

ა. ქ. ბაბქო, ი. ვ. პიაზნიცკი

რადიონობითი ანალიზი

თარგმანი

მესამე (ბადაგუშავებული და შევსებული) გამოცემიდან

დაშვებულია სსრ უმაღლესი და საშუალო სპეციალური განათლების
სამინისტროს მიერ სახელმძღვანელოდ უნივერსიტეტების ქიმიური
სპეციალობებისათვის



თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
თბილისი 1975

წიგნი განკუთვნილია უნივერსიტეტების ქიმიური სპეციალობის, სტუდენტებისათვის. მასში გადმოცემულია რაოდენობითი ანალიზის თეორიული საფუძვლები და პრაქტიკული მეთოდები, აღწერილია მუშაობის ხერხები, აპარატურა, ხელსაწყოები, ანალიზის შედეგების გამოანგარიშების მეთოდები. მნიშვნელოვანი ადგილი აქვს დათმობილი ანალიზის თანამედროვე მეთოდებს: ფიზიკურს, კინეტიკურს (კატალიზურს), ფოტომეტრიას, პოლაროგრაფიას, პოტენციომეტრიას, ამპერმეტრულ გატიტერას, კულონმეტრიას, იონურ გაცვლას, განმანაწილებელ და გაზურ ქრომატოგრაფიას, თანდალექვასა და პომოგენურ დალექვას, ორგანული გამხსნელებით ექსტრაქციას, კომპლექსომეტრიულ გატიტერას.

დანართში მოტანილია თეორიისა და ქიმიური ანალიზის მეთოდების შესახებ არსებული წიგნების ანოტირებული სია; 17 ცხრილი, 109 სურათი, 99 ბიბლიოგრაფია.

სახელმძღვანელოს ქართული თარგმანი შესრულებულია თსუ, ანალიზური ქიმიის კათედრის თანაშრომელთა მიერ.

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1975.

წ ი ნ ა ს ი ტ ყ ვ ა ო ბ ა

რაოდენობით ანალიზში მუშაობის დამწყები სტუდენტებისათვის პირველი ამოცანა ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრის კლასიკური მეთოდების თეორიული საფუძვლების შესწავლა, მეორე, ასევე მნიშვნელოვანი ამოცანა — შეისწავლოს ცალკეული ანალიზების შესრულება ყველაზე უფრო გავრცელებული წონითი, ტიტრირებული და ფოტომეტრიული მეთოდებით.

კლასიკური მეთოდების საფუძვლებისა და ამ მეთოდების თანამედროვე თეორიის გაცნობა შესაძლებლობას იძლევა უფრო კონკრეტულად გავიგოთ ქიმიის მრავალი ფუნდამენტური კანონზომიერების წარმოქმნა. ამ მეთოდებზეა აგრეთვე დამყარებული სასარგებლო წილისეულის გეოლოგიური ძიება, მრავალი წარმოების კონტროლი, აგროქიმიური სამსახური, ბიოქიმიური გამოკვლევანი და სხვა მრავალი. ელემენტების დაცილების კლასიკური და თანამედროვე მეთოდების საფუძვლიანი გაცნობის გარეშე შეუძლებელია ანალიზის ფიზიკური მეთოდების გამოყენების მრავალი საკითხის გადაჭრა, როგორცაა, მაგალითად, განსაკუთრებით, სუფთა მასალათა სპექტრული ანალიზი, აქტივაციური ანალიზი და სხვა. დასასრულს, ელემენტების დაცილების კლასიკური მეთოდების ცოდნას მნიშვნელობა აქვს იშვიათი და რადიოაქტიური, ელემენტების ტექნოლოგიის მრავალი საკითხის გაგებისათვის და სუფთა ნივთიერებათა მიღების საქმეში.

მიუხედავად ამისა, ნათქვამს არ შეუძლია ამოწუროს რაოდენობითი ანალიზის ზოგადი კურსის ამოცანები. საბუნებისმეტყველო მეცნიერებანი, მათ რიცხვში ანალიზური ქიმია ინტენსიურად ვითარდებიან და სპეციალისტი განუწყვეტლივ უნდა ამდიდრებდეს თავის ცოდნას მეცნიერული ეურნალების გამოყენებით. ამ მხრივ, ქიმიკოს-ანალიტიკოსის მდგომარეობა უფრო რთულია, ვიდრე სხვა სპეციალისტისა. არაორგანული, ორგანული და ფიზიკური ქიმიის ზოგადი კურსის დამთავრების შემდეგ სტუდენტს შეუძლია, ზოგადად მაინც, გაიგოს მეცნიერული ნაშრომების მიზანი და მეთოდების პრინციპი, რომლებიც აღწერილია შესაბამისი სპეციალობის ეურნალის ახალ ნომერში. მაგრამ ანალიზის პრაქტიკული მეთოდების შესწავლის შემდეგ სტუდენტს საერთოდ არ შეუძლია ანალიზური ქიმიის თანამედროვე ეურნალბში გაიგოს მუშაობის საგანი და მეთოდები. ეურნალში გამოქვეყნებული შრომების უმრავლესობაში გამოყენებულია ისეთი მეთოდები, რომლებიც ხშირად სრულებით არ განიხილება ზოგად კურსში, როგორც არის მაგალითად, ექსტრაქცია, თანდალეჭვა, ქრომატოგრაფია, ანალიზის სხვადასხვა ელექტროქიმიური და ოპტიკური მეთოდები.

მომავალში შესაძლოა ეს მდგომარეობა ნაწილობრივ მაინც გამოსწორდეს, რადგან უნივერსიტეტების ქიმიის ფაკულტეტების და ზოგიერთი სხვა უმაღლესი სასწავლებლის სასწავლო გეგმებში მეოთხე კურსზე შეაქვთ ანალიზის ფიზიკურ-

ქიმიური მეთოდების პრაქტიკულში. მაგრამ აქ არ გვაქვს დამკვიდრებული ტრადიციები; პრაქტიკუმის მოცულობა მცირეა. ამასთან ტექნიკური ხასიათის სინფილების გამო, ასეთ პრაქტიკუმზე სტუდენტს შეუძლია გაეცნოს მეთოდთა მხოლოდ მცირე რაოდენობას, მაგალითად ელექტროქიმიურ ან ოპტიკურ მეთოდებს. დასახელებული სპეცურსის სასწავლო ვეგმებში შეტანა, რაც ყველა სპეციალიზაციისათვის საერთო იქნება, შესაძლებლობას მოგვცემს რაოდენობითი ანალიზის ზოგად კურსში არ განვიხილოთ ამ მეთოდების ინსტრუმენტული მხარე და ამოცანების პრაქტიკული შესრულება. მაგრამ მრავალი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდის საერთო საფუძვლები უკეთ გასაგებია ზოგადი კურსის ზოგიერთ ნაწილთან დაკავშირებით. ასე მაგალითად, სპეცურსში სპექტროფოტომეტრიის საკითხები უეკველად მოითხოვს მეტ ყურადღებას სპექტროფოტომეტრის ანაწყობისადმი. ამავე დროს მეთოდის ქიმიური დახასიათება — პირობების გავლენა განსაზღვრავი კომპონენტის ნაერთში სრულად გადაყენაზე, უფრო ადვილი გასაგებია სხვა საკითხების შესწავლისას, რომლებიც დაკავშირებულია რეაქციის პროდუქტის წარმოქმნის წონასწორობებთან. სპექტრაქტიკუმში პოლაროგრაფიის შესწავლისას აუცილებელია ბევრი დრო დაეთმოს პოლაროგრაფის აწყობას და მეთოდის ტექნიკურ მხარეს. ამასთანავე ელექტროალდენის პრინციპი, განსაზღვრავი პირობების გავლენა, ნარევის კომპონენტების დიფერენციალური განსაზღვრის შესაძლებლობა და მთელი რიგი სხვა ქიმიური საკითხები უფრო ადვილი გასაგებია რაოდენობითი ანალიზის კლასიკურ მეთოდებთან დაკავშირებით.

ამრიგად, აუცილებელია რაოდენობითი ანალიზის ზოგად კურსში სტუდენტი გაეცნოს არა მარტო თეორიასა და ანალიზის კლასიკური მეთოდების პრაქტიკულ ხერხებს, არამედ, მიიღოს აგრეთვე თუნდაც ზოგადი წარმოდგენა ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების პრინციპებზე, მის მეცნიერულ შინაარსზე და გამოყენების გზებზე. ამ მიზნის მისაღწევად სწორი არ იქნებოდა დასახელებული საკითხები გავყენილა როგორც ზოგადი კურსის ზოგიერთი დამატება ან დანართი. როგორც წინა გამოცემაში, ავტორები მეთოდური თვალსაზრისით მთავარ ამოცანად თვლიან მჭიდრო კავშირის დამყარებას კლასიკურსა და თანამედროვე მეთოდებს შორის. ეს იძლევა დროისა და ადგილის ეკონომიას და აგრეთვე თანამედროვე მეთოდების ზოგიერთი პრინციპული საფუძვლის უფრო ღრმად განხილვის საშუალებას. ავტორები ითვალისწინებენ მთელი რიგი კათედრების შენიშვნებს, რომლებსაც ზოგად კურსში აქვთ დამატებითი ამოცანები კოლორიმეტრიის, პოლაროგრაფიის, ქრომატოგრაფიის, არაწყალხსნარებით გატიტრებასა და სხვა „არაკლასიკურ“ მეთოდებში. მესამე გამოცემაში მთავარი ცვლილებები და დამატებანი დაიყენება შემდეგადად.

ამოღებულია რამდენიმე პრაქტიკული ამოცანა პოლაროგრაფიიდან და სხვა. ეს გაკეთებულია იმ მიზნით, რომ წიგნის მოცულობის გაზარდის გარეშე შეგვეტანა ზოგიერთი დამატება. მთავარი დამატებაა საკონტროლო კითხვები. გამოდილება გეოჩვენებს, რომ რომელიმე ამოცანის სქემის გაცნობის შემდეგ, მოსწავლე ხშირად იმანსოვრებს მუშაობის ხერხებს, მაგრამ მეთოდის პრინციპი ღრმად არ ესმის. სტუდენტი ხშირად იფიწყებს, რომ პრაქტიკუმში ხსნიან არა კერძო ამოცანებს, არამედ ანალოგიური მეთოდის უამრავი რაოდენობის ტიპურ მაგალითებს; ამასთანავე ამ მეთოდიკათა მნიშვნელობა, ზოგჯერ რაოდენობითი ანალიზის კურსის ზღვრებს სცილდება. ჩვენი მიზანია არა მარტო ცალკეული მეთოდის შესწავლა, არამედ „ქიმიურად აზროვნების“ უნარის განვითარება. ზოგჯერ ასეც ხდება, რომ სტუდენტს მეთოდის პრინციპი ესმის, მაგრამ არ შეუძლია თავისი აზრის ფორმულირება; ამის შესწავლას ის იწყებს მხოლოდ კოლოკვიუმზე

მასწავლებელთან საუბრის დროს. საკონტროლო კითხვები დაეხმარება სტუდენტს უფრო ღრმად მოიფიქროს მეთოდის კიმიური საფუძვლები და შეამოწმოს თავისი მომზადების ხარისხი.

ცდის სახით საკითხების ნაწილი დაყენებულია იმ ფორმით, როგორც ამას მოითხოვს „პროგრამირებული სწავლების“ პირობები. ამასთან, თითოეულ კითხვაზე მოცემულია რამდენიმე (ჩვეულებრივ 4—5) პასუხი, რომელთაგან მხოლოდ ერთია სწორი (ან პირიქით — ერთი პასუხია არასწორი). ასეთი ფორმის შეკითხვის დროს პასუხის სისწორის შეფასება, შეუძლია გააკეთოს მანქანამ. კ. ს. უნივერსიტეტის ანალიზური ქიმიის კათედრაზე „მანქანებით კოლოკიუმების“ ჩატარების გამოცდილება გვიჩვენებს ამ მეთოდისადმი ინტერესს და მის ღირსებას, თუმცა, რა თქმა უნდა, ეს არ ამოწურავს სწავლების ახალი ხერხების ძიებას. ზოგ შეკითხვაზე პასუხის გაცემის შემდეგ მანქანა აჯამებს შედეგებს და მხოლოდ სწორი პასუხის 60%-ის (ან უფრო მეტის) შემთხვევაში აძლევს სტუდენტს დამაკმაყოფილებელ (ან უფრო მაღალ) შეფასებას. ასეთი შეფასება სტუდენტს მასწავლებელთან საუბრის და ექსპერიმენტული მუშაობისათვის ამოცანის მიღების უფლებას აძლევს. ცხადია, „მანქანურ კოლოკიუმს“ მთლიანად არ შეუძლია მასწავლებლის ცოცხალი საუბრის შეცვლა, მაგრამ მასწავლებელს ათავისუფლებს ზოგიერთი განმეორებითი „მანქანური“ ვალდებულებისაგან და საშუალებას აძლევს უფრო შემოქმედებითად გამოიყენოს ლაბორატორიაში თავისი ცოდნა და გამოცდილება.

მეთოდების უფრო ღრმად შესწავლის მიზნით, წიგნში ყველა კითხვის დროს სტუდენტს წინადადება ეძლევა აგრეთვე მოიფიქროს, რატომ არის არასწორი მცდარი პასუხები. ამ მიზნით არასწორი პასუხები არ უნდა იყოს აშკარად უაზრო ან აშკარად მცდარი: ისინი უნდა იყოს გარკვეულ ნაწილში მაინც დასაბუთებული. რომ გვიკვთ, რაშია არასწორი პასუხის არსი, სტუდენტმა უნდა გაიხსენოს ანალიზური ქიმიის ზოგიერთი თეორიული საფუძველი და შეძლოს მათი გამოყენება კონკრეტულ მაგალითზე. ეს წარმოადგენს ცოდნის განმტკიცების მნიშვნელოვან მომენტს. ექვსგარეშეა აგრეთვე ასეთი მეთოდის მნიშვნელობა მომავალი ინჟინრის ან მეცნიერი მუშაის აღზრდისათვის: სწორად გადაწყვეტის ყოველგვარი ძიება მოითხოვს არა ავტომატიზმს ან დირექტივებს, არამედ იმის ცოდნას, თუ როგორ უარყო ზოგიერთი სარწმუნოსებური, მაგრამ საერთოდ არასწორი გადაწყვეტა.

სხვა არსებით ცვლილებას და დამატებას წარმოადგენს წიგნის შესავალ ნაწილში ცალკე პარაგრაფის შეტანა ანალიზის მეთოდების მგრძობიარობისა და სიზუსტის შესახებ. უწინდელ გამოცემებში ასეთი საკითხები ნაწილობრივ განხილული იყო წიგნის ბოლოს და ძირითად კურსთან არ იყო ორგანიზება დაკავშირებული. ამასთან, ყოველი ქიმიკოსისათვის ეს მნიშვნელოვანი საკითხი მოითხოვს უფრო საფუძვლიან და აუცილებელ განხილვას, მით უმეტეს, რომ იგი არ არის განხილული ქიმიის სხვა კურსებში. ეს ნაკლი ქიმიკოსების აღზრდის საქმეში მკლავდება მრავალ ანგარიშში, მეთოდის რეცეპტებში და ეჭრნალებში გამოქვეყნებულ მეცნიერულ ნაშრომებშიაც. ზოგიერთ დამხმარე სახელმძღვანელოში კი პირიქით, საკითხი განხილვა ქიმიური ანალიზის სპეციფიკასთან არასაკმაო კავშირში; რის შედეგად ზოგჯერ გვხვდება ისეთი ლებულება, თითქოს საშუალო მნიშვნელობა ყველაზე უფრო სარწმუნოა და ა.შ. ცხადია, რაოდენობითი ანალიზის ზოგად კურსში არ შეიძლება ამ რთული საკითხის სისრულით განხილვა. ავტორები შეეცადნენ გადმოეცათ საკითხის საფუძვლები იმ ფორმით, რო-

მელიც შეესაბამება კურსის დონესა და ამოცანებს და აგრეთვე განიხილეს ანალიზის შედეგების სისწორის შემოწმების მეთოდები.

სხვა ცვლილებები შედარებით უფრო ხასიათისაა. ისინი ეხება კლასიფიკაციის ზოგიერთ საკითხს. განსაკუთრებით ანალიზის ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების, ორგანული რეაქტივების, იონგამცვლელების, ექსტრაქციის, პოლაროგრაფიული ანალიზისა და სხვა ნაწილების ერთგვარ გაძლიერებასა და გადაკეთებას.

თანხმად მთელი რიგი ქიმიკოსების სურვილისა და აგრეთვე მეთოდების განვითარებასთან დაკავშირებით, რამდენადაც შეცვლილია ტერმინოლოგია. კერძოდ, „მოცულობითი ანალიზის“ ნაცვლად, შემოტანილია როგორც ძირითადი ტერმინი — „ტიტრიმეტრიული ანალიზი“. და მართლაც, მაგალითად, კულონმეტრიული გატიტრის ან ფოტონმეტრიული გატიტრის (ფოტონებით გატიტრვა) მეთოდების განვითარება მნიშვნელოვნად აფართოებს ზოგადი პრინციპის გამოყენების ზღვრებს, მაგრამ ამავე დროს მოითხოვს სახელწოდების შეცვლას. ტერმინი „ტიტრიმეტრიული ანალიზი“ ფართოდაა გამოყენებული საბჭოთა და უცხოეთის ლიტერატურაში.

წინამდებარე გამოცემაში შეტანილია არაწყალხსნარებში გატიტრის და ორგანულ ნერთებში ქლორის განსაზღვრის ამოცანათა მაგალითები.

ავტორებმა მხედველობაში მიიღეს მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ანალიზური ქიმიის კათედრისა და აგრეთვე სხვა ამხანაგების შენიშვნების უმრავლესობა და მადლობას უცხადებენ მათ. ზოგიერთი შენიშვნის სახელმძღვანელოში შეტანა ავტორებმა არ ჩათვალს მიზანშეწონილად. ასე მაგალითად, ჩვენ მოკლე ისტორიულ მიმოხილვაში არ გავადიდეთ სახელების სია. ეს იმას არ ნიშნავს, რომ ჩვენს მიერ ხსენებული სახელები უდაოდ ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანია. ცხადია, ყოველ ლექტორს შეუძლია მიაქციოს ყურადღება სხვა შრომებს, მეთოდებს, საკითხებს და სხვა სახელებსაც.

ანალიზური ქიმიის ლიტერატურის დიდი მოცულობის გამო შეუძლებელია ზოგად კურსში მონოგრაფიისა და დამხმარე სახელმძღვანელოების სრული სიის მოტანა, ამიტომ, ლიტერატურის სიის განახლებისას, ავტორები იძულებული გახდნენ ამოეღოთ ზოგიერთი წიგნის ანოტაცია. ეს გაპირობებულია არა იმით, რომ აღნიშნული წიგნები მოძველდა; ახალი წიგნები დასახელებულია სიაში მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ისინი საკმაოდ სრულად ასახავენ საკითხის მდგომარეობას და შეიცავენ მითითებებს თანამედროვე ლიტერატურაზე, მათ რიცხვში იმავე საკითხების შესახებ არსებულ აღრიხდელ გამოცემებზეც.

შ ე ს ა ვ ა ლ ი

თ ა მ ი 1

რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის ამოცანები და მეთოდები

§ 1. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზი, მისი მნიშვნელობა და განვითარება

ანალიზური ქიმია არის მეცნიერება ნივთიერებათა ქიმიური შედგენილობის განსაზღვრის მეთოდების შესახებ. რაოდენობითი ანალიზის მიზანია სხვადასხვა ნივთიერების ან მასალის შემადგენელი ნაწილების რაოდენობითი თანაფარდობების განსაზღვრა. წინამდებარე კურსის ამოცანას შეადგენს რაოდენობითი ანალიზის ძირითადი ქიმიური მეთოდების თეორიული საფუძვლებისა და პრაქტიკული ხერხების შესწავლა.

რაოდენობითი ანალიზი მჭიდროდაა დაკავშირებული ზოგად ქიმიასთან, ქიმიურ ტექნოლოგიასთან, სასარგებლო წიაღისეულის გამოკვლევასთან, ბიოქიმიასთან, ნიადაგთმცოდნეობასთან და სხვა მეცნიერებებთან. რაოდენობითი ანალიზის განვითარება მნიშვნელოვნადაა დაკავშირებული პრაქტიკის მოთხოვნასთან — სხვადასხვა მასალისა და აგრეთვე ლაბორატორიაში მიღებულ ქიმიურ ნერთთა გამოკვლევის აუცილებლობასთან. რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების დასამუშავებლად ფართოდ არის გამოყენებული ზოგადი, ორგანული და ფიზიკური ქიმიის მიღწევები, როგორც თეორიის, ისე ექსპერიმენტის მეთოდების მხრივ.

არაორგანული ქიმიის, კერძოდ, იშვიათი ლითონების ქიმიის, ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პრობლემაა, ელემენტთა დაცილების ქიმიური მეთოდების შესწავლა. ამ პრობლემას მეტად დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ანალიზური ქიმიაში, და ხშირად ერთ-ერთ ამ დარგში მიღებულ შედეგებს იყენებენ მეორეშიც.

ქიმიის დარგში სამეცნიერო-კვლევითი მუშაობა ხშირად დაკავშირებულია ანალიზური ქიმიის მეთოდების გამოყენებასთან. ასე მაგალითად, ახალი ქიმიური ნერთების მიღებისას, მათი შედგენილობის, ხსნადობის და ქიმიურ გარდაქმნათა გამოკვლევა, სხვადასხვა ქიმიური პროცესების ფიზიკური პირობებისაგან დამოკიდებულების შესწავლა მოითხოვს რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების გამოყენებას. ამიტომ ქიმიური წარმოების ყველა დარგში მომუშავე სპეციალის-

ტები უნდა იცნობდნენ ქიმიური ანალიზის მეთოდებს და შეეძლოთ ძირითადი ოპერაციების სწორად შესრულება.

რაოდენობით ანალიზს დიდი მნიშვნელობა აქვს გამოკვლევებისათვის არამარტო ქიმიის სხვადასხვა დარგში, არამედ ზოგ სხვა მეცნიერებებშიც. ასე მაგალითად, ე. ა. ტიმირიაზევი თავის კლასიკურ შრომებში მცენარეთა სუნთქვის შესახებ, ფიზიოლოგიურ გამოკვლევასთან ერთად, აუშავებდა და იყენებდა ნახშირორჟანგის განსაზღვრის ახალ ზუსტ მეთოდებს. ნიადაგებში მიმდინარე რთული პროცესების შესწავლისათვის, მცენარეების მიერ სასუქების შეთვისების საკუთხისა და მცენარეთა ვანეთარებაზე მიკროკომპონენტების გავლენის გადაწყვეტისათვის საჭიროა ზოგჯერ რაოდენობითი ანალიზის უფრო რთული და ზუსტი მეთოდების გამოყენება, ვიდრე ჩვეულებრივ ქიმიური ანალიზების დროს. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის მეთოდები ფართოდაა გამოყენებული აგრეთვე გეოქიმიაში, რადიოქიმიასა და სხვა მეცნიერებებში.

რაოდენობით ქიმიურ ანალიზს დიდი მნიშვნელობა აქვს ტექნიკაში. ქიმიური ტექნოლოგიის, და განსაკუთრებით მეტალურგიის განვითარებამ, გამოიწვია ანალიზის ახალი მეთოდების დამუშავების აუცილებლობა, და ამასთან, რაოდენობითი ანალიზის თეორიის გაფართოება და გაღრმავება. ქიმიური ანალიზი შეუძლებელია სასარგებლო წიაღისეულის კვლევისას. მადნების კვლევისას ხშირად აუცილებელია განისაზღვროს არა მარტო ძირითადი შემადგენელი კომპონენტი, არამედ მცირე რაოდენობა მინარეები (დარიშხანი, ფოსფორი და სხვა), ვინაიდან ეს მნიშვნელოვანად განსაზღვრავს მადნის ღირებულებასა და მისი დამუშავების გზებს.

თანამედროვე მეტალურგიაში სხვადასხვა შენადნობების მისაღებად იყენებენ პერიოდული სისტემის ელემენტთა ნახევარზე მეტს. ცალკეული შენადნობები შეიცავენ ათზე მეტ კომპონენტს, ამასთან შენადნობს საჭირო თვისებები აქვს, მხოლოდ ამ კომპონენტების განსაზღვრული პროცენტული შემცველობისას. მრავალ მასალას, მაგალითად, გერმანიუმსა და სილიციუმს ნახევრად გამტარული ნაკეთობებისათვის, ურანს, ცეცხლგამძლე ლითონებსა და შენადნობებს ტექნიკა მალალ მოთხოვნებს უყენებს სიწმინდის, ე. ი. მინარეების კვალის არათანაობის მხრივ. ასეთი მასალების რთული გამოკვლევის აუცილებლობამ სტიმული მისცა ანალიზური ქიმიის თეორიისა და მეთოდების განვითარებას.

წარმოების ტემპების აჩქარება, ასევე, იწვევს ანალიზის ახალი მეთოდების დამუშავების აუცილებლობას, ვინაიდან რაოდენობითი ქიმიური ანალიზი საწარმოთა პროცესების კონტროლის საფუძველია. ბოლოს, ზოგიერთი იშვიათი და ფერადი ლითონის ქიმიურ-ანალიზური დაცობისათვის დამუშავებული მეთოდები ზოგ შემთხვევაში გამოყენებულია აგრეთვე მათ ტექნიკურად დასაცობებად.

რაოდენობითი ანალიზის განვითარება. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის პრინციპის ზუსტი მეცნიერული დასაბუთება შესაძლებელი გახდა მხოლოდ ქიმიური რეაქციებისას, ნივთიერების წონის შენახვის კანონის დიდგენის შემდეგ. XVIII ს. შუა ხანებში ეს კანონი ჩამოაყალიბა და ექსპერიმენტულად დამტკიცა მ. ე. ლომონოსოვმა. მ. ე. ლომონოსოვის აღმოჩენა მნიშვნელოვანწილად წარმოადგენდა მრავალ წინა ნაშრომთა განზოგადებას. ანალიზის მეთოდიკა დიდხანს განიხილებოდა, როგორც ამა თუ იმ ნივთიერებათა ტექნოლოგიის ნაწილი. ძვირფასი ლითონების განსაზღვრის მეთოდების შესწავლამ მათ შენადნობებში (ეგრეთ წოდებული „სინჯით ანალიზი“), მინერალების გამოკვლევამ, სამკურნალო პრეპარატების ხარისხის შემოწმებამ და სხვა შრომებმა ხელი შეუწვევს ქიმიური ანალიზის მეთოდების განვითარებას.

ა გ რ ი კ ო ლ ა მ (1494—1555 წწ.) შეადგინა ანალიზის მრავალი რეცეპტი, რომლებსაც შესწორებებით ახლაც იყენებენ. მან აღწერა სასწორი მინის ყუთში, ტრეგლები, ლუმელები და სხვა აპარატები და მოწიბობილობანი.

XVII ს. პირველ ნახევარში ინგლისელმა მეცნიერმა რ. ბიოლმა პირველად გამოიყენა სპეციალური ტერმინი „ქიმიური ანალიზი“ იმ ქიმიური რეაქტივების აღნიშვნისათვის, რომელთა დახმარებით შეიძლება ერთი ნივთიერების აღმოჩენა მეორის თანაობისას. მანვე აღწერა მჟავათა და ფუძეთა გამოსაცნობად ინდიკატორების — სხვადასხვა ბუნებრივი საღებავების (ლაკმუსის და სხვა) გამოყენება, ბიოლმა აღწერა აგრეთვე, გოგირდმჟავასა და კალციუმისა და ვერცხლის მარილების საშუალებით მარილმჟავას აღმოჩენის რეაქტივები. რკინის აღმოსაჩენად გამოიყენა ტანინი და შეისწავლა მთელი რიგი სხვა რეაქტივები.

ცნობილია შვედი ქიმიკოსის — ტ. ბერგმანის (XVII საუკ. შუა ხანები) მრავალრიცხოვანი ნაშრომები, მან სისტემაში მოიყვანა და დაამუშავა ანალიზის მთელი რიგი მეთოდები, ჩამოაყალიბა დებულება იმის შესახებ, რომ განსასაზღვრავი ნივთიერების რაოდენობაზე მსჯელობა შეიძლება რეაქტივის შედეგად წარმოქმნილი ნივთიერების წონის მიხედვით.

ანალიზის ზემოთ აღწერილ და სხვა მრავალ მეთოდიკას დიდი მნიშვნელობა ჰქონდა; მიუხედავად ამისა, ნივთიერების შენახვის კანონის დახმარების გარეშე ისინი მოკლებული იყვნენ ზუსტ დასაბუთებას. ამ მხრივ მ. ვ. ლომონოსოვის შრომების მნიშვნელობაზე აღრეც იყო მითითებული. უნდა აღინიშნოს, რომ, მ. ვ. ლომონოსოვმა არა მარტო თეორიულად დასაბუთა ქიმიაში რაოდენობითი გამოკვლევების აუცილებლობა, არამედ იგი ღრმად ჩაწვდა ექსპერიმენტის ტექნიკას. ასე მაგალითად, 1745 წ. შეადგინა რა მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიური ლაბორატორიის დაარსების პროექტი, მან გეგმაში შეიტანა შემდეგი სამუშაოები:

„1) Нужные и в химических трудах употребительные натуральные материи сперва со всяким старанием вычистить, чтобы в них никакого постороннего преимущества не было, от которого в других действиях обмен быть может. 2) Вычищенные материи разделять, сколько можно, на те, из которых они натурально сложены. 3) Для лучшего доказательства, что разделенные материи из оных простых состоят, намерены оные снова соединять сколько возможно“*.

ნივთიერების შენახვის კანონის განვითარებამ და ექსპერიმენტულმა შემოწმებამ, ფლოგისტონის თეორიის წინააღმდეგ ბრძოლამ ხელი შეუწყო ქიმიური ანალიზის მეთოდების ინტენსიურ განვითარებას XVIII საუკუნის დამლევს და შემდგომ ხანაში.

ფრანგმა ქიმიკოსმა ა. ლავუაზიემ კვლევისა და შედეგების განსჯისათვის, ძირითად მეთოდად აწონა და ქიმიური რეაქტივების დროს მასის შენახვის პრინციპი გამოიყენა. მან შეასრულა მრავალი ნივთიერების ანალიზი, განსაკუთრებით დაწვრილებით გამოიკვლია ჟანგბადოვანი ნაერთები, ასე მაგალითად, მან ზუსტად დაადგინა ნახშირორჟანგისა და სხვა ჟანგულების შედგენილობა. მიახლოებით განსაზღვრა წყლის, ფოსფორის ანჰიდრიდის შედგენილობა და სხვა. ლავუაზიემ შექმნა აგრეთვე ორგანულ ნივთიერებათა ელემენტარული ანალიზის საფუძველები, მან შემოგვთავაზა დამწვარი ნივთიერებისა და დაწვის შედეგად წარმოქმნილი H_2O და CO_2 რაოდენობის მიხედვით განესაზღვროთ წყალბადის და ნახშირბა-

* Б. Н. Меншуткин, Жизнеописание Михаила Васильевича Ломоносова. АН СССР 1947, стр. 125.

დის რაოდენობა. ამ მეთოდით ლავეუზიემ შეასრულა მთელ რიგ ორგანულ ნივთიერებათა ანალიზი.

XIX ს. დასაწყისში ფართოდ განვითარდა გაზური ანალიზის მეთოდები. ამ დროს ჟ. დალტონმა შეასრულა რიგი კლასიკური შრომებისა (მეთანის, ეთილენის და სხვათა ანალიზი), რომლებმაც მიიყვანეს ყურად შეფარლებათა კანონის დადგენამდე. ჟ. გეი-ლუსაკმა ექსპერიმენტულად დაადგინა უმნიშვნელოვანესი კანონზომიერებანი გაზებს შორის რეაქციებში.

ამ მონაცემთა საფუძველზე ავოგადრომ აღმოაჩინა კანონი, რომელიც მის სახელს ატარებს.

XIX ს. პირველ ნახევარში ერთ-ერთი ყველაზე უფრო გამოჩენილი ქიმიკოს-ანალიტიკოსი იყო შვედი მეცნიერი ი. ი. ბერცელიუსი. მან ანალიზი გაუკეთა ამდროს ცნობილ ქიმიურ ნერთთა უმრავლესობას და განსაზღვრა მაშინ ცნობილი ყველა ქიმიური ელემენტის შემადგენელი წონები. აღსანიშნავია ამ განსაზღვრების მაღალი სიზუსტე, რომელთა უმრავლესობა შესრულებულია 1818 წ. მრავალი მათგანი მეტად ახლოს არის თანამედროვე განსაზღვრებთან. ასე მაგალითად, ბერცელიუსმა მონახა ატომური წონა ნახშირბადისათვის 12,12, ჟანგბადისათვის 16,0 (თუ წყალბადის ატომურ წონას ერთის ტოლად ჩავთვლით), გოგირდისათვის 32,3. ზოგიერთი ატომური წონა განსაზღვრულ იქნა შედარებით ნაკლებ ზუსტად, და გარდა ამისა, კემპარიტი ატომური წონების ყურადი სიდიდეები იყო; ასე მაგალითად, რკინისათვის ბერცელიუსმა მიიღო ატომური წონა 109,1, ვინაიდან მაშინ რკინის ენაგულებს FeO_2 და FeO_3 შედგენილობას აწერდნენ. ბერცელიუსმა შემოიღო ქიმიური ელემენტების თანამედროვე ნიშნები, აღმოაჩინა მთელი რიგი ახალი ელემენტები (ცერიუმი, სელენი, თორიუმი).

XIX საუკუნის შუა წლებში ანალიზური ქიმიის განვითარებაზე განსაკუთრებით დიდი გავლენა მოახდინა გერმანელი მეცნიერის — კ. რ. ფრეზერიუსის შრომებმა. მან დაამუშავა ანალიზის მრავალი მეთოდი, რომლებსაც ამჟამადაც იყენებენ; 1862 წელს დაარსა მსოფლიოში პირველი ანალიზური ჟურნალი (*Zeitschrift für analytische chemie*), შეადგინა რაოდენობითი ანალიზის სისტემატური სახელმძღვანელო.

დიდი ხანია, რაც გატიტერის მეთოდებს (მოცულობითი ანალიზი) იყენებდნენ ტექნიკურ და ფარმაცევტულ ანალიზში. სამეცნიერო-კვლევით პრაქტიკაში მოცულობითი ანალიზი პირველად შემოიღო გეი-ლუსაკმა (1824—1832). მან ეს მეთოდი გამოიყენა ქლორიდების, ვერცხლისა და მკავეების განსაზღვრისათვის. მაგრამ მოცულობითი ანალიზი სამეცნიერო მეთოდებს შორის გაცილებით უფრო ნელა იკიდებდა ფეხს, ვიდრე წონითი, ან გაზური ანალიზი. რკინის გატიტერა პერმანგანატით შემოღებული იყო მხოლოდ 1846 წელს (მარგერიტი); ამ მეთოდით მუშაობისათვის პირველი სისტემური სახელმძღვანელო შედგენილია 1853 წ. (ფ. მორი).

ამავე პერიოდში ანალიზური ქიმიის ვითარდებოდა რუსეთშიც.

სინჯური მეთოდები ცნობილი იყო რუსეთში XVII—XVIII სს.; არსებობს პეტრე I-ის პირადი ჩანაწერები მის მიერ სინჯური ანალიზით შესრულებული სამუშაოების შესახებ. როგორც ჩანს, პირველი რუსული წიგნი, სადაც ეს საკითხი სისტემატურადაა განხილული, არის ივანე შლატერის თხზულება „ამოცანები. რომლებიც მონეტების ხელოვნებას ეხება“*.

* Издание Академии наук, Санкт-Петербург, 1754 г.

ქიმიური ანალიზის მეთოდის დარგში მრავალი ნაშრომი აქვს მ. ვ. სევერ-გინს. მან შეადგინა რამდენიმე სახელმძღვანელო: „მინერალური წყლების შემოწმების ხერხი“ (1800 წ.), „სინჯური ხელოვნება, ანუ სახელმძღვანელო ლითონის მადნებისა და სხვა წიაღისეული სხეულების ქიმიური შემოწმებისათვის“ (1801 წ.) და სხვ.

XIX საუკუნის პირველ ნახევარში შესრულებული თვალსაჩინო შრომებიდან საჭიროა აღინიშნოს ყაზანის უნივერსიტეტის პროფესორ კ. კლაუსის გამოკვლევები პლატინის ჭგუფის ლითონთა ქიმიაში. ამ პერიოდში ურალში აღმოჩენილ იქნა პლატინის ჭგუფის ლითონთა საბადოები. ნედლი პლატინის ნიმუშები დაწვრილებითი გამოკვლევისათვის გადაეცა დასავლეთ ევროპის მთელ რიგ მსხვილ ლაბორატორიებს, მათ შორის ბერცელიუსის ლაბორატორიასაც. მაგრამ ბერცელიუსმა, ისე როგორც სხვა ქიმიკოსებმა, ამ ნიმუშებში ვერაფერი ახალი ვერ აღმოაჩინა. იგივე გამოკვლევები ტარდებოდა ყაზანის უნივერსიტეტში, სადაც კლაუსი ორი წლის მანძილზე გულმოდგინედ ახდენდა ნედლი პლატინის შედგენილობაში შემავალი ელემენტების დაცილებას. 1844 წ. მან გამოყო ახალი ელემენტი, რომელსაც რუთენიუმი უწოდა (Ruthenia-ლათინურად რუსეთს ნიშნავს).

ქიმიის ისტორიაში გარდატეხის ეტაპს წარმოადგენდა მენდელეევის მიერ პერიოდულობის კანონის აღმოჩენა (1868 წ.). ამ აღმოჩენამ უდიდესი გავლენა მოახდინა მონათესავე მეცნიერებების ყველა დარგზე. თვისებით ანალიზში, ანალიზის სისტემური მსვლელობისას კატონთა ჭგუფების კლასიფიკაცია მკიდრად არის დაკავშირებული დ. ი. მენდელეევის პერიოდულობის სისტემასთან. რაოდენობით ანალიზში ხშირადაა გამოყენებული დაცილების იგივე პრინციპული სქემები, სულფიდების, ჟანგულების და სხვა ნაერთთა იგივე თვისებები, როგორც თვისებით ანალიზშია.

ქიმიური ანალიზის ადრინდელი სახელმძღვანელოების უმრავლესობა წარმოადგენდა უმთავრესად ემპირიული რეცეპტების კრებულს, ზოგადი დებულებების, ქიმიური ელემენტების თვისებებს შორის კავშირისა და განსხვავების განხილვის გარეშე. ქიმიის განვითარების ახალ ეტაპზე წამოიჭრა საკითხი ისეთი სახელმძღვანელოს შექმნის აუცილებლობის შესახებ, რომელშიც ანალიზური ქიმია მკიდრად დაუკავშირდებოდა ზოგად ქიმიას. ასეთი სახელმძღვანელო თვისებითაა და რაოდენობით ანალიზში „ანალიზური ქიმია“ — 1871 წ. შეადგინა ნ. ა. მენ-შუტკინმა; ეს წიგნი არაერთხელ გამოიცა რუსულ და უცხოურ ენებზე.

XIX საუკუნის მეორე ნახევარში და XX საუკუნეში გრძელდებოდა ანალიზური ქიმიის თეორიისა და მეთოდების ინტენსიური განვითარება. მოკმედი მასთან კანონის დადგენამ და ექსპერიმენტულმა შემოწმებამ, ელექტროლიტურის და სოციაციის თეორიის განვითარებამ და მეცნიერების სხვა მიღწევებმა მნიშვნელოვანი ბიძგი მისცა დალექვისა და გახსნის, მყავურ-ფუფური და კომპლექსწარმოქმნის წონასწორობის პროცესების თეორიული საფუძვლების დამუშავებას. მუშაუდებოდა აგრეთვე წონითი და მოცულობითი ანალიზის მეთოდები და სხვ. ამავე პერიოდში დაიწყო ანალიზის მრავალი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდის—ელექტროქიმიურის, სპექტრალურის, კოლორიმეტრიულის და სხვ. განვითარება.

ტექნიკურმა პროგრესმა და მეცნიერების მიღწევებმა XX ს. ხელი შეუწყო ანალიზური ქიმიის ფართო განვითარებას. მეტალურგიის, ქიმიური ტექნოლოგიის, მედიცინის, ფიზიკის, გეოქიმიისა და სხვა მეცნიერებათა განვითარება, აგრეთვე ტექნიკის განვითარება ანალიზური ქიმიის წინაშე მრავალ ახალ მნიშვნელოვან საკითხს აყენებს. ამას გარდა ტექნიკის და მეცნიერების მახლობელი დარ-

გების განვითარება ქიმიკოს-ანალიტიკოსებს ახალ თეორიულ მონაცემებს და ახალ-საშუალებებს აძლევს სხვადასხვა ამოცანების გადასაჭრელად.

ამჟამად საბჭოთა კავშირში და უცხოეთში გამოდის თხუთმეტზე მეტი პერიოდული გამოცემა, რომლებიც სპეციალურად ანალიზური ქიმიისადმი მიძღვნილი.

გამოცდილების ფართოდ გაზიარებისა და მოწინავე ლაბორატორიათა მიღწევების სწრაფი დაწერვის მიზნით, 1931 წელს საბჭოთა კავშირში დაიწყო ეურნალ „Заводская лаборатория“-ს გამოცემა, 1946 წელს კი—„Журнал аналитической химии“-ს გამოცემა. ქიმიური მრეწველობის სხვადასხვა პროდუქციისათვის დამუშავდა ანალიზის უნიფიცირებული და სტანდარტული მეთოდები, რომლებიც შედის სახელმწიფო საკავშირო სტანდარტებში (ГОСТ).

ქიმიური ანალიზის თეორიისა და პრაქტიკის ზოგერთი დარგის განვითარების ისტორია დაწვრილებით განხილულია წიგნის შესატყვის თავებში*.

§ 2. ზოგადი ქიმიური ანალიზი და ფაზური ანალიზი

ანალიზის ამოცანები შეიძლება გაიყოს ორ ჯგუფად:

- 1) ზოგადი ქიმიური ანალიზი და
- 2) ფაზური ანალიზი.

ზოგ შემთხვევაში საჭიროა მასალის შედგენილობაში შემავალი ელემენტების, ონების ან ყველაზე უფრო მარტივი შენაერთების საერთო შემცველობის დადგენა. მაგნიუმის ქლორიდის ანალიზის დროს, პრეპარატში მაგნიუმისა და ქლორის შემცველობას საზღვრავენ, ბრინჯაოს ანალიზისას კი სპილენძის, კალის, ფოსფორისა და სხვათა საერთო შემცველობას. თიხის ანალიზისას საზღვრავენ სილიციუმის ორჟანგის, რკინის ჟანგის, ალუმინის ჟანგის და სხვა კომპონენტების შემცველობას. ბუნებრივი წყლების ანალიზის დროს საზღვრავენ კატიონების, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ და აგრეთვე ანიონების HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- შემცველობას. ამგვარ ამოცანებს წვეტს ზოგადი ქიმიური ანალიზი.

მაგრამ მასალის ქიმიური შედგენილობის შესაფასებლად და მისი თვისებების დასახასიათებლად ზოგჯერ არ არის საკმარისი ამა თუ იმ ელემენტის შემცველობის განსაზღვრა. რიგ შემთხვევაში საჭიროა გაირკვეს, თუ სახელობრ რა ნაერთის სახით არის საკვლევი მასალის ესა თუ ის კომპონენტი და განისაზღვროს ამ ცალკეულ კონკრეტულ ნაერთთა რაოდენობრივი შემცველობა. მსგავსი საკითხების გადაწყვეტა ფაზური ანალიზის ამოცანაა.

თიხის ან ბოქსიტის საერთო რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის შემთხვევაში საზღვრავენ სილიციუმის ორჟანგის, ალუმინის და რკინის ჟანგეულების, შეკავშირებული წყლისა და სხვათა შემცველობას. ამგვარი ანალიზის საფუძველზე შეიძლება დახასიათდეს მასალის ქიმიური შედგენილობა. მაგრამ მოცემული თიხის ან ბოქსიტის უფრო დაწვრილებითი შეფასებისათვის საკულისხმოა ეციოდეთ, თუ სილიციუმის ორჟანგის რა ნაწილი შედის სილიკატის შედგენილობაში და რა ნაწილია თავისუფალი სახით, ე. ი. კვარცის სახით. თიხის ან ბოქსიტის ქიმიური დამუშავების გარკვეული მეთოდების გამოყენებით შეიძლება ცალკეული ნაერთები თანდათანობით გადაიყვანონ ხსნარში და ამგვარად შევასრულოთ ფაზური ანალიზი.

* იხ. აგრეთვე А. Х. Баталли, „Аналитическая химия и пути ее развития“. Труды Оренбургского сельскохозяйственного института, том 12, Оренбург, 1961.

სულფიდური მადნების გამდიდრებისას არ არის საკმარისი ვიყოფთ ტყვიის საერთო რაოდენობა; უნდა ვიყოფთ რა ნაერთის სახით არის ტყვია. მაგალითად, თუ ის ცერუსიტის ($PbCO_3$) სახით იმყოფება, საჭიროა მადნის წინასწარი სულფიდირება, წინააღმდეგ შემთხვევაში ტყვია ნარჩენებში მოხვდება.

ფაზური ანალიზის მეთოდს ლითონების გამოკვლევაში ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს. ასე მაგალითად, შავ ლითონთა შენადნობებში ნახშირბადი შეიძლება იმყოფებოდეს გრაფიტის სახით, აგრეთვე ლითონთა კარბიდების სახით. იმასთან დაკავშირებით, თუ რა ფორმით იმყოფება ნახშირბადი ლითონში, ძლიერ იცვლება ამ ლითონის მექანიკური და სხვა თვისებები.

ფაზურ ანალიზში იყენებენ მთელ რიგ ფიზიკურსა და ქიმიურ მეთოდებს. ლითონების და სილიკატების ფაზური ანალიზის ყველაზე უფრო ჩვეულებრივი ფიზიკური მეთოდი არის მიკროსკოპიული გამოკვლევა. ლითონების* მიკროსკოპიული გამოკვლევისას ჩვეულებრივად ლითონის მოკრიალებულ ზედაპირს წინასწარ „ამოწევენ“ ამა თუ იმ ქიმიური რეაქტივით, რათა უფრო შესაძრწევი გახდეს ცალკეული ფაზების გამოყოფის ზედაპირი. ამის შედეგად გამოვლინდება ლითონის გარკვეული სტრუქტურა, რომელსაც მიკროსკოპით ავეირდებიან სხვადასხვა მათის ქანების გამოკვლევისას. ამის გარდა იყენებენ დაფხვიერებული ნიმუშის ფრაქციებად დაყოფას ზვედრიით წონის მიხედვით, მაგნიტური მინერალების (და აგრეთვე გაბურღვისას შეტანილ რკინის ლითონური ნაწილაკების) მაგნიტის საშუალებით დაცილებას (მაგნიტური სეპარაცია) და ასე შემდეგ, ფაზური ანალიზის მიზნებისათვის ზოგიერთ შემთხვევაში ეცნობიან მასალათა თვისებების შეცვლას მათი გაცხელების დროს (თერმომოგრაფიული ანალიზი), იყენებენ რენტგენისა და გამოკვლევის სხვა მეთოდებს.

ფაზური ანალიზისათვის ფართოდ სარგებლობენ ქიმიური მეთოდებით. ამ მიზნით გამოიყენება მასალის ცალკეული ფაზების კომპონენტების სხვადასხვანაირი (შერჩევით) ხსნადობა. ასე მაგალითად, თიხებს** ფაზურ ანალიზში საზღვრავენ თიხოვანი ნივთიერების (ალუმინისა და რკინის წყალსილიკატის), მინდვრის შპატის (ტუტე ან ტუტემიწათა მერტალების, ალუმოსილიკატების) და კვარცის შემცველობას. ჭერ თიხას განსაზღვრულ პირობებში ამუშავენ მარილმჟავით და მინდვრის შპატი კი უცვლელი რჩება. ალუმინისა და რკინის მარილთა ხსნარის გაფილტვრით მოცილების შემდეგ, სილიკატის დაშლის შედეგად წარმოქმნილ ამორფულ სილიციუმმჟავას სოდის ხსნართან გაცხელებით გადაიყვანენ ხსნარში. გაუხსნელი ნაშთის აწონისას წონაში დანაკლისით შეიძლება გავიანგარიშოთ თიხოვანი ნივთიერების რაოდენობა. ამის შემდეგ ნაშთს ამუშავენ ფტორმჟავით ან ბორფტორწყალბადმჟავათ, რომლებიც ადვილად შლიან მინდვრის შპატს და ძალიან ნელა მოქმედებენ კვარცზე.

ბოქსიტების, სპილენძის მადნებისა და მანგანუმის მადნების ფაზურ ანალიზში მადნებიდან ლითონების აღდგენის ცალკეული სტადიების გამოკვლევისას და მთელ რიგ სხვა შემთხვევებში ხშირად იყენებენ აგრეთვე ცალკეულ კომპონენტთა*** საფეხურებრივ გახსნას. ამავე მეთოდს იყენებენ ცემენტში თავისუფალი კი-

* იხ. Г. А. Кашенко. Основы металловедения. Metallurgizdat, 1950, В. Г. Агеенков. Труды комиссии по аналитической химии, т. II, 1943, стр. 75.

** მინერალებისა და მადნების გამოკვლევისას ფაზურ ანალიზს ხშირად უწოდებენ რ ა ც ი ლ ა ლ უ რ ა ნ ა ლ ი ზ ს, თუმცა ეს სახელწოდება არც ისე ექსტრემულია.

*** იხ. В. В. Довило-Добролюбский, Ю. В. Клименко. Рациональный анализ руд. Metallurgizdat, 1947. Н. А. Филиппова. „Заводская лаборатория“, 25, 23, 1959; Н. А. Филиппова, В. А. Коростелева. там же, 25, 535, 1959.

რის განსაზღვრისას, სულფიდური გოგირდის სულფატურთან ერთად განსაზღვრის დროს და ა. შ.

ლითონების გამოკვლევის დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს წილების მარკვლების არალითონური ჩანართების საერთო რაოდენობის განსაზღვრას და ამ ჩანართების ანალიზს. ხშირად ამ მიზნისათვის ლითონს ჩაუშვებენ სათანადო ხსნარში და ჩართავენ მუდმივ დენს, იმგვარად, რომ საკვლევი ლითონი იყოს ანოდად. ამის შედეგად ლითონი იხსნება, წილის ჩანართები კი ანოდურ ნალექში რჩება*.

პრაქტიკულ საქმიანობაში ქიმიკოსს ხშირად უხდება სხვადასხვა სახის ნედლეულისა და პროდუქციის ფაზური ანალიზის ჩატარება. ფაზური ანალიზის მეთოდები სპეციფიკურია ყოველი ცალკეული სახის მასალისათვის და მრეწველობის ყოველი ასაკული დარგისათვის. ფაზური ანალიზის განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა აქვს სასარგებლო წიაღისეულის გამიღობრების მეთოდების შერჩევისათვის, მადნებიდან ლითონების გამოღობისა და ლითონების თერმული დამუშავების პროცესების შესწავლისათვის.

ფაზური ანალიზის მეთოდები ზოგადი კურსის პროგრამაში არ შედის და ამიტომ აქ არ ვიხილავთ.

§ 3. მთავარი კომპონენტებისა და მინარეპების განსაზღვრა

პრეპარატის, მაგალითად ახალი ქიმიური შენაერთის შედგენილობის დასადგენად საჭიროა პრეპარატს გადაკრისტალებით ან სხვა ხერხით წინასწარ მოვაცილოთ მინარეგები. მინერალის შედგენილობის განსაზღვრისათვის ჩვეულებრივ გამოარჩევენ ყველაზე უფრო სუფთა კრისტალებს. ამგვარი გამოკვლევის დროს ანალიზის ამოცანას წარმოადგენს მასალის მთავარი კომპონენტების განსაზღვრა. ამ ამოცანის გადასაწყვეტად დეტალურადაა დამუშავებული ანალიზის ეგრეთ წოდებული კლასიკური მეთოდები (წონითი და მოცულობითი).

მიუხედავად იმისა, რომ ძირითადი კომპონენტების განსაზღვრას დიდი მნიშვნელობა აქვს, ეს ამოცანა ყოველთვის მთავარი არ არის. ზოგჯერ ძირითადი კომპონენტებს არც კი საზღვრავენ. ოქროსმემცველი ქანის ან ფერადი და იშვიათი ლითონების მადნების დასახასიათებლად, მაგალითად, სილიციუმის ორჟანგის, ალუმინისა და რკინის უანგეულების შემცველობას მეორეხარისხოვანი მნიშვნელობა აქვს, თუმცა ისინი მთის ქანების მთავარი კომპონენტებია.

მადნების ანალიზის დროს საზღვრავენ, როგორც მთავარ კომპონენტებს, ისე მინარეგებს; მაგრამ მზა პროდუქციის ანალიზისას ჩვეულებრივ საზღვრავენ მხოლოდ მინარეგების შემცველობას. ფოლადის ანალიზისას საზღვრავენ არა რკინის, არამედ ნახშირბადის, გოგირდის, ფოსფორის, ნიკელისა და სხვა მინარეგების შემცველობას, რომლებზეც დამოკიდებულია ფოლადის თვისებები.

მყარ ნიკელში გოგირდის ხსნადობა (სულფიდის სახით) 0,005% შეადგენს. თუ ნიკელი შეიცავს 0,001% გოგირდს, მაშინ გაღობილი ლითონის გაციეებისას კრისტალთა შორის გამოიყოფა ნიკელის სულფიდის აფსკი; ასეთი ლითონი დარტყმისას იმსხვრევა.

ტიტანი, ცირკონიუმი და ზოგიერთი სხვა მეტალი ადრე ითვლებოდა მსხვრევადად. თუ მათ ვაუწყებდით მინარეგებისაგან (აზოტისაგან და სხვა), ისინი ჰქედადი გახდებოდა. მრავალ ნახევარგამტარ მასალათა თვისებებზე გავლენას ახდენს

* Ю. А. Клячко, А. Г. Атласов, М. М. Шапиро. Анализ газов и включений в стали. Металлургиядат, 1953.

მინარეგების ისე მცირე რაოდენობა, როგორც არის 10-15% და კიდევ უფრო ნაკლებიც.

ტექნიკის განვითარებასთან დაკავშირებით სულ უფრო მეტად ძლიერდება ყურადღება ლითონებსა და სხვა ნივთიერებებში მინარეგების მცირე რაოდენობისადმი.

ამა თუ იმ ელემენტის მცირე რაოდენობების განსაზღვრამ, მოცემული მასალის ძირითადი ელემენტების დიდი სიჭარბის თანაობისას, მოითხოვა მთელი რიგი ახალი ანალიზური მეთოდების შექმნა. ამ მიზნით ფართოდ გამოიყენება სპექტრული ანალიზი (ფიზიკური მეთოდი). მცირე რაოდენობების განსაზღვრისათვის, ქიმიურ ანალიზში, ყველაზე უფრო გავრცელებულია კოლორიმეტრიული და პოლაროგრაფიული მეთოდები (იხ. თავი 11—13). მაგარამ, მრავალი ფიზიკური და ქიმიური მეთოდის მგრძობიარობა და სპეციფიურობა ხშირად არასაკმარისი ხდება. ამ შემთხვევებში მიმართავენ დაცილების განსაკუთრებულ ხერხებს, „ანალიზური კონცენტრატების“ მიღებას და სხვ. ანალიზური კონცენტრატების მისაღებად იყენებენ წონით ანალიზში დამუშავებულ დალექვის მეთოდს, ექსტრაქციის მეთოდს და სხვ.

§ 4. ჰიმიური ანალიზის ფიზიკური მეთოდები

ამჟამად ცნობილია რაოდენობითი ანალიზის 50-მდე სხვადასხვა ქიმიური და ფიზიკური მეთოდი. ქიმიური მეთოდების მთავარი უპირატესობა იმაში მდგომარეობს, რომ ისინი დამუშავებულია ქიმიურ რეაქციებზე. ანალიზის ფიზიკურ მეთოდებში ქიმიური რეაქციები ან სულ არ არის გამოყენებული, ან მათ მეორეხარისხოვანი მნიშვნელობა აქვს (მაგალითად, ქიმიური პროპორციები რკალის აღში ან ნაპერწყლები ლითონების სპექტრული ანალიზის დროს). ანალიზის ყველაზე გავრცელებული ქიმიური მეთოდებია წონითი, მოცულობითი, კოლორიმეტრიული, პოლაროგრაფიული. რაოდენობითი ანალიზის ყველაზე უფრო გავრცელებული ფიზიკური მეთოდი არის სპექტრული ანალიზი.

ანალიზის ნებისმიერი ქიმიური მეთოდით ჩატარების დროს, უწინარეს ყოვლისა, იღებენ საანალიზო ნივთიერების განსაზღვრულ რაოდენობას. წონით ანალიზში რკინას, მაგალითად, ლექავენ ჰიდროქსიდის სახით. ნალექს აცილებენ გაფილტვრით, გარეცხავენ, გაახურებენ და აწონიან. ამ წონის საფუძველზე გაიანგარიშებენ რკინის შემცველობას საანალიზო ნივთიერებაში. მოცულობით ანალიზში რკინას, ჩვეულებრივ ჭერ აღადგენენ ორვალენტოვანად, შემდეგ საზღვრევენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობას, რომელიც საჭიროა რკინის სამვალენტოვანად დასაუანგავად. თუ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის კონცენტრაცია ცნობილია, შეიძლება საკვლევ ნივთიერებაში რკინის შემცველობის გაანგარიშება. კოლორიმეტრიულ ანალიზში რკინა გადაწყვეთ რაიმე შეფერილ ნერთში, მაგალითად რკინის როდანიდულ კომპლექსში, რომელიც წითელი ფერისაა. შემდეგ ამა თუ იმ ხერხით ზომავენ შეფერილი კომპლექსის კონცენტრაციას ხსნარის შეფერვის ინტენსივობის მიხედვით და ამის საფუძველზე გაიანგარიშებენ რკინის შემცველობას საანალიზო ნივთიერებაში.

ზემოთ მოყვანილი მაგალითები გვიჩვენებენ, რომ რაოდენობითი ანალიზის ყველა ქიმიური მეთოდი ხასიათდება ამა თუ იმ რეაქციის გამოყენებით. რეაქტივისა და რეაქციის პირობების შერჩევა ანალიზის ყოველი ქიმიური მეთოდის ყველაზე მნიშვნელოვანი მომენტია. შედეგების სიზუსტე და დრო, რომელიც ამისათვისაა საჭირო, უმთავრესად დამოკიდებულია რეაქტივის შერჩევისა და რეაქციის პირობებზე.

ანალიზის ფიზიკური მეთოდების მეტ ნაწილში ზომავენ სისტემის ისეთ თვისებას, რომელიც უშუალოდ დამოკიდებულია განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაციაზე ხსნარში, ნარევეში, შენადნობში და ა.შ. ამიტომ ჩვეულებრივ აუცილებელი არ არის ნივთიერების განსაზღვრული წონაყის აღება. ფიზიკურ მეთოდებს დიდი უპირატესობა აქვს ანალიზის სისწრაფის თვალსაზრისით, განუწყვეტელი მოქმედების სარეგისტრაციო ხელსაწყოებისა და წარმოების კონტროლის ავტომატური მეთოდების გამოყენების შესაძლებლობის გამო. საკონტროლო-გამზომი ხელსაწყო შეიძლება მოთავსდეს დიდი დაშორებით აპარატიდან, რომელშიც პროცესი მიმდინარეობს.

ფიზიკური მეთოდების გამოყენებისას ანალიზში მთავარი დაბრკოლება მათი სიმძლე რთული ნარევეების ანალიზის შესრულებისას, ვინაიდან მესამე კომპონენტსა (და შემდეგსაც) შეუძლია გავლენა მოახდინოს მასალის გასაზომ თვისებაზე. ასე მაგალითად, ხსნარში გოგირდმჟავას კონცენტრაცია შეიძლება განისაზღვროს სხვადასხვა ფიზიკური მეთოდით: სიმკვრივის, სიბლანტის, სინათლის გარდატეხის კოეფიციენტის, pH-ის, ელექტროგამტარობის გაზომვით და სხვ. მაგრამ თუ ხსნარში გოგირდმჟავას გარდა სხვადასხვა რაოდენობით იქნება სხვა მჟავა ან მარილი, მაშინ ხსნარის ყველა დასახელებული თვისება იმგვარადვე შეიცვლება და, მაშასადამე, გოგირდმჟავას შემცველობის განსაზღვრა ერთი რომელიმე ფიზიკური მეთოდით შეუძლებელია.

აღნიშნული შეზღუდვები ნაკლებად ეხება სხვადასხვა სპექტრულ მეთოდებს. ამას გარდა, გარკვეულ სპეციფიკურობას აქვს ადგილი შთანქმის სპექტრების, ხსნარის pH-ის, ლითონთა თერმოელექტრომამძრავებელი ძალის გაზომვის დროს.

ანალიზის უმრავლეს ფიზიკურ მეთოდში საჭიროა მოცემული მასალის შედგენილობასა და თვისებას შორის დამოკიდებულების წინასწარ დადგენა. ამ დამოკიდებულებას ადგენენ იმავე პირობებში დამზადებული და ქიმიური მეთოდებით გულმოდგინედ შემოწმებული ეტალონების საშუალებით. საჭიროა მხედველობაში ვიქონიოთ აგრეთვე, რომ კავშირი საკვლე თვისებასა და შედგენილობას შორის იცვლება ტემპერატურისა და სხვა ფაქტორების გავლენით. ამიტომ ანალიზის ფიზიკურ მეთოდებს ჩვეულებრივ იყენებენ მხოლოდ ერთნაირი ტიპის მასალათა მასობრივ ანალიზში ან სპეციალურ შემთხვევებში.

არჩევენ ანალიზის ფიზიკური მეთოდების შემდეგ ჯგუფებს.

სიმკვრივის გაზომვაზე და სხვა მექანიკურ ან მოლეკულურ თვისებებზე დამყარებული მეთოდები. ამ ჯგუფის ყველაზე უფრო გავრცელებული მეთოდები დამყარებულია დენსიტომეტრიაზე — სიმკვრივის გაზომვაზე. ხსნარების შენადნობებისა და გაზების ნარევეების სიმკვრივე დამოკიდებულია განსასაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაციაზე. ანალიზისათვის სარგებლობენ ცხრილებით, რომლებიც შედგენილია მოცემულ გარემოში, განსასაზღვრავი კომპონენტის შემცველობასა და სიმკვრივის შორის დამოკიდებულების ექსპერიმენტული გამოკვლევის საფუძველზე. შემდეგ შესაბამისი ცხრილების მიხედვით შეიძლება მოინახოს კონცენტრაცია. სიმკვრივე იზომება არეომეტრებით, პიკნომეტრებით, ტრიტივათი და სხვა ხელსაწყოებით. ლუმელის გაზების ავტომატური ანალიზისათვის სარგებლობენ აეროდინამიკური ხელსაწყოებით, იყენებენ გაზების სასწორების პრინციპს და სხვ.

მეთოდების ამ ჯგუფში სარგებლობენ აგრეთვე თბოგამტარობის გაზომვით. მაგალითად თბოგამტარობით ქანგბადი, აზოტი და ნახშირჟანგი განსხვავდება ერთმანეთისაგან მხოლოდ ოდნავ, მაგრამ ძლიერ განსხვავდება ნახშირორჟანგისა,

მეთანისა და წყალბადისაგან. ეს იძლევა ლუმენის გაზებში CO₂-ის შემცველობის ზუსტი განსაზღვრის შესაძლებლობას. საანალიზო გაზს ატარებენ, მუდმივი დენით გაცხელებული პლატინის მავთულის მახლობლად. CO₂-ის შემცველობის გადიდებისას მცირდება გამავალი გაზის თბოგამტარობა, რაც ზრდის პლატინის მავთულის ტემპერატურას. ეს თავის მხრივ ზრდის მის წინააღმდეგობას, რასაც აღრიცხავენ გაზში CO₂-ის პროცენტული შემცველობის მიხედვით დაგრაღირებული ხელსაწყო.

ცალკეულ გამოკვლევებში იყენებენ სიბლანტეს (გაზების, ხსნარების, ზეთების ანალიზში), ზედაპირულ დაქიმელობას (ხსნარების ანალიზში), ბგერის სისწრაფეს (გაზების ანალიზში). ამავე მეთოდების ჯგუფს აკუთვნებენ პრეპარატების ან ლითონების სიწმინდის განსაზღვრას, რომლებიც დამყარებულია ლობისა და დუღილის ტემპერატურის გაზომვაზე დისტილაციით ნარეგების დაცილებაზე და სხვ.

ელექტრული და მაგნიტური თვისებების გაზომვაზე დამყარებული მეთოდები.

ასე მაგალითად, ელექტროლიტა ხსნარების კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის ზომავენ ელექტროგამტარობას. ამ მეთოდს ეწოდება კონდუქტომეტრია. ამ მეთოდით საზღვრავენ აგრეთვე სინესტეს სხვადასხვა მასალაში, მინარეგებში, შენადნობებში და ასე შემდეგ. ავტომატური რეგისტრაციისა და წარმოების კონტროლისათვის იყენებენ სპეციალურ კონდუქტომეტრიულ ხელსაწყოებს. მაგალითად მარილის შემცველობას ქვაბების წყალსა და ორთქლის გადამტემხურებლებში ადგენენ მარილზომებით.

ამავე ჯგუფს ეკუთვნის ელექტროდის პოტენციალის გაზომვაზე დამყარებული პოტენციომეტრიული მეთოდები. განსაკუთრებით გავრცელებულია pH-ის განსაზღვრა ბუნებრივ და ტექნიკურ წყლებში და სხვადასხვა ხსნარებში.

სხვა ელექტრული და მაგნიტური თვისებები იშვიათად გამოიყენება. თერმოელექტრომაგნიტური ძალა, რომელიც წარმოიშობა ფოლადის სხვა ლითონებთან შეხების ადგილის გაცხელებით, ძლიერ იცვლება ფოლადში ნახშირბადისა და სილიციუმის პროცენტულ შემცველობასთან დაკავშირებით. ამანება დამყარებული სხვადასხვა თერმოელექტრული კარბომეტრების მოქმედება. ფქვილში, მარცვალში და სხვა მასალაში ტენიანობის განსაზღვრავად დამუშავებულია მეთოდები, რომლებიც ფთვალისწინებენ ნივთიერების დიელექტრული შეღწევადობის დამოკიდებულებას ტენიანობაზე. ანალიზი სრულდება, ხელსაწყოების — დიელკომეტრების საშუალებით. ამ მეთოდს იყენებენ აგრეთვე ორგანული სითხეების ანალიზისათვის.

ელექტრულ და მაგნიტურ მეთოდებს შორის განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს მას-სპექტრიულ მეთოდებს. რთულ გაზურ ნარეგებს, ძლიერი მაგნიტური და ელექტრული ველების მოქმედებით, ყოფენ ცალკეულ კომპონენტებად ატომური ან მოლეკულური წონების შესაბამისად. ეს მეთოდები უფრო ფართოდ გამოიყენება იზოტოპების ნარეგთა გამოსაკვლევად და ინერტული გაზების ნარეგთა ანალიზში.

გამოსხივების ნივთიერებასთან ურთიერთქმედებაზე დამყარებული მეთოდები. დიდი მნიშვნელობა აქვს ანალიზის სხვადასხვა ოპტიკურ მეთოდებს. სინათლი შთანთქმის გაზომვა წარმოადგენს ფოტომეტრიის საფუძველს. არჩევენ ფოტომეტრიული მეთოდების ორ ჯგუფს: კოლორიმეტრიასა და სპექტროფოტომეტრიას. კოლორიმეტრიაში საკვლევი ხსნარის ფერს ადარებენ სტანდარტულ ხსნარის ფერთან. სპექტროფოტომეტრიაში ნივთიერების (ხსნარის) შთანთქმის სპექტრის საზღვრავენ, ზომავენ სინათლის შთანთქმას ზუსტად განსაზღვრული ზი

რძის ტალღის მიხედვით. ფოტომეტრია, როგორც მხოლოდ ფიზიკური მეთოდი, გამოყენებულია საღებავების ხსნართა ანალიზისათვის, გაზეში აზოტის შეფერილი ფანჯელების განსაზღვრისათვის და ა.შ. შთანქმის გაზომვამ სპექტრის ულტრაიისფერი და ინფრაწითელ ნაწილში შესაძლებელი გახდა ამ მეთოდის გავრცელება მრავალ უფერულ ხსნარებზე, რომლებიც არ შთანქავენ სინათლეს ხილულ არეში. ამ გზით ანალიზებენ ორგანული ნივთიერებების შემცველ რთულ სისტემებს, მაგალითად, ნავთობის გადაღენის სხვადასხვა ფრაქციებს, ვიტამინებს და სხვა ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს. გარდა ამისა, ინფრაწითელ ნაწილში შთანქმის გაზომვა გამოყენებულია ხსნარებში სიმღვრივისა და გაზეში მტერის განსაზღვრავად.

ამ მეთოდებით ძალიან ძნელია რთული ნარევეების ანალიზის ჩატარება, ვინაიდან ნარევის თითოეული კომპონენტი ჩვეულებრივ შთანქმის სპექტრის საკმაოდ ფართო ნაწილს, სხვადასხვა ნივთიერებების შთანქმის ზოლები ერთმეორეზე ლაგდება. ამიტომ რთული ნარევეების ანალიზის შემთხვევაში უფრო ხშირად იყენებენ ქიმიურ მეთოდებს.

ამჟამად მეთოდების ტერმინოლოგია ხსიათდება ერთგვარი უზუსტობით. ასე მაგალითად ფოტომეტრია ს უწოდებენ შეფერილი ნივთიერების კონცენტრაციის უშუალო განსაზღვრას. თუ საუბარი ეხება მეთოდს, რომელშიც განსაზღვრავ კომპონენტს ქიმიური რეაქციის დახმარებით წინასწარ გადაიყვანენ შეფერილ ნაერთში, მაშინ უწოდებენ ფოტომეტრიულ ანალიზს. ამ შემთხვევაში მთავარი მნიშვნელობა ანალიზის სიზუსტესა და დროისათვის ქიმიურ პროცესებსა და ფაქტორებს ენიჭება. ანალიტიკურ თანაფარდობას აქვს ადგილი ტერმინთა შორის: კონდუქტომეტრია და კონდუქტომეტრიული ანალიზი, პოტენციომეტრია და პოტენციომეტრიული ანალიზი და სხვ.

სითხეში შეწონილ მდგომარეობაში მყოფი მყარი ნაწილაკების შემცველობის განსაზღვრისათვის ზოგჯერ იყენებენ ნეფელომეტრიულ მეთოდს — გაბნეული სინათლის რაოდენობის გაზომვას.

ლითონების მიკროსკოპიული (მეტალოგრაფი) ან მინერალების გამოკვლევა (კეტროგრაფიული ანალიზი) მიუთითებს მასალის ფაზურ შედგენილობაზე. თუ ცნობილია ცალკეული ფაზების შედგენილობა, მაშინ შეიძლება გაკეთდეს არაპირდაპირი დასკვნები ქიმიურ შედგენილობაზეც.

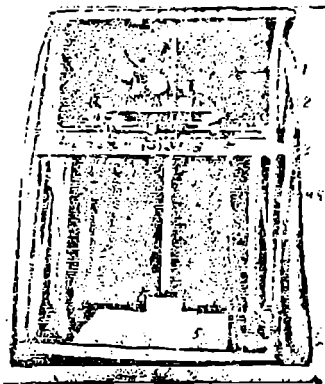
მთელი რიგი მასალების გამოკვლევისას იყენებენ მათ ნათებას, რომელიც გამოწვეულია ულტრაიისფერი ან კათოდური სხივების გავლენით. ამაზეა დამყარებული ლუმინესცენტური მეთოდი. განათებულ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ეგრეთწოდებული სინათლის კომბინაციური გაბნევა: გაბნეულ სინათლეში შეიმჩნევა განსაზღვრული სიგრძის ტალღების მქონე სხივები, რომლებიც დამახასიათებელია მოცემული ნივთიერებისათვის. ამ ეფექტს იყენებენ ნათობის გადაღენის ფრაქციების ანალიზში, იზომერთა ნარევი ნივთიერების განსაზღვრისას და ა. შ.

სუფთა ნივთიერებათა ხსნარების ანალიზში ფართოდაა გამოყენებული ოპტიკური მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია გარდატეხის მაჩვენებლის გაზომვაზე: რეფრაქტომეტრია, ინტერფერომეტრია. ამ მეთოდებით საზღვრავენ შაქრის ხსნარების, სპირტების, სხვადასხვა მარილებისა და ზეთების კონცენტრაციას, ანალიზებენ გაზებს. სამკომპონენტია სისტემების ანალიზისათვის დამუშავებულია მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია ორისხვადასხვა თვისების გაზომვაზე. ასე მაგალითად, მეთოდის სპირტის, ეთილის სპირტისა და წყლის ნარევის ანალიზისას ზომავენ ხსნარის სიმკვრივეს და მისი გარდატეხის მაჩვენებელს; შემდეგ შესაბამისი ფორმულებით ან ნომოგრამებით გამოითვლიან კომპონენტების შემცველობას.

უფრო იშვიათად იყენებენ პოლარომეტრიულ მეთოდებს, რომელიც დამყარებულია სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის ბრუნვის გაზომვაზე (წარმოების კონტროლი კვების მრეწველობის ზოგიერთ დარგში).

საყოველთაოდ ცნობილია ემისიური სპექტრული ანალიზის დიდი მნიშვნელობა, განსაკუთრებით მცირე რაოდენობით გაქუქყიანებებისა და დანამატების განსაზღვრისათვის შენადნობებში, მინარეგებისა — მინერალებში. ნაპერწკლის მაღალი ტემპერატურით ან ელექტრული რკალით აღიგზნება ლითონების გამოსხივების სპექტრი — ემისიური სპექტრი. გამოსხივება იშლება სპეციალური ხელსაწყოებით — სპექტროგრაფებით და ხდება ფოტოგადაღება. გადიდებულ სპექტრებზე დაკვირვებისათვის იყენებენ სპექტროპროექტორებს (სურ. 1).

საანალიზო მასალის სპექტრის ზოგიერთი ხაზის ინტენსივობის შედარება ქიმიური მეთოდებით ზუსტად შემოწმებული შესაბამისი ეტალონის ხაზებთან, რაოდენობითი განსაზღვრის საშუალებას იძლევა. ბოლო დროს ტუტე და ტუტემიწათა ლითონების განსაზღვრისას შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე მათი ადვილად აგზნებადობის გამო, იყენებენ ალურ ფოტომეტრს, ხშირად უპირისპიოდ და რთული ოპტიკის გარეშე. ასეთ ხელსაწყოებს თან ერთვის შუქფილტრები, რომლებიც უშვებენ მხოლოდ საანალიზო ელემენტის ემისიას. საანალიზო ნივთიერება შეაქვთ გაზის ალში და ფოტოელემენტების საშუალებით აფიქსირებენ ალთი გამოწვეულ გამოსხივებას. ალური ფოტომეტრის ერთ-ერთი სახე ნაჩვენებია ნახ. 2-ზე.



ნახ. 1. ორმაგი სპექტროპროექტორი ДСП-1-ის საერთო სახე: 1 — გამაშუქებელი; 2 — სასაგნე მაგილები; 3 — საპროექციო ობიექტივები; 4 — კარკასი; 5 — ეკრანი.

ქიმიური თვისებებით ახლოს მდგომი ელემენტების ნარევის ანალიზისათვის იყენებენ რენტგენ-სპექტრულ მეთოდს. საკვლევ ნივთიერებას ათავსებენ რენტგენის მილის ანტიკათოდის ზედაპირზე, ქმნიან ვაკუუმს, ანტიკათოდს ასხივებენ ელექტრონების ნაკადით და ზომავენ აგზნებული რენტგენური სპექტრის ხაზების მდებარეობასა და ინტენსივობას. მეთოდი განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, მაგალითად, იშვიათ მიწათა მეტალების ნარევის ან ცირკონიუმისა და ჰაფნიუმის ანალიზისათვის.

ბოლო დროს დიდი მნიშვნელობა მოიპოვა რადიოაქტიური იზოტოპების მეთოდი, რომელსაც სხვაგვარად ნიშანდებული ატომების ან იზოტოპური ინდიკატორების მეთოდს უწოდებენ. მეთოდის მთავარი ღირსება მდგომარეობს მის მაღალ მგრძობიარობაში და რადიოაქტიური იზოტოპის შემცველობის ადვილად და სწრაფად განსაზღვრის შესაძლებლობაში.

რადიოაქტიური იზოტოპების გამოყენების ფორმები ქიმიურ ანალიზისა და წარმოების კონტროლის მიზნებისათვის დიდი თავისებურებით გამოირჩევა. ეს, უწინარეს ყოვლისა, მეთოდის ნაკლები სპეციფიკურობაა, ვინაიდან სხვადასხვა ელემენტი იძლევა ერთნაირი ხასიათის გამოსხივებას. ამიტომ ნარევი ძნელი ხდება რამდენიმე რადიოაქტიური ელემენტის ქცევის შესწავლა. ჩვეულებრივად

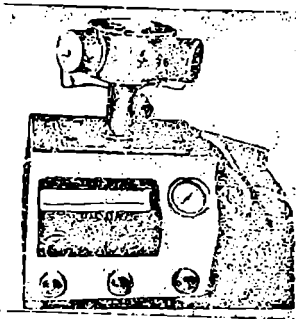
საჭიროა ასეთი ნარევები წინასწარ დააცილონ ქიმიურად. აბსოლუტური შემცველობის განსაზღვრა თუნდაც ერთი ელემენტისა, როგორც წესი, ამ მეთოდით თითქმის შეუძლებელია. საანალიზო მასალაში რადიაქტიური იზოტოპის შეტანით, ჩვენ საშუალება გვძლევა თვალყური ვადევნოთ მის შემდგომ ბედს, მაგალითად, დაედგინოთ აქროლების შედეგად დანაკარგები, განესაზღვროთ დალექვის ხარისხი და ა. შ. მაგრამ ამ ელემენტის აბსოლუტური რაოდენობის პოვნა, რომელსაც შეიცავს საკვლევი ნივთიერება, არ შეიძლება; ამისათვის ჩვეულებრივ საჭიროა ქიმიური ანალიზი.

ქიმიურ ანალიზში რადიაქტიური იზოტოპების გამოყენების დროს ყველაზე მთავარი მნიშვნელობა შემდეგ მიმართულებას აქვს.

რადიაქტიური იზოტოპების გამოყენება უშუალოდ ანალიზური განსაზღვრისა და წარმოების ქიმიური კონტროლისათვის. დიდი ხანია იყენებენ სხვადასხვა მინერალში ურანის, თორიუმისა და სხვა მძიმე რადიაქტიური ელემენტების განსაზღვრას. დამუშავებულია აგრეთვე კალიუმის მარილებში კალიუმის განსაზღვრის მეთოდები. თუმცა გაცილებით უფრო დიდი მნიშვნელობა აქვს ამ მეთოდის გამოყენებას ამა თუ იმ ელემენტის ცალკეულ ფაზათა შორის განაწილების შესასწავლად. მაგალითად, ფოლადის გამოდნობისას ფოსფორის განაწილების გამოსაკვლევად მეტალურგიულ ლემელში შეაქვთ ფოსფორმჟავა კალციუმში, რომელიც შეიცავს რადიაქტიურ ფოსფორის P³² ნახევარდაშლის პერიოდით—

14,3 დღე.

ლომის მიმდინარეობის დროს იღებენ ლითონისა და წილის სინჯებს და საზღვრავენ მათ რადიაქტივობას. ამ გზით სწრაფად საზღვრავენ ფოსფორის განაწილების ცვალებადობას ლითონსა და



ნახ. 2. ალური ფიტომეტრის საერთო სახე.

წილას შორის, ტემპერატურასა და სხვა პირობებთან დაკავშირებით, ლომის მთელ პერიოდში.

ნიშანდებული ატომების მეთოდს ხშირად იყენებენ იმ შემთხვევაში, როდესაც ანალიზისათვის მიზანშეწონილია გამოიყენოთ დალექვის, ექსტრაქციისა და სხვა ზოგიერთი არასრულად მიმდინარე რეაქცია. ასე მაგალითად, მთის ქანებში ტყვიის მცირე რაოდენობის განსაზღვრისას ხშირად მიიღება არათანმთხვევადი და არასწორი შედეგები, რაც გამოწვეულია ტყვიის არასრული დალექვით გოგირდმჟავა ტყვიის ხსნადობის გამო. შეცდომის გათვალისწინება და გამოსწორება შეიძლება შემდეგნაირად. ქანის გახსნის შემდეგ ხსნარში შეაქვთ რადიაქტიური ტყვიის იზოტოპის განსაზღვრული რაოდენობა. ანალიზს აგრძელებენ ჩვეულებრივი ხერხით, მაგალითად, ანალიზის დამთავრებისას წინაინ ტყვიის ორჯანგს, ნალექს ხსნიან და საზღვრავენ მის რადიაქტივობას. თუ ანალიზის ჩატარების დროს ტყვია არ დაიკარგა, მაშინ გაზომილი რადიაქტივობა თავდაპირველი რადიაქტივობის ტოლი იქნება, რაც გაპირობებულია რადიაქტიური ტყვიის შეტანით. თუ ანალიზის დამთავრების შემდეგ გახსნილი ტყვიის ორჯანგის რადიაქტივობა ნაკლები აღმოჩნდება, ეს იმას ნიშნავს, რომ ტყვია ანალიზის ჩატარების დროს ნაწილობრივ დაიკარგა; დანაკარგის გამოთვლა შეიძლება თავდაპირველ

რადიაქტივობასთან შედარების გზით. ამგვარადვე შეიძლება მოინახოს განსასაზღვრავი ელემენტის არასრული ექსტრაქციის და სხვა შესწორებები.

იყენებენ აგრეთვე მთელ რიგ არაპირდაპირ მეთოდებს, მაგალითად სულფატ იონების განსაზღვრა მათი რადიაქტიური ტყვიით დალექვით, ნალექის ან ფილტრატის რადიაქტივობის შემდგომი განსაზღვრით.

ნიშანდებული ატომების გამოყენება ელემენტებისა და ნაერთების სხვადასხვა ქიმიურ-ანალიზური მახასიათებლების შესასწავლად. პირველად ასეთი გამოკვლევები შეასრულეს გვევშმა და პანეტმა (1913), შემდეგ ე. ი. სპიციენმა (1917). მათ გამოიყენეს რადიაქტიური ტყვია. სხვადასხვა პირობებში ტყვიის მარილების სულფატის, ფტორიდის, ოქსალატის და სხვ.) ხსნადობის განსაზღვრისათვის. ამჟამად როგორც რადიაქტიური, ისე სტაბილური იზოტოპები მეტად ფართოდაა გამოყენებული სხვადასხვა ნაერთების ხსნადობის შესასწავლად წყალში და არაწყალგამხსნელებში. აგრეთვე ექსტრაქციის, იონური გაცვლის, თანადალექვის, ფაზური დაყოფისა და ელემენტების განაწილების სხვადასხვა პროცესების გამოსაკვლევად.

ანალიზის რადიაქტივაციური მეთოდი. მეთოდი ემყარება გამოსაკვლევი მასალის ელემენტარული ნაწილაკებით დასხივებას, ამასთან ატომგულური რეაქციების გამო წარმოიშობა განსასაზღვრავი ელემენტის რადიაქტიური იზოტოპები, ან ახალი რადიაქტიური ელემენტები. დასხივების შემდეგ საზღვრავენ ბირთვული რეაქციის რადიაქტიური კომპონენტების შემცველობას. ამისათვის უმარტივეს შემთხვევებში იყენებენ დასხივების შემდეგ მასალის რადიაქტივობის უშუალოდ გაზომვას, ითვალისწინებენ რა გამოსხივების ბუნებას, მის ენერჯიასა და იზოტოპის ნახევარდაშლის პერიოდს. მაგალითად, ასე საზღვრავენ მეტალურ ვერცხლში სპილენძის მინარევის შემცველობას. ვერცხლის ნიმუშის ა-ნაწილაკებით დასხივებისას სპილენძი (Cu^{63}) გარდაიქმნება გალიუმის რადიაქტიურ იზოტოპად (Ga^{65}), რომელიც გამოასხივებს პოზიტრონებს და ხასიათდება 9,6 ს. ნახევარდაშლის პერიოდით. გალიუმის ამ იზოტოპის გამოსხივების ინტენსივობის მიხედვით ანგარიშობენ ვერცხლის ნიმუშში სპილენძის შემცველობას. ბირთვული რეაქციის შედეგად დასხივებისას, ძირითადი მასალისაგან — ვერცხლისაგან წარმოიქმნება ინდიუმის ორი რადიაქტიური იზოტოპი, მაგრამ მათი ნახევარდაშლის პერიოდი დიდია, ამიტომ რადიაქტივობა მცირეა; ამგვარად, ეს იზოტოპები ხელს არ უშლის სპილენძის განსაზღვრას.

რადიაქტივაციური ანალიზის უფრო რთულ შემთხვევებში საკვლევი ნივთიერების დასხივების შემდეგ, აუცილებელია მივმართოთ ელემენტთა ნარევის ქიმიურ დაცილებას არარადიაქტიური კოლექტორების შეტანით. ქიმიური დაცილების შემდეგ ზომავენ გამოყოფილ ნაერთთა ცალკეული ელემენტების რადიაქტივობას და ამგვარად გამოთვლიან წარმოქმნილი რადიაქტიური იზოტოპის რაოდენობას, აქედან კი საწყის ნივთიერებაში მიკრომინარევების შემცველობას.

უფრო რთული ანალიზის მაგალითს წარმოადგენს მინარევების განსაზღვრა ლითონურ გერმანიუმში; ამ მასალის თვისება, რომელიც გამოყენებულია მაგალითად ნახევარდამტარად დეტექტორებისათვის, დიდად არის დამოკიდებული სხვა ელემენტის მინარევის უმნიშვნელო რაოდენობაზე. იშვიათ მიწათა ელემენტების — სტიბიუმის, მოლიბდენის, სპილენძისა და სხვა მიკრომინარევების განსაზღვრისათვის იქცევიან შემდეგნაირად*. ბირთვულ რეაქტორში შეაქვთ გერ-

* И. П. Алимарин. об. კრებული „Применение меченых атомов в аналитической химии АН СССР, 1955, стр. 58.

მანიუმის საკვლევი ნიმუში და სუფთა ნიმუში, რომელშიც შეტანილია მინარევები ცნობილი რაოდენობით. დასხივების შემდეგ ნიმუშებს ხსნიან, შეაქვთ განსასაზღვრაეი ელემენტის არარადიოქტიური იზოტოპები კოლქტორ-მატარებლების სახით. ვერმანიუმს გადადენიან ადვილად აქროლადი ტეტრაქლორიდის სახით, ნაშთის დაყოფას კი ახდენენ ქიმიური მეთოდებით, ცალკე ლექავენ იშვიათ მიწათა ელემენტების ჯგუფს, ცალკე სტიბიუმს, სპილენძსა და სხვა განსასაზღვრაეი ელემენტებს. გამოყოფილი ფრაქციების აქტივობას ადარებენ ეტალონის ფრაქციის აქტივობას და მის საფუძველზე გამოთვლიან საკვლევი ნიმუშში მიკრომინარევების შემცველობას. ამ მეთოდით შესაძლებელია იშვიათ მიწათა ელემენტების მინარევების პროცენტის მეგილიონედი ნაწილის —3.10⁻⁸%-მდე ანთიმონის, მოლიბდენის და სხე. ვანსაზღვრა, ანალიზურ ქიმიამში ნიშანდებული ატომების გაოყენების მეთოდის საკითხს მიეძღვნა ფართო ლიტერატურა (იხ. გე. 566).

§ 5. რაოდენობითი ანალიზის ქიმიური მეთოდების კლასიფიკაცია

რაოდენობითი ანალიზის ყველა ქიმიური მეთოდი დაკავშირებულია განსაზღვრულ ქიმიურ რეაქციასთან. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის მეთოდთაგან ყველაზე უფრო ზოგადი ოპერაციებია:

1. საკვლევი მყარი ნივთიერების, ხსნარის ან გაზის რალაც რაოდენობის (წონის ან მოცულობის) გაზომვა.
2. ქიმიური რეაქცია (ან რეაქციათა სისტემა);
3. რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ ამა თუ იმ ნივთიერების რაოდენობითი განსაზღვრა.

მეტად მნიშვნელოვანია საზომი ხელსაწყოების სიზუსტე, პირველი და მესამე ოპერაციების სწორად შესრულება, რის გარეშე ანალიზის ზუსტი შედეგების მიღება შეუძლებელია. მაგრამ როდესაც ლაბარაცია ანალიზის ამა თუ იმ მეთოდზე, უწინარეს ყოვლისა, მხედველობაში აქვთ განსაზღვრული რეაქცია ან რეაქციათა თანმიმდევრობა. ამიტომ ქიმიური რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების დაყოფა ცალკეულ ჯგუფებად დაკავშირებულია ქიმიურ რეაქციასთან. უპირველეს ყოვლისა, მხედველობაში მიიღება რეაქციის გამოყენების ხერხი, შემდეგ კი რეაქციის ტიპი.

X კომპონენტის რაოდენობითი განსაზღვრისათვის საკვლევი ნივთიერებას (უფრო ხშირად ხსნარში), ამუშავებენ ამა თუ იმ R რეაქტივით, რის შედეგად მიიღება რეაქციის გარკვეული P პროდუქტი. რეაქცია, რომელზედაც დამყარებულია რაოდენობითი განსაზღვრის ქიმიური მეთოდი, შეიძლება ზოგადად გამოისახოს შემდეგი განტოლებით:

$$X + R \rightleftharpoons P \tag{1}$$

რეაქციის ეფექტის რაოდენობითი გაზომვისათვის, როგორც ჩანს, შეიძლება ჩატარდეს შემდეგი განსაზღვრები (დამოუკიდებლად იმისა, თუ რა სახისაა გასაზომი მარეგნებელი):

1. რეაქციის P პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრა.
2. დახარკული R რეაქტივის რაოდენობის განსაზღვრა.
3. სისტემაში რაიმე ცვლილების გაზომვა, რომლებიც, გაპირობებულია უშუალოდ განსასაზღვრაეი X კომპონენტის შეკავშირებით (სხვა ნივთიერებებში გარდაქმნით ან სისტემიდან გაქევებით).

ზოგჯერ არასწორად კლასიფიკაციის ძირითად ნიშანს უწოდებენ (მაგრამ არსებითად არ იყენებენ) ნივთიერების აგრეგატულ მდგომარეობას, ან ანალოზისათვის ნივთიერების რაოდენობის გაზომვის ხერხს, ან ბოლოს გაზომვისათვის გამოყენებულ ფიზიკურ თვისებებს (წონას, ფერს, ელექტრულ თვისებებს და ა. შ.). მართლაც, აგრეგატულ მდგომარეობასთან დაკავშირებით ნივთიერების რაოდენობის გაზომვისათვის ირჩევიან ამა თუ იმ ხერხს: მყარ ნივთიერებებს ჩვეულებრივ წონიან, ხსნარების და გაზების ანალიზისს უფრო ხშირად ზომიერად მათ მოცულობას, მაგრამ თუ ხსნარის გაზომვის მოცულობაში, მაგალითად, რკინის ქლორიდში, რკინას დალექავენ ჰიდროქსიდის სახით, შემდეგ ნალექს გაახურებენ და აწონიან რკინის უანგს, მაშინ ლაპარაკობენ რკინის განსაზღვრის წონით მეთოდზე. თუ საზღვრავენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობას, რომელიც საჭიროა გაზაღებულ ხსნარში ორჯალენტოვანი რკინის დასაქანგავად, მაშინ ლაპარაკია ანალიზის მოცულობით მეთოდზე, მიუხედავად იმისა, იღებენ ანალიზისათვის რკინის შემცველ მასალის წონას, თუ ხსნარის განსაზღვრულ მოცულობას.

ჩვენს მიერ მოწოდებულ კლასიფიკაცია არ ეწინააღმდეგება საერთოდ მიღებულს, არამედ აღრმავებს და აზუსტებს მას; გარდა ამისა, ეს კლასიფიკაცია საშუალებას იძლევა საერთო თვალთახედვით იქნეს განხილული მთელი წყება ახალი მეთოდებისა.

ასე მაგალითად, ცნობილია, რომ ჩვეულებრივ კლასიფიკაციის — გამოკვლევების დაყოფას წონით და მოცულობით ანალიზად — ხშირად წინააღმდეგობამდე მიეყვართ. მაგალითად, ამ კლასიფიკაციით გრავიმეტრიული გატიტრება წონით ანალიზს უნდა მიეკუთვნოს, ეინაილად მასში მოცულობა არ იზომება. ნამდვილად კი, სრულიად ნათელია, რომ პრინციპში ეს მეთოდი მოცულობით მეთოდის ანალოგიურია (ინდუქციური, გაანგარიშების ხერხი). ჩვენს მიერ მოწოდებული კლასიფიკაციით გრავიმეტრიული გატიტრება სრულიად მართებულად შეიძლება მიეკუთვნოთ მეთოდთა ჯგუფს, რომელიც დამყარებულია რეაქტივის რაოდენობის და არა რეაქციის პროდუქტის გაზომვასზე. ბოლოს ჩვენი კლასიფიკაცია საშუალებას იძლევა ზოგადი თვალთახედვით განხილულ იქნეს, როგორც წონით ანალიზის, ისე ექსტრაქციის, კოლორიმეტრიისა და სხვა მეთოდები, რომლებშიც განსაზღვრა სრულებით არ არის დამყარებული აწონაზე.

ტიმურ ანალიზში ყველაზე მნიშვნელოვანია მეთოდთა ჯგუფი, რომელიც რეაქციის პროდუქტის P რაოდენობის განსაზღვრაზე დამოკიდებული და ის მეთოდთა ჯგუფი, რომელიც ცერდონობა დახარჯული რეაქტივის R რაოდენობის განსაზღვრას.

მეთოდთა პირველ ჯგუფს უპირველეს ყოვლისა, მიეკუთვნება წონითი ანალიზი. მაგალითად, ალუმინის წონითი განსაზღვრისათვის მის მარილში (ან მარილის ხსნარში) Al^{3+} იონებს ლექავენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით, ალუმინის ჰიდროქსიდის ნალექს ახურებენ და შემდეგ მიღებულ ალუმინის უანგს წონიან. თუ მხედველობაში აქვთ ნებისმიერი რაოდენობითი განსაზღვრის შესრულება, რომელიც ეყრდნობა რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის გაზომვას, ცხადია, მთავარი ყურადღება უნდა მიექცეს განსაზღვრავი კომპონენტის რეაქციის პროდუქტში სრულ გადაყვანას. წარმოქმნილი ნალექი პრაქტიკულად უხსნადი უნდა იყოს*.

პირველი ჯგუფის მეთოდებისათვის მეორე მნიშვნელოვანი და აშკარა მოთხოვნაა არარსებობა სხვა ისეთი კომპონენტებისა, რომლებიც ამავე პირობებში იძლევა ანალოგიური ფიზიკური თვისებების მქონე რეაქციის პროდუქტს. ასე მაგალითად, რკინის იონების თანაობისას ალუმინის ჰიდროქსიდთან ერთად დაილექება აგრეთვე რკინის ჰიდროქსიდი. გახურების შემდეგ მიღებული ნივთიერების წონის მიხედვით შეუძლებელია ალუმინის შემცველობის უშუალო გაანგარიშება. პირიქით, ისეთ ნივთიერებათა თანაობა, რომლებიც თუმცა რეაგირებენ მოცემულ რეაქტივთან, მაგრამ არ იძლევიან ანალოგიური ფიზიკური თვისებების მქონე პროდუქტებს, ხელს არ უშლის განსაზღვრის შესრულებას (განსხვავება მეორე ჯგუფის მეთოდებისაგან იხ. ვე. 24). ასე მაგალითად, ალუმინის მარილის ხსნარში შეიძლება იყოს მარილმყავი; თუმცა ის რეაგირებს ალუ-

* განხილულ მაგალითში (როგორც წონითი ანალიზის სხვა უმრავლეს პროცესში) დასახული მინისათვის აუცილებელია, უპირველეს ყოვლისა, ხსნარში მიღწეულ იქნეს წყალბადიონთა განსაზღვრული კონცენტრაცია: ცნობილია, რომ ალუმინის ჰიდროქსიდი იხსნება როგორც მკვამლეში, ისე ამონიუმის ჰიდროქსიდის სათანადოდ ჰარბ რაოდენობაში.

მინის ჰიდროქსიდთან, მაგრამ მიღებული რეაქციის პროდუქტი ხსნადია და ამიტომ (რეაქტივის საკმაო სიჭარბით შეტანისას) ხელს არ უშლის განსაზღვრას.

როგორც აღნიშნული იყო, მეთოდთა პირველი ჩვეულებრივი ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს წონით ანალიზს. ეს უპირველეს ყოვლისა, აისხნება დიდი რაოდენობა კარგად შესწავლილი დალექვის რეაქტივებით, რომელთაც უმთავრესად ამ შემთხვევებში იყენებენ.

ხშირად ელემენტების დასაცილებლად სარგებლობენ ანალოგიური მეთოდებით. რთული ნივთიერების (მინერალების, მთის ქანების, შენადნობებისა და სხვ.) რაოდენობითი ანალიზის ჩატარების დროს ხშირად აუცილებელია ცალკეული ელემენტების წინასწარი დაცილება, რათა შემდეგ შესაძლებელი გახდეს ამა თუ იმ მეთოდით მათი განსაზღვრა. ამიტომ წონით ანალიზს და ელემენტების დაცილების საკითხებს ძალიან დიდი ყურადღება ექცევა.

მეთოდთა იმ ჩვეულებრივ დაშვებაზე დამყარებულია რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრაზე, გარდა წონითი ანალიზისა, მიეკუთვნება ზოგიერთი სხვაიც. მაგალითად კოლორიმეტრიული ანალიზი. კოლორიმეტრიული ანალიზის ჩატარებისას განსასაზღვრავი კომპონენტი გადაპყავთ შეფერილ ნაერთში, რის შემდეგ ამა თუ იმ ხერხით ზომავენ შეფერილი პროდუქტის რაოდენობას. გაზომვის მეთოდი დამყარებულია, რა თქმა უნდა, სხვა პრინციპზე და დაკავშირებულია ხსნარის შეფერვის ინტენსივობასთან, ან მის ფერთან. მიუხედავად ამისა, ქიმიური ანალიზის მეთოდის ძირითადი საკითხები საერთოა ყველა განხილული ჩვეულებისათვის. კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს მთავარი ყურადღება ექცევა აგრეთვე განსასაზღვრავი კომპონენტის, რაც შეიძლება უფრო სრულად გადაყვანას რეაქციის შეფერილ პროდუქტში. ასე, მაგალითად, სპილენძის კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას ლურჯი ამიაკური კომპლექსის სახით, საჭიროა სპილენძის პრაქტიკულად მთლიანად შეკავშირება ტეტრამინში $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. ამ განსაზღვრის დროს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია (როგორც კოლორიმეტრიული ანალიზის სხვა მრავალ მეთოდში) წყალბად-იონის გარკვეული კონცენტრაციის შექმნა: ცნობილია, რომ სპილენძის ამიაკური კომპლექსი იშლება მყავების მოქმედებით, NH_3 -ის დიდი სიჭარბის შემთხვევაში კი მიიღება ჰექსამინი $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, რომელიც რამდენადმე სხვანაირადაა შეფერილი..

კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს (როგორც პირველი ჩვეულების სხვა მეთოდებში — იხ. ზემოთ), მთავარია სხვა კომპონენტების არათანაობა, რომლებიც მოცემულ პირობებში წარმოქმნის ანალოგიური ფიზიკური თვისებების მქონე პროდუქტს. ასე მაგალითად, სპილენძის ამიაკური კომპლექსის კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას დაუშვებელია ნიკელის თანაობა. პირიქით, იმ ნივთიერებათა თანაობა, რომლებიც თუმცა რეაგირებენ მოცემულ რეაქტივთან, მაგრამ ფიზიკური თვისებების მიხედვით ანალოგიურ პროდუქტებს არ იძლევიან, განსაზღვრას ხელს არ უშლის (ამ ჩვეულების სხვა მეთოდის მსგავსად და განსხვავებით შემდეგი ჩვეულების მეთოდებისაგან). მაგალითად, საცვლევ ხსნარში საკმაოდ ქარბი ამიაკის შეტანისას შეიძლება კოლორიმეტრიულად განისაზღვროს სპილენძი კადმიუმის, თუთიის და სხვათა თანაობისას.

