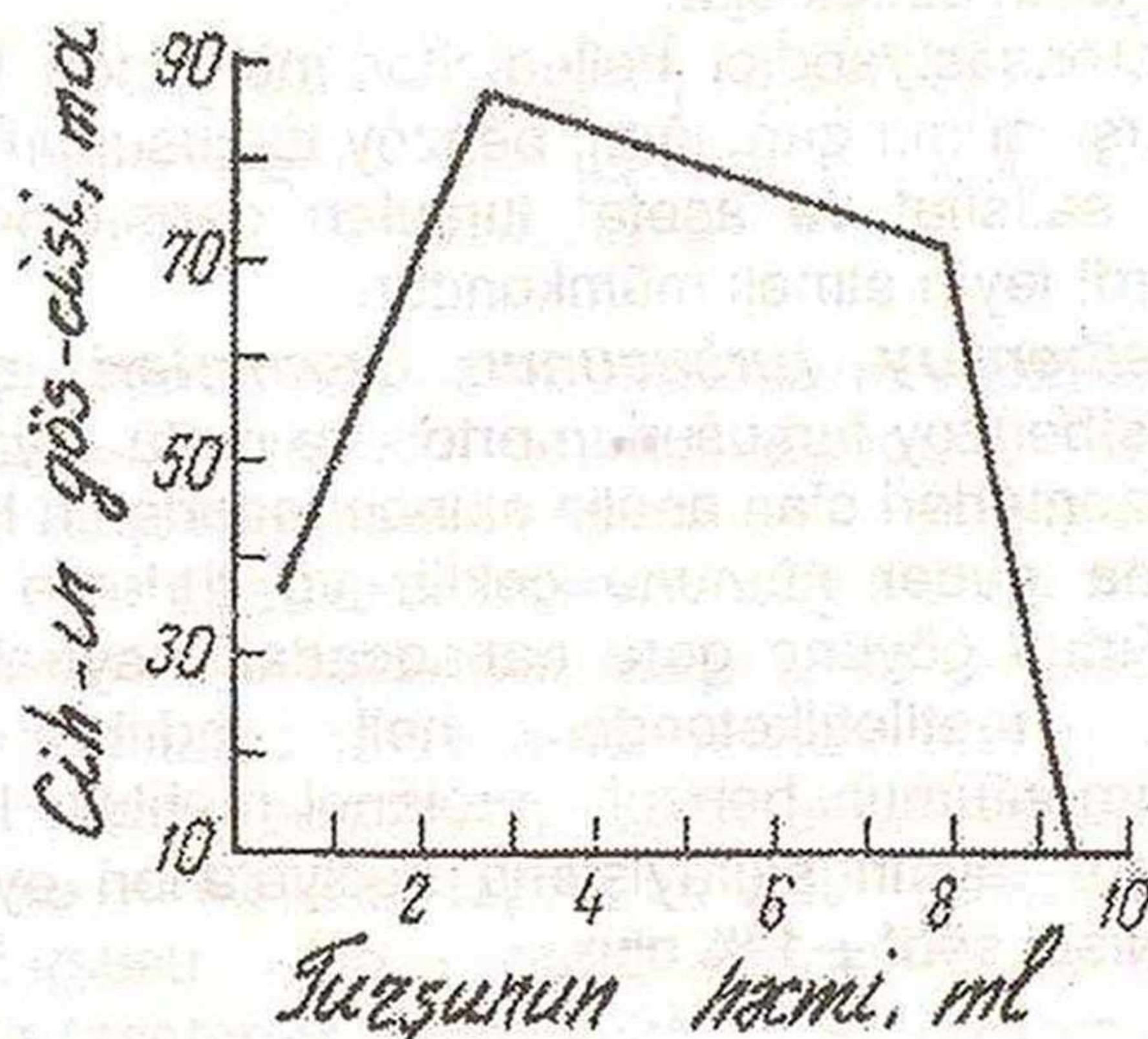
Qeyri-su həlledicilər mühitində zəif turşu xassəsi göstərən enolları, imidləri və bir sıra amidləri turşu kimi butilamin, etilendiamin, dimetilformamid, aseton, piridin və benzol-metil spirti qarışığında titrləmək mümkündür.

Fenolların təyini. Tərkibində 0,3 - 0,5 mq-ekv təyinediləsi maddə olan başlanğıc nümunə titrləmə stəkanına tökülür, üzərinə qabaqcadan neytrallaşdırılmış və

susuzlaşdırılmış metiletilketon əlavə edilir, tetraetil - yaxud tetrabutylammonium hidroksid məhlulu ilə vizual, yaxud potensiometrik titrlənir. Vizual titrləmədə azobənövşəyi indikatorlardan istifadə edilir. İndikatorun rəngi çəhrayıdan maviyə dəyişir. Titrləmə quru azot axınında aparılır. Titrləmədə nisbi səhif $\pm 2-3\%$ -dir. Metod $pK(H_2O) 10$ olan fenolları belə təyin etməyə imkan verir.

Sərbəst fenolun difenilolpropan mühitində təyini.

Təxminən 10 q difenilolpropan suda həll edilir, məhlulun həcmi asetonla 500 ml-ə çatdırılır. Alınan məhlulun 5-10 ml-nə 7-10 ml 0,1 n qələvinin su məhlulu əlavə edilir, güclü qarışdırılır. Məhlul yüksək tezlikli titrləmə üçün cihazın stəkanına keçirilir və 0,1 n xlorid turşusunun su məhlulu ilə titrlənir. Cihazın göstəricisi hər 0,5 ml xlorid turşusu məhlulu əlavə etdikdən sonra qeyd edilir. Titrləmə əyrisi şəkil 7-də verilir. Titrləmə səhfi $\pm 1\%$ təşkil edir.



Şəkil 7. Difenilolpropanonun aseton mühitində fenolun 0,1 n HCl məhlulu ilə yüksək tezlikli titrləmə əyrisi.

6. Monokarbon turşularının titrlənməsi.

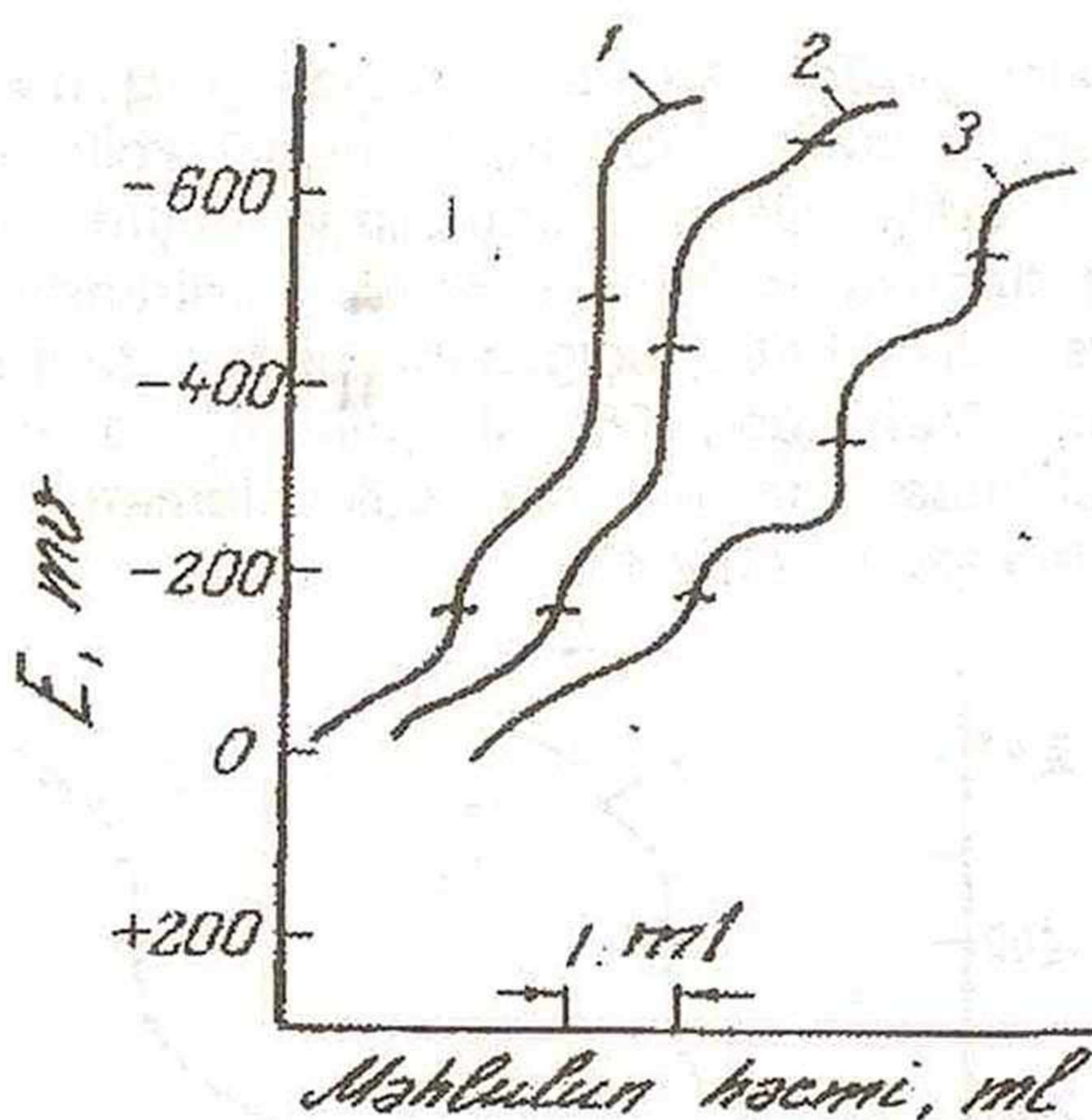
Qeyri-su həlledicilər mühitində alifatik və aromatik turşular və onların oksi -, halogen -, nitro - və başqa törəmələri yüksək dəqiqliklə titrlənir. Xüsusilə suda həll olmayan yağ turşularından kapron, enant, kapril, pelarqon, kaprin, laurin, palmitin, stearin, beqenin titrlənməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Aromatik karbon turşularından qeyri-su həlledicilər mühitində benzoy turşusu və onun nitro -, halogen - və oksinitrotörəmələri, α - və β -naftalin karbon turşuları və onların törəmələri, eləcə də bir sıra digər aromatik turşular titrlənir.

Bütün karbon turşularını kifayət qədər dəqiqliklə spirtlər, ketonlar, xloroform, benzol, toluol, piridin, etilendiamin və dimetilformamid, dioksanın su ilə qarışığı mühitində təyin etmək olur.

Diferensasiyaedici həlledicilər mühitində benzoy və salisilat turşularının qarışığını, benzoy turşusunun izomerləri qarışığını, salisilat və asetat turşuları qarışığında hər bir turşunu fərdi təyin etmək mümkündür.

Oksibenzoy turşusunun izomerləri qarışığının təyini. Oksibenzoy turşusunun orto - və meta -, yaxud orto - və para - izomerləri olan analiz olunan maddənin hərəsindən 0,01 qrama qədər nümunə çəkilir və titrləmə stəkanına keçirilir. Timol göyünə görə qabaqcadan neytrallaşdırılmış asetonda, metiletiketonda həll edilir. 0,1 n tetraetilammoniumun benzol - metanol məhlulu ilə titrlənir. Bu zaman aydın sıçrayışlarla səciyələnen əyrilər alınır (şəkil 8). Nisbi səhif $\pm 1\%$ olur.

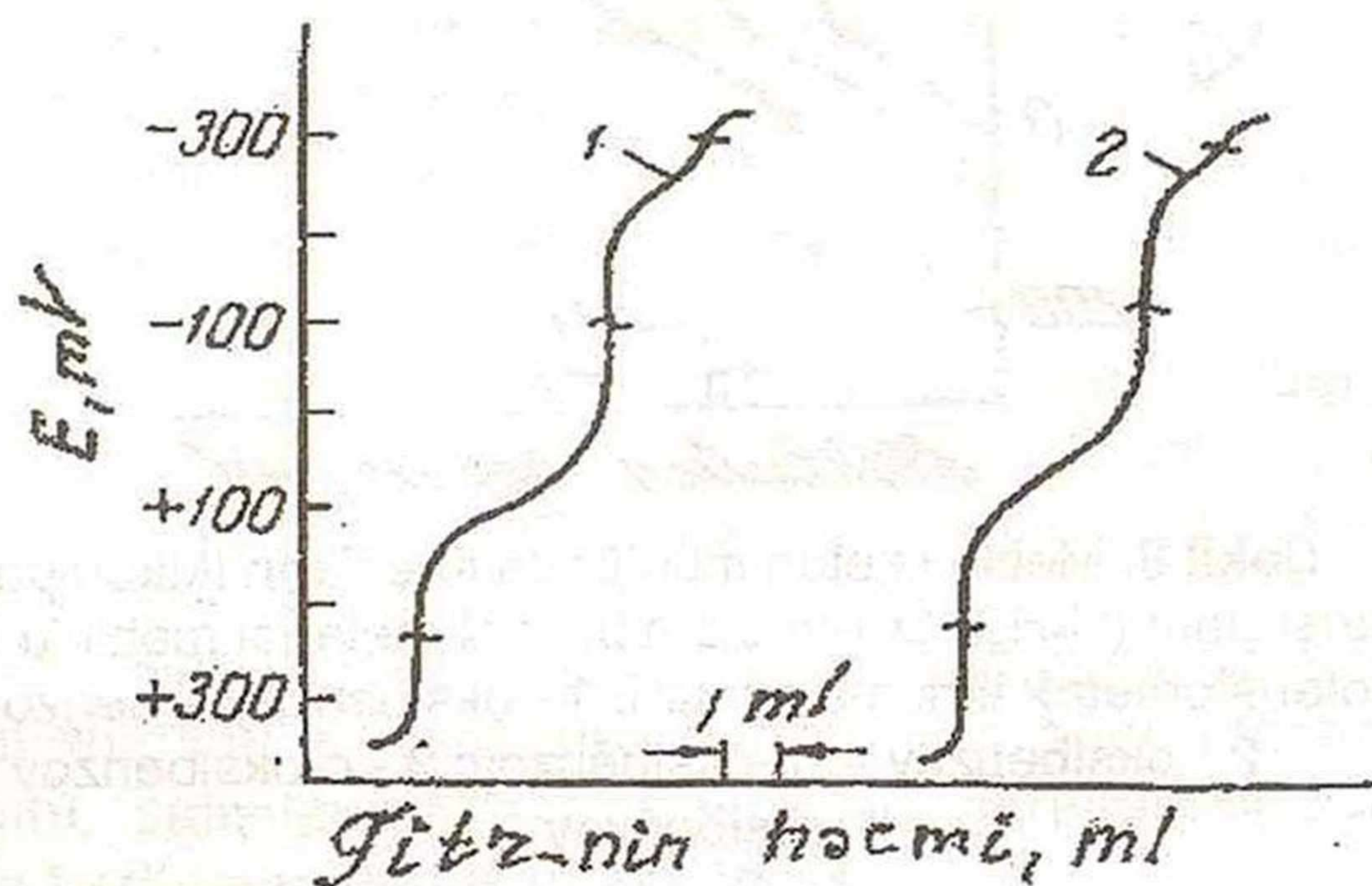


Şəkil 8. Metiletilketon mühitində turşuların ikikomponentli qarışığının $(C_2H_5)_4 OH$ -ın 0,1 n benzol-metanol məhlulu ilə potensiometrik titrləmə əyriləri: 1 - oksibenzoy + benzoy; 2 - oksibenzoy + m-oksibenzoy; 3 - o-oksibenzoy + p-oksibenzoy.

Oksinaftoy turşusu və naftolların ərintilərdə təyini.

Boya sənayesinin inkişafı ilə bağlı olaraq 2 - 3 və 1 - 2-oksinaftoy turşularının istehsalı böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bu turşuların istehsal prosesində tərkiblərində qələvi ərintiləri, 2,3 oksinaftoy turşusu və β -naftol, eləcə də 1,2-oksinaftoy turşusu və α -naftol olan aralıq məhsulların miqdarına nəzarət edilməlidir. Qələvi ərintilərində oksinaftoy turşusu və naftolların təyini metodu, qələvi ərintilərinin xlorid turşusu ilə parçalanmasına və həlledicilər qarışığında (aseton-izopropil spirti 1 : 3) hazırlanmış KOH-la titrlənməsinə əsaslanır.

Analizin gedişi. Analitik tərəzidə 1 q nəm qələvi ərintisi nümunəsi çəkilir, 100 ml-lik ölçülü kolbada 25 ml asetonda həll edilir. Üzərinə damcılarla mühit turş olana qədər xlorid turşusu məhlulu (izopropil spirtində 10 %-li məhlul) əlavə edilir. Kolba bölgüsünə qədər izopropil spirti ilə doldurulur. Məhluldan 25 ml götürüb 0,1 n KOH-in izopropil spirtində məhlulu ilə potensiometrlik titrlənir. Titrləmə əyriləri şəkil 9-da verilir.