ამგვარად, მიუხედავად რეაქციის პროდუქტის გაზომვის ხერხების სხვადასხვაობისა, პირველი ჩვეულების ცალკეულ მეთოდთა შორის, ქიმიური რეაქციის მეთოდის შესწავლისა და გამოყენების საკითხებში ბევრია საერთო: წონით ანალიზში ნალექების ხსნადობის ნამრავლის მნიშვნელობა ანალოგიურია კოლორიმეტრიაში შეფერილ ნაერთთა დისოციაციის კონსტანტის მნიშვნელობისა; ბევრი რამ საერთოა აგრეთვე ხსნარის შეთანაობის, არაწყალგამხსნელების, გარეშე მორეაგირე და არამორეაგირე ნივთიერებების, რეაქციის პროდუქტის შედგენილობის მუდმივობისა და

სხვათა გველენის საკითხებში, ზოგჯერ კოლორიმეტრიულ ანალოზს უსაფუძვლოდ მიაყუთვნებენ სხვა ჭგუფებს, მაგალითად, „ფიზიკურ-ქიმიურს“ ან „აპარატურულს“. მაგრამ ცხადია, რომ კოლორიმეტრიული ანალოზი თავისი შინაარსით არ არის უფრო მეტად „ფიზიკური“, ვიდრე წონითი (ან მოცულობითი), კოლორიმეტრიული ანალოზის „აპარატურა“ ჩვეულებრივ არ არის უფრო რთული ან ზუსტი, ვიდრე ანალოზური სასწორი.

რეაქტივის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრაზე დამყარებულ მეთოდთა ჭგუფს მიეკუთვნება მთელი რიგი სხვა მეთოდებიც — ელექტრონითი ანალოზი, გამოყოფილი ნალექის ან გაზის მოცულობის მიხედვით განსაზღვრა და სხვ.

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდთა მეორე ჭგუფი დამყარებულია იმ რეაქტივის რაოდენობის გაზომვაზე, რომელიც იხარჩება განსასაზღვრავ ნივთიერებასთან რეაქციისას. ამ მიზნისათვის, ცხადია (იხ. განტოლება (1), გვ. 22), საანალიზო X ნივთიერების გაზომილ რაოდენობას თანდათან უნდა დაემატოს R რეაქტივი, ვიდრე მათ შორის არ იქნება მიღწეული ეკვივალენტური თანაფარდობა. მაშინ R რეაქტივის დახარჯული რაოდენობის მიხედვით შეიძლება საანალიზო X ნივთიერების რაოდენობის გაანგარიშება.

ამ პრინციპის განსახორციელებლად უფრო მოხერხებულია რეაქტივად ცნობილი კონცენტრაციის მქონე ხსნარის გამოყენება. რეაქტივის მყარი (ან გაზური) სახით სარგებლობა მოუხერხებელია. ხსნარის რაოდენობის გაკვეთისათვის ჩვეულებრივ ზომავენ მის მოცულობას. ამიტომ მეთოდთა მეორე ჭგუფს მოცულობითი ანალიზი უწოდებენ.

ზოგ შემთხვევაში, მაგალითად სიზუსტის გასაზრდელად მცირე მოცულობებთან მუშაობისას, ანალიზის შესრულების დროს ზომავენ არა მოცულობას, არამედ იგებენ რეაქტივის ხსნარის (ცნობილი კონცენტრაციის) წონას, რომელიც დაიხარჯა განსასაზღვრავ კომპონენტთან რეაქციაზე. მიუხედავად ამისა, იღებენ რა მხედველობაში საერთო პრინციპს, ასეთ მეთოდს რომელსაც გრავიმეტრიული გატიტრა ეწოდება, მოცულობითი ანალიზის მეთოდთა ჭგუფს მიაყუთვნებენ.

რომელიმე მწვავე ტუტის ხსნარში ნატრიუმის ჰიდროქსიდის შემცველობის განსაზღვრისათვის, საანალიზო ხსნარის გაზომილ რაოდენობას თანდათანობით უმატებენ ცნობილი კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავას ხსნარს, ვიდრე ხსნარი არ განეიტრალებდა. მწვავე ტუტის ხსნარის გასაინეიტრალებლად დახარჯულ ცნობილი კონცენტრაციის მარილმჟავას ხსნარის მოცულობის გაზომვით შეიძლება განსასაზღვრავი ნივთიერების — ნატრიუმის ჰიდროქსიდის — რაოდენობის გამოთვლა. რომელიმე ხსნარში ორვალენტოვანი რკინის შემცველობის განსაზღვრისათვის მას თანდათანობით უმატებენ კალიუმის პერმანგანატის ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარს. კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის იმ მოცულობის მიხედვით, რომელიც დაიხარჯა ორვალენტოვანი რკინის სამვალენტოვანმდე დასაყენებლად, ადვილი გამოსათვლელია რკინის შემცველობა საანალიზო ხსნარში.

მოცულობითი ანალიზი აერთიანებს მეთოდების მთელ წყებას; ამ ჭგუფში შემაჯალი მეთოდების კლასიფიკაციას ჩვეულებრივ აწარმოებენ რეაქტივის ტიპების მიხედვით. ასე მაგალითად, არსებობს მოცულობითი ანალიზის მთავურ-ფუძოვანი მეთოდები, დაქანგვა-აღდგენის მეთოდები და ა.შ. (დაწვრილებით ამის შესახებ იხილეთ თავი 14). მოცულობითი ანალიზის ყველა მეთოდის საფუძველს წარმოადგენს დახარჯული რეაქტივის რაოდენობის განსაზღვრა.

როგორც ნათქვამი იყო, მეთოდების პირველ ჭგუფში მთავარი ყურადღება ექცევა განსასაზღვრავი კომპონენტის სრულად გადაყვანას რეაქტივის პროდუქტში; ამასთან გარეშე ნივთიერებანი, რომლებიც ამ რეაქტივთან რეაგირებენ, ხელს არ უშლის მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ისინი არ იძლევიან ფიზიკური თვისებების მიხედვით რეაქტივის ანალოგიურ პროდუქტებს. მოცულობითი ანალიზის მეთოდებში მთავარი ყურადღება ექცევა „ეკვივალენტობის წერტილის“, ე. ი.

იმ მომენტის, რაც შეიძლება ზუსტად დადგენას, როდესაც დამატებული რეაქტივის რაოდენობა ზუსტად ეკვივალენტური იქნება განსასაზღვრავი კომპონენტის რაოდენობისა*. ამ დროს გარეშე ნივთიერებათა თანაობა, რომლებიც გამოყენებულ რეაქტივთან ურთიერთქმედებს, რა თქმა უნდა, დაუშვებელია, დამოუკიდებლად იმისა, თუ როგორია რეაქტივის შედეგად მიღებული პროდუქტების ფიზიკური თვისებები.

ეს უყანასენელი გარემოება რამდენადმე ზღუდავს მოცულობითი ანალიზის გამოყენებას. ასე მაგალითად, ალუმინის შემცველობა ხსნარში შეიძლება განისაზღვროს წონითი მეთოდით, მიუხედავად იმისა, არის თუ არა ხსნარში თავისუფალი მარილმჟავა. საკმაო რაოდენობა ამონიუმის ჰიდროქსიდის შემთხვევაში, მოხდება ალუმინის ჰიდროქსიდის სრული დალექვა.

ალუმინის შემცველობა მისი მარილის ხსნარში, შეიძლება განისაზღვროს აგრეთვე მოცულობითი მეთოდით. ალუმინის მარილის ხსნარს, ჰიდროლოზის შედეგად, მჟავე რეაქცია აქვს. ვაცხელებით ჰიდროლოზი კიდევ უფრო ძლიერდება. ალუმინის მარილის ცხელ ხსნარს თანდათან უმატებენ ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარს. იყენებენ რა ინდიკატორად ფენოლფტალეინს, აღგენენ ეკვივალენტობის წერტილს და გამოითვლიან ალუმინის შემცველობას. მაგრამ, ცხადია, ამ მეთოდის გამოყენება არ შეიძლება იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარი ალუმინის მარილის გარდა შეიცავს თავისუფალ მარილმჟავას, ვინაიდან ტუტე დაიხარჯება აგრეთვე მარილმჟავასთან რეაქციაზე. ამიტომ დახარჯული ტუტის რაოდენობის მიხედვით არ შეიძლება ალუმინის გამოთვლა**.

ზემოთ ნაჩვენებია, რომ სხვა ისეთი ნივთიერებების არსებობა, რომლებიც რეაგირებენ გამოყენებულ რეაქტივთან, ზღუდავს მოცულობითი ანალიზის გამოყენებას. ამას გარდა, საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ, რომ მეთოდებს პირველ ქვეყნში, შეიძლება მხოლოდ ისეთი ქიმიური რეაქციებით სარგებლობა, რომელიც დროს წარმოიქმნება რაღაც განსაკუთრებული ფიზიკური თვისებების მქონე პროდუქტი. ასე მაგალითად, რეაქტივის პროდუქტი უნდა გამოიყოს ნალექის სახით, რათა შეიძლებოდეს ხსნარიდან მისი მოცილება გაფილტვრით ან სხვა ხერხით; სხვა შემთხვევებში რეაქტივის პროდუქტი შეფერული უნდა იყოს, რათა მისი რაოდენობის განსაზღვრა შესაძლებელი გახდეს ხსნარის შეფერვის მიხედვით. მოცულობითი ანალიზის შემთხვევაში ასეთი პირობები სრულებით არ არის საჭირო. რეაქტივის პროდუქტის განსაკუთრებული ფიზიკური თვისებები, პირაქით, ხშირად ხელს უშლის ეკვივალენტობის წერტილის დადგენას. ეს მნიშვნელოვანი გარემოება აპირობებს რეაქციათა სხვადასხვა ტიპების გარკვეულ განაწილებას. რაოდენობით ანალიზში მათი გამოყენების დროს დალექვის რეაქციები უმთავრესად გამოყენებულია წონით ანალიზში და ელემენტების დაკლებასთან. შეფერილ ნაერთთა წარმოქმნის რეაქციებს (ყველაზე უფრო ხშირად — კომპლექსური ხასიათის) იყენებენ კოლორიმეტრიული განსაზღვრების დროს. მაკურ-ფლორან რეაქციებს და აგრეთვე ეანგვა-აღდგენის პროცესებს, რომელთა დროსაც ჩვეულებრივ*** წარმოიქმნება ხსნადი პროდუქტი (რომელსაც მკვეთრად გამოხატული ფიზიკური თვისებები არ აქვს), ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ მოცულობითი ანალიზის სხვადასხვა მეთოდში.

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების მესამე ჯგუფი დამყარებულია სისტემაში მომხდარი რაიმე ცვლილებების გაზომვაზე, იმასთან დაკავშირებით, რომ

* ეკვივალენტობის წერტილის დასადგენად სარგებლობენ ამა თუ იმ ინდიკატორით. ინდიკატორის მნიშვნელობა მერტდ იღობ. ამასთან დაკავშირებით ზოგჯერ მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს ყოფენ გამოყენებულ ინდიკატორის ტიპთან დაკავშირებით. ამგვარად, არჩევენ 1) ფერადი ინდიკატორის გამოყენებას; 2) პოტენციომეტრიულ გატიტრებას; 3) კონდუქტომეტრიულ გატიტრებას და ა. შ. უფრო დაწვრილებით ამის შესახებ ნათქვამია წიგნის მეორე ნაწილში.

** არსებობს განსაზღვრის მეთოდები საერთო მეთაქონობასა (HCl და AlCl₃) და თავისუფალ მჟავას (HCl) შორის სხვაობის მიხედვით.

*** ეანგვა-აღდგენის ზოგიერთ რეაქციას, განსაკუთრებით მერტალბის ელექტროლოზური აღდგენის მეთოდებს, იყენებენ მეთოდთა პირველ ქვეყნში.

რეაქციის შედეგად განსასაზღვრავი ნივთიერება, ამა თუ იმ პროდუქტად გარდაქმნის გამო, პრაქტიკულად ქრება. ასეთ მეთოდებს ნაკლები მნიშვნელობა აქვთ, ვინაიდან, ცხადია, რომ მათი გამოყენება შეიძლება მხოლოდ იმ (საქმაოდ იშვიათ) შემთხვევებში, როდესაც თვით განსასაზღვრავ ნივთიერებას ადვილად გასაზომი, რაიმე მკვეთრად გამოხატული ფიზიკური თვისებები აქვს.

პრაქტიკული მნიშვნელობა (მოცემულ ჩვენებაში) აქვს გაზების ანალიზის რიგ მეთოდებს. ასე მაგალითად, CO₂ შემცველობის განსასაზღვრავად ლუმენების გაზებში (საცეცხლისა და სხვ.) ზომავენ მათი ნარევის განსაზღვრულ მოცულობას, შემდეგ ნახშირორჟანგს შთანთქავენ კალიუმის მწვავე ტუტის ხსნარით და კვლავ ზომავენ დარჩენილი გაზის მოცულობას. ამასთან, წარმოქმნილი კალიუმის კარბონატის და რეაქციაზე დახარჯული კალიუმის ჰიდროქსიდის რაოდენობას მხედველობაში არ იღებენ. CO₂-ის შემცველობაზე მსჯელობენ გაზთა ნარევის მოცულობის ცვლილებით; ეს ცვლილება გაპირობებულია განსასაზღვრავი ნივთიერების — ნახშირორჟანგის უშუალო შებოჭვით. გაზების დაწვისას ადგილი აქვს აგრეთვე მოცულობის შეცვლას; მისი გაზომვა ადვილად ხერხდება; შეცვლილი მოცულობის საფუძველზე გამოითვლიან გაზთა ნარევეში ამა თუ იმ კომპონენტის შემცველობას. ეს მეთოდები გამოყენებულია გაზების ანალიზში.

გაზების ანალიზის მეთოდები არ არის საჭირო მთლიანად დაუყავშიროთ მეთოდთა მესამე ჩვენებაში. გაზების ანალიზისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ მოცულობითი, კოლორიმეტრიული, წონითი და მრავალი ფიზიკური მეთოდი, რომლებიც დამყარებულია გაზთა სისტემის თბოგამტარობის, ოპტიკური და სხვა თვისებების დამოკიდებულებაზე მისი შედგენილობისაგან.

მაგრამ გაზების ანალიზში წონითი, კოლორიმეტრიული ან მოცულობითი მეთოდების გამოყენებისათვის საჭირო არ არის ამ მეთოდების შესწავლა. ამას გარდა, საჭიროა ავითვისოთ გაზებთან მუშაობის სპეციალური ხერხები რაოდენობით ანალიზში. ასეთი სპეციალური ხერხები მოცემულია გაზთა ანალიზისათვის ყველაზე უფრო დამახასიათებელ მეთოდთან (იხ. თავი 24). ამიტომ, ცხადია, პრაქტიკულად მიზანშეწონილია წონითი, კოლორიმეტრიული და მოცულობითი ანალიზის მეთოდების განხილვა გაზთა ანალიზის მეთოდებთან ერთად.

ზემოთ ნათქვამის საფუძველზე ამ წიგნში მიღებულია რაოდენობითი ანალიზის ქიმიური მეთოდების გადმოცემის შემდეგი გეგმა:

- I. რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის გაზომვაზე დამყარებული მეთოდები:
 1. წონითი ანალიზი და ელემენტების ფაზური დაცილების მეთოდები.
 2. რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრის ელექტროქიმიური და ოპტიკური მეთოდები (ელექტროწონითი ანალიზი, პოლაროგრაფია, კოლორიმეტრია).
- II. დახარჯული რეაქტივის რაოდენობის გაზომვაზე დამყარებული მეთოდები:
 1. მოცულობითი ანალიზი ფერადი ინდიკატორების გამოყენებით.
 2. ეკვივალენტობის წერტილის დადგენის ელექტროქიმიური და ოპტიკური (აპარატურული) მეთოდები.
- III. გაზების ანალიზის მეთოდები;
- IV. რთულ ნივთიერებათა ანალიზის მეთოდები.

§ 6. ანალიზის სიზუსტე, მგრძნობიარობა და ღრმ

რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის საბოლოო შედეგი, ისე როგორც ზოგი სხვა გამოკვლევებისა, რიცხვით გამოისახება. ამიტომ ციფრობრივი მასალის გამოყენების თუნდაც ელემენტარული წესების ცოდნას, გაზომვის შედეგების სწორად და რაციონალურად გამოყენების გაგებას ისეთივე მნიშვნელობა აქვს, როგორც მეთოდის ფიზიკურ-ქიმიური საფუძვლების გაგებასა და ქიმიური ანალიზის ცალკეული ოპერაციების სწორად შესრულების ცოდნას. ყველა ქიმიური ანალიზის

ეს სამი მხარე ვერასოდეს ვერ შეეცლის ერთმეორეს; საიშედო შედეგები მიიღება მხოლოდ სამივე მოთხოვნის მოხერხებულად შეთავსების დროს.

ქვემოთ მოკლედ არის მოთხრობილი ანალიზის მეთოდების სიზუსტის შესახებ უველაზე უფრო მნიშვნელოვანი დებულებები და აგრეთვე გაზომვის შედეგების გამოყენების წესები. ზოგი წესის ზუსტი დამტკიცება აქ არ არის განხილული, ვინაიდან ისინი მოითხოვენ ალბათობის თეორიისა და აგრეთვე ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების ცოდნას, რომელთა შესახებ მოთხრობილია მხოლოდ წიგნის მომდევნო ნაწილებში. მაგრამ, ხშირად, ზუსტი მტკიცების აუცილებლობა საჭირო არ არის, რადგან მრავალი წესის ფიზიკური არსი ნათელი ხდება, თუ შესაბამის საკითხს კარგად გავიაზრებთ. უფრო მნიშვნელოვანია ვიცოდეთ ამ წესების მუშაობაში გამოყენება.

ანალიზის შედეგების სიზუსტე შედეგების სიზუსტე წარმოადგენს ერთ-ერთ მთავარ მახასიათებელს ანალიზის მეთოდის შერჩევისას და ლაბორატორიის მუშაობის ან ცალკეული ქიმიკოსის შეფასების დროს. მაგრამ მაქსიმალური სიზუსტე არ წარმოადგენს ანალიზის მეთოდის შერჩევის მთავარ კრიტერიუმს: ყოველ რეალურ შემთხვევაში მხედველობაში უნდა მივიღოთ აგრეთვე მეთოდის მგრძობიარობა და ანალიზის ხანგრძლივობა. ასე მაგალითად, მარილმკვავას შემცველობის განსაზღვრა მის 0,1 N ხსნარში მწვავე ტუტით გატიტერისას, გაცილებით უფრო ზუსტია, ვიდრე pH-ის განსაზღვრა ინდიკატორული ქაღალდის გამოყენებით. მაგრამ, თუ საჭიროა მარილმკვავას კონცენტრაციის დადგენა 10^{-4} — 10^{-5} მოლ/ლ ფარგლებში, მაშინ კარგი ინდიკატორის ქაღალდით განსაზღვრა მოცემულ მნიშვნელოვნად უფრო ზუსტ შედეგს, ვიდრე გატიტერია.

ხშირად შესაძლებელია ქიმიური ანალიზის სიზუსტის გაზრდა, თუ შევიტანთ ზოგიერთ დამატებელ ოპერაციებს, მაგალითად, ნალექის უფრო სრულად დაკრისტალებისათვის ხსნარის ხანგრძლივი დაწოდება, ან განმეორებითი ექსტრაქცია, ან ზოგიერთი კომპონენტის წინასწარი დაცილება და ასე შემდეგ. თუ, მაგალითად საჭიროა მეტეორიტში ან რკინის მადნის ახალ საბადოში ფოსფორის შემცველობის დადგენა, მაშინ დამატებით ოპერაციებზე რეაქტივებისა და დროს დახარჯვა სრულიად გამართლებულია. მაგრამ სწრაფად მიმდინარე ტექნოლოგიური პროცესების კონტროლისათვის, მაგალითად, ფოლადის კონცენტრირული გამოღობისას, სიზუსტის ვადიდების ეს გზები აზრს კარგავს. ხშირად მიზანშეწონილია ანალიზისათვის ნაკლებად ზუსტი, მაგრამ უფრო სწრაფი მეთოდების გამოყენება. მიუხედავად ამისა, ყველა შემთხვევაში აუცილებელია მეთოდის სიზუსტის რაოდენობრივი შეფასება. ანალიზის ზოგიერთი მიახლოებითი მეთოდი, მიზნიდევლია, მაგრამ მათი გამოყენება დაუშვებელია, თუ სიზუსტე არ შეესაბამება მეცნიერულ ამოცანას ან გარკვეულ ტექნიკურ პირობებს მოცემული მასალისათვის.

სისწორე და განმეორებადობა. რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების სიზუსტის შესაფასებლად, უპირველეს ყოვლისა, საჭიროა ზუსტად განვსაზღვროთ ამ ცნების ორი მხარე: სისწორე და განმეორებადობა. სისწორე ახასიათებს შესაბამისობას ანალიზის შედეგსა და კომპონენტის ქემპარიტ შემცველობას შორის. განმეორებადობა ახასიათებს ცალკეული შედეგების გაფანტულობას. ეს გაფანტულობა ფასდება საშუალო ან ქემპარიტ შედეგების მიმართ, მოცემულ შემთხვევაში ამას მნიშვნელობა არა აქვს. თუ რამდენიმე პარალელური განსაზღვრა იძლევა საშუალო შედეგადან მცირე ვადახრას, ეს ახასიათებს მუშაობის კარგ განმეორებადობას. როგორც ჩანს, განმეორებადობა ანალიზის მეთოდის და მისი შესრულების ტექნიკის ფრიად მნიშვნელოვანი მახასიათებელია. თუ კარგი განმეორებადობა

არ არის, მაშინ სწორ შედეგებზე ლაპარაკი არ შეიძლება. მიუხედავად ამისა, განმეორებადობა ანალიზის სიზუსტის საჭირო, მაგრამ არასაკმარის მახასიათებელია.

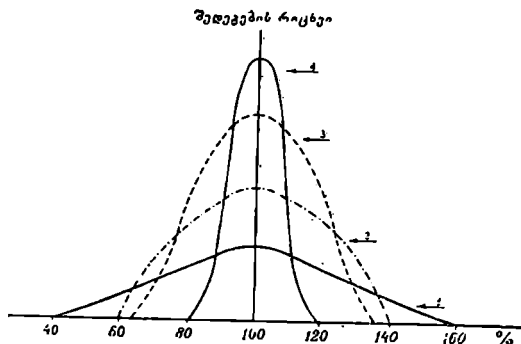
განმეორებადობისა და სისწორის ცნებების არევა ერთ-ერთი ყველაზე მეტად გავრცელებული და უხეში შეცდომაა. ამავე შეცდომის მეორე ფორმაა საკმაოდ გავრცელებული შეხედულება საშუალო არითმეტიკული მნიშვნელობის შესახებ. პირდაპირი ფიზიკური გაზომვებისას, მაგალითად, სიგრძის, წონისა და ა. შ. თუ ხელთა გვაქვს კარგად შემოწმებული ეტალონები, საშუალო არითმეტიკული წარმოადგენს გასაზომი სიდიდის ქვეშეობრივად ყველაზე უფრო სარწმუნოსა და საუკეთესო მნიშვნელობას. მაგრამ ცდომილებათა თეორიიდან ვიცით, რომ ყოველგვარი რთული გაზომვის სიზუსტე განისაზღვრება არა საბოლოო, ხშირად ყველაზე უფრო ზუსტი, არამედ, პირიქით ყველაზე ნაკლებად ზუსტი რგოლით.

ყოველი ქიმიური ანალიზი ოპერაციათა ჯაჭვია; შეცდომა შეიძლება დაეუშვათ სხვადასხვა ეტაპზე, მასალის საშუალო ნიმუშის აღებისას, წონაყის აღებისას (მაგ., მასალის პიკროსკოპიულობის გამო), ნიმუშის გახსნისას (გამწეფება ან აეროზოლების წარმოქმნა) და სხვა მრავალრიცხოვანი ქიმიური პროცესების დროს (მაგალითად, ოპტიმალური ფიზიკურ-ქიმიური პირობებიდან მკირედი გადახრის გამო, რეაქტივებიდან, ჭურჭლიდან, ჰაერიდან მინარევების მოხვედრის გამო). ამ შეცდომებიდან მრავალი შეიძლება სისტემატურად განმეორდეს ანალიზის ხელშეორედ ჩატარებისას. მაშინ შედეგები კარგად განმეორებადი იქნება, მაგრამ, მიუხედავად ამისა, არასწორი. ასე, მაგალითად, ბორაქსის ხსნარის მარილშეავათი განმეორებითი გატიტრებისას ინდიკატორ ფენოლფტალეინის გამოყენებით, მიიღება ციფრების რიგი კარგი განმეორებადობით. ბორაქსის გატიტრებაზე დახარჯული მარილშეავას მოცულობათა საშუალო შედეგი ნამდვილად ყველაზე უფრო სარწმუნო მნიშვნელობის იქნება. მაგრამ გატიტრების თეორია გვიჩვენებს, რომ ფენოლფტალეინის შეფერვა ბორაქსის მარილშეავასთან ურთიერთქმედების დროს სრულიადაც არ ემთხვევა ეკვივალენტობის წერტილს. კვლევის სხვა მეთოდების დახმარებით შემოწმებამ შეიძლება დაადასტუროს ეს მონაცემები. ამიტომ ბორაქსის შემეცველობის გაანგარიშება საშუალო არითმეტიკულის საფუძველზე, მოგვეცემს არასწორ შედეგებს: უკეთეს შემთხვევაში ქვეშეობრივად გადახრა შეადგენს დაახლოებით 10%-ს, თუმცა განმეორებადობა $\pm 1\%$ -ის ტოლია.

მდენების ან მეტალთა შენადნობების ანალიზისათვის მომზადების პროცესში ხსნარში კოლოიდურ მდგომარეობაში რჩება სილიციუმმეავა. ასეთი ხსნარიდან ნიკელს დალექავენ დიმეთილგლიოქსიმით. წარმოქმნილი ნალექი ახდენს სილიციუმმეავას ზოლის კოაგულაციას, მაგრამ სრულიადაც არ ცვლის ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმიტის წითელი ნალექის გარეგნულ სახეს, თუმცა ცხადია, ზრდის მის წონას. იმავე მასალების განმეორებითი ანალიზები ან ნალექის განმეორებითი გამოშრობა და აწონა გვიჩვენებს კარგ განმეორებადობას. ალბათობის თეორია ამტკიცებს, რომ განსაზღვრების რიცხვის გაზრდა საიმედოს ხდის საშუალო არითმეტიკულს. მოცემულ პირობებში მიღებული ნალექის წონის საშუალო არითმეტიკული მნიშვნელობა ნამდვილად ყველაზე უფრო სარწმუნო იქნება. მაგრამ ნიკელის შემეცველობის გაანგარიშება მცლარ შედეგებს მოგვეცემს, ვინაიდან ნალექი ყოველთვის შეიცავს სილიციუმმეავას მინარევს.

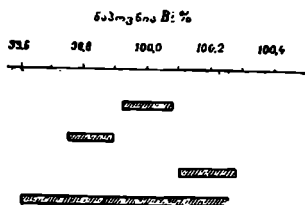
სისწორისა და განმეორებადობის ცნებებს შორის განსხვავებასთან ერთად საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ შემდეგი. განმეორებადობის დადგენა უნდა მოხდეს შედეგების მათემატიკური დამუშავების გზით. ქვემოთ განხილულია ძირითადი საკითხები, რომლებიც დაკავშირებულია განმეორებადობის გამოთვლასთან. გამოთვლა უმთავრესად ემყარება ალბათობის თეორიას. ამიტომ საშუალო შე-

დეგებს სწორად თვლიან. თუმცა ეს ხერხი პირობითია და მხოლოდ განმეორებადობის გაანგარიშებას ეხება. ქიმიური ანალიზის შედეგების სისწორის დადგენა კი არ შეიძლება საბოლოო შედეგების მათემატიკური დამუშავებით. სისწორის დადგენის მეთოდები განხილულია ცალკე, ამ პარაგრაფის შემდეგ ნაწილებში. სხვადასხვა მეთოდთა განმეორებადობის სპეციალური შემოწმებისას ასრულებენ მრავალ პარალელურ განსაზღვრას, რის შემდეგ აგებენ „გაუსის მრუდებს“. ამასთან აბსცისთა ღერძზე გადაზომავენ მიღებულ შედეგებს საშუალო



ნახ. 3.

შედეგების მიმართ ფარდობითი პროცენტებით; ორდინატთა ღერძზე კი ცდების რიკებს, რომელთა დროს მიღებულია შედეგები სხვადასხვა გადახრით. ნახ. 3-ზე ნაჩვენებია ამგვარი გამოკვლევის შედეგის მაგალითი* ნახევრადგამტარ სილიციუმში მოლიბდენის მინარევეების 10²⁶ %-მდე განსაზღვრისათვის. ამ ნახაზზე ჩანს, რომ სილიციუმში მოლიბდენის განსაზღვრის დროს შედეგების ყველაზე უფრო მცირე გაფანტვა შემჩნეულია სპექტროფოტომეტრიულ ანალიზში. უფრო ნაკლებად საიმედო შედეგებს იძლევა ანალიზის რადიექტივაციული და პო-



ნახ. 4.

ლაროგრაფიული მეთოდები. უდიდესი გაფანტულობა დაახლოებით $\pm 25\%$ ყველა შემთხვევის ნახევარში — შემჩნეულია ანალიზის სპექტრალური მეთოდის გამოყენებისას. მიუხედავად ამისა, ცხადია, თუ მოცემული მასალისათვის ტექნიკური პირობები უშვებს ასეთ მერყეობას, მაშინ სპექტრალური ანალიზის გამოყენება საეცხით მიზანშეწონილია, რადგან ის ნაკლებ დროს მოითხოვს.

როგორც განმეორებადობის ისე სისწორის მეთოდების მიხაზვებით, მაგრამ ფრიად თვალსაჩინო შეფასებისათვის იყენებენ გრაფიკულ მეთოდს. ნახ. 4-ზე ნაჩვენებია ბისმუტის ტრილონით (ეთილენდიამინეტრამმარმეათი) გატიტვ-

* И. П. Алимария, ЖАХ 18, 1423 (1963).

რის შედეგები, სხვადასხვა ინდიკატორის გამოყენებისას*. თითოეული ინდიკატორისათვის სრულდება რამდენიმე პარალელური გატიტრვა და შედეგები ხაზით ერთდება. მონაცემების გაფანტვის და სწორი შედეგებიდან გადახრის მიზეზები ნაირგვარია თავის ხასიათით: ზოგ შემთხვევაში ეს არის ბისმუტის შეფერილ კომპლექსსა და ტრილონს შორის რეაქციის შენელება, სხვა შემთხვევაში — ბისმუტის შეფერილი კომპლექსის ამა თუ იმ ინდიკატორთან მეტად დიდი (ან მეტად მცირე) მდგრადობა, და ა.შ. მიზეზების ზუსტი დადგენა ძნელია, ამავდროს შედეგების ამგვარი სტატისტიკური დამუშავება ინდიკატორის ყველაზე უფრო საიმედო შერჩევის საშუალებას იძლევა. ნახაზიდან ჩანს, რომ ყველაზე უფრო ზუსტი შედეგი მიიღება ინდიკატორ პირიდილაზორეზორცინის გამოყენებისას. ჰემატოქსილინი რამდენადმე შემცირებულ შედეგს იძლევა, ქსილენის ნარინჯიკი — გადილებულს. პირიდილაზონაფტოლის გამოყენებისას შემჩნეულია გატიტრის შედეგების მნიშვნელოვანი გაფანტვა.

ამგვარი გრაფიკული მეთოდები მეტად მოხერხებულია ცალკეული მეთოდებისა და ხერხების როგორც სისწორის, ისე განმეორებადობის დახასიათებისათვის. ქვემოთ განხილულია განმეორებადობის ალგებრული გამოთვლის უფრო ზოგადი მეთოდები**.

ანალიზის შედეგების განმეორებადობა. საშუალო არითმეტიკულის გასაანგარიშებლად იღებენ პარალელური ცდების მონაცემებს, სადაც მიღებულია მნიშვნელობები X_1, X_2, \dots, X_n . საშუალო არითმეტიკული X_0 ტოლია.

$$X_0 = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad (1)$$

განმეორებადობა ხასიათდება საშუალო გადახრით საშუალო შედეგიდან. მისი გამოთვლისათვის უმრავლეს შემთხვევაში საკმარისია შემდეგი მარტივი ხერხის გამოყენება. ცხადია, რომ ყოველგვარი შეცდომა, როგორც დადებითი, ისე უარყოფითი, ახასიათებს გადახრას, ამიტომ გამოთვლისათვის გადახრის ნიშნებს უკუაგდებენ. მაშინ გადახრის საშუალო არითმეტიკულს პოულობენ როგორც გადახრათა ჯამს უნიშნოდ, შეფარდებულს დაკვირვებათა რიცხვთან:

$$\Delta_{\text{საშ}} = \frac{\sum |X_i - X_0|}{n} \quad (2)$$

აღბათობის თეორიაში ცალკეული დაკვირვების შეცდომის დახასიათებისათვის გამოყვანილია უფრო დახვეწილი გამოსახულება. ამგვარი მკაცრი გამოსახულება ცალკეული განსაზღვრის კვადრატული შეცდომაა***.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_0)^2}{n-1}} \quad (3)$$

რიცხობრივი მნიშვნელობები, რომლებიც გამოთვლილია (2) და (3) განტოლების მიხედვით, საერთოდ ერთმანეთთან ახლოს არის. (3) განტოლებაში ნაჩვენ-

* G. Goltow, D. Scott, Z. anal. chem., 188, 10, (1962).

** ცდომილებათა განგარიშების შესახებ უფრო ვრცლად იხ. სპეციალური სახელმძღვანელოები, მაგალითად: К. П. Яковлев. Математическая обработка результатов измерений. Гостехиздат, 1950; В. И. Романовский. Основные задачи теории ошибок. Гостехиздат, 1947; В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.

*** ამ სიდიდის კვადრატს s^2 დისპერსია ეწოდება.

ნები ოპერაციების ფიზიკური არის შემდეგში მდგომარეობს. როდესაც გადახრებს კვადრატში აყვანენ, მაშინ უარყოფითი მნიშვნელობებიც დადებითად გადაიქცევა, ე. ი. მათემატიკური გზით სრულდება პირობა, რომელიც შეტანილია (2) განტოლებაში. (3) განტოლების მნიშვნელში იმისათვის არის $(n-1)$, რომ შეუძლებელი გახადონ მხოლოდ ერთი ცდის საფუძველზე განმეორებადობის განგარიშება: ამ შემთხვევაში $n-1=0$ და კვადრატული ცდომილება უსასრულობის ტოლი იქნება.

განვიხილოთ განმეორებადობის გამოთვლის მაგალითები. ლაბორატორიაში კირქვის ერთი სინჯის პარალელური ანალიზებისას, მაგნიუმის პროცენტული შემცველობისათვის მიღებულია შედეგი: 5,24; 5,37; 5,33; 5,38; 5,28. საშუალო შედეგი იქნება:

$$\bar{X}_0 = \frac{26,60}{5} = 5,32\%$$

თითოეული შედეგის საშუალოდან გადახრა (%-ში) შეადგენს
 —0,08, +0,05; +0,01; +0,06; —0,04. გამარტივებული ხერხით გამოთვლისას, ე. ი. (2) განტოლების მიხედვით, გადახრის ნიშნებს უკუვაგდებთ და გამოეთვლით:

$$\frac{0,08+0,05+0,01+0,06+0,04}{5} = \frac{0,24}{5} = 0,05\%$$

მაშასადამე, საშუალო შედეგის საიმედოობა შეიძლება საშუალოდ ამგვარად გამოვსახოთ: $\bar{X}_0 = 5,32 \pm 0,05$.

უფრო მკაცრი განგარიშებისათვის, ე. ი. (3) განტოლების მიხედვით ვნახულობთ:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\frac{(8^2+5^2+1^2+6^2+4^2)10^{-4}}{5-1}} = \sqrt{\frac{(64+25+1+36+16)10^{-4}}{4}} = \\ &= \sqrt{\frac{142}{4} \cdot 10^{-4}} = \sqrt{35 \cdot 10^{-4}} \approx 0,06\% \end{aligned}$$

როგორც აქ მოტანილი მაგალითებიდან ჩანს, შეცდომის მნიშვნელობა, რომელიც გამოთვლილია მარტივი (2) ფორმულის მიხედვით, პრაქტიკულად თანხვდება (3) განტოლების მიხედვით გამოთვლილ კვადრატულ შეცდომას. კანონზომიერების მიხედვით, რომელიც ნააოვნია მიახლოებითი გამოთვლის თეორიაში, ჩვეულებრივ პირობებში (ცდების რიცხვი 3—10, ცალკეული განსაზღვრების არც თუ ისე ძლიერი გაფანტვა) გვაქვს შემდეგი დამოკიდებულება:

$$\Delta_{\text{სა}} \approx 0,8 \sigma.$$

გადახრის საშუალო მნიშვნელობის გამოთვლა (2) ყოველთვის უფრო მარტივია, ვიდრე კვადრატული შეცდომის გამოთვლა; ამიტომ ანალიზის შედეგების დამუშავების ჩვეულებრივი შემთხვევებისათვის სრულიად საკმარისია (2) ფორმულის გამოყენება.

ანალიტიკური ხერხით გამოვითვალთ მეორე ლაბორატორიაში შესრულებული კირქვის იმავე ნიმუშის ანალიზის შედეგის განმეორებადობა, სადაც მაგნიუმის შემცველობისათვის მიღებულია შემდეგი შედეგები: 5,26; 5,41; 5,49; 5,22; 5,48. აქედან გამოვითვალთ:

$$\bar{X}_0 = 5,36\% \text{ და } \Delta_{\text{სა}} = 0,11\%.$$

მეორე ლაბორატორიის შედეგების განმეორებადობა უფრო ცუდია, თუმცა ანალიზის მეთოდთა სწორია და შედეგები მისაღები, ვინაიდან ორ ლაბორატორიაში მიღებული საშუალო მნიშვნელობებს შორის განსხვავება არ აღემატება საშუალო გადახრას.

ნიშნადი ციფრებისადმი მოპყრობის წესები. რაოდენობით ანალიზში გამოთვლებისათვის და ფიზიკურ-ქიმიური განზომილების შედეგების გაანგარიშების სხვა შემთხვევებისას საჭიროა ნიშნადი ციფრებთან მუშაობის წესების კარგი ცოდნა*. ძირითადი წესები შემდეგში მდგომარეობს.

1. რიცხვი, რომლითაც ანალიზის (ან სხვა გაზომვის) შედეგს გამოსახავენ, უნდა ახასიათებდეს შედეგის არა მარტო რიცხობრივ მნიშვნელობას, არამედ მეთოდის განმეორებადობასაც. ამისათვის შედეგში უნდა ჩაიწეროს იმდენი ნიშნადი ციფრი, რომ მხოლოდ უკანასკნელი ციფრი იყოს საეჭვო, ხოლო მისი წინა — სარწმუნო. მაგალითად, არის განსხვავება 0,1000 გ და 0,10 გ წონაკის სიდიდის აღნიშვნას შორის. პირველი ნიშნავს, რომ წონაკი აულიათ ანალიზურ სასწორზე გრამის ერთი მეათათასედის სიზუსტით, მეორე რიცხვი კი ნიშნავს, რომ წონა — კი — გრამის მეათედი, აულიათ ტექნიკურ სასწორზე დაახლოებით გრამის ერთი მეასედის სიზუსტით. თუ გაზომვი ცილინდრით ავწყავთ 25 მლ ხსნარს, მაშინ უნდა დაიწეროს, რომ აღებულია 25 მლ. გაზომვი ცილინდრით მოცულობის აწყვამ შეიძლება მოგვეცეს ± 1 მლ ცდომილება; ამიტომ რიცხვის უკანასკნელი ნიშანი საეჭვოა. თუ კარგად შემოწმებული პიპეტით ავწყავთ 25 მლ, მაშინ გაზომვის შედეგი შეიძლება ჩაეწეროს ციფრით 25,00 მლ.

გამოუცდელი ქიმიკოსი, ზოგი ანგარიშის შემდეგ მაგალითად წერს, რომ სინათლის შთანთქმის მოლარული კოეფიციენტის მნიშვნელობა არის 15735. გამოცდილი მკვლევარი, იცის რა, რომ ოპტიკური სიმკვრივის საწყისი მნიშვნელობა იზომება დაახლოებით 1%-ის სიზუსტით, იმავე შედეგს სხვაგვარად დაწერს $1,57 \cdot 10^4$ ან $15,7 \cdot 10^3$ (არა უმეტესს სამი ნიშნადი ციფრისა). მტკიცედ უნდა გვახსოვდეს, რომ ნიშნადი ციფრების დიდი რაოდენობის შემონახვა (რაც განსაზღვრის სიზუსტეს აღემატება) ახასიათებს არა შედეგის სიზუსტეს, არამედ მკვლევარის უცოდინარობას, თუ როგორ უნდა მოექცეს გაზომვის შედეგებს.

თუ ატომური წონების ცხრილში ფტორისათვის ვპოულობთ 18,9984 მნიშვნელობას, ეს იმას ნიშნავს, რომ ფტორის ატომური წონა დადგენილია მეტად ზუსტად — ერთეულის ერთი მეათათასედის სიზუსტით. თუ ფტორის განსაზღვრა სრულდება ისეთი მეთოდით, რომელიც უზრუნველყოფს 0,1%-ით სიზუსტეს, მაშინ ფტორის ატომური წონის გამოთვლისას უნდა მივიღოთ 19,00.

თუ ატომური წონების ცხრილში კალციუმისათვის ვპოულობთ მნიშვნელობას 40,08. ეს იმას ნიშნავს, რომ მისი ატომური წონის უფრო ზუსტად დადგენა ვერ შეძლეს.

2. მეორე, უფრო მნიშვნელოვანი წესი, ზოგადი ფორმით შეიძლება ასე გამოისახოს: არავითარ არითმეტიკულ მოქმედებებს დაკვირვების შედეგებზე არ შეუძლია გაზარდოს ამ დაკვირვებებისა და საბოლოო შედეგის სიზუსტე. ამიტომ, თუ ვაანგარიშებთ (ან გაზომვთ) ჯაჭვში არის რაიმე არც თუ ძალიან საიმედო რიცხვი, მაშინ საბოლოო შედეგის სიზუსტე არ შეიძლება იყოს უფრო მე-

* ნიშნადი ციფრების რიცხვის დათვლისათვის მარცხნიდან ნულებს არ თვლიან; მარცხნიდან ნულები კი შედის ნიშნადი ციფრის რიცხვში, ვინაიდან ისინი ახასიათებენ სიზუსტეს. ასე მაგალითად, რიცხვი 0,365 შეიცავს სამ ნიშნად ციფრს, ისე, როგორც 365 ან 0,000365, ხოლო რიცხვი 36500 შეიცავს ხუთ ნიშნად ციფრს.

ტი, ვიდრე სიზუსტე ყველაზე უფრო საიმედო რგოლისა გამოთვლების ან გაზომ-
ვათა ჩაქვში. თავისი ფიზიკური შინაარსით ამ საესეებით ცხადი წესიდან ალბათო-
ბის თეორიის საფუძველზე მათემატიკური დამუშავების შემდეგ შეიძლება გამო-
ვიტანოთ შემდეგი კონკრეტული კერძო წესი:

ა) მომატებისას და გამოკლებისას საბოლოო შედეგში (როგორც შესაყრებ-
ებშიც) არ უნდა შევიტანოთ მძიმის შემდეგ იმაზე მეტი ციფრი, ვიდრე ყველაზე
ნაკლებად სარწმუნო რიცხვშია.

ბ) გამრავლებისას და გაყოფისას საბოლოო შედეგში (შუალედ გამოთვლებ-
შიც) არ უნდა შევიტარჩუნოთ იმაზე მეტი ნიშნადი ციფრი, ვიდრე ყველაზე ნაყ-
ლებად სარწმუნო რიცხვშია.

მაგალითი: 1. გავიანგარიშოთ კალციუმის ფტორიდის მოლეკულური-
წონა.

არასწორი გაანგარიშება:

$$40,08 + 2 \cdot 18,9984 = 78,0768.$$

სწორი გაანგარიშება:

$$40,08 + 2 \cdot 19,00 = 78; 08$$

მაგალითი 2. აღებულია თაბაშირის შემცველი მთის ქანის წონაყი .
1.0008 გ. ხსნარში გადაყვანის შემდეგ სულფატ-იონებს ლეჟავენ ბარიუმით. განა-
ხურები ნალექის მასა უდრის 0,0221 გ. კალციუმის სულფატის (C%). შემცველო-
ბის გასაანგარიშებელ ზოგად ფორმულას აქვს შემდეგი სახე:

$$C\% = \frac{\text{ბარიუმის სულფატის მასა გ-ით (მოლ. წონა CaSO}_4) \cdot 100}{(\text{წონაყი}) \cdot (\text{BaSO}_4 \text{ მოლ. წონა})}$$

გამოთვლის არასწორი ჩაწერა:

$$C\% = \frac{0,0221 \cdot 136,146 \cdot 100}{1,0008 \cdot 233,426}$$

ყველაზე ნაკლებად სარწმუნო რიცხვს ამ შემთხვევაში წარმოადგენს ბარიუ-
მის სულფატის ნალექის წონა. ამ რიცხვში მხოლოდ სამი ნიშნადი ციფრია. ამი-
ტომ გამრავლებისა და გაყოფისას საჭიროა სხვა რიცხვებში და გაანგარიშების
შედეგშიც დარჩეს მხოლოდ სამი ნიშნადი ციფრი

$$C\% = \frac{0,0221 \cdot 136 \cdot 100}{1,00 \cdot 233} = 1,29\%$$

მაგალითი 3. ბიურეტის დანაყოფის საფასურია 0,1 მლ, საუკეთესო
შემთხვევაში, მოცულობის ანათვალის ალება შეიძლება $\pm 0,02$ მლ-ის სიზუსტით,
თუ გატიტრებაზე დახარჯულია დაახლოებით 20 მლ ხსნარი, მაშინ საბოლოო შე-
დეგში არ უნდა დავტოვოთ სამ ან, უკიდურეს შემთხვევაში, ოთხზე მეტი ნიშნა-
დი ციფრი, ვინაიდან საბოლოო შედეგის სიზუსტე არ შეიძლება იყოს უფრო მა-
ღალი, ვიდრე $(0,02 \cdot 100) : 20 = 0,1\%$. თუ გატიტრებაზე იხარჯება, დაახლოებით,
სულ 2 მლ, მაშინ მოცულობის გაზომვის აბსოლუტური ცდომილება იგივე რჩე-
ბა, ე. ი. შეადგენს 0,02 მლ-ს; მაგრამ ფარდობითი ცდომილება იზრდება 10-ჯერ,
ე. ი. უკეთეს შემთხვევაში, საშუალო ცდომილება შეადგენს 1%-ს.

მაგალითი 4. გატიტრებით დადგენილია მარილმჟეაყის კონცენტრაცია,
რომელიც 0,030 N-ის ტოლია. ლოგარიტმების ცხრილით. გაანგარიშება იძლევა-
მნიშვნელობას

$$-\lg [H^+] = -\lg 3,0 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 3,0 = 2 - 0,4771 = 1,5229.$$

მაგრამ სწორი არ იქნება, თუ დაეწერთ, რომ ხსნარის $pH=1,5229$, უნდა დაეწეროთ, რომ $pH=1,5$.

ზემოთ ნათქვამი ეხება არა მარტო გაანგარიშებებს, არამედ ყველა გაზომვის სქემას საერთოდ; ასე მაგალითად, უნაყოფოა შევეცადოთ გატიტრის შედეგების სიზუსტის გაზრდას ისეთი ხერხით, რომ ჭერ „განსასაზღვრავი კომპონენტის მთავარი რაოდენობა“ გავეტიტროთ ჩვეულებრივი ბიურეტით და შემდეგ დავამთავროთ მიკრობიურეტიის დახმარებით. ამგვარ ხერხს რამდენადმე სხვა ფორმით შეუძლია მოგვეცეს დადებითი შედეგი. ასე მაგალითად, სინჯურ ანალიზში ვერცხლის განსაზღვრისათვის, კარგად შემოწმებული პიპეტით ჭერ უმატებენ ნატრიუმის ქლორიდის 1N ხსნარს, შემდეგ კი ტიტრირებენ ბიურეტოიდან ნატრიუმის ქლორიდის 0,1N ხსნარით; მოცულობის გაზომვის სიზუსტე კარგად დაყალიბებული პიპეტის დახმარებით მნიშვნელოვნად უფრო მაღალია, ვიდრე ბიურეტზე ათვლით.

შედეგების სისწორის დადგენის მეთოდები. ზემოთ აღნიშნული იყო, რომ შედეგების ვერაფერითა და მათემატიკური დამუშავება, მათ შორის განმეორადობის გამოთვლა, ვერ იძლევა ანალიზის სისწორის დადგენის საშუალებას. ამასთან ცდა გვიჩვენებს, რომ სხვადასხვა მიზეზების გამო წარმოიშობა სისტემატური შეცდომები. მაგალითად, ხშირად შედეგების განმეორებადობა კარგია, მაგრამ შედეგი სინამდვილეს არ შეესაბამება მეთოდის ნაკლის გამო, რომელიც სუფთა მარილებისათვისაა დამუშავებული და არ ითვალისწინებს სხვა კომპონენტების გავლენას; შეცდომები იზრდება რეაქტივების გაქუჩუქიანების ან ხელსაწყოების არასწორი. დაყალიბებისას, აგრეთვე ანალიზის შემსრულებლის შეცდომებთან დაკავშირებითაც. ამ საკითხებს უფრო დაწვრილებით არ ვიხილავთ; მხოლოდ აღვნიშნავთ, რომ ზოგჯერ შეცდომების მიზეზების დადგენა ძალიან ძნელია. ამიტომ დამუშავებულია მთელი რიგი მეთოდები მნიშვნელოვანი სისტემატური შეცდომების არსებობის, თუ არარსებობის თვით ფაქტის დასადგენად. ამ მეთოდთაგან ყველაზე მნიშვნელოვანია შემდეგი.

1. ანალიზის (ისე როგორც სხვადასხვა გაზომვის) შესრულება პრინციპულად განსხვავებული მეთოდებით. მართლაც, ნაკლებად მოსალოდნელია, რომ პრინციპულად სხვადასხვა მეთოდები იძლეოდეს ერთნაირ სისტემატურ შეცდომას. ამიტომ სხვადასხვა მეთოდების შედეგების თანხვედრა (საშუალო გადახრების ზღვრებში) საკმაოდ დამაჯერებლად მიგვიითებებს მიღებული მონაცემების სისწორეზე. ასე მაგალითად, რკინის განსაზღვრა შეიძლება ბიქრომატით გატიტრით მისი ქვეყანგამდე წინასწარ აღდგენის შემდეგ. ამავე მასალის სხვა სინჯებში რკინას საზღვრავენ ფოტომეტრიული მეთოდით, მაგალითად, როდანიდული კომპლექსის სახით. ტყვია შეიძლება დაილექოს სულფატის სახით, შეიძლება განისაზღვროს ელექტროქიმიური მეთოდებით (მაგალითად, პოლაროგრაფიული), შეიძლება განისაზღვროს აგრეთვე ფოტომეტრიული მეთოდებით და ა. შ. თუ სხვადასხვა მეთოდით ასეთი განსაზღვრების შედეგები ერთნაირია, ან საკმაოდ ახლოს დგას ერთმანეთთან, მაშინ ის შეიძლება ჩაითვალოს სწორად. ეს მეთოდი ყველაზე უფრო საიმედოა.

ანალიზის შესრულება ორი სხვადასხვა მეთოდით აუცილებელი პირობაა სტანდარტული ნიმუშებისა და საარბიტრაჟო ანალიზებისას, ახალი მეთოდიკების შემოწმებისას, ან ახალი მასალის ანალიზისათვის ცნობილი მეთოდის გამოყენებისას და სხვა შემთხვევებში.

2. დანამატის მეთოდი. ეს მეთოდი მარტივია და მეტად გავრცელებული, თუმცა ნაკლებად სიმძლავრით. იგი გამოიყენება სხვადასხვა ვარიანტით. ზოგიერთ ყველაზე უფრო მარტივ შემთხვევაში, განსაკუთრებით ხსნარების ანალიზისას, მეთოდის სისწორე შეიძლება დადგინდეს სუფთა კომპონენტებისაგან დამზადებული ხელოვნური ნარევის ანალიზით. მაგრამ საანალიზო მასალაში შეიძლება იყოს გაუთვალისწინებელი მინარევები, ამიტომ ასეთი მასალის ანალიზის შესრულებისას შეიძლება დაშვებულ იქნას შეცდომები.

დანამატების მეთოდს ხშირად იყენებენ უშუალოდ თითოეული განსაზღვრისას. ამ ხერხით ხშირად სარგებლობენ პოლაროგრაფიაში, ფოტომეტრიაში და სხვ. მაგრამ ცხადია, რომ ამ ხერხით შეუძლებელია გათვალისწინება ხსნადობით გამოწვეული დანაკარგებისა ან შეცდომებისა, რომელთაც იწვევს განსასაზღვრავი კომპონენტის თვისებების მქონე სხვა მინარევების არსებობა და სხვ. რეაქტივებში მინარევების შესაძლო გავლენას ჩვეულებრივ აღგენენ იმავე პირობებში ბრმა ცდის ჩატარებით.

3. მრავალი მასალის ანალიზისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს სისწორის შემოწმების ხერხს შესაფერისი სტანდარტული ნიმუშის პარალელური ანალიზის შესრულების გზით. სტანდარტულ ნიმუშებს ან „ნორმალებს“ აზღადავს სტანდარტული ნიმუშების ურალის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი. მეტალის, შენადნობის, მადნის ან სხვა მასალის თითოეული ნიმუშის ანალიზს გულდასმით ასრულებენ. ანალიზს ასრულებენ სხვადასხვა ლაბორატორიებში სხვადასხვა ქიმიკოსები და თითოეულ ლაბორატორიაში არანაკლებ ორი სხვადასხვა მეთოდით. მიღებული მონაცემების საფუძველზე აღგენენ მოცემული სტანდარტული ნიმუშის „პასპორტს“.

მრავალ ლაბორატორიაში ქიმიკოსი ერთი და იმავე ტიპის მასალის ანალიზების სერიის შესრულებისას, ერთდროულად ასრულებს ერთი ან რამდენიმე სტანდარტული ნიმუშის ანალიზსაც. სტანდარტულ ნიმუშებს ისე შეარჩევენ, რომ ისინი საერთო შედგენილობით ახლოს იყოს საკვლევე მასალასთან. სტანდარტული ნიმუშების ანალიზის დამაკმაყოფილებელი მონაცემები გვიჩვენებს, რომ მოცემული სერიის ანალიზის შესრულებისას არ იყო დაშვებული სისტემატური შეცდომა.

4. რიგ შემთხვევებში შედეგების სისწორის დასადაგენად იყენებენ ზოგიერთ არაპირდაპირ მეთოდს. ასე მაგალითად, შეცდომების არსებობის დადგენა ხშირად შეიძლება სრული ანალიზის დროს, თუ ყველა კომპონენტის ჯამი შესამჩნევად განსხვავდება 100%-ისაგან. მინერალური წყლების ანალიზის შემთხვევაში კატიონების ჯამი ანიონების ჯამის ეკვივალენტური უნდა იყოს.

ანალიზის მეთოდების მგრძობიარობა. მგრძობიარობის გამოსახვის და დადგენის საერთოდ აღიარებული მეთოდები ჩერჩეობით არ არსებობს. ყველაზე ზოგადად და მნიშვნელოვნად უნდა ჩაითვალოს შემდეგი მახასიათებლები.

მგრძობიარობის დადგენისას, კარგად დაყენებული გამოკვლევების შემთხვევაში, ჩვეულებრივ ყურადღება ექცევა არა მარტო „სიგნალის“ ინტენსივობას, არამედ აგრეთვე ფონის ფლუქტუაციების (რხევის) მნიშვნელობებსაც. ასე მაგალითად, ემისიურ სპექტრალურ ანალიზში „სიგნალის“ ინტენსივობა განისაზღვრება შესატყვისი ხაზის გაშვებით. მაგრამ მეთოდის მგრძობიარობა დამოკიდებულია არა მარტო ამ სიდიდეზე, არამედ აგრეთვე ფონის ინტენსივობაზეც, ე. ი. ფიზიკურ გაშვებაზე (ხაზისაგან მოშორებით), რაც გაპირობებულია მყარი, გახურებული ნაწილაკების არსებობით, რომლებიც ერთიან სპექტრს იძლევა და

ზოგიერთი სხვა მიზეზებითაც. სიგნალის ინტენსივობა შეიძლება გაეზარდოს, მაგალითად, უფრო მგრძობიარე ფირფიტების ან უფრო მძლავრი კონდენსორის გამოყენებით, რომელიც აფოკუსირებს ალის წყაროს სპექტროგრაფის ქუქრუტანაზე. მაგრამ ამასთანავე გაძლიერდება ფონიცი. ცხადია, ყველაზე მთავარია ფონის ფლუქტუაციის მნიშვნელობა.

მ გ რ ძ ნ ბ ი ა რ ბ ი ს ზ ღ ე რ ა დ შ ე ი ძ ლ ე ბ ა ჩ ა ი თ ვ ა ლ ო ს განსასაზღვრავი კომპონენტის ისეთი შემცველობა, როდესაც სიგნალის ინტენსივობა, რაღაც რიცხვჯერ (ჩვეულებრივ არანაკლებ, ვიდრე ორჯერ) აღემატება ფონის ფლუქტუაციის მნიშვნელობას.

ასე მაგალითად, სპექტრული ანალიზისათვის, ცდების სერიაში ზომავენ ფირფიტის გაშაგებას განსასაზღვრავი ელემენტის ხაზთან ახლოს. დაეუშვით, მაგალითად, რომ ფონის გაშაგება შეადგენს $0,20 \pm 0,05$. მეთოდის მგრძობიარობად შეიძლება ჩაითვალოს განსასაზღვრავი კომპონენტის ისეთი შემცველობა, როდესაც ხაზის გაშაგება გამოსახულია რიცხვით $0,30 \pm 0,05$.

ფოტომეტრიული ანალიზის შესრულების დროს სიგნალის ინტენსივობა, ე.ი. ფოტოელემენტთან შეერთებული გალვანომეტრის გადახრა შეიძლება გადიდდეს გამძლიერებლების ან უფრო მგრძობიარე ფოტოელემენტების გამოყენებით, მაგრამ ამასთანავე გაძლიერდება ბრმა ცდების შედეგების მერყეობის მნიშვნელობაც. ამიტომ „ფონის“ მერყეობის მოცილებას არანაკლები მნიშვნელობა ექნება, ვიდრე გამზომი ხელაწყობის მგრძობიარობის უბრალო გაზრდას. ამისათვის მოცემულ შემთხვევაში საჭიროა მთელი რიგი პირობების შესრულება. ასე მაგალითად, ცხადია, მნიშვნელობა აქვს განსასაზღვრავი კომპონენტის შეფერილ ნაერთში გადაყვანის ოპტიმალური პირობების დაცვას, რეაქტივების ანაწყობს, რომლებიც უფრო მდგრად კომპლექსებს ქმნის. მნიშვნელოვანია აგრეთვე ტექნიკური პირობების დაცვა, ფოტომეტრის ბუდეში კიუვეტის ზუსტად დაყენება და ა. შ. სხვა თანაბარ პირობებში, რა თქმა უნდა, მნიშვნელობა აქვს „სიგნალის“ ძალის გადიდებასაც. ამიტომ, მაგალითად, ფოტომეტრიული ანალიზის ჩატარებისას იმ რეაქტივის გამოყენება, რომელიც უფრო ინტენსიურად შეფერილ კომპლექსებს ქმნის, ზრდის მგრძობიარობას.

ბისმუტის განსაზღვრისას იოდიდის ან როდანიდის კომპლექსის სახით, ფონის მნიშვნელობა უმნიშვნელოა, რადგან რეაქტივები უფეროა. მაგრამ მეტალის ჰალოგენიდების და როდანიდების სინათლის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტების მნიშვნელობა შედარებით დიდი არ არის— 10^3 რიგისაა. ამიტომ „სიგნალის“ ინტენსივობაც, ბისმუტის გიონის მიმართ აგრეთვე დიდი არ არის. თუ იოდიდის ნაცვლად რეაქტივად ავიღებთ მეტალქრომიან ინდიკატორს, მაგალითად, ქსილენოლ-ნარინჯს, მაშინ სიგნალის ინტენსივობა მნიშვნელოვნად გაიზრდება. ეს გაპირობებულია იმით, რომ მეტალების კომპლექსების სინათლის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი ორგანულ საღებავებთან შეადგენს $(20 \div 80) \cdot 10^3$ რიგის სიდიდეს. ორგანული მეტალქრომიანი ინდიკატორები ჩვეულებრივ თითონ არიან საკმაოდ ძლიერ შეფერილი. ამიტომ ფონის მნიშვნელობა გარდუვალად იზრდება და, მაშასადამე, ფონის ფლუქტუაციის აღბათობაც. ფლუქტუაციის ფონის შესასუსტებლად აუცილებელია შესატანი რეაქტივის რაოდენობის ზუსტად გაზომვა. ამ პირობების დაცვით ბისმუტის განსაზღვრა მეტალქრომიან ინდიკატორთან ერთად მნიშვნელოვნად უფრო მგრძობიარეა, ვიდრე იოდიდით განსაზღვრა.

მეორე მხრივ, თუ გვაქვს ორი მეტალქრომიანი ინდიკატორი, რომლებიც დაახლოებით ერთნაირ სიგნალს იძლევა, მაგრამ ერთი ინდიკატორთაგანი თავისუფალ მდგომარეობაში შედარებით სუსტადაა შეფერილი, ეს ინდიკატორი უკეთესი იქნება, ვიდრე მეორე. რეაქტივის სუსტი შეფერვა ამცირებს ფონის მნიშვნელობას, მცირდება აგრეთვე ფონის ფლუქტუაციებიც. ამ მაგალითებიდან ჩანს, რომ მგრძნობიარობის დასახასიათებლად ყოველთვის უნდა გავითვალისწინოთ როგორც სიგნალის ინტენსივობის საკითხები, ასევე ის ფაქტორებიც, რომლებიც გავლენას ახდენენ ფონის ფლუქტუაციაზე.

ფონის მნიშვნელობის შემჩნევა შესაძლებელია აგრეთვე ანალიზის ფოტომეტრიული, ლუმინესცენციური მეთოდების შედარების დროს. ორივე შემთხვევაში განსასხვავრავი ნივთიერება ჭერ გადაჰყავთ შეფერილ ან ლუმინესცენციის გამომწვევ ნაერთში. შემდეგ ფოტომეტრიული ანალიზის გამოყენებით საზღვრავენ სინათლის შთანთქმას. „სიგნალის“ ინტენსივობა დამოკიდებულია სინათლის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის სიდიდეზე. ლუმინესცენციური ანალიზის ჩატარებისას წარმოქმნილი ნაერთის ნაწილაკები სინათლის გავლენით გადადის ალგზნებულ მდგომარეობაში, შემდეგ კი შთანთქმული სინათლის ნაწილს გამოყოფენ დიდი სიგრძის ტალღის მქონე სინათლის სახით. პროცესის ფიზიკური არსის მიხედვით ნათელია, რომ მაქსიმალური „გამოსავლიანობისასაც“ კი სიგნალის ინტენსივობა ლუმინესცენციაში საერთოდ არ შეიძლება აღემატოს ფოტომეტრიულ ანალიზში სიგნალის ინტენსივობას. მაგრამ ლუმინესცენციური მეთოდის მგრძნობიარობა მნიშვნელოვნად უფრო მაღალია, ვიდრე ფოტომეტრიულისა. ეს გაპირობებულია იმით, რომ ლუმინესცენციური მეთოდის დროს „სიგნალი“ შესამჩნევია თითქმის ფონის სრული უქონლობისას (ე. ი. სიბნელეში). ფოტომეტრიული ანალიზის პირობების მიხედვით „სიგნალად“ ითვლება სინათლის ძლიერი ნაკადის მცირე შესუსტებაც კი. ამასთან, სხვადასხვა მიზეზების გამო აუცილებლად ადგილი აქვს ფონის გარკვეულ ფლუქტუაციას, რაც ამცირებს მგრძნობიარობას.

პოლაროგრაფიული ანალიზის დროს „ტალღის“ სიმაღლე (ე. ი. სიგნალი) შეიძლება გაიზარდოს, მაგალითად, დენის გამძლიერებლების გამოყენებით, ხოლო ამასთან ძლიერდება აგრეთვე „ნარჩენი“ დენის მნიშვნელობა (ფუჭი ცდების ფონი) და მისი ფლუქტუაციის მნიშვნელობაც. უფრო მეტიც, ამგვარი ხერხების გამოყენებისას, ზოგჯერ ერთიმეორეზე ეწყობა გამძლიერებელი სქემის ფლუქტუაციები, რაც საბოლოოდ ამცირებს მგრძნობიარობას.

სიგნალის ინტენსივობისა და ფონის ფლუქტუაციის თანაფარდობის მსგავს საკითხებს მნიშვნელობა აქვს რაოდენობითი ანალიზის ყველა სხვა მეთოდებისათვისაც.

ანალიზის დრო. ამ მახასიათებლის მნიშვნელობა ცხადია და ამიტომ არ მოითხოვს ვრცელ განხილვას. საჭიროა მხოლოდ გავარჩიოთ დრო, რომელსაც შემსრულებელი ხარჯავს უშუალოდ სხვადასხვა ოპერაციებზე და დრო, ანალიზის დაწყებლდან მის დამთავრებამდე. ხშირად მეთოდები, რომლებიც შედეგების მოკლე დროში მიღების საშუალებას აძლევიან, მოითხოვენ შემსრულებლის განუწყვეტელ ყურადღებას და მუშაობას, აგრეთვე რეაქტივისა და აპარატურის წინასწარ მომზადებას. მეორე მხრივ, ზოგიერთი „ნელი“ მეთოდით ანალიზის შედეგის მიღება შესაძლებელია მხოლოდ მისი დაწყებიდან ხანგრძლივი დროის შემდეგ; მაგრამ ამ შემთხვევაში ოპერაციების მომზადებასა და შესრულებაზე ხშირად არ იხარჯება ბევრი დრო და ქიმიკოსს ერთდროულად შეუძლია ჩაატაროს მრავალი ცალკეული ანალიზი. ამიტომ ზოგჯერ წონითი მეთოდები ეკონომიურად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე ტიტრიმეტრიული, ფოტომეტრიული და სხვ.

იგივე ეხება ანალიზური ოპერაციების ავტომატიზაციის მნიშვნელობისა და აპარატურული მეთოდების გამოყენების საკითხს. ლიტერატურაში აღნიშნული იყო, რომ სხვადასხვა ავტომატური ანალიზატორების გამოყენება საჭიროა განვიხილოთ როგორც აუცილებელი მოთხოვნა ზოგიერთი მავნე მასალის გამოკვლევისას, მაგალითად, სხვადასხვა რადიაქტიურ ნივთიერებებთან მუშაობისას და აგრეთვე სწრაფად მიმდინარე ტექნოლოგიური პროცესების კონტროლის დროს და ა. შ. ჩვეულებრივ შემთხვევებში კი ავტომატიზაცია ეკონომიურად ამართლებს თავისთავს მხოლოდ სტანდარტული პროდუქციის მასობრივი ანალიზის ჩატარებისას, მაგალითად, ერთი მარკის ფოლადის გამოდნობისას. ფოლადის მეორე მარჯაზე გადასვლის დროს საჭიროა ზშირად მთელი აპარატურის ყალიბების გადაკეთება, ვინაიდან ამ დროს ქიმიური რეაქციის მსვლელობის პირობები იცვლება, იცვლება სპექტრული ანალიზის დროს აღგზნების პირობები. ამიტომ თავისი ბუნებით სხვადასხვაგვარ მასალათა და აგრეთვე ცალკეულ სინჯთა მცირე რაოდენობების და სხვათა ანალიზისას „ხელის“ მეთოდები შეიძლება ეკონომიურად უფრო ხელსაყრელი იყოს, ვიდრე აპარატურული. ამგვარად, დროისა და შრომის დაზარჯვის მიხედვით ანალიზის ამა თუ იმ მეთოდის შერჩევა გადაწყდება მრავალ კონკრეტულ პირობებთან დაკავშირებით.

ნ ა წ ი ლ ი ჰ ი რ ვ ე ლ ი

**რეაქტივის პროდუქტის რეოლოგიის
გაზომვასა და მყარებულ მეთოდებს**

**გრაჰიკო-სტატისტიკური (ნონითი) ანალიზი და ელემენტების
დასილვის მეთოდები**

თ ა მ ი 2

ნალექების ხსნადობა

§ 7. ელემენტების ფაზური დაცილების მეთოდები

წონითი ანალიზი—ანალიზის ერთ-ერთი ყველაზე ადრე ცნობილი კარგად შესწავლილ მეთოდთაგანია, წონითი ანალიზის დახმარებით დადგენილია ნივთიერებათა უმრავლესობის ქიმიური შედგენილობა. წონითი ანალიზი წარმოადგენს ელემენტების ატომური წონების განსაზღვრის ძირითად მეთოდს. წონითი ანალიზის მეთოდს ზოგი ნაკლოვანება აქვს, რომელთაგან მთავარია განსაზღვრის შესრულებაზე შრომისა და დროს დიდი ხარჯვა, აგრეთვე სიძნელენი ნივთიერების მცირე რაოდენობის განსაზღვრისას. ამჟამად რაოდენობითი ანალიზის პრაქტიკაში წონითი მეთოდს შედარებით იშვიათად იყენებენ და ცდილობენ იგი შეცვალონ სხვა მეთოდებით. მიუხედავად ამისა, წონით ანალიზს იყენებენ ისეთი კომპონენტების განსაზღვრისათვის, რომლებიც ხშირად გვხვდება, როგორცაა მაგალითად, სილიციუმის ორჟანგი, სულფატები და სხვ. წონითი ანალიზის მეთოდის გამოყენებით ხშირად ადგენენ საწყისი პრეპარატების სისუფთავეს, და აგრეთვე იმ ხსნართა კონცენტრაციას, რომელნიც გამოყენებულია რაოდენობითი ანალიზის სხვა მეთოდებში. წონითი ანალიზის თეორიის შესწავლა ძალზე მნიშვნელოვანია კიდევ იმიტომ, რომ ეს მეთოდი გამოყენებულია ელემენტების დასაცილებლად არა მარტო ანალიზურ ქიმიაში, არამედ ტექნოლოგიაშიც, კერძოდ იშვიათი მეტალების გამოყოფისას, სუფთა პრეპარატების მიღებისას და სხვ.

წონითი ანალიზის ყველაზე უფრო გავრცელებული მეთოდები დამყარებულია განსასაზღვრავი კომპონენტის ნალექში, ე. ი. ძნელად ხსნად ნაერთში გადაყვანაზე, რომელსაც ხსნარს აცილებენ ვაფილტვრით (ან ცენტრიფუგირებით). ამგვარ პროცესებს დიდი მნიშვნელობა აქვს არა მარტო განსაზღვრისათვის, არამედ ელემენტთა ერთმანეთისაგან დაცილებისათვის. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ეს რთულ ნივთიერებათა ანალიზის დროს.

ანალიზში ელემენტების დასაცილებლად, დალექვის პროცესების გარდა, მნიშვნელობა აქვს სხვა რეაქტივებსაც. ცხადია, რომ რთული ნარევის კომპონენტების დაცილება შესაძლებელია (ცოტად თუ ბევრად მარტივად) მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ერთ-ერთი კომპონენტის გამოყოფა შესაძლებელია ისეთი ნაერთის სახით, რომელიც წარმოქმნის გარკვეულ გაყოფის ზედაპირს. ამასთან დაკავშირებით საჭიროა ფაზური გაყოფის საკითხების ზოგადი სახით განხილვა.

ფაზა ეწოდება სისტემის ნაწილს, რომელიც გამოყოფილია მისი სხვა ნაწილებისაგან გაყოფის განსაზღვრული ზედაპირით. თითოეული ცალკეული ფაზის შიგნით ნივთიერება ქიმიურად და ფიზიკურად ერთგვაროვანია*.

განსაზღვრული გაყოფის ზედაპირის წარმოშობა, ამ ზედაპირის სიდიდე და თვისებები — ფაზის ცნების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მახასიათებელია.

როგორც ცნობილია, არსებობს ფაზის სამი ძირითადი სახე, გაზური, თხევადი და მყარი. ყველა გაზი ირევა ერთმანეთში და ქმნის ერთ ფაზას. ამიტომ გაზთა ნარევის დაცილებას (გათხევადების ან მყარი თუ თხევადი შთანთქმელებით შთანთქმის გარეშე) რაოდენობით ანალიზში არ იყენებენ.

სითხეები ხშირად ერევა ერთმანეთს, მაგრამ ზოგჯერ ქმნის ცალკეულ ფაზებს. მაგალითად, წყალი და ვერცხლისწყალი, წყალი და ეთერი. ორი შეურევადი სითხის დაცილება გამოყენებულია რაოდენობითი ანალიზის ზოგ მეთოდში.

ფაზური დაცილების ყველაზე უფრო გავრცელებული მეთოდები დამყარებულია მყარი ფაზის წარმოქმნაზე. ზოგ შემთხვევაში შესაძლებელია რომელიმე ერთ-ერთი ნაერთის გამოყოფა მყარი ფაზის სახით. წონით ანალიზში ასეთ შემთხვევებს დიდი მნიშვნელობა აქვს.

წონით ანალიზში, ელემენტების დაცილებისას საკვლევი ნივთიერება ჩვეულებრივ გადაყავთ ხსნარში. ხსნარში ატარებენ ამა თუ იმ რეაქტივს, რის შედეგად წარმოიშობა ახალი ფაზა, რომელსაც შემდეგ მოაცილებენ ხსნარს. ფაზის სამი სახის შესაბამისად შესაძლებელია წონითი ანალიზისა და ელემენტების დაცილების მეთოდების სამი მთავარი ჯგუფის ცალ-ცალკე განხილვა: 1) მყარი ფაზის წარმოქმნა ხსნართან წონასწორობაში; 2) ერთი ან რამდენიმე კომპონენტის გამოყოფა წყალთან შეურევად თხევად ფაზაში; 3) კომპონენტების გამოყოფა გაზების სახით.

მყარი ფაზის წარმოქმნა. განსასაზღვრავი კომპონენტის ნალექში გადაყვანის მეთოდი შედარებით უფრო დამუშავებულია და ფართოდაა გამოყენებული ანალიზში.

თხევადი ფაზის სახით გამოყოფა. პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს ერთ-ერთი კომპონენტთანგანის რომელიმე სხვა გამხსნელის ისეთ თხევად ფაზაში გამოყოფას, რომელიც წყალთან შეურევადია. მეთოდების ამ ჯგუფიდან ყველაზე ხშირად იყენებენ ექსტრაქციას. ექსტრაქცია ეწოდება ისეთ მეთოდს, რომლის საშუალებით წყალხსნარში წარმოქმნილი ნივთიერება გამოიწვევია წყალში შეურევადი ორგანული გამხსნელის დახმარებით. ამგვარად, მეთოდი იმაზე დამყარებული, რომ სექსტრაქციო ნივთიერება ორგანულ გამხსნელში გაცილებით უკეთ იხსნება, ვიდრე წყალში.

* მხედველობაში უნდა ექონიოს, რომ ცალკეული კრისტალების დიდი რაოდენობა, მაგალითად ბარიუმის სულფატის ნალექი, რომელიც ხსნარის ქვეშ კივის ფეკურბა, წარმოადგენს ერთ მყარ ფაზას, ეინაიდან ამ ფაზის შიგნით ნივთიერება ერთგვაროვანია.

ექსტრაქციის ყველაზე უფრო ცნობილ მაგალითს წარმოადგენს იოდის განსაზღვრა. იოდიდ-იონების შემცველ წყალხსნარს ამუშავებენ სათანადო დამყან-გავით და შემდეგ გამოყოფილ ელემენტურ იოდს გამოწვლილავენ ორგანული გამხსნელებით: ქლოროფორმით CHCl_3 , ოთხქლორიანი ნახშირბადით CCl_4 ან ბენზოლით C_6H_6 . იოდი, რომელიც მნიშვნელოვნად უკეთ იხსნება ამ ნივთიერე-ბებში, ვიდრე წყალში, ადვილად ამოიკრებიება.

დალექვის მეთოდებისაგან განსხვავებით ექსტრაქციას იყენებენ მხოლოდ ამა თუ იმ ნივთიერების დასაცილებლად, რის შემდეგ განსა-ზღვრა რომელიმე სხვა (ჩვეულებრივ კოლორიმეტრიული ან მოცულობითი) მე-თოდით წარმოებს.

ექსტრაქციის გამოყენების მნიშვნელოვანი მაგალითია სამვალენტოვანი რკი-ნის ეთერით გამოწვლილა, შესაბამის პირობებში წარმოიქმნება ეთერში ხსნა-დი კომპლექსური მკაფა HF_2Cl_4 . ეს მეთოდი რკინის დიდი რაოდენობის დაცი-ლების საშუალებას იძლევა, მცირე შემცველობის სხვა მრავალ ელემენტს, რომ-ლებიც ამ პირობებში ეთერში ხსნად ნაერთებს არ წარმოქმნის.

ერთი ან რამდენიმე კომპონენტის წყალში შეურევეად, თხევად ფაზაში გადა-ყვანის მეორე მეთოდი დაკავშირებულია ელექტროლიზურ დალექვასთან. ელექ-ტროლიზური დალექვისას მრავალი ლითონი (რკინა, ქრომი და სხვ.) ნელა ან არამთლიანად გამოიყოფა მყარ ელექტროდზე. ვერცხლისწყლის კათოდზე და-ლექვისას მრავალი მეტალი იხსნება ვერცხლისწყალში, ე. ი. წარმოიქმნება მათი ამაღლამები, რაც აადვილებს მეტალთა უმრავლესობის გამოყოფას. ამავე დროს მრავალი ელემენტი (ალუმინი, ბერილიუმი, ტიტანი და სხვა) ვერცხლისწყლის კათოდზე სრულებით არ ილექება. ამ თვისებაზეა დამოკიდებული ელემენტთა და-ცილების მეთოდების მთელი რიგი.

შეურეველი თხევადი ფაზების დაცილებაზე დამყარებული მეთოდების მნიშ-ვნელოვან უპირატესობას წარმოადგენს გაყოფის მცირე ზედაპირი. მყარი ფაზის დალექვისას წარმოიქმნება მრავალი წვრილი კრისტალი. გაყოფის დიდ ზედაპირ-ზე შთანთქმება გარეშე ელემენტები, რომლებიც მოცემულ პირობებში თვითონ არ ილექება. ამიტომ ორი თხევადი ფაზის დაცილებისას, სახელდობრ ექსტრაქ-ციითა და აგრეთვე ვერცხლისწყლის კათოდზე ელექტროლიზით, შეიძლება ელე-მენტების მნიშვნელოვნად უფრო ზუსტად დაცილება, ვიდრე მყარი ნივთიერების წარმოქმნის შემთხვევაში, ე. ი. ჩვეულებრივი რეაქციებით დალექვისას.

გ ა ზ ბ ი ს წ ა რ მ ო ქ მ ნ ა. გაზური ნივთიერებების წარმოქმნის რეაქ-ციები კარგად არის ცნობილი თვისებითი ანალიზიდან. ასე მაგალითად, გაზის სა-ხით გამოიყოფა CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , AsH_3 და სხვა ნაერთები. ნაერთთა საერთო რიცხვი, რომლებიც ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე გაზურ მდგომარეობაშია, დიდი არ არის. ამიტომ მეთოდებს, რომლებიც გაზის გამოყოფაზეა დამყარებუ-ლი, დიდი გამოყენება არა აქვს. იმ გარემოებას, რომ რეაქციის გაზური პრო-დუქტები შედარებით იშვიათად წარმოიქმნება, გარკვეული უპირატესობა აქვს: ისინი უფრო სპეციფიკურია. ცნობილია, რომ თვისებით ანალიზში ყველაზე უფ-რო სპეციფიკურ რეაქციას წარმოადგენს გაზური ამონიაკის გამოყოფა. საკვლევ ხსნარზე ტუტის მოქმედებით შესაძლებელია NH_4^+ იონების აღმოჩენა, ყველა და-ნარჩენი კატიონის თანაობისას, რომლებიც თვისებითი ანალიზის სისტემატიკა-ში შედის.

გაზური ნივთიერებების გამოყოფას, თავის სპეციფიკურობის და რეაქციის სხვა ზოგიერთი თვისებებების გამო, დიდი მნიშვნელობა აქვს რაოდენობით ანა-

ლიზშიც. წყლის შემცველობის სხვადასხვაგვარ პროდუქტებში ჩვეულებრივ საზღვრავენ წყლის მოცულებით გაზური ფაზის სახით. წყლის რაოდენობას ანგარიშობენ წონის დანაკარგის საფუძველზე; ზოგჯერ გამოყოფილ წყალს შთანქვევენ რაიმე შესაბამისი ნივთიერებით და წყლის რაოდენობას საზღვრავენ ამ ნივთიერების წონის გაზრდით. გაზური პროდუქტების წარმოქმნის რეაქციებს იყენებენ კარბონატული ქანების ანალიზში, ნახშირბადის განსაზღვრისას ფოლადში, ამონიაკის განსაზღვრისას სასუქებში, ამინების ჭფუფების განსაზღვრისას ცილოვან ნივთიერებებსა და რიგ სხვა მნიშვნელოვან განსაზღვრებში (იხ. § 26).

§ 8. ნალექებისადმი წაყენებული მოთხოვნები რაოდენობით ანალიზში

დალექის რეაქციებს დიდი მნიშვნელობა აქვს რაოდენობით ანალიზში. წონით ანალიზის მეთოდების მეტი ნაწილი დამყარებულია იმაზე, რომ განსასაზღვრავი კომპონენტი გადაჰყავთ ნალექში*, ნალექს აცილებენ ხსნარს, აშრობენ (ახურებენ) და წონიან. მიღებული შენაერთის წონის საფუძველზე ანგარიშობენ განსასაზღვრავი კომპონენტის შემცველობას. განსაზღვრის პრინციპის შესაბამისად მთავარ ყურადღებას აქცევენ ნალექის თვისებებსა და წარმოქმნის პირობებს.

მრავალი ძნელად ხსნადი შენაერთი, რომლებსაც იყენებენ თვისებით ანალიზში რაოდენობით ანალიზისათვის უვარგისი გამოდგა. ასე მაგალითად, კარგად ცნობილი ტყვიის იოდიდის ოქროსფერ-ყვითელი ნალექის წარმოქმნა თვისებით ანალიზში ტყვიისათვის დამახასიათებელი რეაქციაა. მაგრამ ტყვიის იოდიდის დალექვას რაოდენობით ანალიზში არ იყენებენ. ამ ნალექის ხსნადობა ცივ წყალშიც საკმარისად დიდია და ამიტომ ტყვიის სრული დალექვა PbJ_2 -ის სახით არ ხერხდება. თვისებით ანალიზში ფრიალ დამახასიათებელ რეაქციას წარმოადგენს რკინისა და ზოგიერთ სხვა იონზე კალიუმის ფეროციანიდის მოქმედება მეტალების მარილებთან შეფერილი უხსნადი პროდუქტების წარმოქმნით. ეს რეაქციები ჩვეულებრივ მეტად მკარძნობიარეა, წარმოქმნილი ნალექები კი ძალიან მცირედ ხსნადი. მიუხედავად ამისა, ამ ნალექებს წონით ანალიზში არ იყენებენ, ვინაიდან მათ მუდმივი შედგენილობა არა აქვთ. ჩვეულებრივ ეს ნაერთები წარმოადგენს ორმაგი მარილების ტიპის შენაერთებს კალიუმის (ან ნატრიუმის) და დასალევი ლითონის კატიონების ცვალებადი რაოდენობით. ამიტომ ასეთი ნალექის წონის მიზნდვით საკლუვი ლითონის რაოდენობის გამოთვლა შეუძლებელია. ამასთან, ისინი ხშირად წარმოქმნიან კოლოიდურ ხსნარს და ვადიან ფილტრში.

განხილული მაგალითები გვიჩვენებს, რომ რაოდენობით ანალიზში ნალექებისადმი წაყენებულია განსაკუთრებული მოთხოვნები. ჩამოვთვალოთ ამ მოთხოვნებიდან მთავარი.

ნ ა ლ ე ქ ი პ რ ა კ ტ ი კ უ ლ ა დ უ ხ ს ნ ა დ ი უ ნ დ ა ი ე ო ს. ხსნადობის შესამცირებლად ჩვეულებრივ იყენებენ ჰარბ დამლექავს. ცნობილია, რომ უმრავლეს შემთხვევაში ნალექები წარმოადგენს სუსტ მჟავათა მარილებს, ამიტომ

* როგორც ცნობილია, ნალექი ეწოდება მყარ ფაზას, რომელიც წარმოიქმნება ხსნარში ამა თუ იმ ქიმიური რეაქციის შედეგად. ამგვარად, ნალექი წარმოადგენს (მოცემულ პირობებში) ძნელად ხსნად ნაერთს, რომელიც წონისწორებაშია ნაჭერ ხსნართან.

ზოგჯერ ნალექს ეწოდებენ რამდენიმე ძნელად ხსნადი ნაერთის ნარევის, მაგალითად ჰიდროენჯებებსა და სულფიდების ნარევის, რომელიც წარმოიქმნება მესამე ანალიზური ჭფუფის კათიონების ამონიუმის სულფიდით დალექვისას. უფრო ზუსტი იქნებოდა ასეთი ნალექისათვის ნალექთა ნარევი ვეწოდებოდა.

მათი სრული დალექვა ძლიერ არის დამოკიდებული წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე-
ხსნარში. ზოგიერთ შემთხვევაში, როგორც მაგალითად, ტყეის სულფატის დალექ-
ვის დროს, ხსნადობის შესამცირებლად იყენებენ სპირტს და სხვა ორგანულ გამ-
ხსნელებს, რომლებშიც მოცემული ნაერთი ნაკლებად იხსნება, ვიდრე წყალში.

ნ ა ლ ე ქ ი ს შ ე დ გ ე ნ ი ლ ო ბ ა გ ა მ ო შ რ ო ბ ი ს ა ნ გ ა ხ უ რ ე -
ბ ი ს შ ე მ დ ე გ უ ნ დ ა პ ა ს უ ხ ო ბ დ ე ს გ ა რ კ ვ ე უ ლ ფ ო რ მ უ -
ლ ა ს. ამ მხრივ მთავარი სიძნელებები დაკავშირებულია იმასთან, რომ ნალექი
წარმოქმნისას ხსნარიდან ჩვეულებრივ მიიტყეებს სხვადასხვაგვარ გარეშე ნიე-
თიერებებს. ამ მოვლენის თავიდან ასაცილებლად ან შესამცირებლად საჭიროა დალე-
ქვის გარკვეული პირობები: ტემპერატურა, კონცენტრაცია, ხსნარების შერევის წე-
სი და ა.შ. ნალექისა და გარეშე ნივთიერებათა ხასიათზე დამოკიდებულებით.

ზოგიერთი ნალექი მინარევეების თანაობის გარეშეც კი წარმოიქმნება ცვალე-
ბადი შედგენილობის ნაერთის სახით. გარდა ზემოთ ხსენებული ფეროციანიდე-
ბისა, შეიძლება დავასახელოთ აგრეთვე ბევრი ორვალენტოვანი ლითონის ფოსფა-
ტი, რომლებიც ცვალებადი შედგენილობის ნალექებს წარმოქმნის $MeHPO_4$ -დან—
 $Me_3(PO_4)_2$ -მდე, ბორმეჯავს მარილები და რიგი სხვ. ასეთი ნალექები შეიძლება
გამოვიყენოთ მხოლოდ შესაბამისი ლითონების დასაცილებლად და არა მათი რა-
ოდენობრივი განსაზღვრისათვის.

საჭიროა ნალექი მივიღოთ ისეთი მოხერხებული ფორმით, რომ გაფილტვრით
ადვილად მოვაცილოთ ხსნარს. ეს მოთხოვნა უმთავრესად, დაკავშირებულია ნა-
ლექის მარცვლების გარკვეულ სიდიდებთან. ნალექის მარცვლის შესაფერი სი-
დიდის მისაღებად აუცილებელია დალექვის განსაზღვრული პირობების დაცვა. ასე,
მაგალითად, კალციუმის კარბონატის ნალექი ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე წარ-
მოიქმნება ძლიერ წვრილი მარცვლების სახით, რომლებიც ფილტრის ფორმებში
იჭედება. გაცხელებით მიიღება უფრო მსხვილი მარცვლები, რომლებიც ადვილად
იფილტრება. ბარიუმის სულფატი ნეიტრალური ხსნარებიდან სწრაფად დალექ-
ვისას გამოიყოფა ძალიან წვრილი მარცვლების სახით, რომლებიც მკვრივ ფილტ-
რშიც კი მიჭერება. ნელი დალექვისას მკაფე ხსნარიდან ბარიუმის სულფატი წარ-
მოიქმნება უფრო მსხვილი მარცვლების სახით.

ამგვარად, რაოდენობით ანალიზში დალექვის რეაქტივის გამოყენება დაკავში-
რებულია ზოგ განსაკუთრებულ მოთხოვნებთან. მთავარი მოთხოვნები შემდეგია
სრული (რაოდენობრივი)* დალექვა, ნალექის სისუფთავის მაღალი ხარისხი, მუდ-
მივი შედგენილობა და ნალექის გარკვეული აგრეგატული ფორმა.

ისეთი თვისებების მქონე ნალექთა მიღების პირობები, რომლებიც წონით
ანალიზში გამოდგება, დაწვრილებით გადმოცემულია მე-3 და მე-4 თავში.

§ 9. ხსნადობის ნამრავლი

თვისებით და რაოდენობით ანალიზში მიღებული ნალექების უმრავლესობა
იონური ხასიათის ნაერთებია მარილები, ფუძეები ან მჟავები. ყველაზე უფრო
ხშირად ნალექის სახით გამოიყოფა მარილები ($BaSO_4$, CaC_2O_4 , $AgCl$, ლითონე-
ბის სულფიდები და ა.შ.). ბევრ შემთხვევაში კატიონებს ლექავენ აგრეთვე ჰიდრო-
ქსანგების ან ლითონთა ქსანგულების სახით, მაგალითად $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, CuO -
და სხვ. ცნობილია, რომ თითქმის ყველა მჟავა წყალში ხსნადია; ანალიზში აგრე-

* ქართული გამოცემის რედაქტორის შენიშვნა: „სრული დალექვის“ ნაცვლად ქობია ეიხ-
შარით „რაოდენობით დალექვა“, რადგან სინამდვილეში დალექვა სრული არასდროს არ არის.

თვე გამოიყენება წყალში ძნელად ხსნად მკვათა (სილიციუმის, კალას, ვოლფრამის, ნიობუმისა და ტანტალის) ნალექებიც.

არაელექტროლიტების ხსნადობის დახასიათებისათვის დიდი ხანია სარგებლობენ მიახლოებითი წესით: „მსგავსი იხსნება მსგავსში“. მართლაც არაელექტროლიტების წყალში ხსნადობა ჩვეულებრივ იზრდება, თუ წყალს დამატება ნიეთიერება (წყალში ხსნადი), რომელიც თავისი ბუნებით მოცემული არაელექტროლიტის მსგავსია. ასე მაგალითად, ამილის სპირტი $C_5H_{11}OH$ მცირედ იხსნება წყალში; თუ წყალს დამატებთ ეთილის ან მეთილის სპირტს, მაშინ ამილის სპირტის ხსნადობა მნიშვნელოვნად გაიზრდება.

XIX ს. ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის განვითარების პერიოდში გერმანელმა ქიმიკოსმა ნერსტმა გვაჩვენა, რომ ელექტროლიტების ხსნადობისათვის ადგილი უნდა ჰქონდეს უკუდამოკიდებულებას. „მსგავსი“ იონების მქონე ელექტროლიტებმა უნდა შეამციროს ნალექების ხსნადობა.

ბარიუმის სულფატის ნაჭერი ხსნარი არის სისტემა, რომელიც შედგება, კუროლის ფსკერზე არსებული, $BaSO_4$ -ის მყარი ფაზისა და ხსნარში ნალექთან წონასწორობაში მყოფი Ba^{2+} და SO_4^{2-} -ის იონებისაგან.



წონასწორობის პირობებში, დროის გარკვეულ მონაკვეთში Ba^{2+} და SO_4^{2-} იმდენი იონი გადადის მყარ ფაზაში, რამდენი ასეთივე იონიც გადადის ნალექის ზედაპირიდან ხსნარში. წონასწორობის მდგომარეობისათვის, მოქმედ მასათა კანონის თანახმად, შეიძლება დაიწეროს წონასწორობის მუდმივას გამოსახულება

$$K = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]} \quad (2)$$

აქ $[Ba^{2+}]$ და $[SO_4^{2-}]$ შესაბამისი იონების კონცენტრაციაა ხსნარში, $[BaSO_4]$ კი — სილიდეა, რომელიც ახასიათებს ნიეთიერების კონცენტრაციას მყარ ფაზაში. ცხადია, ეს სილიდე, ე. ი. ნიეთიერების რაოდენობა მყარი ფაზის მოცულობის ერთეულში, მოცემულ ფიზიკურ პირობებში მუდმივია, ვინაიდან ფიზიკური არსის მიხედვით იგი შეესაბამება მყარი ნიეთიერების სიმკვრივეს. ამიტომ ნაჭერი ხსნარში იონთა კონცენტრაციის ნამრავლი აგრეთვე წარმოადგენს მუდმივ სილიდეს.

$$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = \text{const.} \quad (3)$$

ამ მუდმივ სილიდეს ეწოდება ხსნადობის ნამრავლი და აღინიშნება* L_p . რომე-

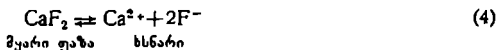
* ნალექის ამ მნიშვნელოვან კონსტანტას — ხსნადობის ნამრავლს — სხვადასხვა აღნიშვნა აქვს. რაც სახელმძღვანელოებში, მონოგრაფიებსა და ცნობარებში ეს მუდმივა აღინიშნება L_p (გერმანულიდან Löslichkeitsprodukt); სხვა წიგნებში გამოყენებულია აღნიშვნა S_p (ინგლისურიდან Solubility product). ამ წიგნში მიღებულია აღნიშვნა L_p (ქართული თარგმანის რედაქტორი).

ხსნადობის ნამრავლის სილიდის ექსპერიმენტული განსაზღვრისათვის იყენებენ სხვადასხვა მეთოდს. ყველაზე მარტივ შემთხვევაში ნიეთიერების ხსნადობას საზღვრევენ ჩვეულებრივი ანალური ზეობით და აქედან გამოითვლიან ხსნადობის ნამრავლს (იღებენ რა მზღველობაში სრულ დისოციაციას). იყენებენ აგრეთვე მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია ნაჭერი ხსნარის ელექტროგამტარობის ან ნალექის თანაობისას შესაბამისი ელექტროლის ელექტროქიმიური პოტენციალის გაზომვაზე. მთელ რიგი ძალიან მცირედ ხსნადი ნალექების L_p სილიდეს გამოთვლიან ნალექების შეკვებში ხსნადობის მონაცემებიდან. ნალექების ხსნადობის განსაზღვრის რიგი მეთოდი აღწერილია ნ. ა. ტ ა ნ ა ე ვ ის წიგნში: „Аналитическая химия“, აგრეთვე ელექტროქიმიის ეურსებში, მაგალითად, Ж. К р е й т о н. Основы электрохимии, Химтеорет издат, 1937; С. Г л е с с т о н. Введение в электрохимию. ИЛ, 1951.

ლომე გარკვეული ნალექის ხსნადობის ნამრავლი აღინიშნება L_p ინდექსით, რომელიც შეესატყვისება ნალექის შედგენილობას, მაგალითად,



სხვადასხვა მუხტის მქონე იონებისაგან შემდგარი ნალექებისათვის ეს დამოკიდებულება რამდენადმე რთულდება. ასე მაგალითად, კალციუმის ფტორიდისათვის



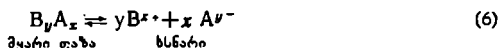
მყარი ფაზა ხსნარი

ამიტომ ხსნადობის ნამრავლი ტოლია

$$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = Lp_{CaF_2} \quad (5)$$

ამ შემთხვევაში კალციუმის მარილების გავლენა ნალექის ხსნადობაზე მკვეთრად განსხვავდება ფტორიდების გავლენისაგან. კალციუმის იონების კონცენტრაციის 10-ჯერ გაზრდისას ფტორის იონების კონცენტრაცია მკირდება სულ $10=3,1$ -ჯერ. იონების კონცენტრაციის 10-ჯერ გაზრდით კი კალციუმის იონების კონცენტრაცია შემცირდება $10^2=100$ -ჯერ.

$B_y A_x$ მყარ ფაზასა და ხსნარში არსებულ B^{x+} კატიონსა და A^{y-} ანიონს შორის წონასწორობა ზოგადად შეიძლება გამოისახოს განტოლებითა



მყარი ფაზა ხსნარი

ნალექის $B_y A_x$ ხსნადობის ნამრავლი უდრის:

$$Lp_{B_y A_x} = [B^{x+}]^y [A^{y-}]^x \quad (7)$$

ხსნადობის ნამრავლი წარმოადგენს ნალექის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მახასიათებელს.

ნალექების ხსნადობა დამოკიდებულია არა მარტო საერთო („თანასახელიანი“) იონების თანაობაზე. კერძოდ, ხსნადობა რამდენადმე იცვლება აგრეთვე გარეშე ელექტროლიტების თანაობისასაც; ეს უკანასკნელი საკითხები ნაწილობრივ განხილულია შემდეგ პარაგრაფებში.

ამგვარად, გაანგარიშებას ხსნადობის ნამრავლის პრინციპის საფუძველზე მიახლოებითი მნიშვნელობა აქვს. მიუხედავად ამისა, ეს მნიშვნელობა დალექების ყველა პროცესისათვის მეტად დიდია. ისეთი ელექტროლიტების დამატება, რომელთაც ნალექთან საერთო იონი აქვთ, რამდენიმე ათეულჯერ, ასეულჯერ, ათასეულჯერ და კიდევ უფრო მეტად ამცირებს ნალექის ხსნადობას. პირიქით, ნალექის ერთ-ერთი იონის შებოჭვა კომპლექსში, ან სუსტი მჟავას მოლეკულაში ასევე დიდდ ზრდის ნალექის ხსნადობას.

კალციუმის ოქსალატის ნაჭერი ხსნარი შეიცავს ლიტრში $Ca^{2+} 4 \cdot 10^{-6}$ გ-ონს და $C_2O_4^{2-}$ -ის ამდენივე გ-ონს. თუ ამ ხსნარს მიეუმატებთ იმდენ ამონიუმის ოქსალატს (კარგად დისოცირებულს), რომ მისი კონცენტრაცია გახდეს 0,01 მოლის ტოლი, მაშინ $C_2O_4^{2-}$ იონების კონცენტრაცია 250-ჯერ გაიზრდება. ეს გამოიწვევს წონასწორობის მდგომარეობის მკვეთრ დარღვევას. Ca^{2+} იონების $C_2O_4^{2-}$ იონებთან შეხვედრის ალბათობა მნიშვნელოვნად გაიზრდება. ამის შედეგად ხსნარში არსებული კალციუმ-იონების ნაწილი გადავა ნალექში და Ca^{2+} იონების კონცენტრაცია 250-ჯერ შემცირდება. ე. ი. მიღწეული იქნება უფრო სრული დალექვა. პირიქით, თუ შევბოჭავთ $C_2O_4^{2-}$ იონებს, მაგალითად, მარილმჟავას მოქმედებით გადავიყვანთ მჟაუნმჟავას მოლეკულაში, მაშინ $C_2O_4^{2-}$

იონების კონცენტრაცია შემცირდება, ასევე შემცირდება ხსნარში Ca^{2+} იონებისა და $C_2O_4^{2-}$ იონების შეხვედრის ალბათობა და ნალექსა და იონებს შორის მოძრაობა. წონასწორობაში კალციუმის ოქსალატის ნალექის წარმოქმნის პროცესი შეჩერდება. ამავ დროს იონების მყარი ფაზიდან ხსნარში გადასვლის პროცესი გაგრძელდება და მარილმყავას მოქმედებით ნალექი გაიხსნება.