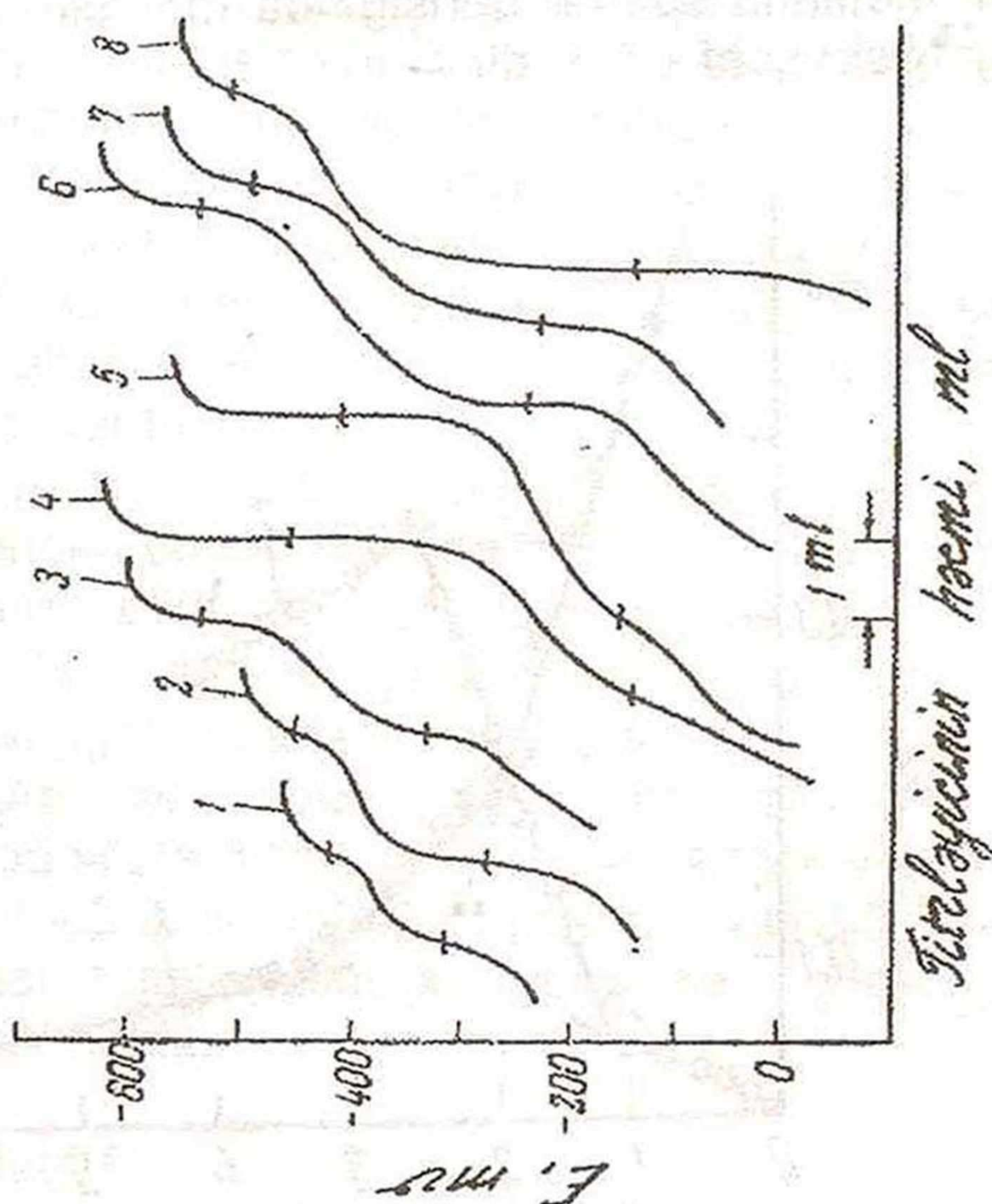


Şəkil 9. Qarışıq həlledicilər - aseton - izopropil spirti (1:3) mühitində turşular qarışığının 0,07 n KOH məhlulu ilə potensiometrlik titrləmə əyriləri: 1-xlorid turşusu + 2,3-oksinaftoy turşusu + a-naftol; 2-xlorid turşusu + 1,2-oksinaftoy turşusu + a-naftol.

Göründüyü kimi titrləmə əyrisində üç sıçrayış vardır. Onlardan birinci xlorid, ikinci oksinaftoy turşularının, üçüncü isə naftolun neytrallaşmasına uyğun gəlir. Nisbi səhif $\pm 1\%$ -dən yuxarı olmur.

Karbon turşularının fenollarla qarışığının təyini. Differensasiyaedici həlledicilər - aseton, metiletiketon,

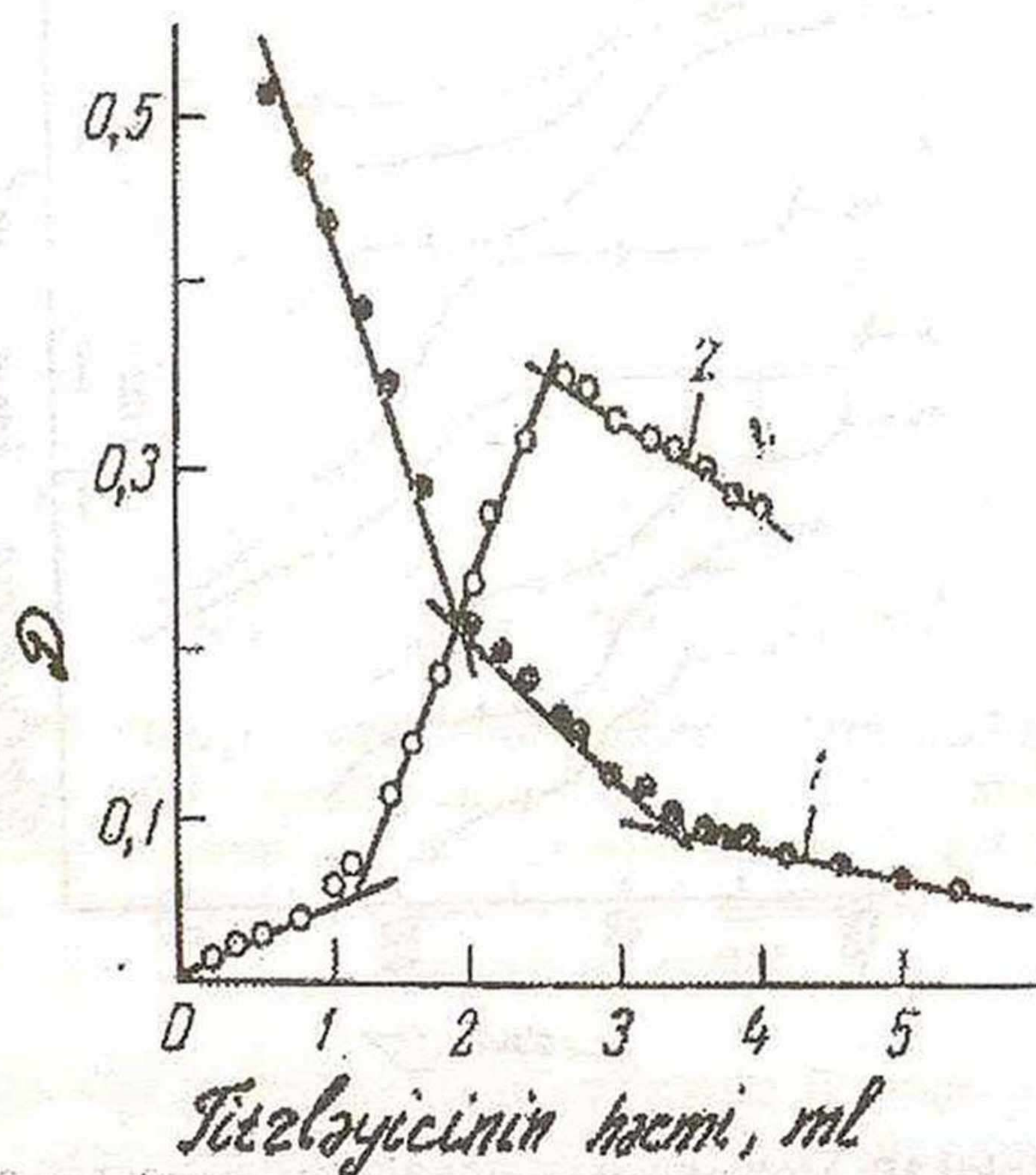
asetonitril mühitində dördlü ammonium əsasları məhlulları ilə karbon turşularının fenollarla qarışığını fərdi təyin etmək olar. Şəkil 10-da birəsaslı karbon turşularının bəzi fenollarla titrlənməsi əyriləri verilmişdir. Titrləmə əyrilərinin hamısı iki sıçrayışla səciyələnir. Fenolun salisil və benzoy turşuları ilə qarışığının təyini xüsusilə əhəmiyyətlidir.



Şəkil 10. Metiletilketon mühitində ikikomponentli turşular qarışığının $(C_2H_5)_4NOH$ -in benzol - metanol məhlulu ilə potensiometrik titrləmə əyriləri: 1-asetat + fenol; 2-benzoy + fenol; 3-enant + β -naftol; 4-bromasetat+o-nitrofenol; 5-o-brombenzoy + o-nitrofenol; 6-o-brombenzoy + a-naftol 7-salisilat + a-naftol; 8-salisilat + fenol.

Benzoy turşusu törəmələrinin qarışığının təyini.

Tərkibində hər turşudan təxminən 0,06 - 0,070 q olan qarışıq nümunəsi 40 ml izopropil və metil spirtlərinin 2 : 1 qarışığında həll edilir. Alınmış məhluldan 2 ml küvetə tökülür və 10 ml-ə qədər spirtlər qarışığı ilə durulaşdırılır. Küvet kameraya qoyulur və məhlul qarışdırılır. Dalğa uzunluğu 460 mmk, optiki sıxlığın başlanğıc qiyməti 0,05-dir. Titrləmə 0,02 n natrium-metilatın spirtlər qarışığında məhlulu ilə aparılır (şəkil 11). Nisbi səhif $\pm 2\%$ -dir.

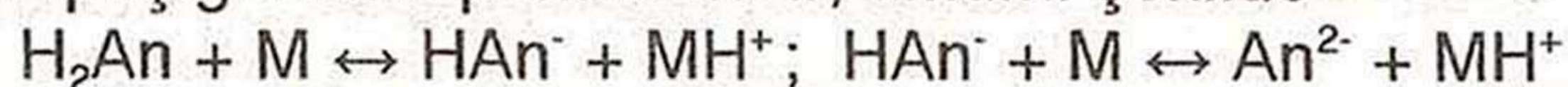


Şəkil 11. İzopropil və metil spirtləri (2:1) mühitində turşular qarışığının natrium-metilat məhlulu ilə spektrofotometrik titrləmə əyriləri: 1-o-oksibenzoy + m-oksibenzoy; 2-p-nitrobenzoy + 4-nitro-2-aminobenzoy.

7. Dikarbon turşularının titrlənməsi.

Dikarbon turşularının alkil, poliefir və poliamid qatranlarının, lak-boya materiallarının, sintetik liflərin və başqa yüksək molekullu məhsulların istehsalında geniş tətbiqi ilə bağlı olaraq, bu turşuların və onların qarışıqlarının qeyri-su mühitində təyini üçün son dövrlər bir sıra yeni metodlar işlənib hazırlanmışdır. Dikarbon turşularının, xüsusilə onların qarışıqlarının məlum analiz metodlarının bir çox çatışmamazlıqları vardır. Bunlardan ilk növbədə göstərmək lazımdır ki, əksər hallarda qarışıqda bir komponenti təyin etmək üçün ayırma metodunun tətbiq edilməsidir. Qeyri-su həlledicilərin tətbiqi ilə göstərilən nöqsan asanlıqla aradan qalxır; eyni nümunədə ardıcıl olaraq qarışıqlar təyin edilir.

Dikarbon turşuları qeyri-su həlledicilər mühitində özlərini monokarbon turşularına nisbətən başqa cür aparırlar. Bu da fərdi dikarbon turşularının qeyri-su həlledicilər mühitində bir-birindən qüvvələrinə görə fərqlənən iki turşunun qarışığı kimi aparmalarıdır, ümumi şəkildə



Başqa sözlə dikarbon turşusunun molekulası qeyri-su həlledicilər mühitində özünü iki turşunun qarışığı kimi aparır: tarazlaşdırıcı həlledicilərdə güclərinə görə çox az fərqləndikləri halda

Cədvəl 4.

Dikarbon turşuları qarışığını titrləmək üçün titrləyici-həlledici sistemləri.

Təyin olunan turşular qarışığı	Həlledici	Titrləyici
Oksalat və malon	İzopropil spirti; metiletiketona; asetonitril;	$(C_2H_5)_4NOH$; KOH

Oksalat və yantar	xloroform-asetonitril (4:1); benzol-izopropil spirti (4-1)	həmçinin
Malon və yantar	həmçinin İzopropil spirti; metiletilketon; asetonitril;	KOH
Adipin və azelain	xloroform-asetonitril (4:1); benzol-izopropil spirti (4:1) Metiletilketon; asetonitril;	həmçinin
Sebasin və azelain	xloroform-asetonitril (4:1); Benzol-izopropil spirti (4:1)	
Malein və alma	həmçinin İzopropil spirti; metiletilketon	$(C_2H_5)_4 NOH$
Malein-çaxır	İzopropil spirti	həmçinin
Malein və qlutar	İzopropil spirti; metiletilketon	
Malein və sebasin	İzopropil spirti	
Fumar və malon	Metiletilketon	" "
Fumar və sebasin	həmçinin	KOH
Malein və fumar	Asetonitril; izopropil spirti	KOH; $(C_2H_5)_4$ NOH
İtakon və sitrakon	İzopropil spirti	həmçinin
Ftal və izoftal	Metiletilketon	KOH $(C_2H_5)_4$ NOH
Ftal və tereftal	həmçinin	həmçinin
Tereftal və izoftal	həmçinin	KOH
Ftal və yantar	həmçinin	$(C_2H_5)_4 NOH$
Izoftal və yantar	həmçinin	həmçinin
Tereftal və yantar	Metiletilketon + dimetilformamid (4:1)	həmçinin
Ftal və oksalat	Metiletilketon	KOH $(C_2H_5)_4$ NOH
Ftal və qlutar	Həmçinin	həmçinin
Ftal və adipin	" "	" "

Ftal və sebasin	" "	" "
Ftal və 3-nitroftal	" "	" "
İzoftal və oksalat	" "	KOH
Tetraftal və oksalat	" "	həmçinin
İzoftal və malein	İzopropil spirti	(C ₂ H ₅) ₄ NOH
Tetraftal və malein	həmçinin	həmçinin
Ftal və fumar	metiletilketon	" "
Ftal və malein	həmçinin	KOH

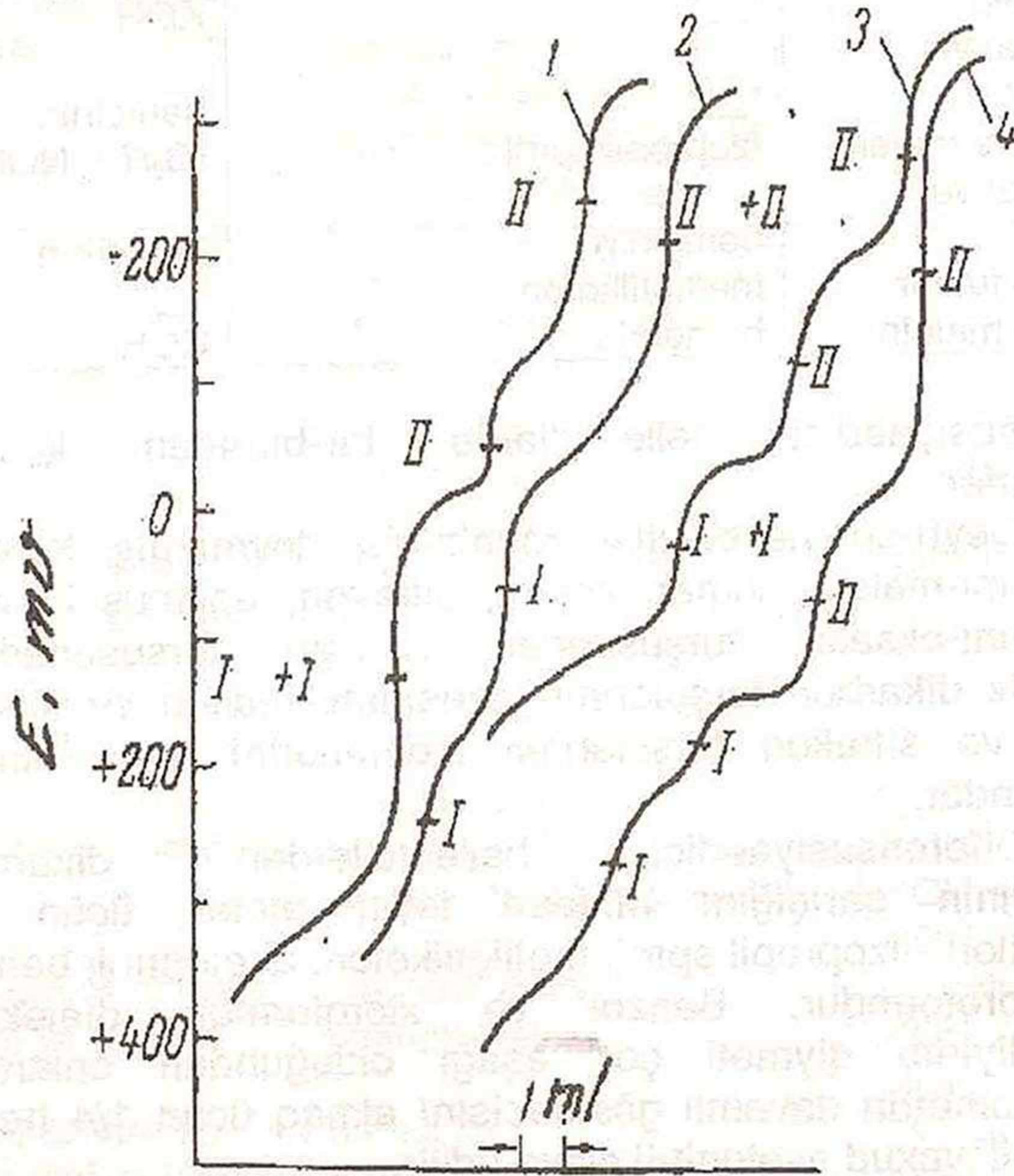
diferensasiyaedici həlledicilərdə bir-birindən kəskin fərqlənirlər.

Qeyri-su həlledicilər mühitində doymamış karbon turşularını-malein, fumar, itokan, sitrakon, doymuş karbon turşularını-oksalat turşusundan sabisin turşusunadək, aromatik dikarbon turşularının qarışığını, malein və fumar, itokan və sitrakon turşularının izomerlərini təyin etmək mümkündür.

Diferensasiyaedici həlledicilərdən dikarbon turşularının qarışığını miqdarı təyin etmək üçün ən əlverişliləri - izopropil spirti, metiletilketon, asetonitril, benzol və xloroformdur. Benzol və xloroformun dielektrik keçiriciliyinin qiyməti çox aşağı olduğundan onlardan potensiometrin davamlı göstəricisini almaq üçün 1/4 həcm izopropil, yaxud asetonitril əlavə edilir.

Dikarbon turşularını təyin etmək üçün titrləyici olaraq kalium-hidroksidin spirt məhlulu və dördlü ammonium əsaslarının məhlullarından istifadə edilir. Eyni homoloji sıradan olan doymuş karbon turşularının qarışığını titrlədikdə bu turşuların ikinci mərhələdəki neytrallaşma ancaq kalium-hidroksid məhlulundan istifadə etdikdə baş verir. Müəyyən olmuşdur ki, dikarbon turşularının ikikomponentli qarışığında

fərdi təyin zamanı potensiomətrik titrləmədə üç sıçrayış alına bilər (şəkil 12).