§ 10. ნალექების ხსნადობა ჰარბი საერთო იონების თანაობისას

წონით ანალიზში ამა თუ იმ ძნელად ხსნადი შენაერთის დასალექიად საკვლევ. ხსნარში ჩვეულებრივ დამლექავი შეაქვთ ჰარბად. ამგვარად, ხსნარში იზრდება ნალექის ერთ-ერთი იონის კონცენტრაცია, ნალექის ხსნადობა კი მცირდება. მაგრამ დამლექავის ძალიან დიდი სიჭარბით შეტანას, ორი მიზეზის გამო, შეუძლია არასასურველ შედეგამდე მიგვიყვანოს.

1. დამლექავის სიჭარბემ შეიძლება გამოიწვიოს არა მარტო სასურველი, არამედ სხვა იონების დალექვა. მაგალითად, ბარიუმის სტრონციუმისაგან დასაცილებლად სუსტ მჟავე არეში, CrO_4^{2-} იონების მოქმედებით (ან რაც იგივეა $Cr_2O_7^{2-}$ იონების მოქმედებით) ბარიუმის უფრო სრული დალექვისათვის სასურველია CrO_4^{2-} იონების რაც შეიძლება მეტი სიჭარბით შეტანა. მაგრამ იონების ასეთი სიჭარბე გამოიწვევს სტრონციუმის ქრომატის დალექვასაც. თუთიის დაცილება რკინისაგან შეიძლება ZnS -ის დალექვის გზით, ძმარმჟავა ხსნარში H_2S -ის მოქმედებით. თუთიის უფრო სრულად დალექვისათვის სასურველია ხსნარის მჟავიანობის შემცირება და ამით S^{2-} -იონების კონცენტრაციის გადიდება. მაგრამ გარკვეული ზღვარის შემდეგ დაილექება აგრეთვე რკინის. სულფიდი და დაცილება არ მოხერხდება.

2. ხშირად დამლექავის დიდი სიჭარბე იწვევს ნალექის ხსნადობის გაზრდას. კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნის შედეგად. ასე მაგალითად, NH_4OH დიდი სიჭარბისას ალუმინის ჰიდროჟენგი შესამჩნევად იხსნება; წარმოიქმნება ალუმინატი. ვერცხლის ქლორიდის მარილმჟავათი დალექვისას ნალექი ჰარბ დამლექავში იხსნება. ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება კომპლექსური ნაერთი $H[AgCl_2]$.

მოყვანილი მაგალითებიდან ჩანს, რომ ყველა შემთხვევაში არ შეიძლება ჰარბი დამლექავის შეტანით სრული დალექვის მიღწევა. ცხადია, პრაქტიკული მიზნებისათვის საჭიროა ხსნადობის დასაშვები მინიმუმის უზრუნველყოფა. ხსნადობის გაზრდა ამ ზღვარზე მეტად გამოიწვევს დასალექი ნივთიერების დანაკარგს. ხსნადობის შემცირება ამ ზღვარს დაბლა საერთოდ. სასურველია; მაგრამ ზოგი თანაური რეაქტივების წარმოქმნის შესაძლებლობის გამო, ასეთი შემცირება საუკლებლო არ არის.

ხსნადობის დასაშვები ზღვარის რიცხვითი მნიშვნელობის განსაზღვრისათვის საჭიროა გაზომვის ძირითადი პირობების გათვალისწინება. ნივთიერების წონაკს და აგრეთვე ნალექს, შესაბამისი დამუშავების შემდეგ, წონიან ანალიზურ სასწორზე. ჩვეულებრივი ანალიზური სასწორის მგრძობიარობა 0,0001 გ (10^{-4} გ) შეადგენს. მაშასადამე, თუ ნალექის ხსნადობა უფრო მცირე დანაკარგს იძლევა, ვიდრე 10^{-4} გ, მაშინ ეს პრაქტიკულად შეუმჩნეველი დარჩება.

დალექვის პირობების გამოსარკვევად, სახელდობრ დამლექავის საჭირო სიჭარბის დასადგენად, ხსნარის დასაშვები მჟავიანობის გამოსათვლელად და ა. შ. დასაშვები ცდომილების სიდიდეს გამოსახავენ გრამ-იონებით (განსასაზღვრავი იონის მიმართ).

უმეტეს ნაღვეთა მოლეკულური წონის სიდიდის რიგი შეადგენს 100. მაშასადამე, გრამ-იონებით გამოსახული დასაშვები ცდომილების სიდიდე (10^{-4} გ), უდრის

$$\frac{10^{-4}}{100} = 10^{-6} \quad (1)$$

დაღვევისას სითხის მოცულობა ჩვეულებრივ შეადგენს 200—400 მლ-ს. გარეცხვაზე დაიხარჯება კიდევ 100 მლ-მდე. ამგვარად, ხსნარის მაქსიმალური მოცულობა, რომელიც ნაღვეთან წონასწორობაშია, შეიძლება ჩავთვალოთ 1 ლ ტოლად. მაშინ მივიღებთ, რომ წონითი ანალიზის ჩვეულებრივ პირობებში ხსნადობის საჭირო და საკმარისი ზღვარი გამოიხატება რიცხვით 10^{-6} გ-იონით 1 ლიტრში.

ნაღვეისადმი წაყენებული ეს ზოგადი მოთხოვნები გამოიყვანა ნ. ა. ტანანაევმა*.

თუ წყალში ნაღვეის ხსნადობა საერთო იონების სიჭარბის ართანაობისას უდრის (ან მცირეა) 10^{-8} გ-იონს 1 ლ-ში, მაშინ დაღვევისას ჰარბი დამღვექაეის შეტანა საჭირო არ არის და ასეთი ნაღვეი შეიძლება წყლით** გაირეცხოს.

ნაღვეის ხსნადობის გამოთვლა წყალში შესაძლებელია ხსნადობის ნამრავლის სიდიდიდან. მარტივ შემთხვევაში, თუ ნაღვეი ერთნაირი სიდიდის მუხტების მქონე იონებისაგან შედგება, ე. ი. $x=y$, (6) და (7), განტოლებების შესაბამისად (იხ. § 9) შეიძლება დაიწეროს

$$Lp_{BA} = [B^{x+}] \cdot [A^{y-}] \quad (2)$$

ამა თუ იმ იონის სიჭარბის ართანაობისას ორივე იონის კონცენტრაცია ტოლია, ე. ი.

$$[B^{x+}] = [A^{y-}] \quad (3)$$

აქედან ეპოულობთ ხსნადობას

$$[B^{x+}] = [A^{y-}] = \sqrt{Lp_{BA}} \quad (4)$$

სხედასხვა სიდიდის მუხტების მქონე იონებისაგან შემდგარი ნაღვეებისათვის გამოთვლა რამდენადმე რთულდება, ვინაიდან, ერთ-ერთი იონის სიჭარბით ართანაობისას ამ იონების კონცენტრაციები ერთნაირი არ იქნება. ასეთ შემთხვევაში ანგარიში უმჯობესია ვაწარმოოთ თითოეული ცალკეული იონისათვის, რადგან საერთო განტოლება უზარმაზარი იქნება.

ზოგადი სახით ვაღწევთ შეიძლება მოენახოთ შემდგენიარად. $B_y A_x$ ნაღვეისათვის A^{y-} იონების კონცენტრაცია შეიძლება გამოისახოს B^{x+} იონების კონცენტრაციით

$$[A^{y-}] = \frac{x}{y} [B^{x+}] \quad (5)$$

გამოვიყენებთ რა ამ მნიშვნელობას, ეპოვიით

$$Lp_{B_y A_x} = [B^{x+}]^y \cdot [A^{y-}]^x = [B^{x+}]^y \cdot \left(\frac{x}{y}\right)^x \cdot [B^{x+}]^x = \left(\frac{x}{y}\right)^x \cdot [B^{x+}]^{x+y}$$

* Н. А. Тананаев Весовой анализ. ГОНТИ, 1938. ამ წესს, რა თქმა უნდა, მიახლოებითი ხასითი აქვს, ვინაიდან ხსნარის მოცულობა ჩვეულებრივ 1 ლ-ზე ნაკლებია, ნაღვეის მოლეკულური წონა კი (ან მისი შესაბამისი ნაწილი, გაანგარიშებული განსასაზღვრავი ნივთიერების 1 გ-იონზე) 100-საგან განსხვავდება. მაგრამ ღლდ უმრავლეს შემთხვევაში (10^{-6}) სიდიდის რიგი ინარჩუნებს ზოგადი მახასიათებლის საყურადღებო მნიშვნელობას.

** ზოგჯერ საჭიროა ისეთი ნივთიერების შეტანა, რომელიც ხელს უშლის კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნას ან ნაღვეის დაეანგვას და ა. შ.

აქედან ნალექის ხსნადობა, გამოხატული B კატიონის გრამ-იონის რაოდენობით 1 ლ-ში, ტოლია

$$B^{x+} = \sqrt[x+y]{\frac{Lp_{ByAx}}{\left(\frac{x}{y}\right)^x}} \quad (6)$$

როგორც ხეშოთ იყო აღნიშნული, თუ 1 ლ-ში ხსნადობა ტოლია 10^{-6} გ-იონის (და უფრო მცირეა), ამ შემთხვევაში ნალექი შეიძლება ჩაითვალოს პრაქტიკულად უხსნადად, ე. ი. დალეკვა პრაქტიკულად სრულად. თუ ნალექის ხსნადობის სიდიდე, გაანგარიშებული (6) განტოლების მიხედვით, მეტია, ვიდრე 10^{-6} გ-იონისა 1 ლ-ში, მაშინ დამლეკაჲის საჭირო კონცენტრაციას პოულობენ ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებიდან. ზოგად შემთხვევაში B^{x+} კათიონების პრაქტიკულად სრულ დალეკვისათვის, აუცილებელია ხსნარში შეიქმნას A^{y-} ანიონის გარკვეული კონცენტრაცია, რომელიც ტოლი იქნება

$$A^{y-} = \sqrt[y]{\frac{Lp_{ByAx}}{(10^{-6})^x}} \quad (7)$$

A^{y-} ანიონების პრაქტიკულად სრული დალეკვისათვის საჭიროა B^{x+} კათიონებისათვის შეიქმნას კონცენტრაცია არანაკლები, ვიდრე სიდიდე

$$[B^{x+}] = \sqrt[x]{\frac{Lp_{ByAx}}{(10^{-6})^y}} \quad (8)$$

ქვეშოთ განხილულია რამდენიმე მაგალითი.

მაგალითი 1. ტყვიის განსაზღვრისათვის, $PbSO_4$ ნალექის გაშოყოფისა და მისი გარეცხვის პირობების გამოთვლა. ტყვიის სულფატის ხსნადობის ნამრავლი უდრის

$$Lp_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 10^{-8}.$$

აქედან ნალექის წყალში ხსნადობა

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{Lp_{PbSO_4}} = 10^{-4} \text{ გ-იონი 1 ლ-ში.}$$

ეს სიდიდე 100-ჯერ აღემატება ხსნადობის დასაშვებ ზღვარს. მართლაც, მოლეკულურ წონაზე გამრავლების შემდეგ მიიღებთ ხსნადობას გრამებით. ტყვიის სულფატის 0,0303 გ 1 ლ-ში დალეკვისა და გარეცხვისას, რა თქმა უნდა, იხარება 1 ლზე უფრო ნაკლები წყალ, მიუხედავად ამისა, ამ შემთხვევაში დიდი დანაკარგი შემჩნეული.

ხსნადობის შესამცირებლად საჭიროა დამლეკაჲის, მოცემული შემთხვევაში SO_4^{2-} ანიონების სიჭარბით შეტანა. სულფატ-იონების საჭირო კონცენტრაციას ვპოულობთ ხსნადობის ნამრავლიდან

$$[SO_4^{2-}] = \frac{Lp_{PbSO_4}}{[Pb^{2+}]} = \frac{10^{-8}}{10^{-6}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ მოლ/ლ.}$$

ნალექის გარეცხვა შეიძლება განზავებული გოგირდმეათით. ლებულობენ რა მხედველობაში, რომ გოგირდმეათე დისოციურებულია 50%, პოულობენ მეთავს საჭირო კონცენტრაციას: 0,01 \cdot 2 = 0,02 მოლ ან 2 გრამამდე გოგირდმეათე 1 ლ-ში.

მაგალითი 2. კალციუმის და ფტორის განსაზღვრისათვის CaF_2 -ის ნალექის პირობებისა და მისი გამოყენების შესაძლებლობის გამოთვლა. ნალექის ხსნადობის ნამრავლი ტოლია

$$Lp_{CaF_2} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 4 \cdot 10^{-11}$$

ნალექის ხსნადობას წყალში მოენახეთ ისე: ნაქერ ხსნარში ადგილი აქვს წონასწორობას



ცხადია, ფტორის იონების კონცენტრაცია 2-ჯერ მეტია, ვიდრე კალციუმისა, ე. ი.

$$[F^-] = 2[Ca^{2+}] \quad (10)$$

ჩავსვათ რა $[F^-]$ ამ მნიშვნელობას ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებაში, მივიღებთ

$$L_{PCaF_2} = [Ca^{2+}] \cdot 2^2[Ca^{2+}]^2 = 4[Ca^{2+}]^3$$

და შემდეგ

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{L_{PCaF_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{10 \cdot 10^{-12}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$$

ეს ხსნადობა დასაშვებ ზღვარზე 200-ჯერ $\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{10^{-6}} = 200\right)$ უფრო მეტია. მაშასადამე,

წონით ანალიზში CaF_2 -ის გამოყენება შეიძლება მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ დალექვისა და გარეცხვისას ერთ-ერთი იონი კარბად იქნება დამატებული.

საკირთა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ მოცემული ტიპის ნალექების შემთხვევაში (როდესაც $x \neq y$) ცალკეული იონების (განხილულ შემთხვევაში Ca^{2+} და F^-) გაცენა სრულდებით არაა თანაბარი. (9) გამოსახულებიდან, რომელიც მყარ ფაზასა და იონთა შორის მოძრაე წონასწორობას ახასიათებს, ჩანს მოცემულ ტიპის ნალექთა არსებითი თავისებურება.

იმისათვის, რომ შესაძლებელი გახდეს CaF_2 ნალექის ნაწილაკების წარმოქმნა, საკირთა ხსნარში ერთდროულად შეხვდნენ კალციუმის ერთი და ფტორის ორი იონი. ცხადია კალციუმ-იონის ფტორის ორ იონთან ერთდროულად შეხვედრის ალბათობა მნიშვნელოვნად უფრო მცირეა, ვიდრე ფტორის ერთ იონთან შეხვედრის ალბათობა. იონების შეხვედრის ალბათობა მოცულობის ერთეულში ნაწილაკების რაოდენობის, ე. ი. იონთა კონცენტრაციის პროპორციულია. ამგვარად, კალციუმისა და ფტორის იონების ნალექში გადასვლის ალბათობა უფრო მეტად იქნება დამოკიდებული ფტორ-იონების კონცენტრაციის ცვლილებაზე, ვიდრე კალციუმის იონების კონცენტრაციის ცვლილებაზე. სხვანაირად რომ ვთქვათ, წონასწორობის (9) მდგომარეობა არსებითად დამოკიდებულია ფტორის იონების კონცენტრაციაზე და შედარებით ნაკლებად არის დამოკიდებული კალციუმის იონების კონცენტრაციაზე. თითოეული იონის სრული დალექვის პირობების გამოთვლა ასახავს მოცემული ნალექის ამ თავისებურებას.

თუ სურთ კალციუმის ფტორიდის ნალექის წარმოქმნა გამოიყენონ კალციუმის დასალექავად, მაშინ საკირთა ხსნადობა შემცირდეს ერთ ლ-ში 10^{-6} გ-იონ კალციუმამდე. ამისათვის საკირთა რომელიმე ხსნადი ფტორიდის ხსნარში კარბად შეტანა. კარბი დამლქავის საკირთო კონცენტრაციას პოულობენ ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებიდან:

$$[F^-] = \sqrt{\frac{L_{PCaF_2}}{[Ca^{2+}]}} = \sqrt{\frac{40 \cdot 10^{-11}}{10^{-6}}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{40 \cdot 10^{-6}} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

ამონიუმის ფტორიდის (მოლ. წ. 37) გამოყენების შემთხვევაში საკმარისია დაახლოებით 0,22 გ NH_4F აუბა 1 ლ წყალზე. ამგვარად, ფტორ-იონების კონცენტრაციის მცირედ გაზრდისას ნალექის ხსნადობა მკვეთრად მცირდება.

თუ კალციუმ-ფტორიდის ნალექი ფტორ-იონის განსასაზღვრავად გამოიყენება, მაშინ ფტორ-იონების კონცენტრაცია უნდა შემცირდეს 10^{-8} გ-იონამდე 1 ლ-ში. ამ მზონისათვის კალციუმის იონების საკირთო კონცენტრაციას ასე გამოთვლიან:

$$[Ca^{2+}] = \frac{L_{PCaF_2}}{[F^-]^2} = \frac{4 \cdot 10^{-11}}{[10^{-6}]^2} = \frac{4 \cdot 10^{-11}}{10^{-12}} = 40 \text{ გ-იონი/ლ.}$$

მარტივი გამოთვლა გვიჩვენებს, რომ ხსნარში კალციუმის მარტივად იმ კონცენტრაციის შექმნა, რომელიც შეესაბამება კალციუმის 40 გ-იონს, 1 ლ-ში შეუძლებელია.

წინათ ცილობდნენ ფტორის განსაზღვრისათვის გამოიყენებინათ მისი კალციუმ-ფტორიდის სახით დალექვაზე დამყარებული მეთოდი. მაგრამ, როგორც მორტიანილი გამოთვლებიდან ჩანს, ამ მეთოდს არ შეუძლია ზუსტი შედეგის მოცემა*.

* ამას გარდა, კალციუმის ფტორიდის ნალექი ადვილად ქმნის კოლოიდურ ხსნარებს, რაც უფრო მეტად აუარესებს განსაზღვრის შედეგებს.

მაგალითი 3. იპოვეთ ორვალენტოვანი რკინისაგან თუთიის ZnS-ის სახით დაცილების პირობები, თუ ხსნარში Fe^{2+} იონების კონცენტრაცია არ აღემატება 0,1 მოლს. თუთიის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლო ტოლა

$$L_{P_{ZnS}} = [Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 7 \cdot 10^{-27},$$

რკინის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლო კი

$$L_{P_{FeS}} = [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3 \cdot 10^{-20}.$$

თუთიის უფრო სრულად დალევისათვის სასურველია S^{2-} იონების კონცენტრაციის რაც შეიძლება მეტად გაიზარდოს, მაგრამ ამან შეიძლება გამოიწვიოს რკინის დალევა. იმისათვის რომ რკინა არ დაილეოს, თუ მისი კონცენტრაცია 0,1 მოლს ტოლა, საჭიროა S^{2-} იონების კონცენტრაცია არ აღემატებოდეს სიდიდეს:

$$[S^{2-}] = \frac{L_{P_{FeS}}}{[Fe^{2+}]} = \frac{3 \cdot 10^{-20}}{10^{-1}} = 3 \cdot 10^{-19} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

მოხდება თუ არა ამ პირობებში თუთიის სრული დალევა, შეიძლება გამოვიანგარიშოთ თუთიის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლოდან

$$[Zn^{2+}] = \frac{L_{P_{ZnS}}}{[S^{2-}]} = \frac{7 \cdot 10^{-27}}{3 \cdot 10^{-19}} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

გამოთვლის შედეგი გვიჩვენებს, რომ თუთიის დალევა რაოდენობრივ იქნება.

S^{2-} იონების საჭირო კონცენტრაციის შექმნის პირობები დაწერილებით განხილულა §11-ში. მოკლე შემთხვევისათვის წყალბად-იონთა საჭირო კონცენტრაციის გამოთვლა ასე შესაძლებელია. გოგირდწყალბადის დისოციაციის მუდმივა ტოლა

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-22}.$$

თუ შევიღებთ, რომ გოგირდწყალბადის მოლეკულების კონცენტრაცია, მის ნაწერ ხსნარში $[H_2S]$ 0,1 მოლს ტოლა, ზემოთ გაანგარიშებული პირობის თანახმად ($[S^{2-}] = 3 \cdot 10^{-19}$), ვპოულობთ:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2S} [H_2S]}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-22} \cdot 10^{-1}}{3 \cdot 10^{-19}}} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

ამგვარად, თუთიის და რკინის დასაცილებლად საჭიროა ხსნარის მკვეთრობა იყოს $6 \cdot 10^{-3}$. ზე არანაკლები; წინააღმდეგ შემთხვევაში შესაძლოა თუთიასთან რკინის ერთდროულად გამოლევა. უფრო მაღალი მკვეთრობისათვის თუთიის დალევა შედარებით არასრული იქნება. მაგრამ, როგორც წინა გამოთვლადან ჩანს, მკვეთრობის მცირე გაზრდა დასაშვებია, ვინაიდან გამოთვლო პირობებში თუთიის ხსნადობა უდრის $2,3 \cdot 10^{-8}$ გ-იონი/ლ., ე. ი. დასაშვებ მინიმუმზე მნიშვნელოვნად უფრო დაბალია.

§ 11. ნალექების ხსნადობა მჟავებში

თვისებით და რაოდენობით ანალიზში გამოყენებულ ნალექთა უმრავლესობა სუსტ მჟავათა მარილებია*. ასე მაგალითად, კარგად არის ცნობილი ფოსფატების, კარბონატების, სულფიდების, ოქსალატების, ოქსიჰიდროლატებისა და სუსტ-მჟავათა მრავალი სხვა ძნელად ხსნადი მარილების ნალექების წარმოქმნა. მაგრამ ტერმინი „სუსტი მჟავა“, ნიშნავს ამ მჟავას ანიონსა და წყალბადის იონებს შორის ძლიერ კავშირს. რაც უფრო სუსტია მჟავა, მით უფრო ძლიერია ამ მჟავას ანიონსა და წყალბად-იონებს შორის კავშირი. ამიტომ წყალბად-იონთა კონცენტრაცია

* წყალხსნარში იონებად მცირედ დისოცირებულ მჟავას სუსტს უწოდებენ.

ძალიან ძლიერ მოქმედებს ყველა წონასწორობაზე, სადაც მონაწილეობს სუსტ მჟავათა ანიონები. ამ წონასწორობათა რიცხვს ეკუთვნის სუსტ მჟავათა მარილები სნაღებების წარმოქმნისა და გახსნის რეაქციები.

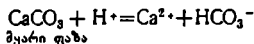
ძლიერ მჟავათა მარილების ნალექთა ხსნადობა არ არის დამოკიდებული ხსნარში წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე. ასე მაგალითად, $AgCl$ -ის მყარ ფაზასთან წონასწორობაშია ვერცხლისა და ქლორის იონები. ხსნარში ქლორის იონები არ უკავშირდება წყალბად-იონებს, რადგან კიდევ რომ წარმოიშვას HCl -ის მოლეკულა, იგი სრული დისოციაციის გამო, მაშინვე კვლავ დაიშლებოდა იონებად, ამიტომ ვერცხლის ქლორიდი არ იხსნება აზოტმჟავაში.

პირიქით, სუსტ მჟავათა მარილების ხსნადობაზე ხსნარის მჟავიანობა არსებით გავლენას ახდენს*. ასე მაგალითად, $C_2O_4^{2-}$ იონებს შეუძლიათ ურთიერთქმედება კალციუმის იონებთან, კალციუმის ოქსალატის წარმოქმნით. $C_2O_4^{2-}$ იონებს შეუძლია შეუერთდეს H^+ იონებს, სუსტი მჟაუნმჟავას მოლეკულების წარმოქმნით. კალციუმის ოქსალატის წარმოქმნა ან გახსნა, კალციუმის დალექვის ხარისხი და წონასწორობის სხვა მახასიათებელი დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე, აგრეთვე მჟავას დისოციაციის მუდმივასა და ნალექის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეზე. ბარიუმის კარბონატისა და ბარიუმის ოქსალატის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეები თითქმის თანაბარია. მაგრამ ნახშირმჟავა უფრო სუსტია, ვიდრე მჟაუნმჟავა, ე. ი. CO_3^{2-} ანიონი სხვა თანაბარ პირობებში უფრო ძლიერ უკავშირდება წყალბად-იონებს, ვიდრე $C_2O_4^{2-}$ ანიონი. ამიტომ $BaCO_3$ ადვილად იხსნება ძმარმჟავაში, BaC_2O_4 -ის ხსნადობა კი იგივე პირობებში თითქმის არ იცვლება. თუ ორი ნალექი ერთი და იგივე მჟავას მარილია, მაგალითად სულფიდები, მაშინ, სხვა თანაბარ პირობებში, მჟაუნებში ხსნადობა დამოკიდებულია ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეზე. ცნობილია, რომ წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შეცვლით შესაძლებელია მრავალრიცხოვან კატიონთა დაცილება სულფიდების, ფოსფატებისა და ლითონთა სხვა ნაერთების სახით სუსტ არაორგანულ და ორგანულ მჟავათა ანიონებისაგან, ამგვარად, ხსნარის მჟავიანობის მნიშვნელობა ლითონების დალექვისა და დაცილებისათვის მეტად ღიძია.

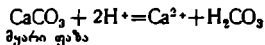
მჟაუნებში ნალექების ხსნადობის გამოთვლა რამდენადმე რთულდება, იმასთან დაკავშირებით, რომ სუსტ მჟავათა უმრავლესობა, ამავე დროს, მრავალფუძიანი მჟაუნებია. წონასწორობაში რამდენიმე წყალბად-იონის მონაწილეობა ართულებს გამოთვლას. მრავალფუძიანი მჟაუნები საფეხურებრივ დისოციირდება, ამიტომ ასეთი მჟაუნების ანიონებსა და წყალბად-იონებს შორის ურთიერთქმედებას აგრეთვე საფეხურებრივი ხასიათი აქვს. წყალბად-იონთა კონცენტრაციასთან დაკავშირებით წარმოიქმნება რეაქციის ესა თუ ის პროლექტი. ასე მაგალითად, წყალბად-იონ-

* ნალექები, რომლებიც ძლიერ სუსტი მჟავას მარილებია, ურთიერთქმედებენ წყლის H^+ იონებთან, ე. ი. განილიან ჰიდროლიზს, რაც არღვევს წონასწორობას მყარ ფაზასა და ხსნარს შორის. ზოგიერთი მყარი ნივთიერება, როგორცაა Al_2S_3 ჰიდროლიზის შედეგად მთლიანად იშლება; ამ დროს ალუმინის სულფიდი გარდაიქმნება ალუმინის ჰიდროქსიდად. სხვა შემთხვევებში, მაგალითად $MgNH_4PO_4$ -ის შემთხვევაში, ხსნადობა მნიშვნელოვნად იზრდება; ჰიდროლიზით გამოწვეული ხსნადობის შესამცირებლად საჭიროა წყლის წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შემცირება, მაგალითად NH_4OH -ის დამატებით. საკითხი ნალექების ჰიდროლიზის შესახებ მჭიდროდ არის დაკავშირებული მჟავიანობის გავლენის საკითხთან, მაგრამ არ შედის რაოდენობითი ანალიზის ზოგადი კურსის პროგრამაში. მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატის დალექვისა და გარეცხვის პირობების გადმოცემისას პრაქტიკულ ნაწილში განხილულია ერთი მნიშვნელოვანი კერძო შემთხვევა (იხ. § 43).

თა მკირე კონცენტრაციისას კალციუმის კარბონატის გახსნა შეიძლება წარმოვიდ-
გინოთ განტოლებით:



უფრო მაღალი მჟავიანობის შემთხვევაში გახსნა მიმდინარეობს სხვა განტო-
ლების მიხედვით:



მაგალი პრაქტიკულად მნიშვნელოვანი შემთხვევისათვის შეიძლება მივი-
ლოთ, რომ გახსნა მიმდინარეობს უკანასკნელი ტიპის განტოლების მიხედვით, ე. ი. წარმოიშობა სუსტი მჟავას მოლეკულები (და არა მჟავე მარილის იონი). მაგრამ
საქიროა, მხედველობაში ვიჭონით, რომ ეს დებულება სწორია, მხოლოდ ხსნა-
რის დიდი მჟავიანობისას.

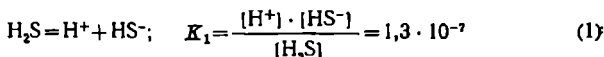
უფრო ზუსტად ამ დებულების გამოყენების ზღვარი შეიძლება განისაზღვროს ასე. ორფუ-
ძიანი მჟავას დისოციაციის პირველი კონსტანტის გამოსახულებიდან

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

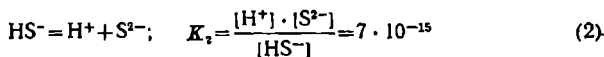
პოულობენ, რომ თუ $[\text{H}^+] > K_1$, მაშინ $[\text{H}_2\text{A}] > [\text{HA}^-]$, ე. ი. H_2A მოლეკულების კონცენტრაცია
ტოლან ან მეტი მჟავე მარილის იონების კონცენტრაციაზე. იღებენ რა მხედველობაში, რომ ყოველ
თვის $K_1 > K_2$, შეიძლება ანალოგიურად ვაჩვენოთ, რომ ამავე პირობებში თავისუფალი ანიონე-
ბის $[\text{H}^+] > K_1$ კონცენტრაცია გატოლებით ნაკლები იქნება, ვიდრე მოლეკულების კონცენტრაციაა.
ამგვარად, როდესაც $[\text{H}^+] > K_1$, მაშინ შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ წონასწორობა გადანაცვლებუ-
ლა ძირითადად მჟავას მოლეკულების წარმოქმნისაკენ და არა მჟავე მარილების იონებისაკენ. მა-
შასადავ, ზემოთ დასახელებული დებულება ოდესეა პრაქტიკულად სწორი შედეგებს იმ შემთხვე-
ვაში, თუ წვალბად-იონთა კონცენტრაციის რიცხობრივი მნიშვნელობა მეტია, ვიდრე მჟავას პირ-
ველი დისოციაციის კონსტანტა, რომლის ანიონი ნალექის ანიონს* წარმოადგენს.

ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მაგალითის სახით შეიძლება განვიხილოთ სულფი-
დების მჟავეებში ხსნადობა. ორფუძიანი მჟავასათვის H_2S ცნობილია ორი საფე-
ხური და შესაბამისად დისოციაციის ორი კონსტანტა**.

პ ი რ ვ ე ლ ი ს ა ფ ე ხ უ რ ი:



მეორე საფეხური:



მიახლოებითი გამოთვლის პირობის შესაბამისად მჟავას სიძლიერე შეიძლება
დახასიათდეს მულტივი სიდიდით, რომელიც გამოხატავს ორივე წყალბად-იონე-
ბის სულფიდ S^{2-} ანიონთან კომიური ბმის საერთო ენერჯიას. სხვაგვარად, რომ

* ნალექების სხვადასხვა პირობებში მჟავეში ხსნადობის დაწერილებითი გამოთვლის შესა-
ხებ იხ. А. К. Бабко, Научные записки Киевского государственного университета, 1935, стр. 120.

** კონსტანტები დადგენილია კალუმის ჰიდროჯენის 1 ნორმალბობის არეში, იხ. M. Wid-
mar, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. acta, 47, 266, 1964.

ვთქვათ, მიახლოებითი გამოთვლისათვის* შეიძლება შეავას დისოციაცია წარმოვიდგინოთ ასე:



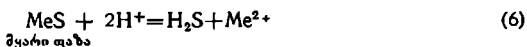
ამ პროცესის სრული დისოციაციის მუდმივას შესატყვისი მნიშვნელობა ტოლი იქნება:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} \quad (4)$$

თუ შევადარებთ (4) განტოლებას (1) და (2) განტოლებებს, მივიღებთ:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1 K_2 = 1 \cdot 10^{-21} \quad (5)$$

ორვალენტოვანი მეტალის სულფიდის MeS ნალექსა და შეავას შორის რეაქცია შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ:



ხოლო ამ წონასწორობის მუდმივა:

$$K_{წონ.} = \frac{[H_2S] \cdot [Me^{2+}]}{[H^+]^2} \quad (7)$$

რეაქცია (6), ცხადია, მით უფრო ინტენსიურად წავა მარჯვნივ, რაც უფრო მეტია მოცემული სულფიდის ნალექის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდე და რაც უფრო ნაკლებად დისოცირდება H_2S შეავა. მართლაც, (7) განტოლება რომ გავამრავლოთ და გავუყოთ S^{2-} იონების კონცენტრაციის მნიშვნელობაზე და შემდეგ შევადაროთ (4) განტოლებას და ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებას, მივიღებთ

$$K_{წონ.} = \frac{[H_2S] \cdot [Me^{2+}] \cdot [S^{2-}]}{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]} = \frac{L_{P_{MeS}}}{K_{H_2S}} \quad (8)$$

ნალექის ხსნადობის ნამრავლისა და შესაბამისი შეავას დისოციაციის მუდმივები, ჩვეულებრივ, ცნობილია. ამიტომ (8) განტოლებიდან შეიძლება გამოვითვალოთ წონასწორობის მუდმივას სიდიდე. თუ ეს სიდიდე ვიცით, შეიძლება ნალექების ხსნადობის გამოთვლა ხსნარის შეავიანობასთან დამოკიდებულებით. რამდენიმე ტიპური ამოცანა განხილულია ქვემოთ მოტანილ მაგალითებში.

მაგალითი 1. გავიანგარიშოთ სპილენძის სულფიდის ხსნადობა 1 N შეავას ხსნარში. სპილენძის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლი (იხ. ცხრილი 4, გვ. 117) ტოლია $L_{P_{CuS}} = 3 \cdot 10^{-38}$. (8) განტოლების თანახმად გამოვითვალოთ

$$K_{წონ.} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{L_{P_{CuS}}}{K_{H_2S}} = \frac{3 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 10^{-21}} = 3 \cdot 10^{-17} \quad (9)$$

(6) განტოლებიდან ჩანს, რომ გოგირდწყალბადის (ან სპილენძის) სიჭარბის არათანაობისას ხსნარში უნდა გადავიდეს ლითონის იმდენი იონი, რამდენიც სუსტი შეავა H_2S -ის შოლექულა წარმოიქმნება. მაშასადამე, შეიძლება დაიწეროს $[Cu^{2+}] = [H_2S]$.

* ზემოთ აღნიშნული პირობის თანახმად, ასეთი განგარიშება გოგირდწყალბადისათვის მოგვეცემს საკმაოდ სწორ შედეგებს, როდესაც $[H^+] > K$, ე. ი. წყალბად-იონების ყველა კონცენტრაციის შემთხვევაში, რომელიც უფრო მეტი იქნება, ვიდრე $[H^+] = K_1 = 10^{-7}$. ამგვარად, ყველაზე სუსტი შეავების მოქმედებისასაც კი სულფიდების ხსნადობა შეიძლება საკვებით ზუსტად გავიანგარიშოთ მოცემული გამარტივებულ სქემის მიხედვით. მსჯელობა ზოგად სახისაა და ის შეგვიძლია გამოვიყენოთ სხვა შემთხვევებისათვისაც.

თუ ამას ჩავსვამთ (9) განტოლებაში მივიღებთ:

$$[Cu^{2+}] = [H_2S] = \sqrt{K_{წმ.} [H^+]^2} = \sqrt{3 \cdot 10^{-17}} = \sqrt{30 \cdot 10^{-18}} \approx 5 \cdot 10^{-9} \quad (10)$$

თუ ხსნარში არ არის შვეა, მაშინ სპილენძის სულფიდის ხსნადობა უნდა უდროდეს

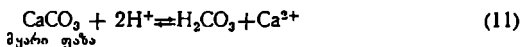
$$[Cu^{2+}] = \sqrt{L_{p_{CuS}}} = \sqrt{3 \cdot 10^{-38}} = 1,7 \cdot 10^{-19} \text{ გიონი/ლ.}$$

შეადარებთ რა ამ სიდიდეს (10) განტოლების მიხედვით მიღებულ სიდიდეს, ეპოვებით, რომ 1 N შვეას ხსნარს მოქმედებით სპილენძის სულფიდის ხსნადობა ძალიან იზარდება. მიუხედავად ამისა, როგორც (10) განტოლებიდან ჩანს, სპილენძის სულფიდის ხსნადობა 1 ლ შვედგენს: მხოლოდ $5 \cdot 10^{-9}$ გიონს, რაც ვერ აღწევს ხსნადობის ზღვარს, ე. ი. 10^{-8} გიონს 1 ლ [იხ. § 10, განტოლება (1)]. ამგვარად, უნდა ჩაეთვალოს, რომ CuS შვეას ხსნარში პრაქტიკულად არ იხსნება*.

მაგალითი 2. გავიანგარიშოთ კალციუმის კარბონატის ხსნადობა წყალბადოვანთა კონცენტრაციისას**, რომელიც უდრის $H^+ = 1 \cdot 10^{-2}$. ნახშირშვეას დისოციაციის მუდმივები შეადგენს $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-7}$ და $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$. აქედან გავიანგარიშებთ

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2 [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = K_1 \cdot K_2 = 1,8 \cdot 10^{-17}.$$

კალციუმის კარბონატის ხსნადობის ნამრავლი ტოლია $L_{p_{CaCO_3}} = 5 \cdot 10^{-9}$, წონასწორობას წარმოედგენთ ამგვარად:



ამ წონასწორობისათვის (9) გამოსახულების შესატყვისად შეიძლება მოენახოთ

$$K_{წმ.} = \frac{[H_2CO_3][Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{L_{p_{CaCO_3}}}{K_{H_2CO_3}} = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{1,8 \cdot 10^{-17}} = 2,8 \cdot 10^8. \quad (12)$$

ამოცანის პირობის თანახმად, შესაძლებელია ნალექის ხსნადობის გამოთვლა კარბო დამლევიის ართანობისას. ამიტომ $[H_2CO_3] = [Ca^{2+}]$. ჩავსვამთ რა ამ ტოლობას (12) გამოსახულებაში, მივიღებთ

$$[Ca^{2+}] = [H_2CO_3] = \sqrt{K_{წმ.} [H^+]^2} = \sqrt{2,8 \cdot 10^8 \cdot 10^{-10}} = 0,17 \text{ გიონ/ლ}$$

მაგალითი 3. გამოვთვალოთ კალციუმის სულფიდის ხსნადობა, გოგირდწყალბადის გატარებისას ხსნარში, რომელიც შეიცავს ძლიერ შვეას 0,1 N კონცენტრაციით. კალციუმის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლი $1 \cdot 10^{-28}$ ტოლია.

ამოცანების ეს ტიპი განსხვავდება წინასაგან იმით, რომ აქ წონასწორობისას კარბო დამლევი გააქვს, მოცემულ შემთხვევაში — გოგირდწყალბადი. გოგირდწყალბადის გატარებისას წარმოქმნება H_2S -ის ნაყრი წყალხსნარი. გოგირდწყალბადის წყალში** ხსნადობა 30° და 1 ატმ. (H_2S პარციალური წნევა) ტოლია 0,1 მოლისა 1 ლ-ში. ამგვარად, გოგირდწყალბადის ნაყრი ხსნარისათვის ეღებებოთ

$$[H_2S] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ მოლ/ლ.} \quad (13)$$

(9) გამოსახულების შესაბამისად ეპოვებით წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობას

$$K_{წმ.} = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{L_{p_{CdS}}}{K_{H_2S}} = \frac{10^{-28}}{20^{-21}} = 1 \cdot 10^{-7}. \quad (14)$$

* აქ განხილულია მხოლოდ წყალბადოვანების გავლენა. ცხადია, დამენგავეების (H_2O_2 , NO_2^- და ა. შ.) ექსტრემული მოქმედებისას გახსნა მოხდება და გამოიყოფა გოგირდი.

** ეს დახლოებით შეესაბამება მშარშვეას H^+ იონების კონცენტრაციას რომელიმე აცტობის ტოლი კონცენტრაციით თანაობისას.

*** იხ. Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.

თუ მხედველობაში მივიღებთ (13) გამოსახულებას, და მასთან გაითვალისწინებთ, რომ ამოცანის პირობის თანახმად $[H^+] = 10^{-1}$, (14) ტოლობიდან მივიღებთ

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{წონ.}[H^+]^2}{[H_2S]} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ გ.იონი/ლ.}$$

ამგვარად, მოცემულ პირობებში მიღწეულ იქნება პრაქტიკულად კადმიუმის სრული დალექვა.

მაგალითი 4. გაკვიანგარიშოთ ხსნარის მჟავიანობა, რომელიც საჭიროა რკინის სულფიდის პრაქტიკულად სრული დალექვისათვის გოგირდწყალბადის გატარებისას. რკინის სულფიდის ხსნადობის ნაშრომი

$$Lp_{FeS} = [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3 \cdot 10^{-20}$$

ამოცანის გადაწყვეტა შეიძლება წინა ამოცანების ანალოგიურად. წონასწორობის მუდმივა ტოლია:

$$K_{წონ.} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{Lp_{FeS}}{K_{H_2S}} = \frac{3 \cdot 10^{-20}}{10^{-21}} = 30.$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ ამოცანის მოთხოვნას ($[Fe^{2+}] = 10^{-6}$) და ამოცანის პირობას ($[H_2S] = 10^{-1}$), ვიპოვებთ

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[Fe^{2+}] \cdot [H_2S]}{K_{წონ.}}} = \sqrt{\frac{10^{-6} \cdot 10^{-1}}{30}} \approx 6 \cdot 10^{-5},$$

ე. ი. $pH = -\lg [H^+] = 4,2$.

§ 12. ნალექების ხსნადობა კომპლექსწარმოქმნელების თანაობისას

წონით ანალიზში ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ ორი იონის— B^{x+} კატიონისა და A^{y-} ანიონის ურთიერთქმედების შედეგად ძნელად ხსნადი ნაერთების წარმოქმნას. ერთ-ერთი ამ ორნაგანი განსასაზღვრავი კომპონენტია, მეორე კი — დალექვა. მაგრამ რეაქციის ორივე კომპონენტს შეუძლია შევიდეს სხვაგვარ ურთიერთქმედებაში, რაც იწვევს ნალექის ხსნადობის შეცვლას. მრავალი ანიონისათვის, რომლებიც ქმნის ნალექს, მეტად დამახასიათებელია წყალბადიონთან შეკავშირების უნარი, რის შედეგად წარმოიქმნება სუსტი მჟავის მოლეკულები. ეს ურთიერთქმედება განხილულია § 11. კატიონებისათვის, რომლებიც ქმნის ნალექს, მეტად დამახასიათებელია ურთიერთქმედება სხვადასხვა კომპლექსწარმოქმნელებთან. ნალექის კატიონის კომპლექსში შეკავშირების შედეგად წონასწორობა მყარ ფაზასა და ხსნარს შორის გადაინაცვლებს ნალექის განხსნაყენ.

ნალექის ხსნადობა გარეშე კომპლექსწარმოქმნელების თანაობისას; შენიღბვა. კომპლექსების წარმოქმნის რეაქცია ფართოდაა გამოყენებული თვისებით და რაოდენობით ანალიზში, კატიონების დასაცილებლად („შენიღბვა“). ასე მაგალითად, ცნობილია, რომ რკინისა და სპილენძის იონების დაცილება დამყარებულია ჰარბი ამიაკის მოქმედებაზე, ამ დროს სპილენძი წარმოქმნის ხსნად ამიაკატს, რკინა კი ილექება ჰიდროქსიდის სახით.

სპილენძისა და კადმიუმის დასაცილებლად კომპლექსწარმოქმნელებად იყენებენ თიოშარდოვანას $CS(NH_2)_2$ ან კალიუმის ციანიდს. ეს კომპლექსწარმოქმნელები იმდენად მტკიცედ ბოჭავენ (ნიღბავენ) სპილენძის იონებს, რომ გოგირდწყალბადი ვერ ლექავს სპილენძის სულფიდს. კადმიუმი გაცილებით უფრო ნაკლებ-

ბად მდგრად კომპლექსს წარმოქმნის და ამიტომ გოგირდწყალბადით ილექება CdS სახით.

ნიკელის დალექვისას დიმეტილგლიოქსიმით ტუტე არეში, რკინის თანაობისას, გამოიყოფა რკინის ჰიდროქსიდი; რკინის გველენის აცილების მიზნით მას ლენის მჟავათი ან მისი მარილებით ბოჭავენ (ნიღბავენ) მდგრად კომპლექსში, რომელიც ტუტით არ იშლება.

ტუტისა და ბარიუმის სულფატების დაცილება შეიძლება, თუ მათ დავამუშავებთ ნატრიუმის აცეტატის ხსნარით, ვინაიდან ტუტია CH_3COO^- ანიონთან ქმნის კომპლექსურ ნაერთს.

სხვადასხვა არაორგანული კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენება, როგორცაა NH_3 , KCN, KJ და სხვ. ცნობილია თვისებითი ანალიზიდან. ზოგიერთი დამატებითი ცნობები ორგანული კომპლექსწარმოქმნელების შესახებ მოცემულია § 23 და § 122-ში.

კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენება მნიშვნელოვნად ამარტივებს კატიონების დაცილებას. ხელისშემშლელი იონების კომპლექსში შებოჭვა (შენიღბვა) არსებითად შეესაბამება ამ იონების ხსნარიდან მოცილებას. ამავე დროს იონების ასეთი „მოცილება“ არ მოითხოვს დროისა და შრომის ხარჯვას გაფილტვრაზე, გარეცხვაზე და ა. შ.

კატიონების კომპლექსში გადაყვანისას ნალექთა ხსნადობის გაანგარიშება რამდენადმე გამწვანებულია, რადგან მრავალი კომპლექსიონისათვის ცნობილი არ არის დისოციაციის მუდმივას ზუსტი სიდიდეები (უმდგრადობის მუდმივები). გარდა ამისა, კომპლექსური იონები, რომლებიც რამდენიმე კოორდინაციულ ჯგუფს შეიცავს (ჩვეულებრივ 4 ან 6) წარმოიქმნება და დისოციირდება საფეხურებრივად, მრავალფეხიანი მჟავების მსგავსად. და ბოლოს კომპლექსნაერთთა მრავალი მნიშვნელოვანი ჯგუფის (ციანიდები, ლენის მჟავა და სხვა კომპლექსები) წარმოქმნის წონასწორული მდგომარეობა დამოკიდებულია ხსნარის მჟავანობაზე (იხ. § 23).

მაგალითისთვის გავიანგარიშოთ კადმიუმის კარბონატისა და სულფატის ხსნადობის სიდიდე კალიუმის ციანიდის 0,1 M ხსნარში. კადმიუმი KCN-თან წარმოქმნის $\text{K}_4[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ კომპლექსურ ნაერთს. ეს ნაერთი კარგად დისოციირდება $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ იონად და კალიუმის ორ იონად და ამ მხრივ არ განსხვავდება ძლიერი ელექტროლიტებისაგან, როგორცაა მაგალითად K_2SO_4 . სწორედ კომპლექსურია ანიონი $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, რომელიც განსხვავებით კადმიუმის მთელი რიგი სხვა ნაერთისაგან, როგორცაა მაგალითად $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, ძალიან სუსტად დისოციირდება. მისი დისოციაცია, ზოგადი სახით* შეიძლება წარმოვიდგინოთ განტოლებით



კომპლექსის $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ დისოციაციის მუდმივა (უმდგრადობის მუდმივა) გამოისახება ასე

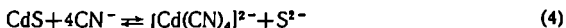
$$K_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-17} \quad (2)$$

კადმიუმის სულფიდის ხსნადობის ნამრაველი უდრის

$$L_{\text{CdS}} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-28} \quad (3)$$

* საფეხურბრივი დისოციაციის ვარიანტებით.

კადმიუმის სულფიდის ნალექსა და კალიუმის ციანიდის ხსნარს შორის რეაქციის განტოლება შეიძლება ამგვარად დაიწეროს:



ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა

$$K_{\text{წონ}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} \quad (5)$$

თუ (5) გამოსახულებას გავამრავლებთ და გაეყოფთ კადმიუმის კონცენტრაციის მნიშვნელობაზე და შემდეგ (2) და (3) გამოსახულებას შევადარებთ, მივიღებთ

$$K_{\text{წონ}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] [\text{S}^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} \cdot \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{L_{\text{PCdS}}}{K_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}}} \quad (6)$$

სხვაგვარად რომ ვთქვათ, წონასწორობა (4) მით უფრო მეტად იხრება მარჯვნივ, რაც უფრო მეტად ხსნადია ნალექი და, მეორე მხრივ, რაც უფრო მდგრადია კომპლექსი, ე. ი. რაც უფრო ნაკლებია მისი დისოციაციის მუდმივა.

ამოცანის პირობის თანახმად, საჭიროა გამოვთვალოთ ნალექის ხსნადობა KCN 0,1M ხსნარში H₂S-ის გაუტარებლად. თუ ამ პირობას მხედველობაში მივიღებთ, შეიძლება ჩავთვალოთ (4) განტოლების შესაბამისად, რომ S²⁻ იონები იმდენივე მიიღება, რამდენიც [Cd(CN)₄]²⁻ იონი წარმოიქმნება, ე. ი. [S²⁻] = [Cd(CN)₄]²⁻. ჩავსვათ რა (6) განტოლებაში შესაბამის მნიშვნელობებს, გვექმნება:

$$K_{\text{წონ}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]^2}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]^2}{(10^{-1})^4} = \frac{L_{\text{PCdS}}}{K_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}}} = \frac{10^{-28}}{10^{-17}} = 1 \cdot 10^{-11} \quad (7)$$

აქედან ვიპოვოთ

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = \sqrt{K_{\text{წონ}}[\text{CN}^-]^4} = \sqrt{1 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-4}} = \sqrt{10^{-15}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ გ-იონი/ლ}$$

ამგვარად, თუმცა კადმიუმის სულფიდის ხსნადობა, კალიუმის ციანიდის თანახმობის მნიშვნელოვნად იზრდება, მაგრამ, მიუხედავად ამისა, კადმიუმის სულფიდის KCN 0,1 M ხსნარში პრაქტიკულად უხსნადია.

კადმიუმის კარბონატის ხსნადობის ნამრავლი უდრის 2,5 · 10⁻¹⁴. (6) და (7) განტოლებათა თანახმად, ვლებულობთ

$$K_{\text{წონ}} = \frac{L_{\text{PCdCO}_3}}{K_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-14}}{10^{-17}} = 2,5 \cdot 10^3 \quad (8)$$

და შემდეგ:

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = \sqrt{K_{\text{წონ}}[\text{CN}^-]^4} = \sqrt{2,5 \cdot 10^3 \cdot 10^{-4}} = 0,5 \text{ გ-იონი/ლ.} \quad (9)$$

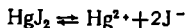
მიღებული სიდიდე გვიჩვენებს, რომ კადმიუმის კარბონატი კარგად იხსნება კალიუმის ციანიდის ხსნარში.

ნალექების ხსნადობა ჭარბ დამლექავთან კომპლექსის წარმოქმნის გამო. მთელ რიგ ნალექებს აქვს უნარი ჭარბ დამლექავთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნას ხსნადი კომპლექსური ნაერთები. მაგალითად, კარგად არის ცნობილი ბისმუტის იოდიდის ან ვერცხლისწყლის იოდიდის თვისებები. ეს ნივთიერებანი წყალში მცირედ ხსნადია: ბისმუტის იოდიდისათვის ხსნადობა შეადგენს 10⁻⁶ მოლამდე 1 ლიტრში, ვერცხლისწყლის იოდიდისათვის, შესაბამისად 2 · 10⁻³ მოლი 1 ლ-ში. ამგვარად, ამ ნალექების ხსნადობა ახლოს არის, მაგალითად ტყვიის სულფატის ხსნადობასთან. მიუხედავად საკმარის მცირე ხსნადობისა, არ შეიძ-

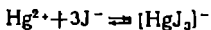
ლება Bi_3^+ ან Hg_2^+ ტიპის ნალექების გამოყენება რაოდენობით ანალიზში შესატყვისი კატიონების დასაცლებლად. განსასაზღვრავი იონის, მაგალითად Hg^{2+} ან Bi^{3+} შემკვლეობა, წინასწარ (ანალიზის დაწყების წინ), რა თქმა უნდა, ცნობილი არ არის. ამიტომ არ შეიძლება დამლექავის, მოცემულ შემთხვევაში იოდის იონების, ზუსტად საჭირო რაოდენობით მიმატება. დამლექავის ჭარბი რაოდენობის შეტანისას კი ასეთი ნალექები იხსნება კომპლექსური იონების HgJ_2^- ან BiJ_4^- -ის წარმოქმნით.

ცნობილია დიდი რაოდენობა მსგავსი ნალექებისა, რომელთა წყალში ხსნადობა აკმაყოფილებს წონითი ანალიზის მოთხოვნებს; მაგრამ დამლექავის სიჭარბისას კომპლექსების წარმოქმნა შეუძლებელს ხდის მათ გამოყენებას. ასეთია, მაგალითად, უმრავლეს ლითონთა ციანიდები, სპილენძის ოქსალატი, თუთიის ჰიდროქანიდი, ქრომის ფოსფატი და რიგი სხვა ნალექებისა. ეს თვისება მრავალ სხვა ნალექს ნაკლებად აქვს გამოისახული.

უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგი ნალექის ამ თვისებებურებასთან დაკავშირებით ხსნადობის გამოთვლის ჩვეულებრივი მეთოდი ჭარბი საერთო იონების მოქმედებისას, ასეთ შემთხვევებში იძლევა სრულიად არასწორ შედეგს. ხსნადობის ნამრავლის პრინციპი გვიჩვენებს, რომ საერთო იონების კონცენტრაციის გაზრდისას, ისინი ბოკავენ საწინააღმდეგოდ დამუხტულ იონებს, გადააყვით ნალექში და ამიტომ ამ უკანასკნელთა კონცენტრაცია მცირდება. მაგრამ ხსნადობის ნამრავლის პრინციპის მექანიკურად გამოყენება არ შეიძლება. ყველაზე უფრო მარტივ შემთხვევაში საერთო იონის ჭარბად შეტანისას შემჩნეულია მხოლოდ ნალექის ახალი ნაწილაკების წარმოქმნა. მაშინ ხსნადობა საერთო იონების ჭარბად მოქმედებისას მართლაც მცირდება, როგორცეც ადრე იყო განხილული. მაგრამ ურთიერთქმედებას შეიძლება სხვა ხასიათი ექმნოდეს. თუ ვერცხლის წყლის იოდის ნაჯერ ხსნარს ჭარბად დაეუმატებთ იოდის იონებს, მაშინ ვერცხლისწყლის იონების კონცენტრაცია, ხსნადობის ნამრავლის პრინციპთან შესაბამისად, მცირდება. მაგრამ ვერცხლისწყლის იონები არ გადავა მყარ ფაზაში. პირიქით, ვერცხლისწყალი ნალექიდანაც კი გადადის ხსნარში, ვინაიდან მოცემულ პირობებში ვერცხლისწყლის იონების და იოდის იონების ურთიერთქმედება იწვევს ხსნარში კომპლექსური იონის წარმოქმნას.

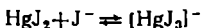


მყარი
ფაზა



კომპლექსი
ხსნარში

შეჯამებისას, მივიღებთ

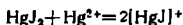


მყარი კომპლექსი
ფაზა ხსნარში

ჭარბი დამლექავის მოქმედების ზოგადი განხილვისას შეიძლება გავარჩიოთ. ნალექების რამდენიმე ტიპი. მოხერხებულია ხსნადობის დამოკიდებულება საერთო იონის კონცენტრაციაზე გამოისახოს გრაფიკულად. ამისათვის ორდინატთა ღერძზე გადაზომავენ ნალექის ხსნადობის მნიშვნელობას, აბსცისთა ღერძზე კი— ჭარბად აღებული საერთო იონის კონცენტრაციის სიდიდეს (ნახ. 5).

ზოგ შემთხვევაში, მაგალითად $BaSO_4$ -ის შემთხვევაში, საერთო იონების სიჭარბე ამცირებს ნალექის ხსნადობას. სხვა შემთხვევაში, მაგალითად HgJ_2 -ის, შემთხვევაში დამლუქავის სიჭარბე (J-იონების ან Hg^{2+} იონების) კომპლექსური იონების წარმოქმნის გამო ზრდის ნალექის ხსნადობას.

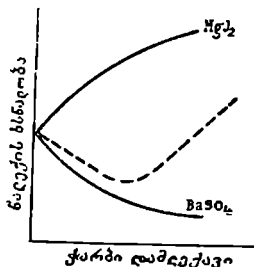
აუცილებლად უნდა აღინიშნოს, რომ HgJ_2 ტიპის ნალექების შემთხვევაში საერთო კატიონების სიჭარბე კომპლექსური იონების წარმოქმნის გამო ჩვეულებრივ ასევე იწვევს ნალექის ხსნადობის გაზრდას. ასე, მაგალითად, ვერცხლისწყლის იოდოდი $Hg(NO_3)_2$ -ის დამატებისას, საკმაოდ კარგად იხსნება კომპლექსური კატიონების წარმოქმნით



თუ ნალექი თავისი ქიმიური შედგენილობით წარმოადგენს კოორდინაციულად ნაქერ კომპლექსს, მაშინ ანიონების სიჭარბის შემთხვევაში ნალექის ხსნადობა ეერ გაზრდება. ამავე დროს, საერთო კატიონების ქარბად შეტანისას შეიძლება წარმოიქმნას ხსნადი კოორდინაციულად არანაქერი ნაერთები. ასე, მაგალითად, ფტორ-იონების ქარბად შეტანისას K_3AlF_6 ნალექის ხსნადობა მცირდება, მაგრამ $AlCl_3$ მოქმედებით იზრდება.

მეორე ტიპის ნალექთა წარმოქმნის გამოყენება, შესაბამისი იონების დასალექად, როგორც ჩანს არ შეიძლება. მხედველობაში უნდა ვიქონიოთ, რომ მრუდები HgJ_2 -ისა და $BaSO_4$ -ის ტიპის ნალექებისათვის წარმოადგენენ უკიდურეს შემთხვევებს. ანალიზში გამოყენებული ნალექების უმრავლესობა თავისი ქიმიური თვისებებით დასახელებულ ტიპურ შემთხვევებს შორის შუალედურია.

საერთო იონის სიჭარბისას ნალექის ხსნადობა დასაწყისში მცირდება. მაგრამ ხსნადობის სიდიდეები რამდენადმე აღემატება იმ მნიშვნელობებს, რომლებიც ხსნადობის ნამრავლის პრინციპის საფუძველზე გამოთვლილი (იხ. ნახ. 5, წყვეტილი მრუდი). საერთო იონის დიდი სიჭარბისას კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნა დომინირებულ პროცესად იქცევა და ნალექის ხსნადობა იზრდება. მაგალითისათვის ვიძლევი ვერცხლის ქლორიდის ხსნადობის ზოგიერთ მონაცემს ნატრიუმის ქლორიდის სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარში:



ნახ. 5. ნალექის ხსნადობის დამოკიდებულება დამლუქავის სიჭარბეზე.

კონცენტრაცია NaCl მოლ/ლ...	0	0,0039	0,0092	0,036	0,35	0,9	2,9
ხსნადობა $[AgCl] \cdot 10^6$ მოლ/ლ	1,3	0,07	0,09	0,19	1,7	10	100

ამგვარად, $AgCl$ ხსნადობა ქერ მცირდება, ხოლო ნატრიუმის ქლორიდის კონცენტრაციის შემდგომი გაზრდით, იგი იზრდება. $AgCl$ ხსნადობის მინიმუმი შემჩნეულია 0,0039 მოლ-ლ ნატრიუმის ქლორიდის შემთხვევაში. უკვე 0,35 მოლ/ლ ნატრიუმის ქლორიდისას $AgCl$ -ის ხსნადობა რამდენადმე მეტია, ვიდრე სუფთა წყალში; საერთო იონების შემდგომი დამატება კიდევ უფრო მეტად ზრდის ხსნადობას.

ცნობილია, რომ ალუმინის იონი შეიძლება დაილექოს $Al(OH)_3$ სახით. სუსტი ტუტის (ამონიუმის ჰიდროქანგის) მცირე სიჭარბისას ალუმინის ჰიდროქანგის ხსნადობა მცირდება და უფრო სრული დალექვა ხდება. მაგრამ NH_4OH -ის დიდი სიჭარბე (ან $NaOH$ მცირე სიჭარბეც) იწვევს ხსნადობის გაზრდას და ალუმინის შესამჩნევ დანაკარგს ალუმინატის (AlO_2^- ანიონის) წარმოქმნის გამო.

იშვით მიწათა ელემენტებისა და თორიუმის იონები ჩვეულებრივ ილექება ძნელადხსნადი ოქსალატების სახით. თორიუმის ოქსალატის, აგრეთვე ცერიუმის ლანთანისა და სხვა იშვით მიწათა ელემენტების წყალში ხსნადობა იმდენად მცირეა, რომ ისინი არ იხსნება ხსნარის დიდი მჟავიანობის დროსაც კი, თუმცა, როგორც ცნობილია, კალციუმის, ბარიუმის, ვერცხლისა და სხვა მეტალების ოქსალატები საკმაოდ ადვილად იხსნება მჟავებში. მიუხედავად ამისა, იშვით მიწათა ელემენტების ოქსალატების სახით დალექვისას საჭიროა დამლექავად მხოლოდ მჟავნმჟავას გამოყენება, რომელიც სუსტად დისოცირდება.

თუ დამლექავად გამოვიყენებთ კარგად დისოცირებად ნატრიუმის ან ამონიუმის ოქსალატს, მაშინ ხსნადი კომპლექსანერტების წარმოქმნის გამო ვამჩნევთ თორიუმის და იშვით მიწათა ელემენტების მნიშვნელოვან დანაკარგს. იშვით მიწათა ელემენტების ოქსალატების ძლიერ მცირე ხსნადობა დაკავშირებულია ამ შენაერთებში კიმიური კავშირის კომპლექსურ ხასიათთან. იშვით მიწათა ელემენტების ოქსალატები ვაცილებით უფრო მცირედ იხსნება წყალში, ვიდრე CaC_2O_4 , მაგრამ ხსნარში ჰარბი $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონების შეტანისას ესენიც ვაცილებით უფრო ადვილად იხსნებიან, ვიდრე კალციუმის ოქროსალატი.

მრავალი ნალექის თვისებების განხილვის შედეგად საჭიროა მთელი რიგი დასკვნების გამოტანა დალექვისა და ხსნადობის პირობების შესახებ. უწინარეს ყოვლისა, დალექვისას, როგორც ჩანს, საჭირო არ არის დამლექავის დიდი სიჭარბით გამოყენება, თუ საამისოდ განსაკუთრებული საფუძველი არ არის. არ შეიძლება აგრეთვე მექანიკურად მიეუღვეთ ხსნადობის გამოთვლას ხსნადობის ნამრავლის პრინციპის საფუძველზე. ამ გზით მიღებული მონაცემები ეხება იდეალურ შემთხვევას, როდესაც მორეაგირე იონები ქმნიან მხოლოდ ერთ უხსნად შენაერთს და არ ქმნიან რაიმე სხვა ხსნად ან უხსნად ნაერთებს.

ნალექის ხსნადობა დამოკიდებულია დასალექ იონსა და დამლექავს შორის კიმიური ურთიერთქმედების ხასიათზე. კარბ დამლექავთან კომპლექსის წარმოქმნის შემთხვევაში დამლექავის რამდენადმე სიჭარბისას ხსნადობა შეიძლება ძლიერ გაიზარდოს. თუ ცნობილია შესაბამისი კომპლექსის დისოციაციის შედეგად და ნალექის ხსნადობის ნამრავლი, შეიძლება მრუდის მსგეულობისა და მინიმალური ხსნადობის პირობების გამოთვლა.*

კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნის გარდა ნალექის ხსნადობაზე ვაღვანას ახდენს აგრეთვე ზოგიერთი სხვა პროცესი, რომელთა ნაწილი ქვემოთ არის განხილული. ყველა ეს პროცესი ჩვეულებრივ იწვევს ხსნადობის გაზრდას. ამგვარად, ჩვეულებრივ გაანგარიშებებში ხსნადობის ნამრავლს პრინციპის საფუძველზე იძლევა მხოლოდ მიახლოებითი სიდიდებები; ქემპარიტი ხსნადობა ჩვეულებრივ ყოველთვის მეტია, ვიდრე გამოთვლილი.

§ 13. ნალექთა ხსნადობის დამოკიდებულება ფიზიკურ პირობებზე

ნალექის ხსნადობაზე სხვადასხვა ფიზიკურ პირობათაგან ყველაზე მეტ გავლენას ახდენს გამხსნელის ტემპერატურა. გარდა ამისა, არსებითი გავლენა შეიძლება ჰქონდეს ტემპერატურას, აგრეთვე გარეშე ელექტროლიტების თანაობას. ქვემოთ მოკლედ არის განხილული ამ ფაქტორების გავლენა.*

გამხსნელის მოქმედება. არაორგანულ მჟავათა ანიონებთან კატიონთა ნაერთების უმრავლესობის ხსნადობა მკვეთრად მცირდება ორგანული გამხსნელების შეტანისას. ასე მაგალითად, ტყვიის სულფატი ან კალიუმის სილიციუმეტორიდი

* ასეთი გამოთვლები Pb_2O_3 -ის ნალექისათვის ჩატარა ი. მ. კორენანმა; იხ. ЖОХ, 10, 157 (1946).

მნიშვნელოვნად იხსნება წყალში, მაგრამ 50% სპირტში პრაქტიკულად არ იხსნება. კალიუმის განსაზღვრისას ქლოროპლატინატის ან პერქლორატის სახით, აგრეთვე ნატრიუმის სამმაგი მარილის (ნატრიუმ-თუთიაურანილაცეტატის) სახით იყენებენ სპირტს, ვინაიდან შესაბამისი მარილები წყალში შესამჩნევად ხსნადია.

მოგვეყავს მონაცემები კალიუმის ზოგიერთი ძნელადხსნადი მარილის წყალსა და წყლისა და სპირტის ნარევებში ხსნადობის შესახებ*.

კალიუმის ქლოროპლატინატის ხსნადობა წყლისა და ეთილის სპირტის ნარევეში:

სპირტის შემცველობა, %.....	0	10	20	40	50	80	90	100
ხსნადობა, გ 100 გ გამხსნელზე	0,77	0,37	0,22	0,076	0,049	0,0085	0,0025	0,0009

კალიუმის ქლორატის ხსნადობა წყლისა და ეთილის სპირტის ნარევეში (14°C)

სპირტის შემცველობა, %	0	7,1	13,2	27,3	42,4	58,5	94,7
ხსნადობა, გ 100 მლ ხსნარზე	1,24	0,92	0,78	0,57	0,38	0,26	0,015

კალიუმის სილიციუმტორიდის ხსნადობა წყლისა და ეთილის სპირტის ნარევეში (14°C)

სპირტის შემცველობა, %	0	8,7	15,9	27,3	42,4	94,7
ხსნადობა, გ 100 მლ ხსნარზე	0,09	0,046	0,021	0,009	0,005	0,00096

ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ არაწყალგამხსნელის შეტანით შეიძლება რიგი ნაერთის ხსნადობა ძალიან ძლიერ (ათეულჯერ, ასჯერ და კიდევ მეტჯერ) შევამციროთ.

ზოგჯერ სპირტის ან სხვა ორგანული გამხსნელის დამატება იწვევს წყალში კარგად ხსნადი სხვა მარილების დალექვას. ამიტომ ნალექებს ხშირად რეცხავენ ჯერ წყალხსნარით, რომელიც შეიცავს ჭარბ დაჟლექავს, ხოლო მეტი ნაწილი გარეშე იონების მოცილების შემდეგ — სპირტით. ასე იქცევიან ნატრიუმის განსაზღვრისას სამმაგი მარილის $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ სახით. სამმაგი მარილის ნალექი საკმაოდ კარგად იხსნება წყალში (58 გ 1 ლ.). ამიტომ დალექვის წინ ხსნარს ამოაშრობენ მცირე მოცულობაზე და ნატრიუმს დალექავენ დამლექავის ჭარბი კონცენტრირებული ხსნარით — თუთიისა და ურანის აცეტატების ხსნარით. შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ აწონილი მინის ფილტრში და ნალექს რეცხავენ რეაქტივის ხსნარით, გარეშე იონების მოსაცილებლად. ამის შემდეგ ნალექს რეცხავენ სპირტით ჭარბი დაჟლექავის მოსაცილებლად**.

მრავალი, ორგანულ მკვებათა ანიონების შემცველი ნალექი, მაგალითად ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმბატი, ალუმინის ოქსიკინოლინატი, გაცილებით უკეთ იხსნება სპირტში, აცეტონში და სხვა გამხსნელში, ვიდრე წყალში. იგივეა შემჩნეული ზოგიერთ არაორგანული კომპლექსური ხასიათის შენაერთებისათვის; ასე, მაგალითად, ვერცხლისწყლის იოდიდი, რკინისა და კობალტის როდანიდული კომპლექსები კარგად იხსნება ბევრ ორგანულ გამხსნელში. ზოგიერთ შემთხვევაში ნივთიერებების ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში იმდენად დიდია, რომ შესაძლებელია წყალხსნარებიდან მათი ამოწვლილვა ორგანულ გამხსნელთან შენ-

* მიუხედავად ამ საკითხის თეორიული ინტერესისა და პრაქტიკული მნიშვნელობისა, ლიტერატურული მონაცემები შერეულ გამხსნელებში ხსნადობის შესახებ, სამწუხაროდ, მეტისმეტად შეზღუდულია და სავევებით ზუსტი არ არის.

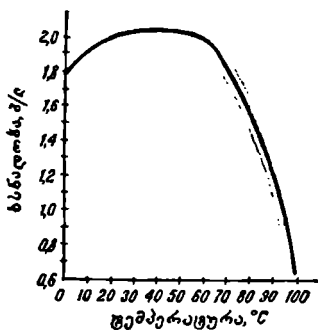
** სამმაგი მარილის ნალექი $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ცოტათი იხსნება სპირტში. ამიტომ ზუსტი ანალიზების შემთხვევაში ჯერ ცალკე ლექავენ მცირე რაოდენობით სამმაგ მარილს ნატრიუმის ქლორიდის მცირე რაოდენობაზე რეაქტივის მოქმედებით, ხოლო შემდეგ ამზადებენ ამ მარილის ნაყრ ხსნარს სპირტში და ნალექს რეცხავენ მიღებულ ნაყრ ხსნარით.

ჯღრევით. ზოგიერთი ნაერთის ამ თვისებაზეა დამყარებული ექსტრაქციის მეთოდები (იხ. § 27).

ტემპერატურის გავლენა. ნალექთა უმრავლესობის ხსნადობა გაცხელებით იზრდება. ამის დამახასიათებელი მაგალითია ტყეის იოდინი, რომელიც გაცხელებით საკმაოდ კარგად იხსნება და გაციეების შემდეგ კვლავ გამოკრისტალდება. ოქროსფერი-ყითელი ფორფიტების სახით. ვერცხლის ქლორიდის ნალექის ხსნადობა 100°-ზე 25-ჯერ უფრო მეტია, ვიდრე 10°-ზე . სხვა ნალექების ხსნადობა გაცხელებით შედარებით ნაკლებ იზრდება. ასე მაგალითად ბარიუმის სულფატის ხსნადობა 10° — 100° -მდე გაცხელებით, თითქმის ორჯერ იზრდება. აღსანიშნავია, რომ ზოგიერთი ნალექის ხსნადობა გაცხელებით მცირდება.

ხსნადობის შეცვლა ტემპერატურის მიხედვით დაკავშირებულია გახსნის სითბურ ეფექტთან. უმრავლეს მარილთა გახსნისას შემჩნეულია გაციეება, ე. ი. სითბოს შთანქმედა; როგორც ჩანს, ამ შემთხვევებში სისტემის გაცხელებისას ხსნადობა გაიზრდება. თუმცა ზოგჯერ ხსნადობა ეგზოთერმულ პროცესს წარმოადგენს. ამ შემთხვევაში გაცხელებისას ხსნადობა მცირდება ასეთი ხასიათის დამოკიდებულება შემჩნეულია კალციუმის სულფატისათვის. ამ ნივთიერების ხსნადობის ცვლილების ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდი მოცემულია მე-6 ნახაზზე.

ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე წყალხსნართან წონასწორობაში იმყოფება $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ის ნალექი. 60°-ზე ხდება საკრისტალიზაციო წყლის დაკარგვა და,



ნახ. 6. კალციუმის სულფატის ხსნადობის ცვლილება ტემპერატურის ცვლილებაზე დამოკიდებულებით.

მაშასადამე, კრისტალური მესერის შეცვლა. ნახევარწყლიანი კალციუმის სულფატის ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ხსნადობა შემდგომი გაცხელებით მკვეთრად ეცემა. კალციუმის სულფატის ეს თვისება შემჩნეულია მინადლის წარმოქმნისას. კალციუმის სულფატი გაცხელებისას ნაკლებ ხსნადია და ამიტომ ნაჭერი ხსნარიდან გამოიყოფა სისტემის ყველაზე უფრო ცხელ ნაწილებში, კერძოდ ორთქლის ქვაბების მილებების კედლებზე. ამავე მიზეზის გამო ასეთი ნალექების ატივინარებული ნაწილაკების აღულება კოლაში ან კიქაში ზოგჯერ იწვევს ბიძგებს და ხსნარის გაშხეფებას.

ტემპერატურასთან დაკავშირებით ხსნადობის ცვლილება უმეტეს შემთხვევაში მაინცდამაინც დიდი არ არის და ამიტომ წონით ანალიზში ნაკლებად იყენებენ. როგორც აღნიშნული იყო, ნალექთა უმეტესობის ხსნადობა გაცხელებით რამდენადმე იზრდება. ამიტომ ნალექებს, რომლებიც ცივ წყალშიც შესამჩნევად იხსნება, ხსნარს აცილებენ გაფილტვრით, მხოლოდ მისი გაციეების შემდეგ; ასე იქცევიან, მაგალითად, MgNH_4PO_4 , PbSO_4 , BaSO_4 , CaC_2O_4 ნალექებისა და ზოგიერთ სხვა ნალექის შემთხვევაში. პირიქით, დალექვის პროცესში, როგორც ეს დაწვრილებით არის ქვემოთ ნაჩვენები, უმჯობესია ნალექის ხსნადობის გადიდება, რაც ხელს შეუწყობს უფრო მსხვილი კრისტალების წარმოქმნას.

* 200°-ზე (წნევის ქვეშ) ხსნადობა 13-ჯერ უფრო მცირეა, ვიდრე 25°-ზე .

გარეშე იონების გავლენა. ხსნადობის ნამრავლის პრინციპს ბევრი მკვლევარი იყენებდა მრავალი სხვადასხვაგვარი ნალექის მიმართ. გულდასმითმა შემოწმებამ გვიჩვენა, რომ გამოთვლა მოქმედ მასათა კანონის ჩვეულებრივი ფორმულირების საფუძველზე იძლევა მხოლოდ მიახლოებით შედეგებს. ასეთივე დასკვნები იყო მიღებული სხვა წონასწორობების შესწავლისას, რომლებიც არ იყო დაკავშირებული მყარი ფაზის წარმოქმნასთან. ყველა ამ ფაქტმა მკვლევარები მიიყვანა ელექტროლიტების ახალი თეორიის შექმნამდე. მართალია, ამ თეორიის საფუძველზე არ შეიძლება რომელიმე წონასწორობაზე ელექტროლიტების თანაობის გავლენის გამოთვლა, თუ ამ წონასწორობის შესახებ არ გვექნება მთელი რიგი ექსპერიმენტული მონაცემები. მიუხედავად ამისა, დასახელებული თეორია სწორად მიუთითებს იონური წონასწორობის განსაკუთრებულ ხასიათზე და წონასწორობაზე გარეშე ელექტროლიტების გავლენის შესახებ. შესაძლებელია აგრეთვე ხსნადობის ცვლილების მიახლოებითი გამოთვლები.

ამ თეორიის ფიზიკური აზრი ნალექების მიმართ ზოგადად შემდეგში მდგომარეობს. წონასწორობა ნალექსა, მაგალითად $AgCl$ და ხსნარს შორის მოძრავია, ნალექის ნაწილაკების ნაწილი განუწყვეტლივ გადადის ხსნარში იონების სახით, ხოლო ცალკეული იონები Ag^+ და Cl^- უერთდება ერთმანეთს მყარი ფაზის ნაწილაკების წარმოქმნით. პროცესის უკანასკნელი მიმართულების ალბათობა პროპორციულია ხსნარში Ag^+ და Cl^- იონების შეხვედრის ალბათობისა, ე. ი. უპირველეს ყოვლისა, ხსნარში ამ იონების კონცენტრაციის პროპორციულია.

ასეთ სისტემაში, სადაც დამყარებულია წონასწორობა, შევიტანოთ რაიმე ელექტროლიტი (მაგალითად KNO_3), რომლის იონები ნალექის იონებთან ქიმიურად არ ურთიერთქმედებენ, ე. ი. არ ქმნიან რაიმე ახალ უხსნად ან ნაკლებად დისოცირებულ შენაერთს. იმის გამო, რომ ქიმიური ურთიერთქმედება გამორიცხულია, შეიძლება გვეფიქრა, რომ გარეშე იონების შეტანა არ იმოქმედებდა ნალექის ხსნადობაზე. მაგრამ გარეშე იონები, თუნდაც არ რეაგირებდეს ნალექის იონებთან, მაინც ცვლის წონასწორობის პირობებს. ხსნარში წარმოიშობა მრავალი დამუხტული ნაწილაკი (K^+ და NO_3^-), რომლებიც ქმნის გარკვეულ იონურ ატმოსფეროს. ახლა ნალექის კათიონი (Ag^+), ნალექის ანიონს რომ (Cl^-) შეხედეს, უნდა იმოძრაოს ელექტრონული ველის ატმოსფეროში, რომელიც შექმნილია შეტანილი ელექტროლიტის საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონებით (მოკეშულ მაგალითში NO_3^-). ასევე მოქმედებს იონური ატმოსფერო ნალექის ანიონზე (Cl^-), რომელიც შექმნილია შეტანილი ელექტროლიტის კათიონებით (K^+). ამის შედეგად ნალექის იონების შეხვედრის ალბათობა მცირდება და ნალექის ნაწილაკების წარმოქმნის პროცესი შენელება. ამასთან ნალექის ნაწილაკების ხსნარში გადასვლის პროცესი გრძელდება და ამიტომ ნალექის ხსნადობა იზრდება.

ამგვარად, იონთა კონცენტრაციის ნამრავლი, მოკეშული ძნელადხსნადი ნაერთის ნაჭერ ხსნარში არ წარმოადგენს ზუსტად მუდმივ სიდიდეს. ეს სიდიდე ჩვეულებრივ იზრდება გარეშე იონების შეტანისას, რომლებიც ქიმიურად თუმცა არ რეაგირებენ ნალექის იონებთან, მაგრამ ხსნარში ქმნიან იონურ ატმოსფეროს.

იონური ატმოსფეროს გავლენა ხასიათდება გარკვეული ფუნქციით კონცენტრაციიდან; ამ ფუნქციას უწოდებენ იონთა აქტივობას.

იონთა კონცენტრაცია C და მათი აქტივობა a დაკავშირებულია ერთიმეორესთან აქტივობის კოეფიციენტის f სიდიდით

$$a = Cf$$

(1)

აქტივობის კოეფიციენტის სიდიდე დამოკიდებულია იონური ატმოსფეროს ინტენსივობაზე ან ეგრეთ წოდებულ ხსნარის იონურ ძალაზე. აქტივობა საერთოდ უფრო მცირე სიდიდეს წარმოადგენს, ვიდრე კონცენტრაცია, და ამიტომ აქტივობის კოეფიციენტის სიდიდე, როგორც წესი, ერთზე ნაკლებია. ძალიან განზავებულ ხსნარებში, ე. ი. ხსნარის ძალიან მცირე იონური ძალის შემთხვევაში, აქტივობის კოეფიციენტი $f=1$; ამ შემთხვევაში აქტივობის რიცხობრივი მნიშვნელობა კონცენტრაციის მნიშვნელობის ტოლია, ე. ი. $a=C$.

იონთა კონცენტრაციის გაზრდისას, განსაკუთრებით მრავალმუხტიანი იონების შეტანის შემთხვევაში, აქტივობის კოეფიციენტი მცირდება და a სიდიდე ხდება C სიდიდეზე მცირე. წონასწორობის მდგომარეობა მყარ ფაზასა და ხსნარს შორის განისაზღვრება, როგორც დასკვნის ფიზიკური მნიშვნელობიდან ჩანს, აქტივობის სიდიდით. ნალექებისათვის დამახასიათებელია არა იონთა კონცენტრაციის ნამრავლის მუდმივობა, არამედ იონთა აქტივობის ნამრავლის მუდმივობა*. ხსნარში რაიმე ელექტროლიტის შეტანისას იქმნება იონური ატმოსფერო, რომელიც იონთა აქტივობას ამცირებს. ეს იწვევს ხსნადობის გაზრდას იქამდე, ვიდრე აქტივობათა ნამრავლი π არ გახდება ისეთი, როგორცაა გარეშე იონების ართანაობისას:

$$\pi = a_{K^+} \cdot a_{A^-}$$

L_p სიდიდე მუდმივი არ არის. კავშირი L_p და π -ს შორის ადვილად მოიხსნება (1) განტოლების საფუძველზე

$$\pi = a_{K^+} \cdot a_{A^-} = C_{K^+} \cdot f_{K^+} \cdot C_{A^-} \cdot f_{A^-} = L_p \cdot f^2, \quad (2)$$

სადაც f — აქტივობის საშუალო კოეფიციენტი.

წონასწორობის განმსაზღვრელი მთავარი სიდიდე ხსნარის იონური ძალაა. იგი დამოკიდებულია კონცენტრაციაზე და ხსნარში არსებული ყველა იონის მუხტის რიცხობრივ მნიშვნელობაზე.

იონურ ძალას აღნიშნავენ μ -ით და გამოთვლიან განტოლების მიხედვით

$$\mu = \frac{C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2}{2} \quad (3)$$

სადაც C კონცენტრაციაა; Z — შესაბამის იონების მუხტი.

1—1-მუხტიანი ელექტროლიტებისათვის, როგორც არის KNO_3 , $NaCl$, იონური ძალა რიცხობრივად უდრის მათ კონცენტრაციას. ორმუხტიანი იონებისაგან შემდგარი ელექტროლიტებისათვის (2—2-მუხტიანი ელექტროლიტები), როგორცაა $MgSO_4$, 0,1 M ხსნარის იონური ძალა ტოლია

$$\mu = \frac{0,1 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2}{2} = 0,4.$$

ხსნარის ერთი და იგივე იონური ძალის შემთხვევაში, მისი გავლენა იონთა აქტივობაზე დამოკიდებულია, რა თქმა უნდა, აგრეთვე იონთა მუხტზეც, რომლებიც განიცდის იონური ატმოსფეროს მოქმედებას.

კავშირი ხსნარის იონურ ძალასა და აქტივობის კოეფიციენტს შორის მეტად რთულია. ამ დამოკიდებულების გამოსათვლელად მოცემულია სხვადასხვა ფორმულა, მაგრამ ზუსტი შედეგები მიიღება მხოლოდ ამ ფორმულებში ემპირიული

* ამ დამოკიდებულების უფრო ვრცელ დასკვნას, რომელიც დამყარებულია თერმოდინამიკის განტოლებებზე, იხ. А. Ф. Капустянский, ЖПХ, 18, 50, (1943).

კოეფიციენტების შეტანისას, რომლებიც დამახასიათებელია ყოველი ცალკეული მარილისათვის. ამიტომ ყველაზე უფრო ხშირად, თუ საჭიროა იონური ძალის გავლენის გათვალისწინება რომელიმე წონასწორობაზე, სარგებლობენ ექსპერიმენტული მონაცემებით, რომლებიც ცნობილია მრავალი მარილისათვის.

ხსნარის იონური ძალის გადიდებისას აქტივობის კოეფიციენტი ჯერ მცირდება, შემდეგ მატულობს. ამგვარად, თუ რომელიმე წონასწორობის მუდმივას გამოვსახავთ კონცენტრაციითა (და არა აქტივობათა) ფარდობით, მაშინ იონური ძალის რალაც საშუალო მნიშვნელობის შემთხვევებში მიიღება ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გადახრები. ელექტროლიტების უფრო მაღალი კონცენტრაციებისას აქტივობის კოეფიციენტი კვლავ უახლოვდება ერთს, კონცენტრაციის სიდიდეები კი — აქტივობის სიდიდეებს. თუ აქტივობის კოეფიციენტის იონურ ძალაზე დამოკიდებულებისათვის ექსპერიმენტული მონაცემები ცნობილი არ არის, შეიძლება ვისარგებლოთ 1 ცხრილის მონაცემებით, რომლებშიც მოცემულია სხვა-

ცხრ. 1

სხვადასხვაგვარად დანუბტულ იონთა აქტივობის კოეფიციენტების მიახლოებითი მნიშვნელობები

ხსნარის იონური ძალა	ერთმუბტანი იონები	ორმუბტანი იონები	სამმუბტანი იონები	ოთხმუბტანი იონები
	აქტივობის კოეფიციენტი			
0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,001	0,97	0,87	0,73	0,56
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45
0,005	0,91	0,74	0,51	0,30
0,01	0,90	0,66	0,59	0,19
0,02	0,87	0,57	0,28	0,10
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,76	0,33	0,08	0,01

დასხვაგვარად დამუბტული იონების აქტივობის კოეფიციენტების ზოგიერთი საშუალო სიდიდე, ხსნარის სხვადასხვა იონური ძალის შემთხვევაში.

განვიხილოთ გამოთვლის რამდენიმე მაგალითი, რომლებითაც ხასიათდება გარეშე ელექტროლიტების გავლენა ნალექის ხსნალობაზე.

მაგალითი 1. გამყოფითვალთ კალიუმის ოქსალატის ხსნალობა 0,1 N ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარში. ქიმიური ურთიერთქმედება ამ შემთხვევაში არ არის; შეიძლება დაეუფათ მხოლოდ კალციუმის ქლორიდისა და ნატრიუმის ოქსალატის წარმოქმნა, მაგრამ ეს მარილები მთლიანად დისოცირებულია, ე. ი. ხსნარში CaCl_2 და $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის მოლეკულები არ წარმოიქმნება. მაგრამ ნატრიუმის ქლორიდი ხსნარში ქმნის იონურ ძალას, რომელიც ტოლია $\mu=0,1$ [იხ. განტოლება (3)]. ეს იონური ძალა ამცირებს Ca^{2+} და $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონების აქტივობას. ცხრ. 1-ის მიხედვით ორმუბტანი იონებისათვის (Ca^{2+} და $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), როდესაც $\mu=0,1$ ეპოულობთ აქტივობის კოეფიციენტის სიდიდეს ($f=0,33$).

აქტივობების ნამრავლი π წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს, რომელიც L_p სიდიდის ტოლია კალციუმის ოქსალატის ნაყერი ხსნარისათვის, გარეშე ელექტროლიტების არათანაობისას, სახელდობრ:

$$\pi = a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 10^{-8}$$

(2) განტოლების თანახმად ეპოულობთ

$$L_p = \frac{\pi}{f^2} = \frac{10^{-8}}{0,11} = 0,9 \cdot 10^{-8}$$

აქედან გამოითვლით ხსნადობას:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{Lp} = \sqrt{0,9 \cdot 10^{-8}} = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

ამგვარად, NaCl-ის 0,1 M ხსნარში კალციუმის ოქსალატის ხსნადობა იზრდება თითქმის სამჯერ ($\sqrt{\frac{1}{\pi}} = 0,32 \cdot 10^{-4}$).

ექსპერიმენტულად ნაპოვნია, რომ 37° C სუფთა წყალში CaC_2O_4 -ის ხსნადობა შეადგენს $0,55 \cdot 10^{-4}$ გ/ლ; ხოლო 0,1 M NaCl-ის თანაობისას— $1,6 \cdot 10^{-4}$ გ/ლ, ე. ი. დასტურდება გაანგარიშების შედეგები: ხსნადობა ამ შემთხვევაში სამჯერ იზრდება.

მაგალითი 2. გამოთვლით ბარიუმის სულფატის ხსნადობა, მაგნიუმის სულფატის 0,02 M ხსნარში.

ნალექების ხსნადობაზე ხსნარის იონური ძალის გავლენასთან დაკავშირებით საჭიროა აღინიშნოს საერთო იონის მოქმედების მნიშვნელოვანი თავისებურება იმ შემთხვევებშიც კი, როდესაც კომპლექსნაერთები არ წარმოიქმნება. ერთის მხრივ, საერთო იონის სიჭარბისას, მოპირდაპირე ნიშნით დამუხტული ნალექის იონის შეხვედრის ალბათობის გაზრდით ნალექის ხსნადობა მცირდება. მეორეს მხრივ, ელექტროლიტის სიჭარბისას (თუნდაც საერთო იონითაც კი) ხსნარში იქმნება იონური ატმოსფერო და, ამგვარად, მცირდება იონთა აქტიუობა, მაშასადამე, იზრდება ნალექის ხსნადობა.

ამიტომ კვშიარიტი ხსნადობა ჩვეულებრივ უფრო მაღალია, ვიდრე ხსნადობის ნამრავლის მარტივი გამოსახულების საფუძველზე გამოთვლილი სიდიდე. უფრო ზუსტი გაანგარიშებისათვის საჭიროა მოცემულ პირობებში ხსნარის იონური ძალის გათვალისწინებით, ნალექის ხსნადობის ნამრავლის მონახვა. თუ ვისარგებლებთ ხსნადობის ნამრავლის ამ შესწორებულ სიდიდით, შეიძლება ხსნადობა გამოთვალოთ ხსნადობის ნამრავლის ჩვეულებრივი გამოსახულებით.

მოენახათ $MgSO_4$ 0,02 M ხსნარის იონურ ძალას

$$\mu = \frac{C_{Mg^{2+}} \cdot Z_{Mg^{2+}}^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}^2}{2} = \frac{0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 2^2}{2} = 0,08.$$

1 ცხრილის მონაცემების გრაფიკული ინტერპოლაციით ვპოულობთ, რომ 0,08 იონური ძალის შემთხვევაში, ორმუხტიანი იონებისათვის (Ba^{2+} და SO_4^{2-}) აქტიუობის კოეფიციენტი $f = 0,36$. აქედან მოცემულ პირობებში ელემენტობა ბარიუმის სულფატის ხსნადობის ნამრავლის მნიშვნელობას

$$Lp_{BaSO_4} = \frac{\pi_{BaSO_4}}{f^2} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{0,13} = 7,7 \cdot 10^{-10}.$$

ახლა გავითვალისწინოთ მაგნიუმის სულფატის როგორც ელექტროლიტის, მოქმედება, რომელსე შეიცავს საერთო (თანასახელოან) იონს. ნალექის ხსნადობა 0,02 გ-იონ. SO_4^{2-} სიჭარბისას 1. ლ ტოლია

$$[Ba^{2+}] = \frac{Lp_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{7,7 \cdot 10^{-10}}{0,02} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ გ-იონ/ლ.}$$

თუ არ გავითვალისწინებთ ხსნარში იონური ძალის მოქმედებას, მაშინ მიიღება 7,7-ჯერ ნაკლები სიდიდე (შეად. π და Lp).

უნდა აღინიშნოს, რომ ამ მოვლენებს მნიშვნელობა აქვთ უმთავრესად ელექტროლიტების თეორიისათვის. პრაქტიკულად მნიშვნელოვან ნალექთა დიდი ნაწილისათვის ზემოთ განხილული ძლიერი ელექტროლიტების არაქიმიური მოქმედება არ იწვევს რაიმე გადახრას ანალიზის ჩვეულებრივი მსულებლიდან.

წონით ანალიზში გამოყენებულ უმრავლეს ნალექთა ხსნადობა საერთოდ ძალზე მცირეა, ხსნადობის რამდენიმეჯერ გაზრდაც კი მრავალმუხტიანი იონებისაგან შემდგარი ზოგიერთი ძლიერი ელექტროლიტის მოქმედებით, რაოდენობითი დალექვის შედეგებზე ან ელემენტების დაცილებებაზე გავლენას არ ახდენს. ხსნადობის უფრო მნიშვნელოვანი ცვლილება ძლიერი ელექტროლიტის გავლენით არ ხდება.

ზოგ შემთხვევაში ელექტროლიტები, როგორცაა მაგალითად ამონიუმის ქლორიდი ხსნარში იწვევს წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შეცვლას, სხვა შემთხვევებში ელექტროლიტები ხსნარობაზე გავლენას ახდენენ ერთ-ერთ იონთან* კომპლექსური ჭკუფების წარმოქმნის გამო. თვით იონური ძალის მოქმედება კი არც თუ ისე დიდია. ასე, მაგალითად, ოთხმუხტიანი იონისათვისაც კი (თორიუმის ნიტრატი) აქტივობის კოეფიციენტის ექსპერიმენტული მნიშვნელობა $0,5 M^{**}$ კონცენტრაციისას $0,189$ ტოლია. 1—1- და 2—1-მუხტიანი ელექტროლიტებისათვის (ნატრიუმის კალციუმის, მაგნიუმის ქლორიდების და სხვ.) ექსპერიმენტულად განსაზღვრული მნიშვნელობები $0,3—0,6$ ტოლია; კონცენტრაციის $0,5—1,5 M$ უფრო მეტად გაზრდით აქტივობის კოეფიციენტი კვლავ იზრდება და, ამგვარად, აქტივობის მნიშვნელობა უახლოვდება კონცენტრაციის მნიშვნელობას.

ამგვარად, დალეკვის პირობები უმთავრესად ქიმიური ფაქტორებით განისაზღვრება, რომელთაგან ყველაზე მნიშვნელოვანია დამლეკავის კარბი კონცენტრაცია, ხსნარის მყავიანობა და კომპლექსწარმომქმნელების თანაობა.

ფიზიკური ფაქტორებიდან ყველაზე ძლიერ დიდ გავლენას ახდენს გამხსნელი.

* იხ. А. К. Бабко. ЖАХ, 7, 3, 1952.

** იხ. Г. Харнед и Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952, стр. 569 და შემდ.

მყარი ფაზის წარმოქმნის პირობები და ბაჰოფის ზედაპირის თვისებები

§ 14. კრისტალური და ამორფული ნალექები

მყარი ფაზის წარმოქმნა შედარებით უფრო რთულია, ვიდრე ეს აისახება კომპონენტთა შორის ქიმიური რეაქციის მარტივი განტოლებით. პირველადი კრისტალის წარმოქმნისათვის, მაგალითად $BaSO_4$ ნალექისათვის, საკმარისი არ არის იონის შეხვედრა: Ba^{2+} და SO_4^{2-} . ორი იონიდან ვერ მიიღება რაიმე კრისტალური სტრუქტურა. პირველადი კრისტალის წარმოქმნა, როგორც ჩანს, შესაძლებელია მხოლოდ მორეაგირე იონთა საკმაოდ დიდი რაოდენობის განსაზღვრული თანფარდობით შეხვედრისას და სივრცეში გარკვეული განლაგებისას. გარდა ამისა, იონები ელექტროლიტების ხსნარებში გარემოცულია ჰიდრატული გარსით და საკმაოდ მტკიცედაა მასთან დაკავშირებული. ნალექების უმრავლესობა არ შეიცავს წყალს ან შეიცავს მას გაცილებით მცირე რაოდენობით, ვიდრე იგი დაკავშირებული იყო ხსნარში იონებთან. ცხადია, ნალექების წარმოქმნისას ერთდროულად ირლევება მორეაგირე იონების ჰიდრატული გარსი. მაშასადამე, პირველადი კრისტალების წარმოქმნა, პირველი გაყოფის ზედაპირის გაჩენა რთული პროცესია, რომელიც დამოკიდებულია მოცემული ქიმიური ნივთიერების ინდივიდუალურ თვისებებზე და რიც გარეშე პირობებზე.

კრისტალიზაციის პირველადი ცენტრების სააღბათო ზომები შეესაბამება ფორმულებს $(CaF_2)_n$; $[(Ba_4(SO_4)_3]^{2+}$ და სხვ.* მაგრამ ასეთ ჭგუფებს, ალბათ, ჯერ კიდევ არ შეუძლია გაყოფის ზედაპირის შექმნა. მყარი ფაზის პირველი ნაწილაკების წარმოქმნა და ამ ნაწილაკების აგრეგატებში შეზრდა, რომლებიც რამდენიმე ათეული და ასეული მოლეკულისაგან შედგება, ჯერ კიდევ არ წარმოადგენს ნივთიერების დალექვას. ნალექის ფორმირების ეს სტადია შეესაბამება კოლოიდურ სისტემებს. თვისებებით ანალიზიდან კარგად არის ცნობილი მეტალების სულფიდების, მაგალითად ნიკელის სულფიდის კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნა. NiS ხსნადობის ნაშრავლი მეტად მცირეა; გამოთვლა, და აგრეთვე მთელი რიგი ექსპერიმენტული მეთოდებისა ადასტურებს, რომ NiS -ის კოლოიდურ ხსნარში ნიკელი რაოდენობრივად გადადის უხსნად ნაერთში. მიუხედავად ამისა, ნიკელის სულფიდის დაცილება ხსნარიდან გაფილტვრის ჩვეულებრივ პირობებში შეუძლებელია, ვინაიდან კოლოიდური ხსნარი ფილტრის ქაღალდის ფორგებში გადის.

* D. Klein, Z. Gordon, Talanta 1, 334, 1958.

ამგვარად, ნალექის წარმოქმნის პროცესი რამდენიმე სტადიით მიმდინარეობს. თავდაპირველად წარმოიშობა კ რ ი ს ტ ა ლ ი ზ ა ც ი ი ს ც ე ნ ტ რ ე ბ ი, პ ი რ ვ ე ლ ა დ ი კ რ ი ს ტ ა ლ ე ბ ი. შემდეგ ეს პირველადი კრისტალები ან მათი მცირე აგრეგატები ერთდება გაცილებით უფრო მსხვილ ნაწილებად და დაილექება. ეს უკანასკნელი სტადია შეიძლება ორი სხვადასხვა გზით წარმოებოდეს, რომელთა მიხედვით მიიღება ნალექის ესა თუ ის ტიპი (იხ. ქვემოთ). ნალექის ამ ორ ტიპს შორის მკვეთრი ზღვარი არ არის, მაგრამ ბევრი დამახასიათებელი განსხვავებაა.

ნ ა ლ ე ქ ე ბ ი ს პ ი რ ვ ე ლ ი ტ ი პ ი. დამლექავის თითოეული პორცის დამატება სწრაფად იწვევს კრისტალიზაციის ახალი ცენტრების, ახალი მცირე აგრეგატების წარმოქმნას, რომლებიც ერთდება უფრო მსხვილ ნაწილებად, ე.ი. ხდება კოლოიდური ხსნარის კოაგულაცია. წარმოქმნილი მყარი ფაზა, რომელიც დიდი რაოდენობა ერთმანეთთან სუსტად დაკავშირებული მცირე ნაწილაკებისაგან შედგება, წარმოადგენს ამორფულ ნალექს*. დალექვის პროცესის ეს ტიპი საერთოდ დამახასიათებელია მრავალი ძნელად ხსნადი შენე-ერთისათვის, როგორცაა ლითონთა სულფიდები, ლითონთა ჰიდროქსიდები, სილიციუმწყაყა და სხვ. ამ ნივთიერებათა მცირედ ხსნადობის გამო, ისინი ჩვეულებრივ მიიღება მაშინვე მორეაგირე კომპონენტების შერევისას და წარმოქმნის დიდ რაოდენობა ცალკეულ წვრილ ნაწილაკებს. ზოგიერთი უფრო ხსნადი ნივთიერება (CaHPO_4 და სხვ.) აგრეთვე გამოიყოფა ამორფული ნალექების სახით.

ნივთიერებათა ინდივიდუალური თვისებების გარდა, ნალექების წარმოქმნის ესა თუ ის გზა ხშირად დამოკიდებულია დალექვის პირობებზე. ასე მაგალითად, ბარიუმის სულფატი ჩვეულებრივ პირობებში ილექება კრისტალური ნალექის სახით. მაგრამ, თუ დალექვას ვაწარმოებთ წყლისა და 30—60% სპირტის ნარევიდან, რომელიც ძლიერ ამცირებს BaSO_4 ხსნადობას, წარმოიქმნება კოლოიდური ხსნარი ან ამორფული ნალექი.

ამორფული ნალექის ყველაზე უფრო არსებითი მახასიათებელია დ ი დ ი ს ა ე რ თ ო ზ ე დ ა პ ი რ ი. ამასთან დაკავშირებით ამორფული ნალექის ზედაპირზე ხშირად ხდება გარეშე ნივთიერებების ადსორბცია. შემდეგ, იმის გამო, რომ დიდი რაოდენობითაა ძალიან მცირე აგრეგატები, რომლებიც შედარებით სუსტადაა ერთმანეთთან დაკავშირებული, ამორფულ ნალექებს გარეცხვისას შეუძლია კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნა.

ნალექების მეორე ტიპი. რეაქტივის თითოეული ნაწილის დამატება, იმავე წუთში არ იწვევს კრისტალიზაციის ახალი ცენტრების, ახალი აგრეგატების წარმოქმნას. ნივთიერება ერთხანს რჩება ზენაჯერ ხსნარში, დამლექავის თანდათანობით დამატებისას ხდება ადრე გამოყოფილი კრისტალური ცენტრების ზრდა, შედეგად წარმოიქმნება კრისტალური ნალექი, რომელიც შედარებით მცირე რაოდენობის უფრო მსხვილი კრისტალები ისაგან შედგება.

* როგორც წარმოქმნის პირობებიდან ჩანს, ამორფული ნალექი არ წარმოადგენს აუცილებლად ამორფულ ნივთიერებას (კრისტალური სტრუქტურის უქონლობის გაგებით). ამორფული ნალექების უმრავლესობაში კრისტალური მესერის არსებობის დამტკიცება შეიძლება რენტგენული მეთოდით [იხ. И. П. Алимарин ЖПХ, 10, 171, (1936)], ზოგჯერ მყაროსკოპის საშუალებითაც.

ამგვარად, ტერმინი „ამორფული ნალექი“ ახასიათებს ნალექების გარკვეულ ტიპს, რომლებიც შედგება დიდი რაოდენობა კრისტალების ძალიან მცირე ნაწილაკებისაგან; ამ აგრეგატებს დიდი ზედაპირი აქვთ.

ამორფული და კრისტალური ნალექების წარმოქმნის პროცესი ზოგიერთი თვისებებით ანალოგიურია მყარი ფაზის წარმოქმნის პროცესისა, რომელიც კარგადაა შესწავლილი ვალდობილი მარილების, სილიკატებისა და ლითონების კრისტალიზაციისათვის, მაგრამ ამ უკანასკნელთა შემთხვევაში კრისტალიზაციის ცენტრების წარმოქმნისა და უკვე წარმოქმნილ კრისტალთა ზრდის სიჩქარე უმთავრესად დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. ამასთან, ნალექების წარმოქმნისათვის უველაზე არსებით ფაქტორს წარმოადგენს ნალექების ხსნადობა, მორეაგირე ნივთიერებათა ხსნარების კონცენტრაცია და შერევის სისწრაფე. ამრიგად, ნაღობთა კრისტალიზაციის შესწავლისას უმრავლესობა მონაცემების უშუალო გამოყენება ხსნარებიდან ნალექთა კრისტალიზაციის პროცესის ასახსნელად არ შეიძლება.

კრისტალური ნალექების სახით ჩვეულებრივ ილექება შედარებით ადვილად ხსნადი ნივთიერებანი, განსაკუთრებით მათი ხსნადობის გაზრდის პირობებში წარმოქმნისას. მაგალითად, ცხელი და მკაფი ხსნარებიდან ისეთი შენაერთების დალექვისას, როგორც არის ბარიუმის სულფატი, კალციუმის ოქსალატი, მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატი, მიიღება კრისტალური ნალექები.

ნალექების ბუნება დამოკიდებულია აგრეთვე დამლექავის დამატების სიჩქარეზე.

როგორც უკვე აღნიშნული იყო, კრისტალური ნალექების შემთხვევაში ჩვეულებრივ ამჩნევენ ზენაჭერი ხსნარების წარმოქმნას, ე. ი. კრისტალიზაციის პროცესის გარკვეულ შენელებას. ზოგიერთი ნივთიერება, როგორცაა მაგნიუმის ოქსალატი, კალციუმის ჰიდროტარტრატი, ადვილად ქმნის საკმაოდ მდგრად გადაყვარებულ ხსნარს*. ამ ნივთიერებათათვის რეაქტივის დამატების სიჩქარეს არსებითი მნიშვნელობა არ აქვს.

სხვა შემთხვევაში კრისტალიზაციის ახალი ცენტრების წარმოქმნა უფრო სწრაფად მიდის. თუ დამლექავის მთელ რაოდენობას ერთბაშად დაემატებთ, მიიღება მრავალი წვრილი აგრეგატი, ე. ი. გამოიყოფა ამორფული ნალექი. თუ დამლექავს ნელ-ნელა დაემატებთ, მაშინ ყოველი დამატებისას ურთიერთომქმედებს მისი მცირე რაოდენობა და რეაქციის პროდუქტი ზენაჭერი ხსნარიდან გამოიყოფა უკვე არსებულ კრისტალიზაციის ცენტრებზე.

იმ ნივთიერებების კრისტალური სახით მიღება, რომლებიც ტიპურ ამორფულ ნალექებს წარმოქმნის (მრავალი ლითონის ჰიდროქანი და სულფიდი), არ ხერხდება იმ შემთხვევაშიაც კი, როდესაც დამლექავი ნელა ემატება. ისეთი ნივთიერებათა ნელი** დალექვა, როგორცაა $BaSO_4$, CaC_2O_4 , ხელს უწყობს უფრო მსხვილი კრისტალების წარმოქმნას. ზოგიერთი შენაერთის ნალექი, მაგალითად, მანგანუმის კარბონატის, დამლექავის სწრაფად დამატებისას გამოიყოფა ამორფული, ხოლო თანდათანობით დალექვისას კი — კრისტალური სახით.

უმრავლეს შემთხვევაში კრისტალურ ნალექებთან მუშაობა უფრო მოხერხებულია, ვიდრე ამორფულთან. თუ ნალექი საკმაოდ მსხვილი კრისტალების სახით გამოიყოფა, მაშინ გაცილებით უფრო სწრაფად შეიძლება მისი დაცილება ხსნარს.

* $MgSO_4$ და $Na_2C_2O_4$ ხსნარების შერევისას ხსნარის ელემენტარობა მყისვე ძალიან მცირდება, ვინაიდან Mg^{2+} და $C_2O_4^{2-}$ იონები ერთმანეთს უკავშირდება და დენის ვატარებისას არ გადაადგილდება. მაგრამ MgC_2O_4 -ის ნალექი ზოგჯერ მხოლოდ რამდენიმე დღის შემდეგ გამოიყოფა.

** ამ დროს, რა თქმა უნდა, მკვლევლობაში მიღებული ლაბორატორიულ პირობებში სიჩქარის დამაშვებ შეზღუდვა. ბუნებაში მინერალების წარმოქმნისას პროცესები უმრავლესობაში უფრო ნელი მიმდინარეობს და ამიტომ ლითონთა მრავალი სულფიდი, გამოიყოფა რა გადახურებული წყალხსნარებიდან, როგორც ცნობილია, წარმოქმნის საკმაოდ მსხვილ კრისტალებს.

რიდან გაფილტვრით და გარეცხვაც. ასე, მაგალითად, ყველა კრისტალური ნალექი ლითონთა ნაერთების ორგანულ რეაქტივთან — ოქსიჰინოლინთან იფილტრება და ირეცხება უფრო სწრაფად, ვიდრე იგივე ლითონების ამორფული ჰიდროქსიდები ან მათი სულფიდები. შემდეგ, კრისტალურ ნალექებს უფრო მცირე საერთო ზედაპირი აქვთ, ამიტომ მნიშვნელოვნად მცირდება ზედაპირზე მინარევების ადსორბცია.

კრისტალურ ნალექებს ზენაჭერი ხსნარების წარმოქმნის უნარი აქვთ. ეს გარემოება, რომელიც არსებითადაა დაკავშირებული ზემოთ აღწერილი მოვლენის ბუნებასთან, ზოგჯერ მოითხოვს, რომ ხსნარი საკმაოდ დიდი ხნით გავაჩეროთ, მას შემდეგ, რაც მას დამატა დამლექაჟის მთელი რაოდენობა. ამორფული ნალექების დაცილება ხსნარიდან გაფილტვრით შეიძლება მაშინვე, როგორც კი მას დამატება დამლექაჟი (თუ სწრაფი კოაგულაცია ხდება). კრისტალურ ნალექებს სრული კრისტალიზაციისათვის აყოვნებენ 20—30 წუთის განმავლობაში, ხშირად რამდენიმე საათითაც.

კრისტალური ნალექების მნიშვნელოვანი თავისებურებაა ზოგ შემთხვევაში ხსნარიდან წარიტაცოს მინარევები, ამასთან, ეს მინარევები იმყოფება არა ნალექის ზედაპირზე, არამედ მის შიგნით. ეს თვისება, რომელიც დამახასიათებელია ნაწილობრივ ზოგიერთი ამორფული ნალექის წვრილი კრისტალებისთვისაც, დამწვრილებით განხილულია § 15-ში.

§ 15. თანდალაქმის მოკლენების ზოგადი დახასიათება

წონითი ანალიზის და ელემენტების დაცილების მეთოდების პრინციპების გადმოცემისას (§ 7 და 8) ნაჩვენებია იყო, რომ ნალექების წარმოქმნაზე გავლენას ახდენს სხვადასხვა ხასიათის ფაქტორები. რომელიმე კომპონენტის ნალექის სახით დაცილება სრული არ იქნება, თუ ნალექი შესამჩნევად ხსნალია. ხსნალობაზე სხვადასხვა ფაქტორის გავლენა, აგრეთვე ხსნალობის შემცირების მეთოდები, განხილულია წინა თავში. მაგრამ საკმაოდ მცირე ხსნალობა თავისთავად ჯერ კიდევ არ უზარუნველყოფს დაცილების სისრულეს.

რომელიმე კომპონენტის დაცილება სრული არ იქნება, თუ გამოყოფილი ნალექი წაიტაცებს სხვა კომპონენტებს, რომლებიც თავისთავად მოცემულ პირობებში ხსნალია. ნალექის გაქუქუყიანება გამოიწვევს შეცდომას აწონვისას, და აგრეთვე ისეთი კომპონენტების შემდგომი განსაზღვრისას, რომლებიც ფილტრატში უნდა დარჩენილიყო.

ამასთან, რა თქმა უნდა, ლაპარაკია არა კატიონების მთელი ჯგუფის სულფიდების სახით ერთად დალექვაზე, ან ბარიუმისა და ტყვიის სულფატების ერთად დალექვაზე და ა.შ. რის გათვალისწინება ადვილად შეიძლება შესატყვისი ნაერთების ხსნალობის მონაცემებიდან.

დალექვის პროცესების დაწვრილებითა შესწავლამ დაგვანახა, რომ მყარი ფაზის წარმოქმნისას ჩვეულებრივ ნალექში მეტ-ნაკლები რაოდენობით გადადის ისეთი კომპონენტები, რომლებიც მოცემულ პირობებში თავისთავად არ ილექება. ამ მოვლენას თანდალაქვა ეწოდება.

ხსნალობის, ელექტროლიტების კარგი დისოციაციისა და პროცესების იონური ხასიათის შესახებ მონაცემების საფუძველზე მოსალოდნელი იყო, რომ $Ba(NO_3)_2$ -ისა და H_2SO_4 -ის ხსნარების შერევისას წარმოიქმნებოდა მხოლოდ Ba^{2+} და SO_4^{2-} შემეკველი ნალექი. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ნალექში საკმაოდ რაოდენობითაა NO_3^- (ბარიუმის ნიტრატის სახით). თუ დელექვა წარმოებდა აზოტ-

მეკავს დიდი სიჭარბისას, მაშინ ნალექში ბარიუმის ნიტრატის შემცველობამ შეიძლება ნალექის საერთო წონის 15% მიაღწიოს. ამგვარად, ბარიუმის ნიტრატი, რომელიც თავისთავად წყალში კარგად ხსნადია, წატაცებული ალმოჩნდა ნალექში ბარიუმის სულფატის წარმოქმნისას. აღნიშნულს შეიძლება კიდევ დაემატოს, რომ, თუ სუფთა ბარიუმის სულფატს შევიტანთ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -ის ხსნარში, რომელიც აზოტმეკავს შეიცავს, მაშინ NO_3^- იონების გადასვლა ნალექში არ არის შემჩნეული. თანდალექის მოვლენის შემთხვევათა უმრავლესობისათვის დამახასიათებელია, რომ იგი შემჩნეულია მხოლოდ ნალექის წარმოქმნისას.

თანდალექის მოვლენები მეტად გავრცელებულია. ბარიუმსულფატის ნალექის წარმოქმნისას იგი ხსნარიდან წაიტაცებს მრავალრიცხოვან მინარევებს, განსაკუთრებით ძლიერად MnO_2 , NO_3^- , Cl^- ანიონებს და Fe^{2+} , Ca^{2+} და სხვა კატიონებს. წატაცებული მინარევები წყლით არ გამოირეცხება.

ბარიუმის სულფატის დალექის დროს KMnO_4 თანაობისას მიიღება ყუვისფერი-იისფერი ნალექი, რომელიც შეიცავს პერმანგანატის მნიშვნელოვან რაოდენობას. წატაცებული პერმანგანატი არ სცილდება ნალექს წყლით დამუშავებით და არც ორველენტოვანი რკინის სულფატის მქავე ხსნართან ხანგრძლივი შენჯღრევით. რკინის ჰიდროქსიდის ამიაკით დალექის დროს სპილენძის მარილების თანაობისას $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის ნალექი წაიტაცებს სპილენძის იონების შესამჩნევ რაოდენობას, თუმცა სპილენძი თავისთავად ამ პირობებში კმნის ხსნად ამიაკურ კომპლექსს. ნალექის წყლით ან NH_4OH -ის ხსნარით გარეცხვისას სრულიად უფერო ფილტრატის მიღებამდე, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის ნალექში კიდევ რჩება სპილენძის შესამჩნევი რაოდენობა; სპილენძის აღმოჩენა შესაძლებელია თუ რკინის ჰიდროქსიდის ნალექს ვავხსნით მქავეში და განმეორებით დავლექავთ მას ამიაკით.

შენადნობებიდან კალს მეკავს გამოყოფისას ნალექი წაიტაცებს შენადნობში; მყოფ სხვა მეტალ-იონების შესამჩნევ რაოდენობას (სპილენძი, რკინა და სხვა) წაიტაცებს აგრეთვე ფოსფორმქავეც. სილიკატების ხსნარიდან უხსნადი სილიციუმ-მეკავს გამოყოფის დროს წაიტაცება და შემდგომი ჩარეცხვით ველარ სცილდება მრავალ ლითონთა მინარევები, რომლებიც ამ პირობებში ხსნად მარილებს იძლევა. კალციუმის ოქსალატის დალექისას წაიტაცება მაგნიუმის შესამჩნევი და ზოგჯერ დიდი რაოდენობაც. ნიკელის დალექისას ჭარბი დიმეთილგლიოქსიმით ნალექი უკანასკნელს ნაწილობრივ წაიტაცებს, იგი არ ჩაირეცხება წყლით, რაც ნიკელის განსაზღვრის დროს აპირობებს ნალექის გამოშრობისა და აწონის შემდეგ გადიღებული შედეგების მიღებას*.

ზუსტი შედეგების მისაღებად საჭიროა ნალექის გახსნა მქავეში და დალექის განმეორება დიმეთილგლიოქსიმის მცირე სიჭარბისას. თანდალექის მოვლენების დაწერილებითი შესწავლა გვიჩვენებს, რომ ის თითქმის ყოველთვის შეიმჩნევა მყარი ფაზის წარმოქმნისას**.

* თანდალექით გაპირობებული ცდომილებანი ყოველთვის არ იძლევა გადიღებულ შედეგებს. ასე მაგალითად, თუ განსაზღვრავთ SO_4^{2-} იონების რაოდენობას, სპეცულენტოვანი რკინის მარილების თანაობისას, SO_4^{2-} -თვის მიიღება შემცირებული შედეგები, ვინაიდან BaSO_4 -ის ანაცვლად ნალექში ვადაღის $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ის გარკვეული რაოდენობა. ვახურებისას $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ იშლება Fe_2O_3 -ის წარმოქმნით. Fe_2O_3 წონა BaSO_4 -ის ეკვივალენტური რაოდენობის წონაზე ნაკლებია. თუ იმავე პირობებში, Fe^{2+} -ის მინარევის თანაობისას განსაზღვრავთ Ba^{2+} ჭარბი გოგირდმქავეთი დალექით, ბარიუმისათვის მიიღება გადიღებული შედეგები.

** И. М. Корейман. Успехи химии, 28, вып. 1, 62, (1953).

ზემოთ აღწერილია შემთხვევები, როდესაც თანდალექვა არის რიგი მოვლენების მიზეზი, რომლებიც შედეგებზე უარყოფითად მოქმედებს, სახელდობრ — ელემენტების დაცილებისას და განსაზღვრისას შეცდომებამდე მიყვავართ. ამასთან ერთად, თანდალექვით ძალიან ხშირად სარგებლობენ ელემენტების მცირე რაოდენობის განსაზღვრისას, მაგალითად რადიოაქტიური ელემენტების გამოყოფისა და ანალიზისათვის*.

ხსნარში, რომელიმე ელემენტის ძალიან მცირე რაოდენობისას ხშირად არ ხერხდება მისი ნალექში გადაყვანა, ვინაიდან არ მიიღწევა ნალექის შესაბამის ხსნადობის ნამრავლი ან კოლოიდური ხსნარი წარმოიქმნება. ამგვარი მ ი კ რ ო კ ო მ პ ო ნ ე ნ ტ ი ს ნალექში გადასაყვანად იყენებენ თანდალექვის მოვლენას. ამისათვის ხსნარში მიიღებენ სხვა ნაერთის შესაფერ მყარ ფაზას, რომელიც თავისი წარმოქმნის მომენტში წაიტაცებს მკვლევარისათვის საინტერესო მიკროკომპონენტს.

განზავებული ხსნარებიდან ელემენტების მცირე რაოდენობის ამოკრების ასეთ ხერხს უწოდებენ კ ო ლ ე ქ ტ ო რ თ ა ნ დ ა ლ ე ქ ე ა ს, კოლექტორს კი უწოდებენ იმ მყარ ფაზას, რომელიც ხსნარიდან წაიტაცებს განსასაზღვრავ მინარევებს. ანალოგიურად იქცევიან როდესაც საჭიროა ხსნარში არსებული რაიმე ნივთიერების მცირე რაოდენობის განსაზღვრა.

არჩევნ თანდალექვის პროცესის სამ სახეს. ხშირად ძნელდება თანდალექვის პროცესის მიკუთვნება ამა თუ იმ სახისათვის, მით უმეტეს, რომ სხვადასხვა პროცესის ბუნებას, როგორც ქვემოთაა ნაჩვენები, აქვს ბევრი რამ საერთო. მაგრამ ტიპიურ შემთხვევებში ადვილად შეიძლება ყველაზე უფრო დამახასიათებელი თვისებების აღნიშვნა. თანდალექვის მთავარი სახეები შემდეგია:

1. წატაცებული ნივთიერება იმყოფება ძირითადი ნალექის კ რ ი ს ტ ა ლ ე ბ ს შ ი გ ნ ი თ. თანდალექვის ასეთ სახეს ოკლუზია ეწოდება. ოკლუზიის დამახასიათებელი თვისებებურებაა შთანთქმული კომპონენტის ამოკრების სიძნელე. ასეთ თანდალექვა უმთავრესად შემჩნეულია კრისტალური ნალექების გამოყოფისას.

2. წატაცებული ნივთიერება იმყოფება ნალექის ზედაპირზე. ეს შემჩნევა იმ შემთხვევაში, როდესაც თანდალექვა გაპირობებულია ზედაპირული ადსორბციით. ადსორბირებულ იონებს ძალიან მტკიცედ შეუძლიათ ზედაპირზე დარჩენა. ზოგჯერ ისინი არ სცილდებიან წყლით გარეცხვისას. ამ სახის თანდალექვისათვის ხშირად დამახასიათებელია იონთა ვაცვლის შესაძლებლობა ხსნარში მყოფ ელექტროლიტებსა და შთანთქმულ ნივთიერებათა შორის. მრავალ შემთხვევაში იონთა ვაცვლის გზით შესაძლებელია წატაცებული მინარევების მოცილება.

3. თანდალექვის მესამე სახე ზემოხსენებულისაგან იმით გამოირჩევა, რომ ნალექში მინარევების გადასვლა ხდება არა ნალექების ფორმირების დროს, არამედ შემდეგ. ამ სახეს ეწოდება „მომდევნო დალექვა“**.

* С. Бреслер. Радиоактивные элементы. гостехтеоретиздат, 1949; О. Хан. Прикладная радиохимия. Госхимиздат, 1947; И. Е. Старик. Основы радиохимии. АН СССР, 1959.

ენობილია, რომ თანდალექვა გამოყენებული იყო, როგორც ძირითადი მეთოდი, ნეტუნუმიისა და პლუტონიუმის ქიმიური თვისებების შესასწავლად [იხ. Г. Сиборг. Успехи. химии. 15, 420 (1946)].

** მომდევნო დალექვას ზოგჯერ თანდალექვისაგან საერთოდ განსხვავებულ მოვლენად თვლიან. მაგრამ ადსორბციისათვის აგრეთვე არსებითი მნიშვნელობა აქვს, პირობებს, რომლებიც დამყარდება ხსნარში მყარი ფაზის წარმოქმნის შემდეგ. ამიტომ შეიძლება მომდევნო დალექვა ჩაითვალოს ზედაპირული მოვლენის ერთ-ერთ სახედ ან თანდალექვის მოვლენის ცალკეულ ტიპად.

ასე, მაგალითად, თუ სპილენძისა და თუთიის იონების შემცველ მკვავე ხსნარში, გვატარებთ გოგირდწყალბადს, ჯერ წარმოიქმნება სპილენძის სულფიდის ნალექი (თუთიის მინარევის გარეშე). მაგრამ რამდენიმე ხნის შემდეგ ნალექში აღმოჩნდება თუთია, და მისი რაოდენობა თანდათან იზრდება. ეს მოვლენა საკმაოდ დამაჯერებლად აიხსნება სპილენძის სულფიდის ზედაპირზე გოგირდწყალბადის აღსორბტით. H_2S კონცენტრაციის ადგილობრივი გაზრდის შედეგად აქ იწყება თუთიის სულფიდის დალექვა, მიუხედავად იმისა, რომ ხსნარში საკმაოდ მაღალი მკვავიანობაა. სხვა შემთხვევებში, პირველად წარმოქმნილი ერთი ნივთიერების ნალექი მეორე ნივთიერების ნალექის კრისტალიზაციის ცენტრს წარმოადგენს.

მომდევნო დალექვის მოვლენები საერთოდ ნაკლებადაა შესწავლილი და, როგორც ჩანს, მათ ნაკლები მნიშვნელობა აქვთ, ვიდრე თანდალექვის სხვა სახეებს.

§ 16. ამორფული ნალექების წარმოქმნა და აღსორბტის ზედპირზე

ზედაპირზე მიმდინარე მოვლენებს დიდი მნიშვნელობა აქვთ კრისტალურ და ამორფულ ნალექთა თვისებებისათვის*. ყველაზე უკეთ არის შესწავლილი ზედაპირული მოვლენების გავლენა ამორფული ნალექების თვისებებზე. ამ შემთხვევაში ზედაპირული მოვლენები აპირობებს ორ მნიშვნელოვან მახასიათებელს: ნალექის სისუფთავესა და ნალექის სამუშაოდ მოხერხებულ ფორმას. ამორფული ნალექის შემთხვევაში თანდალექვა უმთავრესად გაპირობებულია ზედაპირზე აღსორბტით. ამიტომ ნალექის ეს ორივე მნიშვნელოვანი მახასიათებელი ერთიმეორესთან მჭიდროდაა დაკავშირებული.

ყოველი ფაქტორი, რომელიც იწვევს ამორფული ნალექის მარცვლის ზომის გადიდებას, იწვევს ნალექის საერთო ზედაპირის შემცირებას და სხვა თანაბარ პირობებში ხელს უწყობს უფრო სუფთა მყარი ფაზის მიღებას. ყოველი ფაქტორი, რომელიც ხელს უწყობს ნალექის ზედაპირის შემცირებას, ჩვეულებრივ ადიდებას მარცვლის ზომას და ამგვარად ხელს უწყობს ისეთი ნალექის წარმოქმნას, რომლის გარეცხვა და გაფილტვრით მოცილება უფრო მოსახერხებელია. ამგვარად, ამორფული ნალექებისათვის ნალექის სისუფთავე და მისი მოხერხებული ფორმა ზოგიერთი ძირითადი თვისებით ერთი მოვლენის ორ მხარეს წარმოადგენს.

ცნობილია, რომ ნივთიერების ერთი და იმავე რაოდენობისათვის საერთო ზედაპირი ძლიერ იზრდება მარცვლის სიდიდის შემცირებისას. კუბური კრისტალის ზედაპირი, რომლის წიბოს სიგრძე 1 სმ-ია, 6 სმ²-ის ტოლია. თუ ასეთ კუბიკს დავყოფთ უფრო მცირე კუბიკებად, რომელთა წიბოს სიგრძე 1 მმ იქნება, მიიღება 1000 კუბი. თითოეული კუბის ზედაპირი 6 მმ² ტოლი იქნება. საერთო ზედაპირი კი 6000 მმ², ანუ 60 სმ² შეადგენს. ამგვარად, ნაწილაკების ზომის 10-ჯერ შემცირებისას ამდენჯერვე გაიზრდება ნივთიერების მოცემული რაოდენობის საერთო ზედაპირი. მოვიტანოთ ციფრები, რომლებიც გვიჩვენებს იმავე კუბის, (წიბოს საწყისი სიგრძე 1 სმ), ზედაპირის შეცვლას მომდევნო დაქუცმაცებისას:

კუბის წიბოს სიგრძე.....	0,1 მმ=100 მკ	10 მკ	1 მკ	100 მკ.
საერთო ზედაპირი.....	600 სმ ²	6000 სმ ²	6 მ ²	60 კ ²

ნაწილაკები, ზომით 100 მმკ-დან (მილიმიკრონები) 1 მმკ-მდე წარმოქმნის კოლოიდურ ხსნარებს, რომლებიც ადვილად გადის ჩვეულებრივ ფილტრში. ფილტრ.

* დალექვისა და აღსორბტის შესახებ იხ. აგრეთვე Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. Курс химического качественного анализа. Госхимиздат, 1960, стр. 141 და შემდ.

ტრის ქაღალდის ფორების საშუალო ზომა 3000 მმკ-ია; ყველაზე უფრო მეკრივი ფილტრის ქაღალდის ფორების დიამეტრი 1000 მმკ-ის ტოლია.

ამორფული ნალექები ძალიან მცირე კრისტალებისაგან შედგება, მათი ზომის განსაზღვრა მიკროსკოპის საშუალებით ჩვეულებრივ არ შეიძლება. ამორფული ნალექების ზედაპირი ძალიან დიდია; ასე, მაგალითად, ზედაპირი 1 გ ვერცხლის-წყლის სულფიდისა, რომელიც მიღებულია ჩვეულებრივ პირობებში დალექვით, შეადგენს 600 მ². ამორფული ნალექების წვრილი კრისტალები ცალკეულად, რა თქმა უნდა, გავიდოდა ფილტრში, მაგრამ ეს წვრილი კრისტალები უკვე კოლოიდური ნაწილაკების წარმოქმნისას ერთდება უფრო მსხვილ აგრეგატებად. ამორფული ნალექები, როგორც ადრე იყო აღნიშნული, წარმოიქმნება კოლოიდური ხსნარების კოაგულაციის შედეგად და, ამგვარად, შედგება არასწორი ფორმის მქონე კიდევ უფრო მსხვილი აგრეგატებისაგან, რომლებიც წარმოადგენს ურთიერთგადაბმულ ან გადახლართულ ძალიან წვრილ კრისტალებს.

ამორფული ნალექის ზედაპირის ზომა და თვისება დამოკიდებულია მრავალ მიზეზზე. ნალექის ხასიათი მეტწილად გაპირობებულია ნისი სპეციფიკური ინდივიდუალური თვისებებით. უპირველეს ყოვლისა, ეს გავლენას ახდენს ნაწილაკის არესთან დაკავშირების ხარისხზე. კოლოიდურ ქიმიში არჩევენ ორ ტიპის კოლოიდს: ჰიდროფილურსა და ჰიდროფობურს*. ჰიდროფობური ნალექები შედარებით სუსტად ადსორბირებს წყლის მოლეკულებს და ისინი გამოიყოფა უფრო მეკრივი მასების, ფხვნილებისა და ფიფქების სახით. ჰიდროფობურ ნალექებს მცირე მოცულობა უკავია, ისინი შედარებით კარგად ფილტრებიან. ამ ნალექთა წკვეთის მავალით შეიძლება იყოს დარღვევისა და ლითონების სულფიდები**. ამ წკვეთის ნალექებისათვის ელექტროლოტები შედარებით იოლად და სწრაფად იწვევენ რაოდენობრივ კოაგულაციას.

ნალექების მეორე წკვეთი, როგორც მავალითად, სილიციუმის მქონე, ეკუთვნის ჰიდროფილურ სისტემებს. ასეთი ნალექების ნაწილაკები ძლიერ ადსორბირებენ წყალს, გამოილეკება (კოაგულირდება) ძნელად, ამასთან ქმნის დიდი მოცულობის მასებს—გალებს, რომლებიც დიდ რაოდენობა წყალს შეიცავს.

პირობების მიხედვით ზოგიერთი ნალექი შეიძლება იყოს ან ჰიდროფილური, ან ჰიდროფობური. ასე, მაგალითად, მაგნიუმ-ოქსიდის სიჭარბისას მიღებული მაგნიუმის ჰიდროქსიდის ნალექი ამჟღავნებს ჰიდროფობურ თვისებებს; იგივე ნალექი, მიღებული კარბი ტუტის მოქმედებით, ამჟღავნებს უფრო ჰიდროფილურ თვისებებს.

ჰიდროფილური და ჰიდროფობური თვისებების მოწესრიგება ჩვეულებრივ შეუძლებელია, ვინაიდან ისინი დამოკიდებულია უმთავრესად ნალექის სპეციფიკურ თვისებებზე. გაიკლებით უფრო მნიშვნელოვანია ის ფაქტორები, რომელთა საშუალებით შესაძლებელია არსებითი გავლენის მოხდენა ნალექის სიწმინდესა და მის ფორმაზე. სხვადასხვა პირობების გავლენა ნალექის სიწმინდეზე განისაზღვრება, როგორც აღნიშნული იყო, აღსორბიტული მოვლენებით.

განვიხილოთ ქიმიური ანალიზისათვის ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანი აღსორბიტული მოვლენების თვისებებებთან.

მინარეგების კონცენტრაციისა და ხსნარების შერევის წესის გავლენა ნალექის სისუფთავეზე. აღსორბირებული იონების კონცენტრაციის გავლენა ნალექის სისუფთავეზე გამოიხატება დამახასიათებელი მრუდით (ნახ. 7). გრაფიკიდან ჩანს, რომ ხსნარის განზავებისას მინარეგების აღსორბიტა მცირდება; მაგრამ ეს შემცირება განზავების პირდაპირპროპორციული არ არის. ასე მაგალითად, ხსნარის

* Н. А. Руднев, Л. И. Гусева. ЖАХ, 11, 49, 1956.

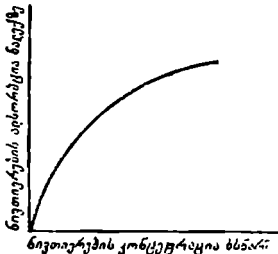
** კოლოიდური ნაწილაკების აღნიშვნისათვის, რომლებიც წყალში კი არ იშვოფება, არამედ სხვა გამხსნელში, იყენებენ შესაბამისად შეცვლილ ტერმინებს. თუ ლაპარაკია ნაწილაკთა ამ თვისებებზე ზოგადად, გამხსნელის ხასიათზე დამოკიდებულად, იყენებენ ტერმინებს ლოფილური და ლოფობური.

*** კრისტალური ნალექები კოლოიდურ-ქიმიური თვისებების მხრივ, აგრეთვე ეკუთვნის ჰიდროფობურ სისტემებს. იხ. Ю. А. Клячко и Н. П. Кондратьев. Зав. лаб.; 8, 901, (1947).

ი-ქერ განზავებისას (მინარევის კონცენტრაციის შემცირება) ერთი და იმავე ნალექით წატაცებული მინარევის რაოდენობა იკლებს უფრო მცირედ, ვიდრე ი-ქერ.

საჭიროა გათვალისწინება იმისა, რომ განზავებული ხსნარებიდან დალექვისას მატულობს ნალექის მოცულობა და საერთო ზედაპირი. ამიტომ უფრო სუფთა ნალექი მიიღება კონცენტრირებული ხსნარებიდან დალექვისას, ვინაიდან ნალექის ზედაპირი ამ შემთხვევაში მცირეა. ნალექის გამოყოფის შემდეგ, ხსნარს აზავევენ და ამ გზით ასუსტებენ მინარევების აღსორბციას, ე. ი. ამცირებენ ნალექის გატუქყიანების ხარისხს.

რაოდენობით ანალიზში აღსორბციის დამოკიდებულებას მინარევთა კონცენტრაციაზე შედარებით ნაკლები მნიშვნელობა აქვს. ჯიშოკოს საერთოდ არა აქვს შესაძლებლობა ძლიერ შეამციროს მინარევთა კონცენტრაცია, ვინაიდან იგი განპირობებულია, უმთავრესად საანალიზო ობიექტის შედგენილობით, და აგრეთვე ანალიზის მეთოდით, რომელიც იძლევილი ვართ შევარჩიოთ სხვა მოსაზრებით. დიდი მნიშვნელობა აქვს აღსორბციის შემდეგ თავისებურებას. აღსორბცია ნალექების წარმოქმნისას დამოკიდებულია ხსნარში არსებულ იონთა ხასიათზე. ჩვეულებრივ ხსნარი შეიცავს სხვადასხვა იონებს. მათგან ყველაზე მეტად აღსორბირ-



ნახ. 7. ნიეთიერების აღსორბციის დამოკიდებულება მის კონცენტრაციაზე ხსნარში.

დება ისინი, რომლებიც ნალექის იონებთან იძლევა უხსნად ან მცირედ დისოციირებულ ნაერთებს. ასეთი ძლიერი აღსორბირების უნარის მქონე იონია ხშირად საკუთარი (თანასახელიანი) ნალექის იონი, რომელიც მოცემულ პირობებში ჰარბად არის. თუ, მაგალითად ვერცხლის იოდიდის ნალექი იმყოფება ხსნარში, რომელიც შეიცავს NO_3^- , Cl^- და J^- იონებს, მაშინ ყველაზე ძლიერ აღსორბირდება J^- იონები, შესამჩნევად, უფრო სუსტად— Cl^- იონები და ძლიერ სუსტად NO_3^- იონები. თუ ვერცხლის იოდიდის ნალექი ისეთ ხსნარშია, რომელიც შეიცავს, მაგალითად K^+ და Ag^+ კატიონებს, მაშინ უფრო ძლიერ აღსორბირდება Ag^+

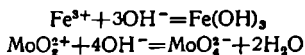
იონები. ეს ძლიერ აღსორბირების უნარის მქონე იონები ჩვეულებრივ აპირობებს კოლოიდური ნაწილაკების მუხტს. ნალექის ზედაპირთან ამ იონებთან ერთად მიიზიდება საწინააღმდეგო მუხტის იონები, რომლებიც შედარებით ადვილად იცვლება სხვა იონებით ნალექის ელექტროლიტის ხსნარით გარეცხვისას.

იმ იონთა აღსორბციის გარდა, რომლებიც ზედაპირზე წარმოქმნის უხსნად ან მცირედ დისოციირებულ ნაერთებს, ნალექის იონებთან დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე წყალბადისა და ჰიდროქსილ-იონების აღსორბციას. თავისთავად ამ იონთა აღსორბცია შედეგების სიზუსტეზე გავლენას არ ახდენს, ვინაიდან ნალექის გახურების შემდეგ არ იწვევს წონის გადიდებას. მაგრამ აღსორბირებული H^+ ან OH^- იონებს შეუძლია მიიზიდონ საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონები, რაც უთუოდ გავლენას მოახდენს დაცილების სიზუსტეზე. საჭიროა ამ გარემოებების გათვალისწინება მორეაგირე ნიეთიერებათა სხნარების დამატების სიჩქარისა და შერევის წესის, და აგრეთვე ხსნარის მუქიანობის შერჩევას.

რკინის ჰიდროქსიდის ნალექი, რომელიც მიღებულია ჰარბი NH_4OH მოქმედებით, აღსორბირებს ჰიდროქსილის იონებს, რომელთაც თავის მხრივ შეუძლია

მიზიღოს კალციუმის, მავნიუმის კატიონი და სხვ. ამიტომ ნალექი გაქუქყიანებული იქნება დასახლებული იონებით. რკინის ჰიდროქსიდის დალექვისას (ჰარბი NH_4OH -ის გამოუყენებლად) სუსტ მჟავე არეში*, ნალექი ადსორბირებს H^+ იონებს; წყალბადის იონები აპირობებს ნაწილაკების დაღებით მუხტს. ასეთი ნალექი მცირედ ადსორბირებს კატიონებს, ამიტომ რკინის დასაცილებლად კალციუმისა და მავნიუმისაგან უმჯობესია დალექვის წარმოება ჰარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდის გამოუყენებლად. პირიქით, ნალექი, მიღებული სუსტ მჟავე არეში, უფრო ძლიერ ადსორბირებს ანიონებს, როგორცაა მაგალითად, SO_4^{2-} , ამიტომ რკინის დასაცილებლად SO_4^{2-} იონებისაგან საჭიროა ჰარბი NH_4OH -ის გამოყენება.

ამორფულ ნალექებს ჩვეულებრივ ღებულობენ დამლექავის საჭირო რაოდენობის ერთბაშად დამატებით. ხოლო ნალექის სისუფთავის მოთხოვნასთან დაკავშირებით, ზოგჯერ საჭიროა, ხსნარში არსებული იონების ხასიათის მიხედვით, დალექვის სისწრაფის შეცვლა. დაუფშავთ, მაგალითად, რომ საჭიროა რკინა დაეცილოთ მოლიბდენს. ეს შეიძლება შესრულდეს ხსნარზე NaOH -ის დამატებით. ამ შემთხვევაში რკინა დაილექება ჰიდროქსიდის სახით, მოლიბდენი წარმოქმნის კარგად ხსნად ნატრიუმის მოლიბდენატს



ასეთი დაცილებისათვის შესაძლებელია დალექვის ორი სხვადასხვა ხერხის** გამოყენება. თუ საკვლევ მჟავე ხსნარს, რომელიც შეიცავს რკინასა და მოლიბდენს, დაეუმატებთ მწკვედ ტუტეს, მაშინ რკინის ჰიდროქსიდის ნალექის დიდი ნაწილი წარმოიქმნება ჭერ კიდევ მჟავე არეში. ამ დროს ნალექი ადსორბირებს წყალბადის იონებს, ნალექის ნაწილაკები შეიძენენ დაღებით მუხტს და ამის გამო, წაიტაკებენ MoO_4^{2-} იონების ნაწილს. რკინისა და მოლიბდენის უფრო ზუსტი დაცილებისათვის მჟავე საკვლევ ხსნარს ნელ-ნელა, წვეთ-წვეთობით, ასხამენ ჰარბი ტუტის შემცველ ხსნარში, თან კარგად ურევენ. ამ დროს $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის თითოეული ნაწილაკი წარმოიქმნება ძლიერ ტუტე არეში და MoO_4^{2-} ანიონების აღსორბცა მნიშვნელოვნად შემცირდება.

დალექვის ანალოგიურ პირობებს, რომლებიც დაკავშირებულია წარმოქმნილი ნალექის*** ზედაპირზე აღსორბცისთან, დიდი მნიშვნელობა აქვს არა მარტო ამორფული, არამედ კრისტალური ნალექებისათვისაც.

§ 17. ოკლუზია

ხსნარებიდან მყარი ფაზის წარმოქმნისას კრისტალების შიგნით აღმოჩნდება კომპონენტები, რომლებიც თავისთავად მოცემულ პირობებში ხსნადები. განსხვავებით ზედაპირული აღსორბცისაგან, ასეთ მოვლენებს ოკლუზია ეწოდება (იხ. § 15).

ცნობილია კრისტალების გაქუქყიანების რამდენიმე სხვადასხვა ხასიათის მიზეზი; ზოგიერთ შემთხვევაში, განსაკუთრებით ხსნადი მარილების ნელი კრისტა-

* მაგალითად, ინდიკატორად მეთილწითელის გამოყენებისას, შეიძლება რკინა დაახლოებით 5HCl -ზე დაილექოს, იგივე ეხება რკინის დალექვას ნატრიუმის აცეტატთან დღებისას.

** ორივე ხერხის შემთხვევაში მცირე ზედაპირიანი ნალექის მისაღებად დალექვა უმჯობესია ცხელი და კონცენტრირებული ხსნარებიდან.

*** ზედაპირულ-აქტიურ ნივთიერებათა გავლენის შესახებ კათიონთა დალექვაზე მეტალთა სულფიდებთან იხ. აგრეთვე: Н. А. Руднев, ЖАХ, 10, 217 (1955); 19, 785 (1964).

ლიზაციისას, როდესაც წარმოიქმნება საკმარის დიდრონი კრისტალები ან კრისტალების შენაზარდები, ისინი წაიტაცებენ ხსნარის წვრილ წვეთებს. მაგრამ უფრო მნიშვნელოვანია სხვა მოვლენები, რომლებიც მინარევეებს კანონზომიერად ანაწილებს* თითოეული კრისტალის მთელ მასაში. მინარევეების ასეთი განაწილება ცალკეული კრისტალების შიგნით, რა თქმა უნდა, შესაძლებელია ამორფული ნალექების მიღების შემთხვევაშიც, რომლებიც შედგება ძალიან წვრილი კრისტალების არასიმეტრიული აგრეგატებისაგან. ეს მოვლენა უკეთ არის შესწავლილი და უფრო დამახასიათებელია კრისტალური ნალექებისათვის.

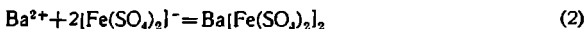
უდიდესი მნიშვნელობა აქვს პროცესების სამ ქვეთს, რომლებიც თანდალეკვას იწვევს:

- 1) ახალი ქიმიური ნაერთების წარმოქმნა;
- 2) მყარი ხსნარების ან იზომორფული კრისტალების წარმოქმნა;
- 3) აღსორბტია მზარდი კრისტალის ზედაპირზე (შიგა აღსორბტია).

ახალი ქიმიური ნაერთების წარმოქმნა. თანდალეკვის მოვლენების ასახსნელად, მაგალითად ბარიუმის სულფატის კრისტალების წარმოქმნისას, Fe^{2+} იონების წატაცების შესახებ გამოთქმული იყო შემდეგი ვარაუდები. ხსნარში მყოფ Fe^{2+} და SO_4^{2-} იონების ნაწილს შეუძლია რთული ანიონების წარმოქმნა, მაგალითად $[Fe(SO_4)_2]^-$. ამგვარად, ძირითად რეაქციასთან ერთად



ივარაუდება აგრეთვე თანამდე რეაქცია, რომლის დროსაც წარმოიქმნება რკინის შაბის** ანალოგიური ნაერთი:



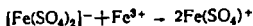
უმრავლეს შემთხვევაში ამ სახის ვარაუდი უსაფუძვლოა. მოცემულ შემთხვევაში $Fe(SO_4)_2^-$ ტიპის იონებს შეუძლია წარმოიქმნას მხოლოდ ძლიერ კონცენტრირებულ ხსნარებში და აგრეთვე მხოლოდ SO_4^{2-} იონების სიჭარბისას, რკინის იონებთან შედარებით; ამასთან, თანდალეკვა შემჩნეულია აგრეთვე განზავებულ ხსნარებშიც და რკინის*** იონების სიჭარბისადაც. ამას გარდა, ბარიუმის სულფატი წაიტაცებს სხვადასხვაგვარი კატიონების და ანიონების დიდ რაოდენობას. განსაკუთრებით ძლიერად წაიტაცებს AlO_3^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} და სხვა იონებს. ამ იონთა უმრავლესობა Fe^{2+} ან SO_4^{2-} იონებთან არ წარმოიქმნის კომპლექსებს.

ზოგიერთ შემთხვევაში (განსაკუთრებით მძიმე ლითონებისათვის, რომლებსაც შეუძლია კომპლექსური შენარტების მოცემა) თანდალეკვა მართლაც დაკავშირებულია ახალი ქიმიური ნაერთების წარმოქმნასთან. ასე, მაგალითად, Pb^{2+} ან Hg^{2+} იონების გოგირდწყალბადით დალეკვისას შემჩნეულია Cl^- , Br^- და J^- იონების თანდალეკვა. ეს გაპირობებულია ხსნარებში სხვადასხვა კომპლექსური ქვეთების წარმოქმნით, როგორცაა მაგალითად $[HgCl]^+$, $[PbJ]^+$; ამის შედეგად

* ეს განაწილება ზოგჯერ ზონალურია, ე. ი. კრისტალის ცენტრთან ახლოს უფრო მეტი მინარევეა, ვიდრე გარე ნაწილში. მინარევეების განაწილება შეიძლება იყოს აგრეთვე თანაბარი კრისტალის მთელ მასაში. ორივე შემთხვევაში მინარევეების არსებობა დამახასიათებელია მოცემული მყარი ფაზის ყველა კრისტალოსათვის.

** W. Richards. Zeitschr. f. anorg. Chemie, 27, 383, (1900).

*** რკინის იონების სიჭარბისას კომპლექსური ქვეთის $[Fe(SO_4)_2]^-$ ნაცლად წარმოიქმნება კომპლექსური კათიონი:



ანალოგიურად, $[HgJ]^+$ ნაცლად, ვერცხლისწყლის იონების სიჭარბისას წარმოიქმნება $[HgJ]^+$ და ა. შ.

შეიძლება დაილექოს შენაერთები* $(\text{HgCl})_2\text{S}$ (თეთრი ფერის), $(\text{PbJ})_2\text{S}$ (წითელი-ყავისფერი) და ა. შ. მაგრამ ოკლუზიის მოვლენა მნიშვნელოვნად უფრო ხშირად არის შემჩნეული, ვიდრე სხვადასხვა შუალედი ხასიათის ქიმიური ნაერთის წარმოქმნა.

მყარი ხსნარების და იზომორფული ნარევების წარმოქმნა. იზომორფიზმის მოვლენები დიდი ხანია ცნობილია და მრავალი ელემენტისა და მათი ნაერთებისათვის მნიშვნელოვანი მახასიათებელია. იზომორფიზმი ხელს უწყობს შერეული კრისტალების გამოყოფას, როდესაც ორი სხვადასხვა შედგენილობის მარილი, მაგალითად ალუმინისა და რკინის შაბი ქმნის საერთო კრისტალურ მესერს. ცნობილია, რომ დ. ი. მენდლეევი იზომორფიზმს ელემენტების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მახასიათებლად თვლიდა. ასეთ კრისტალებს ქმნის არამარტო ნივთიერებები, რომელთაც აგებულებით დაახლოებით მსგავსი კრისტალური მესერა აქვთ. უფრო ფართო მნიშვნელობით ასეთ სისტემებს მყარ ხსნარებს უწოდებენ. კარგად არის ცნობილი სხვადასხვა ლითონთა შენადნობების, სილიკატების, მარილთა სისტემებისა და სხვათა მყარი ხსნარები. ზოგ შემთხვევაში თანდალეკვა გაპირობებულია აგრეთვე მყარი ხსნარების წარმოქმნით.

დიდი ყურადღება ექცევა თანდალეკვას რადიაქტიური ელემენტების ქიმიკში, სადაც ეს მოვლენა გამოყენებულია ელემენტების გამოსაყოფად და მათ გამოსაკვლევად. ამ საკითხისადრე მიძღვნილი აქად. ვ. გ. ხლოპინის და მისი სკოლის** მრავალრიცხოვანი ნაშრომები. რიგ შემთხვევაში რადიუმის თანდალეკვა განპირობებულია იზომორფიზმის მოვლენით. ასე, მაგალითად, სტრონციუმის ნიტრატის ორი ფორმით კრისტალდება: 31°C -ზე დაბლა $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ჰიდრატის მდგრადია, 31°C -ის ზევით კი კრისტალდება უწყლო $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, რომელიც, რადიუმის ნიტრატის $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ იზომორფულია. აზოტმკვავა სტრონციუმისა და რადიუმის*** ნიტრატის ცოტა რაოდენობის შემცველი ხსნარის კრისტალიზაციის დროს შემჩნეულია შემდეგი. თუ კრისტალიზაცია ტარდება 31°C დაბლა, მაშინ მყარი ფაზა $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ არ ამჟღავნებს რადიაქტივობას. თუ სტრონციუმის ნიტრატის კრისტალიზაცია 31°C -ზე უფრო მაღლა მიმდინარეობს, როდესაც უწყლო $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ წარმოიქმნება, რომელიც რადიუმის ნიტრატის იზომორფულია, მაშინ რადიუმი გადადის მყარ ფაზაში.

ზოგი მონაცემების მიხედვით, ინდიუმის სულფიდის თანდალეკვა კალას სულფიდთან გაპირობებულია აგრეთვე მყარი ხსნარების წარმოქმნით***.

ორი მარილის კრისტალური მესერის პარამეტრების სიახლოვე ჩერ კიდევ არ იძლევა იმის მტკიცების საფუძველს, რომ ეს ორი მარილი მოგვეყვამს შერეულ კრისტალებს, განსაკუთრებით თუ მარილთა იონების რადიუსები ძლიერ განსხვავდება. ვარდა ამისა, ცნობილია მრავალი შემთხვევა, როდესაც შერეული კრისტალები წარმოქმნის მარილებს, რომელთაც სრულებით სხვაგვარი კრისტალური მესერა აქვთ****. ამ დარგში, ცოდნის თანამედროვე ეტაპზე, ნალექების მიღები-

* გოგირდწყალბადის სკარბისას ეს ნაერთები ვარდაიქმნება ჩვეულებრივ სულფიდებად. $[\text{HgCl}]^+$ ტიპის იონების წარმოქმნა შემჩნეულია მხოლოდ $[\text{Hg}^{2+}]$ იონების სკარბისას.

** С. Бреслер. Радиоактивные элементы. Гостехтеоретиздат, 1949, გვ. 92, და სხვ.

*** რადიუმის ნიტრატი კარგად ხსნადა, მკირე კონცენტრაციების შემთხვევაში ხსნარიდან არ კრისტალდება.

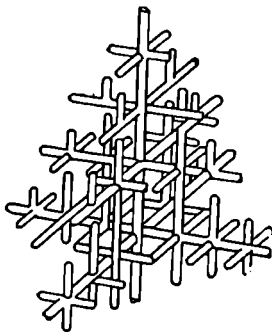
**** Н. А. Руднев, Р. М. Джумаев, ЖАХ, 19, 443 (1964).

***** ვ. გ. ხლოპინი, ამ მოვლენას იზომორფიზმს უწოდებს.

სას არ შეიძლება წინასწარმეტყველება მყარი ხსნარების წარმოქმნისა და ნალექების გაქუქვიანების ხარისხის შესახებ. ამასთანავე, მყარი ხსნარების წარმოქმნა არ ხსნის თანდალექვის დროს შემჩნეულ რიგ დამახასიათებელ მოვლენებს, კერძოდ, კონცენტრაციის გაუქმანს მორეაგირე ნივთიერებათა შერევის თანამდევრობასა და სიჩქარეზე.

იზომორფიზმის პრინციპით ზოგჯერ სარგებლობენ „კოლექტორის“ შერჩევის მიზნით განზავებული ხსნარებიდან ნივთიერებათა მცირე რაოდენობის დასალექად.

აღსორბტია მზარდი კრისტალის ზედაპირზე (შინაგანი აღსორბტია). პირველადი კრისტალების წარმოქმნა, ე. ი. კრისტალიზაციის საწყისი სტადია, ხასიათდება რიგი თავისებურებებით. კრისტალიზაციის პროცესს უფრო ყურადღებით სწავლობდნენ მეტალურგიის საკითხებთან დაკავშირებით. 1878 წ. დ. ნ. ჩერნოვმა გვაჩვენა, რომ ლითონთა კრისტალიზაციის პროცესში დიდი მნიშვნელობა აქვს ხისებრი კრისტალების შენაზარდების (დენდრიტების) წარმოქმნას, რომელიც გა-



ნახ. 8. პირველადი კრისტალის წარმოქმნის და ზრდის სქემა.

კიმულია განსაზღვრული მიმართულებით. კრისტალიზაციის ცენტრიდან იზრდება მთავარი ღერძი, საიდანაც ყოველ მხრივ გადის ტოტები (ნახ. 8). კრისტალიზაციის შემდეგი პროცესისას ცალკეული შტოები შეეზრდება და წარმოქმნის კრისტალის ჩონჩხს. კარგად არის ცნობილი, რომ ფანჯრის მინის ზედაპირზე ყინული კრისტალდება დენდრიტების ფორმით; ცნობილია, თოვლის ფიფქის დატოტვილი ფორმა და ა. შ. ზოგიერთი მონაცემების* მიხედვით ნალექების პირველადი კრისტალები გამოიყოფა აგრეთვე თოვლის ფიფქის სახით, ძალიან განვითარებული ზედაპირით.

პირველადი დენდრიტების ამ ზედაპირზე ხსნარებიდან აღსორბირდება ცალ-

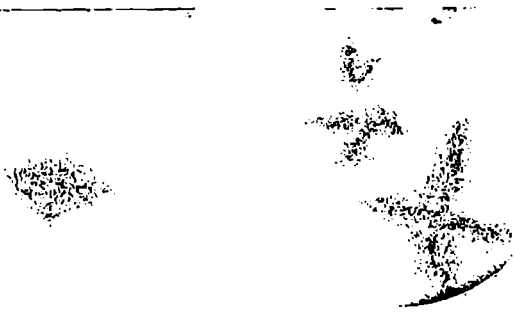
კეული იონები, შემდეგ ეს მინარევეები „გაიბარდება“ ახალი ელემენტარული კრისტალებით და ამგვარად რჩება დიდი კრისტალის შიგნით.

ელექტრონული მიკროსკოპის* გამოყენებით წარმოებულ გამოკვლევაში ნაჩვენებია, რომ ძლიერ შეკე ხსნარებში წარმოქმნება ბარიუმის სულფატის უფრო სრულყოფილი კრისტალები, 4-6-მდე μH -ზე დალექვისას კი — თოვლის ფიფქების ტიპის დენდრიტები. დენდრიტების ზომა 3-5-ჯერ უფრო მეტია, ვიდრე სრულყოფილი კრისტალის ზომა, ამიტომ ნალექები, რომლებიც დენდრიტების ფორმით კრისტალდება, ადვილად იფიტრება. დედა ხსნარში ღიბანას გაჩერება და მორეაგირე კომპონენტების (ბარიუმის და სულფატის) კონცენტრაციის შეცვლა ნაქლებ გაუქმანს ახლენს კრისტალის ზომასა და ფორმაზე. სხვადასხვა პირობებში მიღებული სულფატის კრისტალები და დენდრიტები ნაჩვენებია მე-9 და მე-10 ნახ-ზე.

* Д. Балярев. „Annu Universitat Sofia“ fac. physmath., Abt. 2 Chim., 33, 123 (1937); об. აგრეთვე Zeitschrift für analytische Chemie, 116, 104 (1938), და სხვ.

** R. Fischer. Anal. Chem. 28, 1667 (1951) და 26, 1544 (1953); А. К. Бабко, М. И. Штокалло. Зав. лаб. 26, 779, 1959.

ქიმიური ანალიზის ჩატარებისას აღსორბციისათვის მყარი ფაზის ზედაპირზე იქმნება განსაკუთრებული პირობები. ნალექის კრისტალები ხსნარში მზა სახით არ შეაქვთ: ნალექი წარმოიქმნება ხსნარში. ამასთან, საწყისში მიიღება კრისტალიზაციის ცენტრების გარკვეული რაოდენობა. რეაქტივის შემდგომი მიმატებით რეაქციის პროდუქტები განაგრძობს დალექვას ადრე წარმოქმნილი კრისტალების ზედაპირზე. ამგვარად, დალექვის პროცესში ნალექის ზედაპირი იფარება რა ნივ-



ნახ. 9. პარილმევათი შემაჯებელი ცხელი ხსნარიდან მიღებული ბარიუმის სულფატის კრისტალი X 10000.

ნახ. 10. გოგირდმევათის ცივი ხსნარიდან ბარიუმის ქლორიდით სწრაფი დალექვით მიღებული ბარიუმის სულფატის კრისტალი X 10000.

თიერების ახალი ფენით, განუწყვეტლივ განაგრძობს განახლებას. თითოეული ახლად წარმოქმნილი ზედაპირის ფენა ხსნარიდან ადსორბირებს მინარევებს. კრისტალის შემდგომი ფენის წარმოქმნისას ადსორბირებული მინარევეების ნაწილი შეიძლება გამოძევებულ იქნეს კრისტალის ძირითად მესერში შემავალი იონებით. მაგრამ, ხსნარების სიჩქარესთან დამატების თანმიმდევრობასა და სხვა პირობებთან დაკავშირებით, ადსორბციული მინარევეების მეტი თუ ნაკლები ნაწილი კრისტალის შიგნით რჩება. შემდეგ ადსორბირებული მინარევეები იფარება ნივთიერების ახალი დალექილი ფენებით და ამგვარად რჩება კრისტალის შიგნით, მათი მოცილება ნალექის გარეცხვისას არ შეიძლება*.

ექსპერიმენტული მონაცემების ღიდი რაოდენობა ოკლუზიის სხვადასხვა პირობებისაგან დამოკიდებულების შესახებ კარგად შეესაბამება ზემოთ აღწერილ თავისებურ ადსორბციულ მოვლენებს. უპირველეს ყოვლისა, ოკლუზიის ძირითადი თავისებურება — ნალექის მიერ მინარევეების წაბრუნება მხოლოდ ნალექის წარმოქმნის დროს — კარგად აიხსნება შინაგანი ადსორბციის მექანიზმით, შემდეგ, მინარევეების კონცენტრაციის გავლენა ნალექის გაჭუჭყიანების ხარისხზე იძლევა აგრეთვე ადსორბციისათვის დამახასიათებელ სურათს. ხსნარში მინარევეების კონცენტრაციის გაზრდისას ოკლუზიის ხარისხი მატულობს, მხოლოდ არა კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულად, არამედ ნაკლები ხარისხით. ასე, მაგალითად, $BaSO_4$ -ის ნალექით ქლორ-იონების ოკლუზია დამოკიდებულია ქლორიდების კონცენტრაციაზე, ამასთან, დამოკიდებულება სრულიად ანალოგიურია

ნახ. 7-ზე (იხ. გვ. 80) მოცემული დამოკიდებულებისა, რომელიც აღსორბციის მოვლენისათვისაა დამახასიათებელი.

კიდევ უფრო მნიშვნელოვანია ისეთი ფაქტორების გავლენა, როგორცაა ხსნარების დამატების თანმიმდევრობა და დალექვის სიჩქარე, რომელთა დახმარებით შეიძლება თანდალექვის ხარისხის შეცვლა, ზოგიერთი იონის თანდალექვის აცდენა, ხოლო სხვების გაძლიერება.

§ 16-ში აღსორბციის თავისებურების განხილვისას აღნიშნული იყო, რომ ნალექის ზედაპირზე ყველაზე ძლიერ აღსორბირდება ის იონები, რომლებიც ნალექის იონებთან ქმნიან ძნელად ხსნად ან ნაკლებად დისოცირებულ ნაერთებს. ამას გარდა, დიდი მნიშვნელობა აქვს H^+ და OH^- იონების აღსორბციას. იგივე ფაქტორები ძლიერ გავლენას ახდენენ ოკლუზიაზე.

თუ კრისტალური ნალექის წარმოქმნა მიმდინარეობს არეში, რომელიც კარბად შეიცავს ნალექის ანიონებს, მაშინ ეს ანიონები განსაკუთრებით ძლიერ აღსორბირდება წარმოქმნილი ნალექის ზედაპირზე და უარყოფითად მუხტავენ მას. ამ პირობებში ნალექი არ აღსორბირებს გარეშე ანიონებს და ამიტომ ჩვეულებრივ არ ხდება ანიონების ოკლუზია. ამავე დროს ხსნარში მყოფი კატიონები, ამ პირობებში, უფრო ძლიერ აქუქვნიანებს ნალექს.

თუ საწინააღმდეგოდ მოვიქცევით, სახელობრ, ნალექს მივიღებთ კატიონის შემცველ ხსნარზე ისეთი ელექტროლიტის ხსნარის ნელი დამატებით, რომელიც ნალექის ანიონს შეიცავს, მაშინ კრისტალები წარმოიქმნება და გაიზრდება ნალექის კატიონის შემცველ არეში. ამ შემთხვევაში ნალექის ნაწილაკები ხსნარიდან ყველაზე მეტად აღსორბირებს თანასახელიან კატიონებს და დადებით მუხტს მიიღებს. ნალექის ზედაპირის დადებითი მუხტის შემთხვევაში, გარეშე კატიონების აღსორბცია მცირდება და იზრდება ანიონების აღსორბციის შესაძლებლობა.

აღწერილი დამოკიდებულება ძალიან ხშირად ვლინდება. ასე, მაგალითად, გოგირდმჟავას ნელ-ნელა მიმატებით ბარიუმის ქლორიდის ხსნარზე, რომელიც კალიუმის პერმანგანატს შეიცავს, $BaSO_4$ -ის ნალექში აღმოჩნდება 3%-მდე კალიუმის პერმანგანატი. თუ დალექვა მიმდინარეობს კარბი გოგირდმჟავას თანაობისას, ე. ი. თუ გოგირდმჟავასა და კალიუმის პერმანგანატის ნარევეზე ნელ-ნელა ეუმატებთ ბარიუმის ქლორიდის ხსნარს, ნალექში, სხვა თანაბარ პირობებში, აღმოჩნდება 1,4%-მდე კალიუმის პერმანგანატი, ე. ი. თანდალექვა 2-ჯერ და უფრო მეტად შემცირდება. ნალექის სისუფთავის დამოკიდებულება ერთ-ერთი იონის სიკარბეზე კიდევ უფრო მკვეთრად* ვლინდება სხვა შემთხვევებში.

ბარიუმის სულფატის ნალექის წარმოქმნისას იგი ხსნარიდან წაიტაცებს ქლორიდების საკმაოდ დიდ რაოდენობას. თუ ბარიუმის ქლორიდის ხსნარს ნელ-ნელა დაემატება გოგირდმჟავა, ნალექში აღმოჩნდება 1,6%-მდე ქლორიდები. თუ იგივე პირობებში (ტემპერატურა, კონცენტრაცია და სხვ.) $BaCl_2$ -ის ხსნარი ნელ-ნელა დაემატება გოგირდმჟავას ხსნარს, მაშინ ნალექის ქლორიდებით გაქუქვნიანება 0,13%-ს შეადგენს, ე. ი. თანდალექვა 12-ჯერ შემცირდება.

CaC_2O_4 ნალექი წარმოქმნისას წაიტაცებს მთელ რიგ კატიონებს (მაგალითად K^+ , Na^+ , NH_4^+) და ანიონებს (მაგალითად SO_4^{2-}). კატიონების თანდალექვა მკვეთრად შემცირდება, თუ ნალექის წარმოქმნისას ხსნარი კალციუმს კარბად

* $BaSO_4$ -ისა და $KMnO_4$ -ის კრისტალური სტრუქტურა და მესერის პარამეტრები მეტისმეტად ახლოს არის. ამიტომ $KMnO_4$ -ის თანდალექვა $BaSO_4$ -თან მნიშვნელოვნად გაპირობებულია მყარი ხსნარების წარმოქმნით.

შეიცავდა. SO_4^{2-} ანიონის თანდალექვა არსებითად მცირდება, თუ დალექვისას ხსნარში კარბად იყო $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონები. იგივე მოვლენა შემჩნეულია, სხვა მრავალ შემთხვევაშიც.

ზემოთ ნათქვამი იყო, რომ დალექვის სიჩქარე გავლენას ახდენს აგრეთვე ნალექის სისუფთავეზე, მაგრამ ეს ფაქტორი ექვემდებარება წინას. ე. ი. ერთ-ერთი იონის სიჭარბის გავლენას. ასე, მაგალითად, ცნობილია, რომ სულფატ-იონის ბარიუმის ქლორიდით დალექვისას ხდება ბარიუმის ქლორიდის ხსნარში მყოფ ქლორ-იონების თანდალექვა. თუ ბარიუმის ქლორიდს ერთბაშად საკმაოდ კარბად დავამატებთ, მაშინ ბარიუმის სულფატის ნალექის მნიშვნელოვანი ნაწილი გამოკრისტალდება ზენაჯერი ხსნარიდან იმ არეში, რომელიც კარბად შეიცავს ბარიუმის კატიონებს. როგორც აღნიშნული იყო, ასეთი პირობები ხელს უწყობს ანიონების უფრო ძლიერად შთანთქმას. თუკი ბარიუმის ქლორიდის ხსნარს ნელ-ნელა წვეთ-წვეთობით დავამატებთ H_2SO_4 -ის ხსნარზე, მაშინ კრისტალიზაციის სულ სხვა პირობები შეიქმნება. ნალექის კრისტალების უმეტესი ნაწილი იზრდება იმ არეში, რომელიც კარბად შეიცავს SO_4^{2-} ანიონებს, რაც ძლიერ ამცირებს ქლორ-იონების თანდალექვას.

ცნობილია შემთხვევები, როდესაც ხსნარების დამატების თანმიმდევრობა თანდალექვაზე ნაკლებ გავლენას ახდენს, მათი დამატების სისწრაფე კი — ძალიან დიდს. ასე, მაგალითად, ტყვიის თანდალექვისას ვერცხლის სულფატთან, თუ ნალექის ფორმირების დროს ვერცხლი კარბადაა ხსნარში, სულფატ-იონების სიჭარბისას დალექვასთან შედარებით, ტყვიის წატაცება ნალექში მხოლოდ 2-ჯერ შემცირდება. მაგრამ ნელი კრისტალიზაციის დროს ტყვიის თანდალექვა თითქმის 100-ჯერ* მცირდება.

ყოველგვარ პირობებში MeA ნალექის წარმოქმნისათვის უმატებენ ელექტროლიტთა ხსნარებს, რომლებიც ვარდა მორეაგირე Me^+ და A^- იონებისა, შეიცავს კიდევ რაღაც საწინააღმდეგო იონებს. დაუშვათ, მაგალითად, რომ MeA ნალექის წარმოქმნისათვის უმატებენ MeX და YA მარილთა ხსნარებს, სადაც X—MeX მარილის ანიონია, Y კი—YA მარილის კათიონი. ალბათ, თუ საჭიროა იმ იონების მოქმედების აღენა, რომლებიც არსებულ ელექტროლიტებში იმყოფება (ე. ი. მოკემულ შემთხვევაში X— ან Y— იონები), სასურველია ხსნარების დამატების განსაზღვრული თანმიმდევრობისა და სისწრაფის შერჩევა. ნელი დალექვისას მიიღება კრისტალური ნალექები მსხვილი ნაწილაკების სახით, მათი დაკლება აფილტვრით უფრო ადვილია და მოხერხებულა. ამიტომ თუ სასურველია X— ანიონების თანდალექვის შემცირება, საჭიროა YA მარილის ხსნარს ნელა დავამატოთ MeX მარილის ხსნარს, რადგანაც ამ შემთხვევაში ნალექი წარმოიქმნება A— ანიონის სიჭარბისას. თუ საჭიროა Y+ კათიონების თანდალექვის შემცირება, მაშინ MeX მარილის ხსნარს ნელა უნდა დავამატოთ YA მარილი, ვინაიდან ხსნარში, რომელიც დასაწყისში Me^+ მრავალ კატიონს შეიცავს, Y+ კატიონების თანდალექვა ძლიერ შემცირდება.

ხშირად გვიხდება მხედველობაში მივიღოთ არა მარტო დასალექი ელექტროლიტისა და დამლექავის საწინააღმდეგო იონების თანდალექვის შესაძლებლობა; ხშირად უფრო მნიშვნელოვანია ხსნარში არსებული სხვა გარეშე ელექტროლიტების გავლენის თავიდან აცილება. თუ, მაგალითად, საჭიროა კალციუმის დაკლება მაგნიუმისაგან, მაშინ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონები ნელ-ნელა უნდა დავუმატოთ. თუ საჭიროა კალციუმის დალექვა დიდი რაოდენობა სულფატების თანაობისას, მაშინ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონების კარბად და სწრაფად შეტანისას, მიიღება CaC_2O_4 -ის უფრო სუფთა ნალექი.

რიგ შემთხვევებში მხედველობაში უნდა მივიღოთ დალექვისათვის საჭირო ტექნიკური პირობებიც. დაუშვათ, მაგალითად, საჭიროა სულფატის მცირე რაოდენობის დალექვა კარბი რკინის

*.О. Хан. Прикладная радиохимия. 1947, стр. 102.

თანაობისას. ეს შემთხვევა ძალიან ხშირად გვხვდება გოგირდოვანი მადნების, წიღების, შავი ლითონებისა და სხვათა ანალოზის დროს. ასეთ შემთხვევებში ქიმიკოსს ერთდროულად უხდება მრავალი ერთნაირი ტიპის ანალოზის შესრულება.

რკინის თანდალევის შესამოწმებლად, როგორც ჩანს, უძნობესია საანალოზო ხსნარის (რომელიც შეიცავს SO_4^{2-} და Fe^{3+} იონებს) ნელ-ნელა დამატება ბარიუმის ხსნარზე. მაგარამ ამ დროს დაგვირგობინებს წინასწარ ბევრი ქიმიის მომზადება ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით, ე. ი. საჭიროა ბევრი დამატებითი კურკელი და სამუშაო ადგილი. ტექნიკურად უფრო მოსახერხებელია საკვლევი ხსნარისა კიბების დამატების ბარიუმის ქლორიდის ხსნარი ერთი შემთხვევაში.

ასეთი წესით დამატებისას, თუ მხედველობაში მივიღებთ ზემოთ ნათქვამს, თანდალევის მოვლენის ხასიათის შესახებ, უნდა მოველოდეთ რკინის მნიშვნელოვან თანდალევისას. ეს თანდალევა რომ შევამოწმოთ, უძნობესია ბარიუმის ქლორიდის დამატება არა თანდათანობით, არამედ ერთბაშად. SO_4^{2-} იონების მტკიცე რაოდენობის შემთხვევაში ნალექი რეაქტივის ჩასხმისას შეიძლება არ წარმოიქმნება. ამიტომ თუ კარბ ბარიუმის ქლორიდს სწრაფად* ჩავასხამთ, მაშინ $BaSO_4$ კრისტალები განითარდებიან კარბი Ba^{2+} კატიონების თანაობისას და რკინის თანდალევა შესრულდება.

§ 18. ქრომატოგრაფიული ანალიზი; იონური გაცვლა

1903 წ. რუსმა მეცნიერმა მ. ს. ცვეტმა გამოაქვეყნა ნაშრომი „აღსორბილი მოვლენების ახალი კატეგორიისა და მათი გამოყენების შესახებ ბიოქიმიურ ანალიზში“¹. მას შემდეგ ცვეტის მეთოდი, განუწყვეტლივ ვითარდებოდა და ამჟამად ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს ქიმიური ანალიზისა და მრავალი ნივთიერების სამრეწველო და ცილებისათვის. ცვეტმა მის მიერ აღმოჩენილ მეთოდს „აღსორბილი ანალიზი“ უწოდა. ამჟამად უფრო ხშირად ხმარობენ ტერმინს „ქრომატოგრაფიული ანალიზი“.

ქრომატოგრაფიული ანალიზის პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს. მინის მილს, რომლის ქვემო ნაწილი დახურულია ბამბით ან მინის ფორიანი ფირფიტით, აესებენ 5—20 სმ (და მეტად) სიმაღლის მქონე შთანთქმელი ნივთიერებით—აღსორბენით. აღსორბენტად ხშირად იყენებენ შესაბამისი გზით მომზადებულ (გაქტივებულ) ალუმინის ქანკს. აღსორბენტის სვეტში ატარებენ სხვადასხვა ნივთიერებათა ნარევის შემცველ საკვლევ ხსნარს.

დასაწყისში ალუმინის ქანკის ზედა ფენაში შთანთქმება ყველა ის ნივთიერება, რომელიც მასზე უნდა აღსორბირდეს. ამ ფენაში ხსნარის ახალი ნაწილის განმეორებით გატარებისას ამჩნევენ შემდეგს უფრო მეტი აღსორბილის უნარის მქონე ნივთიერებები ალუმინის ქანკის ზედაპირიდან გამოდევნის სხვა ნივთიერებებს, რომლებიც უფრო სუსტად აღსორბირდება. ამგვარად, ალუმინის ქანკის სვეტის ზედა ნაწილში მიღებული შრე შეიცავს ნივთიერებებს, რომლებიც ყველაზე ძლიერ აღსორბირდება, ქვევით კი მიიღება უფრო სუსტად აღსორბირებული ნივთიერებების შრე და ა.შ. სვეტის გამხსნელით ჩარეცხვისას² შრეები უფრო მეტად სცილდება ერთმეორეს და გადაინაცვლებს სვეტში. ქვემოთ—უფრო დაბლა—სეუ მაგალითად, სამვალენტოვანი რკინისა და ორვალენტოვანი სპილენძის შემცველი განზავებული ხსნარის, ალუმინის ქანკის სვეტზე გატარებისას, გარეცხვის შემდეგ სვეტის ზედა ნაწილში წარმოიქმნება Fe^{3+} -ის, ქვედაში Cu^{2+} -ის შემცვე-

* სწრაფი დამატება, რა თქმა უნდა, ხელსაყრელია აგრეთვე ტექნიკური მოსახერხებელია.

¹ М. С. Цвет. Труды Варшавского общества естественных наук, отделение биологии, т. 14, стр. 20, 1903 წ.; იხ. აგრეთვე М. С. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ АН СССР, 1946; Б. Н. Гапон и Т. Б. Гапон. Успехи химии, 17, 452, 1948; იხ. აგრეთვე კრებულის შესავალი სტატია „Хроматографический метод разделения ионов“. Издательский, 1949.

² ორგანულ ნივთიერებათა ნარევის ქრომატოგრაფიული გამოკვლევისას წყლის ნაცვლად ხშირად იყენებენ სხვა გამხსნელებსაც (ბენზოლი, სპირტი და ა. შ.).

ლი შრე. ამგვარი განაწილების შემჩნევა შეიძლება ფენების ფერით, ან უკეთ რომ ეთქვას, „გამომქაფანებით“, მაგალითად, ალუმინის სვეტში $K_4[Fe(CN)_6]$ ხსნარის გატარებით სვეტის ზედა ნაწილში მიიღება ლურჯი ფენა, შუაში კი მოწითალო-ყავისფერი (ნახ. 11).

მ. ს. ცვეტმა პირველად გამოიყენა მის მიერ აღმოჩენილი ადსორბციული მეთოდი სხვადასხვა ფერის მცენარეული პიგმენტების დასაცილებლად. ამისათვის მან ისარგებლა ალუმინის ქანგის სვეტით, რომელშიც რთული პიგმენტის კომპონენტები ნაწილდებოდა ერთიმეორის მიყოლებით, სხვადასხვა სხივების მსვავსად სექტრში. ადსორბენტის ამგვარ სვეტს ცვეტმა ქრომატოგრაფია უწოდა. ეს სახელწოდება ამჟამად იხმარება, მაშინაც კი, როდესაც ადსორბირებული ნივთიერება უფერულია. უკანასკნელ შემთხვევაში ზონებს შორის საზღვრებს სხვა მეთოდებით ადგენენ. ამისათვის ზოგჯერ შესაფერი ქიმიური რეაქტივით ახდენენ „გამომქაფანებას“. ასე მაგალითად, არაორგანული შენაერთის ანალიზისას ხშირად ამქაფანებენ ნატრიუმის სულფიდის, კალიუმის ჰექსაციანოფერატის ხსნარით და ა.შ. სარგებლობენ აგრეთვე სხვა მეთოდებითაც, როგორცაა მაგალითად, რადიოქტიური იზოტოპების მეთოდი.

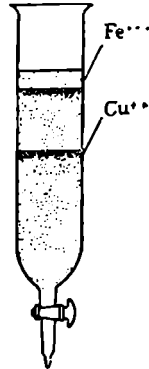
ქრომატოგრაფიის მეთოდები იმდენად სწრაფად ვითარდება, რომ კლასიფიკაციის დამუშავება, ზოგჯერ ტერმინოლოგიისაც კი ჩამორჩება ამ განვითარებას.

შესრულების ტექნიკის მიხედვით არჩევენ ქრომატოგრაფიის სტატისტიკურსა და დინამიკურ მეთოდებს. პირველი მეთოდის მიხედვით ადსორბენტი უშუალოდ შეაქვთ ხსნარში; კომპონენტების ჯგუფის შთანთქმის შემდეგ აცილებენ ადსორბენტს და ახდენენ კომპონენტების გამოწველილვას ამა თუ იმ გამხსნელის საშუალებით. გაცილებით უფრო ხშირად იყენებენ დინამიკურ მეთოდს, რომლის მიხედვით საკვლევ ხსნარს ატარებენ ადსორბენტის უძრავ ფენაში (იხ. ზემოთ, დაყოფა ცვეტის მიხედვით).

დაცილებაზე დამყარებული პროცესების ხასიათთან დაკავშირებით საჭიროა გავარჩიოთ ქრომატოგრაფიის შემდეგი სახეები, რომლებსაც ფართოდ იყენებენ ქიმიურ ანალიზში: 1) მოლეკულური ადსორბციული, 2) განმანაწილებელი ან უქალაღდის, 3) ალექციითი, 4) იონგაცვლითი.

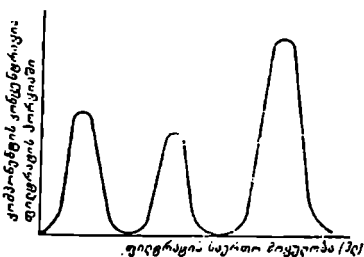
მოლეკულური ადსორბციული ქრომატოგრაფია. ქრომატოგრაფიის ამ სახეს დიდი მნიშვნელობა აქვს რთული შედგენილობის ორგანულ ნივთიერებათა ნარეუების, მაგალითად, მცენარეული პიგმენტების, ვიტამინების, ანტიბიოტიკების, ამინომჟავების, ანალიზური და ტექნოლოგიური დაცილებისათვის. ცნობილია აგრეთვე მოლეკულური ადსორბციული ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენების მაგალითები, იშვიათ მიწათა და რადიოქტიურ ელემენტთა დასაცილებლად. თუმცა ამ მიზნებისათვის უფრო ხშირად იყენებენ იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიის მეთოდებს.

სვეტის ცალკეულ შრეებში ნივთიერებების რაოდენობითი დაცილების და განსაზღვრისათვის იყენებენ სხვადასხვა ხერხს. ზოგ შემთხვევაში ალუმინის ქანგის სვეტს გამოავლებენ მილიდან, დაანაწილებენ, რის შემდეგ ამ ცალკეული ნაწილი-



ნახ. 11. რკინისა და სპილენძის ქრომატოგრაფია, „გამომქაფანებული“ კალიუმის ჰექსაციანოფერატის ხსნარით.

დან გამოწვილავენ შთანთქმულ ნივთიერებას. ხშირად ხმარობენ გამორეცხვის, ანუ ელუირების მეთოდს. საკვლევ ხსნარს ჭერ გაატარებენ აღსორბენტის სვეტში, სადაც რჩება ყველა დასაილებელი კომპონენტი. შემდეგ აღსორბენტს რეცხავენ სპეციალურად შერჩეული გამხსნელით. არაორგანულ კომპონენტებს, საჭირო pH-ზე გამორეცხავენ უმთავრესად გარკვეული კომპლექს-წარმოქმენელების შემცველი ხსნარებით. აღსორბენტის ნელი გამორეცხვით ცალკეული კომპონენტის ზონები თანდათან ქვევით იწვევს, ამასთან ზონებს შორის მანძილი იზრდება. ბოლოს ყველაზე ნაკლებად აღსორბირებული კომპონენტის ზონა ჩადის სვეტის ბოლომდე და გადადის ფილტრატში. ფილტრატის ცალკეულ ულუფაში. ამ კომპონენტის კონცენტრაცია იზრდება, შემდეგ კი ეცემა, ვინაიდან ის თანდათან გადის სვეტიდან. შემდეგ ამგვარად გამორეცხავენ მეორე კომპონენტსაც და ა.შ. თუ შესაბამისად შერჩეულია სვეტის სიგრძე, გარეცხვის სიჩქარე და განსაკუთრებით ელუენტის (გამომრეცხავი ხსნარის) ქიმიური შედგენილობა, შეიძლება კარგი დაცილების მიღწევა. საანალიზო ხსნარში სხვადასხვა რაოდენობით მყოფი სამი კომპონენტის გამორეცხვის ტიპური მრუდი, ნაჩვენებია მე-12 ნახაზზე.



ნახ. 12. ქრომატოგრაფიული სვეტი. სამი კომპონენტის გამორეცხვის მრუდები.

გამორეცხვა აგრეთვე ფართოდაა გამოყენებული იონგაცვლით ქრომატოგრაფიაში. როგორც ზემოთ აღწერილიდან ჩანს, მეთოდი კომპონენტების დაცილებისათვის მონიხივს საკმაოდ დიდ დროს, თუმცა შრომის დანახარჯები

აქ მცირეა. მხედველობაში მისაღებია აგრეთვე ამ პროცესის ავტომატიზაციის ფართო შესაძლებლობანი. აღსორბენტის წყლით გარეცხვისა და ფილტრატის ელექტროგამტარობის გაზომვის შემდეგ მიიღებენ ნახ. 12-ზე ნაჩვენების ანალოგიურ დამოკიდებულებას (აბსცისთა ღერძზე გადაზომილია ელექტროგამტარობა). ამგვარად, კონტროლი პროცესის მსვლელობაზე შეიძლება განხორციელდეს შორ მანძილზე, რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, მაგალითად რადიოაქტიური ნივთიერებებთან მუშაობისას. ამას გარდა, ხელსაწყოს, რომელიც ელექტროგამტარობას აღირიხავს, შეუძლია გადასცეს სიგნალი რელეზე იმ ვარაუდით, რომ პირველი კომპონენტის გამოწვილივის შემდეგ სითხის ნაკადი გადაიტანოს მეორე ქუჩქელში.

იშვიათ მიწათა ელემენტების ნარევის დაცილებისას საკვლევ ხსნარში შეაქვთ რადიოაქტიური იზოტოპები. ცალკეული ელემენტების გადაადვილებას აკვირდებიან ჰეიგერის მრიცხველის დახმარებით, რომელიც სვეტის გასწვრივ მოძრაობს. სვეტიდან სითხის გამოსავალთან დგამენ ჰეიგერის მეორე მრიცხველს, რომელიც უჩვენებს ცალკეული კომპონენტის გამორეცხვის მსვლელობას.

მოლეკულური აღსორბილი ქრომატოგრაფიის სხვადასხვა მეთოდებიდან საჭიროა აღინიშნოს ვაქრომატოგრაფია (ვაზთა ქრომატოგრაფია), რომელმაც დამოუკიდებელი მიმართულება მიიღო*. აღსორბენტის სვეტში გამავალი ვაზების

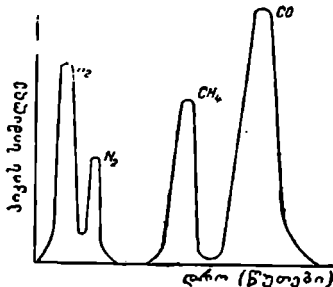
* 1) К. Филлипс. Хроматография газов. ИЛ, 1958; 2) Газовая хроматография, труды I Всесоюзной конференции АН СССР, 1961.

ნარევეთა დაცილება იმნარადვე ხდება, როგორც ხსნარში არსებულ ნივთიერებათა ნარევისა. შთანთქმის შემდეგ სვეტს გარეცხავენ რაიმე ქიმიურად არააქტიური გაზით; ცალკეული კომპონენტის გამორეცხვის მსელებლობა ზემოთ მოცემულის ანალოგიურია (იხ. ნახ. 12). გამოსარეცხი გაზური კომპონენტის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის იყენებენ სხვადასხვა ფიზიკურ მეთოდს, მაგალითად გაზების თბოგამტარობის გაზომვას.

ადრე გაზური ნახშირწყალბადების ანალიზი ძნელ ამოცანად ითვლებოდა. გაზთა ქრომატოგრაფიის მეთოდების განვითარების შედეგად კი შექმნილია ნავთობის გადამუშავებისა და მრავალი სხვა პროცესის, არგონისა და დეიტერიუმის პაერში განსაზღვრისა და ა.შ. კონტროლის სრულიად ახალი შესაძლებლობანი. მაგალითისათვის შეგვიძლია განვიხილოთ გაზების ქრომატოგრაფიის გამოყენება არაორგანულ ანალიზში, სახელდობრ ლითონებში გახსნილი გაზების განსაზღვრისათვის. საანალიზო ლითონს გრაფიტის თანაობისას ალღობენ ვაკუუმშიან ლუმულში. აზოტი გამოიყოფა თავისუფალი სახით, ეხანგაბდი CO-ში გადადის, წყალბადი კი გამოიყოფა ნაწილობრივ თავისუფალი და ნაწილობრივ მეთანის სახით. ამ გაზებს შთანთქავენ აღსორბენტთან სვეტში, შემდეგ მას რეცხავენ არგონის თანბარი ღენით.

შთანთქმული გაზების გამორეცხვა 15 წუთის განმავლობაში მთაერდება და ასეთი თანმიმდევრობით მიდის: წყალბადი, აზოტი, მეთანი, ნახშირეხანგი. სვეტის ბოლოში მოთავსებულია იონიზაციის დეტექტორი რადიუმის D სუსტი წყაროთი, რომელიც გაზის შატარებელის (არგონის) ნაწილს აიონებს. წარმოქმნილი იონიზაციის ღენი ეცემა გამაძლიერებელზე და შემდეგ თვითჩამწერზე. ლითონიდან გამოყოფილი გაზების მინარევი შეცელის არგონის იონიზაციის ხარისხს, რის შედეგად თვითჩამწერზე შესამჩნევი ხდება პიკების მწკრივი. ერთი ცდის ანალიზის ჩანაწერის შედეგები ნაჩვენებია მე-13 ნახაზზე. აღსორბირებული გაზების არგონით გამორეცხვისას, მტკიცედ დაცული მუდმივი პირობების შემთხვევაში, ცალკეული კომპონენტის შემცელობა პიკების სიმაღლის პროპორციულია. გაზების ცნობილი შედგენილობის მქონე ლითონების ნიმუშების (ან შესაბამისი ხელოვნური ნარევეების) ანალიზის საფუძველზე შეიძლება თანაფარდობის დადგენა პიკის სიმაღლესა და ლითონში გაზის პროცენტულ შემცელობას შორის.

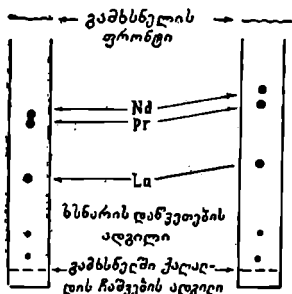
გამანაწილებელი, ანუ ქაღალდის ქრომატოგრაფია. ანალიზის მსელებლობა ამ მეთოდით შემდეგში მდგომარეობს. კარგი ფილტრის ქაღალდის ზოლზე ერთი კიდიდან 5—15 სმ მანძილზე ათავსებენ საანალიზო ხსნარის მიკროწვეთს (1 მმ³ მდე), რომელიც შეიცავს დასაცილებელი კომპონენტების ნარევეს (0,03 მგ-მდე, მშრალ ნივთიერებაზე გაანგარიშებით). წვეთის გაშრობის შემდეგ ქაღალდის ზოლს ჩამოკიდებენ მალა კლინდრში, რომლის ფსკერზე ასხია სპეციალურად შერჩეული გამხსნელის ფენა; ჩვეულებრივ იყენებენ ორგანულ გამხსნელებს ან მათ ნარევებს. ფილტრის ქაღალდის ბოლოს ჩაუშვებენ გამხსნელში, ისე რომ დაწვეთებული ადგილი დარჩეს ხსნარის ფენის ზემოთ. ცილინდრს თავს დაახურავენ და დატოვებენ 4—24 საათის განმავლობაში. კაპილარული ძალების შედეგად



ნახ. 13. გაზთა ნარევის გამორეცხვის შრულები.

გად გამხსნელი თანდათან აღის ზემოთ ფილტრის ქაღალდში. როდესაც გამხსნელის ფრონტი აღწევს იმ ადგილს, სადაც საანალიზო ნარევი, იწყება კომპონენტების დაცილება. ზოგიერთი კომპონენტი, რომელიც კარგად იხსნება მოცემულ ორგანულ გამხსნელში და ქაღალდით შედარებით ნაკლებად აღსორბირდება, ზევით იწევს თითქმის გამხსნელის ფრონტის თანაბრად. სხვა კომპონენტები ნაკლებად იხსნება ორგანულ გამხსნელში და უფრო ძლიერ აღსორბირდება ქაღალდით ან ქაღალდის ზედაპირით შთანთქმული წყლით. ასეთი კომპონენტებისათვის ყოველ მოცემულ მომენტში ადგილი აქვს გარკვეულ განაწილებას (აქედანაა შეთოდის სახელწოდება) ორგანული გამხსნელსა და ქაღალდის ზედაპირზე აღსორბირებული წყლის ფენას შორის. რიგ შემთხვევაში ნაჩვენებია, რომ ამ განაწილების ხარისხი ახლოს არის იმავე ნივთიერების განაწილების ხარისხთან წყალსა და მსგავს ორგანულ გამხსნელს შორის, თუ ორივე გამხსნელი გამოყოფ დაბრშია-მოთავსებული.

საწინააღმდეგო ძალების მოქმედების შედეგად ხდება ნარევის ცალკეული კომპონენტების დაცილება. ზოგი კომპონენტი სწრაფად მიჰყვება ზემოთკენ მოძრა



სურ. 14. ლანთანის, პრაზეოდიმისა და ნეოდიმის დაცილება ქაღალდზე ქრომატოგრაფიით.

ლალდის ქრომატოგრაფიას „ამქლავნებენ“. შემდეგ ქაღალდს ჰკრიან ნაჭრებად. ცალკეულ ნაჭერში ამა თუ იმ მეთოდით საზღვრავენ კომპონენტის რაოდენობრივ შემცველობას.

ქაღალდზე ქრომატოგრაფიამ საშუალება მოგვცა გადაჭრილიყო ორგანული, არაორგანული და ბიოლოგიური ანალიზის მთელი რიგი მნიშვნელოვანი ამოცანები*.

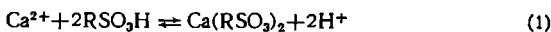
მაგალითისათვის ნახ. 14-ზე ნაჩვენებია სამი იშვიათ მიწათა ელმენტის ნარევის დაცილება; გამხსნელია აცეტონის და ეთერის ნარევი (1:1), რომელიც შეიცავს როდანწყებადმეყავას. ქაღალდის პირველი ნაჭერი ამოღებულია გამხსნელიდან 4 საათის შემდეგ, მეორე კი — 6 საათის შემდეგ. ორივე ქაღალდი გამომქლავნებულია ალზარინის ხსნარის პულვერისაყიით. ნახატზე ჩანს, რომ 4 საათის შემდეგ ლანთანი კარგად დასცილდა, ნეოდმი და პრაზეოდიმი კი ჰერ არასრულად. 6 საათის შემდეგ ეს ელემენტებიც დასცილდა.

* 1) P. Блок, P. Лестранж, Г. Цвейг. Хроматография на бумаге. Издатинлит, 1954; 2) Г. Д. Елисева. Труды комиссии по аналитической химии, 6. VI (IX), 439, 1955; АН СССР; 3) P. С. Лазар, Н. С. Полуэхтов. Зав. лаб., 28, 391, 1959.

ქალაქის ქრომატოგრაფიის მეთოდთან ახლოსა და ლექციით ქრომატოგრაფიის მეთოდი. როგორც ზემოთ არის აღნიშნული, ქალაქის ქრომატოგრაფიის ჩვეულებრივი მეთოდი მნიშვნელოვნადაა დაკავშირებული ნივთიერების განაწილებაზე წყალსა და ორგანულ გამხსნელს შორის. დალექციით ქრომატოგრაფიის მეთოდი დაკავშირებულია სხვადასხვა ხსნადობის მქონე ნაღებების თანმიმდევრული წარმოქმნის პროცესებთან. ექსპერიმენტი იმაში მდგომარეობს, რომ დამლექავს (ჩვეულებრივ ორგანულს) ურევენ აღსორბენტს ან დამლექავით, მაგალითად ოქსიჰინოლინით გაყენთავენ ქალაქს. ასეთ ფენაში საკვლევი ხსნარის გატარებისას ან ქალაქის ბოქვების მიერ ხსნარის შეწოვით, თითოეული კომპონენტი ქმნის ნაღების ცალკეულ ზონას. ლითონების განლაგების წესი დაკავშირებულია მათი მარილების ხსნადობაზე შესაბამის დამლექავთან.

იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია (იონიტების გამოყენება ანალიზში). ზემოთ აღწერილი აღსორბციული მეთოდების უმრავლესობა განსაკუთრებით მნიშვნელოვან შედეგებს იძლევა ორგანული კომპონენტების ნარეგების ანალიზის წარმოებისას. ამას გარდა, მრავალი ამ მეთოდთან უმთავრესად გამოსადეგია ნივთიერებათა მიკრორაოდენებების დაცილებისა და ანალიზისათვის, ამასთან, ცალკეული კომპონენტის შემცველთა დაახლოებით ერთნაირი უნდა იყოს. ხსნარში იონების სახით არსებული არაორგანული ნივთიერებების და აგრეთვე დიდი რაოდენობების დასაცილებლად იყენებენ სპეციალურ იონგაცვლით ნივთიერებებს ანუ იონიტებს. იონიტებს შეუძლია გაცვალოს მათ მარცვლებში მყოფი იონები ხსნარში არსებულ სხვა იონებზე. ეს პროცესი კარგად შექცევადია და შეიძლება ხსნარის შესაბამისი მთავიანობის შერჩევისა და სხვადასხვა კომპლექსწარმოქმნელების დამატებით მიმართულ იქნეს ამა თუ იმ იონების დაცილებისაკენ.

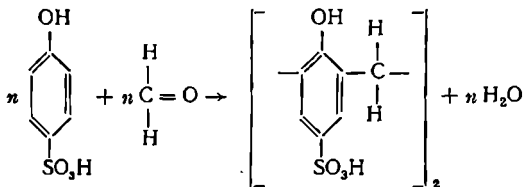
იონიტების ერთ-ერთ მარტივ მაგალითს წარმოადგენს ეგრეთ წოდებული „სულფონანშირი“, მიღებული ქვანახშირის მბოლავი გოგირდმთავათი დამუშავებით. ამასთან, ნახშირის ზედაპირზე წარმოებს სულფირება, ე. ი. ორგანულ ნივთიერებაში წყალბადის ატომის შეცვლა სულფოჯგუფით — SO_3H . მიღებული ნივთიერების შედგენილობა შეიძლება გამოვსახოთ ფორმულით $R-SO_3H$, სადაც R ორგანული რადიკალია. ამ ნივთიერებაში სულფოჯგუფის წყალბად-იონი მოძრავია და შეიძლება შეიცვალოს სხვა იონებით. სულფონანშირის მარცვლების ფენაში ბუნებრივი წყლის გატარებისას მის ზედაპირზე მიმდინარეობს ასეთი რეაქცია:



მაშასადამე, კალციუმის და მაგნიუმის იონები რჩება სულფონანშირის სვეტში.

შეიძლება სულფონანშირის აღდგენა (რეგენერაცია), აღსორბენტის სვეტში მარილმთავას ან $NaCl$ -ის კონცენტრირებული ხსნარის გატარებით. სულფონანშირის, ისე როგორც სხვა უფრო მეტად სრულყოფილ იონგამცველ მასებს, იყენებენ ანალიზური მიზნებისათვის.

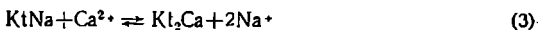
ქიმიურ ანალიზში შედარებით ფართოდ იყენებენ, მრავალი პლასტიკური მასის მსგავსად, სპეციალურ იონიტებს, რომლებიც მიიღება მარტივი ნივთიერებების პოლიკონდენსაციის ან პოლიმერიზაციის შედეგად. ასე, მაგალითად, ფენოლ-სულფომთავას ფორმალდეჰიდთან კონდენსირებისას მიიღება პოლიმერი იონგაცვლის მხრივ აქტიური სულფოჯგუფებით.



არჩევენ ორი ტიპის იონიტებს: კატიონიტებსა და ანიონიტებს. კატიონიტები შეიცავს აქტიურ ჯგუფებს —SO₃H (სულფოჯგუფი), —COOH (კარბოქსილის ჯგუფი), —OH (ფენოლის ჰიდროქსილი). ამ ჯგუფების წყალბად-იონების ჩანაცვლება შეუძლია სხვადასხვა ლითონების კატიონებს. ზოგადად კატიონიტს გამოსახავენ ფორმულით KtH. კატიონური გაცვლის რეაქციას ასეთი სახე აქვს:



ას



ანიონიტები ორგანული ნივთიერებებია, რომლებიც შეიცავენ ზედაპირზე აქტიურ ჯგუფებს—NH₂ (ამინოჯგუფები). წყლთ ჩარეცხვისას ანიონიტი შთანთქავს წყალბად-იონებს, წყლის OH⁻ იონები კი მიიზიდება ზედაპირთან და მოძრავი რჩება, ე. ი. მათი ჩანაცვლება შეიძლება სხვა ანიონებით.

ჩვეულებრივ იონგაცვლა შექცევადი პროცესია. ზედაპირიდან გამოდევნილი იონი ხსნარში რჩება და ამა თუ იმ ხარისხით კვლავ შთანთქმება იონგამცვლელი მასის ზედაპირის მარცვლებით და გამოდევნის სხვა (შთანთქმულ) იონს. ამიტომ გაცვლა რაოდენობრივად არ მიდის, თუმცა ხშირად ის სრულად საკმარისია პრაქტიკული მიზნებისათვის.

იონგამცვლელი მასების საშუალებით შეიძლება ხსნარში ბევრი მარილის განსაზღვრა. ხსნარს ვატარებენ კატიონიტ KtH-ის მარცვლების ფენაში, ამასთან, (2) განტოლების თანახმად, კატიონი შთანთქმება და გამოაძევეს წყალბად-იონების ეკვივალენტურ რაოდენობას. ფილტრატს და ჩანარეცხ წყალს ტუტით ტიტრირავენ.

ზოგ შემთხვევაში, როცა გაცვლა სრულად არ მიდის, იონგამცვლელი მასები უშუალოდ შეაქვთ ხსნარში და შთანთქმის პროცესის დროს არეგულირებენ ხსნარის მუაიანობას. მაგრამ, უფრო ხშირად საკვლევე ხსნარს, ატარებენ იონგამცვლელი მასის მარცვლების ფენაში. ასეთი ხერხით მუშაობისას ხსნარი, რომელიც უკვე შეიცავს სიტრე შთანთქმულ იონებს, მოხვდება იონგამცვლელი მასის ახალ ზედაპირზე. ეს პრინციპი სხვანაირ ოპერაციებშიც გამოიყენება.