Titrəyicinin həcmi, ml

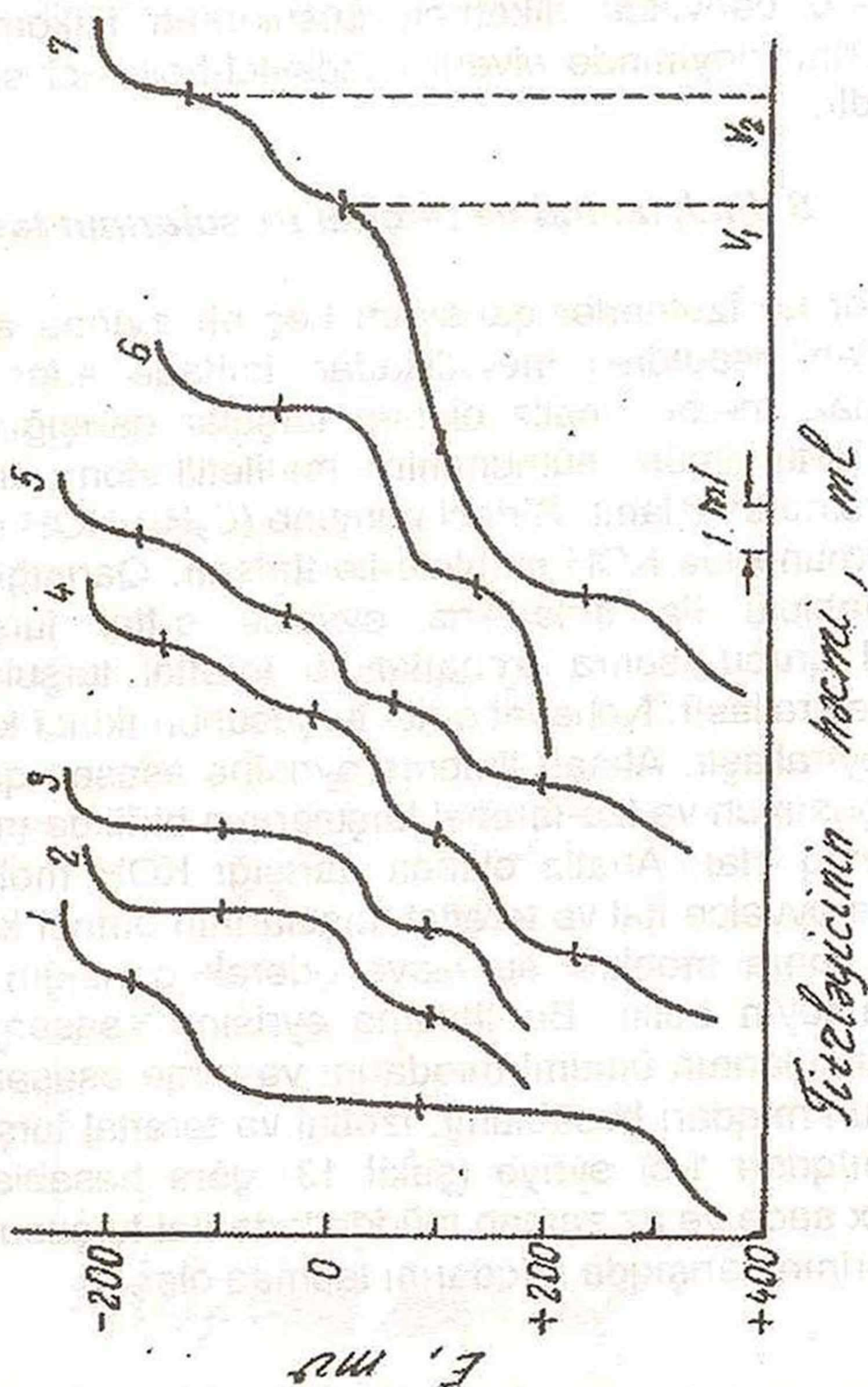
Şəkil 12. Asetonitril mühitində dikarbon turşuları qarışığının KOH-ın 0,1 n spirt məhlulu ilə potensiomətrik titrləmə ayrılırları:

- 1-malein + fumar; 2-sitrakon + itakon; 3-azelain + sebasin;
- 4-oksalat + malon.

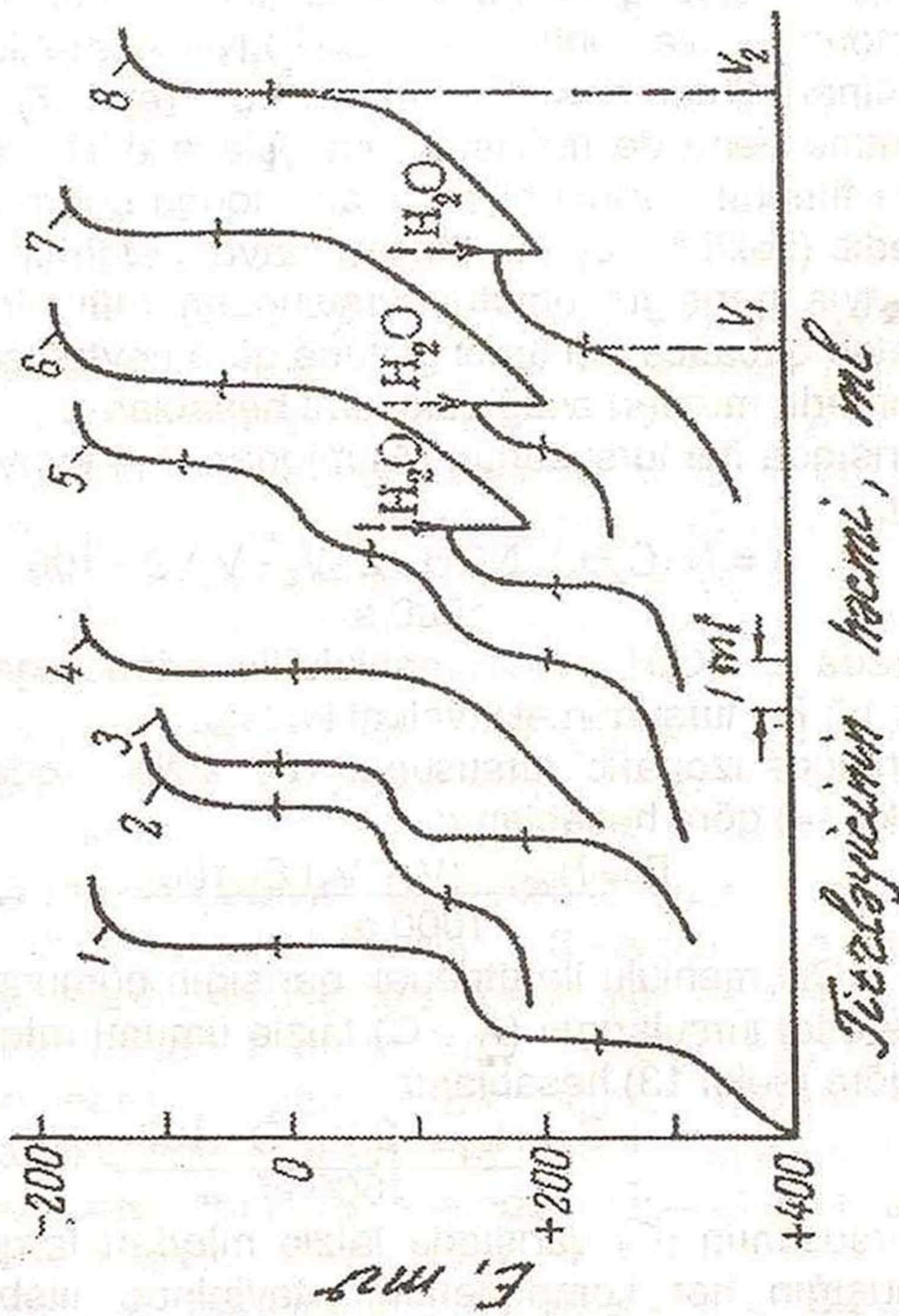
4-cü cədvəldə dikarbon turşularının ikikomponentli qarışıqlarının təyində əlverişli titrləyici-həlləyici sistemləri verilmişdir.

8. Ftal, izoftal və tereftal turşularının təyini.

Hər üç izomerlər qarışığını heç bir ayırma əməliyatı aparmadan aşağıdakı metodikadan istifadə edərək təyin etmək olar: metod analiz olunan turşular qarışığından iki paralel götürülmüş nümunənin metiletiketona mühitində titrlənməsinə əsaslanır. Birinci nümunə $(C_2H_5)_4NOH$ məhlulu, ikinci nümunə isə KOH məhlulu ilə titrlənir. Qarışığı $(C_2H_5)_4NOH$ məhlulu ilə titrlədikdə əvvəlcə o-ftal turşusunun karboksil qrupu, sonra izoftal və tereftal turşuları eyni vaxtda neytrallaşır. Nəhayət o-ftal turşusunun ikinci karboksil qrupu neytrallaşır. Alınan titrləmə əyrisinə əsasən qarışıqda o-ftal turşusunun və izo-tereftal turşularının birlikdə miqdarını hesablamaq olar. Analiz olunan qarışığı KOH məhlulu ilə titrlədikdə əvvəlcə ftal və tereftal turşularının birinci karboksil qrupları, sonra məhlula su əlavə edərək qarışığın ümumi turşuluğu təyin edilir. Bu titrləmə əyrisinə əsasən ftal və tereftal turşularının ümumi miqdarını və fərqi əsasən izoftal turşusunun miqdarı hesablanır. İzofal və tereftal turşularının ümumi miqdarı 1-ci əyriyə (şəkil 13) görə hesablanır. Bu üsulla çox sadə və az zaman müddətində ftal turşusunun hər üç izomerinin qarışıqda miqdarını tapmaq olar.



Şəkil 13. Metiletilketon mühitində ftal turşusunun izomerlərinin və onların iki - və üçkomponentli qarışıqlarının $(C_2H_5)_4NOH$ -in 0,1 n benzol-metanol məhlulu ilə titrlənməsinin potensiometrik əyriləri: 1-ftal; 2-izoftal; 3-tereftal; 4-ftal + tereftal; 5-ftal + izoftal; 6-izoftal + tereftal; 7-ftal + izoftal + tereftal.



Şəkil 14. Metiletilketon mühitində ftal turşularının izomerlərinin və onların iki - və üçkomponentli qarışıqlarının KOH-ın 0,1 n spirt məhlulu ilə potensiometrik titrləmə ayrılırları: 1-ftal; 2-izoftal; 3-tereftal; 4-metiletilketon mühitində izoftal; 5-ftal + tereftal; 6-ftal + izoftal; 7-tereftal + izoftal; 8-ftal + izoftal + tereftal.

Analizin gedişi. Analiz olunan maddədən analitik tərəzidə 0,07 - 0,08 q iki nümunə çəkilir. Birinci nümunə metiletilketona əlavə edilir və $(C_2H_5)_4NOH$ məhlulu ilə titrlənir. Alınan titrləmə əyrisi şəkil 13-də (əyri 7) verilir. İkinci nümunə yenə də metiletilketona əlavə edilir və KOH məhlulu ilə titrlənir. Birinci sıçrayış alındıqdan sonra mühitə su əlavə edib (şəkil 14, əyri 8) titrləmə davam etdirilir. Alınan ikinci sıçrayış qarışığın ümumi turşuluğuna müvafiq gəlir. Metiletilketon qabaqcadan timol göyünə görə neytrallaşdırılır. Hər üç izomerin miqdarı aşağıdakı kimi hesablanır.

Qarışıqda ftal turşusunun (A) miqdarı 7-ci əyriyə görə hesablanır:

$$A = \frac{N_{(C_2H_5)_4NOH} \cdot 2 (V_2 - V_1) \cdot E \cdot 100}{1000 a_1}$$

Burada a_1 - $(C_2H_5)_4NOH$ məhlulu ilə titrlənən qarışığın nümunəsi, q ; E - turşunun ekvivalent kütləsi.

Qarışıqda izonaftol turşusunun (B) faizlə miqdarı 8-ci əyriyə (şəkil 14) görə hesablanır:

$$B = \frac{N_{KOH} \cdot (V_2 - V_1) \cdot E \cdot 100}{1000 a_2}$$

a_2 - KOH məhlulu ilə titrlənən qarışığın nümunəsi, q ; o-ftal və tereftal turşularının (A + C) faizlə ümumi miqdarı 8-ci əyriyə görə (şəkil 13) hesablanır:

$$A + C = \frac{N_{KOH} \cdot 2 V_1 \cdot E \cdot 100}{1000 a^2}$$

Tereftal turşusunun (C) qarışıqda faizlə miqdarı fərqi görə tapılır. Qarışığın hər komponentinin təyində nisbi səhif 2-3% tərtibində olur.

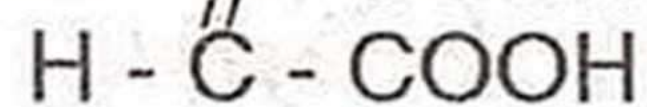
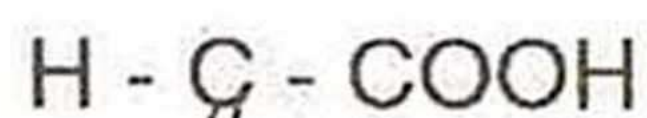
9. Malein və fumar turşularının qarışığının təyini.

Doymamış dikarbon turşularından sənayedə geniş tətbiq olunan malein və fumar turşularının izomerləri

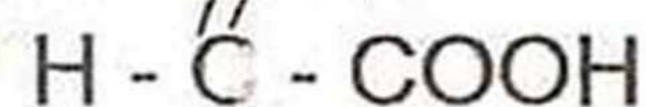
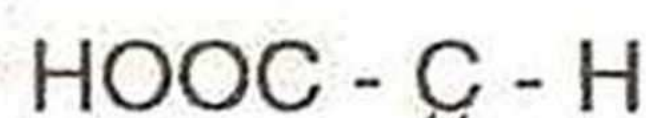
qarışığının təyini xüsusi əhəmiyyətlidir. Malein və fumar turşuları eyni quruluşda olub, ancaq molekullarının fəza quruluşuna görə fərqlənirlər.

Malein turşusu

Fumar turşusu



sis-forma



trans-forma

Malein və fumar turşuları qarışığının $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ məhlulu ilə miqdarı təyini üçün mühit olaraq izopropil spirti, qarışıq həlledicilər: benzol-izopropil spirti (4:1), xloroform-izopropil spirti (4:1), benzol-asetonitril (4:1) və b. istifadə edilir. Analiz olunan məhlula titrləmə qabağı 4 : 1 nisbətində su əlavə etməklə malein turşusunun ikinci karboksil qrupunu da titrləmək olar.

Malein və fumar turşularının qarışığını KOH məhlulu ilə titrlədikdə mühit kimi ancaq asetonitril yarayır (Şəkil 15, əyri 1).

Analizin gedişi. 100 ml-lik titrləmə stəkanına 20-25 ml həlledici-asetonitril tökülür, 2-3 damcı timol göyü əlavə edilir və həlledicidə olan turşu qarışıqları neytrallaşdırılır.

Tərkibində təxminən 0,6 mq-ekv malein və fumar turşuları qarışığı olan analiz olunan maddə nümunəsi məhlula tökülür və KOH-ın 0,1 n metanol məhlulu ilə titrlənir. Titrləmə potensiometrik metodla şüşəkalomel elektrodlar sistemi ilə aparılır.

Turşular qarışığının titrlənməsində üç sıçrayış alınır. Onlardan birinci sıçrayış hər iki turşunun birinci karboksil qruplarının, ikinci fumar turşusunun ikinci karboksil qruplarının və nəhayət üçüncü malein turşusunun ikinci karboksil qrupunun neytrallaşmasına müvafiq gəlir. Hesablama adi qayda ilə aparılır. Hər turşunun titrlənməsinə sərf olunan titrləyicinin həcmi tapılır.

Ümumi həcmdən həlledicidə olan turşu qarışıqlarının titrlənməsinə sərf olunan həcm çıxılır:

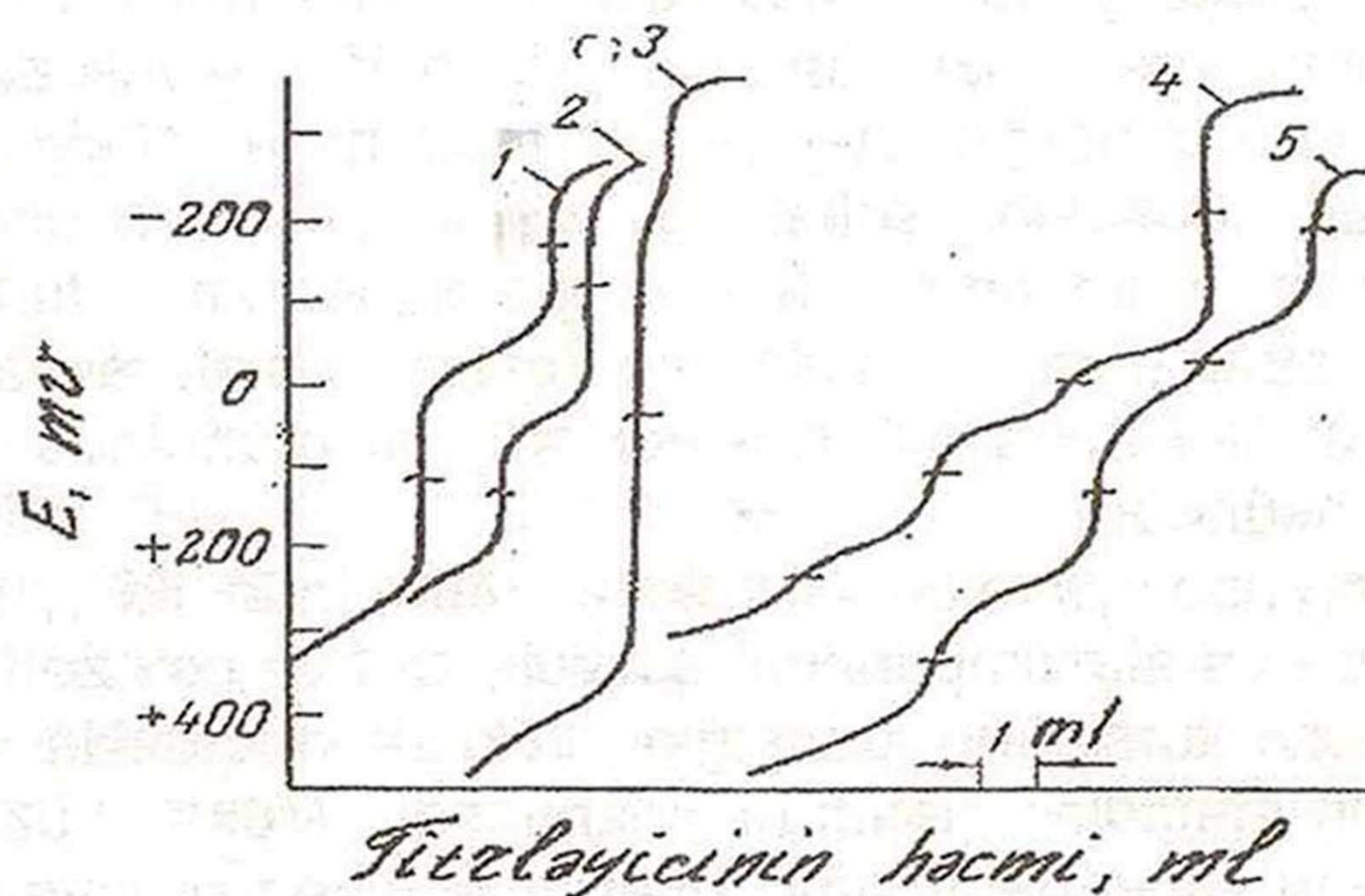
$$V_{\phi} = V_3 - 2(V_3 - V_2)$$

$$V_M = 2(V_3 - V_2)$$

10. Dikarbon turşuları qarışığının xlorid turşusunun iştirakı ilə təyini.

Dikarbon turşuları qarışığının xlorid turşusunun iştirakı ilə təyininin praktiki əhəmiyyəti vardır. Dikarbon turşularını qatrardan ayırmaq üçün, qatran KOH-in spirt məhlulu ilə sabunlaşdırılır. Alınan duzlar xlorid turşusu ilə neytrallaşdırılır. Məhlulda HCl və KCl və dikarbon turşuları qalır. Qarışığın ayrı-ayrı komponentləri potensiometrik titrlənir. Xlorid turşusu əksər hallarda dikarbon turşularının titrlənməsinə mane olmur. 15-ci şəkildə xlorid, malein və fumar turşuları qarışığının metietilketon mühitində KOH-in spirt məhlulu ilə potensiometrik titrləmə əyriləri verilmişdir. Fərdi turşuların titrləmə əyrilərindən (əyri 1-3) görünür ki, xlorid turşusu titrləmə mühitində malein və fumar turşularından qüvvəlidir. Ona görə də birinci sıçrayış xlorid turşusunun o birilər isə dikarbon turşularının neytrallaşmasına müvafiq gəlir.

Qarışığın hər bir komponentinin təyində nisbi səhif 2-3 % təşkil edir.



Şəkil 15. Turşular qarışığının metiletilketon mühitində KOH-in 0,1 n spirt məhlulu ilə potensiometrik titrləmə ayrılırları: 1-malein; 2-ftal; 3-xlorid; 4-ftal + malein; 5-xlorid + malein.

11. Qeyri-üzvi turşuların titrlənməsi.

Tərkibində qeyri-üzvi turşular, üzvi və qeyri-üzvi turşular qarışığı olan məhlulların analizinin böyük praktiki əhəmiyyəti vardır.

Külli sayda üzvi sintez prosesləri qeyri-üzvi turşularından xlorid, sulfat və nitrat turşuları mühitində gedir. Ona görə də tərkibində üzvi turşular və xlorid, sulfat nitrat, fosfat turşuları olan məhsulların tam analizi xüsusilə əhəmiyyətli və maraqlıdır. Bu tip qarışıqların məlum analiz metodları çətin və uzun vaxt tələb etməklə bərabər, həmişə dəqiq nəticələr almağa imkan vermir.

Son dövrlər qeyri-üzvi turşuların analizində qeyri-su və yarım su-üzvi həlledici mühiti geniş tətbiq olunur. Qeyri-su həlledicilər mühitində fərdi mineral turşuları - fosfat, xlorid, nitrat, sulfat və b. sürətli və dəqiq təyin etmək olur.

Diferensasiyaedici həlledicilər mühitində iki və üçkomponentli qeyri-üzvi turşular, eləcə də qeyri-üzvi və üzvi turşuların qarışığını ayırma aparmadan dəqiqliklə təyin etmək olar. Məsələn, sulfat və xlorat turşuları qarışığı metiletilketon mühitində asanlıqla potensiometrik titrlənir; konduktometrik metodla sulfat və fosfat, fosfat, sulfat və xlorid turşularını etil spirti və sirkə turşusu mühitində təyin etmək mümkündür.

Diferensasiyaedici həlledicilər mühitində iki -, üç -, dörd -, beş - və altıkomponentli qüvvəli, zəif və çox zəif üzvi və qeyri-üzvi turşuların qarışığını yüksək dəqiqliklə təyin etmək üçün metodlar işlənib hazırlanmışdır. Müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi turşular qarışığının diferensasiyaedici təyininə, təkcə qeyri-üzvi turşuların - H_2SO_4 , H_3PO_4 və s. ümumi miqdarı deyil onların mərhələli titrlənməsini də aparmaq mümkündür.

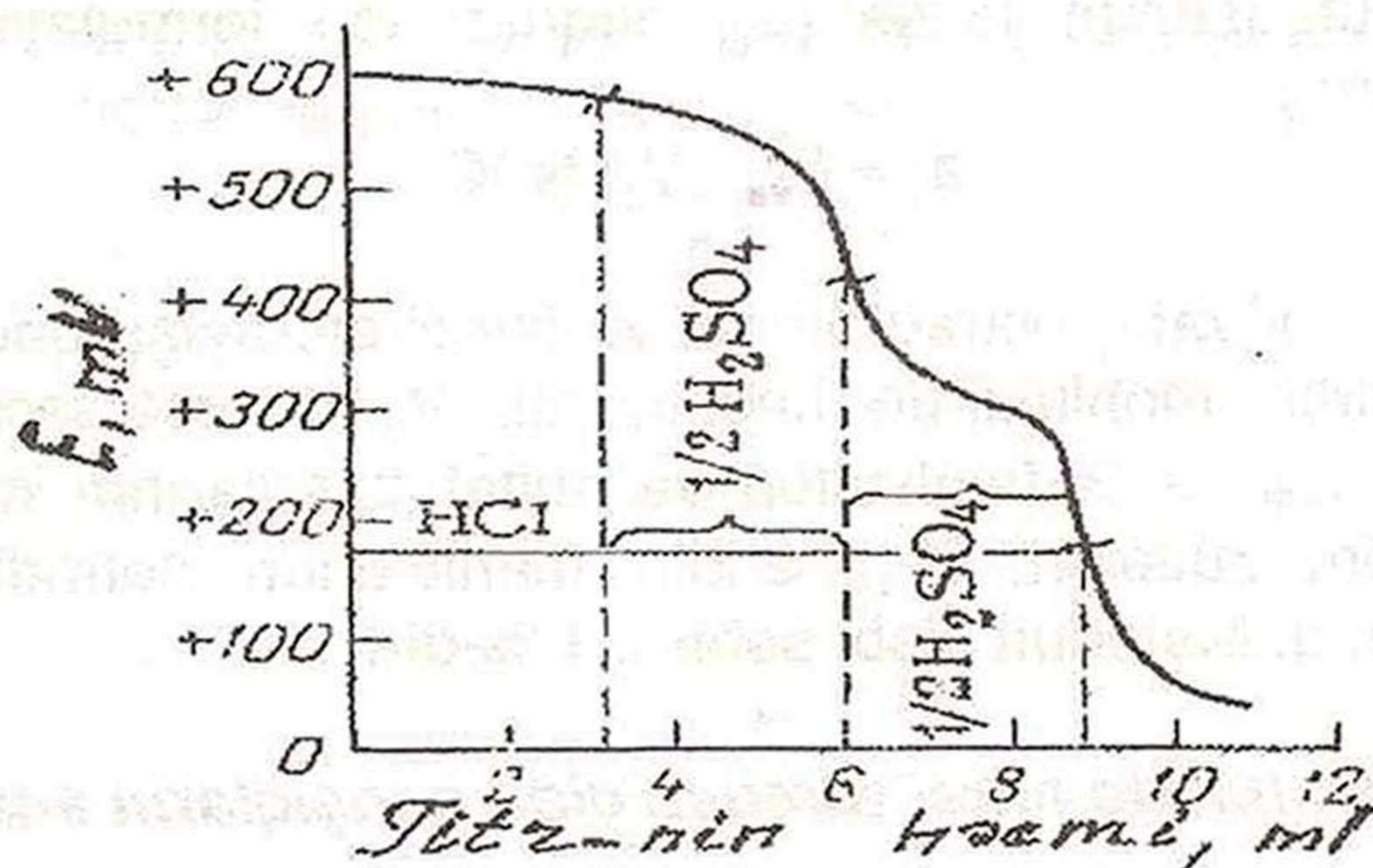
12. Tərkibində sulfat turşusu olan qarışıqların analizi.

Sulfatlaşdırma, sulfoxlorlaşdırma, nitratlaşdırma, asetilləşdirmə və s. reaksiyalar ilə bağlı olan müxtəlif üzvi sintezlərdə alınan məhsulların tərkibində sulfat turşusu olur. Bununla əlaqədar olaraq bu məhsulların tez və ehtibarlı analizi üçün metodların işlənməsi çox vacibdir. Məlumdur ki, turşular qarışığının su mühitində birbaşa titrlənməsi qeyri-mümkündür. Sulfat turşusunun və tərkibində sulfat turşusu olan qarışıqların analizi üçün müxtəlif üzvi həlledicilər və titrləyicilər istifadə edilir. Titirləmədə istifadə olunan həlledici-titrleyici sistemindən asılı olaraq, sulfat turşusunu bir yaxud iki mərhələdə titrləmək olar. Turşular qarışığının titrlənməsində ikinci turşunun nisbi gücündən asılı olaraq, c fərdi, yaxud sulfat turşusunun birinci, ya da ikinci hidrogen

ionu ilə titrlənə bilər. Bütün hallarda potensiometrlik metod qarışıqı təşkil edən komponentlərin hər birini təyin etməyə imkan verir.

Əksər karbon turşularının alınmasında qarışıq kimi sulfat turşusu iştirak edir. Sirkə turşusu-sirkə anhidridi mühitində sulfat turşusu qarışıqda çox asanlıqla təyin edilir. Belə ki, karbon turşuları sirkə turşusu mühitində turşu xassəsi meydana çıxarmır. Metod sulfat turşusunun limon, süd turşularında asanlıqla təyin etməyə imkan verir.

Sulfat turşusunun digər qeyri-üzvi turşular qarışıqında təyini. Turşular qarışıqı metil spirti mühitində 1 n sikloheksilaminin metanol məhlulu ilə titrlənir. Tərkibində H_2SO_4 və H_3PO_4 turşuları olan 0,06 q analiz nümunəsi 20 ml metanolla (5%-dən artıq su olmamalı) həll edilir və potensiometrlik titrlənir. Metod ikikomponentli qarışıqların H_2SO_4 və HCl , HNO_3 və $HClO_4$ analizi üçün yararlıdır. Şəkil 16-da H_2SO_4 və HCl qarışıqının titrləmə əyrisi verilmişdir. Metodun nisbi səhfi $\pm 1\%$ -dir.



Şəkil 16. Metil spirti mühitində sulfat və xlorid turşuları qarışıqının sikloheksilaminin metanol məhlulu ilə potensiometrlik titrləmə əyrisi.

13. Sulfat və fenolsulfoturşu qarışığının analizi.

Sulfat və fenolsulfoturşu qarışığı fenolformaldehid qatranları əsasında yüngül materialların alınmasında katalizator kimi istifadə edilir. Turşular qarışığı potensiometrik metodla təyin edilir. 50 ml-lik ölçülü kolbaya 1 q qarışıq tökülür, dioksanda həll edilərək bölgüsünə qədər çatdırılır. Məhluldan 5 ml götürüb 50 ml-lik stəkana tökülür, 20 ml dietilenqlikol əlavə edilir, maqnit qarışdırıcısı ilə qarışdırıb, 0,1 n piperidinin izopropil spirti məhlulu ilə titrlənir. Nəzarət təcrübəsi aparılır: 20 ml dietilenqlikol 0,05 n HClO_4 -ün dioksanda məhlulu ilə titrlənir. Birinci sıçrayış fenolsulfoturşunun və H_2SO_4 -ün birinci hidrogeninin neytrallaşmasına, ikinci sıçrayış isə sulfat turşusunun bütün miqdarının neytrallaşmasına sərf olunur. Fenolsulfoturşunun faizlə miqdarı (a) formula ilə hesablanır:

$$a = \frac{(2V_1 - V_2 + V_3) N \Xi_{\phi}}{g}$$

Sulfat turşusunun faizlə (a_1) miqdarı isə formulaya görə hesablanır:

$$a_1 = \frac{(V_2 - V_1) N \Xi_c}{g}$$

V_1 və V_2 müvafiq olaraq birinci və ikinci sıçrayışa qədər 0,1 n piperidin məhlulunun həcmi, ml; V_3 -nəzarət təcrübəyə düzəliş, Ξ_{ϕ} və Ξ_c -fenilsulfon və sulfat turşularının müvafiq ekvivalent kütlələri; N-piperidin məhlulunun normallığı; g nümunə, q. Metodun nisbi səhfi $\pm 1\%$ -dir.

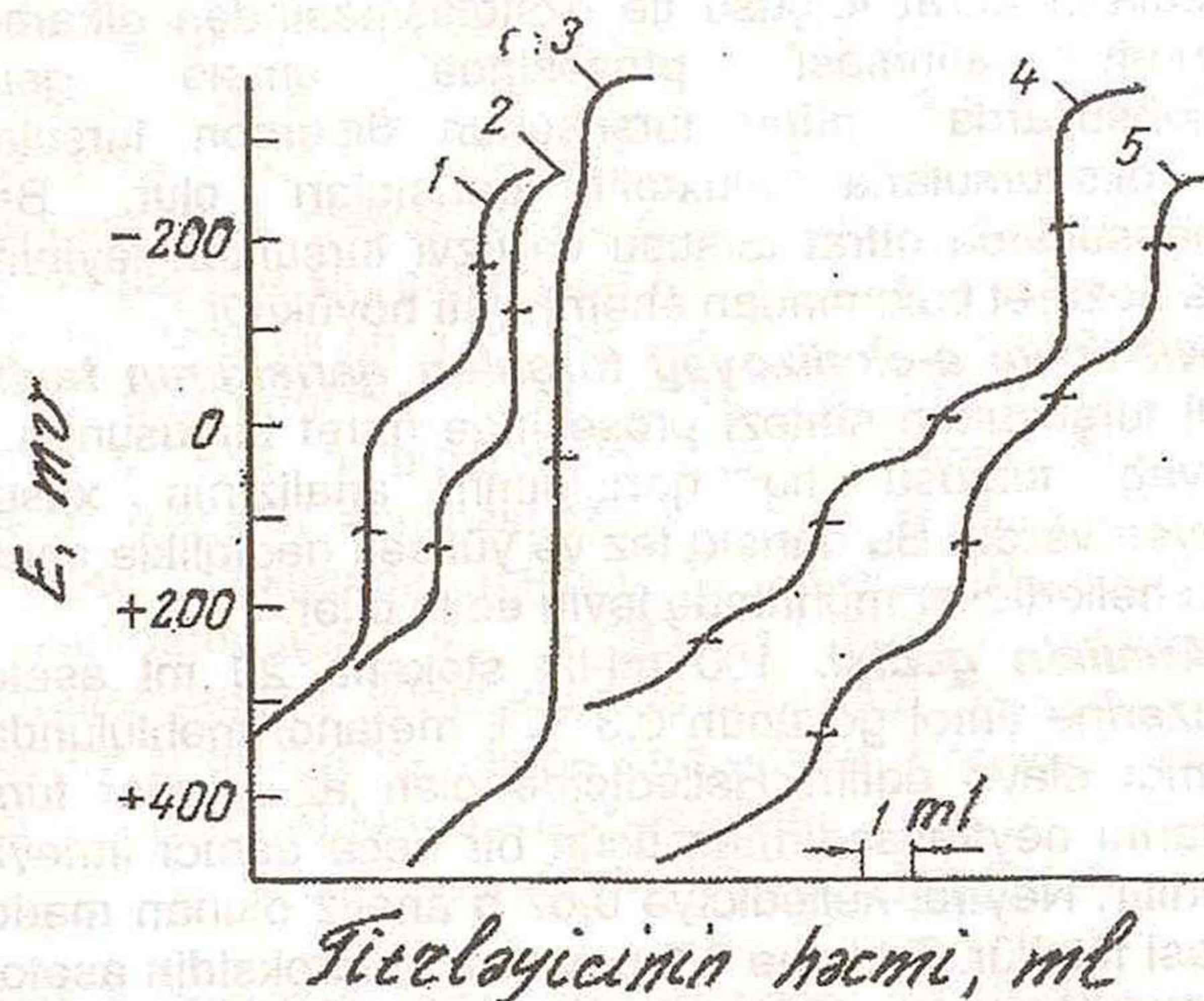
14. Tərkibində nitrat turşusu olan qarışıqların analizi.

Nitrat turşusunun qeyri-üzvi və üzvi turşularla qarışığının analizinin böyük praktiki əhəmiyyəti vardır. Belə qarışıqlar nitrolaşdırma və oksidləşdirmə reaksiyaları zamanı

əmələ gəlir. Məsələn, monokarbon turşularının, yaxud oksiturşuların nitrat turşusu ilə oksidləşməsindən dikarbon turşularının alınması prosesində əmələ gələn yarıməhsullarda nitrat turşusunun dikarbon turşuları, yaxud oksiturşularla müxtəlif qarışıqları olur. Belə yarıməhsullarda nitrat turşusu və üzvi turşuların təyininin prosesə nəzarət baxımından əhəmiyyəti böyükdür.

Nitrat və a-oksiizoyağ turşuları qarışığının təyini. Metakril turşusunun sintezi prosesində nitrat turşusunun o-oksiizoyağ turşusu ilə qarışığının analizinin xüsusi əhəmiyyəti vardır. Bu qarışıq tez və yüksək dəqiqliklə ancaq qeyri-su həlledicilər mühitində təyin edilə bilər.