გაცვლის უნარი ძლიერ არის დამოკიდებული ხსნარის წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე. H-კატიონიტთან ურთიერთქმედებისას გამოყოფილ (იხ. განტოლება (2)) წყალბად-იონების გავლენის შესამციარებლად, რიგ შემთხვევაში იყენებენ Na-კატიონიტს, ამ უქანასკნელის მისაღებად H-კატიონიტს რეცხავენ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარით.

კატიონიტები ცალკეული კატიონების მიმართ სხვადასხვა შთანთქმის უნარს იჩენენ. ასე, მაგალითად, შეიძლება მწკრივის მოცემა, რომელშიც კატიონები განლაგებულია შთანთქმის ხარისხის კლებადობის მიხედვით.



(აქ მოცემულია მწკრივის მხოლოდ ნაწილი). ორგანოლითის შედგენილობისა და

შთანთქმის პირობის შეცვლისას მწკრივში იონების თანმიმდევრობა შეიძლება შეიცვალოს.

ორგანული იონგამცვლელი მასები ქიმიურ ანალიზში გამოყენებულია შემდეგი მიზნებისათვის.

იონთა კონცენტრაციის გაზრდა. ხსნარის დიდ მოცულობას, რომელიც ნივთიერებას მცირე კონცენტრაციით შეიცავს, ატარებენ იონიტის ფენაში. შემდეგ, შთანთქმულ ნივთიერებას გამოწვლილავენ გამხსნელის მცირე მოცულობით. ასე მაგალითად, იონგამცვლელ მასაში ნიკელის მარილის ძლიერ განზავებული 2 ლ ხსნარის გატარებისას შესაძლებელია ნიკელის მთლიანად ამოკრება; იონიტის 100-მლ მკვავითი გარეცხვის შემდეგ ხსნარში გადადის საწყისში აღებული ნიკელის რაოდენობის 99%.

ანიონების დაცილება ხელის შემშლელი კატიონების აგან. რიგი ანიონის (PO_4^- , SO_4^- და სხვ.) განსაზღვრას ხელს უშლის ზოგიერთი კატიონის (Cu^{2+} , Ni^{2+} და ა.შ.) თანაობა, ხელს შემშლელ კატიონებს. აცილებენ ხსნარის გატარებით Na-კატიონიტის ფენაში*. ამ წესით მკავე ხსნარში შეიძლება დარიშხანმკავეს ანიონს დავაცილოთ კალისა და სტიბიუმის კატიონები. ლაბორატორიაში ვერცხლის ნარჩენების რეგენერაციისათვის იყენებენ შემდეგ ხერხს**. ვერცხლს ლეკავენ $AgCl$ -ის სახით, ნალექს ამიაკში ხსნიან და მიღებულ ხსნარს ატარებენ კატიონიტში. Cl^- ანიონები გადის, $[Ag(NH_3)_2]^+$ კატიონები რჩება კატიონიტის ფენაში და მათი გამოწვლილვა შეიძლება აზორმკავეს მოკმელებით.

ამფორული ჰიდროქსიდების წარმოქმნელ კატიონთა დაცილება. მოლიბდენის რკინისაგან*** დასაცილებლად რკინისა და მოლიბდენის შემცველ მკავე ხსნარს (უფრო ზუსტად მოლიბდენილ. MoO_2^{2+}) ატარებენ კატიონიტის ფენაში. ამ დროს ორივე კატიონი შთანთქმება. შემდეგ კატიონიტში ატარებენ მკავე ტუტის ხსნარს. ამ შემთხვევაში რკინა კატიონიტის ფენაში რჩება, მოლიბდენი კი წარმოქმნის MoO_4^{2-} ანიონს და გადადის ხსნარში. რკინის სხვა ელემენტებისაგან (Al, Zn, W, Sn და სხვ.) დასაცილებლად იყენებენ ანალოგიურ მეთოდებს.

კატიონების დაცილება. ყველაზე მარტივი ხერხი, რომელიც დამყარებულია ცალკეული იონების სხვადასხვა ხარისხით შთანთქმის გამოყენებაზე, არ იძლევა დამაკმაყოფილებელ შედეგს. ჩვეულებრივ, ჭერ შთანთქავენ ხსნარში არსებულ ყველა იონს, შემდეგ შეარჩევენ ისეთ ხსნარს, რომელიც გამოწვლილავს ზოგიერთ იონს. ამისათვის უფრო ხშირად იყენებენ კომპლექსწარმოქმნელებს. ასე მაგალითად, იშვიათი მიწების დასაცილებლად, სარგებლობენ მათი ლიმონმკავე კომპლექსების სხვადასხვა მდგრადობით. ამ კომპლექსების მდგრადობა დამოკიდებულია ხსნარის მკავეიანობაზე. კატიონიტის მიერ შთანთქმულ მთელ რიგ იონებს გარეცხავენ განსაზღვრული მკავეიანობის მკონე ლიმონის მკავათი. ამგვარად, შესაძლებელი ხდება ზოგიერთი იონის ხსნარში გადაყვანა, იმ დროს როდესაც, სხვა იონი კატიონიტზე რჩება.

ხსნარში არსებული ბისმუტის, ტყვიისა და სპილენძის იონები შეიძლება შთანთქმას კატიონიტით, შემდეგ კი კატიონიტი უნდა გაირეცხოს კალიუმის იოდლით. ამ შემთხვევაში ბისმუტი (BiJ_4^-) მდგრადი კომპლექსის სახით გამოიწვლილება.

* Ю. И. Усатенко и О. В. Дашенко. Зав. лаб. 15, 245, 1949. Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филиппова. იკვე, 14, 159, 1948.

** В. П. Петухова. Зав. лаб. 18, 767, (1947).

*** Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филиппова. Зав. лаб. 18, 539, 1947.

ნიკელის, ტიტანისა და ალუმინის დასაცილებლად იყენებენ შემდეგ ხერხს*. პირველად კატიონიტის მარცვლებით სვეტში შთანთქმევენ სამივე კომპონენტს. შემდეგ სვეტს გარეცხავენ ხსნარით, რომელიც ერთ ლიტრში 0,8 მოლ HF-სა და 0,01 მოლ HCl-ს შეიცავს. ამ პირობებში ნიკელი რჩება მარტივი კატიონის სახით, ალუმინი იძლევა დაუმუხტავ AlF_3 -ის მოლეკულას, ტიტანი კი ქმნის კომპლექსანონის TiF_6^{2-} -ს, ამგვარად, ნიკელი რჩება სვეტში კატიონიტზე. ჩამონადენ ხსნარს ატარებენ ანიონიტთან სვეტში, სადაც რჩება ტიტანი, ალუმინი კი გადადის ხსნარში.

ანალიზში იონიტების გამოყენების სერიოზული შეზღუდვა შემდეგში მდგომარეობს. როდესაც ნივთიერებას ამზადებენ ანალიზისათვის, ნივთიერებების საანალიზოდ მოზადებისას ხშირად საჭირო ხდება დიდი რაოდენობით მყავას, ტუტისა და სხვა რეაქტივების გამოყენება. ხსნარში გროვდება მრავალი გარეშე იონი, რომლებიც ურთიერთქმედებენ იონიტებთან, ამას გარდა, გავლენას ახდენენ შეყვანობასა და კომპლექსწარმოქმნის პირობებზე. მიუხედავად ამისა, მეთოდი ინტენსიურად ვითარდება**. იონიტებთან მუშაობის ზოგიერთ ახალ მიმართულებათაგან შეიძლება აღინიშნოს შემდეგი.

იონიტებისაგან დამზადებული მემბრანების გამოყენება. მაგალითად, ბორმყავას დასაცილებლად მრავალი კატიონისაგან საკვლევ ხსნარს ასხამენ ჭურჭელში, რომელიც გამოყოფილია მეორე ჭურჭლისაგან ანიონიტისაგან დამზადებული მემბრანით. შემდეგ ატარებენ ელექტროლიზს, ამასთან საკვლევხსნარიან ჭურჭელში ჩაუშევენ კატოდს, მეორე ჭურჭელში — ანოდს. საკვლევ, ხსნარში არსებული კატიონები არ შთანთქმევა ანიონიტით და ამიტომ მათ არ შეუძლია ანიონიტურ მემბრანაში გაძვრენი. ამასთან, ბორმყავას ანიონები შთანთქმევა ანიონიტური მემბრანით, შემდეგ ელექტრული ველის გავლენის გამო, გადადის მეორე ჭურჭელში, სადაც ანოდია მოთავსებული.

თხევადი იონიტების გამოყენება. მრავალი ამინი, ორგანული რადიკალის გრძელი ჯაჭვით, წყალში უხსნადია, მაგრამ ორგანულ გამხსნელში იხსნება. ასეთი ხსნარების ელექტროლიტების წყალხსნარებთან შენჯღრევისას ამინები ჩვეულებრივი ანიონიტების მსგავსად იქცევა***. ეს ხელს გვიწყობს დაეაჩქაროთ ანალიზი და გამოვიყენოთ მონაცემები, რომლებიც დაგროვდა მეტალთა ექსტრაქციით დაცილების მეთოდების დამუშავებისას.

ელექტროგამცველი პოლიმერები. დამუშავებულია სულფჰიდრილური — SH-სა და სხვა ჯგუფების შემცველი იონიტები. ასეთი იონიტების დამხმარებით შეიძლება დაეანგვა-აღდგენის პროცესების განხორციელება****.

* L. Hibbs, D. Wilkins, Talanta, 2, 16, 1959.

** Ю. Ю. Лурье. Зав. лаб. 10, 532, 1947. Сборник „Ионный обмен и его применение“. АН СССР, 1959.

*** U. Schindewolf, Z. Elektroch. 62, 335, 1958.

**** Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина. ЖАХ, 16, 402, 1960.

დალექვის პირობები და ფონითი ფორმის მიღება

§ 19. დალექვის პირობები და ნალექების გარეცხვა

§ 7—17 განხილული იყო ნალექების ხსნადობის, სუფთა ნალექების მიღების ზოგადი საკითხები, აგრეთვე ნალექის ისეთი ფორმაში გამოყოფის ზოგიერთი პირობა, რომ მოხერხებული იყოს ხსნარიდან გაფილტვრით მისი დაცილება. ეს საშუალებას იძლევა განვიხილოთ და დავასაბუთოთ წონითი ანალიზის დროს მუშაობის საერთო სქემა და ელემენტების დაცილება დალექვის რეაქტივის საშუალებით.

დამლექავის შერჩევა: მოცემული იონის დასალექავად საუკეთესოა ის დამლექავი, რომელიც ამ იონთან ნაკლებად ხსნად ნალექს იძლევა.

მაგრამ იმ შემთხვევაში, როცა აუცილებელია ერთი იონის დაცილება სხვა ხელის შემშლელი იონებისაგან, ეს მოთხოვნა ხშირად არსებითად იცვლება. ასეთ შემთხვევაში რეაქტივის შერჩევისა და რეაქტივის ჩატარების პირობის კრიტერიუმად არ შეიძლება მივიღოთ ნალექების ნაკლებად ხსნადობა. საჭირო რეაქტივი იმგვარად შევარჩიოთ, რომ საშუალება მოგვეცეს მოცემული იონი დაველქოთ ისე, რომ სხვა იონები არ დაილექოს. მაგალითად, ტყვიის იონები შეიძლება დაილექოს კარბონატის, ქრომატის, ან სულფატის სახით. შესაბამისი ხსნადობის ნამრავლის მნიშვნელობები* ტოლია:

$$L_{PbCO_3} = 1 \cdot 10^{-14}, \quad L_{PbCrO_4} = 1 \cdot 10^{-13} \quad \text{და} \quad L_{PbSO_4} = 1 \cdot 10^{-8}$$

ხელის შემშლელი იონების ართანაობისას, ტყვიის დასალექავად, რასაკვირველია, უკეთესია დამლექავად შევარჩიოთ ან ქრომატი, ან კარბონატი, მაგრამ შენადობებში ტყვიასთან ერთად ხშირად იმყოფება სპილენძი და ბისმუტი, რომლებიც კარბონატებით ილექება; ძნელად ხსნადია აგრეთვე ბისმუტის ქრომატი. საკმარის სუსტად ხსნადია სპილენძის ქრომატიც. ამგვარად, ტყვიის მოსაცილებლად ამ პირობებში შედარებით სპეციფიკურ რეაქტივად ითვლება სულფატ-იონი, თუმცა $PbSO_4$ შედარებით უფრო ხსნადია, ვიდრე $PbCO_3$ და $PbCrO_4$. მაშასადამე, ერთი იონის სხვა იონებისაგან მოცილებისას მეტად მნიშვნელოვან მომენტს წარმოადგენს რეაქტივის სპეციფიკურობა საანალიზო ნივთიერების მოცემული კონკრეტული შედგენილობის დროს. რეაქტივის სპეციფიკურობას იშვია-

* სხვა მხრივ (შემადგენლობის შესატყვისობა გარკვეული ფორმულისადმი მოხერხებული გაფილტვა და ა.შ.) ეს ნალექები ერთნაირია.

თად მიადწვევენ მხოლოდ რეაქტივის შერჩევით. რეაქციის ჩატარების დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს, უპირველეს ყოვლისა, ხსნარის განსაზღვრული მკაფიანობის შექმნას, აგრეთვე შესაფერისი კომპლექსწარმოქმნელის დამატებას.

ხსნადობა ყველა შემთხვევაში (კონცენტრაცია განსასაზღვრავი იონისა, რომელიც დარჩა ხსნარში ნალექთან წონასწორობაში) არ უნდა აღემატებოდეს $1 \cdot 10^{-6}$ გ-იონს ერთ ლიტრში. თუ ნალექის ხსნადობა მეტია ამ სიდიდეზე, მაშინ კარბად იყენებენ დამლექაქს. ზოგ შემთხვევაში შეჰყავთ არაწყალგამხსნელები, (სპირტი, ან აცეტონი), რაც იწვევს ხსნადობის შემცირებას.

ანალიზისათვის საჭირო ნივთიერების რაოდენობა. საანალიზოდ აღებული ნივთიერების წონაკი არ უნდა იყოს ძალიან მცირე. ეს უზრუნველყოფს საანალიზო ნივთიერების აწონისა და წონითი ფორმის საკმაო სიზუსტეს. ამჟვე დროს საანალიზოდ აღებული ნივთიერების წონაკი არ უნდა იყოს ძალიან დიდიც, რადგან ჩვეულებრივი ზომის კიჭებში, ძაბრებში, ტიგლებში მუშაობა იქნებოდა მოუხერხებელი და გაფილტვრაზე და ნალექების გარეცხვაზე დაგვეხარჯებოდა ძალზე დიდი დრო. გარკვეული ნაერთის ანალიზის დროს, სადაც საჭიროა დაეადგინოთ ძირითადი კომპონენტის შემცველობა, შეიძლება წონაკის წინასწარი გამოთვლა ნ. ტანანაევის მიხედვით*, კრისტალური ნალექების შემთხვევაში რეკომენდებულია ნივთიერების 0,01 გ-ეკვ. ალება, ხოლო ამორფული ნალექების შემთხვევაში, რომელთაც დიდი მოცულობა უჭირავთ—0,005 გ-ეკვივალენტისა. უმეტეს ნივთიერებათა გრამ-ეკვივალენტები, რომელთაც ანალიზში მნიშვნელობა აქვთ, 20-დან 100 გ-მდეა (დაახლოებით). ამგვარად, წონაკის სიდიდე ჩვეულებრივ შეადგენს 0,2—1,0 გ-ს. ასეთი წონაკი ანალიზურ სასწორზე შეიძლება კარგი სიზუსტით აიწონოს.

წონაკის სიდიდის შესახებ იმავე დასკვნამდე შეიძლება მივიდეთ, თუ განვიხილავთ ნალექის ხსნადობით გამოწვეულ ცდომილებას.

ნივთიერების აბსოლუტური რაოდენობა, რომელიც მუშაობის განსაზღვრული პირობების დროს გადადის ხსნარში, რასაკვირველია დამოკიდებული არ არის მყარი ფაზის რაოდენობაზე. თუმცა ფარდობითი ცდომილება ნალექის შემცირებასთან ერთად დიდდება. ხსნადობის დასაშვები ზღვრები შეადგენს $1 \cdot 10^{-6}$ გ-იონს 1 ლიტრში, თუ ნალექისა და გარეცხვის დროს დახარჯული იქნება დაახლოებით 1 ლ გამხსნელი (იხ. § 10 ტოლობა (1)) $1 \cdot 10^{-2}$ გ-ეკვ რივის წონაკისას (ანუ ნალექის წონისას) ფარდობითი ცდომილება შეადგენს:

$$\frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{1 \cdot 10^{-2}} = 0,01\%.$$

ამგვარად, იმისათვის, რომ ცდომილება იყოს არა უმეტეს 0,01% (ან ნაკლები), საანალიზოდ საჭიროა ავიღოთ ნივთიერების 0,01 გ ეკვი.

მოყვანილ წესს აქვს საორიენტაციო ხასიათი და თუ გავითვალისწინებთ ნალექების, ან გამოსაყვლელი მასალის ზოგიერთ თავისებურებას, წონაკის სიდიდეს ზოგჯერ ცვლიან. იმ შემთხვევაში, როდესაც ლეზულობენ დიდი მოცულობის ნალექებს, მაგალითად დიმიტილგლიოქსიმით ნიკელის ნალექის დროს, ხელსაყრელია უფრო მცირე წონაკების ალება. ისეთი ნივთიერებების ანალიზისას, რომლებიც შეიცავენ მთელ რიგ კომპონენტებს სხვადასხვა თანაფარდობით (მაგ. შე-

* Н. А. Тананаев, Весовой анализ, ГОНТИ, 1938.

ნადნობი, მთის ქანები და ა. შ.), ჩვეულებრივ შემთხვევებში წონაყებს იღებენ 0,2 გ-დან (მსუბუქი შენადნობებისათვის და სხვა) 1 გ-მდე (სილიკატებისათვის, მადნებისათვის და სხვ.). თუ აუცილებელია რომელიმე მიკროკომპონენტის განსაზღვრა, მაშინ იღებენ წონაყს, რომელიც ზოგჯერ აღწევს 10-სა და 100 გ მ-მდე.

დამლექავის რაოდენობა და კონცენტრაცია. ხსნარში დამლექავის რაოდენობა და მისი კონცენტრაცია ისეთი უნდა იყოს, რომ უზრუნველყოს განსასაზღვრავი იონის პრაქტიკულად სრული დალექვა. თუ ცნობილია საკვლევი კომპონენტის დაახლოებითი შემცველობა, მაშინ დამლექავს იღებენ $1\frac{1}{2}$ -ჯერ მეტს, ვიდრე სტექიომეტრიული გაანგარიშება მოითხოვს. ეს საჭიროა შეცდომების ასაცდენად იმ შემთხვევაში, როდესაც საანალიზო ნივთიერებაში კომპონენტების შემცველობა მოსალოდნელისაგან გადაიხრება. გარდა ამისა, ხსნარში მიიღება დამლექავის სიჭარბე, რაც ამცირებს ნალექის ხსნადობას (საერთო იონის მოქმედება—იხ. § 10).

ზოგჯერ დამლექავის მნიშვნელოვანმა სიჭარბემ შეიძლება გამოიწვიოს ნალექის გახსნა, მაგ. ამონიუმის ჰიდროქანგის დიდი სიჭარბე შესამჩნევად ხსნის ალუმინის ჰიდროქანგს. ამ შემთხვევაში საჭიროა დამლექავის მხოლოდ ძალიან მცირე სიჭარბით დამატება, რაც ხერხდება, მაგალითად. ფერადი ინდიკატორების გამოყენებით. ნალექების გამოყენება, რომლებიც იხსნება დამლექავის მცირე სიჭარბის დროსაც კი, მაგალითად 0,05 N-ის კონცენტრაციის დროს, არ გამოიყენება არც წონით ანალიზში და არც ელემენტების დაცილების დროს.

წყალბად-იონების კონცენტრაცია. ისეთი ძნელად ხსნადი ნაერთების დალექვისას, რომლებიც სუსტი მჟავას მარილებს წარმოადგენს, ძირითადი მოთხოვნა ჩვეულებრივ შემდეგში მდგომარეობს: წყალბად-იონების კონცენტრაცია უნდა შემცირდეს იმ სიდიდემდე, რომელზედაც დამლექავი-იონის კონცენტრაცია ($1 \cdot 10^{-6}$ გ-იონები 1 ლ) საკმარისი იქნება განსასაზღვრავი იონის პრაქტიკულად სრული დალექვისათვის.

თუ ცნობილია, შესაბამისი მჟავას დისოციაციის კონსტანტები და ნალექის ხსნადობის ნამრავლი, მაშინ შეიძლება გამოვითვალოთ წყალბად-იონების საჭირო კონცენტრაცია, ან ხსნარის pH (იხ. § 11). ჰარბი დამლექავის (სუსტი მჟავას ან მისი მარილის) საერთო კონცენტრაცია უმეტეს შემთხვევაში, როგორც ნაჩვენებია იყო აღრე, ტოლი უნდა იყოს 0,01—0,005 გ/მოლისა 1 ლ-ში.

გარეშე ხელის შემშლელი იონების (რომლებსაც მოცემულ დამლექავთან შეუძლია ურთიერთობა) ართანაობისას, ჩვეულებრივ, დასაშვებია წყალბად-იონთა კონცენტრაციის უფრო მნიშვნელოვანი შემცირება, ე. ი. ხსნარის pH-ის გადიდება. ისეთი იონების თანაობისას, რომლებსაც H^+ -იონების კონცენტრაციის შემცირებისას (ე. ი. pH-ის გადიდებისას) აგრეთვე შეუძლია დაილექოს, საჭიროა pH-ის დაცვა გარკვეულ ვიწრო ინტერვალში.

წყალბად-იონების საჭირო კონცენტრაციის შედარებით უფრო ზუსტად დასადგენად იყენებენ ფერად ინდიკატორებს, ბუფერულ ხსნარებსა და სხვ.

დალექვის პროცესის დასაწყისში უფრო მსხვილმარცვლოვანი ნალექის მისაღებად ჩვეულებრივ, საჭიროა გავადილოთ ხსნადობა. ამისათვის ხშირ შემთხვევაში საკვლევ ხსნარს ჯერ ისე ამჟავებენ, რომ დამლექავის (დამლექავი შენაერთის) დამატებისას ნალექი ჯერ არ წარმოიქმნას. შემდეგ თანდათან ამცირებენ წყალბად-იონების კონცენტრაციას, ამონიუმის ტუტის, ნატრიუმის აცეტატისა და ა. შ. დამატებით. ასე დალექავენ მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატს, კალციუმის ოქსალატს, ნიკელის დამეთილოკსიმატს და მთელი რიგი მეტალების ოქსიდი-ნოლინატებს და სხვ.

ხსნარების მოცულობა და კონცენტრაცია დალექვის დროს. ხსნარების კონცენტრაციის პირობები ამორფული და კრისტალური ნალექების გამოყოფისას სხვადასხვაა.

ამორფული ნალექების, განსაკუთრებით ჰიდროფილურის დალექვა, ყველაზე უკეთესია რაც შეიძლება უფრო კონცენტრირებული ხსნარებიდან, რადგან ამ დროს ნალექის მოცულობა და საერთო ზედაპირი მნიშვნელოვნად მცირდება. ერთ-ერთი ყველაზე უფრო ჰიდროფილური ნალექის — სილიციუმ-მეყავას გამოყოფა საერთოდ სხვანაირად არ ხერხდება, თუ გამხსნელი მთლიანად არ მოიცილეს. მხოლოდ მაშინ ხდება მისი კოლოიდური ხსნარის სრული კოაგულაცია. ამისათვის სილიკატის ხსნარს ამუშავებენ მარილმეყავათი და აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე.

ნალექის გაფილტვრით მოცილების გადავიღებისათვის მისი კონცენტრირებული ხსნარებიდან დალექვის შემდეგ, ხსნარს აზავებენ წყლით 100—150 მლ-მდე. კონცენტრირებული ხსნარიდან დალექვა ძალიან მკვირივი ნალექის მიღების საშუალებას იძლევა, იგი კარგად და ადვილად სცილდება ხსნარს გაფილტვრისას. ზედაპირის შემცირების გამო მცირდება აღსორბცია, ამიტომ ასეთი ნალექები აგრეთვე შედარებით სუფთაა*. ზედაპირის შემცირება გაპირობებულია არამარტო ნალექის გარე მოცულობის შემცირებით, არამედ დალექვის დროს უფრო მსხვილი მარცვლების წარმოქმნით ელექტროლიტების დიდი კონცენტრაციის გამო.

ჰიდროფობური ამორფული ნალექების დალექვა კონცენტრირებული ხსნარებიდან არ იძლევა რაიმე განსაკუთრებულ უპირატესობას, ზოგიერთ შემთხვევაში ეს მოუხერხებელიცაა. ასე მაგალითად, სულფიდების გოგირდწყალბადით დალექვისას სარგებლობენ განზავებული ხსნარებით, რადგან გოგირდწყალბადის ხსნადობა დიდი არ არის და მცირე მოცულობის ხსნარში გოგირდწყალბადის გატარებისას იხსნება მისი უმნიშვნელო ოდენობა. უფრო სრული დალექვის მიღწევად უკეთესია გეჰონდეს გოგირდწყალბადით ნაყერი ხსნარის საკმარისი მოცულობა.

კრისტალური ნალექების დასალექად საერთოდ საჭიროა განზავებული ხსნარების გამოყენება. ეს არსებითად აადვილებს ნალექის მიღებას უფრო მსხვილი კრისტალების სახით (იხ. § 14).

ტემპერატურა. უმეტეს შემთხვევაში დალექვა უკეთესია ცხელი ხსნარებიდან**. ამორფული ნალექების შემთხვევაში გაცხელება ხელს უწყობს კოლოიდური ნაწილაკების კოაგულაციას და ნალექის მარცვლების გამსხვილებას. კრისტალური ნალექების შემთხვევაში გაცხელება, ჩვეულებრივ, ადიდებს ხსნადობას და ამიტომ წარმოიქმნება დაკრისტალების ახალი ცენტრები და უმჯობესდება ცალკეული კრისტალის ზრდის პირობები.

ხსნადობით გამოწვეული დანაჯარგების შესამცირებლად, როგორც წესი, ხსნარი გაფილტვრის წინ უნდა იყოს ცივი. ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ისეთი ნალექებისათვის, რომლებიც ცივ წყალშიც კი შესამჩნევი ხსნადობით ხასიათდება (მაგ. $PbSO_4$, $BaSO_4$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ და ა.შ.). ასეთ ნალექებს ჩვეულებრივ რეცხავენ ცივი წყლით, ან შესაფერისი გამრეცხი სითხით. თუ ნალექის ხსნადობა ძალიან მცირეა (მაგ. $Fe(OH)_3$ -თვის ხსნადობის ნაშრავლი

* Н. А. Тананаев, Весовой анализ, ГОНТИ, 1938.

** გამოწვევის წარმოადგენს, მაგალითად, მეტალთა იონების კუპფერონით დალექვა; გაცხელების დროს კუპფერონის დამის შედეგად მიიღება ფისოვანი პროდუქტები, რომლებიც აძნელებს გაფილტვრას, ამიტომ კუპფერონატების დალექვა საჭიროა ცივი ხსნარებიდან. რეკომენდებულია კიდევ ხსნარის ოთახის ტემპერატურის ქვემოთ გაცივება.

$L_p = 10^{-36}$), ხსნარს ხშირად ფილტრავენ ცხლად და რეცხავენ ცხელი წყლით (ან შესაფერისი გამრეცხი სითხით), რადგან გაცხელებისას მცირდება ნალექების პეპტიზაციის შესაძლებლობა და, ამას გარდა, გაცილებით ჩქარდება სითხის გასვლა ფილტრში.

დალექვის ხერხი. სუფთა ნალექების მიღებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს მორეაგირე კომპონენტების ხსნარების მიმატების თანმიმდევრობასა და სიჩქარეს*. ამა თუ იმ პირობების შერჩევა დამოკიდებულია თანამგზავრ იონებზე და კონკრეტულ მოთხოვნებზე. გარკვეული იონების დასაცილებლად დალექვის პირობების შერჩევისათვის ძირითადია შემდეგი: გ ა რ ე შ ე კ ა ტ ი ო ნ ე ბ ი ს მ ი ნ ა რ ე ვ ე ბ ი ს ა გ ა ნ თ ა ვ ი ს უ ფ ა ლ ი ნ ა ლ ე ქ ი ს მ ი ს ა დ ე ბ ა დ ს ა კ ი რ ო ა დ ა ლ ე ქ ე ვ ი ს ი ს ე წ ა რ მ ა რ თ ვ ა , რ ო მ ნ ა ლ ე ქ ი ს მ ე ტ ი ნ ა წ ი ლ ი წ ა რ მ ო ი კ მ ნ ა ს დასალექი კ ა ტ ი ო ნ ი ს კ ა რ ბ ა დ თ ა ნ ა ო ბ ი ს ა ს .

როგორც ჩანს, თუ განსაკუთრებული მიზეზები არაა, დალექვის სწრაფად ჩატარება უფრო მოხერხებულია. მაგრამ კრისტალური ნალექების დალექვა უფრო ხშირად გვიხდება ვაწარმოთ ნელა, წინააღმდეგ შემთხვევაში მიიღება ძალიან წვრილი კრისტალები, რომლებიც გავა ფილტრში. მრავალ შემთხვევაში დამლექავის ნელ-ნელა მიმატებით შეიძლება გაფილტვრას შევუდგეთ უფრო სწრაფად, ვიდრე დამლექავის სწრაფი მიმატების დროს. ამას გარდა, ნელ დალექვას აქვს უპირატესობა რამდენიმე კატიონის დაცილების დროს, როცა ნალექის ძირითადი მასის წარმოქმნა უნდა ხდებოდეს რეაქტივის ანიონის არასიქარბის პირობებში, ამასთან, ზემოთ ნათქვამის შესაბამისად, მიღებული ნალექი უფრო თავისუფალია კატიონთა მინარევებისაგან.

დიდი რაოდენობა ერთნაირი ტიპის ანალიზის ერთდროულად შესრულების დროს დამლექავის ნელ-ნელა, წვეთ-წვეთობით დამატება ძალიან უხერხულია, ზოგ შემთხვევაში კი ეს არ იძლევა საჭირო შედეგებს. მაშინ პროცესის მექანიკურად შენელების მაგიერ კმნიან დალექვის განსაკუთრებულ პირობებს. ასე მაგალითად, მიზანშეწონილია ნალექის ხსნადობის და ხსნარის ზენაჯერობის ხარისხის გადიდება; ამ მიზნისათვის იყენებენ გაცხელებას, შეაქვთ ხსნარში მჟავები, ან კომპლექსარმომქმნელები და ა.შ.

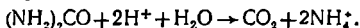
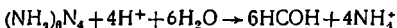
ბოლო ხანებში ვითარდება დალექვის ხერხების სპეციალური ჯგუფი — კ ო მ ო გ ე ნ უ რ ი დ ა ლ ე ქ ე ვ ა , ან უფრო სწორად, წ ა რ მ ო კ მ ნ ი ლ ი რ ე ა კ ტ ი ვ ე ბ ი ს მ ე თ ო დ ი . ამ მეთოდის პრინციპი მდგომარეობს იმაში, რომ დამლექავი ხსნარში შეაქვთ „ფარული ფორმით“, უფრო ხშირად ორგანული ნაერთის სახით, რომელიც ხსნარში ნელ-ნელა იშლება. ამგვარად, დამლექავის იონი ნელ-ნელა წარმოიქმნება და თანაბრად ნაწილდება ხსნარის მთელ მოცულობაში. ნალექის ფორმირების დროს ამ იონების კონცენტრაცია მცირეა, მექანიკური მორევა გამოირიცხებულია, ამიტომ კრისტალიზაციის ცენტრების წარმოშობის სიჩქარე მცირდება. ეს პირობები ხელს უწყობს ცალკეული კრისტალების ზრდას. ამავე დროს მცირდება შინაგანი ადსორბციის გავლენა და ნალექი ცოტა მინარევებს წარიტაცებს. წარმოქმნილი რეაქტივების მეთოდს მიეძღვნა მრავალი სტატია და მონოგრაფია**.

* ამის შესახებ დაწერილებით იხ. § 16 და 17.

** A. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, К. И. Литвин, ЖАХ, 11, 55, 1956, 14, 288, 1959; H. Willard, Analyt. Chem., 28, 1372, 1950; L. Gordon, Analit. Chem., 24, 459, 1952; L. Gordon, M. Solytsky, H. Willard, Precipitation from Homogenous Solutions, New York, 1959.

წარმოქმნილი რეაქტივების გამოყენებული მეთოდები შეიძლება გავეთ სამ ქვეყნად.

პ ი რ ე ლ ი ჯ გ უ ფ ი. დასაღვი მეტალის მარილის ხსნარს უმატებენ მჟავას ისეთ რაოდენობას, რომ დამლექაუს მიმატებისას დაღვიქვა არ ხდებოდეს. შემდეგ უმატებენ ურორროპინს ან შარდოვანას, რომლებიც ვაცხელებისას ნელ-ნელა ბოქავენ მჟავას:



ამ გზით ლებულობენ კალციუმის ოქსალატის მსხვილმარცვლოვან ნალექს. ანალიტიკურად ლექავენ ალუმინის ოქსიჰიდროზონატს; ნალექი იკავებს ორჯერ ნაკლებ მოცულობას, ეიდრე ჩვეულებრივ დაღვიქვის დრის. ვაცილებით უფრო მცირდება აგრეთვე კარბი ოქსიჰიდროლინის თანდალექაა.

მ ე ო რ ე ჯ გ უ ფ ი. დასაღვიქვ მეტალს წინასწარ ავაგირებენ მდგრად კომპლექსში ისე, რომ დამლექაუს მიმატების შემდეგ არ წაიღეს რეაქტია. შემდეგ ქმნიან ისეთ პირობებს, რომ კომპლექსი ნელ-ნელა დაიშალს. ამის მავალითად შეიძლება დაეასახელოთ ბარიუმის სულფატის დაღვიქვა. ბარიუმის მარილის ტუტე არეში შეურევეს ნატრიუმის ეთილენდიამინტეტრაკააცტატთან. ამ პირობებში სულფატ-იონების მიმატება არ იწვევს ბარიუმის სულფატის დაღვიქვას. შემდეგ თანდათანობით ამაუებენ ხსნარს; კომპლექსწარმოქმნელის ანიონი შევამირდება ეთილენდიამინტეტრამამრავას მოლეკულში. ბარიუმის კომპლექსი საქმოდ ნელა იშლება, განთავისუფლებული ბარიუმის იონები თანდათან ურთიერთქმედებს სულფატ-იონთან. წარმოიქმნება ბარიუმის სულფატის მსხვილმარცვლოვანი ნალექი. აქ ნელი კრისტალზაციის პროცესის გარდა მნიშვნელობა აქვს სხვა მრავალ ვარეში იონის, მაგ. რყინის მდგრად კომპლექსში შევამირებას იმავე კომპლექსწარმოქმნელთან. ამ ხერხით მიიღება ბარიუმის სულფატის სუფთა ნალექი დიდი რაოდენობით რყინის თანაობისასაც კი.

მ ე ს ა მ ე ჯ გ უ ფ ი. დასაღვიქვი მეტალის ხსნარში შევავთ არა თავისუფალი დამლექაი, არამედ ნიუთიერებები, რომლებიც რეაქციის განსაზღვრულ პირობებში ნელ-ნელა წარმოქმნიან დამლექაუს. შედარებით მარტევი მავალითა ბარიუმის სულფატის დაღვიქვა პერსულფატით, რომელიც ვაცხელებისას ნელა იშლება სულფატ-იონის წარმოქმნით. მებალთა ეუშვერონატების მკერიეი და სუფთა ნალექების მისაღებად ხსნარში შევავთ ფენილჰიდროქსილამინი და ნატრიუმის ნიტრატის. ეს ნიუთიერებები ნელა წარმოქმნიან ეუშვერონს, რომელიც ლექავენ მებალს. უფრო დამუშავებულა ამ ქვეყნის ის მეთოდები, რომლებშიც დამლექაი შეიქვთ შესამამის მჟავას ეთერის სახით. ვათობისას ეთერი ნელა ჰიდროზონდება და წარმოქმნიან მჟავას, რომელიც სათანადო პირობებში იწვევს დაღვიქვას. სულფატების დასაღვიქვად იყენებენ დიმეტილსულფატს, ოქსიჰიდროლინსა—მაცეტროქსიჰიდროლისა და სხვ.

ფარული დამლექაის მავალითად შეიძლება დაეასახელოთ მჟავნმჟავას ნაცვლად მისი მეთილის ან ეთილის ეთერის გამოყენება. ხსნარის დუდილისას ეთერი ნელა იშლება და წარმოიქმნება მჟავნმჟავა.

განხილული ნალექების დახასიათებები გვიჩვენებს, რომ ამა თუ იმ თავისებურების მიხედვით გვიხდება დაღვიქვის პირობების შეცვლა. ამიტომ ქვემოთ მოყვანილი საერთო წესი მხოლოდ საორიენტაციოა. მიზანშეწონილია განეასხევაოთ დაღვიქვის პირობები კრისტალური და ამორფული ნალექებისათვის *.

ჰიდროფობური	ჰიდროფილური	ხასიათის
ხასიათის კრისტალური	ამორფული	ნალექები.
და ამორფული	ნალექები.	
წონაი, გ—კგვ.....	0,01	0,005
დამლექაუს რაოდენობა	თერიულზე 1/2-ქერ მებრ,	ყოველ შემთხვევაში კარბი კონცენტრაცია ტოლი უნდა იყოს 0,005 N.
გამხსნელის მოცულობა, მლ.....	100	10
დამლექაი ხსნარის მოცულობა, მლ.....	50	1—5
ტემპერატურა, °C.....	100	100
მორავაგირე ნიუთიერებათა	კრისტალური ნალექებს	შეიძლება
ხსნარების შეარჩევის	ლექავენ ნელ-ნელა	სწრაფად დაღვიქვა
სიტყაიე		

* Н. А. Таканаев, Весовой анализ, ГОНТИ, 1938.

დაწდომა, გაფილტვრა და გარეცხვა. თუ მუშაობის პირობები საშუალებას იძლევა, მაშინ დალექვის შემდეგ უკეთესია, თუ ნალექს რამდენიმე ხნით გავაჩერებთ ხსნარის ფენის ქვეშ. ჩვეულებრივ ამ დროს მიმდინარეობს ნალექის „მომწიფების“, გადაკრისტალუების პროცესი, ამასთან, ცალკეული წერილი კრისტალები მსხვილდება, ნალექი ხდება უფრო სუფთა და მისი მოცილება გაფილტვრით ადვილია. მაგრამ ეს არ არის საერთო წესი. ზოგჯერ ხანგრძლივი დაწდომისას ნალექში გაუქუქიანების რაოდენობა მატულობს, რაც შემჩნეულია „მომდევნო დალექვის“ შემთხვევებში, როცა ნალექის ნაწილაკები წარმოადგენს ზოგიერთი მინარეებისათვის კრისტალიზაციის ცენტრებს. არის სხვა მიზეზებიც; ასე მაგალითად, მინერალების ანალიზისას $Al(OH)_3$ -ის ნალექის დაწდომისას ქარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას უკანასკნელი ჰაერიდან შთანთქმავს ნახშირორჟანგს, ხოლო წარმოქმნილი $(NH_4)_2CO_3$ იწვევს Ca^{2+} იონის დალექვას, რომელიც ჩვეულებრივ გვხვდება ხსნარში.

ამორფული ნალექებისათვის დაწდომა სავალდებულო არ არის; მათი გაფილტვრით დაცილება შეიძლება იმის შემდეგ, როგორც კი კოლოიდური ნაწილაკების კოაგულაცია მოხდება. კრისტალური ნალექებისათვის დამახასიათებელია ზენაჯერი ხსნარების წარმოქმნა, ამიტომ გარეგანი ნიშანი — ნალექის ზემოთ გამკვირვალე ხსნარის მიღება — საქმარისი არ არის. კრისტალურ ნალექებს გაფილტვრის წინ აკლიან დაწდომას 30 წუთიდან 24 საათამდე (და მეტსაც).

ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ თანახმად წონით ანალიზში მიღებულისა, საანალიზოდ აღებული ნიმუშების რაოდენობისათვის გამხსნელის საერთო მოცულობა ერთ ლიტრზე ნაკლები უნდა იყოს. ნალექის გარეცხვისას უნდა ვეცადოთ დახარჯოს ცოტა წყალი (ან სხვა გამრეცხი სითხე). ამ მიზნით ნალექიან ფილტრზე გამრეცხი სითხის ყოველი ახალი ულუფის დასხმისას საჭიროა დაველოდოთ ფილტრიდან ხსნარის მთლიანად ჩამოდენას.

ზედმეტი გარეცხვისას ცდომილება შემჩნეულია კარგად ხსნადი ნალექების შემთხვევაში, როგორიცაა $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ და სხვ. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ნალექი კარგად გარეცხილი უნდა იყოს, საჭიროა 3—4-ჯერადი გარეცხვის შემდეგი ჩამონადენი სითხის გასინჯვა შესაფერისი რეაქტივით მინარეების სრულ მხოვრებაზე.

გამრეცხი ხსნარის შერჩევა. თუ ნალექის ხსნადობა გაცილებით ნაკლებია. პრაქტიკულად დასაშვებ სიდიდეზე, ყველაზე უკეთესია ნალექის გარეცხვა ვაწარმოოთ ცხელი გამოხდილი წყლით. ასე რეცხავენ მაგალითად რკინის ჰიდროქსიდის ნალექს და სხვ.

მაგრამ ყოველთვის არ შეიძლება დავამაყოფილოთ ნალექის მხოლოდ წყლით გარეცხვით, იმ შემთხვევაშიც კი, როცა ნალექი პრაქტიკულად უხსნადია. წყლით ხანგრძლივი რეცხვისას ხდება ყველა ელექტროლიტის მოცილება, რის შედეგად შესაძლებელია დაიწყოს ნალექის პეპტიზაცია, ე. ი. მისი კოლოიდურ ხსნარში გადასვლა. პეპტიზაცია დამახასიათებელია მთელი რიგი ამორფული ნალექებისათვის, როგორიცაა მაგალითად, ვერცხლის ქლორიდი, სპილენძის სულფიდი და სხვ. ზოგიერთი კრისტალური ნალექი (მაგ. ამონიუმის მოლიბდატი) წყლით გარეცხვისას აგრეთვე წარმოქმნის კოლოიდურ ხსნარებს.

* ზოგიერთ შემთხვევაში ელექტროლიტებს შეუძლიათ გამოიწვიონ ნალექის პეპტიზაცია. ასე ტყეის ქრომატი წარმოქმნის კოლოიდურ ხსნარს CrO_4^{2-} იონების მნიშვნელოვანი სიჭარბისას. ტყეის დალექვის დროს პეპტიზაციის ასაცილებლად იყენებენ კალუმის ქრომატს გაკვეთულ სიჭარბით და ნალექს რეცხავენ მძრის მკაფაით შემავსებულ წყლით.

კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნის ასაცილებლად ხშირად ნალექებს რეცხავენ შესაფერისი ელექტროლიტის განზავებული (1—3%) ხსნარით. უფრო ხშირად იყენებენ ამონიუმის ნიტრატის ხსნარს, რადგან ეს მარილი გახურებისას ქროლდება და მისი თერმული დაშლის შედეგად მიღებული პროდუქტები მეტალების იონებთან არ წარმოქმნის აქროლად ნაერთებს.

ელექტროლიტის ხსნარით ნალექის გარეცხვისას უფრო ჩქარა სცილდება ნალექით აღსორბირებული მინარევები. ნალექის ზედაპირზე იონთა გაცვლის გამო აღსორბირებული მინარევები ვადადის ხსნარში; ჩამრეცხავი ხსნარიდან შთანთქმული ელექტროლიტი კი აქროლდება ნალექის შემდგომი გახურებისას. ასე მაგალითად, რკინის ჰიდროქსიდის დალექვის დროს, კალციუმის იონების თანაობისას ეს უკანასკნელი ნაწილობრივ აღსორბირდება რკინის ჰიდროქსიდის ზედაპირზე. ნალექის ამონიუმის ნიტრატის ხსნარით გარეცხვისას ხდება იონთა გაცვლა, რის შედეგად აღსორბირდება ამონიუმის იონები, კალციუმის იონები კი ვადადის ხსნარში; გახურებისას ამონიუმის მარილი სცილდება.

ნალექების შესამჩნევი ხსნადობის შემთხვევაში საჭიროა მივიღოთ ზომები მის შესამცირებლად. ამას აღწევენ რამდენიმე ხერხით. უფრო ხშირად იყენებენ კარბი რაოდენობით საერთო იონს, ისეთი ნაერთის სახით, რომელიც გახურებისას აქროლდება. ხშირად ანალიზის პირობების მიხედვით ეს შეუძლებელია. მაგალითად, $BaSO_4$ -ის სახით სულფატების განსაზღვრის დროს, როგორც ჩანს, არ შეიძლება მიღებული ნალექის გარეცხვა ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით, რადგან ფილტრი და ნალექი გარეცხვის შემდეგ ამ ხსნარით იქნება დასველებული; გახურებისას ბარიუმის ქლორიდი არ აქროლდება. ამგვარად, ნალექის წონა გადიდებული იქნება. სხვა შემთხვევაში საერთო იონის თანაობა ხელს უშლის ნალექის შემდგომ განსაზღვრას მოცულობითი ან სხვა მეთოდით. ასე მაგალითად, კალციუმის ოქსალატის სახით დალექვისას ხშირად მხედველობაში აქვთ მისი არა წონითი განსაზღვრა ნალექის გახურებით, არამედ მოცულობითი მეთოდით განსაზღვრა კალციუმის იონთან დაკავშირებული ოქსალატ-იონის პერმანგანატით გატიტრის (დაჟანგვით) გზით. ამ შემთხვევაში, როგორც ჩანს, შეუძლებელია ნალექის გარეცხვა ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, რადგან $(NH_4)_2C_2O_4$ დარჩება ფილტრზე და გატიტრის დროს პერმანგანატი მასთანაც ირეაგირებს.

მსგავს შემთხვევებში ხშირად შემოიფარგლებიან ნალექის ცივი წყლის მცირე მოცულობებით გარეცხვით. ზოგჯერ ნალექს რეცხავენ ჭერ მასთან საერთო იონის შემცველი ხსნარით, სანამ არ იქნება გაბეჭდილი გარეშე ნივთიერებანი. ამის შემდეგ საერთო იონის შემცველ კარბ ელექტროლიტს აცილებენ და ნალექის გარეცხვას ამთავრებენ წყლის მცირე ულუფებით. რიგ შემთხვევაში შეიძლება გამოყენება ისეთი არაწყალგამხსნელებისა, როგორიცაა, მაგალითად, სპირტი, ეთერი და სხვ.

ორგანული გამხსნელების გამოყენება მოითხოვს წინასწარ გამოკვლევას, რადგან შეიძლება ისე მოხდეს, რომ ორგანულმა გამხსნელმა მყარი ფაზის სახით გამოჰყო ხსნადი ნივთიერება: მაგალითად, ხსნარში მყოფი მატრიუმის ქლორიდი, კალიუმის სულფატი და სხვ. მსგავს შემთხვევებში უფრო მოხერხებულია ნალექის გარეცხვა იმავე ნივთიერების ნაჭერი ხსნარით. ასე მაგალითად, ტყვიის სულფატის ხსნარის გასარეცხად შეიძლება ტყვიის სულფატის ნაჭერი ხსნარის გამოყენება. ასეთი ხსნარით შეიძლება ჩაერეცხოთ წყალში ხსნადი მარილები; ამავე დროს ნალექი ხსნარში არ ვადავა.

ასეთი ჩამრეცხი ხსნარის დასამზადებლად ცალკე ღებულობენ რაღაც რაოდენობა ტყვიის სულფატს (ან საერთოდ — ნივთიერებას, რომელიც ნალექის იდენ-

ტურია) და რეცხვენ მას წყლით. გარეცხილ პრეპარატს ანჭრევენ გამოხდილ წყალთან საკმაო დროის განმავლობაში. ნალექის დაწდომისა და გაფილტვრით მოცილების შემდეგ მიღებულ ნაჭერ სხნარს (ფილტრატს) იყენებენ გარეცხვისათვის.

დალექვის ზოგიერთი სპეციალური მეთოდი. განმეორებით დალექვა (გადალექვა). ზოგჯერ საჭიროა ნალექის მალალი სისუფთავე, ან საჭიროა ნივთიერების ძირითადი კომპონენტების დალექვა, იმისათვის, რომ ფილტრატში ზუსტად განსაზღვრონ რაიმე მინარევის მცირე რაოდენობა. ასეთ შემთხვევაში ზემოთ აღწერილი ხერხით არ შეიძლება სრული დამოკლების მიღწევა, მაშინ მიმართავენ გადალექვას.

ნალექს სხნარს მკვებში, ან გადაყავთ სხნარში სხვა რომელიმე ხერხით (შეღობით, წინასწარი გახურებით და მომდევნო გახსნით და სხვ.). ამის შემდეგ იმეორებენ დალექვას. პირველი დალექვისას, თუ იგი ჩატარებული იყო სწორად, ნალექში დარჩება მინარევის მცირე ოდენობა. განმეორებით დალექვისას ნალექი კიდევ უფრო თავისუფლდება გარეშე მინარეებისაგან.

ურთიერთსაწინააღმდეგოდ დამუხტული კოლოიდების მოქმედება. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, კოლოიდური სისტემების მდგრადობა გაპირობებულია ნაწილაკების მუხტით. თუ ასეთ სისტემაში შევიტანთ სხვა კოლოიდს, საწინააღმდეგოდ დამუხტულ ნაწილაკებით, მაშინ შესაძლებელია ნაწილაკების მუხტების ურთიერთნეიტრალიზაცია და კოლოიდების კოაგულაცია. ეს პრინციპი გამოიყენა ტომფეიჯმა* სოლიუმშეაქის კოაგულაციისათვის.

სხვადასხვა მინერალის, მაგნის, ტექნიკური სილიკატისა და სხვა მასალის ანალოზის დროს ხშირად გვიხდება სოლიუმშეაქის გამოყოფა მისი კოლოიდური სხნარიდან. სოლიუმის მკვებ პირობებში კოლოიდი და მისი სრული გამოყოფა ძალიან ძნელია. ჩვეულებრივ სოლიუმშეაქის მკვებ მარილმკვებთან ერთგვარად ამოშრობისას მთლიანად არ გადადის გელში. სოლიუმშეაქის კოლოიდურ ნაწილაკებს მარილმკვებ არეში აქვთ უარყოფითი მუხტი; იმავე პირობებში ელატონის კოლოიდურ სხნარს აქვს დადებითი მუხტი, ამისათვის ელატონის მიმატება იწვევს სოლიუმშეაქის კოაგულაციას.

ეს მეთოდი ფართოდაა გამოყენებული სილიკატების ანალოზის დროს. არსებობს მონაცემები, რომლებიც გვიჩვენებს, რომ ელატონი ხელს უწყობს აგრეთვე ზოგიერთი სხვა ძნელად დასაშორებელი ნალექების კოაგულაციას, როგორცაა თუთიის სულფიდი, ელფრამშეაქვა და სხვ.

დაწერის ოქსიანებული ფილტრის ქაღალდის (ფილტრის ქაღალდის მასა) გამოყენება. ზოგიერთ ნალექს შეუძლია ფილტრის ფორების გაქვდვა. ეს ზოგჯერ შემჩნეულია სილიკატების ანალოზის დროს, როდესაც სოლიუმშეაქვა გადაყავთ უხსნად მდგომარეობაში სხნარის აორთქლებით მარილმკვებთან, მშრალ ნაშთამდე. ამასთან, ზოგჯერ სოლიუმშეაქვა არასრულად** კოაგულირდება. როცა სხნარი ნალექთან ერთად გადააქვთ ფილტრზე, სხნარის პირველი ულუფა სწრაფად იფილტრება, რის შემდეგ ფილტრაცია ნელდება და ზოგჯერ თითქმის საერთოდ წყდება. ასეთ შემთხვევებში ჩვეულებრივ რეაგენდებულა, თუ შესაძლებელია, ნალექის გარეცხვა ჯერ დეკანტაციით, ვიდრე მას ფილტრზე გადავიტანდეთ.

ზოგიერთი ნალექი იმდენად ანელებს გაფილტვრას, რომ საჭირო ხდება სპეციალური საშუალებების გამოყენება, მკვებთად, დაწერის ოქსიანებული ქაღალდის მასის დამატება (ე. წ. „მაციკირებული ქაღალდი“). ამისათვის უნაყოფი ფილტრის ხევე წვრილ ნაწილებად და ძლიერ ანჭრევენ ან ადლებენ წყალთან ფილტრის ქაღალდის ბოჭკოებს დახსნამდე. ასეთი მასის გარევეულ რაოდენობას დალექვის დროს, ან გაფილტვრამდე უმატებენ სხნარს. გარდა სუფთა მექანიკური მოქმედებისა, ასეთი ხერხი, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია კოაგულაციასთან და ფილტრის ბოჭკოებზე ნალექის წერილი ნაწილაკების დამსხვილებასთან.

თუ მოსალოდნელია, რომ ქაღალდის უჯრედისმა შეიძლება ქიმიურად იმოქმედოს სხნარებთან (მაგ. კონცენტრირებული მკვებების შეტანისას და ა.შ.), მაშინ მასას ათავსებენ ფილტრზე მასზე ნალექის გადატანის წინ.

ფლოტაცია. ზოგ შემთხვევაში მყარი და თხევადი ფაზების დაცილება შემდეგნაირად შეიძლება დაჩქარდეს. სხნარს, ნალექის შეწონილი ნაწილაკებით, ანჭრევენ წყალში უხსნად შე-

* K. M. Тимофеев. Зав. лаб. 3, 19, 1933; იხ. აგრეთვე: П. Н. Григорьев и П. И. Пожарицкая, იქვე, 5, 1443, 1936; Ю. А. Горный. იქვე, 6, 541, 1937.

** არასრული აორთქლების, ან სხვა მიზეზების გამო.

საფერის ორგანულ გამხსნელთან. ნალექის ზედაპირი ზოგჯერ უკეთესად სველდება აღებულ ორგანულ გამხსნელში, ვიდრე წყალში. წყლისა და ორგანული გამხსნელის ფენებზე დაყოფისას ნალექი გროვდება ფაზების გამოყოფის ზედაპირზე, ან ვადლის ორგანულ გამხსნელში შეწონილ მდგომარეობაში. მყარი ფაზის გამოყოფის ამ მეთოდს, რომელიც დასველებაზეა დამყარებული ფლოტაცია ეწოდება.

ფლოტაცია ფართოდაა გამოყენებული ტექნოლოგიაში, მაგალითად, სულფიდური მადნების ფეიქი ქანხისაგან მოსაყოლებლად. რიგ შემთხვევებში ფლოტაციას იყენებენ ანალიზში*.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ წყალში შეურყეველი ორგანულ გამხსნელთა დასველებისას ნალექის ქიმიური ურთიერთქმედების უნარი მცირდება. ასე, მაგალითად, ჩვეულებრივ პირობებში $AgCl$ -ის ნალექი შესაძინებელ რეაგირებს როდანიდ-იონებთან, ვადლის რა ნაქლებად ხსნად $AgSCN$ ნალექში. თუ ვერცხლის ქლორიდის ნალექიან ხსნარს შევანჭრავთ წყალში შეურყეველ ორგანულ გამხსნელთან, მაგალითად CCl_4 -თან, მაშინ $AgCl$ -ის ნალექი დაიფარება CCl_4 -ის აფსით და ამის შემდეგ ძალზე ნელა ურთიერთქმედებს როდანიდ-იონებთან. ამ მოვლენას იყენებენ მოცულობითი ანალიზის ერთ-ერთ მეთოდში.

საკონტროლო კითხვები

1. მტკლის ქლორიდის ძლიერ მარილმყავა ხსნარს, რომელიც საჭირო რაოდენობა დამლევას შეიცავს, კარბად ემატება ერთ-ერთი ქვემოთ ჩამოთვლილ ნივთიერება. ეუჩვენოთ, დალექვის რომელი ზერხი უფრო რაციონალურია ამა თუ იმ ნალექისათვის და რა შეცდომა შეიძლება წარმოიშვას სხვა ნივთიერების გამოყენებისას.

დალექვის ზერხები: ა) განზავებული ხსნარებიდან ამონიუმის ჰიდროქსიდის დამატებით ნელი დალექვა; ბ) სწრაფი დალექვა კარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდით; გ) დალექვა კარბი მწვევე ტუტით; დ) კარბი ნატრიუმის აცეტატის დამატება.

მოსალოდნელ ნალექებ: 1) ტუციის სულფატი; 2) კალციუმის ოქსალატი; 3) ნიცილის დიმფთოლიკოქსიდატი; 4) მაგნიუმის ეანგის ჰიდრატი. 5) მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატი.

2. რკინის ჰიდროქსიდის ნალექის გარეცხვისათვის მოწოდებულია ქვემოთ ჩამოთვლილი ხსნარები. ჩარეცხვისათვის აირჩიეთ შედარებით რაციონალური ხსნარი. ახსენით, რამგორი შეცდომები შეიძლება წარმოიშვას სხვა ხსნარების გამოყენებისას.

1) ამონიუმის ნიტრატი და ამონიუმის ჰიდროქსიდის ნარევი; 2) რკინის ნიტრატი; 3) გამოხილი წყალი; 4) მწვევე ტუტი; 5) ამონიუმის ნიტრატი; 6) ამონიუმის ჰიდროქსიდი.

გაეცით ასლხი ანალიტიკური კითხვებზე შემდეგი ნალექებისათვის: ა) კალს (IV) სულფიდი; ბ) ვერცხლის ფოსფატი; გ) მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატი; დ) ბარიუმის სულფატი; ე) კალციუმის ოქსალატი.

§ 20. წონითი ფორმის მიღება

წონითი ანალიზის მთავარ ოპერაციას წარმოადგენს დალექვა. დალექვის შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ და ნალექს ხსნარში მყოფი გარეშე იონების მოსაშორებლად რეცხავენ. შემდეგ საჭიროა ნალექის გადაყვანა განსაზღვრული შედგენილობის ნაერთში — წონით ფორმაში. წონითი ფორმის მისაღებად, უპირველეს ყოვლისა, საჭიროა ნალექის განთავისუფლება მის მიერ შეწოვილი წყლისაგან. ამას გარდა, ხშირად გვიხდება ნალექს მოვაცილოთ ქიმიურად დაკავშირებული წყალი. ნალექის წონით ფორმაში გადასაყვანად უფრო ხშირად იყენებენ შემდეგ სამ ზერხს: გაუთბობლად გაშრობა, გაშრობა სუსტი გათბობითა და გახურება. ქვემოთ მოკლებდა განხილული წონითი ფორმის მიღების პირველი ორი ზერხი და უფრო დაწვრილებით — უფრო გავრცელებული — მესამე ზერხი.

ნალექის გაუთბობლად გაშრობა. ზოგიერთი ნალექის გაუთბობლად გადაყვანა წონით ფორმაში საკმაოდ სწრაფად შეიძლება. ამ მიზნით ნალექს რეცხავენ

* Охотин и Сычов. Z. analit. Chem., 20, 1932; А. М. Белоусов и А. Г. Белоусова. ЖПХ, 7, 873, 1933; აგრეთვე ე. მ. კორნახის და მისი თანაშრომლების შეიღ რიგი შრომებისა, მაგალითად: Зав. лаб., 10, 493, 1941; ЖПХ, 14, 669, 1941 და სხვ. А. К. Бабко и П. В. Марченко. Зав. лаб. 19, 1015, 1953.

სპირტი, შემდეგ ეთერით და საბოლოოდ ეთერის მოსაცილებლად მასში ატარებენ ჰაერს. ამ ხერხით შეიძლება ნატრიუმის სამმაგი მარილის $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ სახით განსაზღვრა. მაგრამ ამ მეთოდის გამოყენება საკმაოდ შეზღუდულია. სპირტთან და ეთერთან მუშაობის აუცილებლობა აღიღებს რეაქტივების ხარჯს. სპირტი და ეთერი ცეცხლსაშიშია.

ნალექების გაშრობა სუსტი გათბობით. მრავალი ნალექის მიღება აწონისათვის მოხერხებული ფორმით შეიძლება 100°C -მდე გათბობით. ამ ხერხს იყენებენ ზემოთ აღწერილი $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის ტიპის ნალექის გაშრობის დროს, ელექტროლიზური გზით მიღებული მეტალთა ნალექების გაშრობისას და აგრეთვე ორგანული დამლექავეებით მიღებული მრავალი ნალექის გასაშრობად.

ნიკელის განსაზღვრის მეთოდი მისი დიმეთილგლიოქსიმთან ნაერთის გაშრობით ძალზე გავრცელებულია და ზუსტი. მეტალთა ოქსიჰიდროლინატების ნალექთა დიდი ნაწილი შეიძლება 110 — 120°C -ზე გაშრობის შემდეგ აიწონოს.

გამშრალი ნალექის, როგორც წონითი ფორმის გამოყენებას, აქვს რიგი უპირატესობა. ასეთი ნალექების წონა ჩვეულებრივ მეტია გახსურების მიღებული პროდუქტის წონაზე (ამ ნაერთების მოლეკულური წონის შესაბამისად). ნალექების გაშრობაზე ხშირად ნაკლები დრო იხარჯება, ვიდრე ამავე ნალექების მუდმივ წონამდე გახსურებაზე. ნალექების გაშრობისას თავიდან აცილებულია ცდომილება, რომელსაც იწვევს გახსურების დროს ზოგიერთი ნაერთის აქროლება.

მაგრამ ნალექების გაშრობისათვის საჭიროა მუშაობის გარკვეული ტექნიკური პირობები. აწონი ფილტრის ქალაღში ხსნარის გაწურვის შემდეგ ნალექის გაშრობა არ იძლევა საკმაოდ კარგ შედეგს. ჩვეულებრივი ფილტრის ქალაღები ძალზე ჰერმოსიკულია და შექანიურად ანასაქმარისად გამძლე. ამიტომ ნალექების გახსურებლად გაშრობა მიზანშეწონილია მხოლოდ სპეციალური მინის, ფთფურისა და ფორიანი პლასტიკური მასისაგან გაკეთებული ფილტრების გამოყენებისას (იხ. § 30), რომლებსაც დიდი წარმატებით იყენებენ ტექნიკაში.

მინის ფილტრებში გაფილტვრა ნელა ხდება; დაჩქარებისათვის საჭიროა გამოწოვის გამოყენება. ამგვარად, ნალექის წონით ფორმში გადაყვანისას ამ ზუსტ და მოხერხებულ წესს ახლავს ზოგიერთი ტექნიკური სიმწელე. განსაკუთრებით ამ გარემოებას ანგარიშს უწევნენ მაშინ, როდესაც საჭიროა მასობრივი ერთგვაროვანი ტიპის ანალიზის ჩატარება.

გამშრობის გამოყენების შემთხვევაში საჭიროა ყურადღება მიექცეს ნალექის გარეცხვის პირობებს. ცხადია, ამ შემთხვევაში ნალექის გარეცხვისას საჭიროა მოშორება ყველა იმ ნივთიერებისა, რომლებიც 110 — 120°C ტემპერატურის დროს არ ქროლებიან. ასე მაგალითად, ტუვიის PbSO_4 -ის სახით განსაზღვრისას გარეცხვის დამთავრების დროს არ შეიძლება გოგირდმჟავას ხსნარის (დუღილის ტემპერატურა, უფრო სწორად — დისოციაციის ტემპერატურა 338°C) ხმარება.

ტუვიის სულფატის ნალექს გაშრობის წინ რეცხავენ სპირტით ან ტუვიის სულფატის ნაყარი ხსნარით. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექს კარგად რეცხავენ ცხელი წყლით არა მარტო სხვა კატიონების მოშორების მიზნით, არამედ აგრეთვე დიმეთილგლიოქსიმის შესაძლო კარბი რაოდენობის მოსაცილებლად. იგივე გარემოება საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ მრავალი სხვა ორგანული დამლექაუის გამოყენებისას, რადგან ასეთ შემთხვევებში თვით რეაქტივი ხშირად ძნელად იხსნება წყალში.

ნალექების გახსურება. წონითი ფორმის მიღების ყველაზე უფრო საყოველთაო ხერხი დამყარებულია ნალექების 600 — 1100° გახსურებაზე. მხოლოდ ზოგიერთი ნალექის გახსურება არ შეიძლება წონით ფორმაში გადასაყვანად. მაგალითად, ნალექი $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ გახსურება არ შეიძლება, რადგან ამ დროს მიიღება ენაგეულებისა და კარბონატების ნარევი. ამ ნარეუს არ აქვს განსაზღვრული ქიმიური შედგენილობა.

ტემპერატურა, და აგრეთვე გახსურების ხანგრძლივობა დამოკიდებულია პირველ ყოვლისა, ნალექის თვისებებზე. თუ ეს საჭირო არ არის, აზრი არა აქვს ნალექის გახსურებას ძალიან მაღალ ტემპერატურაზე და ძალიან დიდხანს. გახსურე-

ბის ტემპერატურის მიხედვით ნალექის წონით ფორმაში გადასაყვანად ორ შემთხვევას არჩევენ.

1. თუ წონით ფორმაში გადასვლისას ნალექის ქიმიური შედგენილობა არ იცვლება, მაშინ გახურებას აწარმოებენ შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე. ასეთი ნალექების მაგალითად შეიძლება დავასახელოთ ბარიუმის სულფატი, ტყვიის სულფატი, ვერცხლის ქლორიდი და სხვ. ამ შემთხვევაში გახურება საჭიროა მხოლოდ ფილტრის დასაწყავად და ნალექის ზედაპირის დამსველებელი და ცალკეული კრისტალების ნაპრალებში მყოფი წყლის მოსაცილებლად. ამ წყლის მოსაცილებლად საკმარისია ნალექის გახურება $300-600^{\circ}\text{C}$ -მდე. ამავ მეტიც, მსგავს შემთხვევებში ნალექის გახურება ძალზე მალე ტემპერატურაზე ხშირად იწვევს თანამდე პროცესებს, რომლებიც ცვლის წონითი ფორმის შედგენილობას. ასე, ბარიუმის სულფატმა შეიძლება მალე ტემპერატურაზე გახურებით ნაწილობრივ განიცადოს თერმული დისოციაცია ბარიუმის ქანგად და აქროლად გოგირდის ანჰიდრიდად.

2. იმ შემთხვევაში, როცა წონით ფორმაში გადასვლა დაკავშირებულია ნალექის შედგენილობის შეცვლასთან, ჩვეულებრივ მეტად მაღალი ტემპერატურა* საჭიროა. ასე, მაგალითად, რკინის ჰიდროქსანი ნაწილობრივ კარგავს ქიმიურად დაკავშირებულ წყალს, თუნდაც ნალექი შენახული იყოს წყლის ქვეშ; ამის მიუხედავად, წყლის სრული გაძევება ხდება მხოლოდ $1000-1100^{\circ}\text{C}$. იგივე ეხება ალუმინის ჰიდროქსანგს და მთელ რიგ სხვა ნაერთებს.

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ნალექის გახურებისას ხდება წყლისა და ამიაკის მოცილება და წარმოიქმნება მაგნიუმის პიროფოსფატი. წყალი და ამიაკი ნალექის გაშრობისას უკვე 100°C იწყებს შესამჩნევ გამოყოფას, მხოლოდ მაგნიუმის პიროსულფატად გარდაქმნისათვის საჭიროა ძალიან მაღალი ტემპერატურა. მეტალების სულფიდების ჩვეულებრივ პაერზე გახურებით ვადაწყვეთ შესაბამის მეტალის ქანგში, ამისათვის აგრეთვე მაღალი ტემპერატურაა საჭირო. იგივე ეხება ორგანული რეაქტივების დახმარებით მიღებული მთელი წყება ნალექების ქანგეულებში გადაყვანას.

გახურების განხილული წესების გარდა, ზოგიერთ შემთხვევაში იყენებენ სპეციალურ ხერხებს, როგორცაა, მაგალითად, გახურება ინერტული გაზის ნაკადში და სხვ.

გახურების დროს მიმდინარე თანამდე პროცესები. ნალექების გახურების დროს შეიძლება წარმოიშვას ზოგიერთი თანამდე პროცესი, რომლებიც გავლენას მოახდენს შედეგის სიზუსტეზე. ასეთი თანამდე პროცესებიდან უფრო დიდი მნიშვნელობა აქვს ორს: 1. ნალექის ნივთიერების აღდგენას, 2. მის აქროლებას.

აღდგენა შეიძლება მოხდეს ბენზინის ან გაზის ნათურის აღმდგენელ ატმოსფეროში გახურებისას, აგრეთვე ფილტრის დაწვის შედეგად მიღებული წვის პროდუქტების მოქმედებით. უკანასკნელი გარემოება ხშირად არის აღმდგენელი ატმოსფეროს მიზეზი ელექტროლუმენშიც კი. ეს შემჩნეულია მასობრივი ანალიზების დროს, როცა ელექტროლუმენში დგამენ რამდენიმე ათეულ ნალექიან ტიგელს და ფილტრს წვავენ კარის გაულებლად. ამ პირობებში მაგალითად Fe_2O_3 შესამჩნევი რაოდენობით აღდგება FeO -მდე.

* ამ წესიდან გამოჩალის უშეუბნებლად იმ მცირეოდენ შემთხვევებში, როცა წონითი ფორმა შეიძლება აქროლდეს მალე ტემპერატურაზე. ასე, მოლიბდენის სულფიდს ან მოლიბდენის ოქსიდს უნდა ნათეს წვავენ და გარდაქმნიან MoO_3 -ად არა უმეტეს 600°C ტემპერატურისა, უფრო მაღალ ტემპერატურაზე მოლიბდენის ქანგის აქროლადობის გამო.

მუფელის ელექტროლუმენში დიდი რაოდენობა ნალექების გახურებისას ჯერ, სანამ ფილტრის ნახშირი სრულიად არ დამწვარა, საჭიროა დრო და დრო მუფელის კარის გაღება. გაზის ნათურის ალზე ნალექების გახურებისას საწყისში საჭიროა ტიგელი თავდაუხურავი იყოს; გარდა ამისა, ტიგელი უნდა დაიჭირონ დახრილ მდგომარეობაში და გახურება აწარმოონ გვერდიდან, რომ ჰაერი ადვილად შედიოდეს ტიგელის შიგნით.

აღდგენით გამოწვეული ცდომილების თავიდან ასაცილებლად იყენებენ მთელრიგ მეთოდებს. ყველაზე უფრო ხშირად ნალექის ხანგრძლივი გახურებით ჰაერის თავისუფალი მიწვდომისას შეიძლება მოხდეს უკუდაჯანგვა. ამ პირობებში რკინის ქვეყანგი, მაგალითად, ისევე იყენება ჯანგამდე. აღმდგენელ გარემოში ბარიუმის სულფატის ნალექი ნაწილობრივ გადადის ბარიუმის სულფიდში, ამ ნალექის ჰაერზე გახურებისას იგი ისევე გარდაიქმნება ბარიუმის სულფატად.

სხვა შემთხვევებში საჭიროა სპეციალური ზომების მიღება. ასე, მაგალითად, ფილტრის დაწვის შემდეგ ტიგელს აცივებენ და შეაქვთ შიგ ამონიუმის ნიტრატის რამდენიმე კრისტალი, ამის შემდეგ ტიგელს ახურავენ სახურავს და ფრთხილად აცხელებენ. ერთიანი ანალიზებისას, რომლებიც დიდ სიზუსტეს საჭიროებენ, ნალექს წინასწარ გადაიჭანენ ტიგელში, ფილტრს კი ცალკე წვავენ (დაწვრილებით მუშაობის ტექნიკის შესახებ იხ. მე-7 თავი).

აღმდგენელ ატმოსფეროს განსაკუთრებით უნდა ერიდონ მაშინ, როცა მუშაობა წარმოებს პლატინის ტიგელით, რადგან ასეთ შემთხვევაში შეიძლება წარმოქმნას მსხვერვალი ნახშირბადიანი პლატინა ან მოხდეს პლატინის მეტალთან შელღობა.

ზოგიერთი ნაერთის ნალექი, როგორცაა მაგალითად ვერცხლის ქლორიდი, პოლიბდენის სამყანგი და სხვ., როგორც უკვე იყო აღნიშნული, შეიძლება გახურების დროს შესამჩნევად აქროლდეს.

საჭიროა აქროლადობის მხედველობაში მიღება აგრეთვე ორგანული დამლუქავების მოქმედებით მიღებულ ნალექებთან მუშაობისას. ჩვეულებრივ, ორგანული მყავების მარილთა გახურებისას ორგანული ნიეთიერება დაიწვის, ხოლო ტიგელში მეტალის ჯანგული რჩება (ზოგჯერ თავისუფალი მეტალი). ამასთან მრავალი კომპლექსური ხსიათის ნალექი, ჰაერის მიუწვდომლად გახურების დროს, შესამჩნევად ქროლდება ისე, რომ არ იშლება. ასე, მაგალითად, ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის წითელი ნალექი შესამჩნევად ქროლდება 250° C ახლო ტემპერატურაზე. მსგავსი დანაკარგები შენიშნულია ოქსიქინოლინის მარილების გახურების დროსაც (იხ. § 47) და ა. შ.

ასეთ შემთხვევებში ცდომილების ასაცილებლად ყველაზე ხშირად საჭიროა წვის უზრუნველყოფა ჰაერის კარგად მიწვდომის პირობებში. ფილტრის დაწვასა და ნალექების გახურებას აწარმოებენ დახრილად დადგმულსა და თავლია ტიგელში, ელექტრომუფელით მუშაობისას მის კარს ღიად ტოვებენ.

უკეთესია შემდეგი უფრო საიმედო, ხერხის გამოყენება. გახურების წინ ტიგელში შეაქვთ ცოტაოდენი მშრალი მყაუნმყავა, რომელიც იწყებს აქროლებას* დაახლოებით 150° C. ორგანულ მყავათა შორის მყაუნმყავა შედარებით ძლიერ მყავაა, ამისათვის ის ნალექებიდან ადვილად გამოაქვებს სხვა ორგანულ მყავებს (დიმეთილგლიოქსიმო, ოქსიქინოლინი და ა. შ.) — ოქსალატების წარმოქმნით. ოქსალატები არ ქროლდება და გახურებისას უმეტეს შემთხვევაში რაოდენობრივად

* მყაუნმყავის ორთქლი იწვევს ხველუბას, ამიტომ მყაუნმყავათი გახურება უნდა ხდებოდეს აშვოვ კარადაში.

გადადის ეანგულებში (ვერცხლის ოქსალატები და ზოგიერთი სხვა მარილი გახურებისას აღდგება მეტალამდე).

ნალექების ჰიგროსკოპიულობა. ანალიზის ცდომილების ერთ-ერთ მიზეზთაგანია გახურების შემდეგ მიღებული ნალექის ჰიგროსკოპიულობა, აგრეთვე ზოგიერთ იმ ნაერთის ჰიგროსკოპიულობაც, რომლებიც იხმარება ექსიკატორში, როგორც გამშრობი ნივთიერება. კარგადაა ცნობილი ისეთი ნაერთების ჰიგროსკოპიულობა, როგორიცაა კალციუმის ქლორიდი, ფოსფორის ანჰიდრიდი, კონცენტრირებული გოგირდმჟავა. ცნობილია, რომ ნივთიერებებს შეუძლიათ შთანთქმანდილი რაოდენობით ტენი. ამასთან ერთად, არსებობს ნივთიერებების მთელი რიგი, რომლებიც ჰაერიდან ტენს შთანთქავს გაცილებით უფრო ძლიერად, ვიდრე, მაგალითად კალციუმის ქლორიდი, თუმცა ტენის საერთო რაოდენობა, რომელიც ამ ნივთიერებებს შეუძლია შთანთქას, შედარებით ნაკლებია. ინტენსივობა, როგორითაც ნივთიერება შთანთქავს ტენს, უშუალოდ არ არის დაკავშირებული წყლის რაოდენობასთან, რომელიც ამ ნივთიერებას შეუძლია შეიკავშიროს.

ჰიგროსკოპიულობის მიზეზები სხვადასხვაა. ზოგ შემთხვევაში ნივთიერება წყლის შთანთქმის შედეგად წარმოქმნის ახალ კიბიურ შენაერთს. ასე მაგალითად, ფოსფორის ანჰიდრიდი შთანთქავს წყალს და ამ დროს წარმოიქმნება ფოსფორმჟავა; კალციუმის ეანგი, შეითვისებს რა წყალს, გარდაიქმნება კალციუმის ჰიდროქსიდად.

სხვა შემთხვევაში ჰიგროსკოპიულობა გაპირობებულია სოლვატაციის პროცესით, ე. ი. სხვადასხვა კრისტალპირატების ან ჰიდრატების წარმოქმნით ხსნარში. ეს შემჩნეულია, მაგალითად, უწყლო ან ნაწილობრივ ჰიდრატირებული სპილენძით, კალციუმით, კობალტის სულფატებით და სხვ. წყლის შეკავშირებისას. კალციუმის ქლორიდი უფრო გავრცელებული, თუმცა ხარისხით უფრო ცუდი გამშრობი ნივთიერებაა — წყლის შთანთქმისას აგრეთვე წარმოქმნის სხვადასხვა ჰიდრატს.

ჰიგროსკოპიულობის მესამე მიზეზი შეიძლება იყოს წყლის აღსორბცია ნივთიერების ნაწილაკების ზედაპირზე და გამომშრალი ან გახურებული გელების წვრილ კაპილარებში. მსგავს პროცესებთან დაკავშირებულია ალუმინის ეანგის, სილიკატებისა და სხვა ნივთიერებათა ჰიგროსკოპიულობა.

ჰიგროსკოპიულობის მიზეზისაგან დამოუკიდებლად, ამა თუ იმ ნივთიერების მიერ ტენის შეკავშირების ინტენსივობა შეიძლება დახასიათდეს გარკვეული სიდიდით. ამ სიდიდეს წარმოადგენს წყლის ორთქლის რაოდენობა, რომელიც დარჩენილია ჰაერში და წონასწორობაშია მოცემულ ნივთიერებასთან. თუ 1 ლ ტენთან ჰაერს ნელა გაატარებენ გამშრობ ნივთიერებათა ფენაზე და შემდეგ გაზომევენ (მაგალითად, გამოყინვით) ჰაერში დარჩენილი ტენის რაოდენობას, მიიღება მონაცემები, რომელიც მოყვანილია მე-2 ცხრილში.

თუ გამოყენებულია ისეთი მყარი გამშრობი ნივთიერება, რომელიც წყალთან წარმოქმნის განსაზღვრულ კრისტალპირატებს, მაშინ გამშრობ ნივთიერებაზე ორთქლის წნევა არ არის დამოკიდებული (გარკვეულ ზღვრებში) მის მიერ უკვე შთანთქმული წყლის რაოდენობაზე. ისეთი გამშრობი ნივთიერებისათვის, რომელიც წყალს შთანთქავს აღსორბციის შედეგად, როგორიცაა მაგალითად Al_2O_3 , ორთქლის წნევა შედარებით წყლის მცირე რაოდენობის შთანთქმის შემდეგ მკვეთრად იცვლება (ჰიგროსკოპიულობა მცირდება). ეს შეიმჩნევა აგრეთვე ისეთი ნივთიერებებისათვის, რომლებიც ხსნარში სხვადასხვა სახის ჰიდრატებს წარმოქმნის; ასე, 95% გოგირდმჟავას ჰიგროსკოპიულობა გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე უწყლო გოგირდმჟავასი.

სხვადასხვა ნივთიერებათა ჰიგროსკოპიულობა

ნივთიერება	წყლის ორთქლის რაოდენობა (მგ-ში) დარჩენილი 1 ლ ჰაერში, რომელიც წონასწორობაშია ნივთიერებასთან	ნივთიერება	წყლის ორთქლის რაოდენობა (მგ-ში), დარჩენილი 1 ლ ჰაერში, რომელიც წონასწორობაშია ნივთიერებასთან
CuSO ₄ (უწყლო)	1,40	KOH (ჩხირების სახით)	
CaCl ₂ (უწყლო, ტექნიკური)	1,25	Al ₂ O ₃	0,014
NaOH (ჩხირების სახით)	0,80	CaSO ₄ (უწყლო)	0,005
CaCl ₂ (უწყლო ქ. ს.)	0,36	H ₂ SO ₄ (უწყლო)	0,005
სილიკატული	0,03	CaO	0,004
		ფოსფორის ანჰიდრიდი	0,004
		მოლეკულური საცრები	0,004
		მაგნიუმის პერქლორატი (უწყლო)	0,0003

მე-2 ცხრილში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ადსორბციული მოვლენები, რომლებიც მიმდინარეობს მრავალი ნალექის ზედაპირზე, ხშირად იწვევს ტენის შთანთქმის დიდ ინტენსივობას.

სხვადასხვა სილიკატის, მადნების და შენადნობების ანალოზის დროს უხდებათ გახურებული ალუმინის ჟანგის აწონა. მე-2 ცხრილში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ეს ნივთიერება ძალიან ჰიგროსკოპიულია. თუ გახურებულ ალუმინის ჟანგს ღია ტიგელში ავწონით, იგი შესამჩნევად შთანთქავს ტენს ანალიზურ სასწორზე აწონის დროს; ალუმინის ჟანგის ჰიგროსკოპიულობა ხშირად არის ანალიზის არასწორი შედეგების მიზეზი. ამისათვის ალუმინის ჟანგი და სხვა ჰიგროსკოპიული ნალექი საჭიროა ავწონოთ თავდახურულ ტიგელში, რათა თავიდან ავიცილოთ ჰაერის ცირკულაცია.

ძალიან ჰიგროსკოპიულ ნალექებს ახურებენ და ორჯერ სწონიან. მეორე გახურების შემდეგ, აწონის დასაჩქარებლად, მიზანშეწონილია მანამ, ვიდრე ტიგელს გადაიტანენ სასწორზე, მეორე ჯამზე დააწყონ ნაირწონაკების ის რაოდენობა, რომელიც პირველ წონას შეესაბამება.

მე-2 ცხრილში მოტანილი მონაცემების შედარება გვიჩვენებს, რომ ლაბორატორიაში გამშრობად გამოყენებული ტექნიკური უწყლო კალციუმის ქლორიდი წარმოადგენს ერთ-ერთ შედარებით სუსტ გამშრობ ნივთიერებას. ტენის რაოდენობა, რომელიც კალციუმის ქლორიდის ზემოთ რჩება, 400-ჯერ მეტია, ვიდრე გახურებული კალციუმის ჟანგის ზემოთ დარჩენილი ტენის რაოდენობა. ამიტომ ისეთი ნალექების, როგორცაა: Al₂O₃, CaO, SiO₂ და ა.შ. „გამშრობა“ ან შენახვა კალციუმის ქლორიდის ზემოთ სრულიად უაზროა. რასაკვირველია, ექსიკატორში კალციუმის ქლორიდის გარემოში ჰაერი შედარებით უფრო მშრალია, ვიდრე ლაბორატორიაში და მოკლე დროში, განსაკუთრებით დახურულ ტიგელში შენახვის შემთხვევაში, ასეთი ნალექები მცირედ მატულობს წონაში. მაგრამ ხანგრძლივად შენახვისას ნალექი პირველად ექსიკატორში მყოფი ჰაერიდან შთანთქავს წყლის ორთქლს, შემდეგ ეს გამომშრალი ჰაერი წაართმევს ტენს ექსიკატორის ფსკერზე მყოფ კალციუმის ქლორიდს და გადასცემს მას ნალექებს. რამდენიმე ხნის შემდეგ კალციუმის ჟანგისა ან ალუმინის ჟანგის ნალექები თვით დი-

წყებენ კალციუმის ქლორიდის „გაშრობას“ და ტენის შთანთქმას. სწორედ ეს მოვლენა არის მრავალი სისტემატური ცდომილების მიზეზი მთელ რიგ ანალიზებში.

მავე მე-2 ცხრილიდან ჩანს, რომ არსებობს ძალზე ეფექტური და ადვილად ხელმისაწვდომი გამშრობი ნივთიერება ექსიკატორისათვის, როგორც მაგალითად ახლად განახურები კირი (ან მარმარილო), განახურები და კარგად დაწვროლმანებული კალციუმის სულფატი და სხვ.

თერმოგრაფიმეტრია. გამშრობის ოპტიმალური პირობებისა და სხვადასხვა ნივთიერებათა გახურების შესახებ სასარგებლო მონაცემების მიღება შეიძლება თერმოგრაფიმეტრიის მეთოდის გამოყენებით, ამ მეთოდში იყენებენ თერმოსასწორს — ხელსაწყოს, რომელიც ტემპერატურის მომატებისას ნივთიერების წონის შეცვლის მრუდის ავტომატური რეგისტრაციის საშუალებას იძლევა.

სასწორის ერთ-ერთი კონსტრუქციითაგანი — შევენარის სასწორი — შედგება ჰორიზონტალური მხრეულისაგან, რომლის საყრდენი წერტილი ცენტრშია. მხრეულის ერთ ბოლოზე მიმაგრებულია ვერტიკალური საყრდენი ჯამით, სასწორი ნივთიერებისათვის; საყრდენი ჯამთან ერთად იმყოფება მილისებრ ლუმენში, რომლის ტემპერატურა ნელ-ნელა იწევს. მხრეულის მეორე ბოლოზე იმყოფება პატარა სარკე. ნათურიდან სინათლის სხივი ეცემა სარკეზე და აირეკლება რა მისგან, ხდება ფოტოქალაღზე, რომელიც დახვეულია მბრუნავ დოღზე. მხრეული იმყოფება წონასწორობაში, მაშასადამე, სინათლის სხივი ფოტოქალაღზე ხაზავს ჰორიზონტალურ ხაზებს მანამ, სანამ ტემპერატურის მომატებით ნივთიერების წონა არ შეიცვლება. წონის ყოველი შეცვლა, დაკავშირებული ჰიგროსკოპიული ან ჰიმიურად შეკავშირებული წყლის დაკარგვასთან, CO₂-ის გამოყოფასთან ან სხვა ჰიმიურ პროცესებთან, იწვევს მხრეულის წონასწორობის დარღვევას და ფოტოქალაღზე მიიღება შესაბამისი საფეხური. მიღებული თერმოლიზის მრუდის გამოკვლევა საშუალებას იძლევა გამოიტანოთ დასკვნა გახურებისას ნივთიერების ქცევის, სხვადასხვა შენაერთის მდგრადობის ტემპერატურული ზღვრების შესახებ და ა. შ.

თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის ზოგიერთი მონაცემები საინტერესოა აგრეთვე რაოდენობითი ანალიზისათვისაც. ასე მაგალითად, თერმოგრაფიმეტრიული გამოკვებით დადგენილია, რომ ალუმინის ჰიდროქსიდის სრული გაუწყლოების ტემპერატურა სხვადასხვაა, იმის შესაბამისად თუ რომელი რეაქტივი გამოიყენეს მის დასაღეჭად. ამონიუმის ჰიდროქსიდით დაღეჭილი ალუმინის ჰიდროქსიდი სრულიად კარგავს წყალს მხოლოდ 1000°C-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ამონიუმის სულფიდით ან კარბონატით დაღეჭვის შემთხვევაში კი ალუმინის ჰიდროქსიდის გაუწყლოების ტემპერატურა მცირდება დაახლოებით 420°C-მდე. ამ მეთოდითვე ნაპოვნი იყო, რომ მავნიუმ-ამონიუმის ფოსფატის პიროფოსფატად გარდაქმნა ხდება დაახლოებით 500°C-ზე. მრავალი მეტალის ოქსიჰიდროლინატს გამოშრობის შემდეგ სრულიად განსაზღვრული შედგენილობა აქვს და მათი გამოყენება შეიძლება მთელი რიგი ელემენტის წონითი მეთოდით განსაზღვრისათვის. მაგრამ ეს არ შეეხება ტიტანის ოქსიჰიდროლინატს, რომელიც ტემპერატურის მომატებისას არ იძლევა თერმოლიზის მრუდზე ჰორიზონტალურ მოედანს; ტემპერატურის გაზრდით მისი წონა ნელ-ნელა მცირდება ტიტანის ორქანგად სრულ გარდაქმნამდე*.

* об. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семеновская. Зав. лаб. 28, 1430. 1956; А. Лясер. Анализ силикатов. ИЛ, 1954.

საკონტროლო კითხვები

ნალექების გახურების დროს სხვა ქიმიკოსები ბევრჯერ აღებდნენ მუფელს, დგამდნენ შიგთავიანთ ტივლებს ნალექით, წვედენდნენ ფილტრს და ა. შ. ამის გამო განმეორებითი გახურებისა და აწონისას ნალექის წონა რამდენჯერმე შეიცვალა. თანმიმდევრული აწონით მიღებულ კვებით შოტანელ რომელ ციფრს თვლით თქვენ უფრო სარწმუნოდ და მიიღებთ მხედველობაში საშუალო არითმეტიკულს განაგარიშების დროს. დაასახელეთ მნიშვნელოვანი ვადაბრის უფრო მეტად სარწმუნო მიზეზები იმ შემთხვევებში, რომლებსაც თქვენ არ მიიღებთ მხედველობაში.

ბარიუმის სულფატის ნალექი: 0,8988; 0,8953; 0,8950; 0,8801; 0,8948.
კალციუმის ქანგის ნალექი: 0,2566; 0,2535; 0,2538; 0,2532; 0,2551.
ტყვიის სულფატის ნალექი: 0,9547; 0,9232; 0,9230; 0,9235; 0,8857.

§ 21. თანდალექვის მოვლენის გამოყენება რაოდენობით ანალიზში (დალექვა კოლექტორთან)

თანდალექვა ადრე ცნობილი იყო ისეთ მოვლენად, რომელიც ელემენტების დაშორების დროს არღვევდა ანალიზის ჩვეულებრივ მსვლელობას და იწვევდა შეცდომებს ანალიზში. ამ მოვლენის შესწავლამ შესაძლებელი გახადა არა მარტო მისი აცილების გზების პოვნა, არამედ მისი ანალიზში გამოყენებაც. დღეისათვის თანდალექვის, როგორც სასარგებლო მოვლენის გამოყენებას მთელ რიგ შემთხვევაში აქვს არა ნაკლები მნიშვნელობა, ვიდრე მისი აცილების შესაძლებლობას ანალიზის ჩვეულებრივი მსვლელობისას.

თანდალექვის აცილების ძირითადი მეთოდები განხილული იყო წინა პარაგრაფებში. იქვე იყო ლაპარაკი რადიკატიური ელემენტების ანალიზისა და დაშორებისათვის თანდალექვის მოვლენის დიდ მნიშვნელობაზე, აგრეთვე მეტალესა და მინერალებში მცირე რაოდენობა მინარევების განსაზღვრის შესახებ მათი კოლექტორთან დალექვის გზით.

შავ და ფერად მეტალურგიაში დიდი ყურადღება ექცევა სუფთა მეტალესა და შენადნობებში სხვადასხვა მინარევების არსებობას, რადგან მათ თანაობას ან ართანაობაზე არსებითად დამოკიდებულია მეტალების მრავალი მნიშვნელოვანი თვისება. სახელმწიფო საკავშირო სტანდარტის (ГОСТ) მიხედვით სპილენძის, ტყვიის, თუთიისა და სხვა მეტალების ხარისხს (მარკას) ან მათ ვარგისიანობას ამა თუ იმ მიზნისათვის ადგენენ ანთიმონის, დარიშხანის, ბისმუტის, ფოსფორის, გოგირდისა და მთელი რიგი სხვა მინარევების მეათედი, მეასედი და მეათასედი პროცენტის შემცველობის მიხედვით. მაგალითისათვის მესამე ცხრილში ნაჩვენებია მონაცემები სპილენძის შესახებ ГОСТ-ის მიხედვით.

ელექტროსაღწევის დასაშვადებლად ვარგისია მხოლოდ სპილენძი, რომელიც შეიცავს უმცირეს მინარევებს, ე. ი. M1 მარკის სპილენძი. უფრო ნაკლები სისუფთავის სპილენძი განკუთვნილია სხვა მიზნებისათვის, მაგალითად სხვადასხვა ბრინჯაოს წარმოებისათვის და სხვ.

სხვადასხვა მცირე შემცველობის იშვიათი და გაბნეული ელემენტების განსაზღვრას მინერალებსა და მთის ჯიშებში აქვს აგრეთვე დიდი პრაქტიკული დამატებითი მნიშვნელობა. სხვადასხვა ელემენტის მცირე რაოდენობის განსაზღვრისას დიდი უმრავლესობა სხვა ელემენტების თანაობისას ხშირად შეუძლებელია ანალიზის ჩვეულებრივი მეთოდების უშუალოდ გამოყენება. უმეტეს შემთხვევაში საჭიროა წინასწარ მივიღოთ ანალიზური კონცენტრატები, ე. ი. დავაშოროთ ერთი ან რამდენიმე განსასაზღვრავი ელემენტი ძირითად ნივთიერებას.

ზოგიერთი მინარევის შემცველობა მეტალურ სპილენძში (ГОСТ 859-41)

სპილენძის მარკა	მინარევების შემცველობა, % არა უმეტეს							
	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S
M 1	0,002	0,002	0,002	0,005	0,0 1/2	0,005	0,002	0,005
M 2	0,002	0,005	0,01	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01
M 3	0,003	0,05	0,05	0,05	0,2	0,05	0,05	0,01

ანალიზური კონცენტრატების მისაღებად იყენებენ ფაზური დაშორების სხვა-დასხვა მეთოდს: აქროლადი პროდუქტების წარმოქმნას და მათ გამოხდას, წყალში შეურევადი ორგანული გამხსნელებით ექსტრაქციის მეთოდებს, ელექტროლის ვერცხლისწყლის კათოდით დალექვის მეთოდებს.

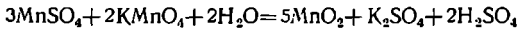
ანალიზური კონცენტრატების მიღების ერთ-ერთ გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს კოლექტორთან დალექვა. ამ დროს დალექვის რეაქცია და თანდალექვის მოვლენა გამოიყენება მხოლოდ ანალიზური კონცენტრატის მისაღებად, თვით განსაზღვრა კი ხდება სხვა მეთოდებით, უფრო ხშირად კოლორიმეტრიულით, ან პოლაროგრაფიულით. სპექტრალური, რადიოქიმიური და სხვა მეთოდებით განსაზღვრისასაც, აგრეთვე, მთელ რიგ შემთხვევებში, საჭიროა ანალიზური კონცენტრატების წინასწარ მიღება.

მაგალითისათვის მოკლედ განვიხილოთ მეტალურ სპილენძში ბისმუტის, დარიშხანისა და ანთიმონის მინარევების განსაზღვრის ანალიზის სქემა. როგორც მესამე ცხრილიდან ჩანს, მეტალურ სპილენძში თითოეული ამ ელემენტის შემცველობა შეადგენს პროცენტის რამდენიმე მეასედის ან მეათასედის რიგის სიდიდეს. თუნდაც რომ მაგალითად Bi, Sb და As-ისათვის, საკმარისად მცირედ ხსნადი ნაერთები შევარჩიოთ, მაინც, ასეთი მცირე ნალექების მოცილება გაფილტვრით ძალზე ძნელი იქნება. კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნას, ნალექის მიკვრას ჭურჭლის კედელზე და სხვა მოვლენებს შეუძლია ძლიერ დაამახინჯოს შედეგები. ამისათვის წინასწარ მიიღებენ მინარევების კონცენტრატს, მასთან კოლექტორად ჩვეულებრივ გამოიყენებენ რკინის ჰიდროქსიდს, რომელსაც ღებულობენ უშუალოდ საანალიზო ხსნარში. რკინის ჰიდროქსიდი წარმოქმნის დროს წაიტაცებს მთელ რიგ მინარევებს, მათ რიცხვში მთლიანად ბისმუტს, ანთიმონსა და დარიშხანს.

საანალიზოდ იღებენ მეტალური სპილენძის წონაკს 20 ან 100 გ-საც კი, და ხსნიან აზოტმეფავაში. ხსნარს მიახლოებით ანეიტრალუბენ (გაუქრობელ სიმღერივებზე), შემდეგ მას უმატებენ რკინის ქლორიდის მცირე რაოდენობას და Fe^{2+} ლექავენ ნატრიუმის კარბონატის მცირე რაოდენობით. წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდისა და რკინის ფუჭე მარილების ნალექი. ეს ნალექი თავისი წარმოშობის მომენტში წაიტაცებს ბისმუტისა და ანთიმონის ჰიდროქსიდებს, და აგრეთვე დარიშხანს (რკინის არსენატის სახით) და ზოგიერთ სხვა შენაერთებს. მიღებული ნალექი ჩვეულებრივ შეიცავს აგრეთვე სპილენძის შესამჩნევ რაოდენობას, თუმცა მისი ძირითადი რაოდენობა რჩება ხსნარში. მიღებული ანალიზური კონცენტრატის შემდეგ გამოკვლევას აწარმოებენ ჩვეულებრივი მეთოდებით.

კოლექტორად იყენებენ სხვადასხვაგვარ ნალექებს. მეტალებში და მადნებში რიგი მინარევების განსაზღვრავად, გარდა რკინის ჰიდროქსიდთან დალექვისა,

იყენებენ აგრეთვე მანგანუმის ორქანგთან დალექვას. ამ შემთხვევაში ნეიტრალურ ან სუსტ მჟავე საკვლევე ხსნარს უმატებენ მორიგეობით მანგანუმის სულფატისა და კალიუმის პერმანგანატის ხსნარებს. ამ ნივთიერებათა ურთიერთმოქმედებისას წარმოიქმნება მანგანუმის ორქანგი.



MnO_2 -ის ნალექი წარმოშობის მომენტში კარგად წაიტაცებს ანთიმონს და მთელ რიგ სხვა მინარევებს.

მცირე რაოდენობა ისეთი კატიონების ხსნარიდან გამოსაყვანად, რომლებიც გოგირდწყალბადით ადვილად ილექება, კოლექტორად ზოგჯერ იყენებენ ვერცხლისწყლის სულფიდს. ფაფილტვრის შემდეგ ნალექს ახურებენ (ამწოვ კარადაში); ამ დროს ვერცხლისწყლის სულფიდი აქროლდება, მის მიერ წატაცებული მინარევეები კი დარჩება.

პლატინის ჭგუფის მეტალებისათვისა და ოქროსათვის კოლექტორად იყენებენ ვერცხლისწყლის მარილებს და წვრილად დაქუცმაცებულ მეტალურ ვერცხლისწყალს ან კალომელს. სათანადო კოლექტორის შერჩევისას ანგარიშს უწევენ თანდალექვის თეორიის ზოგად მონაცემებს, აგრეთვე კოლექტორისა და დასალექი მინარევის ქიმიურ თვისებათა მსგავსებას (იხ. § 16 და 17).

ორგანული თანდამლექავეები. მეტალთა კვლების დასალექავეად კოლექტორად აგრეთვე იყენებენ ორგანულ თანდამლექავეებს. ასეთი თანდამლექავეის ღირსება იმაში მდგომარეობს, რომ ანალიზური კონცენტრატის მიღების შემდეგ ადვილად ხერხდება კოლექტორის მოცილება, მაგ. გახურებით; ამგვარად შეიძლება დასალექი კომპონენტი მივიღოთ მატარებლის გარეშე, რომელიც ზოგჯერ ხელს უშლის შემდგომ ანალიზს. გარდა ამისა, ზოგ შემთხვევაში ორგანული თანდამლექავეები იძლევა რეაქციის მგრძნობიარობისა, ხოლო ზოგჯერ მისი სპეციფიკურობის გაზრდის საშუალებას.