Analizin gedişi. 100 ml-lik stəkana 20 ml aseton töküb üzərinə timol göyünün 0,3 %-li metanol məhlulundan 2-3 damcı əlavə edilir. Həlledicidə olan az miqdar turşu qarışıqlarını neytrallaşdırmaq üçün bir neçə damcı titrləyici əlavə edilir. Neytral həllediciyə 0,07 q analiz olunan maddə nümunəsi tökülür. Titrləmə 0,1 n natrium-hidroksidin aseton-su (4 : 1) məhlulu ilə aparılır. Şəkil 17-də turşular qarışığının titrləmə əyriləri verilmişdir. Metodun nisbi səhfi $\pm 1-2$ %-dir.



Şəkil 17. Nitrat, α -oksiizoyağ turşuları qarışığının potensiomətrik titrləmə əyriləri: 1-metiletiketon mühitində $(C_2H_5)_4NOH$ -in 0,1 n benzolmetanol məhlulu ilə; 2-aseton mühitində 0,1 n NaOH-in aseton su məhlulu ilə; 3-su mühitində NaOH-in 0,1 n su məhlulu ilə.

15. Karbon turşularının anhidrid və xloranhidridlərinin titrlənməsi.

Karbon turşularının anhidrid və xloranhidridləri benzol-metil spirti mühitində turşu xassəsi daşıyır və birəsaslı karbon turşuları kimi titrlənə bilər. Alifatik və aromatik karbon turşularının xloranhidridləri tetrahidrofuran mühitində turşu xassəli olur və sikloheksilamin məhlulu ilə

titrlənə bilir. Metod hər hansı xloranhidridləri, eyni zamanda asan hidroliz edən qrupları olan xloranhidridlərin və ikiatomlu aromatik xloranhidridlərin təyini üçün yararlıdır.

İkiəsaslı turşu və onların anhidridlərinin təyində su və qeyri-su titrləmə kombinasiyasından istifadə edilir. Su mühitində turşunun və anhidridin ümumi miqdarı təyin edilir. Spirt mühitində turşu ikiəsaslı kimi titrlənir. Anhidrid isə spirtlə efir əmələ gətirir və eyni vaxtda birəsaslı turşu kimi titrlənir.

Karbon turşularının xloranhidridlərinin və onların parçalanma məhsullarının təyini. Karbon turşuları və onların parçalanma məhsullarının təyini metodu analiz olunan maddənin bir nümunəsində xlorid turşusu, karbon turşuları və karbon turşularının xloranhidridlərini təyin etməyə imkan verir. Nümunədə sərbəst xlorid turşusunu benzol mühitində dimetilamionfenilpirazolla təyin edir, sonra həmin nümunə metil spirti ilə işlənir. Bu zaman xloranhidridlərin parçalanmasından ayrılan HCl yenə də dimetilaminofenilpirazol məhlulu ilə titrlənir. Sonra məhlul metil spirti ilə durulaşdırılır, turşuların hamısı CH_3OK məhlulu ilə titrlənir. Karbon turşularının xloranhidridlərinin eyni nümunəsində üç titrləmə aparmaqla xlorid və karbon turşuları, eyni zamanda karbon turşularının xloranhidridləri yüksək dəqiqliklə təyin edilir.

Analizin gedişi. Karbon turşusunun xloranhidridinin 0,2 mq nümunəsi 1 ml benzolda həll edilir, bir damcı dimetil sarısı əlavə edilir və dimetilaminofenilpirazolonun 0,01 n benzol məhlulu ilə limonu-sarı rəng alınana kimi titrlənir. Sonra 0,5 ml metanol əlavə edib, qarışıq $60 - 65^\circ \text{S}$ -də 10 dəqiqə qızdırılır (kolba əks soyuducuya birləşdirilmiş olur). Qarışıq soyudulur, 10-15 ml benzol əlavə edilir və ayrılan HCl dimetilaminofenilpirazolonun benzol məhlulu ilə sarı rəng alınanadək titrlənir. Qarışığa 10-15 ml metanol töküb,

fenolftaleinin iştirakı ilə CH_3OK -un 0,1 n metanol məhlulu ilə titrlənir.

FƏSİL VII

DUZLARIN QEYRİ-SU MÜHİTİNDƏ TİTRLƏNMƏSİ

Qeyri-üzvi və üzvi duzların analiz metodlarının böyük praktiki əhəmiyyəti vardır. Qeyri-üzvi duzların təyini mürəkkəb olmayıb, onlar üçün su mühitində çəki və həcmi analiz metodları məlumdur. Lakin, əksər duzların su mühitində birbaşa turşu-əsas titrlənməsi mümkün deyildir. O ki qaldı üzvi turşuların duzlarına, bunlar üçün ümumiyyətlə tez və etibarlı təyin metodları yoxdur. Duzların təyində istifadə olunan məlum metodlardan analiz olunan duza sulfat, fosfat turşuları ilə təsir etməklə ayrılan turşunun, qələvi məhlulunun artığı ilə udulmasına, sonra isə qələvinin artığının titrlənməsinə, bu olduqca mürəkkəb olub çox analitik əməliyyatlar tələb edir. Uçucu olmayan turşu duzlarının təyində ayrılan turşu efir, yaxud digər həlledicilərlə ekstraksiya edilir. Mürəkkəbliyi, uzun vaxt tələb etməsi ilə yanaşı, bu metodlar kifayət qədər dəqiq deyildir.

Qeyri-su həllediciləri mühit kimi tətbiq etməklə əksər duzların təyini üçün yeni etibarlı metodlar işlənib hazırlanmışdır. Bu üzvi və mineral duzların qeyri-su mühitində özlərini əsas, turşu, yaxud neytral birləşmələr kimi aparmaqla ilə bağlı olmuşdur.

Qeyri-su mühitində titrləmə metodları nəinki fərdi duzları, eyni zamanda onların çoxkomponentli qarışığını, duzların turşularla, əsaslarla qarışığını təyin etməyə imkan verir. Qeyri-su mühitində qüvvəli turşu və əsasi xassə göstərən duzlar əksər hallarda birbaşa titrlənir. Zəif əsas və zəif turşu xassəli duzların təyində isə əks titrləmə metodundan istifadə edilir. Turşu və əsasi xassə meydana çıxarmayan duzlar dəyişmə metodu ilə təyin olunur.

1. Fərdi duzların titrlənməsi.

Eyni bir duz həlledicinin təbiətindən asılı olaraq qüvvəli və zəif elektrolit olmaqla mühitdə turşu və əsasi xassə göstərə bilər. Məsələn, kalium-biftalatı sirkə turşusu mühitində əsas kimi HClO_4 -ün asetat turşusu məhlulu ilə, turşu kimi amidimetilformaldehid mühitində KOH -ın su məhlulu ilə titrləmək mümkündür.

Bir çox duzlar protofil və amfiprotion həlledicilər mühitində turşu xassəli olur və turşu kimi titrlənir. Bu tip duzlara qeyri-üzvi duzlardan xloridlər, bromidlər, yodidlər, sulfatlar, bir-, iki-, üç- və dördvalentli metalların perxloratlarını aid etmək olar. Məsələn, çoxvalentli metalların (Mo , Ta , Ti , Nb , W) xloridlərini qarışıq həlledici-metiletiketona-benzol (1 : 1) mühitində CH_3CONa -un metanol məhlulu; litium, natrium, perxloratları piridin mühitində tributiletillammonium-hidroksid məhlulu ilə müvəffəqiyyətlə titrləmək mümkündür.

Birəsaslı üzvi turşuların litium, natrium, kalsium, sink, kobalt, manqan və s. duzları (asetatlar, formiatlar, benzoatlar, salisilatlar, laktatlar və b.) müvəffəqiyyətlə sirkə turşusu və sirkə anhidridi mühitində titrlənir. Birəsaslı üzvi turşuların duzları əsas kimi nəinki protogen həlledicilər mühitində, eyni zamanda amfiprotion (spirtlər, ketonlar) həlledicilər və su-spirt, su-aseton, aseton-metanol mühitində titrlənir. Çox əsaslı üzvi turşuların (oksalat, çaxır və b.) duzları əsas kimi sirkə turşusu mühitində birbaşa titrlənir.

Qeyri-su mühitində titrləmə metodu dərman preparatlarının tərkibinə daxil olan duzların analizində geniş istifadə olunur. Bu preparatların analizi sirkə turşusu, karbohidratlar, piridin, aseton, etilendiamin və digər həlledicilər mühitində aparılır.

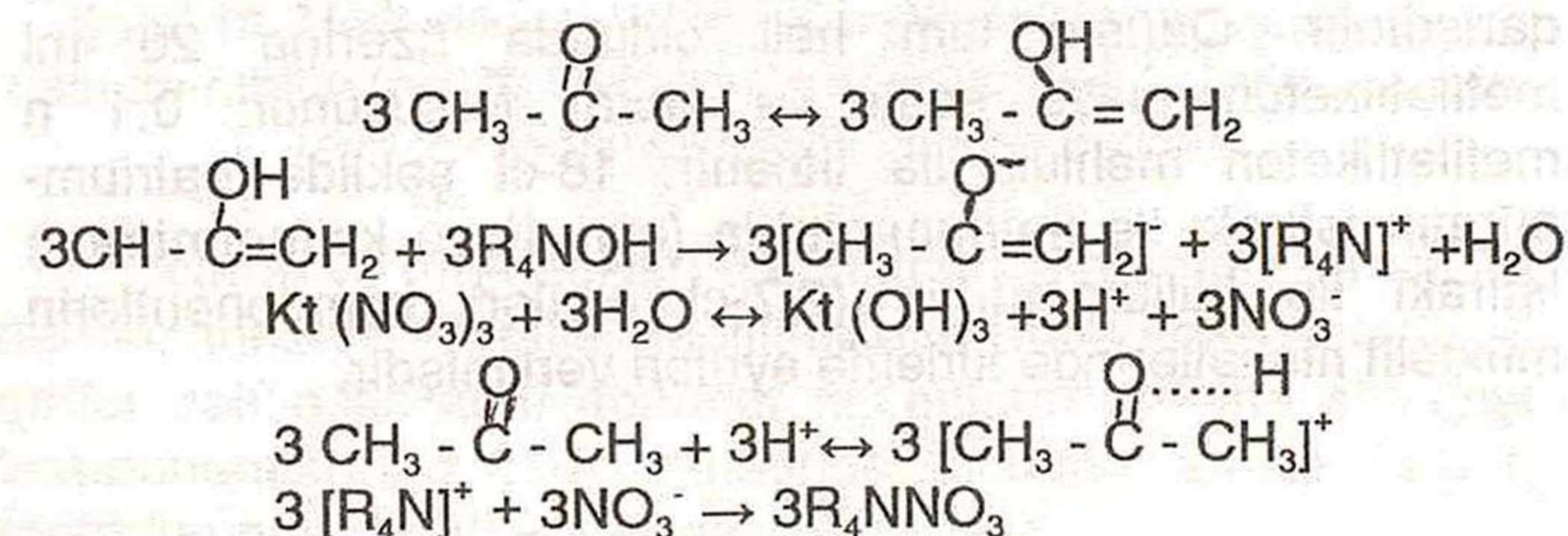
2. Qeyri-üzvi duzların təyini.

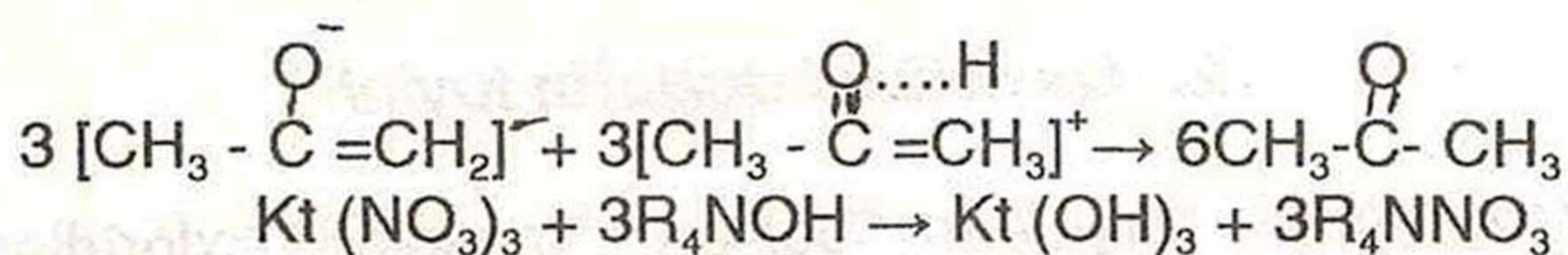
Qeyri-üzvi turşuların duzları, məsələn, xloridlər, bromidlər, yodidlər, nitritlər, sulfatlar və b. susuz sirkə turşusu mühitində əsasi xassə meydana çıxarırlar. Ancaq onların birbaşa titrlənməsi istənilən müsbət nəticəni vermir. Civə asetatla bu duzlara təsir etməklə onları asetatlara çevirirlər:

$2 \text{KtAn} + \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOK} + \text{HgAn}_2$
 Əmələ gələn asetatlar asanlıqla susuz sirkə turşusu mühitində HClO_4 məhlulu ilə titrlənir.

Qeyri-üzvi duzları təyin etmək üçün metal ionlarını oksid, hidroksid, karbonat, yaxud zəif üzvi turşunun duzuna çevirir, sonra əmələ gələn çöküntülər asetat turşusunda həll edilir. Qlikol mühitində asetatlar əsasi xassəli olur və asanlıqla potensiometrik, yaxud vizual metodla titrlənir.

Nadir torpaq elementlərinin duzlarının təyini. Nadir torpaq elementləri texnikada, xüsusilə də qara və rəngli metalların ərintilərinin alınmasında geniş istifadə olunur. Bu elementlərin nitratları, bromidləri və xloridləri metanol-aseton (1 : 4) mühitində özlərini turşu kimi aparırlar. Ona görə də turşu kimi dördlü ammonium əsaslarının məhlulları ilə titrlənə bilirlər. Nadir torpaq elementlərinin nitritlərinin aseton mühitində titrlənmə sxeminə baxaq:

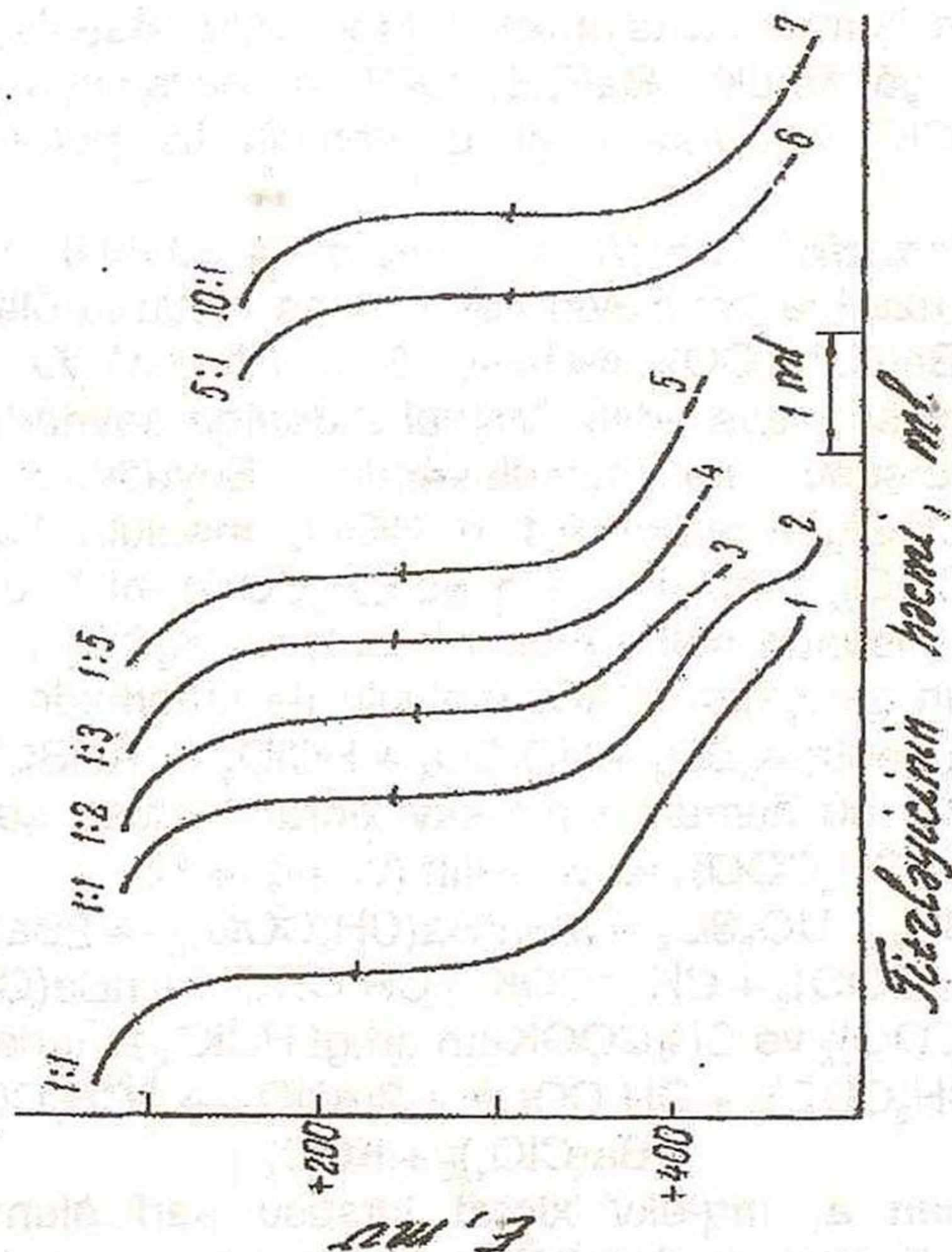




Analizin gedişi. 5-10 mq oksidlər nümunəsi 2-3 damcı nitrat turşusunda qızdırmaqla həll edilir. Alınan məhlul ehtiyatla quruyana kimi buxarlandırılır. Quru qalıq 10 ml metanolda həll edilir. Məhlulun ümumi həcmnin 1:4 nisbətində aseton əlavə edib tetraetilammonium hidroksidin qeyri-su məhlulu ilə metiletilketon mühitində potensiometrlik titrlənir. Metod Y, La, Ln, Yb, Ce^{III}, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er və başqa elementlərin oksidlərinin təyini üçün yararlıdır.

Nitratların iştirakı ilə nitritlərin təyini. Nitritlər çox hallarda nitratlarla birlikdə olur (poladın zağlanması vannalarında, yağların duzlanması istifadə olunan duz məhlullarında, gübrələrdə, yeyinti məhsullarında və s.), lakin nitratların iştirakı ilə su məhlullarında nitritlərin etibarlı təyini metodu yoxdur. Keton mühitində nitritlər özlərini əsas, nitratlar isə neytral birləşmələr kimi aparırlar. Buna görə də nitratların iştirakı ilə nitritləri metiletilketon mühitində birbaşa potensiometrlik titrləmək mümkündür.