მსგავსი დალექვის ერთ-ერთი უფრო მეტად გავრცელებული სახეთაგანი დამყარებულია შემდეგ რეაქციებზე. განსასაზღვრავი ელემენტი, მაგალითად ორვალენტოვანი კატიონი M^{2+} , წინასწარ გადაჰყავთ კომპლექსურ ჰალოგენმჟავაში H_2MHal_4 , სადაც $\text{Hal} = \text{Cl, Br, J}$, ხშირად კიდევ უფრო მკვეთრადაა გამოხატული როდანიდული კომპლექსების ანალოგიური თვისებები. ვერცხლისწყლის, თუთიის, კობალტისა და სხვ. ასეთი კომპლექსური მჟავების წარმოქმნისათვის ზოგჯერ საკმარისია შემთავებულ საანალიზო ხსნარში შევიტანოთ ცოტაოდენი ტუტე მეტალის ჰალოგენიდის ან როდანიდული მარილის ხსნარი. შემდეგ უმატებენ ორგანულ ფუძეს (AOH), მაგალითად, ფუძე საღებავ მეთილისფერს. რეაქციის შედეგად მიიღება A_2MHal_4 ტიპის ძნელად ხსნადი შენაერთი. ასეთი შენაერთების შეფერვა ხშირად განსხვავდება ორგანული ფუძის შეფერვისაგან. ამ მოვლენაზე დამყარებულია მრავალი ე. წ. „მყარფაზიანი რეაქციები“ ზოგიერთი ელემენტის თვისებით აღმოსაჩენად. თუ ამის შემდეგ ჰარბად შევიტანოთ ჰალოგენიდების, ან როდანიდის იონებს, აგრეთვე ჰარბ ორგანულ ფუძეს, მაშინ უკანასკნელს შეუძლია თვით წარმოშვას ჰალოგენიდის ნალექი AHal და ASCN. ეს ნალექი წარმოადგენს კარგ კოლექტორს M მეტალის კვლის მყარ ფაზაში გადასაყვანად, რომელიც იმყოფება A_2MHal_4 -ის სახით. ასე მაგალითად, თუთიის კვლის დასალექავეად ხსნარს უმატებენ კალიუმის როდანიდს და მეთილისფერს. ილექება მეთილისფერის როდანიწყალბადიანი მარილი, რომელიც რაოდენობრივად წაი-

ტაცებს თუთიას $A_2Zn(SCN)_4$ -ის სახით. ამ ხერხით შეიძლება ნალექში გადავიყვანოთ თუთიის ძალზე მცირე რაოდენობა (10^{-2} გ-მდე 100 მლ ხსნარიდან) *.

§ 22. არაორბანული დამლექავები

ცნობილია, რომ ძლიერი მჟავების (აზოტის, გოგირდის, მარილის) მარილების უმეტესობა კარგად იხსნება წყალში. გამოხაჯის წარმოადგენს ზოგიერთი სულფატი (ბარიუმის, სტრონციუმის, კალციუმის, ტყვიისა და ვერცხლისწყლის ქვევანგის), აგრეთვე ზოგიერთი ქლორიდები (ვერცხლის, ვერცხლისწყლის ქვევანგისა და ტყვიის). ამ შენაერთების ნაწილს იყენებენ რაოდენობით ანალიზში შესაბამისი იონების დასალექად; მათი გამოყენება აღწერილია პრაქტიკულ ნაწილში. მაგრამ უმეტესობა ძნელად ხსნადი ნაერთებისა წარმოადგენს სუსტ მჟავათა მარილებს. ამას გარდა, ძნელად ხსნადია აგრეთვე მეტალების ჰიდროქანგები. ამიტომ კათიონების დალექვისათვის ისინი უმეტეს შემთხვევაში გადაჰყავთ ჰიდროქანგებში, აგრეთვე სუსტი არაორგანული და ორგანული მჟავების მარილებში. არაორგანული ნაერთებიდან შედარებით ფართოდ იყენებენ მეტალების სულფიდებსა და ჰიდროქანგებს.

სულფიდების დალექვა. სულფიდების დალექვას დიდი მნიშვნელობა აქვს, კერძოდ, მთელი რიგი ფერადი მეტალების დაშორებისა და განსაზღვრისათვის, მადნების, შენადნობების, რეაქტივებისა და სხვათა ანალიზის დროს.

გოგირდწყალბადის გამოყენება დამლექავად, როგორც ცნობილია, დაკავშირებულია, მთელ რიგ სპეციფიკურ სიძნელებებთან. მათ რიცხვს ეკუთვნის გაზის მისაღებად სპეციალური ხელსაწყოთი სარგებლობის საჭიროება, ამ დროს, როცა სხვა რეაქტივების მეტი რაოდენობა შეიძლება შევიხასოთ და გამოვიყენოთ სათადარიგო ხსნარის ან შპრალი პრეპარატის სახით. ამას გარდა, გოგირდწყალბადმჟავას ცუდი სუნის, მომწამლეული თვისებისა და აგრეთვე მეტალზე ძლიერი კოროზიული მოქმედების გამო, ჩვეულებრივი სამუშაო ადგილის ნაცვლად გვიხდება ამწოვ კარადაში მუშაობა. და ბოლოს, ძნელად ხსნად სულფიდებს აქეთ სხვა უარყოფითი მხარეებიც: ხშირად წარმოქმნიან კოლოიდებს; სულფიდების ნალექების გამოყოფას თან ახლავს თანდალექვის მოვლენა და ა.შ. მიუხედავად ჩამოთვლილი უარყოფითი მხარეებისა, გოგირდწყალბადით დალექვას აქვს დიდი მნიშვნელობა, რადგან რეაქტივი ხსიათდება ზოგიერთი მნიშვნელოვანი ლირსებობით.

გოგირდწყალბადით დალექვის მეტად მნიშვნელოვან ლირსებას წარმოადგენს მრავალი მეტალის სულფიდის მეტისმეტად მცირე ხსნადობა. ეს საშუალება იძლევა დალექვით მეტალი სულფიდების სახით ძალზე განზავებული ხსნარიდან, როცა სხვა დამლექავების გამოყენება შეუძლებელია.

მრავალი მეტალის კათიონის ქიმიური ბმის ენერგია სულფიდ-იონთან გაცილებით აღემატება მათ სწრაფვის ძალას სხვა იონებისადმი. ეს ჩანს მრავალი მეტალის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლის ძალზე მცირე მნიშვნელობიდან. ამიტომ ხშირად შესაძლებელია კათიონის სულფიდის სახით დალექვა ამ კათიონის შემთავშირებული კომპლექსწარმომქმნელების თანაობისას. ასე, მაგალითად, ლვინის მჟავას თანაობისას ტუტე არ ლექავს რკინისა ან სპილენძის კათიონებს, იმ დროს, როცა გოგირდწყალბადით ეს კათიონები შეიძლება რაოდენობრივად დაილექოს. გოგირდწყალბადის გატარებისას, ან ნატრიუმის სულფიდით ნალექების

* В. И. Кузнецов. ЖАХ, 9, 199, 1954; 10, 211, 1955.

დამუშავებისას სხვადასხვა კატიონის ნალექების მეტი ნაწილი შეიძლება გარდაქმნათ სულფიდებად. მხოლოდ ზოგიერთი ციანიდური კომპლექსი (მაგალითად Fe^{2+} , Cu^{+} იონების კომპლექსები) და მცირე რაოდენობა ფერადი მეტალების სხვა შენაერთებისა მდგრადია სულფიდ-იონის მოქმედებისას. რიგი სულფიდების ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეები ნაჩვენებია მე-4 ცხრილში*.

ცხრილი 4

სულფიდი	ხსნადობის ნამრავლი	სულფიდი	ხსნადობის ნამრავლი	სულფიდი	ხსნადობის ნამრავლი
Bi_2S_3	$7 \cdot 10^{-61}$	CuS	$3 \cdot 10^{-38}$	NiS	$1 \cdot 10^{-27}$
Sb_2S_3	$3 \cdot 10^{-59}$	PbS	$3 \cdot 10^{-29}$	ZnS	$7 \cdot 10^{-27}$
HgS	$3 \cdot 10^{-54}$	CdS	$1 \cdot 10^{-28}$	FeS	$3 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	$1 \cdot 10^{-49}$	CoS	$3 \cdot 10^{-26}$	MnS	$1 \cdot 10^{-18}$
Cu_2S	$3 \cdot 10^{-49}$	SnS	$1 \cdot 10^{-27}$		

ამ ნაერთების სხვა მნიშვნელოვან თავისებურებას წარმოადგენს დიდი განსხვავება მათ ხსნადობაში. მეოთხე ცხრილში ნაჩვენებები მონაცემებიდან შეიძლება გამოვთვალოთ, რომ საერთო ხსნადობის (S) შეფარდება, მაგალითად, მანგანუმის და ნიკელის სულფიდებისა, უდრის

$$S_{MnS} : S_{NiS} = \sqrt{\frac{L_{P_{MnS}}}{L_{P_{NiS}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-27}}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-12}} = 1 \cdot 10^6.$$

ამგვარად, ნიკელის სულფიდი მილიონჯერ ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე მანგანუმის სულფიდი**. ცალკეული სულფიდების ხსნადობათა დიდი განსხვავება დაცილების მრავალი მეთოდის საფუძველია.

რაოდენობით ანალიზში S^{2-} -იონის საშუალებით კატიონების დაცილებას ორი ხერხით აღწევენ: 1) ხსნარის მჟავიანობის შეცვლით; 2) ცალკეული კატიონის კომპლექსშენაერთებში დაკავშირებით.

ელემენტების ჭგუფად დაცილებას მათი სულფიდების ხსნადობის მიხედვით ფართოდ იყენებენ თვისებით ანალიზში. მსგავსივე მეთოდები ხშირად გამოიყენებული რაოდენობით ანალიზშიც, კერძოდ, სპილენძის, ბისმუტის, კალისა და სხვა მეტალების რკინისაგან დასაცილებლად.

თუ ხსნარის მჟავიანობას უფრო ზუსტად დავადგენთ, აგრეთვე თუ გამოვიყენებთ ზოგიერთ სხვა პირობას, შეიძლება ერთი და იგივე ანალიზურ ჭგუფში შემავალი კატიონების დაცილება. ასე, მაგალითად, გოგირდწყალბადით დალექვას იყენებენ თუთიის რკინისაგან დასაცილებლად. მძარმჟავა არეში ან მონოქლორმძარმჟავა არეში (ამ მჟავების მარილების გარკვეული რაოდენობის თანაობისას) თუთიის სულფიდი რაოდენობითად ილექება, ორვალენტოვანი რკინა კი რჩება ხსნარში. 10N მარილმჟავა არეში შეიძლება დარიშხანი დავაცილოთ კალასა და ანთიმონს. 5—6 pH-ის ფარგლებში ნიკელი (სულფიდის სახით) შორდება მანგანუმს და ა.შ. რიგ შემთხვევებში კატიონების სულფიდის სახით დასაცილებლად ზოგიერთ კატიონებს აკავშირებენ კომპლექსურ ნაერთებში. შესაბამისი მაგალითი აღწერილია 24 §-ში.

* მონაცემების დიდი რაოდენობა აღებულია ა. ფ. კაპუსტინსკის მიმოხილვითი სტატიიდან. ЖПХ, 18, 50, 1943.

** შედარებისათვის შეიძლება გამოვთვალოთ, რომ ისეთი მარილების ხსნადობა, როგორცაა $BaCl_2$ (არგად ხსნადი ნაერთი) და $BaSO_4$ (ტიპური ნალექი) განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან $1 \cdot 10^{-3}$ -ჯერ, ე. ი. უფრო მცირედ, ვიდრე MnS და NiS .

მეავე ხსნარებიდან დასალექავად ჩვეულებრივ საყველ ხსნარში ატარებენ გოგირდწყალბადს; ტუტე ხსნარებიდან დასალექავად ხსნარს უმატებენ ნატრიუმის, ან ამონიუმის სულფიდს. მეავე არეში დალექვისათვის ამ რეაგენტების გამოყენება მიზანშეუწონელია, რადგან ასეთი ხსნარების დასხმისას ხდება მეაქიანობის ადგილობრივი შემცირება, რაც იწვევს სხვა ისეთი მეტალბის კატიონების დალექვას, რომლებიც უნდა დარჩეს ხსნარში.

გოგირდწყალბადით დალექვისას საჭიროა ყურადღება მიექცეს შემდეგ ორ ფაქტორს, რომლებიც არსებითად გავლენას ახდენს შედეგებზე.

1. გოგირდწყალბადის ხსნარში წყალში დამოკიდებულია H_2S -ის პარციალურ წნევაზე ხსნარის ზემოთ ატმოსფეროში. თუ გოგირდწყალბადს გაუატარებთ ხსნარში, რომელიც ღია ჰქონდა იზოფეხა, მაშინ H_2S სწრაფად შორდება მას; ამას ხელს უწყობს აგრეთვე ამწოვ კარადაში პაერის მოძრაობა.

გაზის ძლიერი ნაყადის სწრაფი გატარება რამდენადაც აუმჯობესებს დალექვის პირობებს, თუმცა ზედმიწევნით არარაციონალურია, რადგან არსებითად ეს ხსნარს ზემოთ მყოფ პაერში გაზის გატარება. გააცილებით მიზანშეწონილია დალექვისათვის დახურული ჰერმეტიკით სარგებლობა. ამ მიზნისათვის შეიძლება გამოიყენებოდნენ ბრეტელიძისა, ან კონუსური კოლბა, რომლის ყელი დახურული იქნება, მაგალითად, ბამბის ტამპონით, მაშინ კოლბაში მიიღება H_2S ორთქლის დახლოებით 1 ატმ. პარციალური წნევა; გოგირდწყალბადის ხსნარში დადდება და დალექვა მოხდება უფრო სწრაფად და სრულად. ასევე იქცევიან იმ შემთხვევაში, როცა საჭიროა ხსნარის რამდენიმე ხნის განმავლობაში დატოვება სულფიდების უფრო სრული დალექვისათვის.

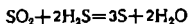
2. მეორე ფაქტორს, რომელიც ზოგჯერ აპირობებს სულფიდების არასრულ დალექვას, წარმოადგენს დამენაგებების ყველაზე უფრო ხშირად სამუდამოტრეანი რკინის იონებისა, აგრეთვე აზოტმეავის თანაობა, აზოტმეავის მოცილება საჭიროა ხსნარის აორთქლებით ჰარბ გოგირდმეავესთან; ასეთი გაძევა განსაკუთრებით საჭიროა იმ შემთხვევაში, როცა გოგირდწყალბადით დალექვა წარმოებს ძლიერ მეავე ხსნარებში.

რკინის მცირე რაოდენობა H_2S -ის გატარებისას აღდება, მაგრამ გოგირდწყალბადით აღდება თხოვლობს გაყვეულ დროს. რკინის დიდ რაოდენობას, მაგალითად, თუთიის ან სპილენძის დალექვისას ისეთი შედეგებიდან, რომლებიც რკინის დიდი რაოდენობით შეიცავს. დალექვის წინ აღადგენენ გოგირდოვანი გაზის ან სულფიტის მცირე სიჭარბისას*, სულფიტით, ან რომელიმე სხვა ზერხით. მეტალბის სულფიდების დალექვა არ იქნება რაოდენობითი, თუ ხსნარში დარჩა სპეკულენტოვანი რკინა.

ჰიდროქანგების დალექვა. ჰიდროქანგების დალექვას ფართოდ იყენებენ თვისებებითა და რაოდენობით ანალიზში კატიონების აღმოჩენის, დაცილებებისა და განსაზღვრის დროს. ზოგიერთ შემთხვევაში კატიონების დაცილება დამყარებულია ზოგიერთი მეტალბის ყანგეულის ამფოტერულ ბუნებაზე. ასე, მაგალითად, რკინის აცილებენ ვანადიუმისაგან, მოლიბდენისაგან, ალიუმინისა და მათი მსგავსი ელემენტებისაგან ჰარბი ტუტის ხსნარით დამუშავებისას. სხვა შემთხვევებში ელემენტების დაცილება დამყარებულია ჰიდროქანგების სხვადასხვა ხსნალობაზე. ასე მაგალითად, მანდების, მეტალბის, წიღების, კირქვებისა და ა.შ. ანალიზის დროს ალიუმინისა და რკინის დასაცილებლად მანგანუმის, მაგნიუმის, კალციუმისა და სხვა ელემენტებისაგან იყენებენ იმ გარემობას, რომ სამვალენტოვანი მეტალბის ჰიდროქანგების უმეტესობა გააცილებით ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე მრავალი ორვალენტოვანი მეტალბის ჰიდროქანგები. სუსტი ფუფეები, როგორცაა მაგალითად, ამონიუმის ჰიდროქანგი, პირიდინი (C_5H_5N) და სხვა, რაოდენობით დალექვას ალიუმინის და რკინის ჰიდროქანგებს, მაშინ, როცა კალციუმის, მაგნიუმისა და სხვა მრავალი ორვალენტოვანი ელემენტის იონები რჩება ხსნარში.

სხვადასხვა ჰიდროქანგების ხსნალობა და დალექვის პირობები საინტერესოა არა მარტო კატიონების ანალიზური დაშორებისათვის, არამედ აგრეთვე საპრე-

* დიდი სიჭარბე დაუშვებელია, რადგან SO_2 აგრეთვე ეანგავს გოგირდწყალბადს



სწორედ ამ მიზეზის გამო უფრო მოსახერხებელია სხვა აღმდგენლის გამოყენება.

პარატორო ქიმიისათვის და სუფთა მეტალებისა და მარილების მიღების ტექნიკური მეთოდებისათვის. მაგრამ მიუხედავად მრავალრიცხოვანი გამოკვლევებისა, ძნელია ზუსტი მონაცემების მიღება ხსნადობის ნამრავლისა და ჰიდროქანგების გამოყოფის დასაწყისის და პრაქტიკულად სრული დალექვის პირობების შესახებ. სიმწიფეები უმთავრესად დაკავშირებულია ჰიდროქანგების დაყოვნებისას (ნალექების მომწიფება) ხსნადობის შეცვლასთან; გარდა ამისა, გავლენას ახდენს ჰიდროქანგებთან ერთად ფუძე მარილების წარმოქმნა კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნა და ა.შ. ნალექების მომწიფების სიჩქარე თავის მხრივ დაკავშირებულია ხსნარში არსებული ელექტროლიტების შედგენილობასა და კონცენტრაციაზე. მრავალი ძნელად ხსნადი ჰიდროქანგი გაცილებით ნაკლებად შეიცავს ქიმიურად დაკავშირებულ წყალს, ვიდრე ეს შეესაბამება მათ ფორმულას. წყლის შემცველობა, ე. ი. ჰიდრატაციის ხარისხი იცვლება დაყოვნებით, რაც აგრეთვე მოქმედობს ხსნადობაზე.

ჰიდროქანგების კლასიფიკაციას* ახდენენ ჩვეულებრივ წყალბად-იონების კონცენტრაციის სიდიდის საფუძველზე, რომლის დროსაც იწვეება, ან თავდება სხვადასხვა მეტალების ჰიდროქანგების დალექვა. შეაიანობას ან ტუტიანობას ჩვეულებრივ ახასიათებენ pH ($pH = -\lg[H^+]$) სიდიდით. ხშირად ჰიდროქანგების ხსნადობის დასახასიათებლად სარგებლობენ ბრიტონის მონაცემებით (ცხრილი 5), მაგრამ ბრიტონი საკმაო ყურადღებას არ აქცევდა კატიონების კონცენტრაციას; ამასთან, ხსნადობის ნამრავლის პრინციპიდან ჩანს, რომ ჰიდროქანგების დალექვის დასაწყისი დამოკიდებულია კატიონების კონცენტრაციაზე ხსნარში.

ამ მიმართულებით. შედარებით უფრო ზუსტი კლასიფიკაცია მოგვაწოდეს ი. ა. ფიალკოვა და ნ. ბ. აქსელრუდა. ჰიდროქანგების კლასიფიკაციის საფუძველად მიღებულია pH -ის მნიშვნელობა მოთემული კატიონის მიმართ ერთმოლარული ხსნარებიდან (უფრო ზუსტად—ხსნარებიდან, სადაც კატიონების აქტივობა ერთის ტოლია) ჰიდროქანგების გამოყოფის დაწყებისას. სამწუხაროდ, უმეტეს შემთხვევაში მკვლევარები საზღვარეულ მხოლოდ დალექვის დასაწყისის pH -ს დალექვის დასაწყისი შეესაბამება პირველი ნალექის ხილულ მარცვალს, როცა მეტალების იონის კონცენტრაცია ხსნარში საკმაოდ დიდია. ამასთან, რაოდენობით ანალიზში დიდი მნიშვნელობა აქვს პრაქტიკულად სრულად დალექვის pH -ს, როცა ხსნარში დარჩენილი მეტალების იონის კონცენტრაცია არ აღემატება სიდიდეს— $1 \cdot 10^{-6}$ გ-იონ/ლ.

ცხრილი 5

ზოგიერთი მეტალის ჰიდროქანგების დალექვის pH -ის მნიშვნელობა

დასალექი კატიონის წარმოქმნელი მეტალი	დასაწყისი დალექვის pH , როცა $d=1$ (ფიალიკოვი და აქსელრუდი)	დალექვის დასაწყისის pH (ბრიტონი [1] და სხვ.)	pH -ის საზღვრები. რომლის დროს ხდება სრული დალექვა [2]
1	2	3	4
კალა (IV)	—	<1	1—6
ტიტანი (IV)	—	1 ან 2	4—10
ტიტანი (IV)	—	1 ან 2	6—10
რკინა (III)	1,6	3	4—10
თალიუმი (III)	2,4	8	—
გალიუმი (III)	2,5	<4	4—6
თორიუმი (IV)	3,2	1 ან 2	4—10
ალუმინი (III)	3,6	5	6—7,5
ურანი (UO_2^{2+})	—	4	~8
სპილენძი (II)	4,2	6	8—10
ბერილიუმი (II)	—	5	6—10
თუთია (II)	5,8	6	~9
ვერცხლი (I)	6,3	8 ან 9	—

* ჰიდროქანგების ხსნადობის წინანდელი მონაცემების მიმოხილვა იხ. წიგნებში: X. Бриттон. Водородные ионы. ОНТИ, 1936. უფრო სრული მონაცემები, რომლებიც მოიცავს დიდ რაოდენობა ჰიდროქანგებს და მთელ რიგ შემთხვევაში განსხვავებულია წინა მონაცემებიდან, მოცემულია შრომებში: Б. В. Громов, ЖПХ, 21, 260 (1948); А. А. Фиалков и Н. В. Аксельруд. Укр. хим. жур. 18, 75, 283, 296 (1950).

1	2	3	4
ვერცხლისწყალი (II) .	6,5	2	—
რკინა (II) .	6,6	7	—
ნიკელი (II) .	6,7	7	8—11
კობალტი (II) .	6,8	7 ან 8	~10
ცერიუმი (III) .	—	7	8—10
კადმიუმი (II) .	6,8	7	8
ლანთანი (III) .	—	8 ან 9	~14
მანგანუმი (II) .	7,4	8 ან 9	9—10
მაგნიუმი (II) .	8,7	9—11	11—14

შენიშვნა: 1. X. C. Бриттон. Водородные ионы ОНТИ, 1930. 2. R. Gilchrist J. Research Nat. Bur. Standart. 30, 89 (1943); И. М. Кольцов и В. А. Стенгер—Объемный анализ. Госхимиздат, т. II, стр. 232, 1952.

ჰიდროქსიდების დასახელებული თავისებურებისა და აგრეთვე აღსორბთვის მოცულების გამო არ შეიძლება შესაბამისი ნალექების ხსნადობის ნამრავლადან საქმოდ სიზუსტით გამოითვალოს. შესაბამისი pH-ის მნიშვნელობა.

ცალკეული კატიონების, ან კატიონების ჯგუფის ჰიდროქსიდების ან ფუძე მარილების სახით დასაშორებლად მოწოდებულია მრავალი მეთოდი. ჩამოვთვალოთ ამ მეთოდებიდან მთავარი.

ამონიუმის ჰიდროქსიდით დალექვა. მეთოდს იყენებენ სამ და ოთხვალენტოვან მეტალთა ძალზე მცირედ ხსნადი ჰიდროქსიდების უფრო მეტად ხსნადი ჰიდროქსიდებისაგან დასაცილებლად, აგრეთვე ამიაკური კომპლექსების წარმოქმნელი კატიონებისაგან დასაცილებლად.

ჩვეულებრივ ამონიუმის ჰიდროქსიდს იყენებენ ამონიუმის მარილების თანაობისას, რომლებიც საგრძნობლად ამცირებენ მის დისოციაციას: უფრო ხშირად ამ მეთოდს იყენებენ ალუმინის, რკინისა და ტიტანის მოსაცილებლად კალციუმის, მაგნიუმისა და მთელი რიგი კატიონებისაგან. ამ დროს მნიშვნელოვან სიძნელებებს იწვევს მანგანუმი, რომელიც ამონიუმის ჰიდროქსიდის მცირე სიჭარბისას არ ილექება $Mn(OH)_2$ -ის სახით, მაგრამ ჰაერის ჟანგბადის გავლენით ის იჟანგება და ნაწილობრივ ილექება უმაღლესი ვალენტობის ჟანგულის ჰიდრატის სახით. ამისათვის დიდი რაოდენობა Mn -ის შემთხვევისას მის დალექვას ამონიუმის ჰიდროქსიდით აწარმოებენ დამჟანგავების, მაგალითად, ამონიუმის პერსულფატის თანაობისას, ამ შემთხვევაში მანგანუმი რაოდენობრივად გადადის ნალექში რკინასა და ალუმინთან ერთად. რკინისა და ალუმინის ჰიდროქსიდების ნალექი ჩვეულებრივად წაიტაცებს ხსნარიდან კალციუმისა და მაგნიუმის ნაწილს, ამისათვის ზუსტი ანალიზების დროს გაფილტვრით მოშორებულ ნალექს ხსნიან მარილმჟავას ხსნარში და იმეორებენ დალექვას, რათა შემცირდეს კალციუმისა და მაგნიუმის ნალექში გადასვლა. დალექვისას უკეთესია ვერდოთ ამონიუმის ჰიდროქსიდის მნიშვნელოვან სიჭარბეს; ამ მიზნით დალექვა მოხერხებულია ვაწარმოთ ინდიკატორის, მაგალითად მეთილწითელის თანაობისას, რომელიც დაახლოებით 5pH-ზე იცვლის ფერს წითლიდან ყვითლისაკენ.

მეტალების* მეტად ზუსტი დაცილება ჰიდროქსიდების სახით შეიძლება მოვახდინოთ სუსტი ორგანული ფუძეებით, როგორცაა პირიდინი, უროტროპინი და სხვ.**

* Э. А. Остроумов, Новые методы химического анализа с применением органических оснований, Госхимиздат, 1952.

** ამონიუმის ჰიდროქსიდის დისოციაციის კონსტანტაა. $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, მაშინ როცა პირიდინის დისოციაციის კონსტანტა $K_{PyHOH} = 1,4 \cdot 10^{-9}$.

ჰიდროქანგების სუსპენზიებით დალექვა. ამონიუმის ჰიდროქანგით დალექვა იწვევს ხსნარის ტუტთანობის ადგილობრივ აწევას რეაქტივის წვეთისა და საანალიზო ხსნარის შეხების საზღვარზე. გარდა ამისა, ჰაერიდან ამონიუმის ჰიდროქანგი შთანთქავს ნახშირჟანგსა და ამიტომ ნალექი შეიცავს მცირე რაოდენობა ამონიუმის კარბონატს; ეს იწვევს ალუმინისა და რკინის ჰიდროქანგების ნალექთან ერთად კალციუმისა და სხვა კარბონატების დალექვას. ამიტომ ჰიდროქანგების სახით კატიონების დასაცილებლად ზოგჯერ იყენებენ სხვა მეთოდებს, განსაკუთრებით ხშირად სხვადასხვა ჰიდროქანგის სუსპენზიებით დალექვას. მე-5 ცხრილიდან ნათელია, რომ ყოველ შემთხვევაში მეტად ხსნად ჰიდროქანგს შეუძლია დალექოს ნაკლებად ხსნადი ჰიდროქანგი, ე. ი. ის, რომელიც pH-ის უფრო მცირე მნიშვნელობისას ილექება. ჰიდროქანგი, რომელიც pH-ის უფრო მცირე მნიშვნელობისას ილექება, არ ლექავს იმ ჰიდროქანგს, რომელიც pH-ის უფრო მაღალი მნიშვნელობისას ილექება. ამანუა დამყარებული მეტალების დაცილების მთელი რიგი მეთოდებისა.

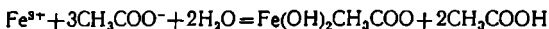
ყველაზე უფრო ხშირად, განსაკუთრებით ფოლადებში მალეგირებელი მეტალების სხვადასხვა მინარევის განსაზღვრისათვის, მადნების, წილებისა და სხვათა ანალიზის დროს დალექვისათვის იყენებენ თუთიის ქანგის სუსპენზიას. საკვლევი ხსნარი ჩვეულებრივ შეიცავს ჰარბ თავისუფალ მჟავას და აგრეთვე სამკვლევ ტოვანი რკინის მარილებს. ანალიზის დროს ჟერ ანეიტრალებენ მჟავას სიჭარბეს ტუტის მიმატებით რკინის ჰიდროქანგის გამოყოფის დაწყებამდე; მცირე რაოდენობით წარმოქმნილ ნალექს ხსნიან მჟავაში. შემდეგ ხსნარს თანდათანობით, გულმოდგინებით მორევისას, უმატებენ თუთიის ქანგის სუსპენზიას მანამდე, სანამ ფსკერზე არ შეიმჩნევა თუთიის ქანგის უხსნადი თეთრი მარცვლები*. ამასთანავე, რკინის, აგრეთვე ალუმინის და მთელი რიგი მეტალების კატიონები (იხ. ცხრილი 5) ილექება ჰიდროქანგების სახით, ხოლო მანგანუმის, ნიკელის, კობალტისა და სხვა კატიონები რჩება ხსნარში. გაფილტვრის შემდეგ რკინისაგან თავისუფალ ფილტრატში ახდენენ საჭირო განსაზღვრას.

დღი მოცულობის მქონე ნალექის გარეცხვაზე დრო რომ არ დაკარგონ, ზოგჯერ იყენებენ შემდეგ ხერხს. თუთიის ქანგის საკმარისი რაოდენობით მიმატების შემდეგ ხსნარი გადააქეთ საზომ კობაში, აზავებენ ჰლემდე და აყოენებენ დაწლობისათვის რამდენიმე ხანს. ამის შემდეგ ფილტრავენ მშრალ ფილტრში და პიპეტით იღებენ ფილტრატის განსაზღვრულ ნაწილს.

ფუქე აცტატების დალექვა და დალექვის სხვა ჰიდროლიზური მეთოდები. სხვადასხვა მადნის, წილებისა და შენადნობების ანალიზის დროს საჭირო ალუმინი და რკინი მოვსოროთ მანგანუმს, ნიკელს, კობალტს, თუთიას და სხვა ელემენტებს. როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ამონიუმის ჰიდროქანგით დალექვისას სრული დამორება არ ხდება, რადგან რკინისა და ალუმინის ჰიდროქანგების ნალექი წაბტაყებს სხვა ელემენტებს მინარეყებს. გარდა ამისა, ამონიუმის ჰიდროქანგის სიჭარბისას ალუმინის საგრძნობი რაოდენობა გადადის ხსნარში ალუმინატის სახით. ამასთან, ჩვეულებრივი ანალიზის მსკვლელობა შეიძლება დაირღვეს ფოსფატების თანაობის გამო.

* თუ ხსნარში რკინა საკმარ რაოდენობით იყო, მაშინ რკინის ჰიდროქანგის დალექვისას წარმოიქმნება Zn^{++} იონების შესამჩნევი რაოდენობა, თუთიის იონები ამცირებს თუთიის ქანგის ხსნადობას და ასუსტებს მისი, როგორც დამლექავის მოქმედებას. წინააღმდეგ შემთხვევაში თუთიის ჰიდროქანგს შეუძლია ნაწილობრივ დალექოს მანგანუმის, ნიკელისა და სხვა ჰიდროქანგები, ამიტომ თუ ხსნარში რკინა არასაკმარისადაა, გარდა თუთიის ქანგისა, აგრეთვე ამატებენ $ZnSO_4$ ან $ZnCl_2$.

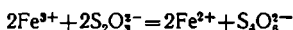
მსგავს შემთხვევებში ხშირად იყენებენ ე. წ. ჰიდროლოზურ მეთოდებს. სხნარს შექმლებისდაგარად ანეიტრალურ კარბი თავისუფალი მჟავას მოშორების მიზნით. შემდეგ ვაცხელებისას ამუშავენ სუსტი მჟავას მარილის სხნარით, მაგალითად ნატრიუმის აცეტატით. სხნარის ვაცხელებისას ძლიერდება ალუმინისა და რკინის მარილების ჰიდროლიზი ძლიერი მჟავას წარმოქმნით, ერთდროულად ძლიერდება ნატრიუმის აცეტატის ჰიდროლიზი თავისუფალი ტუტისა და ძმარ მჟავას მოლეკულების წარმოქმნით. ჰიდროლიზის პროდუქტების ურთიერთქმედებისას (ძლიერი მჟავას და ძლიერი ტუტის) ჰიდროლიზის წონასწორობა გადაინაცვლებს და მოხდება რკინის რაოდენობრივი დალექვა ფუფ აცეტატის სახით.



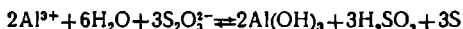
თუ ფოსფატიონი იმყოფება რკინის მიმართ ეკვივალენტურზე უფრო მცირე რაოდენობით, მაშინ ნალექში ერთდროულად გადადის ფოსფატი FePO_4 -ის სახით. აცეტატური მეთოდის დროს რკინისთან ერთად ილექება აგრეთვე ალუმინი, მაგრამ მისი დალექვა არაა რაოდენობრივი. ამიტომ ფილტრატში დარჩენილი ალუმინის ნაშთის დასაღწევად ჩვეულებრივ უხლებათ მცირე რაოდენობა ამონიუმის ჰიდროქსიდის დამატება. მთელი რიგი ტექნიკური ნაკლის გამო ამ მეთოდს იყენებენ მხოლოდ განსაკუთრებულ შემთხვევებში, კერძოდ, როცა საჭიროა რკინისა და ალუმინის ჰიდროქსიდების დალექვა დიდი რაოდენობა მანგანუმის ან კობალტის თანაობისას, აგრეთვე დაცობებისას ფოსფატიონის თანაობისას და ა.შ.

ნატრიუმის აცეტატის ნაყელად იყენებენ სხვა სუსტი მჟავების მარილებს. ასე, მაგალითად, იყენებენ ქარვის მჟავას ნატრიუმის მარილს $\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$. ამ შემთხვევაში არ არის საჭირო სხნარის ძალზე გულმოდგინებით განეიტრალება დალექვის წინ, ამასთან, ალუმინი ილექება რაოდენობრივად. მაგრამ კობალტის, მანგანუმისა და თუთიის რაღაც რაოდენობა აგრეთვე გადადის ნალექში. იყენებენ აგრეთვე ამონიუმის ბენზოატით— $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$ ნატრიუმის ნიტრატით დალექვას და ა. შ.

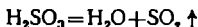
ალუმინის და ტიტანის კატიონების რკინისა და ზოგი ორვალენტოვანი ელემენტის იონებისაგან დასაცილებლად იყენებენ აგრეთვე დუდილისას თიოსულფატით დალექვას. თიოსულფატი აღადგენს რკინას ორვალენტოვანად:



ქარბი თიოსულფატი რეაგირებს ალუმინის მარილის ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილ წყალბადის იონთან:



ადულებისას ეს წონასწორობა გადაინაცვლებს მარჯვნივ, რადგან გოგირდოვანი მჟავა იშლება და წარმოქმნილი SO_2 სცილდება.



გოგირდის შემცველი ალუმინის ჰიდროქსიდის ნალექს გაფილტვრით აცილებენ, რეცხავენ და ახურებენ. ამ დროს ალუმინი საყვებით რაოდენობითად არ ილექება.

§ 23. ორბანულნი ღამლეჟამები

1887 წელს პ. ა. ილინსკიმ და ა. გ. კნორემ მოგვეპოვეს კობალტის დალექვა ა-ნიტროზო=ჰ-ნაფტოლთან შენაერთის სახით. 1905 წელს ლ. ა. ჩუგაევმა ნიკელის დასაღწევად გამოიყენა დიმეთილგლიოქსიმი. ორივე რეაქტივი იყო პირველი ორგანული დამლექავები ფერადი და მძიმე მეტალების განსაზღვრისათვის. ამით საფუძველი ჩაეყარა ახალ მიმართულებას ანალიზურ ქიმიაში. ორგანული რეაქტივების გამოყენებამ იმ დროიდან ძალზე ფართო ხასიათი მიიღო და ამჟამად ქიმიურ ანალიზში ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს*.

* Л. М. Кульберг—Органические реактивы в аналитической химии. Госхимиздат, 1950; F. J. Welcher. Organic Analytical Reagents, VI—IV; В. И. Кузнецов. Успехи химии. 18, 75, 1949, 21, 175, 1952; ЖАХ, 8, 139, 1951; И. М. Коренман; Э. И. Левина. ЖАХ, 9, 170, 1954; К. Б. Яцимирский. ЖАХ, 8, 314, 1953.

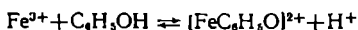
ორგანულ რეაქტივებში შეიძლება განვასხვაოთ ორი ერთმანეთთან დაკავშირებული ნაწილი. ორგანული რადიკალი, რომელიც შემდგომ R-ით იქნება აღნიშნული და სპეციფიკური სარეაქციო ჯგუფი, ან რამდენიმე ასეთი ჯგუფი. ორგანული რადიკალი განაპირობებს რეაქტივისა და მისი მეტალთან შენაერთების ისეთ თვისებებს, როგორცაა წყალში და ორგანულ გამხსნელში ხსნადობა, შეფერვა და ა. შ.

სპეციფიკური სარეაქციო ჯგუფები განაპირობებენ რეაქტივისა და მეტალის იონებს შორის ურთიერთმოქმედებას. ასხვაებენ ორი სახის სპეციფიკურ სარეაქციო ჯგუფს — მარილწარმოქმნელები და კომპლექსწარმოქმნელები. მარილწარმოქმნელ ჯგუფს წარმოადგენს უმეტეს შემთხვევაში OH-ჯგუფი (სპირტის, ან ფენოლის პიდროქსილი), აგრეთვე ჯგუფი — COOH (კარბოქსილის ჯგუფი). ზოგიერთ ძალიან ძვირფას რეაქტივში მარილწარმოქმნელ ჯგუფს წარმოადგენს სულფჰიდრილური ჯგუფი — SH. დასახელებულ ჯგუფში წყალბადის ატომი შეიძლება ჩაინაცვლოს მეტალით, რის შედეგად წარმოიქმნება მარილი.

სუსტი ორგანული მჟავებითა და მრავალი მძიმე მეტალით წარმოქმნილი მარილები, ჩვეულებრივ, საკმაოდ სუსტად დისოცირდება, და ზოგჯერ წყალშიც ძნელად ხსნადია. მეტად მარტივი ორგანული მჟავაც კი, მაგალითად ძმრის მჟავა, მრავალ მეტალთან წარმოქმნის მცირედ დისოცირებულ მარილს, რომელსაც ამგვარად გააჩნია კომპლექსური ნაერთის ხასიათი. მაგალითად, ცნობილია, რომ ნატრიუმის აცეტატისა და რკინის ქლორიდის შერევით მიიღება წითელი მცირედ დისოცირებული რკინის აცეტატი. ტყვიის სულფატი ძნელად ხსნადია წყალში. მაგრამ კარგად ხსნადია ნატრიუმის ან ამონიუმის აცეტატის თანაობისას, რადგან მიმოცვლის რეაქციისას მიიღება მცირედ დისოცირებული ტყვიის აცეტატი.

ვერცხლისწყლის, სპილენძის და სხვა მძიმე მეტალების აცეტატების ხსნარების ელექტროგამტარობის გაზომვა გვიჩვენებს, რომ ასეთი მარილები ძალიან მცირედაა დისოცირებული. ეს ახასიათებს ანიონსა CH_3COO^- და კატიონს შორის მტკიცე ქიმიური კავშირის არსებობას. წარმოქმნილი მარილები ან შედარებით უფრო რთული შედგენილობის ნაერთები ხშირად ისევ მცირედ დისოცირდება და ამ მხრივ მსგავსია მეტალების იონების კომპლექსური ამიაკატებისა და სხვა კომპლექსური შენაერთებისა. ამგვარად, მარილწარმოქმნელი ჯგუფი — COOH წარმოადგენს ამავე დროს კომპლექსწარმოქმნელ ჯგუფს, ამასთან კომპლექსური ჯგუფის წარმოქმნა ხდება წყალბად-იონის მეტალის იონით ჩანაცვლებასთან ერთად. ამიტომ წონასწორობის მდგომარეობა არსებითად დამოკიდებულია ხსნარის მჟავიანობაზე.

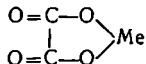
მსგავსი თვისებები დამახასიათებელია მეტალის იონისა და —OH ჯგუფის შემცველი ზოგიერთი შენაერთის ურთიერთმოქმედების პროდუქტებისათვის. ასე მაგალითად, სამვალენტოვანი რკინის მარილისა და ფენოლის — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ხსნარების შერევის დროს წარმოიქმნება ინტენსიური იისფერი შეფერვა მცირედ დისოცირებული კომპლექსური ხასიათის ჯგუფის $[\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}]^{2+}$ წარმოქმნის გამო.



მეტალების იონებს და RCOO^- ან RO^- ანიონებს შორის ქიმიური კავშირის ენერგია ხშირად საკმაოდ მცირეა. ამავე დროს ანალიზში გამოყენებისათვის სასურველია, რომ რეაქტივი გასასაზღვრავ იონს უფრო ძლიერად აკავშირებდეს. წარმოქმნილი ქიმიური ნაერთები, ან კომპლექსური ჯგუფები უნდა იყოს მდგრადი; თუ ნალექი წარმოიქმნება, სასურველია, რომ იგი იყოს რაც შეიძლება მცირედ ხსნადი.

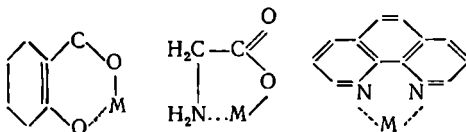
მეტალის იონსა და ორგანული რეაქტივის ანიონს შორის კავშირის სიმტკიცე: ძალზე დიდდება, თუ ამ რეაქტივში გვაქვს არა ერთი ჯგუფი —COOH ან —OH, არამედ ორი ისეთი ჯგუფი, რომეთაც რეაქტივის მოლეკულაში უჭირავთ მეზობელი ადგილი. მაშინ მეთალის იონი უკავშირდება ორგანული რეაქტივის მოლეკულის ორივე ჯგუფს. ასეთ ნაერთებს (ან რთულ იონებს) უწოდებენ შ ი გ ა კ ო მ პ ლ ე ქ ს უ რ ნაერთებს.

უმარტივეს მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ მეთალის მარილების მთელი რიგი, შევადარებთ რა მათ ზოგიერთი მეთალის აცეტატებთან. ორგანულტოვანი მეთალის ოქსალატების სტრუქტურულ ფორმულას აქვს შემდეგი სახე



მეთალის კატიონი აქ დაკავშირებულია ორგანული რეაქტივის ორ ერთმანეთის გვერდით მდგომ ჯგუფთან. გარდა ამისა, მნიშვნელობა აქვს ჩაკეტილი ჯაჭვის წარმოქმნას; განსაკუთრებით მტკიცეა ხუთწევრიანი და ექვსწევრიანი რგოლები. წარმოქმნილ კავშირს ჩვეულებრივ უწოდებენ ხ ე ლ ა ტ უ რ ს (ბერძნულიდან „ხ ე ლ ა“ — მარწუხი), აღნიშნავენ რა ამით, რომ ორგანული რეაქტივი თითქოს მარწუხივით შემოეხვია მეთალის იონს. ამ დროს წარმოქმნილ კომპლექსურ ნაერთებს უწოდებენ ხელატურს ან მარწუხისებურ ნაერთებს.

კავშირის სიმტკიცის მიხედვით არ არსებობს პრინციპული განსხვავება ჩვეულებრივ კავშირსა (როცა წყალბადის იონი მეთალითაა ჩანაცვლებული) და კოორდინაციულ კავშირს შორის (ელექტრონული ღრუბლის გადაწვევა ორგანული რეაქტივის ელექტრონოდონორული ატომიდან მეთალის იონისაკენ). ამიტომ ხელატურ ნაერთებში ორივე კავშირი შეიძლება იყოს ჩვეულებრივი, ან ერთი კავშირი შეიძლება იყოს ჩვეულებრივი (იონური), ერთი კოორდინაციული ან, საბოლოოდ ორივე კავშირი შეიძლება იყოს კოორდინაციული. მაგალითისათვის შეიძლება დავასახელოთ მეთალის კომპლექსები სალიცილის მჟავასთან $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, კომპლექსები ამინომჟავის მჟავასთან $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ და კომპლექსი ფენანტროლინთან. ქვემოთ მოყვანილი სტრუქტურული აღნაგობის ფორმულებში M აღნიშნავს მეთალის ერთ გ-ეკვ.

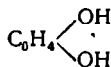


სტრუქტურის ნაჩვენები თავისებურებანი აღიღებს კავშირის სიმტკიცეს მეთალსა და ორგანულ რეაქტივს შორის, გარდა ამისა, რეაქტივი იონის ჰიდრატული გარსიდან გამოაქეებს წყლის მოლეკულებს. ყველა ეს განაპირობებს ხშირად მკირდლხსნადობას, ან ასეთი მარილების მკირედ დისოციაციას. კალციუმისა და მაგნიუმის აცეტატები კარგად ხსნაღია და საკმაოდ კარგდაც დისოციირდება. კალციუმის ოქსალატი ძნელად ხსნაღია. მაგნიუმის ოქსალატი ცუდად ხსნაღია და მისი ხსნარი მკირედ დისოციაციის გამო ელექტროდენს თითქმის არ ატარებს. მრავალი მეთალის ოქსალატები ძნელად ხსნაღია, ხოლო იშვიათ მიწათა მეთალების და თორიუმის ოქსალატები მკირედ იხსნება ძლიერ მჟავებშიც კი. მრავალი სხვა

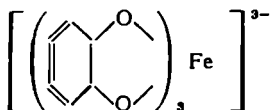
მეტალის ოქსალატები ძალზე მცირედ დისოცირდება და ამის გამო მათ გააჩნია მთელი რიგი განსაკუთრებული თვისებები. ასე, Ca^{2+} იონები $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ მარილის ხსნარიდან არ ლექავს ოქსალატ-იონებს, ან ლექავს მათ მხოლოდ ნაწილობრივ.

$\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ მარილის ხსნარი ამონიუმის ჰიდროქსიდის მოქმედებით არ წარმოქმნის ქრომის ჰიდროქსიდის ნალექს, რადგან ქრომის იონები მტკიცედა დაკავშირებული ოქსალატ-იონებთან, კალციუმის იონი აგრეთვე არ ლექავს ხსნარიდან ზემოთ ნაჩვენები ნაერთის $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ანიონებს. მხოლოდ CaCl_2 და NH_4OH -ის ერთობლივი მოქმედებით ილექება ერთდროულად კალციუმის ოქსალატი და ქრომის ჰიდროქსიდი.

ასეთივე შედეგები მიიღება მარტივი ფენოლების $\text{R}=\text{OH}$ შედარებისას ანალოგიურ შენაერთებთან, რომლებიც შეიცავენ გვერდით მდგომ OH -ჯგუფებს. როგორც აღნიშნული იყო, რკინა წარმოქმნის ფენოლთან $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ შეფერილ, მცირედ დისოცირებულ შენაერთს, მაგრამ ეს შენაერთი არასაკმარისად მტკიცეა. ამონიუმის ჰიდროქსიდის ან ნატრიუმის კარბონატის მოქმედებით ის ადვილად იშლება და ამ დროს ილექება რკინის ჰიდროქსიდი. თუ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ -ის მაგიერ ავიღებთ ო-დიოქსიბენზოლს (პიროკატეხინს).



მიღებული ნაერთი რკინასთან



იმდენად მტკიცეა, რომ ტუტეებითაც არ იშლება; ამონიუმის სულფიდიც, ნატრიუმის ფოსფატიცა და სხვა მრავალი რეაქტივიც კი ამ შემთხვევაში არ ლექავს რკინას.

დამლექავებიდან, რომლებიც სხვადასხვა კომბინაციით შეიცავენ ფენოლურ ჰიდროქსილებსა და კარბოქსილების ჯგუფს, შეიძლება დავასახელოთ ტანინი, პიროგალი და სხვ. ამ დამლექავებს იყენებენ იშვიათი ელემენტების ჯგუფში მთელი რიგი მნიშვნელოვანი დაცილებისათვის, მაგალითად ტანტალის, ნიობიუმის, ტიტანისა და სხვათა დასალექავედ.

გარდა OH - და COOH -ჯგუფებისა, ცნობილია სხვა ორგანული დამლექავები სხვა მარილწარმოქმნელი ჯგუფებით, როგორცაა მაგალითად, $-\text{SH}$ (სულფ-ჰიდრული), $=\text{N}-\text{OH}$ (ოქსიმური) და სხვ.

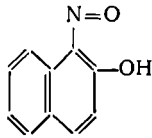
დიდი მნიშვნელობა აქვს კომპლექსწარმოქმნელ ჯგუფებს. ამ ჯგუფების ურთიერთმოქმედება მეტალის იონებთან გაპირობებულია, არა წყალბადის გამოძევებით და მარილის წარმოქმნით (იხ. გვ. 126), არამედ კოორდინაციული კავშირით. ისე, როგორც ამას ადგილი აქვს ამიაკატებში. ამ ტიპის უფრო მნიშვნელოვანი ორგანული რეაქტივების დიდი ნაწილი ქიმიური ბუნებით წარმოადგენს ამიაკის წარმოებულებს, სადაც წყალბადის ატომი ჩანაცვლებულია ნახშირწყლების ამა თუ იმ რადიკალით. სხვა მნიშვნელოვანი კომპლექსწარმოქმნელი ჯგუფებიდან შეიძლება დავასახელოთ ჯგუფი $-\text{NO}$ (ნიტროზოჯგუფი).

ამიაკის მრავალი ორგანული წარმოებული (ამინები) ხასიათდება ისეთივე კომპლექსწარმოქმნელი მოქმედებით, როგორცაა ამიაკი. ანალიზური ქიმიისათვის

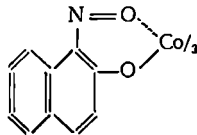
გენს მეტალის იონსა და რეაქტივის ანიონს შორის მტკიცე კავშირი, რაც დასტურდება მრავალი ნალექის ძალიან მცირე ხსნადობით. ბოლოს, დიდი მნიშვნელობა აქვს მგრძნობიარობის გადიდებას, რაც გაპირობებულია მცირე ხსნადობით, ზოგჯერ ინტენსიური შეფერვით და აგრეთვე წარმოქმნილი ნაერთების დიდი მოლეკულური წონით.

მოგვეყვას ზოგიერთი ორგანული დამლექავის უფრო მეტად მნიშვნელოვანი თვისებების აღწერა.

α-ნიტროზო-β-ნაფტოლი. რეაქტივის აგებულება გამოისახება ფორმულით



რეაქტივი სამვალენტოვან კობალტთან წარმოქმნის ძნელადხსნად ნალექს. ორვალენტოვან კობალტთან რეაქციისას იგი იქნაგება სამვალენტოვანად, ნაწილობრივ ჰაერის ეანგზადით და ნაწილობრივ — თვით რეაქტივით. წარმოქმნილი სამვალენტოვანი კობალტი ანაცვლებს წყალბად-იონებს რეაქტივის სამი მოლეკულის ჰიდროქსილის (ფენოლურ) ჯგუფებში და კოორდინაციულად უკავშირდება ნიტროზოჯგუფებს. ინტენსიურად წითლად შეფერილ ნალექს აქვს შემდეგი შედგენილობა:

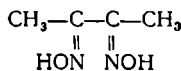


(პუნქტირი ნიშნავს კოორდინაციულ კავშირს).

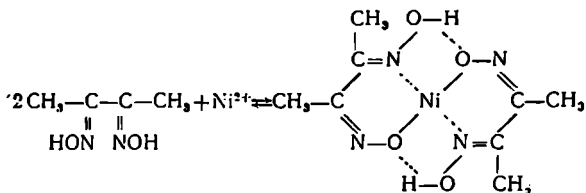
ნალექს ახურებენ; წარმოქმნილ მეტალის ეანგულს (ამ შემთხვევაში ქვე-ეანგ-ეანგს— Co_2O_3) წონიან.

გარდა კობალტისა, რეაქტივი ლექავს აგრეთვე სამვალენტოვან რკინას, სპილენძს, ცირკონიუმსა და მთელ რიგ კატიონებს.

დ ი მ ე თ ი ლ გ ლ ი ო ქ ს ი მ ი შეიცავს ორ ოქსიმის ჯგუფსა



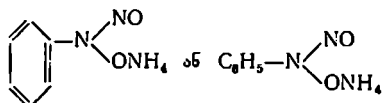
რეაქტივი სინთეზირებულია ლ. ა. ჩუგაევის მიერ და რეკომენდებულია ნიკელის განსაზღვრისათვის. დღემდე ნიკელის განსაზღვრისა და დამოკრების მეთოდები დამყარებულია ამ რეაქტივის, ან მისი წარმოებულების გამოყენებაზე. ნიკელის და ზოგ სხვა ელემენტთა მარილების ურთიერთქმედებისას კატიონი ჩანაცვლებს მხოლოდ ერთი ოქსიმის ჯგუფის წყალბად-იონს, მეორე ოქსიმის ჯგუფი კომპლექსწარმოქმნილი ჯგუფის როლს თამაშობს, ჩაეკრავს რა მტკიცე ექვსწევრიან რგოლს. ამგვარად, დიმეთილგლიოქსიმსა და ნიკელის იონს შორის ურთიერთქმედებისას მიმდინარეობს რეაქცია



ამ ფორმულის თანახმად, ნაკელის იონი ჩაანაცვლებს თითო წყალბად-იონს დიმეთილგლიოქსიმის თითოეულ ორ მოლეკულაში; გარდა ამისა, ნიკელი კოორდინაციულადაა დაკავშირებული მეორე (ჩაუნაცვლებელი) ოქსიმების ჯგუფების აზოტის ატომთან. ამის შედეგად კომპლექსის მოლეკულაში წარმოიქმნება ორი ექვსწევრა რგოლი. შემდეგ, მეორე ოქსიმური ჯგუფების ჩაუნაცვლებელი წყალბადების ატომები კოორდინაციულად უკავშირდება სივრცითი განლაგებით ახლომყოფ დიმეთილგლიოქსიმის მეზობელი მოლეკულის ოქსიმური ჯგუფების ეანგზადის ატომებს*. ამ დროს კომპლექსის მოლეკულაში წარმოიქმნება, გარდა ზემოთ დასახელებულისა, აგრეთვე ორი ზუთწევრიანი რგოლი. ავებულების ამ თავისებურებით აიხსნება დიმეთილგლიოქსიმთან მეტალთა კომპლექსების დიდი მდგრადობა.

ნიკელის განსაზღვრისათვის დიმეთილგლიოქსიმის გამოყენება აღწერილია § 46-ში. გარდა ამისა დიმეთილგლიოქსიმი წარმოქმნის ძალზე ძნელად ხსნად ნაერთს პალადიუმთან და — წითლად შეფერილ ნაერთს Fe^{2+} -თან, აგრეთვე ზოგს სხვა კატიონთან.

კუპფერონი, რეაქტივი წარმოადგენს ნიტროფენილ-ჰიდროქსილამინის ამონიუმის მარილს**



ნიტროზოფენილჰიდროქსილამინი შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ჰიდროქსილამინის — NH_2OH -ის წარმოებელი, რომელშიც აზოტთან ერთი ატომი წყალბადი შეცვლილია ნიტროზოჯგუფით: — NO , ხოლო მეორე ფენილის რადიკალით — C_6H_5 . ჰიდროქსილამინი წარმოადგენს სუსტ ფუძეს. C_6H_5 რადიკალის შეყვანა, როგორც სხვა შემთხვევაშიც, აძლიერებს ნაერთის მჟავურ თვისებებს. ამასთან დაკავშირებით, ნიტროზოფენილჰიდროქსილამინი წარმოადგენს საკმაოდ ძლიერ მჟავას, სხვა ორგანულ მჟავებთან შედარებით. ნიტროზოფენილჰიდროქსილამინის*** დისოციაციის კონსტანტა $K = 5,3 \cdot 10^{-5}$. თავისუფალი სახით ეს მჟავა არამდგრადია; მჟავე ხსნარებში, განსაკუთრებით გაცხელებისას, იგი საკმაოდ ჩქარა იშლება, ამასთან, ნაწილობრივ წარმოიქმნება ფისოვანი პროდუქტები, რომლებიც აძნელებს ნალექების დაცილებას გაფილტურისას. ამიტომ რეაქტივის იყენებენ მდგრადი ამონიუმის მარილის სახით და სარგებლობენ მისი ახლად მომ-

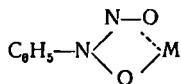
* წყალბადის ატომის მსგავს კავშირს, რომელსაც დიდი მნიშვნელობა აქვს მრავალ სხვა მჟავურ ნაერთებში, ეწოდება „წყალბადის კავშირი“.

** Baundish. Chem. Ztg., 88, 1298, 1909.

*** И. В. Пятницкий, ЖАХ, 1, 135 (1946).

ზადებული გაფილტრული ხსნარით. შეევე ხსნარიდან მეტალის იონის დასალექავად ცდილობენ რეაქტივი ძლიერ ქარბად არ დაუმატონ. დალექვას აწარმოებენ გაუცხვლებლად.

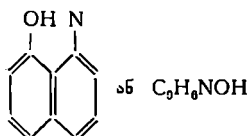
ნიტროზოფენილპიდროქსილამინის მრავალი მარილი ძნელად ხსნადია აგრეთვე შეევაშიც. ასეთი მარილების წარმოქმნისას მეტალი შეცვლის ამონიუმის იონს და ერთდროულად კოორდინაციულად უკავშირდება ნიტროზოჯგუფს. შენერთის სტრუქტურული ფორმულა შემდეგი სახისაა:



რეაქტივი პირველად იყო მოწოდებული სპილენძის დასალექავად, რის გამოც მას ეწოდა კუბფერონი. მაგრამ შემდეგში სპილენძის განსაზღვრისათვის ნაპოვნი ოქნა სხვა მრავალი, შედარებით უფრო შესაფერი რეაქტივი და კუბფერონს ამ მიზნისათვის ახლა თითქმის არ იყენებენ.

კუბფერონი გაცილებით უფრო ეფექტურია სხვა მეტალების კატიონთან დასალექავად, ყერძოდ იშვიათი ელემენტების შემცველი მადნებისა და შენადნოების ანალიზის დროს. კუბფერონი ფართოდაა გამოყენებული რკინის, ვანადიუმის, ცირკონიუმის, ტიტანის, კალას, ტანტალის, ნიობიუმის, ოთხვალენტოვანი ურანის (ექვსვალენტოვანი ურანი არ ილექება) და სხვა იონების დასალექავად. ეს იონები ილექება ძლიერ შეევე არეში, რაც მათი სხვა იონებისაგან დაცილების საშუალებას იძლევა. ამგვარად, ზემოთ დასახვებულ იონებს ამორებენ ალუმინს, ბერილიუმს, მანგანუმს, ნიკელს, ექვსვალენტოვან ურანს, ფოსფატებს და სხვ. ნალექებს ჩვეულებრივ ახურებენ და სწონიან ყანგეულების სახით.

ოქსიჟინოლინი (უფრო ზუსტი დასახვება—8-ოქსიჟინოლინი); ტექნიკური სახელწოდება—ოქსინი. ოქსიჟინოლინის ფორმულა

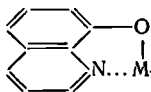


რეაქტივი მოწოდებულია ბერგის მიერ* 1927 წელს და მან ძალზე ფართო გამოყენება პოვა. ეს რეაქტივი ლექავს მრავალი ელემენტის იონს, რაც ქმნის გარკვეულ სიძნელებებს ელემენტების დაცილების დროს. მაგრამ გარკვეული გარემოს შექმნით (ხსნარის pH, კომპლექსწარმოქმნელების თანაობა და სხვა) ოქსიჟინოლინის საშუალებით შეიძლება მრავალი კატიონის დაცილება. ასე, მაგალითად, ალუმინისა და მაგნიუმის დასაცილებლად ჯერ გარემოს შესაქმნელად იყენებენ ძმრის მყავასა და ნატრიუმის ან ამონიუმის აცეტატის ნარევეს; ამ პირობებში დაილექება მხოლოდ ალუმინის ოქსიჟინოლინატი. შემდეგ ფილტრატში შექმნიან ამიაკურ გარემოს და დაილექება მაგნიუმის ოქსიჟინოლინატი.

ოქსიჟინოლინი ამფოტერული თვისებისაა. —OH ფენოლური ჯგუფის არსებობა განაპირობებს რეაქტივის მყავურ თვისებას. მრავალ კატიონთან ოქსიჟინოლინი წარმოქმნის მარილებს, რომლებშიც მეტალის ატომი შეცვლის ფე-

* P. Berg — Применение ортооксихинолика в аналитической химии. ОНТИ, 1937.

ნოლური ჰიდროქსიდის წყალბადის ატომს და; ვარდა ამისა, კოორდინაციულად უკავშირდება აზოტს; ასეთი ნაერთის სტრუქტურული ფორმულა უმეტეს შემთხვევაში შემდეგი სახისაა:



ამევე დროს მოლეკულაში მესამეული აზოტის არსებობა განაპირობებს რეაქტივის ფუძე თვისებებს. ოქსიჰინოლინი ძალზე მცირედ იხსნება წყალში. მისი ხსნადობა მკვამში მკვეთრად იზრდება. ამიტომ ხშირად რეაქტივად იყენებენ ოქსიჰინოლინის ძმარმკვამს ხსნარს. ვარდა ამისა, ოქსიჰინოლინის ფუძე თვისება მელაენდება მის უნარში წარმოქმნას ძნელად ხსნადი მარილები ზოგიერთ კომპლექსურ მკვამსთან, როგორცაა, მაგალითად, HBI_4 , $\text{H}_2[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4]$ და სხვა. უფრო ხშირად ოქსიჰინოლინის იყენებენ კატიონების დასალექად. ამასთან, მათი ნარევის დაცილებისათვის იყენებენ სხვადასხვა მეტალის ოქსიჰინოლინატების უნარს, დაილექონ ხსნარის pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობისას.

ტუტის სიჭარბისას მრავალი ოქსიჰინოლინატი იშლება ჰიდროქსიდების ნალექის გამოყოფით, ან ჰიდროქსიდმარილების წარმოქმნით, მაგალითად თუთიისა და ა. შ.

მოგვყავს pH-ის სილიდებები, რომლის დროსაც ხდება ზოგიერთი მეტალის ოქსიჰინოლინატების დალექვა:

მეტალი	Fe^{III}	Cu^{II}	Mo^{III}	Al^{III}	Ti^{IV}	Zn^{II}	Cd^{II}	Mg^{II}
pH	3—12	3—14	4—7	4—10	5—10	5—13	5—14	8—13

ოქსიჰინოლინით დალექვას ჩვეულებრივ გაცხელებისას აწარმოებენ. ნალექებს აქვს კრისტალური სტრუქტურა, კარგად იფილტრება და ირეცხება. ვარეცხვისას აწარმოებენ ჩვეულებრივ ცხელი, ან თბილი წყლით; გაცხელება ხელს უწყობს თავისუფალი ოქსიჰინოლინის მოცილებას, რომელიც მცირედ იხსნება ცივ წყალში და შეიძლება ნაწილობრივ დარჩეს ოქსიჰინოლინატის ნალექში. დალექვის სწორად შესრულებისას ნალექის შედგენილობა ზუსტად შეესაბამება ფორმულას. ამიტომ ნალექები შეიძლება გაშრეს და აიწონოს (გახურების გარეშე).

ოქსიჰინოლინატების დამუშავების სხვა ხერხი მდგომარეობს მიღებული მეტალის ეანგების გახურებაში და აწონვაში. დაბოლოს ძალზე ხშირად იყენებენ მესამე ხერხს.

ნალექს ხსნიან მარილმკვამში; ამ დროს წარმოიქმნება მეტალის ქლორიდი და თავისუფალი ოქსიჰინოლინი. ხსნარს მოუმატებენ კალიუმის ბრომიდს* და ტიტრირებენ KBrO_3 -ის ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარით. მკვამე არეში KBrO_3 და KBr_2 -ის ურთიერთქმედებისას გამოიყოფა ბრომი, რომელიც რეაგირებს ოქსიჰინოლინთან. მთელი ოქსიჰინოლინის ბრომწარმოებელად ვარდაქმნის შემდეგ ხსნარში წარმოიქმნება ბრომის სიჭარბე, რომლის აღმოჩენა ადვილად შეიძლება რომელიმე საღებავის გაუფერულებით.

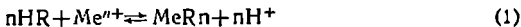
ოქსიჰინოლინატების გატიტრის დაწვრილებითი პირობები აღწერილია ნაწილში „მოცულობითი ანალიზი“.

* ზოგჯერ სარგებლობენ KBrO_3 -ის ტიტრირის სამუშაო ხსნარით, რომელიც შეიცავს კალიუმის ბრომიდის საჭირო რაოდენობას. ასეთ შემთხვევაში არ არის საჭირო გატიტრის წინ კალიუმის ბრომიდის დამატება.

მეტალების მცირე რაოდენობით შემცველობისას აწარმოებენ ოქსიქინოლინატების ექსტრაქციას ორგანული გამხსნელებით. მაგ. ქლოროფორმით CHCl_3 . ოქსიქინოლინატები იხსნება ამ გამხსნელებში და მიიღება შეფერილი ხსნარები. შეფერვის ინტენსივობის გაზომვით საზღვრავენ მეტალის შემცველობას.

ორგანული დამლექავეების გამოყენების პირობები. ზემოთ განხილული, აგრეთვე სხვა მრავალი ორგანული დამლექავეების გამოყენებას აქვს ზოგიერთი თავისებურება. ორგანულ დამლექავეებთან მუშაობის პირობების უფრო მნიშვნელოვანი დახასიათება მდგომარეობს შემდეგში.

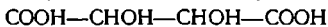
ორგანული დამლექავეების საშუალებით კატიონების განსაზღვრისას და დაცილებისათვის ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს დალექვისას წყალბად-იონების კონცენტრაციას. ორგანული რეაქტივების უმეტესობისათვის დამახასიათებელია რეაქტივის წყალბადის ჩანაცვლება მეტალით. თუ მხედველობაში არ მივიღებთ რეაქტივის თავისებურებას (ორგანული რადიკალი, კომპლექსწარმოქმნელი ჯგუფი, მარილწარმოქმნელი ჯგუფის უარყოფითი ნაწილი), ორგანული დამლექავი სტემატურად შეიძლება წარმოვიდგინოთ HR მჟავას სახით. სადაც R რთული ორგანული ნაშთია. კატიონების დალექვა α -ნატროზი- β -ნაფტოლით, დიმეთილგლიოფსიმით, კუპფერონით, ოქსიქინოლინით და სხვა დამლექავეებით შეიძლება სტემატურად გამოვსახოთ შემდეგი ტოლობით:



ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ კატიონის დალექვის რეაქციის წონასწორობის გადანაცვლება დამოკიდებულია წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე, რომელიც შეიძლება ძალზე ძლიერად იცვლებოდეს. თუ ცნობილია ნალექის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდე და რეაქტივის მჟავერი დისოციაციის კონსტანტა, შეიძლება გავიანგარიშოთ ნალექის ხსნადობის სიდიდე ხსნარის pH -ის სხვადასხვა მნიშვნელობის დროს. ამ მხრივ ორგანული რეაქტივები გოგირდწყალბადის ანალოგიურია. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი ძნელად ხსნადია, მისი ხსნადობის ნამრავლის სიდიდე შეადგენს $2,3 \cdot 10^{-25}$, მაგრამ ეს ნალექი ისე, როგორც ნიკელის სულფიდის ნალექი ან რკინის სულფიდი, ძლიერ მჟავე ხსნარებიდან არ ილექება.

თუმცა არ შეიძლება ჩაეთვალოთ, რომ წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებით დალექვის პირობები ყოველთვის უმჯობესდება. ზოგჯერ გვიხდება ხსნარის მჟავიანობის შემცირება მხოლოდ გარკვეულ ზღვრამდე, იმისათვის, რომ არ დაილექოს ხსნარში არსებული სხვა იონებიც. შემდეგ, იმ ელემენტის იონის დალექვისას, რომლის ჰიდროქსიდს აქვს ამფოტერული ხასიათი, ტუტე არეში წარმოქმნის ანიონს, როგორც მაგალითად AlO_2^- , MoO_4^{2-} . 130 გვერდზე მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ოქსიქინოლინი არ ლექავს თუთიასა და ალუმინს ძლიერ ტუტე არედან, მოლიბდენი კი შეწყვეტს დალექვას სუსტ ტუტე არეშიც კი. ანალოგიური დამოკიდებულება შეიმჩნევა რიგ სხვა შემთხვევებში, მაგალითად, ვანადიუმის კუპფერონით დალექვის დროს და ა. შ.

ასეთივე მოვლენას აქვს ადგილი ზოგიერთი კატიონის ხსნარში შესანარჩუნებლად რიგი კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენების შემთხვევაში. კომპლექსწარმოქმნელად ხშირად იყენებენ, მაგალითად ლენის მჟავას:



ლენის მჟავას კომპლექსის მდგრადობა აგრეთვე დამოკიდებულია ხსნარის pH -ზე. მჟავიანობის შემცირებისას კატიონი უფრო მტკიცედ უკავშირდება ლენის მჟავას ანიონს. ამისათვის ზოგიერთი იონი, მაგალითად ტანტალი და ნიობიუმი ლენის მჟავას თანაობისას ოქსიქინოლინით ილექება მხოლოდ ხსნარის შემჟავი-

ბისას. ბოლოს, მრავალ ორგანულ რეაქტრეს ძლიერ ტუტე არეში შეუძლია სწრაფად დაიქანგოს ჰერის ქანგბადით; ამ დროს წარმოიქმნება ახალი ნაერები და დალექვის პირობები ირღვევა.

ამგვარად, ორგანული რეაქტივებით იონების დალექვის პროცესზე წყალბად-იონების კონცენტრაციის გავლენა საკმაოდ რთული ხასიათისაა. შედარებით უბრალო შემთხვევაში წონასწორობას შეესაბამება ზემოთ მოყვანილი ტოლობა (1) და სრული დალექვისათვის საჭიროა წყალბად-იონების კონცენტრაცია განსაზღვრულ ზღვრამდე შევამციროთ, მაგრამ როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემდგომი შემცირებით ზოგჯერ აღიძვრება ახალი პროცესები, რის შედეგად ნალექის ხსნადობა იზარება.

ორგანული დამლექავების მეორე არსებითი თავისებურებას ხშირად წარმოადგენს თვით რეაქტივების წყალში მცირედ ხსნადობა და წარმოქმნილი ნალექების მნიშვნელოვანი ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში. ასე, ა-ნიტროზო-β-ნაფტოლი წყალში თითქმის უხსნადია, დიმეთილგლიოქსიმო და ოქსიქინოლინი მცირედ ხსნადია და ა.შ. ამიტომ ორგანულ დამლექავებს იყენებენ არაწყალგამხსნელების ხსნარის სახით (სპირტი, აცეტონი და ა. შ.), მაგრამ რეაქტივთან ერთად დიდი რაოდენობა სპირტის ან აცეტონის შეტანისას წარმოქმნილი ნალექების ხსნადობა იზრდება. ამიტომ დალექვისას იყენებენ დამლექავის შექლებისამებრ ნაკლებ სიკარბეს. ამ შემთხვევაში შეჰყავთ არაწყალგამხსნელის მხოლოდ მცირე რაოდენობა, რითაც აცილებული იქნება ნალექის გაქუქუიანება კარბი დამლექავით. ოქსიქინოლინით დალექვის დროს აკვირდებიან ხსნარის შეფერვას ნალექს ზევით; ოქსიქინოლინის სიკარბის შემთხვევაში ნალექს ზევით ხსნარი იფერება ყვითლად. კუპფერონით დალექვის დროს სარგებლობენ რეაქტივის წყალხსნარით. მიუხედავად ამისა, აქაც შექლებისდაგვარად ერიდებიან კარბ დამლექავს სხვა მიზეზების გამო (იხ. გვ. 128). ამიტომ კუპფერონის ხსნარი ჩვეულებრივ ემატება მანამდე, სანამ შეფერილ ნალექთან ერთად არ გამოჩნდება ნიტროზონილიდროქსილამინის თეთრი ფიფქები. განსაკუთრებით საჭიროა ვერიდოთ რეაქტივის მნიშვნელოვან სიკარბეს იმ შემთხვევაში, როცა ნალექს წონიან გამოშრობის შემდეგ (გახურების გარეშე).

ზოგიერთი ნალექის ხსნადობას ორგანულ გამხსნელებში ზოგჯერ იყენებენ ექსტრაქციისათვის (იხ. § 27).

ორგანული დამლექავებით მიღებული ნალექების მნიშვნელოვან თავისებურებას წარმოადგენს გახურებისადმი მათი დამოკიდებულება. მრავალი ნალექის გადაყვანა შეიძლება წონით ფორმაში გახურების გარეშე; ზოგიერთი ნალექი გახურებისას ნაწილობრივ ქროლდება. ამ ტიპის ნალექების წონით ფორმაში გადაყვანის პირობები დაწვრილებით განხილულია § 20-ში.

§ 24. კომპლექსწარმომქმნილების გამოყენება შემინილბავ საშუალებად

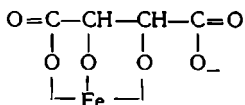
ორგანულ და არაორგანულ დამლექავებს შესაბამის პირობებში შეუძლიათ ურთიერთმოქმედება ანა ერთ, არამედ მრავალ იონთან. ისეთი რეაქტივები, რომლებიც ლექავდეს მხოლოდ ერთ იონს ნებისმიერი რთული ნარევიდან — არ არსებობს. რთული ნარევის ანალიზის დროს სპეციფიკური რეაქტივის არჩევას გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს, მაგრამ უფრო მნიშვნელოვანია რეაქტივის ჩასატარებლად საჭირო პირობების შერჩევა. ზოგჯერ ერთსა და იმავე რეაქტივით წარმოქმნილი ნალექებიდან ელემენტების დაშორება ხორციელდება შედარებით უბრალო ხერხით — გარკვეული მქავიანობის შექმნით. მაგრამ ეს ხერხი ყოველ-

თვის არ აღწევს სასურველ მიზანს, ზოგჯერ კი მოუხერხებელიცაა, ამიტომ ძალიან ხშირად იყენებენ სხვა ხერხს: საანალიზო არეში შეყავთ ისეთი ნივთიერება, რომელიც კომპლექსში აკავშირებს სხვა ელემენტების იონებს, რომლებიც ხელს უშლის საკვლევი იონების დალექვას. ხელისშემშლელი ელემენტის იონი, მართალია, რჩება ხსნარში, მაგრამ შეკავშირებულია კომპლექსნაერთში. ამ ხერხით ხელისშემშლელი იონის მოშორება არ მოითხოვს გაფილტვრას და ადვილი არ ექნება თანდალექვასთან დაკავშირებული რაიმე გართულებას,

ხელისშემშლელი იონის შესაბამისად ხმარებულ კომპლექსწამომქმნელს შეეძლება ისაშუალებო ეწოდება. შემნიღბავი საშუალების გამოყენებით გაცილებით ფართოდება კატიონების დაცილების შესაძლებლობა, რადგან ამ დროს შეიძლება ცალკეული იონების ახალი სპეციფიკური თვისებების გამოყენება. ხშირად, იყენებენ რა შემნიღბავ საშუალებებს, მასალის ხასიათის პრაქტიკული მოთხოვნასთან დაკავშირებით შეიძლება შეიცვალოს თითოეული კომპონენტის დალექვის თანამიმდევრობა. შემნიღბავ საშუალებებს იყენებენ არამარტო კატიონების დალექვით დაცილებისათვის, არამედ აგრეთვე კოლორიმეტრიული და მოცულობითი ანალიზის დროსაც.

ფოლადში ნიკელის განსაზღვრისათვის იყენებენ დიმეთილგლიოქსიმს. ეს რეაქტივი რაოდენობრივად ლექვას ნიკელს მხოლოდ ნეიტრალურთან ახლო არეში. მაგრამ ამ პირობებში ილექება აგრეთვე რკინაც ჰიდროქსიდის სახით. რკინა შეიძლება მოსცილდეს ნიკელს ამიაკის სიჭარბისას, მაგრამ მაშინ რკინის ჰიდროქსიდის ნიკელისაგან მოცილებას გაფილტვრით დასჭირდება დიდი დრო და, ამასთან, ანალიზისათვის ნალექი გამოუსადეგარია, რადგან ფოლადში რკინას არ საზღვრავენ. გარდა ამისა, რკინის ჰიდროქსიდი წაიტაცებს ნიკელის გარკვეულ რაოდენობას და ამიტომ ამ უკანასკნელის განსაზღვრა იქნება არაზუსტი. ამისათვის გაცილებით მოხერხებულია რკინა კი არ დავლექოთ, არამედ რკინის იონი Fe^{3+} შევაკავშიროთ მდგრად კომპლექსურ ნაერთში. ამ მიზნით ხსნარს უმატებენ ღვინის მჟავას, ან ნატრიუმის ტარტრატს.

ღვინის მჟავა $COOH-CHOH-CHOH-COOH$ მთელ რიგ მეტალებთან ქმნის ძალზე მდგრად კომპლექსურ ნაერთებს, რომელშიც მეტალის იონი ცვლის როგორც კარბოქსილის, ისე სპირტული ჯგუფის წყალბადის ატომს. ასე, მაგალითად, რკინა ქმნის შემდეგი აგებულების კომპლექს*:



ღვინის მჟავას სპირტული ჯგუფის წყალბადის იონები ძალზე მტკიცედა დაკავშირებული. ტუტის მიმატება აადვილებს ამ წყალბად-იონების მოწყვეტას ღვინის მჟავას ანიონისაგან და, ამგვარად, აადვილებს მეტალების ღვინის მჟავა კომპლექსის წარმოქმნას. ამის გამო მრავალი მეტალის კომპლექსური ნაერთები ღვინის მჟავასთან ჩვეულებრივ წარმოიქმნება და საკმაოდ მტკიცე ხდება სწორედ ტუტე არეში. ამრიგად, ამონიუმის ჰიდროოქსიდისა ან ტუტის მიმატებისას ხსნარში, სადაც რკინის იონი და ღვინის მჟავას მარილი იმყოფება, არ ხდება რკინის ჰიდროქსიდის გამოყოფა, არამედ წარმოიქმნება მდგრადი ღვინის მჟავა რკინის კომპლექ-

* И. В. Пятницкий, А. И. Горбатая, Укр. хим. т., 21. 182, 1955.

სი. ნიკელი ლეინის მკვლევართან წარმოქმნის არამდგრად კომპლექსს და ამიტომ ლეინის მკვლე მარილების არსებობა არ უშლის ხელს ნიკელის დიმეტილგლიოქსიმიმაცის დალექვას.

მეტალების ლეინის მკვლე კომპლექსურ ნაერთებს იყენებენ მრავალ შემთხვევაში ხელის შემშლელი ელემენტების შესაკავშირებლად. რკინის დასაცილებლად ალუმინისა და ტიტანისგან უკანასკნელები გადაყავთ ლეინის მკვლე კომპლექსში და შემდეგ უმატებენ ამონიუმის სულფიდს. რკინის ლეინის მკვლე კომპლექსი არასაკმაოდ მდგრადია ამონიუმის სულფიდის მოქმედებისადმი. ამგვარად, რკინა ილექება სულფიდის სახით, ტიტანი და ალუმინი (რომლებიც საერთოდ არ ილექება წყალხსნარებიდან სულფიდის სახით) რჩება ხსნარში ლეინის მკვლე კომპლექსების სახით. ამ ხსნარებიდან ალუმინისა და ტიტანის დალექვა ოქსიქინოლინით შეიძლება.

წილებისა და სხვა მასალების ანალიზის დროს ზოგჯერ საჭიროა მონაცემების მიღება მხოლოდ კალციუმის შემცველობაზე. ამასთან ჩვეულებრივი დაცილების მეთოდების გამოყენებისას, პირველად საჭიროა ალუმინისა და რკინის ჰიდროქსიდის დალექვა. ამ შემთხვევებში რკინისა და ალუმინის შესაკავშირებლად აგრეთვე იყენებენ ტარტრატებს. ლეინის მკვლევას მცირეოდენი სიჭარბე ხელს არ უშლის კალციუმის რადიონობრივ გამოყოფას (მკვლევას საკმაო სიჭარბის დროს).

ორგანული დამლექვების საშუალებით მრავალი კატარის დაცილების დროს ხშირად სარგებლობენ ლეინის მკვლე კომპლექსების წარმოქმნით. გარდა ლეინის მკვლევას, ზოგჯერ იყენებენ სხვა ოქსიმკვლევასაც, როგორცაა, მაგალითად ლიმონის მკვლე. ზოგიერთ შემთხვევაში იყენებენ მკვლევასაც, მაგრამ მისი კომპლექსები მეტალთან ნაკლებ მდგრადია; ამონიუმის ჰიდროქსიდის ან ტუტის მიმატების გამოყოფა შესაბამისი მეტალების ჰიდროქსიდებში.

როგორც ნაჩვენებია იყო, მეტალთა კომპლექსების წარმოქმნა მკვლევას, ლეინისა და სხვა მკვლევას ანიონებთან, დაკავშირებულია ამ მკვლევების წყალბად-იონების ჩანაცვლებასთან. ამიტომ კომპლექსის მდგრადობა დამოკიდებულია წყალბად-იონის კონცენტრაციაზე. შედარებით სუსტი მკვლევას კომპლექსები, როგორცაა მაგალითად ლეინის მკვლე, უფრო ადვილად იშლება ხსნარის შემკვლევასთან, და, პირიქით, უფრო მდგრადი ხდება წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებისას. მკვლევას, ფორმალდეჰიდრატისა და სხვა უფრო ძლიერი მკვლევების ანიონები უფრო სუსტად აკავშირებენ წყალბადის იონებს, ამიტომ მათი კომპლექსები მკვლე ხსნარებში ხშირად საკმაოდ მდგრადი რჩება. მაგრამ იმათი სიმტკიცე ნაკლებად იზრდება წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებისას. ამიტომ ამგვარი მკვლევების მრავალი მეტალის კომპლექსი იშლება ტუტე არეში მეტალების ჰიდროქსიდების გამოყოფით.

ადრე ბერილიუმის განსაზღვრა ერთ-ერთი ძალზე ძნელი ამოცანა იყო, რადგან ბერილიუმის იონის თვისება მეტად მსგავსი იყო ალუმინისა და ბერილიუმის სხვა თანამგზავრი მეტალების თვისებებთან. მოგვიანებით აღმოჩნდა, რომ ეთილენდიამინოეტერამმარმკვლე (ტრილინი) თითქმის არ აკავშირებს ბერილიუმს, მაგრამ იძლევა მეტად მდგრად კომპლექსებს ალუმინთან და სხვა მეტალებთან*. ამან საუკმევლო ჩაუკარა ბერილიუმის განსაზღვრის ჩქარი და ზუსტი მეთოდების აღმუშავებას. შემნილობა ინიშნობდა ფართოდ და წარმატებითაა გამოყენებული მეტალების დასაცილებლად წინთ, ფორმეტრიულ, პოლაროგრაფიულ, მოცულობით და ანალიზის სხვა მეთოდებში.

* ამის შესახებ დაწერილობით იხ. § 122.

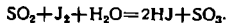
აქროლად ნივთიერებათა გამოხდის და მქსტრაქციის მეთოდები

§ 25. ჰიგროსკოპიული და ჰიმიურად შიკამშირებაული წყლის განსაზღვრა

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციის განყოფილებაში აღნიშნული იყო ფაზური დაშორების მეთოდების დიდი მნიშვნელობის შესახებ. ასეთი მეთოდებიდან შედარებით ფართოდ გამოიყენება დალექვა. მყარი ფაზის წარმოქმნასთან ერთად იყენებენ აგრეთვე აქროლადი ნივთიერებების წარმოქმნას; გარდა ამისა, ცნობილია მთელი რიგი მეთოდებისა, როცა განმსაზღვრავი კომპონენტი გადაჰყავთ წყალში შეურეველ თხევად ფაზაში. იმ მეთოდთა შორის, რომლებიც დამყარებულია ერთ-ერთი კომპონენტის გაზის სახით გამოყოფაზე, უფრო მნიშვნელოვანია ჰიგროსკოპიულად და ჰიმიურად დაკავშირებული წყალის განსაზღვრის მეთოდები.

წყლის მოცილებაზე დამყარებული სხვადასხვა მეთოდების გარდა, იყენებენ ჰიმიურ მეთოდებს, რომელთა დროსაც განისაზღვრება ზოგიერთ ნივთიერებაზე წყლის მოქმედების შედეგად წარმოქმნილი ესა თუ ის პროდუქტი. ასე მაგალითად, ზომავენ აცეტილენის იმ რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა კალციუმის კარბიდზე წყლის მოქმედებით, ან ამონიუმის კარბიდზე წყლის მოქმედებით, ან ამონიუმის იმ რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა მაგნიუმის ნიტრიდზე, ან ნატრიუმის ამიდზე წყლის მოქმედებით და სხვ.

დიდი მნიშვნელობა აქვს მეთოდს*, რომელიც დამყარებულია რეაქციაზე



რეაქცია მიმდინარეობს უწყლო არეში, მაგალითად მეთანოლის კარგად გაუწყლოებულ ხსნარში ორგანული ფუძის — პირიდინის თანაობისას. როგორც რეაქციის ტოლობიდან ჩანს, 1 მოლი წყალი აუფერტლებს 2 გ-ატომ იოდს. ამ საფუძველზე დამუშავებულია ორგანულ გამხსნელებში და სხვა მასალებში წყლის განსაზღვრის მთელი რიგი მოცულობითი და ფოტოკოლორიმეტრიული მეთოდები.

ჰიგროსკოპიული წყალი. მრავალ ჰიმიურ ნაერთსა და ტექნიკურ პროდუქტში, როგორიცაა ნახშირი, მადანი, თიხა და ა. შ. ჰიგროსკოპიული ტენიანობა განპირობებულია ზედაპირზე წყლის ადსორბციით. როგორც ცნობილია, ადსორბირებული ნივთიერების რაოდენობა დამოკიდებულია ამ ნივთიერების კონცენტრაციაზე თხევად ან გაზურ ფაზაში, რომელიც ადსორბენტის ზედაპირთან იმ-

* Дж. Митчел и Д. Смит. Акваметрия. II A., 1952; Д. И. Рябчиков. Успехи химии, 24, 240, 1955.

ყოფება. ამიტომ ჰიგროსკოპიული წყლის შემცველობა დამოკიდებულია ჰაერის ტენიანობაზე, უფრო ზუსტად წყლის ორთქლის წნევაზე. რომელიმე ნივთიერების შენახვის დროს მისი უწყლო ნაწილი შეიძლება არ შეიცვალოს, მხოლოდ ჰიგროსკოპიული ტენიანობის შემცველობის შეცვლა გავლენას ახდენს ნივთიერების წონით ერთეულში თითოეული კომპონენტის შემცველობაზე. ამას მნიშვნელობა აქვს როგორც ნივთიერების პრაქტიკულად გამოყენებისას, ისე მისი ანალიზის დროსაც. ზოგიერთი ნივთიერება ეგრეთ წოდებულ „ჰ ა ე რ მ შ რ ა ლ“ მ დ გ ო მ ა რ ე ბ ა შ ი შეიძლება შეიცავდეს 10%-მდე და მეტ ჰიგროსკოპიულ წყალს. ნივთიერების ხარისხის შეფასებაში რომ არ შეეცდეთ, საჭიროა ანგარიში გაუწიოთ მასში ჰიგროსკოპიული წყლის შემცველობას.

საანალიზოდ აღებული ჰიგროსკოპიული ნივთიერების ნიმუშს ინახავენ კარგად დაბურულ შუშაში. ჩვეულებრივ საანალიზოდ იღებენ ჰაერშრალ ნიმუშს, ამასთანავე სრული ანალიზისათვის ნიმუშთან ერთად იღებენ აგრეთვე სინჯს ჰიგროსკოპიული წყლის განსაზღვრისათვის. ჰიგროსკოპიული წყლის შემცველობის განსაზღვრის დამთავრებისას სრული ანალიზისათვის აღებულ ნიმუშში გამოთვლიან აბსოლუტურად მშრალი ნივთიერების შემცველობას. სრული ანალიზის დამთავრების შემდეგ თითოეული კომპონენტის ცალკეულ პროცენტულ შემცველობას გამოთვლიან უფრო ხშირად აბსოლუტურად მშრალი ნიმუშის წონაყის მიმართ. ეს აადვილებს ფორმულის დადგენას, ან მის ქიმიურ დახასიათებას, აადვილებს აგრეთვე სხვადასხვა ლაბორატორიების შედეგების ერთმანეთთან შედარებას, ტექნიკურ გაანგარიშებებს და ა.შ.

ჰიგროსკოპიული ტენიანობის და წყლის მექანიკური მინარევების განსაზღვრისათვის იყენებენ რამდენიმე სხვადასხვა მეთოდს. ამ მიზნისათვის უფრო ხშირად აშრობენ ნივთიერების წონაყს. აწონილ ქიქაში („ბიუქსში“) გამოშრობას აწარმოებენ საშრობ კარადაში 100°-ზე ოდნავ მაღალ ტემპერატურაზე.

ამ მეთოდით განსაზღვრის ტექნიკა აღწერილია § 48-ში.

ზოგიერთ შემთხვევაში ნივთიერებას (მაგალითად ქვანახშირს, სულფიდურ მადნებს და ა. შ.) დაახლოებით 100° გამოშრობისას შეუძლია საგრძნობლად ირეაგიროს ჰაერის ჟანგბადთან. ამ დროს ზოგჯერ წარმოიქმნება აქროლადი პროდუქტები, ან პირიქით, ნივთიერება შთანთქავს ჟანგბადს, და ამის გამო მისი წონა მატულობს. გამოშრობით ზოგჯერ აგრეთვე ვერ აღწევენ მიზანს, რადგან მოცემულ პირობებში ნივთიერება ბლანტია*.

მსგავს შემთხვევაში ხშირად იყენებენ შემდეგ ზერხს. ნივთიერების წონაყი გადაკეთვად გადასადენ კოლბაში და მასზე ასხამენ წყალში შეურეველ ორგანულ გამხსნელს, რომელიც დაუშლელად დღეს არც თუ ისე მაღალ ტემპერატურაზე უფრო ხშირად ამ მიზნისათვის იყენებენ ქსილოლს $C_6H_6(CH_3)_2$, რომლის დუღილის ტემპერატურა დაახლოებით 140°-ია. შემდეგ ნარევის ნაწილს გამოხდიან, თანაც ქსილოლთან ერთად საანალიზო ნივთიერებებიდან სრულად გადაიღენება წყალი. დისტილატი ჩაედინება გამზომ ცილინდრში, რომლის ქვემო (უფრო ვიწრო) ნაწილში გროვდება გამოხდილი წყალი. წყლის მოცულობის გაზომვით შეიძლება მისი შემცველობის გამოთვლა საკვლევ ნივთიერებაში.

ჰიგროსკოპიული ტენიანობის განსაზღვრის სხვა მეთოდებიდან შეიძლება დავასახელოთ ნივთიერების გამოშრობა ექსიკატორში. ამისათვის საჭიროა ისეთი გამოშრობი ნივთიერებების შერჩევა, რომლებიც ხასიათდება გარკვეული ორთქლის

* ასე მაგალითად, ორთქლის ბუმბუტელები ძალზე ნელა გამოიყოფა სქელი ზეთებიდან, ფისებიდან და ა. შ.

წნევით. ასეთი გამშრობი ნივთიერების გამოყენებას აქვს განსაკუთრებული მნიშვნელობა ჰიგროსკოპიული ტენიანობის განსაზღვრისათვის ზოგიერთ პრეპარატში. რომლებიც აგრეთვე შეიცავს არამტკიცედ შეკავშირებულ ჰიდრატულ წყალს. არსებითი მნიშვნელობა აქვს იმ გარემოებას, რომ ექსიკატორში გამოშრობა ხდება გამშრობი ნივთიერების ზემოთ, დაბალ ტემპერატურაზე. ამას მნიშვნელობა აქვს ისეთი ნივთიერებების გამოშრობის დროს, რომლებიც გაცხელებისას ადვილად იუანგება.

ასეთივე მეთოდს იყენებენ იმ შემთხვევაშიც, როცა გაცხელებისას ჰიგროსკოპიული წყლის გამოყოფას შეუძლია გამოიწვიოს ნივთიერების, მაგალითად, მეტალის ქლორიდის ჰიდროლიზი, აქროლადი მჟავას წარმოქმნით. გამშრობი ნივთიერების შესახებ იხ. აგრეთვე § 20.

ქიმიურად შეკავშირებული წყალი. წყლის შემცველობა, რომელიც წარმოქმნის სხვადასხვა კრისტალჰიდრატებს, ან საერთოდ, რომელიც შედის ნივთიერების შედგენილობაში, განისაზღვრება ჩვეულებრივ ნივთიერების წონაის გახურებით. უმეტეს შემთხვევაში ეს მეთოდი არ იწვევს განსაკუთრებულ სიძნელეს.

მუშაობის შესრულების ტექნიკა აღწერილია § 48-ში. ზოგჯერ კრისტალჰიდრატებში წყლის შემცველობის განსაზღვრა საჭიროა ექსიკატორში გამოშრობით გარკვეულ გამშრობი ნივთიერების ზემოთ. კერძოდ, ეს ეხება იმ შემთხვევებს, როცა წყლის მოცილება მაღალ ტემპერატურაზე იწვევს თანამდებროცესებს.

სხვადასხვა მდენებისა და მასალების გახურების დროს შეიძლება მათ მოსცილდეს არა მარტო წყალი, არამედ აგრეთვე ზოგიერთი აქროლადი ნივთიერება. ძალიან ხშირად საანალიზო ობიექტებში იმ კომპონენტებთან ერთად, რომლებიც შეიცავს ქიმიურად შეკავშირებულ წყალს, მოიპოვება კარბონატები, რომლებიც გახურებისას იშლება CO_2 -ის გამოყოფით. ამასთან დაკავშირებით სხვადასხვა მთის ქანების ანალიზისას ჩვეულებრივ ლაპარაკობენ „გახურების დროს დანაკარგზე“, თუმცა ხშირად ასეთი დანაკარგის მთავარი ნაწილი გაპირობებულია ქიმიურად შეკავშირებულ წყლით.

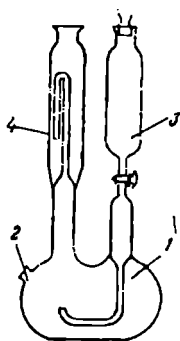
§ 26. აპროლად ნივთიერებათა გამოხდის მეთოდით ანალიზის მაგალითები

კარბონატებისა და კარბონატული მთის ქანების ანალიზის დროს იყენებენ CO_2 -ის განსაზღვრის სხვადასხვა მეთოდებს. უფრო ხშირად იყენებენ ქვემოთ აღწერილ სამ მეთოდს.

CO_2 -ის განსაზღვრა წონის დაკარგვის მიხედვით. თუ საკვლევი ნივთიერება არ შეიცავს ქიმიურად შეკავშირებულ წყალს, მაშინ CO_2 უბრალოდ შეიძლება განისაზღვროს ნიმუშის წონაის გახურებით. სხვა შემთხვევაში, როცა ნივთიერება შეიცავს ქიმიურად შეკავშირებულ წყალს, ნიმუშს შლიან მჟავათი. ასეთი განსაზღვრისათვის იყენებენ ხელსაწყოს, რომლის სქემა მოყვანილია მე-15 სურათზე.

კოლაში (1) გვერდით გამოწარდიდან (2), რომელიც საცობით იხურება, შეაქვთ ნივთიერების წონაი. ზედა ონკანიდან მილში (3) იმყოფება მჟავა იმ რაოდენობით, რომელიც საჭიროა კარბონატის სრული დაშლისათვის. მარცხნივ მოთავსებულია წვეთდამქერი (4), რომელიც შეიცავს კონცენტრირებულ გო-

გირდმეავს. ხელსაწყოს წონიან წონათან და მილში (?) მოთავსებულ მქეავსთან ერთად. ხურავენ ხერელს (2) საცობით და მქეავს ნელ-ნელა ასხამენ კოლბაში, ამასთან, გამოყოფილი CO₂ გაივლის წვეთდამქერს (4). CO₂ რომ სარეაქციო კოლბიდან (1) გააძევიონ, ხსნარს პირველად გააცხელებენ, ხოლო გაცივების შემდეგ



ნახ. 15. ნახშირბადის განსაზღვრის ხელსაწყო.
1—სარეაქციო კოლბა; 2—გამონაზარდ წონიანის შესატანად; 3—მილ მქეავსათვის; 4—წვეთდამქერი.

ხელსაწყოში ნელ-ნელა გაატარებენ ჰაერის ნაკადს. ამ დროს უნდა ისარგებლონ კონცენტრირებულ გოგირდმქეავიან სვეტში გამოშრობილი ჰაერით. შემდეგ კოლბას ხელმეორედ წონიან და წონის დაკარგვის მიხედვით პოულობენ CO₂-ის შემცველობას.

განსაზღვრა შთანთქმეული ხელსაწყოს წონის მომატების მიხედვით. გამოსაკვლევ ნიმუშს შლიან გახურებით, ან მქეავთი დამუშავებით. გამოყოფილ გაზებს გააშრობენ კონცენტრირებული გოგირდმქეავთი* და შემდეგ CO₂-ს შთანთქავენ ტუტის ხსნარით, რომელიც მოთავსებულია აწონილ კურკელში.

განსაზღვრა გაზის მოცულობის გაზომვით. კარბონატის წონაკს შლიან მქეავთი და გამოყოფილი გაზი გადაჰყავთ ბიურეტში გაზის მოცულობის განსაზღვრავად. გარკვეულ ფიზიკურ პირობებში CO₂-ის რაოდენობა შეიძლება განისაზღვროს უშუალოდ ბიურეტთან შეერთებულ კურკელში გაზის საერთო მოცულობის გაზრდით. ანალოგიურ ხერხს ფართოდ იყენებენ ფოლადებში ნახშირბადის განსაზღვრისათვის. ამისათვის მეტალის წონაკს წვავენ ეანგბადის

ნაკადში და წარმოქმნილ ეანგბადისა და ნახშირორბადის ნარევის აგრეგებენ გაზის მოცულობის გასაზომ სპეციალურ კურკელში. ზომავენ გაზების (O₂ და CO₂) ნარევის მოცულობას, შემდეგ CO₂-ს შთანთქავენ ტუტის ხსნარით და ისევ ზომავენ გაზის მოცულობას. მოცულობის შემცირების მიხედვით ადვილია ფოლადებში ნახშირბადის განსაზღვრა.

სილიციუმმქეავის განსაზღვრა სილიციუმის ფტორიდის სახით. სხვადასხვა სილიკატის, წილენის, მადნის და მეტალის ანალიზის დროს ხშირად სილიციუმმქეავს გამოყოფენ უხსნად მდგომარეობაში და წონიან. ცნობილია, რომ სილიკატული წარმოადგენს კარგ ადსორბენტს. ამიტომ, ბუნებრივია, რომ სილიციუმმქეავს ნალექი ჩვეულებრივ შეიცავს რიგი მეტალბის მინარევს, რაც ხშირად საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ. ასე, მაგალითად, სილიციუმის შემცველი კალიონების, ბოქსიტების, შენალობების და ა. შ. ანალიზის დროს სილიციუმმქეავს ნალექი ჩვეულებრივ წარიტაცებს ქანში არსებულ ტიტანის მნიშვნელოვან ნაწილს**, აგრეთვე რკინის, ტუტე მეტალბისა და სხვა ელემენტებისა იონებს, ამისათვის ზუსტი ანალიზის დროს შემდეგნაირად იქცევიან.