Analizin gedişi. Analiz olunan qarışıq nümunə titrləmə stəkanına tökülür, həllolmanı sürətləndirmək üçün 5 ml susuz metil spirti əlavə edilib maqnit qarışdırıcısı ilə qarışdırılır. Qarışıq tam həll olduqda üzərinə 20 ml metiletilketon əlavə edilir və xlorat turşusunun 0,1 n metiletilketon məhlulu ilə titrlənir. 18-ci şəkildə natrium-nitratın iştirakı ilə natrium-nitritin (əyri 1) və kalium-nitratın iştirakı ilə kalium-nitritin (2-7-ci əyriyə) komponentlərin müxtəlif nisbətlərində titrləmə əyriyələri verilmişdir.



Şəkil 18. Metiletilketon mühitində natrium-nitratın iştirakı ilə natrium-nitritin (əyri 1) və kalium-nitratın iştirakı ilə kalium-nitritin (əyri 2,7) potensiometrik titrləmə əyriləri.

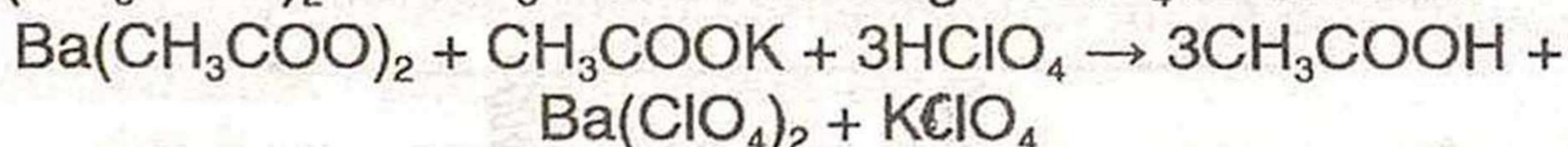
Nitrat və nitrit duzları qarışığının titrlənməsində ancaq nitritlər titrlənir. Nitratlar metiletilketon mühitində özlərini o qədər zəif əsas kimi aparırlar ki, onların titrləmə sıçrayışı komponentlərin 1 : 1 nisbətində olduqda ancaq seçilir. Metodun nisbi səhfi $\pm 1\%$ -dir.

Sulfatların təyini. Sulfatları UO_2^{2+} , yaxud Fe^{2+} - ionlarının iştirakı ilə təyin etdikdə sulfatlar $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -in artığı ilə çökdürülür. $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -in reaksiyaya girməyən artığı HClO_4 -ün sirkə turşusu məhlulu ilə potensiometrlik titrlənir.

Analizin gedişi. 1,6 mq-ekv sulfatlar nümunəsi məhlulu üzərinə, məhlulun hər 1 ml-nə müvafiq olaraq 3 ml, 0,05 n $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ məhlulu, 6 ml $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ və 10 ml sirkə turşusu əlavə edilir. Məhlul 2 dəqiqə qaynadılır, 25 ml sirkə turşusu ilə turşulaşdırılır. Soyuduqdan sonra $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -in artığı 0,1 n HClO_4 məhlulu ilə titrlənir. $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ məhlulu 3,2 q $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -ni 500 ml buzlu sirkə turşusunda həll etməklə hazırlanır. K_2SO_4 və UO_2SO_4 duzlarının qarışığını HClO_4 məhlulu ilə titrlədikdə aşağıdakı reaksiya gedir: $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 \leftrightarrow \text{KHSO}_4 + \text{KClO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4$ bu zaman a mq-ekv xlorat turşusu sərf olunur. Sonra $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ əlavə edilir (v_1 mq-ekv):

$$\text{KHSO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4 + (2+n)\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow 2\text{BaSO}_4 + \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{COOK} + \text{CH}_3\text{COOH} + n\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$$

$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ və CH_3COOK -un artığı HClO_4 -lə titrlənir:



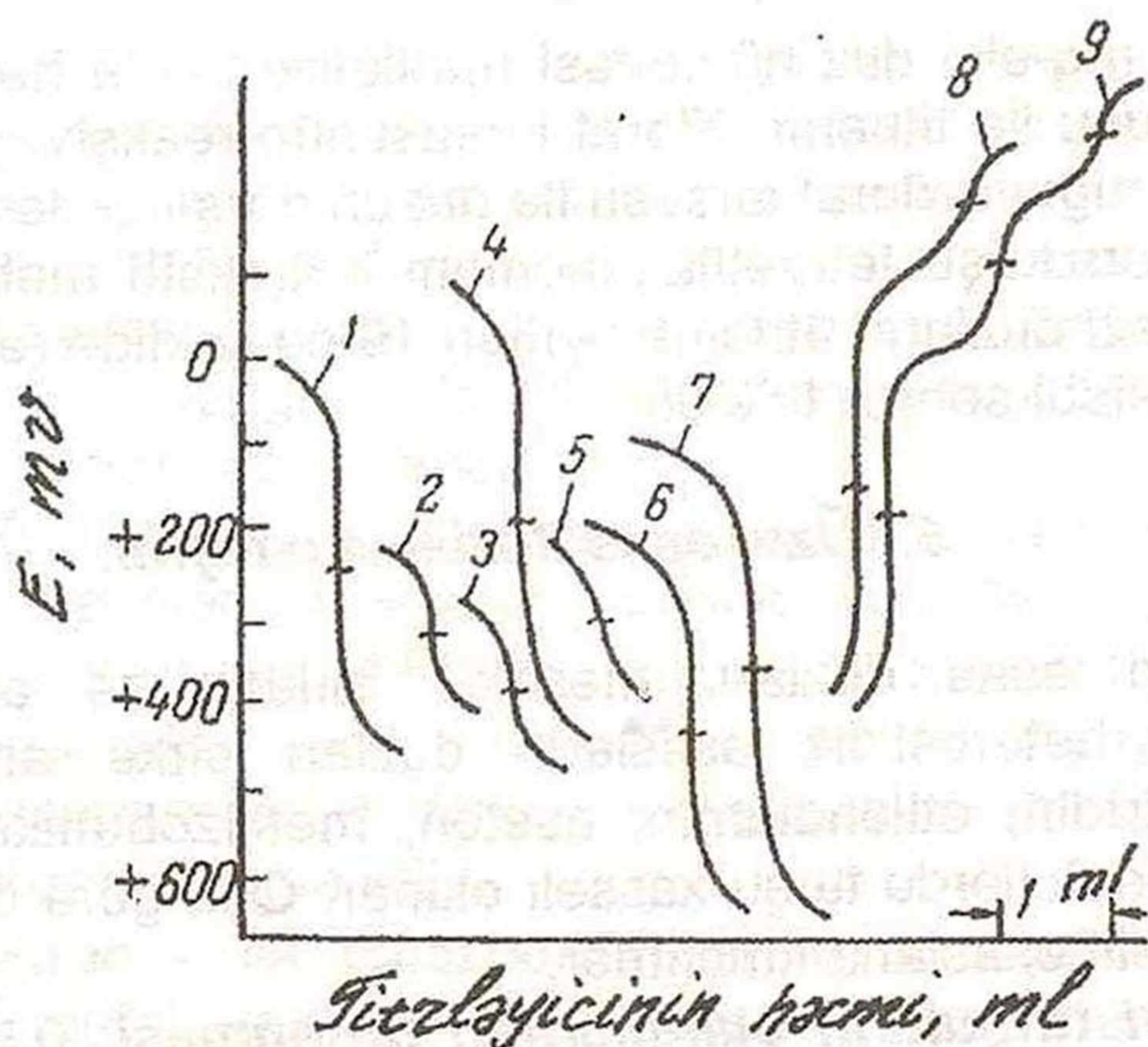
bu zaman a_1 mq-ekv xlorat turşusu sərf olunur. Sulfat ionunun ümumi miqdarı (X mq-ekv) $X = b + a - a_1$ formulu ilə hesablanır.

3. Üzvi turşu duzlarının təyini.

Üzvi turşuların qələvi və qələvi torpaq metallarının duzlarını iki üsulla təyin etmək olar. Birinci üsul duzların qeyri-su mühitində əsas kimi birbaşa titrlənməsinə əsaslanır. Məsələn, litium, natrium, kalium, sink, mis, manqan və başqa elementlərin asetatları, formiatları, benzoatları, salisilatları, propionatları, laktatları metiletilketon

mühitində əsasi xassəli olduqlarından birbaşa turşu ilə titrlənir. İkinci üsulda analiz olunan duz nümunəsi xlorat turşusu ilə işlənir, ayrılan turşu və xlorat turşusunun artığı əsas məhlulu ilə titrlənir.

Üzvi turşu duzlarının birbaşa titrlənməsi. ,05 - 0,1q duz nümunəsi titrləmə stəkanına tökülüb, maqnit qarışdırıcısı ilə qarışdırmaqla həll edilir. Duz tamam həll olduqdan sonra 20 ml metil-etilketon əlavə edilir və 0,1 n xlorat turşusunun metilketon məhlulu ilə titrlənir. Bir neçə duzun titrlənmə əyrisi 19-cu şəkildə (1-7-ci əyrilər) verilir. Analiz nəticələrinin hesablanması adi qaydada aparılır. Titrlənmənin nisbi $\pm 1\%$ -dir.



Şəkil 19. Metiletilketon mühitində üzvi turşu duzlarının potensiometrik titrləmə əyriləri: xlorat turşusu məhlulu ilə:
 1-natrium-asetat; 2-kalsium-asetat; 3-manqan-asetat;
 4-kalsium-benzoat; 5-sink-benzoat; 6-natrium-malonat;
 7-kalium-suksinat; $(C_2H_5)_4NOH$ -in benzol-metanol məhlulu ilə (əks titrləmə): 8-natrium-asetat; 9-kalium-suksinat.

Metal asetatlarının metanol mühitində təyini. 0,05-0,1 q duz nümunəsi metil spirtində həll edilir və metil spirti mühitində hazırlanmış 0,1 n xlorat turşusu məhlulu ilə titrlənir. Metod natrium, kalium, stronsium, sink, kobalt, manqan və b. elementlərin asetatlarının təyində istifadə olunur. Kalsium, stronsium asetatların təyində xlorat turşusunun artığı əlavə edilir və metil spirtində hazırlanmış 0,1 n natrium-asetat məhlulu ilə titrlənir. Xlorat turşusunun titri metil qırmızısından istifadə edərək 0,1 n NaOH-lə təyin edilir. Metodun nisbi səhfi $\pm 0,1$ %-dir.

4. Üzvi turşu duzlarının əksinə titrlənməsi.

0,5 mq-ekv duz nümunəsi metiletiletonda həll edilir, xlorat turşusu ilə titrlənir. Xlorat turşusunun reaksiyaya daxil olmayan artığı və xlorat turşusu ilə duzun qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn turşu tetraetilammonium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir. Bəzi duzların titrləmə əyriləri 19-cu şəkildə (əyri 7 və 8) verilir. Nisbi səhf ± 1 %-dir.

5. Üzvi əsas duzlarının təyini.

Üzvi əsas duzları, məsələn alifatik və aromatik aminlərin, heterosiklik əsasların duzları sirkə anhidridi, spirtlər, piridin, etilendiamin, aseton, metilizobutilketon və başqa həlledicilərdə turşu xassəli olurlar. Ona görə də turşu kimi müxtəlif əsaslarla titrlənilirlər.

Üzvi turşuların sulfatlarının titrlənməsi. 0,5-1 mq-ekv sulfat duzu 20 ml sirkə anhidridində həll edilir və kristallik bənövşəyisinin iştirakı ilə 0,1 n xlorat turşusunun sirkə turşusu məhlulu ilə titrlənir. Metodla atropin, morfin, qanin, qanidin, oksixinolin sulfatlar təyin edilir. Birli, ikili alifatik aminlərin, eləcə də asan asetilləşən birləşmələrin

təyininə aşağıdakı kimi hərəkət edilir: sulfatlar nümunəsi 10 ml sirkə turşusunda həll edilir, titrləmə qabağı 10 ml sirkə anhidridi əlavə edilir və HClO_4 məhlulu ilə titrlənir.

6. Duzlar qarışığının titrlənməsi.

Diferensasiyaedici qeyri-su həlledicilərdən istifadə etməklə duzlar qarışığında fərdi analiz aparmaq mümkündür. Qeyri-su həlledicilərdə əsasi xassəli duzlar qarışığını titrləmək üçün əsaslar qarışığını diferensasiyaedici titrlədikdə istifadə olunan həlledicilərdən istifadə olunur.

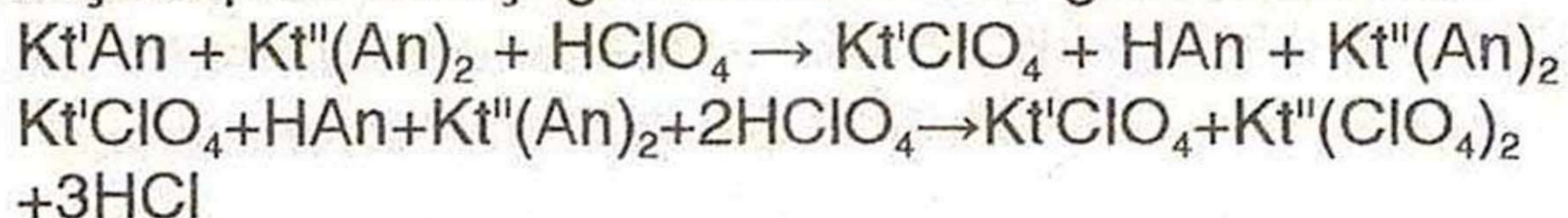
Qeyri-su həlledicilərdə turşu xassəli duzlar qarışığını titrlədikdə turşular qarışığının diferensasiyaedici təyininə istifadə olunan həlledicilər tətbiq edilir.

İki duzun qarışığını müxtəlif güclü iki əsasın qarışığı kimi sirkə turşusu-xloroform mühitində titrləmək mümkündür. Məsələn, kalium və ammonium asetatlar sirkə turşusu-xloroform mühitində daha güclü əsasi xassəli olurlar, nəinki litium, natrium, kalsium, barium, gümüş, kadmium, sinkin asetatları. Buna görə də iki komponentli duzlar qarışığını diferensasiyaedici titrləmək olar.

İki duz qarışığı müxtəlif güclü iki turşu qarışığı kimi titrlənir. Məsələn, mürəkkəb efirlərin üzvi nitrit və nitratları qarışığını metilizobutylketon mühitində müxtəlif güclü iki turşu qarışığı kimi titrləmək olar. Titrləyici kimi tetrabutylammonium hidroksidin benzolla metil spirti (10:1) qarışığından istifadə edilir.

Mono - və dikarbon turşuları qarışığının təyini.
Qələvi metal duzları digər metal duzlarına nisbətən metiletilketon mühitində daha güclü əsasi xassə meydana çıxarırlar. Bu da bəzi duzlar qarışığının-natrium-asetat + manqan-asetat, litium-asetat + kalium-asetat, kalium-benzoat + kalsium-asetat və s. diferensasiyaedici təyininə imkan verir. Birbaşa titrləmə üçün metiletilketon mühitində

0,1 n xlorat turşusu məhlulundan istifadə olunur. Neytrallaşma prosesi aşağıdakı tənliklərlə göstərilə bilər:

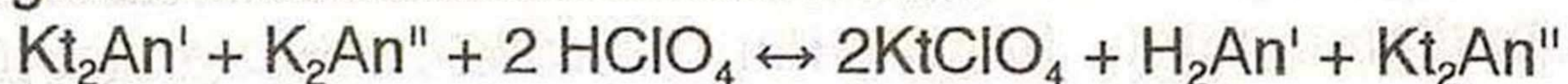


$Kt'An$ - güclü əsas olan birvalentli kation duzu;

$Kt''(An)_2$ - zəif əsas olan ikivalentli kation duzu.

Bu tip qarışıqların titrlənməsində iki sıçrayış alınır. Birinci sıçrayış litium, natrium, kalium kationlarının duzlarının titrlənməsinə, ikinci sıçrayış isə kalsium, manqan, sink kationlarının duzlarının titrlənməsinə müvafiq gəlir. Bu metodla dikarbon turşuları duzlarının ikikomponentli qarışıqlarını da təyin etmək olar.