სილიციუმმქეავს გაქუქვიანებულ ნალექს გახურებისა და აწონის შემდეგ ამუშავებენ პლატინის ტიველში კარბი ფტორწყალბადმქეავთი და მცირე რაოდენობა გოგირდმქეავთი. შემდეგ ტიველის შიგთავსს აორთქლებენ თითქმის მშრალ ნაშთამდე, ამასთან მთელი სილიციუმმქეავა სცილდება ადვილად აქ-

* ტექნიკური კალციუმის ქლორიდ ცუდად შთანთქავს წყალს და, გარდა ამისა, შეიცავს კალციუმის ჰიდროქსიდის მინარევს, რომელიც შთანთქავს CO₂-ს.

** ზოგჯერ სილიციუმმქეავს ნალექი შეიცავს ტიტანის საერთო რაოდენობის სამ მეოთხედს.

როლად SiF_4 -ის სახით. ტიტანის, რკინის და სხვა ენაგეულები კი ამ პირობებში წარმოქმნის არააქროლად ფტორიდებს. შემდეგში გახურებისას რკინის, ტიტანისა და სხვა ფტორიდებიდან გოგირდმეავა გამოდენის ფტორწყალბადმეავას და წარმოქმნის ამ მეტალების სულფატებს, რომლებიც შემდგომი გახურებით ხელახლად გადადის ენაგეულებში. ნაშთს წონიან და სხვაობით გამოთვლიან სილიციუმმეავას ზუსტ რაოდენობას. შემდეგ არააქროლადი ენაგეულების ნაშთს სოდასთან ან პიროსულფატთან შეღობით გადაიყვანენ ხსნარში და შემდგომი ანალიზისათვის უერთებენ საერთო ხსნარს, რომელიც მიღებულია სილიციუმის გელის გამოყოფის შემდეგ.

თავისუფალი ჰალოგენები. იოდის, ბრომისა და ქლორის გამოყოფა მარილების ნარევიდან შეიძლება შესაფერისი დამქანავის შერჩევით. ძლიერ ენერგიულ დამქანავის გამოყენება იწვევს ჰალოგენების შეღარებით ძნელად აქროლადი ენაგადმემკველი ნაერთების წარმოქმნას.

ელემენტების წალბადთან შენაერთება. მეტალებში, სულფიდურ მადნებში და სხვა ობიექტებში გოგირდის განსაზღვრის ძალზე გავრცელებულ მეთოდს საფუძველს წარმოადგენს ადვილად აქროლადი გოგირდწყალბადის წარმოქმნა.

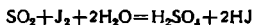
გამოყოფილ გოგირდწყალბადს ჩვეულებრივ საზღვრავენ სხვა მეთოდებით. უფრო ხშირად იყენებენ გოგირდწყალბადის იოდის ტიტრირებას ხსნარით დაქანავის რეაქციას.

ადვილად აქროლადი ამიაკის წარმოქმნას იყენებენ მრავალ მეთოდში სასუქებში ამონიუმის მარილების განსაზღვრისას, აგრეთვე ნიტრატის განსაზღვრის დროს მათი NH_3 -მდე აღდგენის შემდეგ, ცილოვანი აზოტის განსაზღვრისას და აზოტის განსაზღვრისას მეტალებში.

დარიზხანწყალბადის წარმოქმნას იყენებენ სხვადასხვა სახის ობიექტებში მცირე რაოდენობა დარიზხანის განსაზღვრის უფრო მნიშვნელოვან მეთოდებში.

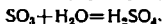
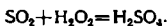
ელემენტების შენაერთები ენაგადთან. ვარდა წყლისა და ნახშირორქანგისა, ანალიზისათვის მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე სხვა აქროლად ნაერთებს. ასე, მეტალებში გოგირდის განსაზღვრისათვის ხშირად იყენებენ შემდეგ ხერხს. მეტალის წონაკს წვევენ ენაგადის ნაქადში, რის შედეგად გოგირდი იწვეის SO_2 -მდე. გოგირდოვან ანჰიდრიდს იჭერენ შესაფერი დამჭერებით და საზღვრავენ ამა თუ იმ ხერხით.

უფრო ხშირად განსაზღვრას აწარმოებენ შემდეგნაირად. გოგირდოვან ანჰიდრიდს იჭერენ იოდის ტიტრირებას ხსნარით:



იოდის ნაშთს ტიტრირებენ თიოსულფატით.

გოგირდის განსაზღვრისას ზოგიერთ ლეგირებულ ფოლადში გოგირდის ნაწილი იწვეის გოგირდის ანჰიდრიდამდე, ამიტომ იოდმეტრიული განსაზღვრა არ იძლევა ზუსტ შედეგს. ამ შემთხვევაში გამოყოფილ გაზებს ატარებენ წყალბადის ზეჟანგის ხსნარში, რის შედეგად წარმოიქმნება გოგირდმეავა



კარბი წყალბადის ზეჟანგის მოცილების შემდეგ გოგირდმეავას ტიტრირებენ ტუტით.

იყენებენ აგრეთვე კოლორიმეტრიულ მეთოდსაც, რომელიც დამყარებულია გოგირდოვან მეავას ფუქსინთან რეაქციაზე და სხვა.

პრაქტიკაში იყენებენ აგრეთვე სხვა აქროლადი ენაგადიანი შენაერთების, მაგალითად OsO_4 და RuO_4 წარმოქმნას.

მეტალების შენაერთები ჰალოგენებთან. დარიზხანის, ანთიმონის, გერმანიუმისა და სხვა ელემენტების დაცილებსათვის მათ გადადენიან ქლორთან, ბრომთან და იოდთან აქროლადი ნაერთების სახით. კალას ორქანგის გახურებულ ნალექში მინარეგების რაოდენობის დასადგენად ნალექს შეურევენ ამონიუმის ოქსიდთან და ფრთხილად ახურებენ დახურულ ტიგელში. ამ დროს კალა აქროლდება SnCl_4 -ის სახით და თითქმის ყველა მინარევი დარჩება ტიგელში.

იყენებენ აგრეთვე ზოგიერთი ელემენტის ქლორიდის წარმოქმნას, რომლებიც უფრო მაღალ ტემპერატურაზე აქროლადია, მაგალითად, მილისებურ ლემელში მყოფ ნივთიერებაზე ქლორწყალბადის, ან ქლორის გატარება.

გამოხდის მეთოდს იყენებენ აგრეთვე რიგ სხვა შემთხვევაში, როცა წარმოიქმნება შედარებით რთული შენაერთები, მაგ. ბორმეფანს მეთილის ეთერი და ა. შ. ამგვარად გაზისმაგვარი შენაერთების წარმოქმნაზე დამყარებულ მეთოდებს დიდი მნიშვნელობა აქვს. განსაკუთრებით არამეტალეებისა და მასთან ახლო მყოფი ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრის დროს.

§ 27. ექსტრაქცია

ერთ-ერთი კომპონენტის წყალთან შეურეველ თხევად ფაზაში გამოყოფას რაოდენობით ანალიზში ორი ფორმით იყენებენ: ორგანული გამხსნელებით ექსტრაქცია და ვერცხლისწყლის კათოდით ელექტროლიზი.

ორივე შემთხვევაში, როგორც აღნიშნული მე-6 და მე-7 პარაგრაფებში, ექსტრაქციის დიდ უპირატესობას წარმოადგენს გაყოფის მცირე ზედაპირი და კრისტალური მესერის არარსებობა. ამრიგად, თავიდან აცილებულია თანდალექვა, რომლის გამოც დალექვის რეაქციებით არ ხერხდება იონების სრული, რაოდენობრივი დაცილება.

როგორც აღნიშნული იყო მე-7 პარაგრაფში, ექსტრაქცია ეწოდება ამა თუ იმ რეაქციის დროს წყალხსნარში წარმოქმნილი ნივთიერების ამოწევილევას წყალში შეურეველი ორგანული გამხსნელით. ამ დროს ამოსაწელოი ნივთიერება იხსნება ორგანულ გამხსნელში. ამოსაწელოი ნივთიერება შეიძლება იყოს წყალში ხსნადი, ან უხსნადი.

ორგანული გამხსნელით ექსტრაქციის საშუალებით დაცილებას აქვს მთელი რიგი უპირატესობა და თავისებურება, სხვა მეთოდებთან* შედარებით. ორგანული გამხსნელებით ექსტრაქციისას ჩვეულებრივ ხდება იონების უფრო სრული დაცილება, ვიდრე დალექვისას. შემდეგ, შესაფერის გამხსნელთან შენჯღრევა საშუალებას იძლევა ამოწევილობით ნივთიერება დიდი მოცულობის წყლის ფაზიდან ორგანული გამხსნელის მცირე მოცულობაში. ამგვარად შეიძლება მნიშვნელოვნად გადიდდეს მეთოდის მგრძობიარობა, რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მინარეუბის მცირე რაოდენობის განსაზღვრის დროს. ბოლოს, სხვადასხვა ორგანული გამხსნელის შერჩევა საშუალებას იძლევა დავაცილოთ ერთმანეთს სხვა თვისებებით ახლო მდგომი ზოგიერთი ნივთიერება.

ქიმიური მრეწველობა უშვებს მრავალ სხვადასხვაგვარ ორგანულ გამხსნელს. ეს გარემოება საშუალებას იძლევა ფართოდ გამოვიყენოთ ექსტრაქცია დაცილების უფრო სწრაფი და ზუსტი მეთოდებისათვის.

ნივთიერების განაწილება წყლისა და არაწყლის ფაზებს შორის უმარტივეს შემთხვევებში ხასიათდება კონცენტრაციების მუდმივი ფარდობით:

$$\frac{C_0}{C_{\text{ფ}_2}} = K$$

სადაც C_0 არის ნივთიერების კონცენტრაცია ორგანულ გამხსნელში; $C_{\text{ფ}_2}$ —ნივთიერების კონცენტრაცია წყლის ფაზაში; K —განაწილების კონსტანტა.

* А. К. Бабко, зав. лаб. 16, 527, 1950; А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, зав. лаб. 26, 42, 1954; В. М. Вдовенко, Л. Н. Лазарев. Хим. наука и промышленность, 4, 230, 1959.

ეს ტოლობა ძალაშია ნებისმიერი კონცენტრაციისათვის, ამასთან ნაჯერი ხსნარებისთვისაც. ნაჯერ ხსნარებში C_{H_2} და C_{H_2} წარმოადგენენ ნივთიერების ხსნადობის სიდიდეს შესაბამის გამხსნელში. ამგვარად, რაც უფრო მეტია ნივთიერების ხსნადობა მოცემულ ორგანულ გამხსნელში და რაც ნაკლებია მოცემულ პირობებში ამავე ნივთიერების ხსნადობა წყალში, მით უფრო მეტად სრული იქნება ექსტრაქცია. ექსტრაქციის ხარისხი დიდადაა დამოკიდებული ამა თუ იმ ამოსაწვლილავი ნივთიერების გამხსნელის შერჩევაზე, აგრეთვე ამ ნივთიერების წყლის ფაზაში წარმოქმნის პირობების შერჩევაზე.

ფიზიკური თვისებების მიხედვით ასხევებენ ორგანული გამხსნელების ორ ჯგუფს: მსუბუქი და მძიმე. მსუბუქი ჯგუფის გამხსნელებს (წყალზე მსუბუქი) ეკუთვნის დიეთილის ეთერი $C_2H_5OC_2H_5$ (სიმკვრ. 0,71), ამილის სპირტი — $C_5H_{11}OH$ (სიმკვრ. 0,81), ბენზოლი C_6H_6 (სიმკვრ. 0,88) და სხვა. მძიმე გამხსნელების ჯგუფს ეკუთვნის ოთხქლოროანი ნახშირბადი CCl_4 (სიმკვრ. 1,59), ქლოროფორმი $CHCl_3$ (სიმკვრ. 1,49) და სხვა.

მძიმე გამხსნელები შედარებით უფრო მოსახერხებელია მუშაობისათვის. მძიმე გამხსნელი ადვილად სცილდება წყლის ფაზას გამყოფი ძაბრის საშუალებით. მძიმე გამხსნელი მუშაობის დროს დიდი ხნის განმავლობაში იმყოფება წყლის ფენის ქვეშ და ამიტომ ნაკლებად აორთქლდება*. ბოლოს, მძიმე ქლორშემცველი გამხსნელები გაცილებით ნაკლებად საშიშია ხანძრის მხრივ (ოთხქლოროანი ნახშირბადი არამც თუ არ იწვის, არამედ მას იყენებენ ზოგიერთი ცეცხლქრობელის გასაგვებად), ამიტომ ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი ნივთიერებებისათვის (იოდი, მეტალების ოქსიქინოლინატები და სხვა) ჩვეულებრივ იყენებენ მძიმე გამხსნელებს.

მხოლოდ რიგი შენაერთებისა, როგორც მაგალითად, სამვალენტოვანი რკინის ქლორიდული კომპლექსები, რკინის ან კობალტის როდანიდული კომპლექსი და ა.შ. არ იხსნება მძიმე გამხსნელში. ამ შემთხვევაში იყენებენ მსუბუქ გამხსნელებს — დიეთილის ეთერს და სხვა.

ზოგიერთი ნივთიერება შეიძლება მთლიანად ამოწვლილოთ წყლის ფაზიდან ერთჯერადი ექსტრაქციით. არასრული ექსტრაქციის შემთხვევაში იქცევიან ისევე, როგორც ნალექების გარეცხვისას. გამყოფი ძაბრის საშუალებით აცილებენ პირველ ექსტრაქტს და შემდეგ წყლის ფაზას აშუშავენ ორგანული გამხსნელის ახალი ულუფით. თუ მაგალითად, პირველად ორგანული გამხსნელით ამოწვლილი იყო ნივთიერების საწყისი რაოდენობის 90%, მაშინ მეორეჯერ ამოწვლილი იქნება წყლის ფაზაში დარჩენილ ნივთიერების 10%-დან 90%-მდე. ამგვარად, ორჯერადი ექსტრაქციის დროს ექსტრაგირების ხარისხი (%-ში ნივთიერების საწყისი ოდენობიდან) შეადგენს:

$$90 + \frac{90 \cdot 10}{100} = 99\%.$$

ექსტრაქციის საშუალებით დაცილებას იყენებენ სხვადასხვაგვარი ობიექტების ანალიზის დროს. ქვემოთ მოცემულია სხვადასხვა შენაერთის ექსტრაქციის უფრო მნიშვნელოვანი შემთხვევების მოკლე დახასიათება.

თავისუფალი ჰალოგენები (იოდი, ბრომი, ქლორი). იოდიდებისა და ბრომიდების აღმოჩენას მათი J_2 და Br_2 -მდე დაქანვით და შემდგომ ექსტრაქციით, იყუ-

* ეს გარემოება საყურადღებოა აგრეთვე ნაშუქვარი ნარჩენების შენახვის დროს, რომლებიც ჩვეულებრივ ადვილად რეგენერირდება.

ნებენ რაოდენობით ანალიზში. ანალოგიურ მეთოდებს ხშირად იყენებენ იოდიდებისა და ბრომიდების განსასაზღვრავად მინერალურ წყლებში და მარილებში. ამ მეთოდებით მუშაობისას უფრო მნიშვნელოვანია შესაფერისი დამენაგავის შერჩევა, რადგან ჩვეულებრივ საჭიროა იოდიდებისა და ბრომიდების ცალ-ცალკე განსაზღვრა. ძლიერი დამენაგავები იწვევენ დაენაგვას ენაგბაღოვან მუკამდე, რომელთა ექსტრაქცია არ ხერხდება; იოდის გამოსაყოფად ხშირად სარგებლობენ რკინის ქლორიდით და სხვა სუსტი დამენაგავებით. გამოყოფის შემდეგ პალაოგენს საზღვრავენ ორგანული გამხსნელის ფენაში უფრო ხშირად მოცულობითი ანალიზის ენაგვა-ალდვენის მეთოდებით.

მეტალების ქლორიდული კომპლექსები. ფოლადებში რიგი მინარევეების განსაზღვრის ერთ-ერთი ყველაზე უფრო ზუსტი მეთოდი დამყარებულია ექსტრაქცი-აზე. მარილმუკავს 6N ხსნარიდან სამვალენტოვანი რკინის ექსტრაქციას ახდენენ დიეთილის ეთერით, კომპლექსური ნაერთის $H[FeCl_4]$ -ის სახით. სხვა მეტალების (Ni, Co, Al, Cr, Ti და ა. შ.) ქლორიდების დიდი ნაწილი რჩება წყლის ფაზაში. ამ დროს მთავარი სიძველე დაკავშირებულია წყლის ფაზაში კომპლექსების მნიშვნელოვან დისოციაციასთან და აგრეთვე მათი წარმოქმნის საფეხურებრივ ხასიათთან. სამვალენტოვანი რკინის იონი ქლორის იონთან წარმოქმნის მთელ რიგ კომპლექსური ბუნების ჭგუფებს, ხსნარში თავისუფალი ქლორის იონების კონცენტრაციის მიხედვით.

$[Cl] = 0,2$ გ იონი/ლ კონცენტრაციის დროს უმთავრესად წარმოიქმნება კომპლექსური კატიონი $[FeCl]^{2+}$; ქლორის იონის კონცენტრაციის შემდგომი გაღილებით წონასწორობა გადაინაცვლებს მეტი თუ ნაკლები მნიშვნელობის სხვა ჭგუფების წარმოქმნისაკენ. $[FeCl_2]^+$, $[FeCl_3]$, $[FeCl_4]^-$ და $[FeCl_5]^{2-}$. დიეთილის ეთერში კარგად ხსნაღია* ნაერთი $H[FeCl_4]$. იმისათვის, რომ დიდი რაოდენობა რკინა გადაეყვანოთ სწორედ ამ ნაერთში, საჭიროა ზუსტად დაეიცათ მარილმუკავს განსაზღვრული კონცენტრაცია. ექსპერიმენტულად ნაჩვენებია, რომ რკინის ქლორიდული კომპლექსების შედარებით სრული ექსტრაქცია ხდება HCl-ის 6N ხსნარიდან. მარილმუკავს მეტი ან ნაკლები კონცენტრაციის დროს რკინის ექსტრაქციის ხარისხი შესამჩნევად მცირდება, რადგან წარმოიქმნება გაცილებით მეტი რაოდენობა სხვა შედგენილობის ნაერთებისა ($FeCl_3$ ან H_2FeCl_5), რომელიც უფრო ცუდად იხსნება ეთერში, თუ ექსტრაქციისათვის გამოვიყენებთ სხვა ორგანულ გამხსნელებს, მაშინ HCl-ის სასურველი კონცენტრაცია უნდა იყოს სხვა**.

გარდა რკინის ექსტრაქციისა ქლორიდული კომპლექსის სახით იყენებენ აგრეთვე ექსტრაქციას თალიუმის, დარიშხანის, გალიუმისა და ოქროს ქლორიდულ კომპლექსისას და ანთიმონის, ბისმუტისა და კადმიუმის იოდური კომპლექსებისას. დიდი მნიშვნელობა აქვს რკინის, კობალტის, მოლიბდენის და სხვა როდანიდული კომპლექსების ექსტრაქციას.

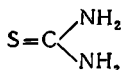
* В. В. Некрасов и В. В. Овсянкина. ЖОХ, 11, 573, 1941. შედარებით უფრო ღრმა შესწავლა გვიჩვენებს, რომ აქ, ისევე როგორც სხვა შემთხვევაში, ექსტრაქციის კომპლექსების შემდგომი მუდარებით რთულია, უწყლო შენაერთები $HFeCl_4$ უხსნაღია უწყლო იზოპროპილის ეთერში, მაგრამ კარგად ხსნაღია, თუ ეთერში შევიტანო წყალს. რკინის ექსტრაქციისათვის მნიშვნელობა აქვს $HFeCl_4 \cdot 3MR$ nH_2O ტიპის რთული სოლვატების წარმოქმნას (NIR—ორგანული გამხსნელის მოლეკულა).

об. А. Lourine. Journ. Phys. chem. 60, 901, 1956; В. В. Фомин, П. А. Загорец. А. Ф. Моргунов, И. И. Тетришкин, ЖНХ, 4, 2276, 1959.

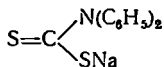
** В. И. Кузнецов, ЖОХ, 17, 175, 1947.

მეტალების ორგანულ რეაქტივებთან ნაერთების ექსტრაქცია. § 23-ში ნაჩვენებია იყო, რომ ნალექები, რომლებიც წარმოიქმნება ორგანული დამლექავებით კატიონების დალექვისას, ხშირად კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში. წყალში უხსნადი ოქსიქინოლინატები ჩვეულებრივ კარგად იხსნება ეთერში, ბენზოლში, ქლოროფორმსა და სხვა ორგანულ გამხსნელებში. ოქსიქინოლინატების ხსნარი შეფერილია ყვითლად ან სხვა ფერად (მეტალის მიხედვით). ამგვარად, გაფილტვრის, გარეცხვის, გაშრობის და აწონის მაგიერ შეიძლება გამოვიყენოთ ოქსიქინოლინატების ქლოროფორმით ექსტრაქცია და ექსტრაქტის შეფერვის ინტენსივობის გაზომვა. რთული ნარევების ექსტრაქციის გზით დასაცილებლად სარგებლობენ იმავე მეთოდებით, რომლებიც აღწერილია დალექვისათვის. უმეტესად ამ მიზნისათვის ხსნარში შექმნიან განსაზღვრული სიდიდის pH-ს; იყენებენ აგრეთვე ცალკეული კატიონების მდგრად კომპლექსებში შეკავშირებას შემნიღბავი საშუალებების დახმარებით.

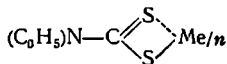
უფრო მნიშვნელოვანი რეაქტივებიდან, რომლებიც გამოყენებულია მეტალების ექსტრაქციით დაცილებლისათვის, შეიძლება აღინიშნოს შემდეგი. უპირველეს ყოვლისა ესენია თიოშარლოვანას წარმოებულები.



მათგან ფართოდაა გამოყენებული ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატი.

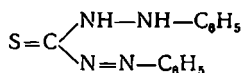


ამ მარილის შესატყვისი თავისუფალი მჟავა სწრაფად იშლება, ამიტომ თუნდაც რომ მიზანშეწონილი იყოს მჟავე არეში რეაქტივის გამოყენება, ჩვეულებრივ მჟავე ხსნარს უმატებენ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატს. რეაქციის დროს მეტალები წარმოქმნის მარილებს, რომელთათვისაც დამახასიათებელია ოთხწევრიანი რგოლი ხელატური კავშირით მეტალსა და გოგირდის ორ ატომს შორის:

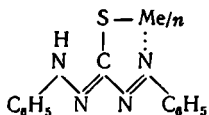


როგორც ცნობილია, მეტალების კავშირი გოგირდის ატომებთან ხშირად ხასიათდება მაღალი მდგრადობით (შეადარეთ მეტალების სულფიდებს). ამის შესაბამისად, ნაერთებიც, სადაც მეტალი დაკავშირებულია რეაქტივის გოგირდის ორ ატომთან, ძალზე მდგრადია, ხშირად რაოდენობრივად წარმოიქმნება მჟავე არეშიც კი. შენაერთები ნაკლებ ხსნადია წყალში და კარგად იხსნება ორგანულ სითხეებში. ამიტომ ასეთი ნაერთების წარმოქმნაზე დამყარებულია მეტალების დაცილების მრავალი ექსტრაქციული მეთოდი, ან ანალოზური კონცენტრატების მიღება. რეაქტივი, ისევე როგორც მისი მეტალთან შენაერთების დიდი ნაწილი, უფერულია; ინტენსიურად შეფერილია სპილენძის მარილი.

იმავე ჯგუფის თიოშარლოვანას წარმოებულებიდან სხვა მეტად მნიშვნელოვან რეაქტივს წარმოადგენს დითიზონი (დიფენილდითიოკარბაზონი).



ამ შენაერთისათვის დამახასიათებელია ტაუტომერია, მასთან წყალბადის ერთ-ერთი ატომთან განადის აზოტიდან გოგირდის ატომთან. მეტალთან წარმოქმნილი კომპლექსების აგებულება შეიძლება გამოისახოს ფორმულით:



ამგვარად, კომპლექსში არსებობს ხუთწევრიანი რგოლი, სადაც მეტალი ხედატური კავშირით შეერთებულია გოგირდის ატომთან და (კოორდინაციულად) აზოტის ატომთან. თუ მხედველობაში მივიღებთ, მრავალი მეტალის გოგირდთან კავშირის სიმტკიცეს, და აგრეთვე (შეადარეთ მეტალების სულფიდები) რიგი მეტალების მტკიცე კავშირის ამინის აზოტთან (შეადარე ამიაკატები), ადვილი გასაგებია, რომ მეტალების ღითიზონატები ხასიათდება მაღალი მდგრადობით. ვერცხლისწყლისა და ვერცხლის ღითიზონატები წარმოიქმნება ძალზე მკაფივ ხსნარებიდან. ნაკლებ მკაფივ ხსნარებიდან წარმოიქმნება სპილენძის, ბისმუტის, თუთიის, ტყვიის, კადმიუმისა და სხვა მეტალების ღითიზონატები.

ღითიზონისა და ღითიზონატების მეტად ძვირფას თვისებას წარმოადგენს ღითიზონის ხსნარების მეტისმეტად ინტენსიური შეფერვა ქლოროფორმსა და ოთხქლორიან ნახშირბადაში. მეტალის უმნიშვნელო რაოდენობის $1 \cdot 10^{-8}$ გ (და ნაკლებისაც) აღმოჩენა ადვილად შეიძლება ღითიზონატების შეფერვით. ღითიზონის ხსნარი CCl_4 -ში შეფერილია მწვანედ. ამ ხსნარის შენჯღრევისას მთელი რიგი მეტალების (Cu, Pb და სხვ.) მარილების წყალხსნარებთან წარმოიქმნება მეტალების ნაერთები (ღითიზონატები), რომლებიც ხსნაღია ოთხქლორიან ნახშირბადაში; ხსნარში ინტენსიურად წითლად ან ყვითლად შეფერილი სხვადასხვა კატიონები ღითიზონთან რეაგირებს სხვადასხვა pH-ზე; ეს საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ზოგიერთი კატიონი ნარევებში. გარდა ამისა, ნარევის ანალიზის დროს ხელის შემშლელ ელემენტებს აკავშირებენ კომპლექსურ შენაერთებში. მეტალების შემცველობას ჩვეულებრივ საზღვრავენ ექსტრაქტის ფოტომეტრიკურებით.

სხვადასხვა ექსტრაქციული დაცილებისათვის ძალიან ფართოდ იყენებენ უფრო რთული რეაქტივების ჯგუფს, ეგრეთ წოდებული სამმაგი (შერეული) კომპლექსების წარმოქმნით. ეს რეაქტივები დამყარებულია შემდეგ სქემებზე. განსასაზღვრავი ელემენტი გადაყავთ ანიონურ კომპლექსში (აცილოკომპლექსში), მაგ. HBF_4 , HSbCl_6 , $\text{H}_2\text{Zn}(\text{CNS})_4$ და ა. შ.

შემდეგ უმატებენ ორგანულ კომპონენტს, რომელიც წარმოადგენს ფუძე ხასიათის ნაერთს. ამ მიზნისათვის უფრო ხშირად იყენებენ მაღალმოლეკულურ აზოტოვან ფუძეს, მაგალითად ქინოლინს, ტრიოქტილაშინს, დიანტიპირილმთანს და სხვ. ფოტომეტრიული ანალიზისათვის ამ შემთხვევაშიც იყენებენ ფუძე საღებავებს, მაგალითად, კრისტალურ იისფერს, როდამინს და სხვ. მაღალმოლეკულური ორგანული ფუძის მარილები მეტალთა აცილოკომპლექსებთან ხშირად ძალზე მცირედ ხსნაღია წყალში და კარგად ხსნაღია ორგანულ სითხეებში. ელემენტთა ექსტრაქციული დაცილების მრავალი მეთოდი, როგორც ანალიზში, აგრეთვე მეტალების ტექნოლოგიაში, დამყარებულია მსგავსი ნაერთების წარმოქმნაზე.

ექსტრაქციის მეთოდები ინტენსიურად ვითარდება. ზოგადი წარმოდგენა ანალიზში ექსტრაქციის გამოყენების შესაძლებლობის შესახებ შეიძლება მივიღოთ კვებით მოყვანილი ცხრილის მიხედვით. პირველ სვეტში დასახელებულია მეტა-

ლები, რომელთათვისაც აღწერილია ამა თუ იმ გამხსნელით მიღი ექსტრაქცია; კომპლექსწარმოქმნელი, რომელიც აკავშირებს მეტალს ექსტრაქციის შედეგად მიღებულ ნაერთში, ნაჩვენებია ზემოთა პოროზონტულ სტრიქონში. კომპლექსწარმოქმნელების (მათ ზოგჯერ უწოდებენ საკუთრივ ექსტრაგენტებს) მოკლე აღნიშვნა შემდეგია; ფ — ფტორიდული კომპლექსები; ქ — ქლორიდული კომპლექსები; ბ — ბრომიდული; ი — იოდიდური; რ — როდანიდული და ნ — ნიტრატული (ჩვეულებრივ ექსტრაგირდება მხოლოდ რთული ორგანული ფუძეების თანაობისას, რაგორიცაა ტრიბუტილფოსფატი); კპ — ჰეტეროპოლიმეჩაეები; ღზ — დითიზონატები; ღფკ — დიეთილდითიოკარბამინატები; ექ — ეთილქსანტოგენატი; კფ — კუბფერონატები; ოქ — ოქსიქინოლინატები; ღმგ — დიმეთილგლიოქსიმატები; მფ — რთული („სამშავი“) კომპლექსები, რომლებიც წარმოიქმნება მეტალების ჰალოგენიდების ურთიერთქმედებისას მეთილისფერის ტიპის ფუძე საღებავებთან; სკ — ანალოგიური ტიპის სამშავი კომპლექსები, მხოლოდ სხვა ორგანული ფუძეებთან. სხვა აღნიშვნები ასეთია: ე — ექსტრაგირდება; ხზგასმა (—) არ ექსტრაგირდება; გამოტოვებული — ლიტერატურული მონაცემები არ არის.

ცხრილი 6

ელემენტების ნაერთები, რომლებიც ექსტრაგირდება ორგანული გამხსნელებით

ელემენტები	ნ ა ე რ თ ე ბ ა														
	ფ	ქ	ბ	ი	რ	ნ	კპ	ღზ	ღფკ	ექ	კფ	ოქ	ღმგ	მი	სკ
ალუმინი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ბერილიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ვანადიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ბისმუტი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ვოლფრამი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
გალუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ვერმანიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
რკინა	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ინდიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კადმიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კალციუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კობალტი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
სილიციუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
მანგანუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
სპილენძი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
მოლიბდენი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ლარიმანი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ნიკელი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ნიობიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კალა	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
პალადიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ვერცხლისწყალი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტყვია	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
სელენი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ანთიმონი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
თალიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტანტალი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტელური	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტიტანი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
თორიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ურანი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ფოსფორი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ქრომი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ცერიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
თუთია	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ციტრონიუმი	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ხელსაფყო, ჭურჭელი და რეაქტივები

§ 28. ანალიზური სასწორის აბეჭდვება

ზუსტი აწონის ხერხებს განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს არა მარტო რაოდენობითი ანალიზისათვის, არამედ საერთოდ ქიმიური მეცნიერებისათვის. ცნობილია, რომ მასის შენახვის კანონი ქიმიური გარდაქმნისას ჩამოაყალიბა მ. ვ. ლომონოსოვმა და მანვე დაამტკიცა იგი ექსპერიმენტულად, ნივთიერებათა ზუსტი აწონით რეაქტივამდე და რეაქტივის შემდეგ. ზუსტი აწონის წესების გამოყენებას დიდი მნიშვნელობა ჰქონდა აგრეთვე ქიმიის სხვა კანონების აღმოჩენაშიც.

დ. ი. მენდელეევი ყოველთვის დიდ ყურადღებას აქცევდა სწორად აწონასწორებას და განომარების სიზუსტის გაუმჯობესებას. ზომათა და წონათა მთავარ პალატაში მუშაობის დროს იგი ამუშავებდა ზუსტ — ე. წ. მეტროლოგიური აწონის მეთოდებს. ეს სამუშაო საჭირო იყო გირვანქის ეტალონის სწორი მასის დასადგენად. დ. ი. მენდელეევი მიადწია აწონის 100-ჯერ მეტ სიზუსტეს, ვიდრე მისმა წინამორბედებმა.

რაოდენობით ანალიზში მუშაობის სიზუსტე მრავალ შემთხვევაში განისაზღვრება აწონის სიზუსტით. სწორად შერჩეული ანალიზის მეთოდების შემთხვევაში ქიმიური განსაზღვრის წარმატება დიდად არის დამოკიდებული საზომ ხელსაწყოზე, რომელსაც ანალიზური სასწორი წარმოადგენს. აწონა — ეს არის რაოდენობითი ანალიზის ერთ-ერთი მთავარი ოპერაცია. ამიტომ ყოველმა ქიმიკოსმა კარგად უნდა იცოდეს ანალიზური სასწორის აგებულება და იმით სარგებლობა.

სასწორის და აწონის თეორია დაწვრილებით მოცემულია ფიზიკის კურსში. წინამდებარე სახელმძღვანელოში მთავარი ყურადღება ექცევა ანალიზურ სასწორზე აწონის პრაქტიკულ მხარეს.

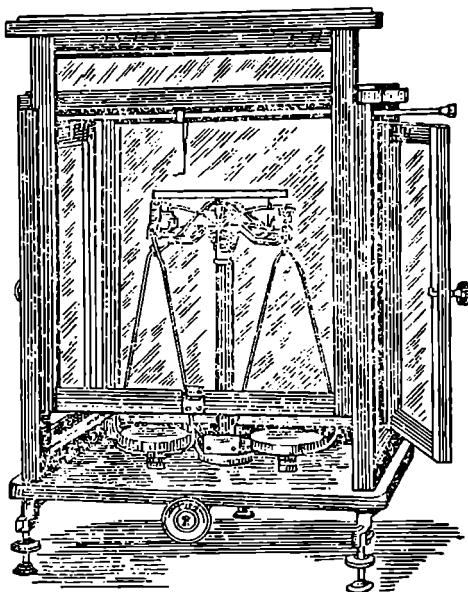
აწონის პრინციპი. ანალიზური სასწორების საერთო ხედი მოცემულია მე-16 ნახატზე, მათი სქემა კი — მე-17-ზე.

ანალიზური სასწორის მთავარი ნაწილი — უღელი 1 (იხ: ნახ. 17) წარმოადგენს პირველი სახის ტოლმხრებიან ბერკეტს. უღლის შუა ნაწილში მოთავსებულია აქატის, ან ფოლადის პრიზმა 2, რომელიც ერთ-ერთი წიბოთი მიმართულია ქვევით. უღლის ბოლოებზე მოთავსებულია ისეთივე პრიზმები, ხოლო მათი ერთი წიბო მიმართულია ზევით. უღელი ცენტრალური პრიზმის წიბოთი ეყრდნობა ფოლადის, ან აქატის ფირფიტას, რომელიც მოთავსებულია სასწორის დასაყრდენი სვეტის 3 ზედა ნაწილში. გვერდითი პრიზმის წიბოების საკიდელზე 4 ჩამოკიდებულია სასწორის ჯამები 9.

აწონის პრინციპი მდგომარეობს იმაში, რომ ასაწონ საგანს ათავსებენ სასწორის ერთ-ერთ ჯამზე, მეორეზე აწყობენ ნაირსასწორებს მანამდე, სანამ უღელი არ მიიღებს იმ მდგომარეობას, რომელიც მას ჰქონდა დაუტვირთავად. მაშინ ძალების მომენტის წესის თანახმად:

$$F_1 l_1 = F_2 l_2 \quad (1)$$

სადაც: F_1 და F_2 ძალებია, რომლებიც გამოყენებულია უღლის ორივე მხარის იმ წერტილებში, რომლებსაც ეყრდნობა სასწორის ჯამები:



ნახ. 16. ანალოური სასწორის საერთო ხედი.

l_1 და l_2 — მხრების სიგრძე, ე. ი. მანძილი ამ წერტილებიდან უღლის საყრდნობ წერტილამდე.

თუ $l_1 = l_2$, მაშინ ძალები, რომლებიც მოქმედებენ სასწორის ორივე ჯამებზე, ტოლებია.

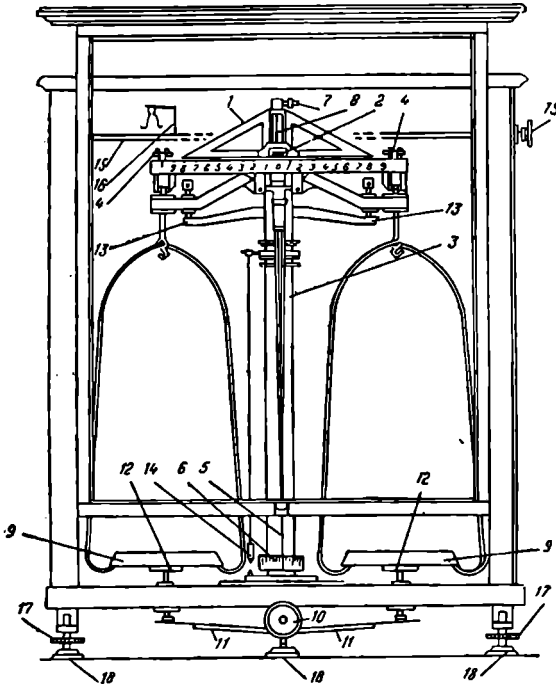
ნიუტონის მეორე კანონის თანახმად, ძალა პირდაპირპროპორციულია სხეულის მასისა (m) და მისი აჩქარების (a) ნამრავლისა:

$$F = m \cdot a$$

სასწორის ორივე ჯამზე მოქმედი ძალებისათვის აჩქარების სიდიდე ერთნაირია, ხოლო თვით ძალები ტოლია. ამისათვის, ტოლია ჯამებზე მოთავსებულ სხეულთა მასებიც. საჭიროა გვახსოვდეს, თუმცა ჩვენ ვლაპარაკობთ აწონაზე, მაგრამ ვსაზღვრავთ სხეულის მასას, ე. ი. ნივთიერების განსაზღვრულ რაოდენობას და არა ძალას, რომლითაც ნივთიერების ეს რაოდენობა მიიზიდება დედამიწისაკენ.

მოთხოვნები ანალიზური სასწორისხაღში. სასწორი უნდა იყოს მგრძობიარე. სასწორის მგრძობიარობა ხასიათდება უღლის გადახრის სიდიდით საწყისი მდგომარეობიდან, მისი ერთ-ერთი მხარის მინიმალური გადატვირთვისას (ჩვეულებრივ 1 მგ). სასწორი ითვლება მით უფრო მგრძობიარედ, რაც უფრო მეტია უღლის გადახრა ერთი და იგივე გადატვირთვისას.

გადატვირთვის ზეგავლენით მხრეულის გადახრას განსაზღვრავენ მხრეულის ცენტრში მიმაგრებული 5 ისრის დაკვირვებით 6 სკალაზე, რომელიც მოთავსებულია სასწორის სვეტის ქვედა ნაწილში. სკალას აქვს 20 დანაყოფი — ჩვეულებრივ მარცხენა განაპირა დანაყოფს ნულად თვლიან, ცენტრალურს — ათად, მარჯვენა განაპირა დანაყოფს — ოცად. ზოგჯერ ნულად სკალის ცენტრალურ დანაყოფს თვლიან.



ნახ. 17. ანალიზური სასწორის სქემა: 1.—მხრეული, 2.—ცენტრალური პრიზმა, 3—საყრდნობ სვეტი, 4—საყურები, 5—ისარი, 6—ასათვალ სკალა, 7—ნულოვანი წერტილის გადასაწევი ქანჩი, 8—სომძიმის ცენტრის გადასაწევი ქანჩი, 9—სასწორის ქამები, 10—არეტირის სახელური, 11—13—არეტირის ბერკეტები, 12—ქამების მუხრუკი, 14—შეეული, 15—პორიზონტალური ღერო, 16—მომრავი კაუჭი, 17—ამყენებელი ბრახნები, 18—მეტალური ქვესაღამები რეიტერისათვის, 19—პორიზონტალური ღეროს სახელური.

დაუტვირთავი სასწორის ისარი ღვას სკალის ერთ-ერთი საშუალო დანაყოფის პირდაპირ, მაგალითად მეთაე* დანაყოფის პირდაპირ. სასწორის ერთ-ერთი ქამის დატვირთვა იწვევს ისრის გა-

* საჭიროა ზუსტად ვიცოდეთ დაუტვირთავი სასწორის ისრის მდგობარეობა, მაგრამ არ არის იუსულბელი, რომ ეს იყოს ზუსტიდ მეთაე დანაყოფი.

დახრას. გადახრის კუთხე მით უფრო მეტია, რაც უფრო მგრძობობარეა სასწორი (ერთნაირ გადატერთვისას). ამიტომ სასწორის მგრძობობარეობა ზასათღება გადახრის კუთხის სიდიდით. ანუ, რაც იგივეა სკალის დაწყობების რაოდენობით, რომელზეც გადაიხრება ისარი ერთ-ერთი წამის ერთ მილიგრამით გადატერთვისას. კარგი სასწორის მგრძობობარეობა უნდა უღრიდეს სკალის 3—4 დაწყობის 1 მგ ვადატერთვისას.

სასწორის მგრძობობარეობის რეგულირება შეიძლება სიმძიმის ცენტრსა და საყრდენ წერტილს შორის მანძილის შეცვლით. სასწორის ისარზე, ან მხრეულზე (ვერტიკალურ საყრდენებზე მიხრახნილია ქაჩიჩი მ, რომლის ბრუნვით შესაძლებელი ხდება სიმძიმის ცენტრის ვერტიკალური მიმართულებით გადაადგილება.

ს ა ს წ ო რ ი უ ნ დ ა ი ე ო ს მ დ გ რ ა დ ი, ე. ი. სასწორის მხრეული უნდა იმყოფებოდეს მდგრად წონასწორობაში. შექანიკიდან ცნობილია, რომ მდგრადი წონასწორობა ეწოდება ისეთს, როდესაც ძალის მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ, რომელსაც მხრეული გამოიყენებს წონასწორობიდან, ის იხევ უბრუნდება საწყის მდგომარეობას. თუ ვაწონასწორებულ მხრეულს გამოვიყენებთ საწყისი მდგომარეობიდან ერთ-ერთ მის მხარეზე ტერითის დაწყობით მდგრადი წონასწორობის დროს, ტერითის მოცილების შედეგად მხრეული წინააღმდეგ მდგომარეობას დაუბრუნდება.

მდგრადი წონასწორობა მიიღება, როდესაც მხრეული სიმძიმის ცენტრი საყრდენი წერტილის ქვეშით იმყოფება. ეს პირობა აუცილებლად დატული უნდა იყოს ყველა ანალოზური სასწორისათვის. წინააღმდეგ შემთხვევაში აწონა შეუძლებელია.

ს ა ს წ ო რ ი უ ნ დ ა ი ე ო ს ს წ ო რ ი. ეს იმას ნიშნავს, რომ მხრეულის ორივე მხარე (ე. ი. მანძილი ცენტრალური პრიზმის წიბოდან მარცხენა და მარჯვენა პრიზმის წიბოებამდე უნდა იყოს ერთნაირი და სამეტი პრიზმის წიბოები უნდა იყვნენ ერთმანეთის პარალელური. გარდა ამისა, მხრეულის ორივე მხარის შესაბამისი ქაშებით უნდა უნდა ერთნაირი. თუ $l_1 \neq l_2$, მაშინ ისარი სასწორის ორივე ქაშზე ერთნაირი ტერითის მოთავსებისას სკალაზე 6 არ დაიკავებს იმ მდგომარეობას, რომელიც შეესაბამება დაუტერითავე სასწორის ისრის მდგომარეობას. მაშასადამე, ამ შემთხვევაში აწონა შეუძლებელია. თუმცა წონითი ანალიზის უმრავლესობა ამოცანების სწორად გადაწყვეტა შესაძლებელია არათანაბრობებისა და სასწორზე აწონითა. უფრო ხშირად რაოდენობითი განსაზღვრა გამოიხატება საანალიზო ნივთიერებაში ან თუ იმ ელემენტის პროცენტული შედგენილობის პუნქტში, ე. ი. ორი წონათა შეფარდების პუნქტში. ამ შემთხვევაში აუცილებელი არ არის სხეულთა ნამდვილი წონის ცოდნა, რადგან ერთნაირი შეცდომა, დაშვებული ორი აწონის დროს, კომპენსირდება პროცენტული შედგენილობის გამოთვლისას.

ანალიზური სასწორის აგებულება. ანალიზური სასწორი ვაკეთებულა ბრინჯაოსაგან, თითბერიასაგან, ალუმინის შემადგენლობებისაგან. ისინი კოროზიიდან დასაცავად დაფარულია ოქროს, პლტინის, ქრომის, ან ნიკელის თხელი ფენით. ანალიზურ სასწორებს გარდა განხილული ძირითადი ნაწილებისა (მხრეულის — პრიზმებით, ქაშებისა და სხვა) აქვთ შემდეგი დეტალები (იხ. ნახ. 17).

მეტად მნიშვნელოვან დეტალს წარმოადგენს არეტირი. იგი წარმოადგენს ჩანჯლისებურ მოწყობილობას, რომლის ნაწილი დამალულია სასწორის ვერტიკალურ სვეტში. არეტირის საშუალებით სასწორის მხრეული შეიძლება აწეულ იქნას ბერკეტებით 11 და 13, ისე, რომ ცენტრალური პრიზმის წიბოები 2 შორიდან აქაბენ ფირფიტას და მათ შორის წარმოიქმნება საშუქი. ამავე დროს ფირფიტები, რომლებიც იკავებენ ქაშებს, ავრთვებ შორედ მხრეულის ვერტიკალურ პრიზმების წიბოებს. ამასთანავე ორივე ქაშის ქვევით ბერკეტის 11 მეშვეობით დავა ორი თეფში 12, რომლებიც ახერხებენ ქაშების ქანაობას*. როდესაც აწონა არ მიმდინარეობს, ან, როდესაც სასწორის ქაშებზე დებენ, ან იღებენ რაიმე ტერითს, სასწორი უნდა იყოს არეტირებული.

არეტირის შექანიზმის მოქმედებაში მოსაყვანად საბელურს 10 მძორედ მოაბრუნებენ მარჯვნივ, ზოგიერთ სასწორში მარცხნივ.

მუშაობის პროცესში ქაშები და უღელი იკეთება და მათი წონა შეიძლება რამდენიმე შეიცვალოს. ამას მიეყვართ იქამდე, რომ დაუტერითავე სასწორის ისარი აღარ იკავებს სკალაზე ცენტრალურ მდგომარეობას და გვერდზე გადაიხრება. სკალის შუაში ისრის მოსაყვანად გვეხმარება ტერითი 7. იგი წარმოადგენს პატარა ქანჩს, რომელიც მოთავსებულია მხრეულის ცენტრალურ ნაწილში პორიზონტალურ ხრახნზე. ხშირად სასწორის ამავე მიზნით აქვს ორი ქანჩი, რომლებიც

* როდესაც მხრეულის ცენტრალური პრიზმა და ქაშების საკიდარი აწეულია (ე. ი. სასწორი არასამუშაო მდგომარეობაში იმყოფება), ამბობენ „არეტირი აწეულია“; როცა ცენტრალური პრიზმა დაშვებულია ფოლადის საყრდენებზე, ქაშების საკიდარის ფირფიტები კი თავის პრიზმებზე — ამბობენ: „არეტირი დაშვებულია“.

მოთავსებულია მხრეულის ორივე ბოლოზე. ქანების მოძრაობით ამა თუ იმ მიმართულებით ცვლიან პორიზონტალურ მიმართულებით სასწორის სიძიძის ცენტრს და ნულოვანი წერტილი მიჰყავთ სკალის ცენტრალურ დანაყოფთან.

ყუთის ქვედა ფიკარი, რომელზედაც დამაგრებულია სასწორის ევრტიკალური საყრდენის სეკტი, მიმდგრებულია ორი დამყრებელი ხრახნი 17 და ფეხი. დამყნებელი ხრახნების ქვეშ დგამენ მეტალურ ქვესადგამებს 18, რომელთაც ცენტრში აქვთ ნახევრადსფერული ჩაღრმავება. ხრახნების ბრუნვით სასწორის აუჯენებენ პორიზონტალურ მდგომარეობაში. სასწორის პორიზონტალური მდგომარეობის შესამოწმებლად საყრდენ სეკტებზე მიმაგრებულია შვეული 14*. იგი წარმოადგენს ძალზე დაკიდებულ წვეტიან საწონს. ფიკარზე სეკტის ახლოს უძრავად დამაგრებულია ზევით მოქცეული წვეტი. სასწორი სწორადაა შვეულას მიხედვით დაყენებული, თუ საწონის წვეტიანი ნაწილი ზუსტად ემთხვევა უძრავ წვეტს.

სასწორის ყუთში ათავსებენ კურკელს, რომელშიც მოთავსებულია გამშრობი ნივთიერება, მაგალითად, კალციუმის ქლორიდი, ან კალციუმის ეანგი. ეს ექოდება იმისათვის, რომ შემოკრდეს ჰაერის სინტეტი სასწორის შენახვისას და დაეცვათ იგი ნაღრევი გაქუქუიანებისაგან, რადგან სინტეტი ხელს უწყობს მეტალური ნაწილების კოროზიას.

ყუთის ზედა ნაწილში, მხრეულის ზემოთ და მის პარალელურად დამაგრებულია პორიზონტალური ღერძი 15. მასზე თავსდება მოძრავი კაუჭი 16. კაუჭის გადასადგილებლად, ღერძის გასწვრივ, მარცხნივ, ან მარჯვნივ ამოძრავებენ სახელურს 19, რომელიც მოთავსებულია ყუთის გარეთ (მარჯვენა მხარეს). სახელურის მოძრუნებით კაუჭი გადაადგილდება აგრეთვე ევრტიკალური მიმართულებით. კაუჭზე ჰქონდა მეთუელი, წონით 10 მგ, ეგრეთ წოდებული რეიტერი. კაუჭის პორიზონტალური და ევრტიკალური მიმართულებით გადაადგილებით რეიტერი შეიძლება მოთავსებულ იქნას სარეიტერო სკალის ნებისმიერ დანაყოფზე. სარეიტერო სკალა უძრავად არის მიმაგრებული მხრეულზე ან დანაყოფი თუთი მხრეულზეა მოკეპული.

მხრეულის ან სარეიტერო სკალის თითოეულ მხარეს აქვს ათი დიდი დანაყოფი. თითოეული დიდი დანაყოფი, თავის მხრივ, დაყოფილია ხუთ ნაწილად. დანაყოფების სუშერაცია იწყება მხრეულის შუა დანაყოფიდან მარჯვნივ და მარცხნივ. ბოლო მეთუე დანაყოფი მხრეულზე, ან სარეიტერო სკალაზე შეესაბამება ქაშების საყრდენ წერტილებს, ნულოვანი კი — მხრეულის საყრდენ წერტილს.

ზოგიერთ სასწორში მთელ მხრეულს აქვს ათი დანაყოფი, მასთან ნულოვანი დანაყოფად დებულაზე კიდურ მარცხენა დანაყოფს, მეთუე კი — კიდურ მარჯვენას, შუაში იმყოფება მესუთე და არა ნულოვანი დანაყოფი. ასეთ შემთხვევაში იყენებენ 5 მგ-ან რეიტერს**.

ნაირხაწონი. ანალიზური ნაირსაწონი წარმოადგენს სხვადასხვა წონის საწონების ანაწყობს, რომელიც მოთავსებულია ხის ყუთში, უკანასკნელს შიგნით გამოკრული აქვს ხავერდოთითოეულ საწონს აქვს თავისი ბუდე. საერთოდ ანალიზური სასწორი დაკომპლექტებულია შედარებით დიდრონი საწონებით (1 გ და ზევით). მაგალითად. 100, გ; 50 გ; 20 გ; 10 გ; 5 გ; 2 გ; 2 გ; 1 გ; აგრეთვე ერთ გრამზე ნაკლები წონის საწონებით, სახელდობრ: 500 მგ; 200 მგ; 200 მგ; 100 მგ; 50 მგ; 20 მგ; 10 მგ; უკანასკნელი წარმოადგენენ სწორკუთხოვან ფირფიტებს, რომელთა ერთი კუთხის კიდე გადაღუნულია. ერთნაირი წონის საწონების გასარჩევად მათ უკეთებენ ნიშანს. თუ საწონი სამია, მთავრად და მესამე საწონი აღინიშნება ერთი და ორი წერტილით.

დიდრონი ნაირსაწონებისათვის საუკეთესო მასალა — ევარკი, წერილსაწონებისათვის — პლატინა, რადგან ესენი მეტად მჭკრალია ატმოსფერული ზეგავლენის მიმართ და არ იცვლება თავის წონას ხანგრძლივი ხმარებისას. ასეთი საწონები ძვირია და ყოველდღიურ ანალიზურ სამუშაოებში არ იმარება. მათი მთავარი დანიშნულებაა გამოიყენოთ, როგორც ეტალონი, იაფი მასალისაგან დაზღუდული საწონების შესამოწმებლად. ყოველდღიური მუშაობისათვის საწონებს აკეთებენ თითბერისაგან და ფარავს ოქროთი, ქრომით და ნიკელთ. წერილსაწონებს აკეთებენ ალუმინის შენადობებისაგან. ასეთი საწონები საჭიროა დროგამოშვებით შემოწმების, რისთვისაც მათ ადარებენ სანიმუშო საწონების წონასთან.

სასწორის მოვლის წესები. ანალიზური სასწორის, როგორც ყოველ ზუსტ ხელსაწყოს, სჭირდება კარგი მოვლა, ამიტომ ანალიზური სასწორზე ყოველმა მომუშავემ კარგად უნდა აითვისოს და განუხრებლად შეასრულოს მათი მოვლის წესები. ამ წესებიდან მთავარი შემდეგია.

* ზოგჯერ სასწორის ფიკარზე შვეულის მაგიერ ათავსებენ პატარა თარახოს.

** თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა. ასეთი სწორი სასწორი ცნობილია როგორც — ბუნგის სისტემისა.

1. სასწორი დაყენებულ უნდა იყოს ცალკე ოთახში, რათა გამოირიცხოს ლაბორატორიის ატმოსფეროს გავლენით წყობიდან მისი ნაადრევი გამოყვანა.

2. სასწორი დაცული უნდა იყოს რყევისაგან. ამიტომ მას აყენებენ მარმარილოს დაფაზე, რომელიც დამაგრებულია კაპიტალურ კედელზე მიმაგრებულ კრონ-შტეინზე. ხშირად ხმარობენ მიკროფონიანი რეზინის საფენებს, რომლებიც ამცირებს რყევას.

3. სასწორი დაცული უნდა იყოს ტემპერატურის მკვეთრი ცვლილებებისაგან და მზის პირდაპირი სხივების მოქმედებისაგან. სასურველია, რომ სასწორის ოთახის ფანჯრები მიქცეული იყოს ჩრდილოეთით.

4. სასწორი დაყენებული უნდა იყოს ზუსტად შვეულის მიხედვით, რისთვისაც სასწორის დაფა უნდა იყოს ჰორიზონტალურ მდგომარეობაში. შვეულის მიხედვით დაყენება შესაძლებელია ხრახნების ბრუნვით, რომლებიც მიმაგრებულია სასწორის კარადის მარცხენა და მარჯვენა ფეხებზე.

5. სასწორის არეტირი უნდა იყოს აწეული, როდესაც სასწორზე არ მუშაობენ, ან როცა ჯამებზე დებენ, ან იღებენ წერილსაწონებს და ასაწონ საგნებს. ეს ძალზე მნიშვნელოვანი მოთხოვნაა, რის შეუსრულებლობისას სასწორი სწრაფად ფუქდება. პრაქტიკა გვიჩვენებს, რომ სასწორი წყობიდან გამოდის უფრო ხშირად ამ წესის არადაცვის გამო.

6. ისრის რხევის ათვლისას აუცილებელია სასწორის კარები დახურული იყოს. იმ შემთხვევაში თუ სასწორის წინა კარების გარდა იღება გვერდითი კარებიც, მაშინ ასაწონ საგნებს და წერილსაწონებს ათავსებენ და იღებენ გვერდითი კარებიდან.

7. საწონები სასწორის ჯამზე ისე უნდა მოთავსდეს, რომ ისინი იმყოფებოდნენ ჯამის ცენტრში, სხვანაირად ჯამები გადაქანდება. როგორც წესი, საწონებს ათავსებენ მუდმივად ერთ-ერთ რომელიმე ჯამზე, ჩვეულებრივ — მარცხენაზე.

8. სასწორის ჯამზე არ შეიძლება ცხელი ან თბილი საგნების მოთავსება. აწონა დაუშვებელია, ვიდრე საგანი არ მიიღებს გარემომცველი ჰაერის ტემპერატურას. ამ წესის დარღვევა იწვევს სასწორის გაფუქებას. გარდა ამისა, აწონა არასწორი იქნება, რადგან, გაცხელებული საგნის გარშემო წარმოიშობა ჰაერის ნაკადები.

9. წერილსაწონების მტვერისა და კოროზიისაგან დაცავად საჭიროა მათი შენახვა დახურულ კუთრეულში. აწონისას ყუთი უნდა გაიხსნას იმ ხნის განმავლობაში, რომელიც საჭიროა საწონების ამოსაღებად და უკანვე ყუთში ჩასადებად.

10. წერილსაწონების ამოღება ყუთიდან, ან მათი სასწორის ჯამიდან აღება შეიძლება მხოლოდ პინცეტით. წერილსაწონების ხელით აღება აკრძალულია.

11. დამწყებმა არ უნდა შეეცადოს მოუწესრიგებელი სასწორის გასწორებას. აუცილებლობისას საჭიროა მიმართოს ლაბორანტს, ან მეცადინეობის ხელმძღვანელს.

12. ახალი სასწორის დაყენებისას, ან შეკეთების შემდეგ აუცილებელია ყურადღება მიექცეს იმას, რომ არეტირის დაშვებისას სამივე პრიზმა თავის ფირფიტებს ეხებოდეს თანაბრად, პრიზმების წიბოების მთელი სიგრძით. ცუდი რეგულირებისას პრიზმა ეხება ფირფიტას ჯერ მხოლოდ წიბოს ერთი კილით (წარმოიქმნება „მრუდვ გამოწევი“), რაც იწვევს პრიზმის დაზიანებას და აწონისას ზოგიერთ სიძნელეს.

არსებობს აწონის რამდენიმე ხერხი. განვიხილოთ ჯერ პრაქტიკაში უფრო მეტად გამოყენებული ხერხი. ის ვარგისია მაშინ, თუ დარწმუნებული ვართ სასწორის ტოლმზრინობაში ან თუ ვიცით სხეულის არა აბსოლუტური წონა, არამედ ორი სხეულის წონათა შეფარდება. ამ ხერხის პრინციპი მდგომარეობს იმაში, რომ ასაწონ საგანს დებენ სასწორის ერთ ჯამზე, ჩვეულებრივ მარცხნივ, მეორეზე კი ალაგებენ საწონებს მანამდე, სანამ სასწორის ქვედა სკალაზე ისარი არ დაკავებს პირვანდელ მდგომარეობას.

სასწორის მხრეულის რხევა ძალიან ნელა წყდება და ამიტომ აწონის დასაჩქარებლად არასდროს არ უტლიან ისრის სრულ გაჩერებას. ისრის მდებარეობას პოულობენ სკალის ცენტრალური დანაყოფიდან მისი მარცხნივ და მარჯვნივ გადახრის სიდიდეზე რამდენჯერმე დაკვირვებით. თითონ აწონა შედგება რამდენიმე სტატიისაგან.

ნულოვანი წერტილისა და წონასწორობის წერტილის განსაზღვრა. ნულოვან წერტილს უწოდებენ სკალის იმ დანაყოფს, რომლის პირდაპირ ჩერდება დაუტვირთავი სასწორის ისარი მხრეულის რხევის შეწყვეტის შემდეგ. წონასწორობის წერტილს კი უწოდებენ ისრის ასეთსავე მდებარეობას დატვირთული სასწორის შემთხვევაში. ჩვეულებრივ, ქვედა სკალის მარცხენა კიდურს დანაყოფს თვლიან ნულოვანად, ცენტრალურს — ათად, მარჯვენა კიდურს — ოცად. მაშინ თუ სასწორი სწორია, ნულოვანი წერტილი უნდა შეესაბამებოდეს სკალის მეათე დანაყოფს, რასაც სინამდვილეში თითქმის არ ვხვდებით.

ნულოვანი წერტილის განსაზღვრის მიზნით ჯერ ფრთხილად, სახელების მდორედ მოძრუნებით, დაუშვებენ არეტირს. უმრავლეს შემთხვევაში ამით გამოწვეული ისრის რხევის ამპლიტუდა საკმარისია. უკეთესია, თუ ისრის მაქსიმალური გადახრა სკალის მეხუთე და მეთხუთმეტე დანაყოფების ზღვრებშია (როცა ცენტრალური დანაყოფი მეათეა), მაგრამ ისინი არ უნდა სცილდებოდნენ სკალის ზღვრებს. უკანასკნელ შემთხვევაში ისრის რხევა უნდა შეეწყვიტოს არეტირის აწევით და შემდეგ იგი ნელ-ნელა ისევ დაეუშვათ. ზოგჯერ არეტირის დაშვების შემდეგ ისარი თითქმის უძრავად რჩება. მისი მოძრაობაში მოყვანა შეიძლება: არეტირის ხელახალი აწევით და დაწევით, ან გვერდითი კარების გახსნით და ერთ-ერთ ჯამთან ფრთხილად ხელის ქნევით. ამ დროს წარმოქმნილი ჰაერის ტალღასაკმარისია, რომ მხარეულმა რხევა დაიწყოს.

როდესაც სასწორის მხრეული უკვე მოყვანილია რხევით მოძრაობაში, სკალაზე იწყებენ ისრის გადახრის სიდიდის ათვლას მარჯვნივ და მარცხნივ. ათვლას აწარმოებენ იმ მომენტში, როდესაც ისარი მიაღწევს მაქსიმალურ გადახრას და ერთი წამით ჩერდება, სანამ დაიწყებდეს საწინააღმდეგო მიმართულებით მოძრაობას. ამ დროს ისრის მდებარეობაზე დაკვირვება უნდა ხდებოდეს ერთი თვალით. საჭიროა მთელი დანაყოფის მეათედის შეფასების თვალთ შესწავლა და ანათვალის შედეგის ჩაწერა მეათედის სიზუსტით. ყურადღება უნდა მიექცეს თვალის სწორ მდებარეობას: თვალი უნდა იყოს ზუსტად სკალის ცენტრალური დანაყოფის პირდაპირ, რათა ავიცილინოთ ისრის მოჩვენებითი გადასაცვლების შეცდომები, რასაც დაკვირვების წერტილის შეცვლა (პარალაქსი) იწვევს. ისრის გადახრის დაკვირვების დროს მომუშავეს თვალი უძრავად უნდა რჩებოდეს.

ისრის პირველი ორ-სამ გადახრას, როგორც შემთხვევითს, უყურადღებოდ სტკობენ. შემდეგ იღებენ ისრის მდებარეობის ორ ანათვალს ცენტრალური დანაყოფის ერთ მხარეზე და ერთ ანათვალს — მეორეზე.

ანათვალის შედეგებს ჩაიწერენ:

ანათვალი მარცხნივ
3,9
4,1

ანათვალი მარჯვნივ
15,6

$$\text{საშუალო } \frac{3,9+4,1}{2} = 4,0$$

$$x = \frac{15,6+4,0}{2} = 9,8.$$

(აქ x—სასწორის ნულოვანი წერტილია)

მაშასადამე, ნულოვანი წერტილი წარმოადგენს სკალის ცენტრალური დანა-
ყოფიდან ისრის რხევის საწინააღმდეგო მიმართულებით ანათვლების საშუალო.
არითმეტიკულს. გამოთვლისას საკმარისია ერთი ნიშნის დატოვება მძიმის შემდეგ.
ნულოვანი წერტილი უნდა იყოს მეცხრე და მეთერთმეტე დანაყოფებს შორის...
წინააღმდეგ შემთხვევაში სასწორი უნდა გასწორდეს.

სასწორის მგრძნობიარობის განსაზღვრა: როგორც აღნიშნული იყო, სასწო-
რის მგრძნობიარობა იზომება სკალის იმ დანაყოფების რაოდენობით, რომელზე-
დაც გადაინაცვლებს ნულოვანი წერტილი ერთ-ერთი ჯამის ერთი მილიგრამი გა-
დატვირთვისას. ნაირსაწონთა ყუთში ყველაზე პატარა წერილსაწონის წონა 10
მგ-ის ტოლია. ამიტომ ერთი მილიგრამით გადატვირთვას იწვევენ რეიტერის სა-
შუალებით.

რეიტერის გამოყენება დამყარებულია ძალთა მომენტების წესზე, რომლის
თანხმად მხრეულის ერთნაირი გადახრა ხდება ტოლი ძალების მომენტების მო-
ქმედებით, 10 მგ წონის რეიტერი, რომელიც მოთავსებულია რეიტერის სკალის
პირველ დანაყოფზე, იწვევს მხრეულის ისეთ გადახრას, როგორსაც იწვევს ერთ-
ერთ ჯამზე მდებარე 1 მგ ტვირთი, რადგან ორივე შემთხვევაში ძალების მომენ-
ტები ტოლია. ანალოგიურად ამისა, რეიტერის მდებარეობა სკალის მეხუთე და-
ნაყოფზე შეესაბამება ჯამზე 5 მგ დატვირთვას და ა.შ. მხრეულის მცირე დანაყო-
ფები შეესაბამება მილიგრამის მეთედ ნაწილებს. მხრეულის თვითეულ დიდ და-
ნაყოფს აქვს ხუთი პატარა დანაყოფი, მაშასადამე, თითოეული პატარა დანაყო-
ფის ფასი ტოლია 0,2 მგ.

დაუტვირთავი სასწორის მგრძნობიარობის განსაზღვრისათვის მხრეულის მარ-
ჯენა მხარის პირველ დანაყოფზე ათავსებენ რეიტერს, რაც შეესაბამება 1 მგ და-
ტვირთვას. შემდეგ ფრთხილად დაუშვებენ არეტირს, პირველ ორ-სამ რხევას გა-
მოტოვებენ, რის შემდეგ იწყებენ ისრის გადახრის ათვლას.

ვთქვათ მიღებულია ასეთი ანათვლები:

ანათვალი მარცხნივ
1,4
1,6

საშ. = 1,5

ანათვალი მარჯვნივ
12,1

$$T = \frac{1,5+12,1}{2} = 6,8$$

(აქ T — წონასწორობის წერტილია).

წინა მაგალითში სასწორის ნულოვანი წერტილი აღმოჩნდა 9,8 მ-ის ტოლი. მაშასადამე, განსაზღვრის თანხმად, სასწორის მგრძნობიარობა (S) ტოლია ამ ორი ცხვთა შორის სხვაობისა:

$$S = 9,8 - 6,8 = 3,0.$$

ლატვიკითვის გაზრდისას მგრძნობიარობა საერთოდ მცირდება მხრეულის გაღუნვის გამო.

აწონა. წინასწარ საჭიროა ტექნიკურ-ქიმიურ სასწორზე აწონით განისაზღვროს საგნის მოახლოებითი წონა 0,1 გ სიზუსტით. დაეუშვათ საგნის წონა აღმოჩნდა ტოლი ან რამდენადმე მეტი, ვიდრე 8,1 გ. ასაწონ საგანს ათავსებენ ანალიზური სასწორის მარცხენა ჯამზე, მარჯვენაზე აწყოებენ შემდეგ ნაირსაწონებს: 5 გ, 2 გ, 1 გ და 100 მგ, რომელთა საერთო წონა ტოლია 8,1 გ. შემდეგ ფრთხილად აბრუნებენ არეტირის დისკოსებურ სახელურს, ისე, რომ ბოლომდე არ მიჰყავთ, არამედ იმდაგვარად, რომ მხოლოდ შესაძლებელი იყოს დადგენა, თუ რომელი მიმართულებით გადაიხრება ისარი. დაეუშვათ, რომ ისარი მოძრაობს მარჯვენა მხარეს, ე. ი. სკალის მეოცე დანაყოფის მიმართულებით, მაშასადამე, ნაირსაწონების წონა მარჯვენა ჯამზე საკმარისი არ არის.

საჭირო არ არის ერთბაშად უფრო პატარა წერილსაწონების დაწყოება. ჭერუნდა დაერწმუნდეთ, რომ საგანი იწონის 8,2 გ-ზე ნაკლებს. ამისათვის აწვევენ არეტირს, ჩამოიღებენ 100 მგ ნაირსაწონს და მის მაგივრად ღებენ 200 მგ. ახლა თუ არეტირის დაშვების დროს ისარი გადაიხრება მარცხნივ, ეს ნიშნავს, რომ ჯამი ნაირსაწონებით ასაწონ საგანზე მძიმეა და ამისათვის საჭიროა წონის შემცირება. იღებენ 200 მგ ნაირსაწონს, ღებენ 100 მგ და კიდევ 50 მგ.

ზემოთ აღწერილი წესით ყოველთვის არეტირის აწვეით და დაშვებით ნაირსაწონების დალაგებისა და ჩამოღებისას, პოულობენ მომენტს, როცა შემდგომი გაწონასწორება არ მიიღწევა ყუთში მდებარე ნაირსაწონებით. მაგალითად, სასწორის მარჯვენა ჯამის დატვირთვისას 8,13 გ ისარი გადაიხრება მარჯვნივ, ხოლო 8,14 გ. დატვირთვისას — მარცხნივ. მაშინ მარჯვენა ჯამზე ტოვებენ 8,13 გ და მხრეულის მარჯვენა მხარეზე სკალის შუაში, მეხუთე დანაყოფზე, ათავსებენ რეიტერს. თუ ამ დროს ისრის გადახრა ორივე მხარეს ერთნაირი არ არის, მაშინ მხრეულის სკალის დიდ დანაყოფზე მილიგრამებიანი რეიტერის გადანაცვლებით აღწევენ გადახრის მიახლოებით თვალთ შესამჩნევ ტოლობას. დაეუშვათ, რომ ეს მოხდა მაშინ, როდესაც რეიტერი იმყოფებოდა მხრეულის სკალის მესამე დანაყოფზე, ე. ი. საერთო წონა ტოლია 8,133 გ (დაახლოებით). ახლა შეუდგებიან წონასწორობის წერტილის საბოლოო განსაზღვრას, ამისათვის აითვლიან ისრის ორ გადახრას ერთ მხარეს და ერთს — მეორე მხარეს (პირველი ორი-სამი გადახრის გამოტოვებით, როგორც შემთხვევითის) და ნახულობენ საშუალოს:

ანათვალის მარცხნივ

7,4

7,6

საშუალო = 7,5

ანათვალის მარჯვნივ

15,5

$$T = \frac{15,5 + 7,5}{2} = 11,5$$

ცხადია, რომ საგნის წონა ნაირსაწონების ტოლი იქნება იმ შემთხვევაში, თუ წონასწორობის წერტილი დაემთხვევა წინათ ნაპოვნ ნულოვან წერტილს (9,8). მოყვანილ მაგალითში ასეთი დამთხვევა არ არის. იმისათვის, რომ მივალწიოთ წონ-

ნასწორობისა და ნულოვანი წერტილის დამთხვევას, საჭიროა გავზარდოთ დატვირთვა მარჯვენა ჯამზე.

ახლა საჭიროა განვსაზღვროთ მეოთხე ნიშანი, ე. ი. მილიგრამის მეათედი. ეს შეიძლება ორი ხერხით გაკეთდეს.

პირველი ხერხი განვარაუბრებთ მოთხოვს სასწორის მგრძნობიარობის ცოდნას, თუ ეს სიდიდე წინასწარ იყო სხვადასხვა დატვირთვისას განსაზღვრული, შემდგენიარად იქცევიან. ვთქვათ 8 გ დატვირთვისას მგრძნობიარობა აღმოჩნდა 2,8 დანაყოფის ტოლი 1 მგ-ზე. სასწორის წონასწორობის წერტილი 8,133 დატვირთვისას ტოლია 11,5. ესე იგი ნაირსაწონების წონა არაა საქმარისი, რადგან დაუტვირთავი სასწორის ნულოვანი წერტილი ტოლია 9,8. თუ რეიტერს გადავწევთ მხრეულის მესამე დანაყოფიდან მეოთხეზე, წონასწორობის წერტილი 2,8 დანაყოფით (სასწორის მგრძნობიარობის სიდიდე) გადაინაცვლებს მარცხენა მხარეს. სწორი შედეგების მიღებისათვის კი საჭიროა, რომ ისრის მდგომარეობა დაემთხვეს ნულოვან წერტილს, ე. ი. ისარმა გადაინაცვლოს არა 2,8 დანაყოფით, არამედ 11,5—9,8=1,7 დანაყოფით. ისრის 1,7 დანაყოფით გადაინაცვლებას შეესაბამება წონა, რომლის შეიძლება შემდეგი პროპორციით.

$$1 \text{ მგ} = 2,8 \text{ დანაყოფს}$$

$$y = 1,7 \text{ დანაყოფს}$$

$$y = \frac{1,7}{2,8} = 0,6 \text{ მგ}$$

ამგვარად, იმისათვის, რომ ისარმა გადაინაცვლოს 1,7 დანაყოფით და წონასწორობის წერტილი დაემთხვეს ნულოვან წერტილს, წონა უნდა გადიდდეს 0,6 მგ-ით. ამიტომ სწორი წონა ტოლი იქნება

$$8,133 + 0,0006 = 8,1336 \text{ გ.}$$

თუ სასწორის მგრძნობიარობა წინასწარ არ არის განსაზღვრული, მაშინ მას პოულობენ თვით აწონის პროცესში. ამისათვის რეიტერს გადავწევნ კალის მესამე დანაყოფიდან მეოთხეზე და პოულობენ წონასწორობის მეორე წერტილს. დაეუშვათ, დატვირთვის დროს, რომელიც ტოლია 8,134 გ, მიღებულია შემდეგი ანათვლები.

ანათვლი მარცხნივ	ანათვლი მარჯვნივ
1,2	
1,4	16,1
საშუალო = 1,3	
$T = \frac{16,1 + 1,3}{2} = 8,7$	

8,133 გ დატვირთვის დროს წონასწორობის წერტილი ტოლია 11,5, 8,134 გადატვირთვის დროს კი—8,7. ცხადია, ამ სიდიდეებს შორის სხვაობა წარმოადგენს სასწორის მგრძნობიარობას. მგრძნობიარობა ტოლია 11,5—8,7=2,8. შემდეგ გამოთვლებს აკეთებენ ზემოთ აღწერილი ხერხით.

მეორე ხერხი მეოთხე ნიშნის პოვნისა მდგომარეობს იმაში, რომ რეიტერს გადაიტანენ მხრეულის მესამე და მეოთხე დანაყოფს შორის და თითოეული მდგომარეობისათვის პოულობენ წონასწორობის წერტილს. აწონა ითვლება დამთავრებულად რეიტერის ისეთი მდგომარეობის დროს, როცა წონასწორობის წერტილი დაემთხვევა ნულოვან წერტილს. განხილულ შემთხვევაში ეს იქნება მაშინ, როდესაც რეიტერი იქნება მხრეულის სკალის მესამე წილადურ დანაყოფზე, რაც შეესაბამება 0,6 მგ.

ზოგჯერ შეიძლება აწონა გავამარტივოთ, გამოვტოვოთ პირველი ეტაპი — ნულოვანი წერტილის განსაზღვრა. ნულოვანი წერტილის პოვნა აუცილებელი არ არის, თუ ორი აწონა ერთმეორეს მისდევს, მასთან ერთი მათგანი ეკუთვნის თვით ტარის წონის განსაზღვრას (მაგალითად, საათის მინა), მეორე კი — ტარისას ნივთიერებასთან ერთად. ძალზე საგულისხმოა, რომ ორ აწონას შორის დროის შუალედი იყოს მცირე (არა უმეტეს 1 საათისა). გარდა ამისა, საჭიროა, რომ ამ დროის პერიოდში სხვა მომუშავემ არ ისარგებლოს სასწორით და მასზე არ ახდენდეს გავლენას სხვა რაიმე მექანიკური და სითბური ზემოქმედება.

პირველი აწონისას წონასწორობის წერტილს შეიძლება ჰქონდეს ნებისმიერი მნიშვნელობა (სკალის დანაყოფის შუა დანაყოფთან ახლოს). მეორე აწონისას ცდომობენ, რათა წონასწორობის მეორე წერტილი დამთხვევს პირველს. თითოეული აწონისას დაშვებული იქნება გარკვეული ცდომილება, მაგრამ ორივე შემთხვევაში ეს ცდომილება ერთნაირი იქნება. ნივთიერების წონას პოულობენ სხვაობით — ნივთიერების ტარასთან ერთად წონასა და ტარის წონას შორის, ამისათვის ერთნაირი ცდომილებანი კომპენსირდება და მიიღება სწორი შედეგი.

ნულოვანი წერტილისა და წონასწორობის წერტილის განსაზღვრა მოკლე ქანაობის ხერხით. წონასწორობის წერტილის პოვნის ხერხი ისრის რამდენიმე გადახრიდან საშუალო არითმეტიკულის გამოთვლით წარმოადგენს ზუსტ, მაგრამ საკმაოდ ხანგრძლივ პროცესს. მუშაობის დაჩქარებისათვის სარგებლობენ უფრო სწრაფი ხერხით — მოკლე ქანაობის ხერხით. ეს ხერხი დამყარებულია ისრის ორი თანამიმდევრული გადახრიდან საშუალო არითმეტიკულის პოვნაზე. მხოლოდ საჭიროა, რომ ისრის უდიდესი გადახრა არ სცილდებოდეს სკალის მეხუთე და მეთხუთმეტე დანაყოფის ზღვრებს. რაც ნაკლებია ისრის გადახრის სიდიდე ცენტრალური დანაყოფიდან; მით უფრო ზუსტია აწონა.

ხერხი დამყარებულია იმაზე, რომ მოკლე გადახრები ძალზე ნელია, მიიღევა და ამიტომ ორივე ქამის ერთნაირი დატვირთვისას, ორი ერთმანეთის საწინააღმდეგო გადახრა თითქმის ტოლია. მაშინ ამ ორი გადახრის საშუალო არითმეტიკული იქნება თითქმის ზუსტად წონასწორობის წერტილის ტოლი.

ნათქვამს ნათელყოფს შემდეგი მაგალითი.

დაუეშვათ, რომ წონასწორობის წერტილის განსაზღვრისას მიღებულია შემდეგი ანათვლებია

ანათვალი მარცხნივ

6,6

6,7

საშუალო 6,65

ანათვალი მარჯვნივ

13,2

13,1

13,0

საშუალო 13,1

მაშინ ჩვეულებრივი ხერხით ნაპოვნი წონასწორობის წერტილი ტოლი იქნება

$$T = \frac{6,65 + 13,1}{2} = \frac{19,75}{2} = 9,87,$$

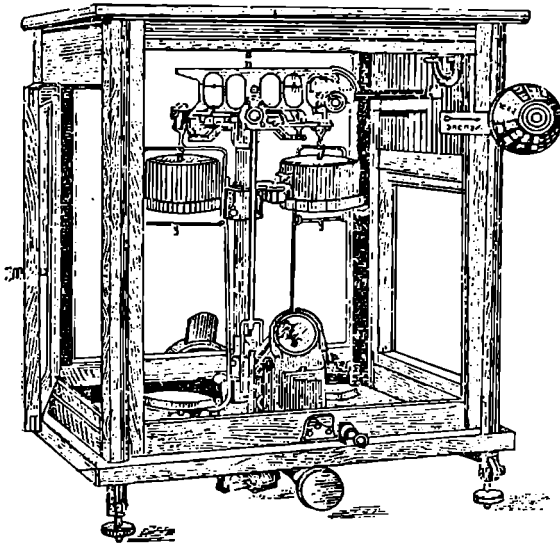
მოკლე ქანაობის ხერხით კი

$$T = \frac{13,1 + 6,7}{2} = \frac{19,8}{2} = 9,9,$$

ე. ი. სხვაობა შეადგენს მხოლოდ 0,03 დანაყოფს. სასწორის მგრძობიარობისას სამი დანაყოფი 1 მგ-ზე ეს სხვაობა შეესაბამება აწონის ცდომილებას, რომელიც ტოლია 0,01 მგ. ასეთი უმნიშვნელო ცდომილება შეიძლება უგულებელყოფოთ.

მოკლე ქანაობის ხერხით აწონისას ჩვეულებრივ თელიან, რომ ქვედა სკალის შუა დანაყოფი არის არა მეთე, არამედ ნულოვანი, მარცხნივ გადახრას თელიან უარყოფითად, მარჯვნივ კი — დადებითად. ამ დროს არ უნდა დაევიწყოთ შედეგის ნიშნის ჩაწერა.

სხვა სისტემის ანალიზურ სასწორზე აწონა. საქარხნო ლაბორატორიებში, სადაც ანალიზის შესრულების, კერძოდ აწონის სიჩქარეს აქვს დიდი მნიშვნელობა, ძალზე მოხერხებულია სასწორი, რომელიც აღქურვილია საპაერო დამამშვიდებლებით (დემპფერებით) ნაირსაწონების დასაწყობად და ავტომატური მოწყობილობებით. დემპფერული ანალიზური სასწორები (ნახ. 18) განსხვავდება ჩვეულებრივ სასწორისაგან შემდეგი ლეტალებით:



ნახ. 18. ანალიზური დემპფერული სასწორი.

სასწორის ვერტიკალურ სვეტზე ორივე მხარეს ჯამებს ზევით (ზოგიერთი კონსტრუქციის სასწორებში ჯამების ქვეშ) მიმაგრებულია ორი ალუმინის ღრუ ცილინდრი. ქვევიდან ორივე ცილინდრი იხურება სახურავებით. ზევიდან ცილინდრები ღიაა და მათში შედის ორი სხვა ცილინდრი, რომელთაზე მცირე დიამეტრისა, რომლებიც სახურავზე მოთავსებული კაუჩუბით ჩამოკიდებულია ჯამების საკიდარზე. ეს არის ეგრეთ წოდებული საპაერო დამამშვიდებლები ანუ დემპფერები; ისინი ზემოდან დახურულია, ქვემოდან კი — ღია.

არეტირის დაშვებისას სასწორის მხრეულთან და ჯამებთან ერთად ხდება საკიდებზე ჩამოკიდებული დემფერული ცილინდრების ქანაობა (დაშვება და აწევა), რის შედეგად ხდება ისრის რხევის ჰაეროვანი დამუხრუჭება. ამიტომ სასწორის ისარი ერთი-ორი გადახრის შემდეგ სავსებით ჩერდება.

მხრეულის მარჯვენა საყურეზე დამაგრებულია ვანივი თამაसा. მასზე ჰკიდებენ ნაირსაწონებს საერთო წონით 10-დან 990 მგ-მდე. ამგვარად, ამ საწონებით სარ-

გებლობისას არ არის აუცილებელი სასწორის 1 გ უფრო ნაირსაწონების დაწყობა. ნაირსაწონებს აქვს რგოლების ფორმა, ისინი ჩამოკიდებულია განივი თამასის ზემოთ, კაუქებზე. სასწორის ყუთის მარჯვენა კედელზე დამაგრებული ბერკეტების სისტემის საშუალებით კაუქები შეიძლება დაიწიოს, ან აიწიოს, ამ დროს რგოლისებრი ნაირსაწონი წამოეცმება თამასაზე. ამას იგივე მნიშვნელობა აქვს, რაც ჯამზე იმავე წონის ჩვეულებრივი ნაირსაწონების მოთავსებას.

ბერკეტით მართვა (მათი დაწევა და აწევა) ხორციელდება სასწორის ყუთის მარჯვენა მხარეზე მყოფი დისკოსებრი სახელურის მობრუნებით. იგი წარმოადგენს ორ მბრუნავ დისკოს, რომლებზეც აღნიშნულია ციფრები. გარეთა დისკოს მობრუნებით თამასაზე თავსებები ნაირსაწონებს, წონით 100-დან 500 მგ-მდე, შიგა დისკოს მობრუნებით კი—10-დან 50 მგ-მდე. ამგვარი ხერხით თამასაზე დაწყობილი ნაირსაწონების სავრთო რაოდენობის განსაზღვრისათვის გამოყენებულია უძრავი მაჩვენებელი, რომლის პირდაპირ დისკოზე კითხულობენ წონას. ასე, მაგალითად, თუ მაჩვენებლის პირდაპირ გარე წრეზე დვას ციფრი 3 და შიგაზე 70, ეს იმას ნიშნავს რომ თამასაზე ჩამოკიდებულია 370 მგ.

მილიგრამებსა და მილიგრამის მეათედებს ამგვარ სასწორებზე პოულობენ ისრის ვადახრით. ანათვალის მოხერხებულად აღებისათვის სასწორს ერთვის ვეიტოგრაფი — ოპტიკური მოწყობილობა გაშუქებული ეკრანით, რომელზეც ჩანს ისარზე მიმავრებული მიკროსკალის გადიდებული გამოსახულება. ეკრანი ნათდება სასწორის ყუთის უკანა კედელზე მოთავსებული გამნათებლის საშუალებით. გამნათებლის ნათურა ავტომატურად ირთვება ქსელში ტრანსფორმატორის საშუალებით არეტირის დისკოსებური სახელურის მობრუნებით.

ისრის ვადახრების შემთხვევაში სკალის ნულოვანი წერტილიდან პირვანდელი მდგომარეობის აღდგენა ადვილად ხერხდება სახელურის მობრუნებით, რომელიც სინათლის სკალას გადაადგილებს მარჯვნივ ან მარცხნივ.

სასწორის მგრძნობიარობა ისეთია, რომ მისი ერთ-ერთი ჯამის 10 მგ. ვადახრითვისას ისარი მიკროსკალასთან ერთად გადაიხრება ნულოვანი მდგომარეობიდან ზუსტად 10 დანაყოფით. ეს ვადახრა შეიძლება წაკითხულ იქნას დანაყოფის მეათედის სიზუსტით (თითოეული დანაყოფი შეესაბამება 1 მგ, მეათედი ნაწილი 0,1 მგ). დემპფერული მოწყობილობა სწყვეტს ისრის მოძრაობას, და ამისათვის მესამე და მეოთხე ნიშანი შეიძლება წაკითხულ იქნას ეკრანზე თითქმის უშუალოდ არეტირის მობრუნებისთანავე. მაშასადამე, ასეთი სასწორები, ჩვეულებრივ სასწორებთან შედარებით ხასიათდება შემდეგი უპირატესობით.

1) 10-დან 500 მგ-მდე წერტილსაწონების მოთავსება სასწორზე ხდება ავტომატურად.

2) მესამე და მეოთხე ნიშნის მოსანახავად არ არის საჭირო რეიტერის ხანგრძლივი გადაადგილება სასწორის მხრეულზე;

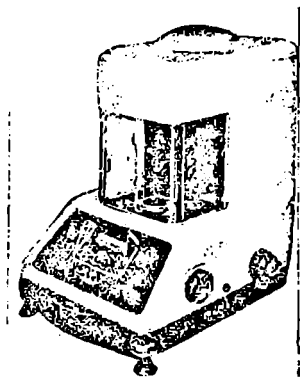
3) არ არის აუცილებელი ნულოვანი მდგომარეობიდან ორივე მხარეს ისრის რხევის ათვლის მეთოდით სარგებლობა და ამ რხევათა საშუალო არითმეტიკულის გამოთვა საპირო დამამშვიდებლების დახმარებით. ისარი მყისვე ჩერდება სკალის შესაბამისი დანაყოფის პირდაპირ.

ყველაფერი ეს ხელს უწყობს ასეთ სასწორზე სწრაფ აწონას. დემპფერულ სასწორებზე აწონის სიზუსტე არაა ნაკლები ჩვეულებრივ სასწორზე აწონილთან შედარებით. სასწორის მგრძნობიარობა დროთა განმავლობაში შეიძლება შეიცვალოს, და მაშინ ვადახრით 10 მგ-ით არ გამოიწვევს ისრის ვადახრას ზუსტად სკალის 10 დანაყოფით. ასეთ შემთხვევაში აუცილებელია მგრძნობიარობის რეგული-

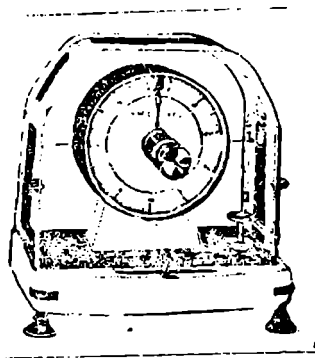
რება, რასაც აღწევენ მხრეულის შუაში დამაგრებელი ვერტიკალურ ღეროში ჩა-
ხრახნილი ქანჩის შემობრუნებით.

ერთჯამიანი სასწორი. ახალი კონსტრუქციის ანალიზურ სასწორებს აქვს მხო-
ლოდ ერთი ჯამი, რომელიც განკუთვნილია ასაწონი საგნისათვის. ნახ. 19-ზე ნაჩ-
ვენებია არათანაბარმხრიანი მიკროანალიზური სასწორის საერთო ხედი, რომელიც
იძლევა 20 მგ-მდე წონით საგნების აწონის საშუალებას 0,001 მგ სიზუსტით.
1 მგ-დან 1 გ-მდე წვრილსაწონების დაკიდება შესაძლებელია ხელსაწყოს შიგნით
მყოფი მხრეულის ერთ-ერთ მხარეზე გვერდით განლაგებული სახელურების ბრუნ-
ვის საშუალებით. მილიგრამის ნაწილები ათვლება სასწორის განათებულ სკალა-
ზე, ისე, როგორც ეს კეთდება ლემბერტიან სასწორზე.

ტორზიული ხასწორი. ტორზიული სასწორები განკუთვნილია წონაყის სწრა-
ვად ასაწონად 1 მგ-დან 1 გ-მდე დიაპაზონში. ნახ. 20-ზე ნაჩვენები ამ ტიპის სას-



ნახ. 19. ერთჯამიანი სასწორი
(საერთო ხედი).



ნახ. 20. ტორზიული სასწორის
საერთო ხედი.

წორების მოქმედება დამყარებულია დაკიმული სიმის გრეხვის კუთხის განსაზღვ-
რაზე, სიმზე მიმაგრებული მხრეულის ერთ-ერთი მხარის გადატვირთვით გამოწვე-
ული გავლენით. მხრეულის მარჯვენა კავი გამოყენებულია ასაწონი საგნების ჩამო-
საკიდად, მარცხენა ტარის გასაწონასწორებლად. სახელურს მაჩვენებელ ისართან
ერთად აბრუნებენ მანამდე, ვიდრე მხრეული არ დაკავებს ნულოვან მდგომარეო-
ბას, რაც ჩანს მხრეულის მაჩვენებლის მდებარეობით ასათვლელ სკალაზე სას-
წორის ზედა ნაწილში მოთავსებული ფანჯრიდან. საგნის წონას განსაზღვრავენ
მაჩვენებლები ისრის მდებარეობით სასწორის დისკოსებურ სკალაზე.

ნაირსაწორების შემოწმება და შესწორებები აწონისას. აწონის ყველა მეთოდი იძლევა სწორ-
შედგეს მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ნაირსაწონები სწორია, ე. ი. ნაირსაწონების ნამდვი-
ლი წონა ტოლია მისი ნომინალური მნიშვნელობისა. თუ ნაირსაწონების წონა რამდენადმე განსხ-
ვავდება ნომინალური მნიშვნელობისაგან, მაშინ სწორი აწონისათვის საჭიროა თითოეული ნაირ-
საწონის ცდომილების სიდიდის ცოდნა. ნაირსაწონების თითოეულ ახალ ასაწობს მისი დაზღუდ-
ვის შემდეგ შეადარებენ სანიმუშო ნაირსაწონებს.

შეღებების შედეგს აფორმებენ ცნობის სახით, რომელშიც ნაჩვენებია თითოეული ნაირსაწო-
ნის ნამდვილი მასა და ცდომილება. მაგრამ ღროთა განმავლობაში ნაირსაწონები ცვლება, სინესტის,
მეავეების ორთქლისა და მექანიკური ზემოქმედების გამო. ამას მიყვარათ იქამდე, რომ გარ-

ვერღე დროის შემდეგ ნაირსაწონების წონა იცვლება და საჭირო ხდება მათი შედარება სანიმუშოსთან. ისევე როგორც სხვა მასის წონების, ანალოზური ნაირსაწონების შემოწმება ხდება სპეციალურ სახელისწილში. ჩვენს კანონმდებლობის თანახმად ნაირსაწონების წონა და ანალოზური საწირო ორ წელიწადში ერთხელ საჭიროებს აუცილებელ შემოწმებას.

ნაირსაწონების შემოწმებისათვის, როგორც ოფიციალური მეთოდი, მიღებულია მენდელეევი და ბორდას მეთოდი.

წინაზე შემოწმება პერაში. ცნობილია, რომ ყველა სხეული, ჩამირული სითხეში, ან ვაზში „პარკავს“ გარკვეულ წონას“. ეს დანაკარგი ტოლია სხეულის მოცულობაში ხსნარის, ან ვაზის წონისა. ამიტომ სწორი შედეგი მიიღება მხოლოდ სიკარგიღეში აწონისას. პარკში აწონისას მოიღება ე. წ. „პარკუნებითი წონა“, რომელშიც, ამისათვის რომ მივიღოთ კვშმარტივი წონა, საჭიროა შესწორების შეტანა. შესწორების შეტანის აუცილებლობა საჭირო აღარ არის იმ შემთხვევაში, თუ ნაირსაწონების მოცულობა ტოლია ასაწონი სხეულის მოცულობისა და ამისათვის „წონაში დანაკარგი ნაირსაწონებისათვის და ასაწონი სხეულისათვის ერთნაირია“. მაგრამ ეს იშვიათად ხდება. ამიტომ ძალზე ზუსტი ანალოზის დროს საჭირო ხდება შესწორების შეტანა. ამ შესწორების ანგარიში რთულია. ანგარიშის გამარტივებისათვის შესწორების შეტანის მაგიერ სარგებლობენ ე. წ. რაციონალური ატომური წონებით, რომელსაც გამოთვლილია პარკზე აწონისას შესწორების შეტანის გარეშე, ე. ო. მოკუნებითი ატომური წონებით. სარგებლობენ რა ამით, გამოთვლისას უბეზლობენ სწორ შედეგს.

§ 30. ქიმიური მინა, კვარცი და ფანიფური

ქიმიური ანალოზისათვის გამოიყენება სპეციალური ქიმიური კურკელი. მას უყენებენ განსაკუთრებულ მოთხოვნებს. მათარი მათ შორის შემდეგია:

1. კურკელი უნდა იყოს თერეულად მდგრადი, ე. ო. უნდა იტანდეს ტემპერატურის მკვეთრ მერყეობას. სწრაფი გაცივებით, ან გასხეულებით არ უნდა სედებოდეს.

2. კურკელი უნდა იყოს ქიმიურად მდგრადი. მგავე ან ტუტე ხსნარები, აგრეთვე გამოხდოლი წყალი და სხვა ნივთიერებები ხანგრძლივი ზემოქმედებისას, განსაკუთრებით ტემპერატურის აწევისას, ნელა ხსნის იმ მასალას, რისგანაც დამზადებულია კურკელი, ამასთან კურკელიდან ზოგიერთი ნივთიერება (ტუტე მეტალები, სილიციუმის ორჟანგი და სხვა) გადადის მასალაში ხსნარში, აქვეყიანებს მას, რის გამო ანალოზის შედეგი მიიღება არასწორი. იმის მიხედვით, თუ რა დანიშნულება აქვს ანალოზს, მოთხოვნა ქიმიურ კურკელს მიმართ შეიძლება იყოს სხვადასხვა. ამისათვის უმთავრესად ლაბორატორიებში სარგებლობენ მინის, ფთაფურის, კვარცის, პლატინის და სხვა მდგრადი ნივთიერების მასალისგან დამზადებულ კურკელთ.

ქიმიური მინის ხარისხებზე. მინის ქიმიური კურკელის დასამზადებლად იყენებენ სპეციალური ხარისხის მინას.

ჩვეულებრივი მინა შეიცავს უმთავრესად სილიციუმის, კალციუმის და ნატრიუმის ეანგეულებს. ასეთი მინის ქიმიური გამძლეობა დიდი არ არის. როგორც აღნიშნული იყო, წყლით, მყვანით, და განსაკუთრებით ტუტით დამუშავებისას იგი ნაწილობრივ იხსნება, რასაც მიყვარათ ანალოზის არასწორ შედეგად. ამიტომ ქიმიური ანალოზისათვის მინის კურკელს ამზადებენ გაღილებული მდგრადობის მქონე მინისგან. ამ მიზნით მის შედგენილობაში შეკუთავთ სხვადასხვა ეანგეულები, ან ცულოან მინის შემადგენელი ნაწილების თანაფარდობებს. საბჭოთა კავშირში ქიმიურ კურკელს და აპარატურას ამზადებენ რამდენიმე მარკის მინისგან. უმთავრესი მათ შორის არის:

№-2. ეს მინა შეიცავს 78%-მდე SiO_2 და ალუმინის, რკინის, კალციუმის და ნატრიუმის ეანგეულებს. N 846—მინა №-2-ისაგან განსხვავებით შეიცავს კალციუმისა და ნატრიუმის ეანგეულებს; ნაყელს რაოდენობას, რის ნაცელად შეყვანილია 3—4% ბორისა და მაგნიუმის ეანგეულები.

№ 23. ამ მინის შედგენილობაში შედის 3%-მდე ბორის ანჰიდრიდი და 7—8% კალციუმის ეანგეუ. რაც შეეხება SiO_2 და ნატრიუმის შემცველობას, მინა №-2 მარკისთან შედარებით შემცირებულია.

თ ე რ მ ო გ ა მ ძ ლ ე მ ი ნ ა („პირექსის“ ტიპის) შეიცავს 12—13%-მდე ბორის ანჰიდრიდს, 80—81% SiO_2 და მხოლოდ ალუმინის, რკინის, კალციუმის და ტუტე მეტალების ფუტე ეანგეულების მცირე რაოდენობას.

პირველი ორი მარკის მინისაგან დამზადებული კურკელი განუთვნილია დაბალი ტემპერატურის პირობებში გახურებისათვის, როცა ტემპერატურის მკვეთრი მერყეობა არ ხდება. იგი არ სედება, თუ მას უცებ 120—140° C-დან გავაცივებთ ოთახის ტემპერატურამდე.

თერმული მინისაგან დამზადებულ ნაწარმს გააჩნია დიდი თერმული მდგრადობა და იტანს 22:—240° C-დან ოთახის ტემპერატურამდე მკვეთრ გაცივებას“.

* ГОСТ 3184—46 და 6236—52.

მინის ნაყეთობათა ქიმიურ მდგრადობას ახასიათებენ 2 N ტუტის ხსნართან, ან 1 N გოგირდ-შეავსთან, აგრეთვე გამოხილ წყალთან დუღილის დროს ფართობის ერთეულზე წონაში დანაყარით. უველაზე ნაკლებ მინაზე მოქმედებს მჟავების ხსნარები. ასე, 100 სმ² ზედაპირზე წონის მქსიმალური დასაშვები დანაყარე 1 N გოგირდის მჟავასთან დუღილით 3 საათის განმავლობაში E—2 და N 23 მინისათვის შეადგენს 0,5 მგ, ხოლო მინა „პირექსი“-სათვის ტოლია 0,10—0,15 მგ. რამდენადმე მეტი რაოდენობა მინარეებისა გამოაქვს გამოხილ წყალს. ვაცი-ლებით ძლიერად მოქმედებენ ტუტე ხსნარები, მასთან მათ მოქმედების მიმართ უფრო მდგრადია E—2 და № 23 მინისაგან დამზადებული ნაყეთობანი. ასე, მაგალითად, „პირექსის“ მინის თეთ-თეული 100 სმ² ზედაპირიდან 2 N ნატრიუმის ტუტის ხსნართან 3 საათის დუღილისას შეიძლება დაიყაროს 90 მგ-მდე და მინა № 23 და E-2-დან შესაბამისად—60 მგ-მდე.