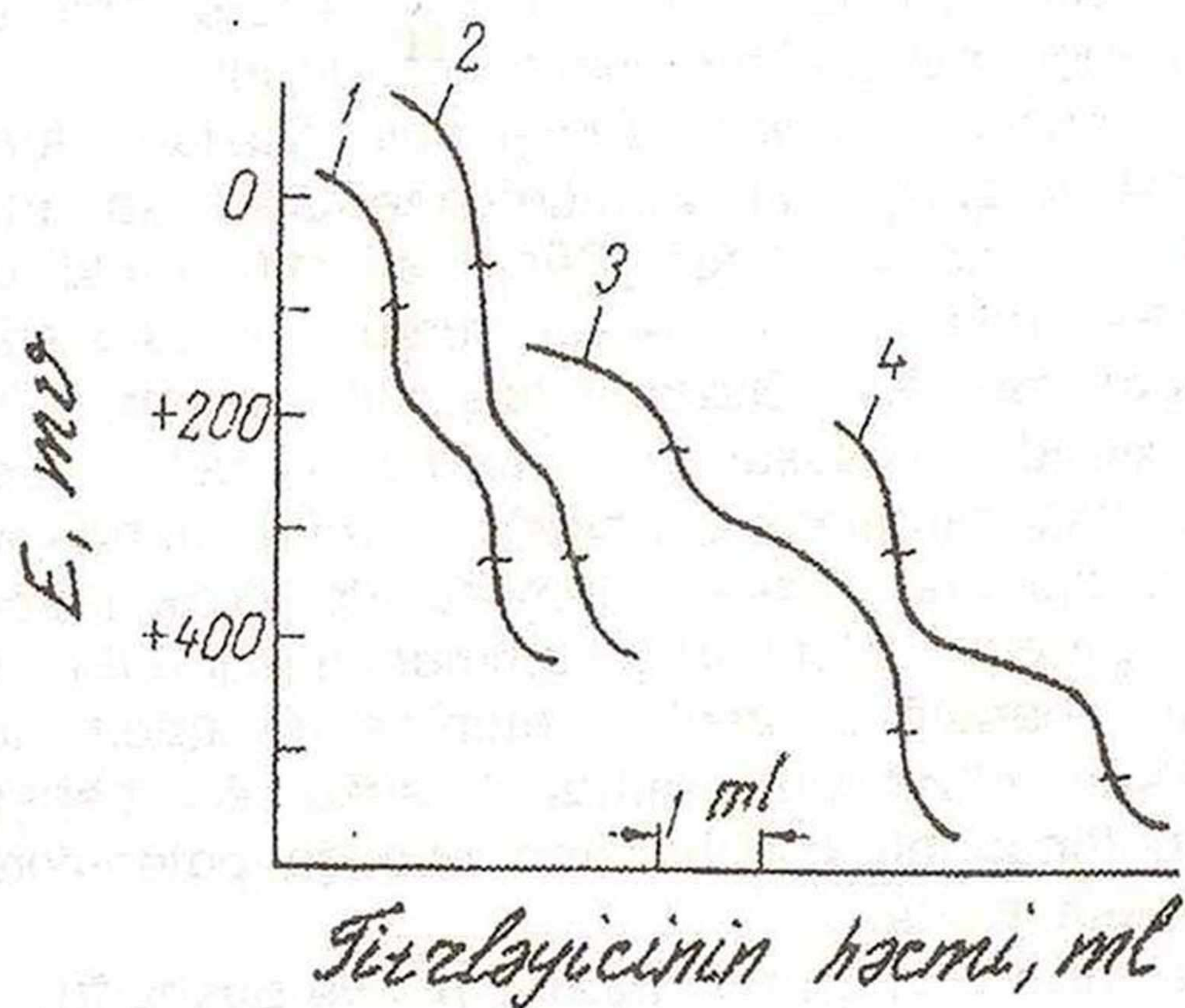
Dikarbon turşuları duzlarının qarışığının analizinin böyük praktiki əhəmiyyəti vardır. Onlar lak-boya materiallarının tərkibinə daxil olur və alkil, poliefir və başqa qatranların istehsalında geniş tətbiq olunur. Dikarbon turşuları duzlarının qarışığının titrlənməsi, məsələn, natrium-adipinat + kalium-biftalat, natrium-malonat + natrium-adipinat, natrium-bimaleat + natrium-adipinat, natrium-bimaleat + natrium-adipinat, natrium-fumarat + natrium-bimaleat və b. metiletilketon mühitində titrlənməsi birbaşa potensiometrik metodla yerinə yetirilir. Titrləmə prosesini aşağıdakı tənliklərlə ifadə etmək olar:



Kt_2An' - qüvvəli əsasi xassəli duz; Kt_2An'' - zəif əsasi xassəli duz.

Analizin gedişi. 0,5 mq-ekv duzlar qarışığı nümunəsi titrləmə stəkanına tökülür, üzərinə nümunəni həll etmək üçün 2-5 ml qarışqa turşusu, yaxud qlikol əlavə edərək qarışdırmaqla həll edilir. Məhlula 20 ml metiletilketon əlavə

edib 0,1 n xlorat turşusunun metiletilketon məhlulu ilə potensiometrik titrlənir. Titrləmə əyriləri 20-ci şəkildə verilir.



Şəkil 20. Metiletilketon mühitində 0,1 n xlorat turşusunun metiletilketon məhlulu ilə potensiometrik titrləmə əyriləri: monokarbon turşularının duzları qarışığı: 1-litium-asetat + kalsium-asetat; 2-kalium-benzoat + sink-benzoat; dikarbon turşularının duzları qarışığı; 3-natrium-adipinat + kalium-biftalat; 4-kalium-fumarat + natrium-bimaleat.

Əyrilərdən görünür ki, onların hamısı iki sıçrayışla xarakterizə olunur. Məsələn, natrium-adipinat + kalium-biftalat qarışığını titrlədikdə (əyri 3), birinci adipin turşusunun duzu, ikinci ftal turşusunun duzu titrlənir. Nisbi səhif $\pm 3\%$ -dir.

7. Duzların turşularla, əsaslarla qarışığının titrlənməsi.

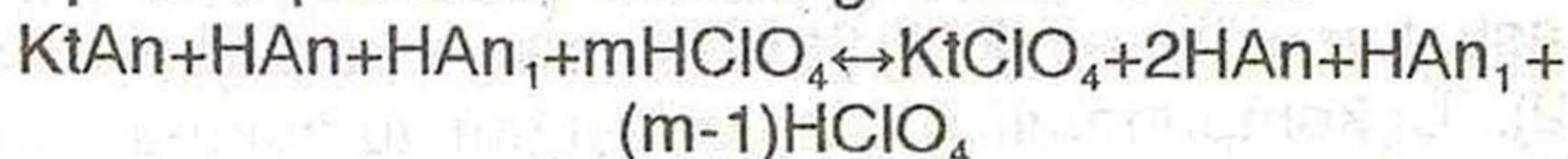
İstehsalat prosesində bir çox duzlar turşularla, yaxud əsaslarla qarışıq halda alınır, eyni zamanda turşu və əsaslar alındıqda məhsulda duzlar qarışığı olur. Duzların turşular, yaxud əsaslarla qarışığının su mühitində turşu-əsas titrləmə yolu ilə təyin etmək olmur. Çünki su mühitində duzlar ümumiyyətlə titrlənmir və əksər turşu və əsaslarla su tarazlaşdırıcı təsir edir. Duzların turşularla qarışığını-litium-xloratla xlorid turşusunun, natrium-xloratla benzoy turşusunun ikikomponentli qarışığının, eyni zamanda litium, ammonium xloratların xlorat turşusu ilə çoxkomponentli qarışığını piridin mühitində, ammonium-xloridin xlorid turşusu ilə qarışığını aseton mühitində, nadir torpaq elementlərinin nitratlarının nitrat turşusu ilə qarışığının aseton mühitində bir çox hallarda birbaşa potensiometrik metodla titrləmək olur.

Duzların xlorat, sulfat, nitrat, sirkə və başqa turşularla qarışığını diferensasiyaedici təyin etmək üçün, analiz olunan qarışıq tetraetilammonium-hidroksid məhlulünün artığı ilə işlənir. Sonra tetraetilammonium-hidroksidin artığı və analiz olunan duzdan əmələ gələn hidroksid xlorat turşusunun metiletilketon məhlulu ilə potensiometrik titrlənir.

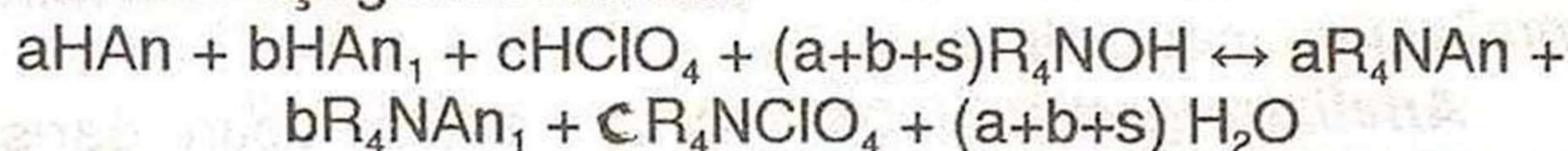
8. Duzlar qarışığının turşularla birlikdə təyini.

Çoxkomponentli duzlar qarışığının turşularla birlikdə təyini. Analiz olunan qarışığın metiletilketon mühitində xlorat turşusu ilə qarşılıqlı təsirinə və qarışığın $(C_2H_5)_4NOH$ -in standart məhlulu ilə potensiometrik titrlənməsinə əsaslanır. Qarışıq duzun xlorat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən ayrılan turşudan, xlorat turşusunun

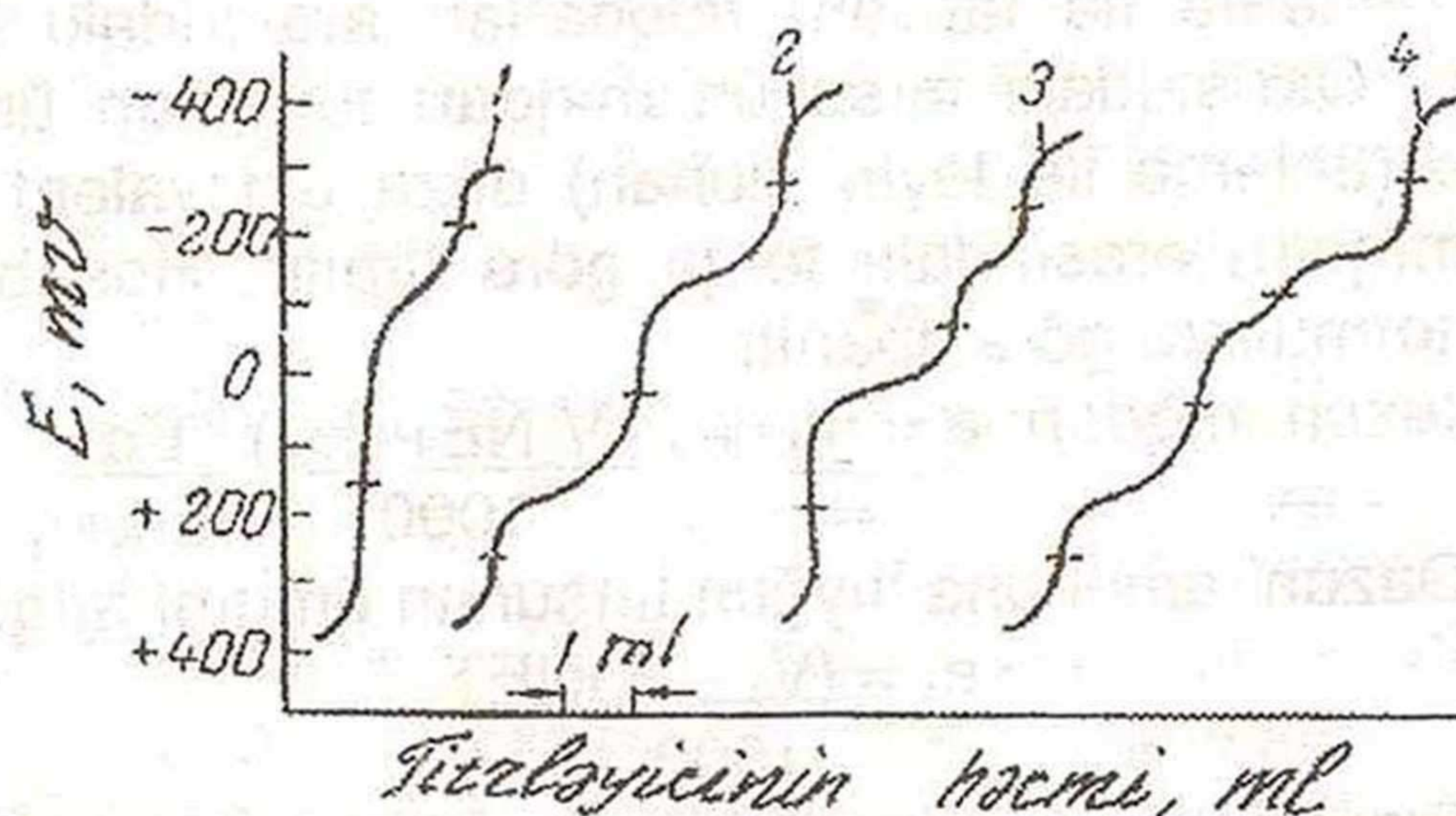
artığından və analiz olunan qarışıqdakı turşudan ibarətdir. Analiz olunan qarışığın komponentlərinin xlorat turşusu ilə qarşılıqlı təsir prosesini tənliklə göstərmək olar:



$KtAn$ - analiz qarışığının tərkibinə daxil olan duz; HAn və HAn_1 - analiz qarışığında olan turşulardır. Turşular qarışığını tetraetilammoniumhidroksidin standart məhlulu ilə titrlənməsi aşağıdakı kimidir:



Metodla natriumasetat + sirkə turşusu, kaliumbenzoat + benzoy turşusu, kaliumpropionat + propion turşusu, natrium - asetat + benzoy + oksalat turşuları qarışığını təyin etmək olar. Şəkil 21-də çoxkomponentli duzlar qarışığının turşularla birlikdə titrləmə əyriləri verilmişdir.



Şəkil 21. Metiletilketon mühitində çoxkomponentli duzlar qarışığının turşularla işlədikdən sonra 0,1 n $(C_2H_5)_4NOH$ məhlulu ilə potensiometrik titrləmə əyriləri: 1-natrium-oleat-olein turşusu; 2-natrium-oksalat + oksalat turşusu; 3-natrium-asetat + asetat turşusu + salisilat turşusu; 4-kalium-benzoat + benzoy turşusu + oksalat turşusu.

Duzlar qarışığının anionu duzun anionuna uyğun gələn bir əsaslı turşu ilə birlikdə titrlədikdə iki sıçrayış alınır (əyri 1). Duzlar qarışıqını anionu duzun anionu ilə eyni olan iki əsaslı turşu ilə birlikdə titrlədikdə isə üç sıçrayış alınır (əyri 2). Üçkomponentli duzlar qarışıqını turşularla birlikdə titrlədikdə üç və daha çox sıçrayışlar (3 və 4 - cü əyrilər) alınır. Birinci sıçrayış xlorat turşusunun artığının neytrallaşmasından, 2, 3 və 4-cü sıçrayışlar isə qarışıqda olan, duzlardan ayrılan turşular qarışıqının cəminin neytrallaşmasından alınır.

Analizin gedişi. 0,05 - 0,1 q analiz üçün qarışıq nümunə titrləmə stəkanına tökülüb 1 - 2 ml metil spirtində həll edilir. Alınan məhlul artıq miqdar xlorat turşusu ilə işlənir, 25 - 30 ml həcmə qədər metiletiketon əlavə edib turşular qarışıqını 0,1 n tetrametilammonium-hidroksid məhlulu ilə potensiometrik titrlənir. Qarışıqda olan duzun miqdarı xlorat turşusunun ümumi miqdarı ilə reaksiyaya girməyən (titrləmə ilə tapılan) miqdarları arasındakı fərqə görə tapılır. Qarışıqdakı turşunun miqdarı turşunun ümumi miqdarı ilə (titrləmə ilə təyin olunan) duza ekvivalent olan turşunun miqdarı arasındakı fərqə görə tapılır. Hesablama aşağıdakı formullara görə aparılır:

$$1. \text{ Duzun miqdarı: } a = \left(a_{\text{HClO}_4} - \frac{V_1 N_{\text{HClO}_4}}{1000} \right) \frac{E_g}{E_{\text{HClO}_4}}$$

2. Duzun anionuna uyğun turşunun ümumi miqdarı:

$$a_1 = \frac{(V_2 - V_1) N_{\text{ET}}}{1000}$$

3. Duzun xlorat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən ayrılan, duzun anionuna uyğun gələn turşunun miqdarı:

$$a_2 = a \frac{E_t}{E_g}$$

4. Analiz olunan qarışıqda duzun anionuna uyğun gələn turşunun miqdarı:

$$a_3 = a_1 - a_2$$

5. Başlanğıc qarışıqda duzun anionuna uyğun gəlməyən turşunun miqdarı:

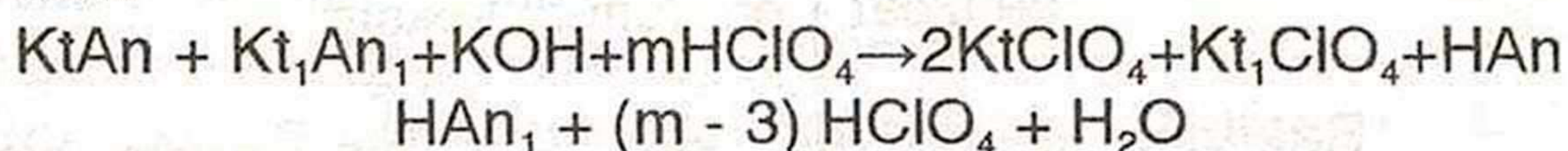
$$a_4 = \frac{(V_1 - V_2) \text{NET}}{1000}$$

Şərti işarələrə səhif. ~~124~~ bax.

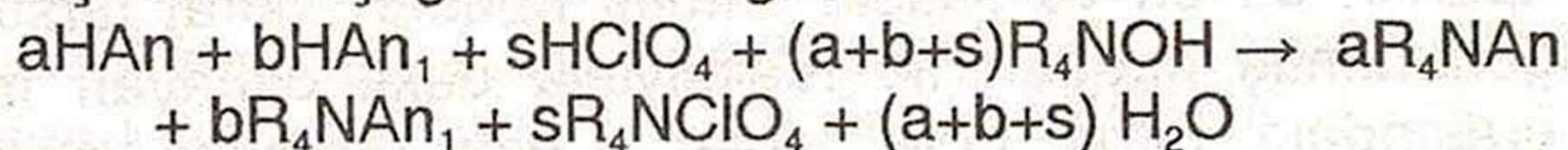
9. Duzlar qarışığının əsaslarla birlikdə təyini.

Çoxkomponentli duzlar qarışığının əsaslarla birlikdə təyini xlorat turşusunun analiz olunan qarışığın ayrı-ayrı komponentləri ilə qarşılıqlı təsirinə və əmələ gələn turşuların tetraetilammonium-hidroksidlə metiletilketon-metanol, yaxud asetronitril mühitində titrlənməsinə əsaslanır. Metodla çoxkomponentli duzlar qarışığının əsaslarla, belə ki, kalium - benzoat + kalium - hidroksid, kalium - antranilat + kalium + natrium - hidroksid, natrium - asetat + kalium - salisilat + kalium - hidroksid, kalium - benzoat + natrium - oksalat + natrium - hidroksid və başqalarını təyin etmək mümkündür.

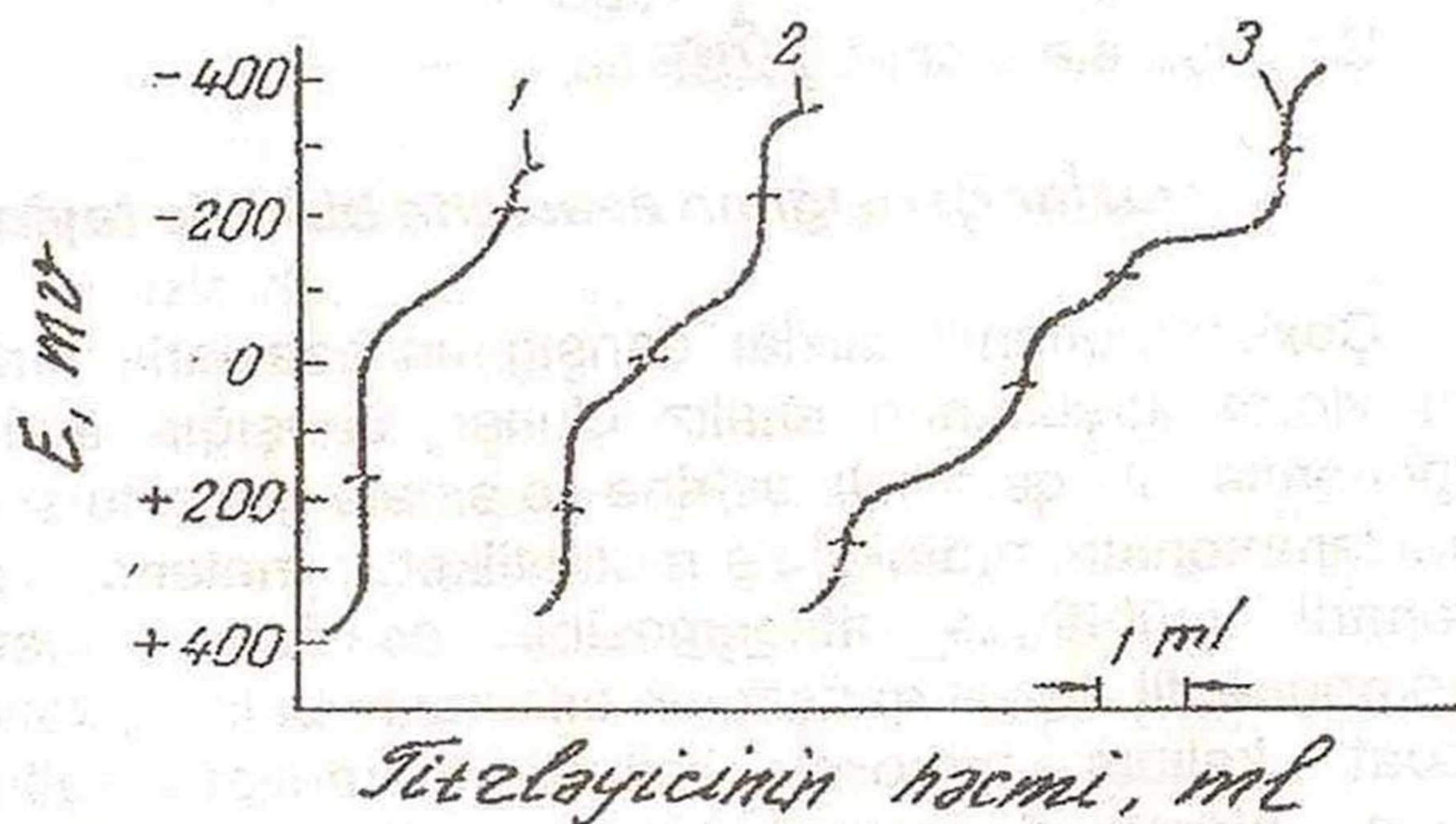
Analiz olunan qarışığın ayrı-ayrı komponentlərinin xlorat turşusu ilə qarşılıqlı təsirini reaksiya tənlikləri ilə ifadə etmək olar:



KtAn və Kt₁An₁ - tədqiq olunan qarışığın tərkibinə daxil olan duzlar; KtOH - duzlar qarışığının tərkibinə daxil olan əsas. Əmələ gələn turşular qarışığının tetraetilammonium - hidroksidin standart məhlulu ilə neytrallaşmasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



İşin gedişi səh. 77-də olduğu kimidir. 22-ci şəkildə çoxkomponentli duzlar qarışığının əsaslarla birlikdə titrləmə ayriləri verilir.



Şəkil 22. Metiletilketon mühitində əsaslarla birlikdə çoxkomponentli duzlar qarışığının xlorat turşusu ilə işlədikdən sonra $(C_2H_5)_4NOH$ -in 0,1 n məhlulu ilə potensiometrik titrləmə ayriləri: 1-natrium-asetat + natrium-hidroksid; 2-kalium-benzoat + kalium-salisilat + kalium-hidroksid; 3-natrium-oksalat + kalium-benzoat + natrium-hidroksid.

Şəkildən göründüyü kimi hər bir əyridə bir neçə titrləmə sıçrayışı vardır; birinci sıçrayış xlorat turşusunun artığının neytrallaşmasına, ikinci-dördüncü sıçrayışlar isə duzlardan ayrılan turşuların neytrallaşmasına müvafiqdir. Bu halda qarışığın hər bir komponenti üçün hesablama belə aparılır: duzun və əsasın ümumi miqdarı xlorat turşusunun götürülmüş miqdarı ilə reaksiyaya daxil olmayan miqdarı arasındakı fərqə görə tapılır. Duzun turşuya ekvivalent miqdarı titrləmə ilə tapılan turşunun miqdarına ekvivalentdir. Əsasın miqdarı duzun və əsasın ümumi miqdarı ilə turşuya

ekvivalent olan duzun miqdarı arasındakı fərqlə görə tapılır. Hesablama aşağıdakı formullarla yerinə yetirilir.

1. Analiz olunan qarışıqda birinci duzun miqdarı:

$$a = \frac{(V_2 - V_1) N E_g}{1000}$$

2. Analiz olunan qarışıqda ikinci duzun miqdarı:

$$a' = \frac{(V - V_2) N E_g'}{1000}$$

3. Qarışıqda olan və birinci duza görə çevrilmiş əsas və duzların ümumi miqdar:

$$a_5 = \left(a_{HClO_4} - \frac{V_1 N E_{HClO_4}}{1000} \right) \frac{E_g}{E_{HClO_4}}$$

4. Birinci duza görə çevrilmiş ikinci duzun miqdarı:

$$a_6 = \frac{d E_g}{E'_g} = \frac{(V - V_2) N e_d}{100}$$

5. Birinci duza görə hesablanmış əsasın miqdarı:

$$a_7 = a_5 - (a + a_6)$$

6. Analiz qarışığında əsasın miqdarı:

$$a_8 = \frac{a_7 E_{\text{əs}}}{E_d}$$

a_1 - analiz qarışığında duzun anionuna uyğun turşuların ümumi miqdarı, q; a_2 - xlorat turşusu ilə duzun qarşılıqlı təsirindən ayrılan turşunun miqdarı, q; a_3 - analiz qarışığındakı duzun anionuna uyğun turşunun miqdarı, q; a_4 - analiz qarışığındakı duzun anionuna uyğun gəlməyən turşunun miqdarı, q; a_5 - birinci duza görə çevrilmiş analiz qarışığındakı əsas və duzların ümumi miqdarı, q; a_6 - birinci duza görə çevrilmiş ikinci duzun miqdarı, q; a_7 - birinci duza görə çevrilmiş əsasın miqdarı, q; a_8 - analiz qarışığında əsasın miqdarı, q; a_{HClO_4} - analiz üçün götürülmüş xlorat turşusunun miqdarı, q; E_{HClO_4} - xlorat turşusunun ekvivalent kütləsi; E_d - birinci duzun ekvivalent kütləsi; E'_d - ikinci duzun ekvivalent kütləsi; E_T - duzun anionuna uyğun gələn

turşunun ekvivalent kütləsi; E_T^1 - duzun anionuna uyğun gəlməyən turşunun ekvivalent kütləsi; E_o - əsasın ekvivalent kütləsi; V - turşular qarışığının ümumi miqdarının titrlənməsinə sərf olunan məhlulun həcmi, ml; V_2 - xlorat turşusunun artığının və duzun anionu ilə eyni olan turşunun titrlənməsinə sərf olunan $(C_2H_5)_4 OH$ məhlulunun həcmi, ml; N - $(C_2H_5)_4 NOH$ məhlulunun normallığı. Qarışıqda olan ayrı-ayrı komponentlərin təyininin nisbi səhfi $\pm 3\%$ -dir.

10. Susuz asetat turşusu mühitində nitratların amperometrik təyini.

Nitrat turşusunun bütün duzları suda həll olur. Ancaq əksər nitratlar bəzi qeyri-üzvi həlledicilərdə həll olurlar. Buna görə də həmin duzların təyini üçün çökdürmə metodunu tətbiq etmək mümkündür. Bu metodda nitratların təyini susuz asetat turşusunda həll olmayan $Ba(NO_3)_2$ -ün çökdürülməsinə əsaslanır. Nitratlar susuz asetat turşusu mühitində barium-asetatın standart məhlulu ilə nitrat-ionunun reduksiyası tokunda aparılır.

İşin gedişi. 30 ml-lik stəkanda analitik tərəzidə çəkilmiş 0,04 - 0,07 q nitratlar nümunəsi 1 - 2 damcı suda həll edilir, üzərinə 20 ml 0,05 n litium-xloridin asetat turşusu məhlulu əlavə edilir. Büret 0,2 n barium-asetatın standart asetat turşusu məhlulu ilə doldurulur. Stəkana mis indikator elektrodu salınır, elektrolizyor elektrik açarının köməyi ilə kalomel elektrodu ilə birləşdirilir. Fırlanan elektrodun dövrlər sayını 800 - 900 dövr/dəq - yə nizamlanır. Potensial - 1,0 v-a uyğunlaşdırılır, qalvanometr işə salınır və nitrat ionları barium-asetat məhlulu ilə hərdən 0,2 ml əlavə etməklə titrlənir. Hər hissə standart məhlul əlavə etdikdən sonra qalvanometrin göstəricisi qeyd edilir.

Alınmış rəqəmlərə görə qrafik qurulur. Qalbonometrin göstəricisi (mm) əlavə olunan titrləyicinin həcmi (ml) asılılığına əsasən ekvivalent nöqtəsinə müvafiq gələn titrləyicinin həcmi tapılır. Nitratların nümunədə faizlə miqdarı formulaya əsasən hesablanır:

$$X_{\text{MeNO}_3} = \frac{E_{\text{MeNO}_3} \cdot N_{\text{Ba}^{++}} \cdot V_{\text{Ba}^{++}} \cdot 100}{1000 a}$$

11. Kadmium ionlarının susuz asetat turşusu mühitində təyini.

Metod CdBr_2 çöküntüsünün əmələ gəlməsinə əsaslanır. Kadmium ionları susuz asetat turşusu mühitində kalium-bromidin standart asetat turşusu məhlulu ilə bromid ionlarının fonunda titrlənir. Titrləmə prosesində suda yaxşı həll olan, lakin susuz asetat turşusu mühitində çox az həll olan CdBr_2 çöküntüsü ayrılır.

İndikator elektrodu kimi fırlanan platin elektrodundan, müqayisə elektrodu olaraq doymuş kalomel elektrodundan istifadə olunur. Kalomel elektrodu elektrolizyorla aqar-aqarda doymuş kalium-nitrat doldurulmuş elektrolit açarı ilə birləşdirilir. Bromid ionları fırlanan platin elektrodunda müxtəlif elektrolitlərin (KNO_3 , LiNO_3 , CH_3COOLi , H_2SO_4) fonunda oksidləşərək yaxşı ifadə olunmuş polyaroqrafik dalğa əmələ gətirir. Fondan asılı olaraq $E_{1/2} + 0,93$ -dən $+ 1,45$ v-a kimi dəyişilir.

Kadmium ionlarının bromid məhlulu ilə amperometrik titrlənməsi fonsuz aparılır. Kənar ionlar olduqda CdBr_2 -nin əmələ gəlməsi ləngiyir.

Burada fon rolunu titrləmənin əvvəlində kadmium duzu, sonra isə titrləmə prosesində əmələ gələn elektrolit oynayır. Titrləmə $+ 1,0$ v potensialda aparılır.

Metod kadmium ionlarının bir sıra kationların iştirakı ilə təyin etməyə imkan verir; həmin kationlar susuz asetat turşusu mühitində bromid ionları ilə çöküntü vermir.

İşin gedişi. 30 ml-lik titrləmə stəkanına tərkibində 5 - 25 mq Cd^{++} ionları olan 1 - 15 ml analiz olunan məhlul tökülür. Üzərinə 20 ml həcmə çatana qədər susuz asetat turşusu əlavə edilir. Mikrobüret KBr -in 0,1 n standart asetat məhlulu ilə doldurulur. Stəkana platin indikator elektrodu salınır və elektrolizyor elektrik açarı ilə kalomel elektrodu ilə əlaqələndirilir. Motor işə salınır, potensial 1,0 v-a uyğunlaşdırılır. Qalvonometr əlaqələndirilərək kadmium ionları KBr -in asetat məhlulu ilə titrlənir. Titrleyici 0,2 ml-lərlə əlavə edilir. Hər hissə məhlul əlavə etdikdən sonra qalvonometrin göstəricisi qeyd olunur. Alınan nəticələrə əsasən qalvanometrin göstəricisinin (mm) əlavə olunan titrləyicinin həcmindən (ml) asılılığı qrafiki qurulur. Ekvivalent nöqtəsinə uyğun gələn titrləyicinin həcmi (ml) tapılır.

Kadmiumun qramlarla miqdarı (g) formulaya görə tapılır:

$$g = \frac{E_{\text{Cd}^{++}} N_{\text{KBr}} V_{\text{KBr}}}{1000}$$

1. Современные аспекты электрохимии. Под редак. Д.Бокриса и Б.Конуэя. Изд-во "Мир", Мос., 1967.
2. Крешков А. П. и др. Кислотно - основное титрование в неводных растворах. Изд - во "Химия", Мос., 1967.
3. Крешков А. П. Основы аналитической химии. III, изд - во, "Химия", Мос., 1970.
4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов, изд - во "Химия", 1986.
5. Государственная фармакопея СССР, 10, изд-во "Медицина", Мос., 1968.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд-во "Химия", 1965.
7. Шатенштейн А. И. Теория кислот и оснований. Госхимиздат, 1940.
8. Коваленко П. К. и др. Физико - химические методы анализа. Изд-во Ростовского университета, 1966.
9. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. Изд - во "Химия", Мос. 1967.

M Ü N D Ə R İ C A T

GİRİŞ	3
FƏSİL I. QEYRİ-ÜZVİ HƏLLEDİCİLƏRİN ANALİTİK KİMYASINA DAİR BƏZİ MƏSƏLƏLƏR	
1. Protonun solvatlaşması və H_3O^+ ionunun mövcudluğu	5
2. Elektrolitlərin qeyri-su məhlullarda dinamik tarazlığı	7
3. Turşu və əsasların dissosiasiyasına həlledicilərin təsiri	10
4. Qeyri-su həlledicilərin diferensasiyaedici təsiri	14
5. Qeyri-su həlledicilərin elektrolitlərin xassələrinə təsirindən analitik məqsədlər üçün istifadə edilməsi	17
6. Qeyri-su məhlullarda titrləmə metodları	23
FƏSİL II. TURŞU VƏ ƏSASLAR HAQQINDA MÜASİR TƏSƏVVÜRLƏR	32
FƏSİL III. QEYRİ-SU HƏLLEDİCİLƏRİN TƏSNİFATI	42
FƏSİL IV. QEYRİ-SU HƏLLEDİCİLƏRİN TƏMİZLƏNMƏSİ VƏ SUSUZLAŞDIRILMASI.	
1. Protogen həlledicilər	44
2. Protofil həlledicilər	46
3. Amfiprotion həlledicilər	47
4. Aproton həlledicilər	52
5. Həlledicilərdə suyun təyini	53
FƏSİL V. ƏSASLARIN QEYRİ-SU MƏHLULLARDA TİTRLƏNMƏSİ.	
1. Əsasların titrlənməsində istifadə olunan həlledicilər	56
2. Turşu xassəli titrləyicilər	57
3. Titrləyici turşu məhlullarının hazırlanması	58

4. Turşu məhlullarının titrinin müəyyənləşdirilməsi	59
5. Fərdi əsasların titrlənməsi	61
6. Birli, ikili və üçlü aminlərin təyini	65
7. Əsaslar qarışığının fərqləndirici təyini	66
8. Zəif əsaslar qarışığının spektrofotometrik metodla təyini	69

FƏSİL VI. TURŞULARIN QEYRİ-SU MƏHLULLARDA TITRLƏNMƏSİ.

1. Turşuların titrlənməsində istifadə olunan həlledicilər	71
2. Əsasi xassəli titrləyicilər	74
3. Əsasların titrli məhlullarının hazırlanması	75
4. Əsas məhlullarının titrinin təyini	78
5. Zəif turşu xassəli birləşmələrin titrlənməsi	79
6. Monokarbon turşularının titrlənməsi	82
7. Dikarbon turşularının titrlənməsi	87
8. Ftal, izoftal və tereftal turşularının təyini	91
9. Malein və fumar turşuları qarışığının təyini	94
10. Dikarbon turşuları qarışığının xlorid turşusunun iştirakı ilə təyini	96
11. Qeyri-üzvi turşuların titrlənməsi	97
12. Tərkibində sulfat turşusu olan qarışıqların analizi	98
13. Sulfat və fenolsulfoturşu qarışığının analizi	100
14. Tərkibində nitrat turşusu olan qarışıqların analizi	100
15. Karbon turşularının anhidrid və xloranhidridlərinin titrlənməsi	102

FƏSİL VII. DUZLARIN QEYRİ-SU MÜHİTİNDƏ TITRLƏNMƏSİ.

1. Fərdi duzların titrlənməsi	106
2. Qeyri-üzvi duzların təyini	107
3. Üzvi turşu duzlarının təyini	110

4. Üzvi turşu duzlarının əksinə titrlənməsi	112
5. Üzvi əsas duzlarının təyini	112
6. Duzlar qarışığının titrlənməsi	113
7. Duzların turşularla, əsaslarla qarışığının təyini	116
8. Duzlar qarışığının turşularla birlikdə təyini	116
9. Duzlar qarışığının əsaslarla birlikdə təyini	119
10. Susuz asetat turşusu mühitində nitratların amperometrik təyini	122
11. Kadmium ionlarının susuz asetat turşusu mühitində təyini	123

ƏDƏBİYYAT	125
------------------------	------------

**KİTABIN ÇAPA HAZIRLANMASINDA XİDMƏTLƏRİNƏ GÖRƏ
İLAHƏ AĞADADAŞ QIZI ƏLİYEVAYA ÖZ
MİNNƏTDARLIĞIMI BİLDİRİRƏM.**

RZAYEV BAYRAM ZÜLFÜQAR OĞLU

**QEYRİ-SU MÜHİTİNDƏ
TİTLƏMƏ**

BAKİ – “ELM” – 2003

Çapa imzalanmışdır: 18.02.2003. Formatı 60x84 ¹/16, Həcmi 8,25
çap vərəqi, Tiraj 250, Sifariş 16, Qiyməti müqavilə ilə.

«Elm» RNPM-də çap olunmuşdur.