ვაცილებით მეტია საანალოზო ხსნარის გაქუქვიანება მინიდან გამოტანილი მინარეებით, როდესაც ტუტე ხსნარებს ვაორთქლებთ სიმშრალემდე, ამიტომ მინის ქურქული დიდ ხნით არ უნდა იყოს შეხებაში ტუტე ხსნარებთან. ტუტე ხსნარებთან მუშაობის შემთხვევაში უჭირბესია ფაიფურის ქურქვის ხმარება.

მინის ქურქვლის ხმარების შემთხვევაში მის ზედაპირიდან გამოიწველება (გამოიტანება) ადვილად ხსნადი კომპონენტები, და ამგვარად, მიიღება შედარებით უფრო მდგრადი ფენა. ამის გამო მუშაობის დროს მინის ქიმიური მდგრადობა იზრდება.

როდესაც მინის ზედაპირზე იყენებენ მინის შემდეგ ნაყეთობებს: კიქები, კოლბები, საათის მონები, საფილტრავი ტიგლები, ძაბრები, მატარა კიქები აწონისათვის, ექსიკატორები და სხვა. ამ ქიმიური ქურქვისადმი მოპყრობის წესები აღწერილია არაოგანული ქიმიის პრაქტიკულში¹. საზომი ქურქული მოცულობითი ანალიზისათვის აღწერილია 31 პარაგრაფში.

კვარცხის ქურქული. კვარცის მინისადმი დამზადებულ ქურქულს გააჩნია ძალზე დიდი თერმულ-მდგრადობა. ეს აიხსნება კვარცის თბური ვაფართოების კოეფიციენტის უმნიშვნელო სიდიდით. 800°-მდე გახურებული კვარცის მინის ქურქული ადვილად იტანს უცებ ვაციებას ცივ წყალში ჩადებისას. კვარცის ქურქული შეიძლება გახურდეს 1500°-მდე. მაგრამ 1100—1200° C დიდი ხნით გახურებისას კვარცის მინა თანდათანობით გამოიღება, ე. ი. დეზულობს კრისტალურ სტრუქტურას და გამოყენებისათვის უყარავს ხლებს.

მჟავების მოქმედების მიმართ კვარცის ქურქული ძალზე მდგრადია. ასე, კონცენტრირულ მინერალურ (გარდა ფტორწყალბადმჟავის) მჟავასთან დუღილით წონაში დაიკარგვა ხდება არა უმეტეს 1—2 მგ. ზედაპირის 100 სმ². მაგრამ მდგრადობა ტუტეების, კალციუმის ეანგისა და ა. შ., მიმართ ვაცილებით ნაკლებია, ამიტომ კვარცის ქურქული არ გამოიყენება ტუტე ხსნარებთან მუშაობის დროს.

კვარცის მინა სრულად მდგრადია გამდნარი კალის, ტყვიის და თუთიის მიმართ. მაგრამ გამდნარი ანთიმონი, სპილენძი, ეერცხლი და ალუმინი შლიან კვარცის მინას.

კვარცის მინისაგან აყეთებენ ქიმიურ კიქებსა და ტიგლებს. სილიციუმის ორჟანგის სახესხვაობას წარმოადგენს მინერალი ავჯიტი, რომელიც გამოიყენება როდინის ვასაყეთებლად. ავჯიტის როდინი ხასიათდება დიდი სიმაგრით და გამოიყენება სხვადასხვა მყარი ნივთიერების (სილა, თიხა სხვადასხვა მინერალებისა და მთის ქიშხის, მინის, ცემენტის და სხვა) წერილად ვასაფხვიერებლად. უხეშად დაფხვილი ნივთიერების მცირე ულუფების (0,2—0,3 გ) დაწვრილმანებას აწარმოებენ ფილტაქვას ბრუნვითი მოძრაობის საშუალებით.

ფაიფურის ნაყეთობა. ფაიფურის ნაყეთობას ამაზადებენ ისეთი მასალისაგან, რომლის შედეგ-ნილობაში შედის კაოლინი, მინდურის შპატი და კვარცი. მზა ნაწარმს მოაქიქებენ.

მინის ქურქულთან შედარებით ფაიფურის ნაყეთობანი ვანიჩრევა დიდი თერმული, ქიმიური და მექანიკური მდგრადობით.

თერმული მდგრადობა ხასიათდება ფაიფურის ნაყეთობის უნარით ვაუძლოს ტემპერატურის მნიშვნელოვან მერყობას. ასე, ფაიფურის ტიგლებმა და ქამებმა უნდა ვაუძლონ 800°-მდე ხანგრძლივ გახურებას და არ უნდა მოგვეცეს ბზარები ჩვეულებრივ ტემპერატურამდე ნელა ვაციებისას.

ქიმიური მდგრადობა ხასიათდება 100 სმ². ზედაპირზე წონის დანაყარით 2 N სოდის, ან 10% მარილმჟავის ხსნართან 3 საათიანი დუღილისას. ვარჯილი ნაყეთობისათვის ეს დანაყარე სოდის ხსნართან დუღებისას არ უნდა აღემატებოდეს 20 მგ და მჟავის ხსნართან დუღებისას—3 მგ. ფაიფურის ქურქვის მექანიკური ვამძლეობა, ანუ სხვადასხვანაირი მექანიკური ზემოქმედების მიმართ წინააღმდეგობა აგრეთვე მნიშვნელოვნად უფრო დიდია, ვიდრე მინის ქურქვისა.

* С. А. Балезин, Г. С. Раузовский, А. И. Филъко. Практикум по неорганической химии, Изд-во „Советская наука“, 1954.

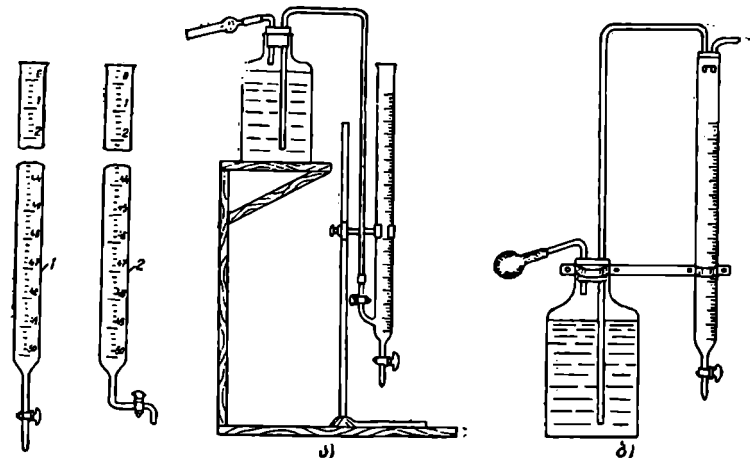
ფაფურის კურკელი უფრო გამძლეა, ვიდრე მინისა, ისეთი მსხვრეველი არ არის და უფრო იშვიათად გამოდის წუობიდან. ფაფურისაგან ამზადებენ ჯამებს ხსნარების ასაორთქლებლად—ტრეკებს—ნაღებების გასაბურებლად, როდინებს, შპატელებს და სხვა.

პლასტიკური მასალების ნაერთებია. ძალზე სუფთა (ნახევრადგამტარები და სხვა) ნივთიერებათა ანალოზის დროს ნაპოვნია, რომ მინიდან წყალსაყ კი გამოაქვს სილიციუმის, ბორის, რკინის, სპილენძის, თუთიის და სხვა შესამჩნევი რაოდენობა. ჩვეულებრივი კვარცის მინის კურკლიდან აგრეთვე გამოიტანება სილიციუმი ბორი, ალუმინი, რკინა. ამგვარი ანალოზებისათვის ამჟამად იყენებენ მხოლოდ პლასტიკური მასისაგან ამზადებულ კურკელს. უფრო მოხერხებულია ფტორპლასტის ნაერთებანი. ისინი თერმულად მდგრადებია და მასში შეიძლება ავორთქლოთ ხსნარები ჭურაზე და ა. შ. პლასტმასებისაგან ამზადებულ კურკელში მოხერხებულია სილიციუმის ფტორწყალბადმთავითი დამლა წყლის აბაზანაზე გაცხელებისა და მთელი რიგი სხვა სამუშაოების შესრულება. პლასტმასებისაგან ამზადებულ ჭაბრები შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ფტორწყალბადმთავის შემცველი ხსნარების გასაფლტრავად.

§ 31. საზომი პურველი

საზომი კურკელი განკუთვნილია ხსნარების მოცულობის გასაზომად. ისინი სხვადასხვა საზომისაა. უფრო მნიშვნელოვან საზომ კურკლებს წარმოადგენენ ბიურეტები, პიპეტები და საზომი კოლები, რომელთაც იყენებენ ხსნარის მოცულობის ზუსტად გაზომვისათვის. პიპეტებს და საზომ კოლებს ჩვეულებრივ გამოიყენებენ საანალიზო ხსნარის რამდენიმე განსაზღვრულ ნაწილად დაყოფისათვის. ამისათვის წონაჯს ხსნიან და ხსნარს ახაებენ საზომ კოლბაში განსაზღვრულ მოცულობამდე. შემდეგ კი პიპეტით იღებენ ნიმუშს პარალელური და ცალკეული კომპონენტების განსაზღვრისათვის.

იმ შემთხვევაში, როცა საკმარისია დაახლოებით გაზომოს ხსნარის მოცულობა, იყენებენ საზომ ცილინდრებს და მენზურებს*.



ნახ. 21. ბიურეტები:
1. პირდაპირი ონკანით.
2. გვერდითი ონკანით.

ნახ. 22. ბიურეტის შეერთება შუშის კურკელთან, რომელშიც მოთავსებულია სათადარიგო სამუშაო ხსნარი.

ბიურეტებში. ბიურეტები წარმოადგენს გრძელ ცილინდრისებურ დანაყოფებთან კურკელს. ონკანით, ან სხვა საყრდენით (სურ. 21). დიდი დანაყოფი აღნიშნულია ყოველ თვითნებულ მილილიტრ-

* საზომი კურკლების ტექნიკური პირობებისათვის იხ. ГОСТ—1770—42.

ზე, პატარა კი მილიტრის ყოველ მეათედ ნაწილზე. ვაკირდებით რა მენისკის მდგომარეობას ბიურეტის დანაყოფებს შორის, გარკვეული ჩვეისას, შეიძლება გავზომოთ მოცულობა 0,01—0,02 მლ. სიზუსტით.

შენადობებში, ამ მინერალებში სხვადასხვა ჩანართების, სასამართლოს ექსპერტიზისათვის და ა. შ. ქიმიური ანალიზების დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს ანალიზის მიკროკომპიურ მეთოდებს*.

რაოდენობით მიკროკომპიურ ანალიზში გამოიყენება წონით, მოცულობითი და სხვა მეთოდები. მცირე მოცულობის ხსნარების გასატიტრავად გამოიყენება სპეციალური ფორმის ბიურეტები — მიკრობიურეტები, რომლებიც საშუალებას იძლევიან ვაიზომის ხსნარების 0,1—0,01 მლ რიგის (და ნაკლები) მოცულობები, სიზუსტით 0,01—0,01 მლ-მდე და ზოგიერთი მიკრობიურეტები უფრო მეტი სიზუსტით**.

განვიხილოთ ჩვეულებრივი ბიურეტებით მუშაობის მეთოდიცა, რომლებიც უფრო გავრცელებულია ქიმიურ ლაბორატორიებში.

• დანაყოფის ნომერაცია ბიურეტში მიღის ზემოდან ქვემოთ. ბიურეტები ჩვეულებრივ არის 25 და 50 მლ ტევადობის, იშვიათით 100 მლ. მიკროანალიზში გამოიყენება 10, 5 და 2 მლ მოცულობის ბიურეტები.

ბიურეტები არის სხვადასხვა კონსტრუქციის. უფრო ხშირად ლაბორატორიაში იყენებენ პირდაპირ ან გვერდით ონკანთან ბიურეტებს (იხ. სურ. 21).

ბიურეტს აყენებენ ვერტიკალურად რკინის შტატივზე. მომჭერის თათებზე, რომელიც განკუთვნილია ბიურეტის დასაჭერად, წინასწარ წამოაყვამენ რუზინის მილის ნაკრებს ან მათ შიგა მხრიდან გამოაფენენ საცობის საფენებს.

გატიტრული სამუშაო ხსნართ ბიურეტის ვასკულბად მასში ჩადებენ ძაბრს და ასხამენ ხსნარს. გატიტრის წინ აუცილებელია ბიურეტიდან ძაბრის ამოღება. დიდი რაოდენობა ანალიზების შემთხვევაში მუშაობის ასეთი ტექნიკა დამღლეულია. გარდა ამისა, სამუშაო ხსნარი ქუქკიანდება მონარევევით ჰაერიდან, წყალი ორთქლდება და, მაშასადამე, იცლება კონცენტრაცია. ამიტომ მუდმივი მუშაობის პირობებში ბიურეტს უერთებენ უშუალოდ იმ შუშას, რომელშიც იმყოფება სათადარიგო სამუშაო ხსნარი (სურ. 22).

22 სურათზე მოყვანილი სქემით მუშაობისას შუშას ათავსებენ ისე, რომ ბიურეტში ხსნარის დონე იყოს ყოველთვის ქვევით შუშაში მყოფი ხსნარის დონეზე. იმისათვის, რომ ბიურეტი ხსნარით შევსდეს, საჭიროა გავალოთ ბიურეტის და შუშის შემკერებელ მილზე მოთავსებული ონკანი.

ზოგჯერ გვერდითი ონკანის მაგიერ ბიურეტის ზედა ნაწილში აყეთებენ გამყვანს. ამ შემთხვევაში ბიურეტის ზევითა ზერეღში ჩადგამენ საცობს, რომელშიც გაღის სამუშაო ხსნართან შემკერებელი მინის მილი. გამყვანს უერთებენ რუზინის მილს. ბიურეტის ვასკულისათვის რუზინის მილიდან გამოწოვენ ჰაერს. ამის მაგიერ შეიძლება სამუშაოხსნართან შუშაში დაექირხნოთ ჰაერი რუზინის მსხლით (სურ. 22 ბ).

კიდევ უფრო სრულყოფილია კრაევიზინსკის ბიურეტი. ასეთი ბიურეტის ვასკულისას ხსნარის დონე ბიურეტში ავტომატურად მყარდება ნულოვან დანაყოფზე. ზედმეტი ხსნარი ვადმოიღერება შიგა ეიწრო მილის საშუალებით, რომლის ზედა ნაპირი მოთავსებულია ზუსტად ერთ დონეზე სკალის ნულოვან დანაყოფთან (ნაბ. 23).

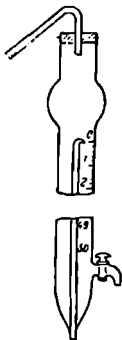
ბიურეტის მინის ონკანებს თხელ ფენად უნდა წაესვას ვაზელინი, ან უკეთესია სპეციალური საცხი***. მხოლოდ ვაზელინით არ უნდა დაეფაროთ ზედაპირის ის ნაწილი, რომელიც ონკანის ხსნარის დროს მოთავსებულია ბიურეტის ზერეღის პირდაპირ. ზოგჯერ ბიურეტს აყეთებენ მინის

* И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ. Госхимиздат, 1949.

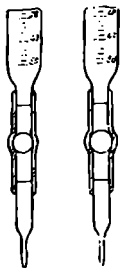
** ასეთი მიკრო- და ულტრა მიკროგატიტრის დროს აუცილებელია მხედველობაში მივიღოთ ათვლის დროს დამკვეთელი შეცდომები, რომლებიც წარმოიქმნება მიკრობიურეტის ეიწრო მილში სითხის მენისკის გამრუდების შედეგად და მინიდან ხსნარის შემდგომი გამოსვლისას. ამ შეცდომის ასაცილებლად მიკრობიურეტის შიგა ზედაპირი შეიძლება დამუშავდეს მეთილქლორისოლანის CH_2SiCl_3 -ის ხსნარით. მინის კედლებზე წარმოქმნილი სილიციუმორგანული ნაერთის თხელი ფენა ზედაპირს აძლევს პირობობურ თვისებას და იგი სრულიად შეწყვეტს დასველებას. (იხ. И. П. Алимарин и М. Н. Петрикова, ЖАХ, 10, 251, 1955).

*** ონკანებზე წასაცხებად სარგებლობენ სხვადასხვა ვაკუუმური საცხებით, რომელიც შეიძლება შემდგენიარად მომზადდეს. კოლბაში აღნობენ 50 გ ვაზელის და შეაქვთ მასში 10—15 გ წვრილად დაჭრილი არა ეულკანინებული კაუჩუკი. გაცხელებას აგრძელებენ სრულ გახსნამდე.

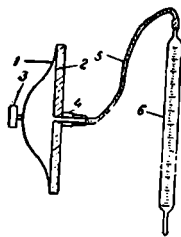
ონკანის გარეშე. ამ შემთხვევაში ბიურეტის გაგრძელებულ ნაწილს წამოაცემენ რეზინის მილის ნაჭერს, რომლის მეორე ბოლოში ათავსებენ კაპილარულ გაგრძელებულ მინის მილს. რეზინის მილის შუაში ათავსებენ მინის ბურთულას: მილის კედლები მჭიდროდ ეკვრება ბურთულას და ხსნარი არ გამოიღობება ბიურეტიდან, გატიტრების დროს ორივე თითს დააქვრენ ბურთულას



ნახ. 23. კრავენის-სის ბიურეტი.



ნახ. 24. რეზინის საკეტოანი ბიურეტი.



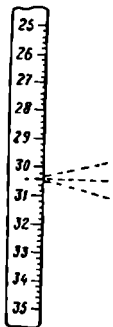
ნახ. 25. მიკრობიურეტები.

ა—შილოვის პნევმატური ბიურეტი: 1—მემბრანა; 2—ფირფიტა; 3—ხრახანი; 4—მილი; 5—რეზინის მილი; 6—მიკრობიურეტი. ბ—ბიურეტი ონკანით.



და რეზინის მილს გვერდზე ფრთხილად ვაწვევენ. მაშინ ბურთულასა და მილს შორის წარმოიშობა სანათური, საიდანაც ხსნარი ჩამოვა ბიურეტიდან (სურ. 24). ხსნარის გამოღონების სიჩქარეს არეგულირებენ მოკერის ხარისხის მიხედვით.

მიკრობიურეტის ტიპზე ნაჩვენებია 25-ე სურათზე. 25 ა სურათზე ნაჩვენებია შილოვის მხერ მოწოდებული მიკრობიურეტის სქემა, რაც დამყარებულია ხსნარის შეწოვის პნევმატური რეგულირების პრინციპზე. დანადგარი შედგება ელასტიური მემბრანისაგან, რომელიც პერმეტულადაა მიმჯგრებული ფირფიტა 2-ზე. ხრახანის 3 საშუალებით შეიძლება მემბრანასა და ფირფიტას შორის არსებული სივრტიდან ჰაერის გამოღვნა ან შესრტვა. მილი 4 და რეზინის მილი 5 აკავშირებენ აღწერილ მემბრანის მოწყობილობას უონკანო მიკრობიურეტთან 6 და მიკროპიპეტთან.



ნახ. 26. ანათვალ ბიურეტის სკალაზე.

უონკანო ბიურეტების ღირსება მდგომარეობს იმაში, რომ მათი სარგებლობის დროს გამოირიცხულია ხსნარის შეხება რეზინთან ან ონკანის დამფარავ ცხიმთან. 25 ბ სურათზე ნაჩვენებია ონკანიანი მიკრობიურეტი. ასეთი ბიურეტების ტუპალობა ჩვეულებრივ შეადგენს 1—5 მლ. ასეთი მიკრობიურეტებით მუშაობის დროს აუცილებელია განსაკუთრებული გულმოდგინეობით ვაღწეოთ თვალყური ონკანს, რათა დიდხანს არ დაეცოვით მიკრობიურეტში ხსნარი. მუშაობის დამთავრების შემდეგ აუცილებელია ბიურეტი გულმოდგინედ გაირეცხოს წყლით, წინააღმდეგ შემთხვევაში ხდება მისი „შეჭმა“.

ჩვეულებრივ რეზინისსაკეტოან ბიურეტებს იყენებენ ტუტეების ხსნართან მუშაობის დროს: ამ შემთხვევაში მინის ონკანები ხშირად „აბოკვება“. დანარჩენი სამუშაო ხსნარებით გატიტრებისას უყეთესია მინის ბიურეტებით სარგებლობა. მინისონკანიანი ბიურეტი აუცილებლად უნდა ვიხმაროთ იოდის ხსნარით გატიტრების დროს, რადგან ეს უკანასკნელი შლის კაუჩუქს.

ხმარების წინ აუცილებელია ბიურეტის გულმოდგინედ გარეცხვა. წყალი თანაბრად უნდა ასველებდეს შიგა ზედაპირს: არ უნდა იყოს ცხიმით დაფარული ადგილები, რომელიც წყლით არ სველები. სრულიად დამუშეებული მინის კედლებზე ხსნარის წვეთების დაკვება, ისე, რომ

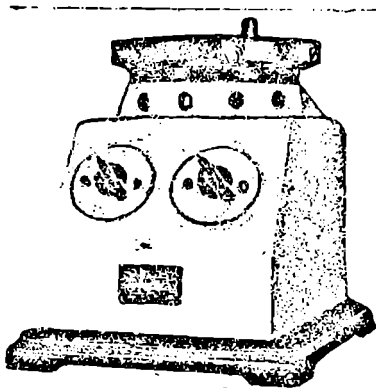
არ წვეთადეს ძირს. ამ შემთხვევაში ანალიზის დროს არ შეიძლება მიღებულ იქნას სწორი შედეგი. რადგან დახარჯული ხსნარის ნაშთილი მოცულობა არ შეესაბამება ბიურეტზე ანათვას.

მეტად საგულსხმოა, რომ დამკვირვებლის თვალი და ხსნარის მენისკის კვედა მხარე იყენებოდა ერთ პორიზორტალურ სიბრტყეში. ეს მოთხოვნა აუცილებელია დაკულ იქნას თვითველი ათვლისას. წინააღმდეგ შემთხვევაში შესაძლებელია ათვლის ცდომილება პარალაქსის გამო როგორც ეს ჩანს 26-ე სურათზე.

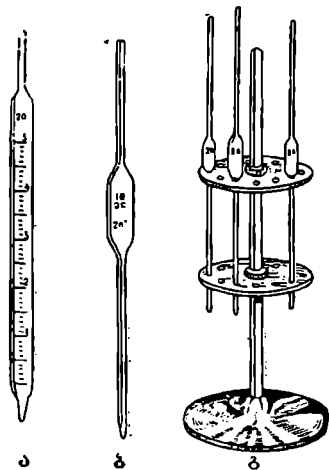
გატიტრების დამთავრების შემდეგ ათვლის სისწორე დიდადა დამოკიდებული ბიურეტიდან ხსნარის გამოღინების სისწრაფეზე. ძალზე ჩქარი დინების შემდეგ ონკანის დაკეტვისთანავე ანათვალი იქნება არასწორი, რადგან ხსნარის ნაწილი შეჩვევა მინის კედლებზე და ჩამოღინება რაღაც დროს გავლის შემდეგ. 25 მლ მოცულობის კარგი ბიურეტის შემთხვევაში კაპილარის სვეტის ნახერტი უნდა იყოს ისეთი, რომ საკეტის სრული გახსნისას ხსნარი ბიურეტიდან დაცალოს არა უმცირეს 25—45 სეკ. 50 მლ მოცულობის ბიურეტისათვის ხსნარის გამოღინების დრო შეადგენს 45—55 სეკ. მაგარ ამ შემთხვევაშიც კი ხდება ხსნარის მცირეოდენი ჩაქონვა. ამიტომ ანათვალი შეიძლება გაკეთდეს არაუადრეს 30 სეკ. გატიტრების დამთავრების შემდეგ.

მუშაობის დროს ბიურეტს ამაგრებენ შტატივის თათში ზუსტად ვერტიკალურ მდგომარეობაში. ბიურეტის ონკანი უნდა იმყოფებოდეს მარჯვნივ. 1 ონკანი უნდა გაეაღოთ და დაკეტოთ მარცხენა ხელით, მარჯვენათი კი უნდა აირიოს კონუსურ კოლბაში მყოფი საანალიზო ხსნარი. ზევიდან ბიურეტს ახურავენ მინის ხუფს.

გატიტრის დროს ხსნარის არევისათვის და სხვა შემთხვევებში მოხერხებულია მაგნიტური სარეველებით სარგებლობა (ნახ. 27). კიჭა ან კონუსური კოლბა გასატიტრი ხსნარით თავსდება სარეველას დისკოზე და ხსნარში ათავსებენ დამაგნიტებულ ფოლადის ლეროს. სარეველას ქსელში ჩართვის შემდეგ ლერო იწყებს სწრაფად ბრუნვას და კარგად ურევს ხსნარს.



ნახ. 27. მაგნიტური სარეველას საერთო ხედი.



ნახ. 28. პიპეტები. ა—ცილინდრული; ბ—განვირებულ; გ—შტატივი პიპეტებით.

პიპეტები. პიპეტებს იყენებენ ხსნარის ზუსტი მოცულობის აღებისა და ერთი კურკლიდან მეორეში გადატანისათვის. ისინი არიან ორი სახის: ცილინდრული და გაფართოებული ნაწილით (სურ. 28).

ცილინდრული პიპეტი (სურ. 28 ა) წარმოადგენს დანაყოფიან ვიწრო მინის ცილინდრს. დიდი დანაყოფები აღნიშნულია ყოველი მილილიტრის შემდეგ, პატარები—მილილიტრის მეათედი ან შესამედი ნაწილის შემდეგ. ეს პიპეტები კეთდება 1, 2, 5, 10 და 25 მლ მოცულობით. მათი საშუალებით შეიძლება გაიზომოს ნებისმიერი ხსნარის მოცულობა. მხოლოდ ცილინდრული პიპეტები ნაკლებ ზუსტია, ვიდრე გაფართოებულნაწილიანი (სურ. 28 ბ).

გაფართოებულნაწილიანი პიპეტი წარმოადგენს წვრილ მინის მილს, რომელიც შუა ნაწილში გაფართოებულია. პიპეტის ზეითა, ვიწრო ნაწილში აღნიშნულია ერთი წრიული ხაზი, რომელიც შემოფარგლავს სრულიად განსაზღვრულ მოცულობას. პიპეტის ტყეალობა მილიტრებში აღნიშნულია გაფართოებულ ნაწილის ზედაპირზე. ასეთი პიპეტით სარგებლობისას შეიძლება ამოვიღოთ მხოლოდ ისეთი მოცულობა ხსნარისა, რომლისთვისაც განკუთვნილია პიპეტი. გაფართოებულნაწილიანი პიპეტები მზადდება 0,5 დან 100 მლ-მდე.

იმისათვის, რომ გაეჯსოთ პიპეტი, იქცევიან შემდეგნაირად. პიპეტის ქვედა ნაწილს ჩაუმეგებს ხსნარში, რომელსაც შეიწოვენ პირით* ზეითა ნახვრეტიდან. არ არის საჭირო პიპეტის წვერი ძალზე ღრმად არ იყოს ჩაშვებული ხსნარში, მაგრამ ამეე დროს აუცილებელია უურადლება მიეაქციოთ, რომ პიპეტის ქვედა ბოლო ამოწოვის დროს ყოველთვის იმყოფებოდეს ხსნარში, წინააღმდეგ შემთხვევაში სთხებ ადვილად მოხვდება პირში. შეწოვისას საჭიროა უურადლება მიეკეცის იმას, რომ პიპეტის ზეითა ბოლო დარჩეს შვრალი. იმის შემდეგ, რაც ხსნარის ღონე აიწეეს ქვეს ზეით, სწრაფად დახვრავენ პიპეტის ზეითა ნახვრეტს მარჯვენა ხელის საჩვენებელი თითით და უქირაუთ რა იმავე ხელით, ამოღებენ პიპეტს ხსნარიდან.

ახლა პიპეტიდან ფრთხილად გამოუმეგებენ ცოტ-ცოტა ხსნარს მანამდე, სანამ ხსნარის მენისკის ქვედა მხარე არ შეეხება მინაზე აღნიშნულ ხაზს. ამისათვის თითს ფრთხილად გადაწევენ ან უზრადოდ ანელებენ თითის დაქერას, ისე რომ ჰაერი ნელა ვადიოდეს პიპეტის შიგნით ეანის უსწორო ადგილებში; მამინ ხსნარი იწეებს ვამოსელას. იმ მომენტში, როცა მენისკი შეეხება ხაზს, ისევე მაგრად დააქერენ თითს, რითაც შეწელება სთხბის ვამოდენა პიპეტიდან. მენისკის მდგომარეობის დაკვირვებისათვის საჭიროა დაცულ იქნას ის წესები, რომლებიც აღწერილია ვანყოფილებაში, ბიურეტების შესახებ.

ზოგჯერ მენისკამდე ხსნარის დაყენის შემდეგ პიპეტის ქვედა ბოლოზე რჩება წვეთი, ამ წვეთის ამორეგენ კოლბის ყელვზე პიპეტის ბოლოს შეხებით. თუ პიპეტი ძალზე ღრმად იყო ჩაშვებული ხსნარში, პიპეტის ვარეთა ყელვებს ამშრალევენ ფილტრის ქაღალდით.

პიპეტიდან ხსნარის ვამოსხმისას მისი ბოლო უნდა ეხებოდეს კურკლის ყელვს, და თვით პიპეტი ამოყოფბოდეს ვერტიკალურ მდგომარეობაში, მაგრამ ძალზე მკირე დახრით. იმის შემდეგ, რაც მთელი ხსნარი ვამოდერება, აცლან ყიდეე 15 წამს და მხოლოდ ამის შემდეგ მოამორებენ პიპეტის ბოლოს კურკლის ყელვდან. ხსნარის მკირე რაოდენობა ყოველთვის რჩება წვერში, მაგრამ ამას უურადლებას არ აქცევენ, რადგან პიპეტის დამზადების დროს ხაზს აღნიშნავენ ხსნარის ვამოდენების ამ წესის დაცვით.

ხაზოში კოლებები: დიდი მოცულობის ხაზოში კოლებები (250 მლ-დან 1 ლ-მდე) იხმარება უმთავრესად სამუშაო ტიტრირანი ხსნარების დასამზადებლად. ხაზოში კოლებების 100-დან 500 მლ-მდე სწირად ვამოიყენებენ აგრეთვე იმ შემთხვევაში, როცა საჭიროა საანალოზო ხსნარი მიეიყენონთ ვანსაზღვრულ მოცულობამდე, იმ ვარაუდით, რომ ავილოთ შემდეგი ვანსაზღვრისათვის მხოლოდ ხსნარის ნაწილი. ასეთი ხერხი ნებას იძლევა მოვახდინოთ რამდენიმე ვანსაზღვრა ერთი წოაკეიდან.

§ 32. პლატინისა და სხვა მებტალმების ნაკეთობანი

პლატინის ნაკეთობის თვიხებები და ვამოყენება. პლატინა ძვირფასი მეტალია და მასთან მეუშაობისას უნდა დაცულ იქნას ვანსაკუთრებელი სიფრთხილე და ზუსტად დავიკეთოთ შთადამი მოპყრობის წესი.

პლატინის კურკლის ვამოყენება ნებადართულია შემდეგი სახის სამუშაოებში**.

1. ტუტე მეტალმების კიმირეი ვანსაზღვრა;
2. მუევაში უხსნადი სილოკატების შეღობა, ან შესობა ტუტე მეტალმის კარბონატებთან;
3. სილიკუმის მუევის ვანსაზღვრა;
4. მუევაში უხსნადი ცეცხლგამძლე ეანგუელების შეღობა ბორის ანჰიდრიდთან და ბიფტო-რიდთან.

* საჭიროა თაიდანვე ეისწავლოთ შეწოვა პირით და არა ფილტვებით. იგულისხმება, რომ მენე ნიეთერებანი (მაგ. ამონიუმის ხსნარი, ბრომი, ტუვიის მარილები, სპილენძი, ვერცხლისწყალი და ასე შემდეგ) არ შეიძლება უშუალოდ პირით შეიწოვოს პიპეტში. ამ მიზნით ვამოიყენებენ სხვადასხვა მოწყობილობას. ზოგჯერ შეიძლება მოეიქცეთ შემდეგნაირად: პიპეტს რეზინის მილის საშუალებით შეუერთებენ ჩამრეცხის იმ გრძელ მილს, რომლიდანაც ჩეუელებრივ ვამოდერება წყალი, ახლა შეიწოვენ ჰაერს ჩამრეცხის მოკლე მილიდან. ამ დროს პიპეტიდან ჰაერი ვაივლის ჩამრეცხში, ამიტომ მენე ნიეთერებანი პირში ადარ მოხვდება.

** ГОСТ 5015—49.

5. ფტორწყვილობადმქვეავითან მუშაობა.

6. არააქროლადი ნიეთიერებების განსაზღვრა მკავედში.

7. სპილენძის, ნიკელის, კობალტის, ელექტროწითი განსაზღვრა.

გარდა ამისა, პლატინის ნაყეთობას იყენებენ საარბიტრაჟო ანალიზებში და კვლევების ახალ დარგებში.

ყველა ამ ჩამოთვლილი სამუშაოების დროს პლატინა რომ არ დაზიანდეს, საჭიროა მისი თვისებების კარგად ცოდნა.

სუფთა პლატინა ძალზე რბილი მეტალაა. პლატინის ნაყეთობის სიმკვრივის მისაცემად მას აზნადებენ პლატინის შენადნობისაგან ირიტუმის მცირე რაოდენობასთან*.

პლატინის ნაყეთობა კიმიური ზემოქმედების მიმართ ძალზე მდგრადია. მას აქვს ლღობის მაღალი ტემპერატურა (1770° C) და სითბოს დიდი გამტარია. პლატინა არ იხსნება არც აზოტის, არც მარილის და გოგირდის მქვეაში. აზოტის და გოგირდის მქვეას, აგრეთვე მარილისა და გოგირდის მქვეას ნარევი არ მოქმედებს მასზე. იგი არ იხსნება ფტორწყვილობადმქვეაში, რომელიც ენერგიულად ხსნის მინის, კვარციისა და ფთფურის ნაყეთობას.

პლატინის ტიველი შეიძლება გამოყენებულ იქნას ნალექების გასახურებლად 1100—1200° და ზევით.

მაღალი სითბოგამტარობის გამო ტიველში მოთავსებული ნალექი ძალზე მალე ხურდება ალის ტემპერატურამდე, მაშინ როცა ფთფურის ტიველთ მუშაობისას მათი მცირე თბოგამტარობის გამო სითბო იკარგება გამოსხივების შედეგად. ამიტომ პლატინის ტიველის ვახურებისას ბენზინის ან ვაზის ნათურაზე მიიღება გაცილებით უფრო მაღალი ტემპერატურა. იგულისხმება, რომ პლატინის და ფთფურის ტიველებში ამ განსხვავებას არა აქვს მნიშვნელობა ელექტრომუდელეში ვახურებისას.

ვახურებული პლატინის ნაყეთობა ძალზე ჩქარა ცივდება, რაც საშუალებას იძლევა ვახურებული ნალექი ალდნად გადმოტანის შემდეგ აწონის 10—12 წუთის შემდეგ, იმ დროს, როცა ფთფურის ტიველის სრული გაცივებისათვის საჭიროა 35—40 წუთი.

წონით ანალიზში უფრო ხშირად იყენებენ პლატინის ტიველებსა და ქამებს. პლატინის ქამებს იყენებენ საანალიზო ნიეთიერების ფტორწყვილობადმქვეათი გასახსნელად, ტუტე მეტალებს განსასაზღვრად, ელექტროანალიზში და სხვა მიზნებისათვის.

პლატინასთან მუშაობის წესები. 1. ვაზის ან ბენზინის ალთან პლატინის ვახურებისას საჭიროა უზრუნველყოფა მივაქციოთ იმას, რომ ალი იყოს უფერული. თუ სარგებლობენ მხოლოდ ან მანათობელი ილით, რომელიც შეიცავს არასრული წვის პროდუქტებს, ნახშირბადის ნაწილაკები წარმოქმნის პლატინასთან კარბიდს. შემდეგი ვახურებისას კარბილის ნახშირბადი იწეება (გამოიწეება), პლატინის ზედაპირი მსხვრევალი ხდება და მისგან დროთა განმავლობაში სცილდება მეტალის წერილი ფურცლები. უფერო ალით სარგებლობის დროს პლატინას უნდა ხედებოდეს ალის მხოლოდ ზედა ნაწილი. არ შეიძლება ტიველის შეტანა ალის შუა ნაწილში, რადგან აქ არ ხდება ალის სრული წვა.

2. პლატინის ტიველში არ შეიძლება ვახურდეს მძიმე მეტალები და მათი ისეთი შენაერთები, რომელთაც შეუძლიათ ალდგნენ მეტალამდე. პლატინა ადვილად შელდვება მრავალ მეტალთან, რის გამოც ხდება ფხეიერი, მსხვრევალი და ამის გამო იშლება ნაქრებად. ასეთ მეტალებს მიეკუთვნება ტყვია, ბისმუტი, სპილენძი, რკინა და სხვა, ისეთივე მოქმედებას იწევენ მეტალების ქანგულეები, როცა მას წყავენ ფილტრთან ერთად. ფილტრის წვის დროს წარმოქმნილ ნახშირთან შეუძლია ალდგნის მეტალების ქანგულეები თავისუფალ მეტალამდე და ამის გამო ტიველი ფუქდება. ამავ მისზეთი არ შეიძლება პლატინის ტიველში ვახურდეს მძიმე მეტალების ნიტრატები ალდგენლების თანაობისას.

3. არ შეიძლება ავორთქლოთ და ვახურთოთ პლატინის ტიველში სამეფო არაყი, ან ისეთი ხსნარების და ნიეთიერებების ნარევი, რომლებიც გამოყოფენ თავისუფალ ქლორს და ბრომს. ასეთ ნარევეს მიეკუთვნება, მაგალითად, დამქანგულეები (KMnO₄, K₂Cr₂O₇ და სხვ.) მარილმკვას ან ქლორიდების და ბრომიდების თანაობისას.

4. არ შეიძლება ვახურდეს პლატინის ტიველში ფოსფორისა და დარიშხანის ნაერთები, ალდგენლების თანაობისას. ფოსფორის და დარიშხანის მაღალ ტემპერატურაზე ადვილად უერთდება პლატინას და იწეებს ტიველს გაფუქებას.

5. არ შეიძლება ვახურდეს პლატინის ტიველში ნატრიუმის სულფიდი ან მათი წარმოქმნილი ნიეთიერებანი და მათი ნარევები (მაგალითად, ნატრიუმის სულფატისა და ნახშირის ნარევი).

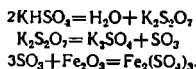
* პლატინის ნაყეთობის სიმკვრივის გაზრდის მიზნით, ამჟამად ტიველებსა და ქამებს აზნადებენ შესქელებული ზევითა ნაპირით.

6. პლატინის ქურქელში არ შეიძლება გახურდეს ან გაღვდეს მწყავე ტუტეებში.

7. ის ნივთიერებები, რომლებთანაც ნებადართულია პლატინის ქურქელში მუშაობა, აგრეთვე მოქმედებენ პლატინაზე. ასე მაგალითად, სოდასთან ან პიროსულფატთან თითოეული შედეგობისას შეიმჩნევა პლატინის ქურქელის წონაში დაკლება (ჩამდენიმე მეათედი მილიგრამით). ამას ანგარიშს არ უწევს, მით უმეტეს, რომ აღნიშნული ნივთიერებები მოქმედებს მხოლოდ პლატინის ზედაპირზე და არ აფუჭებენ მას. სოდა ნაკლებ მოქმედებს პლატინაზე, ვიდრე პიროსულფატი. სოდას და გვარჯილასთან შეღობა იწვევს წონის შესამჩნევ დანაკარგს.

საჭიროა აგრეთვე მხედველობაში მივიღოთ, რომ პლატინის კვალს, რომელიც ხსნარში გადადლის შეღობის შედეგად, შეუძლია გამოიწვიოს ანალოზის შემდეგ მსველელობაში ერთგვარი გართულება.

პლატინის ქურქელის გახუფთავება. გაქუქვიანებული ქურქელის გახუფთავება ჭერ უნდა შეეცადოთ აზოტის ან მარილის მეთაფი დამუშავების გზით. აუცილებლობის შემთხვევაში დამუშავებას ახდენენ გაცხელებით. თუ ეს საქმეს არ შეუძლია, მაშინ მიმართავენ ტრიგელში შესაბამისი გაღობის წესით გახუფთავებას. ყველაზე ენერგიულად მოქმედებს კალუმის პიროსულფატი ან ბისულფატი. გახუფთავებისათვის ტრიგელში ათავსებენ 2—3 გრამ ერთ-ერთ ამ მარილთან და ახურებენ გაღობამდე. თან ცდილობენ, რომ ტემპერატურამ ძლიერ არ მოიმატოს, მაგრამ საჭიროა, რომ ტრიგელში მასა გაღვდეს და თითო ტრიგელ გახურდეს წითელ ვარვარებამდე. ტრიგელს ჩამდენიმე წუთს იყავებენ ამ მდგომარეობაში, შემდეგ აციკებენ და შენაღობობს ხსნარს ცხელ წყლთ კალუმის ბისულფიტის (ან პიროსულფატის) მოქმედება მეტალის ეანგულუმზე, რომლითაც გაქუქვიანებულია ტრიგელი, მაგალითად, Fe_2O_3 -ზე დამყარებულია შემდეგ რეაქტაზე:



ზოგჯერ ჩამდენიმე გახურების შემდეგ პლატინის ზედაპირი ხდება რუხი ფერის და ქარგავს პლატინის ნაქეთობებისათვის დამახასიათებელ ელვარებას. ეს აიხსნება პლატინის გადაყრისტალეზის პროცესის დაწყებით. თუ გადაყრისტალეზის პროცესი არ შეჩერდება, მაშინ პლატინა მსხვერვალი ხდება და უჩნდება ბზარები.

გადაყრისტალეზის პროცესის შესაჩერებლად ტრიგელის ან თინჯანის ზედაპირი გაეხეხოთ სველი კვარცის სილის დამრგვალებული მარცვლებით. უმჯობესია პლატინის ტრიგელს გასახურებლად ჩადოთ პლატინის მსხვილი მათულის სამკუთხედი. თუ ასეთი სამკუთხედი არა გვაქვს, შეიძლება ჩვეულებრივი ფაფურის სამკუთხედის ხმარება, მაგრამ ყურადღება უნდა მიექცეს მისი სისუფთავეს. ზოგჯერ ნახშირ სამკუთხედებზე წარმოიქმნება ეანგის ნაფრქვევი ან ფაფურის გაქუქვიანებულია სხვა მეტალუმის ეანგულუმით. ასეთი სამკუთხედებით სარგებლობა არ შეიძლება. მოვთავსებთ რა სუფთა ტრიგელის ფაფურის სამკუთხედში, ყურადღება უნდა მივაქციოთ იმას, რომ ტრიგელი არ შეეხოს რკინის მათულს, რომელზეც წამოცმულია ფაფურის სამკუთხედის მილი; ეს შეიძლება მოხდეს მაშინ, თუ ფაფურის მილი გატეხილია და რკინის მათული გამოშვებული გარკვეულ მანძილზე.

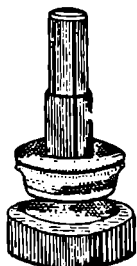
პლატინის შენადნობი ირიდიუმთან მაღალ ტემპერატურაზე, ($1000^{\circ}C$ ზევით) ჩამდენადმე აქროლდება. ამიტომ ასეთ მაღალ ტემპერატურაზე გახურების შემდეგ ხდება ტრიგელის წონის ჩამდენადმე, ($0,2-0,3$ მგ) შემცირება.

სხვა მეტალისაგან დამზადებული ქურქელი და მოწყობილობა. ზოგჯერ შემთხვევაში უხდებათ ოქროს, ვერცხლის, ნიკელის და რკინის ტრიგელების და ქამების გამოყენება.

ოქროს ტრიგელები და ქამები მონუხებულა ტუტეებთან შეღობისას ან ტუტე ხსნარის აორთქლების შემთხვევაში. ოქროზე ტუტე არ მოქმედებს. ამავე მიზნისათვის შეიძლება გამოყენებულ იქნას ვერცხლის ქურქელიც.

ოქროს ლობის ტემპერატურა აღწევს 1050° , ვერცხლის კი 960° , ამიტომ ვერცხლის, ან ოქროს ტრიგელში შეღობის დროს არ შეიძლება ბენზინის ან გაზის ნათურების გამოყენება, რადგან ტრიგელი ამ დროს შეიძლება გაღვდეს.

ნიკელის ტრიგელს იყენებენ აგრეთვე უხსნადი ნივთიერების შესაღობად ტუტეებთან ან ნატრიუმის ზეანგთან. ეს ნივთიერებები შესამჩნევად მოქმედებს ტრიგელის მასალაზე და გარკვეული დროის გავლის შემდეგ გამოდნის წყობიდან. მაგრამ ნიკელისა და რკინის ტრიგელები საკმაოდ



ნას. 29. ფოლადის სანაყი.

იაფია. ნიკელისა და რკინის ტივლების გამოყენება არ შეიძლება. თუ საანალიზო ნეთიერებაში შედგომის შემდეგ უნდა განისაზღვროს რკინა ან ნიკელი.

მყარი ნეთიერებების (ზოგიერთი მინერალუმი, ფეროშენადნობებით და სხვა) დასაწერილობად სარგებლობენ ფოლადის როდინით (ნახ. 29).

საქარხნო და საწარმოო ლაბორატორიებში ნიმუშის გასაფხვიერებლად იყენებენ მექანიკურ როდინს, რომელსაც ფილაქაჟა ბრუნავს ელექტრომობტორის საშუალებით.

§ 33. მიკრო- და ულტრამიკრორაოდენობითი ანალიზი

ანალიზის ჩვეულებრივი რაოდენობითი, კერძოდ წონითი და მოცულობითი მეთოდების ნაკლია ანალიზისათვის ნეთიერების დიდი რაოდენობის საჭიროება. ეს ნაკლი შეიძლება აღმოიფხვრას საეციალურ შემთხვევაში, თუ ვისარგებლებთ რაოდენობითი ანალიზის მიკრო- და ულტრამიკრომეთოდებით, რომლებიც გამოსადგეია რამდენიმე მილიგრამი და მიკროგრამი ნეთიერების ანალიზისათვის*. ჩვეულებრივი ანალიზის და მიკროანალიზის მეთოდების ქიმიური საფუძველი ერთი და იგივეა, რადგან ორივე შემთხვევაში მიმდინარეობენ ერთნაირი ქიმიური რეაქციები. ძირითადი განსხვავება მდგომარეობს ექსპერიმენტის ტექნიკაში და გამოყენებულ აპარატურაში.

მიკროანალიზისათვის საკმარისია 0,01—10 მგ ნეთიერება, ულტრამიკროანალიზისათვის კი — რამდენიმე მიკროგრამი. ასეთი მცირე რაოდენობა არ შეიძლება აიწონოს ჩვეულებრივ ანალიზურ სასწორზე. ამიტომ ულტრამიკროანალიზის თავისებურება მდგომარეობს საეციალური სასწორების გამოყენებაში. სასწორები სხვადასხვა კონსტრუქციისაა. სასწორის ერთ ძირითად ნაწილს წარმოადგენს წმინდა კვარცის ძაფი, რომელიც დამაგრებულია ერთი ბოლოთი დახრილ მდგომარეობაში. ასაწონ ნეთიერებას მოათავსებენ ჩამოკიდებული ძაფის დამაგრებულ ბოლოზე და განსაზღვრავენ გადახრის კუთხეს მისი პირვანდელი მდგომარეობიდან. ეს კუთხე პროპორციულია ნეთიერების წონისა.

უფრო გავრცელებულია სასწორი კვარცის ძაფით, რომელიც ჰორიზონტალურად ეხვევა. ამ ძაფის შუაში ჯვარედინად მიმაგრებულია ჰორიზონტალური კვარცის უღელი. გადატვირთვის გავლენით უღელის მხარეთაგანი გადაიხრება ჰორიზონტალური მდგომარეობიდან. იგი მიჰყავთ თავდაპირველ მდგომარეობამდე კვარცის ძაფის მოჭერით და საზღვრავენ მოჭერის კუთხეს, რომელიც იწვევს ზედმეტ გადატვირთვას.

განხილული ანალიზის მეთოდების სხვა თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ ყველა ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს ძალზე მცირე მოცულობის ხსნარებში, რომლებიც ხშირად არ აღემატებიან მილილიტრის რამდენიმე მეათასედ ნაწილს. ყველა დალექვას ასრულებენ პატარა სინჯარებში, გაფილტვრის მაგიერ მიმართავენ ცენტროფუგირებას და ა.შ. ულტრამიკროანალიზში ძალზე მცირე მოცულობის ხსნარებით მუშაობისას იყენებენ მიკროსკოპს. ყველა ქიმიური რეაქცია აწარმოებენ მიკროტურბულში მიკროსკოპის სასაგნე მაგიდაზე. საეციალური მექანიკური მოწყობილობანი — მიკრომანიპულატორები საშუალებას იძლევა მიკროტურბული გასასაზღვრაევი ნეთიერებით გადაადგილდეს ობიექტივის ზედვის არეში სამი მიმართულებით — წინ და უკან, ზევით და ქვევით, მარჯვნივ და მარცხნივ. მცირე რაოდენობა ნეთიერებასთან მუშაობა ძალზე აჩქარებს ანა-

* იხ. მაგალითად, И. П. Алимарин, М. И. Петрикова, Неорганический ультрамикрoанализ, 1960; И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, 1949.

ლიზის ყველა ტექნიკურ ოპერაციას. ეს მიკროანალიზის ერთ-ერთი თავისებურებაა.

მთავარი უხერხულობა განხილულ მეთოდებისა არის ნივთიერების ყოველგვარი შესაძლო დანაყარვის აცილების აუცილებლობა, რადგან ამ დანაყარვის ფარდობითი გავლენა იზრდება საანალიზო ნივთიერების რაოდენობის შემცირების მიხედვით.

ულტრამიკრომეთოდების განვითარებას დიდი სტიმულს აძლევდა დასაწყისში ძალზე მცირე რაოდენობა ახალი ხელოვნურად მიღებული რადიოაქტიური ელემენტების თვისებების შესწავლა. ულტრამიკროანალიზის მეთოდი შეიძლება აგრეთვე გამოყენებულ იქნეს მიკრომინარეების განსაზღვრისათვის ანალიზურ კონცენტრატებში, რომლებიც მიღებულია, მაგალითად კოლექტორით თანდალექვის დროს, აგრეთვე ყველა იმ შემთხვევაში, როცა ნივთიერების რაოდენობა ჩვეულებრივი ანალიზისათვის ძალზე მცირეა.

§ 34. ჰიმნიური რეაქტივები

ანალიზის კარგი შედეგების მიღება, უპირველეს ყოვლისა, დამოკიდებულია ანალიზის სწორი მეთოდის შერჩევაზე და გამომი ხელსაწყოების სიზუსტეზე. მაგრამ ძალზე არსებითი, ხშირად კი ვადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ანალიზის დროს ხმარებული რეაქტივების—შედეგების, ტუტების და ა. შ. სისუფთავეს.

ანალიზის შედეგები შეიძლება სრულად დამახინჯებულ იყოს, თუ სარგებლობენ ისეთი რეაქტივებით, რომელიც შეიცავს მინარეებს, განსაკუთრებით განსასაზღვრავ ელემენტს და თუ ამ მინარეების რაოდენობას მხედველობაში არ მიიღებენ ანალიზის შედეგის გამოთვლისას.

ასე მაგალითად, უფრო მინის წარმოებაში ხმარებული სილის ანალიზის შემთხვევაში, დიდი მნიშვნელობა აქვს რკინის პროცენტულ შემცველობას. თუ რკინის შემცველობა 0,2—0,3%-ზე მეტია, სილა გამოუსადეგარი წარმოებისათვის, რადგან მიღებული შინა ყვითლად იქნება შეფერილი. რკინის განსაზღვრისათვის სილის წონაკს ალლობენ სოდასთან, შედეგ ხსნიან მარილმჟავით და რკინას საზღვარეულ კოლორიმეტრიულად. სილის შენალოზის განვითარებაზე იხარება არანაკლებ 20—25 მლ. მჟავასი. ადვილი დასანახია, რომ თუ მარილის მჟავა შეიცავს რკინის მინარეების თუნდაც 0,001%-ს, მაშინ ნაპოვნი რკინა დაახლოებით ორჯერ მეტი იქნება, ვიდრე სინამდვილეში შეიცავდა მას სილა და, მაშასადამე, კარგი ხარისხის სილა მიჩნეულ იქნებოდა უფარულად.

მოყვანილი მაგალითი გვიჩვენებს, რომ ანალიზის დროს აუცილებელია დიდი ყურადღება მიექცეს ხმარებული რეაქტივების სისუფთავეს. ამასთან, ჰიმნიურად სუფთა ნივთიერებების მიღება, რომლებიც სრულად არ შეიცავს მინარეებს წარმოადგენს მეტად ძნელად განსახორციელებელ ამოცანას. ჩვეულებრივ, გულმოდგინე გაწმენდის შემთხვევაში * შეიძლება მიღწეულ იქნას მინარეების მოცილება მეტი ან ნაკლები ხარისხით, მაგრამ არა სრული მოცილება. ბევრ შემთხვევაში არ არის აუცილებელი დიდი სისუფთავეის რეაქტივების ხმარება; ასე, მაგალითად, ზემოთ მოყვანილ მაგალითში საჭიროა რკინის შემცველობა მჟავაში შევამოკროთ 10-ჯერ, რომ მის მიერ გამოწვეულ ცდომილებას არ ჰქონდეს არსებითი მნიშვნელობა. სილკატში სილოციუმის ორჯანგის განსაზღვრის დროს გამოყენებულ მარილმჟავაში რკინის მინარევი, როგორც ჩანს, არაერთარ გავლენას არ მოახდენს ანალიზის სიზუსტეზე. ამიტომ ჩვეულებრივ არ მოითხოვენ, რომ რეაქტივებში სრულად არ იყოს მინარეები; გასცლებით მნიშვნელოვანია ვიცოდეთ, თუ სახელდობრ რამდენი და როგორი მინარეები არის თითოეულ რეაქტივში და თითოეულ ცალკე შემთხვევაში გამოიყენეთ საჭირო ხარისხის რეაქტივი.

* რეაქტივების გასაწმენდად სარგებლობენ სხვადასხვა ხერხით. ყველაზე მეტად გამოიყენებენ ვადაკრისტალბის მეთოდს (ზოგჯერ ორ ან სამჯერ), რომლის დროსაც დიდი რაოდენობა მინარეებისა რჩება დედა ხსნარში. თხევად რეაქტივებს ასუფთავებენ გამოხდით. ზოგიერთ მყარ ნივთიერებას აქროლებენ (მაგალითად იოდ). დაწერილებით გასუფთავების ხერხების შესახებ იხ. მაგალითად, ჟიენი: Ю. Корякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.

საბჭოთა კავშირში ქიმიური რეაქტივები კლასიფიცირდება შემდეგნაირად: უმაღლესი სი-
სუფთავის რეაქტივებს აქვთ მარკა „ქიმიურად სუფთა“ (ქ. ს.), რეაქტივებს უფრო მეტი რაოდენ-
ობა მინარევებით—„ანალოზისათვის სუფთა“ (ა. ს.) და ბოლოს, კიდევ რამდენიმე ნაკლები სი-
სუფთავის რეაქტივს ეწოდება „სუფთა“ (ს.). ჩვეულებრივ რეაქტივების მხოლოდ ამ სამ კატეგორი-
ას იყენებენ ანალიზურ პრაქტიკაში.

როგორც მოყვანილ მავალითებიდან ჩანს, სრულიად არ არის აუცილებელი ყველა შემთხვე-
ვაში ვისარგებლოთ ქიმიურად სუფთა რეაქტივებით, ხშირად გამოიყენებენ აგრეთვე რეაქ-
ტივებს მარკებით „სუფთა ანალოზისათვის“ და „სუფთა“.

ქიმიური ნეთიერებები, რომელთაც არ გაიარეს სპეციალური (ე. წ. ტექნიკური) გაწმენდა,
ანალოზისათვის არ გამოიყენება, რადგან გარეშე მინარევები მათში ჩვეულებრივ ძალზე დიდია.
სხვადასხვა მინარევების მაქსიმალურად დასაშვები რაოდენობა სხვადასხვა მარკის ქიმიურ
რეაქტივებში დგინდება სახელმწიფო სტანდარტებით (ГОСТ).

ქვემოთ მოყვანილია ზოგიერთი მინარევის დასაშვები რაოდენობა რეაქტივ მარილმჟავასა და
ნატრიუმის კარბონატში; შედარებისათვის მოცემულია აგრეთვე მინარევების დასაშვები რაოდენ-
ობა ტექნიკურ პროდუქტებში (პროცენტებში).

მ ა რ ი ლ ი ს მ ე ა ე ა

	ქ. ს.	ს. ა..	ს.	ტექნ.
SO ₄ ²⁻	0,0002	0,0005	0,002	0,4
Cl ₂	0,0002	0,0002	0,001	—
Fe	0,00005	0,0001	0,0005	0,03
As	0,000005	0,00001	0,00002	0,01
მძიმე მეტალები	0,0002	0,0005	0,001	—
არააქროლადი ნაშთი .	0,001	0,002	0,01	—

ნ ა ტ რ ი უ მ ი ს კ ა რ ბ ი ნ ა ტ ი

Cl ⁻	0,001	0,002	0,005	1,0
SO ₄ ²⁻	0,004	0,005	0,01	0,1
NO ₃ ⁻	0,001	0,001	0,002	—
SiO ₂	0,003	0,003	0,01	—
Ca, Mg .	0,01	0,02	0,02	—
Fe	0,0001	0,0003	0,001	—
გახურებისას დანაკარგი .	1,0	1,0	1,5	—

შხედველობაში იღებენ რა რეაქტივების ღირსსუფთავებს, მათი გამოყენებისას საჭიროა დაცულ
იქნას მთელი რიგი სიფრთხილე, რომ თავიდან იქნას აცილებული გარეშე ნეთიერებებით მათი
გაქუჩყიანება. რეაქტივები უნდა შეუინახოთ მინის კურჩველში ან საციობიან ქილაში; მინის კურ-
ჩველზე უნდა მიეკრას ქაღალდი, რომელზეც ეწერება რეაქტივის დასახელება და აღნიშნული იქ-
ნება მისი კლასიფიკაცია (მარკა). რეაქტივის ამოღება საჭიროა შპატელთი ან კოვჩით, და არა ქა-
ღალდით ან ხელებით. იმის შემდეგ, რაც ამოღებულია საჭირო რაოდენობა, ქილას მამინევე ხუ-
რავენ საციობით. ზოგიერთი რეაქტივი აუცილებლად უნდა დაეიცვათ სინესტის ან პაერის ნახშირ-
ორგანო გავზის მოქმედებისაგან (მაგალითად, NaOH). ამ შემთხვევაში ქილის ყელსა და საციობს
აპარათინებენ. ზოგჯერ რეაქტივი უნდა დაეიცვათ სინათლის მოქმედებისაგანაც (მაგალითად,
AgNO₃, KJ და ა.შ.).

თხევად რეაქტივებს, განსაკუთრებით მჟავებს, უნდა ვინახავდეთ მინის შუშებში მიხეხილ
მინის საციობით; რეზინის ან კორბის საციობების გამოყენება ამ შემთხვევაში დაუშვებელია, რადგან
ისინი ორთქლის მოქმედებით ადვილად იშლებიან და აქუჩყიანებენ სითხეს. ტუტის ხსნარებს ხუ-
რავენ მინის არამიხეხილი (უშპიფო) საციობებით. წინააღმდეგ შემთხვევაში საციობი ამოიქმება
და გარკვეული დროის შემდეგ კურჩველს ვეღარ გავხსნიათ.

განსაკუთრებულ მოთხოვნებს უყენებენ რეაქტივებს, რომლებიც გამოყენებულია ძალზე სუ-
ფთა მასალების ანალიზისათვის (ნახევარგამტარები და სხვა). უპირველეს ყოვლისა, აქ დაუშვე-
ბელია გამოყენებულ იქნას წყალი, ორჯერ გამოხდილიც კი, თუ მისი გამოხდისათვის, და განსა-
კუთრებით შენახვისათვის, გამოყენებული იყო მინა ან კვარცი. ამ შემთხვევაში აუცილებელია

გამოყენებულ იქნას მხოლოდ მდგრადი პლასტმასები. დისტილირებული წყალი რეკომენდებულია დამატებით გაიწმინდოს იონჯამცველებით, რომლებიც მოთავსებულია პლასტმასის მილუმში.

შედეგები, აგრეთვე ამიაკი, რომლებიც ტრანსპორტირებული იყო შინის ჭურჭლით, შეიცავენ ბევრ მინარევებს; ეს მასალები აუცილებელია გადაიდენოს. ზოგჯერ გადადენიან ვაცხელების გარეშე; ამისათვის ექსტრაორის ძირზე ასხამენ კონცენტრირულ HCl (ან NH₃), მის ზეით კი ათავსებენ ღია პლასტმასის ჭურჭელს ბიდისტილატით. 1—2 ღლის შემდეგ მეთვას (ან ამიაკის) კონცენტრაცია თანაბრდება და პლასტმასის ჭურჭელში მიიღება მინარევებიდან თავისუფალი 20%-იანი მარილის მეთვა (ან ამიაკი).

ასეთი ანალოზებისათვის გამოყენებული ყველა რეაქტივი საჭიროებს სპეციალურ გაწმენდას, რომელსაც აწარმოებენ ექსტრაქციის, თანდალეკვის და სხვა მეთოდების გამოყენებით.

წონითი ანალიზის ოპერაციების ტექნიკა

§ 35. ანალიზისათვის ხსნარებისა და ჰურჭლის მომზადება

ჰურჭლის გასუფთავება. გამოყენების წინ ქიმიური ჰურჭელი გულმოდგინედ უნდა გაირეცხოს. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ჰურჭლის სისუფთავეს, რადგან ნალექი ძლიერ შეკრივად ეყრის მინის ზედაპირის გაქუქიანებულ ადგილებს, და ასეთ შემთხვევაში ძნელია ნალექის რაოდენობრივად გადატანა ფილტრზე. მინის ჰურჭლის სისუფთავეს ნიშანია მინის შიგნითა ზედაპირის თანაბარი დასველება. შემოწმებისათვის ჰურჭელში (ან სხვა ჰურჭელში) ასხამენ წყალს და ბრუნვით მოძრაობით აეღებენ კედლებს, შემდეგ წყალს გადაღვირან და უყირღვიან თანაბრად დასველდა თუ არა ჰურჭლის კედლები. ცუდად გასუფთავებულ ადგილებში არ სველებია ან მათზე შეჩივება წვეთები.

ჰურჭლის გასუფთავებისათვის პირველად შექანიერ საშუალებებს იყენებენ. ჰურჭლებს რეცხავენ წყლით ქაჯრისის დახმარებით. კოლბების გასუფთავება შესაძლებელია მათში დაწერილობიანი ნალექის და წყლით უხვად დასველებული ქაჯრისის მასის (ქაჯრისის ნაგლეჯების) შეწარმებით. თუ შექანიერი გასუფთავება სასურველ შედეგს არ იძლევა, მიმართავენ ქიმიურ საშუალებებს. უფრო ხშირად სარგებლობენ ქრომის ნარევით, რომელიც წარმოადგენს კალუმის ან ნატრიუმის ბიქრომატის ხსნარს გოჯირღვიანობაში*. ქრომის ნარევის ასხამენ გაქუქიანებულ ჰურჭელში ნახევრამდე და შემდეგ, აბრუნებენ რა მას დახრილ მდგომარეობაში, ასეველებენ კედლებს, რის შემდეგ ქრომის ნარევის გაღმოსახამენ ჰურჭელში, რომლიდანაც ის დაასხეს.

ქრომის ნარევი თან საჭიროა თრახილად მუშაობა; აუცილებლად თვლი უნდა ვადვენოთ რომ ის არ მოხედეს ტანსაცმელს ან სხეულს. ამ შემთხვევაში ქრომის ნარევი სხეულის დაზიანებული ნაწილიდან დაუყოვნებლივ უნდა ჩამოიკეცოს ცივი წყლის დიდი რაოდენობით უშუალოდ ონანადან.

ძალიან კარგია ჰურჭლის გარეცხვა $\sim 0,1N K_2MnO_4$ -სა და კონცენტრირებულ გოჯირღვიან თანაბარი მოცულობების ნარევი. სარგებლობენ აგრეთვე კალუმის პერმანგანატის ტუტე ხსნარით, კალუმის ან ნატრიუმის სპირტხსნარით და სხვ. ცხიმისაგან გასუფთავება ყველაზე უფრო კარგად ხერხდება მწვანე ტუტეების გამოყენებით.

ამ წესების, გარდა ჰურჭლის გასუფთავებისათვის შეიძლება წყლის ორთქლით სარგებლობა. ორთქლის წარმოქმნელად იყენებენ საკობით დახურულ კოლბას, რომლის საცობში ჩადგმულია გრძელი მინის მილი. კოლბაში წყალს აცხელებენ აღუღებამდე, ხოლო მილზე გაღმობრქვაებულია ჰურჭელი. მილიდან ამოსული ცხელი ორთქლი კარგად ასუფთავებს მინის ზედაპირს.

გასუფთავების შემდეგ ჰურჭელს 2—3ჯერ გამოავლებენ გამოხდილ წყალს; შიგნიდან ჰურჭლის ხელსახოცით გამწარლება დაუშვებელია.

წონაჟი. საანალიზო ნიმუში უნდა ინახებოდეს სუფთა მშრალ ბიუქსში ან ჰურჭელში. წონაჟს წონიან ანალიზურ სასწორზე 0,1 მგ სიზუსტით. პირველად გაიგებენ საათის მინის წონას, შემდეგ აიღებენ ნიმუშის საჭირო რაოდენობას და გადაიტანენ მას აწონილ საათის მინაზე. ეს კარგად ხერხდება ცელულოიდის აქანაზით. ერთგვარი ჩვევის მიღებისას აწონაველად ხერხდება ნიმუშის დაახლოებით საჭირო რაოდენობის აღება, რის შემდეგ აწონით აზუსტებენ მესამე და მეოთხე წონაჟს.

* ქრომის ნარევის მოსამზადებლად 5—6 გ კალუმის ან ნატრიუმის ბიქრომატს ხსნიან 100 მლ წყალში და მიღებულ ხსნარში ასხამენ 100 მლ კონცენტრირებულ გოჯირღვიანობას.

შანს. დამწყებმა ქობს ჟერ დაახლოებით წონაჲ აწონოს ტექნიკურ სასწორზე და შემდეგ აწონა დაამთავროს ანალოზურ სასწორზე.

ლდი რაოდენობა ანალოზების ერთდროულად შესრულებისას ხშირად იღებენ ისეთ წონაკს, რომელიც უღრის ზესტად გაამუშავს მთელ რიყებს, ან საერთოდ მეთაულ ნიშნების მცირე რიყებს. შეიქცეს (მაგალითად, 1,0000 ან 0,5000 გ). ასეთი აწონით მომდევნო გაანგარიშება მარტივდება და მნიშვნელოვნად ჩქარდება, თუმცა თვით აწონა, რასაკვირველა, მიითხოვს მეტ დროსა და გარკვეულ ჩვევას.

შემდეგ წონაკს გადატანენ ქიქაში (ან ქაშში). ამისათვის წონაკიან მინას გადმოიღებენ სასწორის ქაშიდან და ფრთხილად დახრიან ქიქაზე, ამ დროს ნივთიერების ღლი ნაწილ ჩაქვივდება მინიდან ქიქაში. ნივთიერების დარჩენილ წვრილ ნაწილაკებს ამოიღებენ საათის მინის ნაპირზე, ნელი დაქვივებით. წონაკის უკანასკნელ კვალს გამრეცხი კოლბიდან წყლის ქველით ჩარეცხავენ ქიქაში. თუ ნივთიერება წყალში არ იხსნება, მაშინ შეიძლება ჩვეულებრივი, პატარა ზომის ფუნჯით სარგებლობა, რომლის ბეწვის ბლოკებით გულდასმით ჩაყარად ქიქაში ნივთიერების კვალსაც, რომ გამტევერა არ მოხდება. ფუნჯზე მცირე უწერილს ნაწილაკებს ასე ამოიღებენ: ფუნჯის ბეწვებს ღუნავენ საათის მინის ნაპირებზე და შემდეგ სწრაფად ამოიღებენ მინას, ამ დროს ბეწვები სწრაფად სწორდება და მათ შორდება მცირე ნაწილაკები. ფუნჯი უნდა ინახებოდეს სუფთად. ამისათვის მისი ხის სახელურის ბოლოს ჩადგამენ საცობის ნახერცში და მოათავსებენ შშრალ სუფთა სინჯარაში, რომელსაც ზურავენ იმავე საცობით.

ზოგჯერ საჭიროა წონაკის კოლბაში გადატანა. ამ შემთხვევაში ნივთიერებას ყრიან შშრალი ძაბრის საშუალებით, რომელიც კოლბის ყელშია ჩადგმული. უკეთესია მოკლე, ფართოყელისანი ძაბრის (ე. წ. ფუნჯილების ძაბრი) გამოყენება სხვანაირად წონაკის ნაწილ შეიძლება ძაბრის ყელში შეჩერდეს. ხშირად არასწორი მუშაობის დროს, როცა წონაკი ძალიან ღლი უღუფებით გადაქეთ კოლბაში, ნივთიერების ნაწილ მთლიანად ავსებს ძაბრის ყელს და მკიდროდ ჩერდება მასში. მაშინ უნდა ვეცადოთ ნივთიერება ძაბრის ყელდან ჩაებერტყოთ კოლბაში ძაბრზე ნელი დაქვივებით.

წყლით ჩარეცხვას ქობია ვერძლოთ, ვანსაკუთრებით იმ შემთხვევაში, როცა წონაკი წარმოადგენს უწყლო მარცხს, რომელსაც უნარი აქვს მიიერთოს წყალი. კოლბის ყელში განხვირილი ნივთიერება, შეუერთდება რა წყალს, ფუფდება და ქედავს ძაბრს, რის გამოც ზოგჯერ საჭირო ხდება წონაკის ახლად აღება. წონაკის კვალს წყლით ჩარეცხვა შეიძლება მხოლოდ მის შემდეგ, როცა მთელი ნივთიერება ჩაყრილია კოლბაში.

საქარხნო ლაბორატორიებში წონაკს ჩვეულებრივ იღებენ მეტალის (ალუმინის) ნაწილ, საიდანაც ის აღვილად, დანაქარვის გარეშე, ჩაყრება ქიქაში. შავი შენადნობის (ფოლადი, თუჩი და სხვ.) ნიმუშის ანალოზის დროს. იყენებენ დამაგნიტებულ პინცეტს ან კალამს, რომლებითაც მოხერხებულ ნაქვლების მცირე რაოდენობის აღება. ასეთ შემთხვევაში გაცალკეობს სწრაფად შეიძლება ზუსტად წონაკის აღება.

ზოგჯერ წონაკს იღებენ სხვაობით: ნიმუშს ტრასთან ერთად (მაგალითად სინჯარაში) წონიან. შემდეგ გადაყრიან პირდაპირ ქიქაში ნიმუშის გარკვეულ რაოდენობას და ნაშთს ზელახლა წონიან. წონაკის რაოდენობას პოვლობენ ორი აწონის-სხვაობით. ეს წესი გამოიყენებს დანაქარვის ნივთიერების საათის მინიდან ქიქაში გადატანისას. ამას გარდა, მნიშვნელოვნად მტორდება ნივთიერების პიგროსკოპიულობით გამოწვეული შეცდომა.

წონაკის გახსნა. გამხსნელად იყენებენ წყალს ან მჟავას. თუ ნივთიერება წყალში ხსნადია, მაშინ ქიქაში კედლებზე ჩაყოლებით ფრთხილად ასხამენ მცირეოდენ წყალს, უკეთესია ცხელს და ზრუნვითი მოძრაობით აურევენ ქიქის შიგთავსს.

წყალში უხსნად ნივთიერებას ამუშავენ მჟავებით, ჩვეულებრივ გოგირდის, მარცხის, აზოტის ან მათი ნარევი. ხშირად ასეთ წყალს იყენებენ: წონაკს ასხამენ მცირე ოდენობით წყალს და მხოლოდ შემდეგ დაასხამენ მცირე უღუფებით გამხსნელს.

მეტალებსა და კარბონატების გახსნისას მჟავაში, აგრეთვე ხსნარების ღლილოს დროს, ხდება განხების უნერგიული გამოყოფა. გაზის ბუშტებს ზედაპირული აკვის სახით თან მიჰქეთ სითხის გარკვეული რაოდენობა. დანაქარვის თაიდან ასაცილებლად ქიქის უნდა დაეახუროთ საათის მინა ისე, რომ მინის ამოზრტული ზედაპირი მიმართული იყოს ქვეით (ქიქის შიგნით). მაშინ სითხე, რომელიც გაზის ბუშტებს თან მიჰქეს, შეჩერდება მინის ზედაპირზე, მიედნება მისი ცენტრისაკენ და ისევე ქიქაში ვარდება. ნიმუშის გასახსნელად აგრეთვე შეიძლება კონუსური ქიქების ან კონუსური კოლბების გამოყენება, რომლებშიაც ჩადგმულია მოკლეყელისანი ძაბრი. ამ ძაბრიდან ასხამენ გამხსნელს; წარმოქმნილი სითხის შხეფები ჩერდება ძაბრის ზედაპირზე და ისევე ქიქაში ჩადინდება.

ზოგჯერ საათის მინის ან ძაბრის შიგა ზედაპირზე გროვდება ძალზე ბევრი სითხე, ამასთან კიქის ნაპირებსა და მინას შორის წარმოიქმნება ჰიდრაულიკური საყვირი და გაზის ან ორთქლის შემდეგი გამოყოფისას სითხე ვაშხვდება. ამ შემთხვევაში აუცილებელია მინის ან ძაბრის მცირეოდენი აწევა, რათა სითხე ჩაღინდეს კიქაში. მოხერხებულია აგრეთვე კიქის ნაპირზე მოღუნული მინის მილის მოთავსება. გახსნის დამთავრების შემდეგ სითხეს საათის მინისაგან, ან ძაბრისაგან, გამრეცი კოლბის წყლის ქაელით ჩარეცხავენ უკან კიქაში.

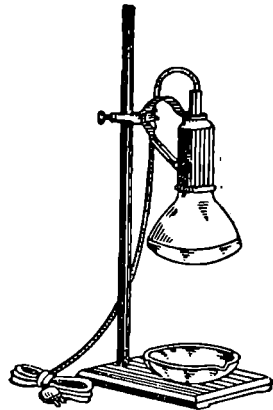
ხსნარების აორთქლება. აორთქლებისათვის შეიძლება კიქების ან ფიფურისა და პლატინის ქამების გამოყენება.

აორთქლება, ხსნარის მოცულობის შემცირების მიზნით, შეიძლება უშუალოდ კიქებში კიქის აბაზანაზე ან ელექტროქურაზე. ამ დროს აუცილებელია მინის წყირის ამოღება კიქიდან. აორთქლება ელექტროქურაზე ხდება წყნარად, ვიდრე ხსნარიდან არ დაიწყებს გამოკრისტალებას მაროლები. ამის შემდეგ, ძირზე მყოფი მყარი ნაწილაკების გადახურების გამო იწყება „ბიძგები“ და შეიძლება კიქის შიგთავსი ამოისროლოს. ამის თავიდან ასაცილებად, აორთქლების ვაგრიკლება უკეთესია წყლის აბაზანაზე. ზოგჯერ შშრალ ნაშთამდე ამოშრობა შეიძლება ბოლომდე მიიყვანონ, თუ ვისარგებლებთ ნელი ელექტროქურით, მაგრამ ამ დროს აუცილებელია ფრთხილად მუშაობა და კიქისადმი ყურადღება არ უნდა შეწყდეს.

თუ ტემპერატურა 100°-ს ზევით არ უნდა იქნეს, გამოიყენებენ წყლის აბაზანას, ამასთან ასაორთქლებელ ხსნარს გადასხამენ ფიფურის ქამში.

ხსნარი ქამში ისე უნდა ესხას, რომ ხსნარის დონე ქამის ზედა ნაპირიდან 1 სმ-ით დაბლა უნდა იყოს, სხვანაირად ხსნარი გადაცილებდა ქამის გარეთა ზედაპირზე და ამით ვარჯვეული რაოდენობა საანალიზო ნივთიერებისა დაიკარგება. ამ მოკლების თავიდან ასაცილებლად ზოგჯერ ურჩევენ ქამის ნაპირი ეაზელონის ფენით დაფარონ. ეაზელონის ფენა უნდა იყოს ძალიან თხელი, სხვანაირად მისი ნაწილი ჩავა ჭურჭელში და ხსნარის ზედაპირს დაფარავს აკეთ, რაც აორთქლებას შეაწელებს.

ქამებში ხსნარის აორთქლებისათვის მოხერხებულია ინფრაწითელი ნათურების გამოყენება (სურ. 30). ეს აჩქარებს აორთქლებას და ზღის მას უფრო წყნარს (ბიძგების 'გარეშე'), რადგანაც ამ შემთხვევაში მეტად ხურდება სითხის ზედა ფენა; ამას გარდა, აორთქლება ხდება შშრალ ატმოსფეროში, მაშინ როცა წყლის აბაზანის თავზე არის წყლის ორთქლი, რაც აორთქლებას აწელებს.



ნახ. 30. ხსნარების ასაორთქლებელი ინფრაწითელი ნათურა.

§ 36. დალექვა და ბაფრიტვრა

დალექვა. დალექვის პირობები ნალექის ხასიათის მიხედვით სხვადასხვაა. ზოგიერთ შემთხვევაში საჭიროა ურთოვრთომქმედი ხსნარების თანდათან დასხმა. ერთ-ერთი ხსნარის ნელი დასხმა ცალკეული პორციებით მოსაწყენია და ამიტომ ხშირად იყენებენ მარტივ მოწყობილობას, რომელიც აადლებს ამ პროცესს. ის შემდეგში მდგომარეობს: კიქის ზემოთ, შტატივის რგოლზე; მოათავსებენ ძაბრს, რომელშიც ჩაღებულია რამდენიმე ცალი ვაკერით ფილტრის ქაღალდის ფილტრი. ფილტრზე ასხამენ დამლქვე ხსნარს, რომელიც ნელა გაივლის ფილტრის ქაღალდის ვაკერი. ფენაში და ჩადის კიქაში ცალკეული წვეთებით, რომლებიც მინის წყირის მორავით ნაწილდება ხსნარის მთელ მოცულობაში.

ნელი დალექვა შესაძლებელია აგრეთვე მინისონკანიანი ბიურეტიდან დამლქვავე ხსნარის დინების სიჩქარის რეგულირებით. დალექვის წინ, აუცილებელია დამლქვავის საჭირო რაოდენობის გამოანგარიშება (გამომდინარე რეაქტივის ვანტოლებიდან) მისი ერთგვარი სიჭარბით (ჩვეულებრივ ერთნახევრით) აღება. თუმცა დალექვის სისრულეში დარწმუნებისათვის აუცილებელია დალექვის სისრულეზე სპეციალური გასინჯვა. ვანსაკუთრებით თუ დასალეკი იონის რაოდენობა არ იყო ცნობილი, თუნდაც დაახლოებით. ამისათვის ნალექის ზევით დამწვალ გამჭვირვალ ხსნარს ფრთხილად მიუმატებენ კიდევ რამდენიმე წვეთ დამლქვე ხსნარს და აკვირდებიან, ხომ

არ წარმოიქმნება კიდევ ნალექი ან სიმღერევე. უანასენელ შემთხვევაში კიდევ უმატებენ დამ-
ლექის გარკვეულ რაოდენობას.

გაფილტვრა. გაფილტვრისათვის უფრო ხშირად იყენებენ უნაქრო ფილტრს. ასეთ ფილტ-
რებს ამზადებენ ისეთი ფილტრის ქაღალდსაგან, რომელიც მინერალური მინარეუების მოშორე-
ბისათვის, დამუშავებულა მარლისა და ფტორწყალბადის შედეგით. ასეთი ფილტრის დაწვის შე-
დეგად არ რჩება შესამჩნევი ნაქროს წონადი ნაშთი*. აუცილებლობის შემთხვევაში, ფილტრის
ნალექთან ერთად დაწვის დროს, ნალექის წონაში შეიძლება შეტანილ იქნას შესწორება, რაც ერ-
თი ფილტრის ნაქროს წონას შეესაბამება (არა უმეტეს 0,0001 გ). ეს წონა ნაჩვენებია ფილტრის
თითოეულ შეკვრაზე. უნაქრო ფილტრები სხვადასხვა დიამეტრისაა, 7-დან 15 სმ-მდე, უფრო ხში-
რად იყენებენ 9-და 11 სმ-იანი დიამეტრის ფილტრებს.

უნაქრო ფილტრების ყოველ შეკვრას აქვს ვარდისფერი, თეთრი ან ლურჯი ლენტი. ვარდის-
ფერზოლიან ფილტრებს აქვთ უდიდესი დიამეტრის ფორები და ჩვეულებრივ მას იყენებენ ამო-
ფულ ნალექებთან შეშაობისას. ლურჯზოლიანი ფილტრები უფრო მკვირივია და გამოიყენება უკე-
ლაზე წვრილკრიტალური ნალექების დასაცილებლად, როგორც მაგ. BaSO_4 -ის ნალექი და სხვ.
თეთრზოლიან ფილტრებს ფორების სიდიდის მიხედვით უჭირავთ საშუალო ადვილი.

ძაბრში ჩასაღებად ფილტრს კეცავენ დიამეტრზე ორად და მიღებულ ნახევარსწრეს კიდევ
ერთხელ ოთხად დაკეცილ ფილტრს, რომელსაც 90°-იანი კუთხის სექტორის ფორმა აქვს, გაშ-
ლიან ისე, რომ მის ერთ მხარეს ერთმანე, ხოლო მეორეს ქაღალდის სამმაგი ფენა იყოს, ამის
შემდეგ დებენ ძაბრის კონუსში.

ფილტრი შვიდროდ უნდა ეკვრიდეს ძაბრის ყელღებს, რაც აჩვენებს გაფილტვრას. ეს შესაძ-
ლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ძაბრი სწორადაა გაკეთებული და აქვს 60°-იანი კუთხე.
წინააღმდეგ შემთხვევაში აუცილებელია, რომ ფილტრს მიეციოს ისეთი კუთხე, როგორც აქვს ძაბრს.
ამისათვის ფილტრს თავიდან კეცავენ ორად დიამეტრზე, როგორც უკვე აღწერილი იყო და მიღე-
ბულ ნახევარსწრეს კეცავენ კიდევ ერთხელ, ისე, რომ, კუთხე სექტორის ორ გვერდს შორის ბლაგ-
ვი იყოს. შემდეგ ფილტრს გაშლიან ისე, რომ ერთი მხარე ერთმანე იყოს, ხოლო მეორე მხარეს—
სამმაგი და თავსებენ ძაბრში. თუ ძაბრის კუთხე 60°-ზე ნაკლებია, მაშინ ერთმანე უნდა გაუხადოთ
ფილტრის ის მხარე, რომელსაც აქვს 45-ის ტოლი კუთხე (სურ. 31). პირიქით, თუ ძაბრის კუთხე
60°-ზე მეტია, მაშინ ერთმანე აკეთებენ მოწინააღმდეგე მ-კუთხიან მხარეს.

ძაბრში ჩაღებულ ფილტრს ასეველებენ წყლით და სუფთა თითით მკვირივად მიაკრავენ ყელ-
ღებს. ამის შემდეგ ძაბრს თავსებენ შტატივის რკოლში ჰიქის ზემოთ ისე, რომ ძაბრის ყელის
ბოლო ეხებოდეს ჰიქის ყელღას. ამას იმიტომ აკეთებენ, რომ ფილტრები ჩაყვეს ჰიქის ყელღას და
არ იწყოს ვარდნა სითხის ზედაპირზე ცალკეულ წვეთებად, რაც გამოიწვევს ხსნარის გაშხეფებას.
შემდეგ ჰიქას ხურავენ მინით, რომელსაც აქვს ამონაჭერი ძაბრის ყელისთვის ან სუფთა ქაღალ-
დის ფურცლით, რომელსაც ძაბრისათვის აქვს ნასერეტი და იწყებენ ფილტვრას.

ძაბრის იმ ყელღის ზემოთ, რომელსაც ეკვრის ფილტრის სამმაგი ფენა, ვერტიკალურად იჭე-
დენ მინის წყარს. წყაროს ბოლო 1—2 სმ-ით უნდა იყოს დამორბეული ფილტრის ქვედა ნაწილი-



ნახ. 31. ფილტრის დაკეცვა.

ლი ნაწილაკები გაქვდავენ ფილტრის ფორებს და გაფილტვრა ძლიერ შენელებდა. ფილტრი
უნდა ათვოს ისე, რომ სითხის დონე ფილტრის ნაპირიდან ნახევარი სანტიმეტრით იყოს დამორბე-
ბული. წინააღმდეგ შემთხვევაში განსაკუთრებით კრისტალური ნალექების მკვირვ ფილტრში გა-
ფილტვრისას ხშირად წერტილი კრისტალები „გადაიცილება“ და ნალექის ნაწილი მოხვდება ძაბ-
რის ყელღებასა და ფილტრის ქაღალდს შორის, ხოლო შემდეგ გადის ფილტრატში.

* მაღალი სიწმინდის მასალების ანალიზის დროს მხედველობაშია მისაღები, რომ ჩვეულებ-
რივი „უნაქრო“ ფილტრები შეიცავენ სილიციუმს, რკინას, სპილენძს, სტიბიუმს, თუთიას და-
სხვ.

მის შემდეგ, რაც ფილტრზე დასხმულა საკმაო რაოდენობა სითხე, ჰიქას ფრთხილად მოიყვანენ ვერტიკალურ მდგომარეობაში, ისე რომ მას არ ამორებენ წყირს და ცდლობენ არ აძლირონ ნალექი. შემდეგ ჰიქას დგამენ მავიდაზე, ხოლო წყირს დებენ ჰიქის ნაპირზე ისე, რომ ერთი მხარე მოხვდეს ჰიქის ცხვირის ღრმულში. წინასწარ წყირიდან უნდა მოშორდეს სითხის უქანასკნელი წვეთი, წყირის ბოლოთი ფილტრზე შეხებით. როდესაც ხსნარი ფილტრიდან ჩამოდინდება, მას ხელახლა აესებენ ასეთივე წვეთით. თუ ფილტრი კარგადაა ჩაგებული, მაშინ გაფილტვრა მიდის სწრაფად და ხშირად ხერხდება გამჟვირვალე ხსნარის ფილტრზე ერთჯერად გადასხმა, ისე რომ ჰიქა არ მოაშროონ წყირს.

ზოგჯერ მუშაობის დასაჩქარებლად იყენებენ გამოტუმბვით გაფილტვრას. ძაბრს ათავსებენ საცობში, რომლითაც მჭიდროდ ხერხვენ მუშას, რომლის გვერდზე მიყეთვებულია მილი, მას უერთებენ კომოესკის ან წყალქაელთან ტუმბოს. ასეთ შემთხვევაში ფილტრის გახვივის თაიდან ასაცილებლად მის ქვეშ ათავსებენ პლატინის ან ფთხურის ნასერებზემან კონუსს. წვერილყრისხაღური ნალექების გაფილტვრა ქაღალდის ფილტრში გამოტუმბვით არ გამოდგება, რადგან ამ დროს ნალექის ნაწილაკები გადის ფილტრში. გამოტუმბვით გაფილტვრას იყენებენ თითქმის ყოველთვის, როდესაც გაფილტვრას მფილტრავ მინის ტრეველებში ან ძაბრებში აწარმოებენ.

გარეცხვა. გარეცხვის იწყებენ მის შემდეგ, როცა ჰიქაში ნალექს ვარდა დარჩება მცირეოდენი დედა ხსნარი. მუშაობის დასაჩქარებლად უკეთესია ნალექი პირველად 2—3ჯერ გაირეცხოს დეკანტაციით. ჰიქაში ასახმენ 5—10 მლ-ით გამრეცხ სითხეს, აურევს ჰიქის შიგთქანს და ერთხანს აცლიან, ვიდრე ნალექი ისევე ფსკერზე არ დაწდება. რის შემდეგ გამჟვირვალე სითხეს ფილტრზე დაასხამენ. ბოლოს შეუდგებინან ნალექის ფილტრზე გადატანას. ჰიქაში ისევე ჩაასხამენ 5—10 მლ გამრეცხ სითხეს, ამღვრევენ ნალექს და მღერიო ხსნარს ნალექის უმეტეს ნაწილთან ერთად წყირს დახმარებით დაასხამენ ფილტრზე. ნალექის ნარჩენებს ჩამორეცხავენ ჰიქის ფსკერზე და კედლებიდან გამრეცხი სითხის ქაღალდი, გამრეცხი კოლბიდან. ამისათვის წყირს დადებენ ჰიქის ნაპირზე ისე, რომ მისი ერთი ბოლო იდვას ცხვირის ღრმულში, შემდეგ იღებენ ჰიქას მარცხენა ხელში და საჩვენებელი თითით წყირს მიაკურენ ჰიქას. შემდეგ ჰიქას წყირით ათავსებენ ძაბრის ზემოთ თითქმის პორიზირებულ (ოღენე დაბრილ) მდგომარეობაში. ამ დროს წყირი იჭერს თითქმის ვერტიკალურ მდგომარეობას, და სითხე მის საშუალებით ჩადის თიქიდან ფილტრში. შემდეგ იღებენ მარჯვენა ხელში გამრეცხს და აბრუნებენ რა საჩვენებელი თითით კაპილარული მილის ბოლოს, სითხის ნაკადს მიმართავენ პირველად ჰიქის კედლებზე, ხოლო შემდეგ ჰიქის ფსკერზე და ნალექს გადაიტანენ ფილტრზე (სურ. 32). როდესაც ფილტრი აივსება, აცლიან, სანამ სითხე არ ჩამოდინდება და გაიმორებენ ჰიქის კედლებსა და ფსკერის გარეცხვას აღწერილი წვეთით მანამდე, ვიდრე ნალექს მთლანად არ გადაიტანენ ფილტრზე.

ზოგჯერ ნალექი ისე მტყიდვდ ვეკრის ჰიქის კედლებს ან მინის წყირს, რომ მისი ჩამორეცხვა წყლის ჰველით გამრეცხი კოლბიდან არ ხერხდება. უფრო ხშირად ეს ხდება იმ შემთხვევაში, როცა ჰიქა არ არის კარგად გარეცხილი, რადგანაც ნალექი ჩვეულებრივ ვეკრის სწორედ ზედაპირის გაუსუფთავებელ ადგილებს, მაშინ ცდლობენ ნალექის ნაწილაკები მოაშროონ კედლებს, ამ ადგილების უნაქრო ფილტრის ნაგლეჯით ვაწმენდით მინის წყირის საშუალებით. მის ნაქვლად მინის წყირის ბოლოზე შეიძლება წამოაგონ 0,5 სმ-ის სოგრძის რეზინის მილი და იმით მოწმინდონ ჰიქის კედლები.

იმუიათ შემთხვევაში ნალექი შრება ჰიქის კედლებზე, განსაკუთრებით ნელო გაფილტვრის დროს, და მისი მოშორება აღნიშნული წვეთით არ შეიძლება. მაშინ, თუ შესაძლებელია, ნალექს ხსნიან რამდენიმე წვეთ მავაში და მიღებული მცირე მოცულობის ხსნარიდან იმეორებენ დალექვას.

მის შემდეგ, რაც ჰიქა ნალექისაგან კარგადაა ვაწმენდილი და ნალექი მთლანად გადატანილია ფილტრზე, იწყებენ ნალექის გარეცხვას უშუალოდ ფილტრზე, ამის ვაყეთება აუცილებელია იმისათვის, რომ ნალექი და ფილტრის ქაღალდი სრულიად განთავისუფლდეს ჰაბიბი დამლექვისა და იმ ვარეუ მაროლებსაგან, რომლებიც დალექვის დროს ხსნარში იმყოფებოდა, საერთოდ უკეთესია ნალექი ვაირეცხოს ცხელი ხსნარებით, რადგანაც მათი სიბლანტე მცირეა და ისინი სწრაფად ვადიან ფილტრში.

ნალექების გარეცხვა შეიძლება სხვადასხვა წვეთით. მხოლოდ აუცილებელია ვერიდოთ იმ შეცდომებს, რომლებიც ხშირად ვეხვდება. ზოგჯერ წყლის ჰველს გამრეცხი კოლბიდან უშუალოდ ნალექზე მიმართავენ. ჰველის პირველი წვეთი ვაიოვა რა ვამრეცხიდან, აწარმოებს საკმაოდ ძლიერ დარტყმას, რის შედეგად ნალექი შეიძლება ვაიშხეფოს ძაბრის კედლებზე ან სრულიად ამოვარდეს

* თუმცა არ შეიძლება გარეცხვისათვის მდლარე წყლის ვამოყენება, რადგან შეიძლება პირის დრუ დაწვით ორქლოთ.

ძაბრიდან. ამიტომ ყოველთვის, როცა გარეცხვას იწყებენ, აუცილებელია ჰავლით მიმართონ ძაბრის კედლებზე ან ნალექისაგან თავისუფალ ფილტრის ნაპირებზე, და მხოლოდ ამის შემდეგ, ჰაერის შეუწყვეტლად გარეცხონ ნალექი.

მეორე შედგომა იმაში მდგომარეობს, რომ რეცხავენ მხოლოდ ნალექს და ივიწყებენ ფილტრის ზედა კიდეს. ამიტომ ფილტრის ზედა კიდე, განსაკუთრებით იმ ადგილებში, სადაც სამშაგი ფილტრია, რჩება გაუღენთილო ფილტრატის რაღაც რაოდენობით, რომელიც შეიცავს ჰარბ დამლუქავს და სხვადასხვა არაპროლა მარილებს. ამ შედგომის შემდეგ ნალექის წონა მიიღება



ნახ. 32. ნალექის ჩარეცხვა ჰიქიდან ფილტრში.

შემაერთებელ მილს, სწრაფად შემოაქვნიან წყლის ჰაერს ფილტრის ზედა ნაწილში და კარგად აშლურებენ მას. ამორფული ნალექების გარეცხვისას შეიძლება ფილტრის თითქმის სრულიად ავსება (2—4 მმ ზეგო კილიდან), კრისტალური ნალექების გარეცხვისას კი უკეთესია ფილტრზე რამდენიმე ნაყლები სითხის დასხმა.

§ 37. ნალექების ბუნებრიბა

ნალექი, რომელიც ქალაღის ფილტრზე იმყოფება, გახურების წინ ჯობია გამრგეს. თუ სველ ნალექს ფილტრთან ერთად ერთბაშად მაღალ ტემპერატურაზე გაახურებენ, ამან შეიძლება გამოიწვიოს დანაკარგი გამხუფებით, განსაკუთრებით გამოუცდელი მომუშავის ხელში. ფილტრიდან ძაბრის ზევიდან ახურავენ სუფთა ფილტრის* ან პაპიროსის ქალაღს, რომლის ნაპირებსაც მიაკვთვენ ძაბრის კედლებზე.

ქალაღს (რომელსაც წრის ფორმა აქვს) დებენ ძაბრზე და შემდეგ თანაბრად ასველებენ მის ზედაპირს რამდენიმე წუთით გამოხილი წყლით. ამის შემდეგ ქალაღის სველ ნაპირებს მჭიდროდ მიაკრავენ ძაბრის კედლებს და თითოთი ქვევითევენ დაწოლით მოახუვენ მას. მაშინ ძაბრი მჭიდროდ იქნება დახურული ქალაღის წრით, რომელიც მიკრულია მის ნაპირებზე და რჩება ძაბრზე გაშრობის შემდეგაც.

დახურულ ძაბრს ათავსებენ საშრობ კარაღში, სადაც ის უნდა დარჩეს, ვიდრე ნალექი დათით ფილტრის სახეობით არ გამრგება. ჩვეულებრივ ამისათვის საკმარისია 1—1½ საათი. შემდეგ შეუდგებიან გახურებას. უმეტეს შემთხვევაში ნალექს წვავენ და ახურებენ ფილტრთან ერთად. ფილტრის ფრთხილად ამოიღებენ ძაბრიდან და ისე მოკეცენ. მის ნაპირებს, რომ მასში მყოფი ნალექი მთლიანად დაიხუროს**. შემდეგ ფილტრს კონუსით მაღლა დებენ აწონილ ფაფურის ან პლატინის ტიგელში.

* უნდა ისარგებლოთ უბრალო ფილტრის ქალაღით და არ დახარჯოთ უნაცრო ფილტრი. ქალაღზე უნდა დააწერიოთ თქვენი გვარი.

** ნალექიანი ფილტრის შეხვევა შეიძლება სველად (გამრობამდე), რადგან შშრალ მდგომარეობაში ნალექის ნაწილი შეიძლება გაიფანტოს. საერთოდ პრაქტიკაში იყენებენ ნალექიანი ფილტრის ტიგელში გადატანის და გახურებისათვის მომზადების სხვადასხვა წესს. უკვე ეს წესი იძლევა კარგ შედეგებს, მხოლოდ მაშინ, თუ ნალექის გამრობისას და ფილტრის დაწვისას, დანაკარგის ასაცილებლად იქნება მიღებული შესაფერი ზომები.

ახალი ფაფურის ტიგლები გახურების დროს წონაში იკლებენ, ძველი ოდნავ ჰიგროსკოპულა და პაერზე დგომისას შთანთქმევენ სინესტეს და იმატებენ წონაში. ამიტომ ტიგელი აწონის წინ უნდა გახურდეს მუდმივ წონამდე. ამისათვის მას დგამენ 20—30 წუთს ცხელ ელექტრომუფელში ან გაზის ნათურაზე, შემდეგ აცივებენ 20—30 წუთს ექსკატორში და წონიან. ამნაირად მომზადებულ ტიგელში დებენ ფილტრის ნალექით.

გახურების ტექნიკა რამდენადაც სხვადასხვაა და დამოკიდებულია იმაზე, თუ სად ახურებენ ნალექს, მუფელიან ლუმელში, თუ ნათურაზე. ორივე შემთხვევაში აუცილებელია გახურების პირველ სტადიაზე პაერი საქმოდ იყოს, იმიტომ რომ არ მოხდეს ნალექის აღდგენა ნახშირორქანგით, რომელიც ფილტრის დაწვისას მიიღება.

მუფელიან ლუმელში გახურებისას საჭიროა დროდადრო გაიღოს ზოლზე კარი მანამდე, სანამ ფილტრის ქაღალდი იწვის. ნათურაზე გახურების დროს პირველად ტიგელი უნდა დაიდგას დახრილ მდგომარეობაში, რათა პაერის ცირკულაცია გაუმჯობესდეს და ტიგელის ზედა ნაწილს გახურდეს ალის ბოლოთი, ვიდრე ფილტრის ქაღალდის დაწვა არ შეწყვედება. ამ დროს ტიგელი უნდა იყოს ღია. ტიგელი არ უნდა გახურდეს ნათურის ალის ქვედა ან შუა ნაწილთ. რადგან იქ ჩვეულებრივ ხდება არასრული წვა და წაწიოქმენება აღმდგენელი ატომთვარით.

ფილტრის ქაღალდის სრული დაწვისა და დანაყრების შემდეგ ნივთიერებას დახურულ მუფელში ახურებენ უფრო მაღალ ტემპერატურაზე. ნათურის ალი გახურების დროს ტიგელს ახურავენ სახურავს და დგამენ ვერტიკალურ მდგომარეობაში.

იმ შემთხვევაში, როდესაც აუცილებელია მაღალი ტემპერატურის მიღება გაზის ან ბენზინის ნათურაზე გახურების დროს, მიზანშეწონილია ტიგელის დახურვა სახურავით. ეს ხელს უწყობს სითბოს დანაკარგის შემცირებას გამოსხივების გამო, რის შედეგადაც ტემპერატურა ტიგელის შიგნით მნიშვნელოვნად მატულობს.

ჩვეულებრივ ფილტრის დაწვის შემდეგ საქმარისა ნალექი გახურდეს 30—40 წუთი. ამის შემდეგ ტიგელი გადააქვთ ექსკატორში.

გაერვარებულ ტიგელებში გადასატანად აუცილებელია ტიგელის მამის წყერების გახურება, რადგანაც მასში ცივი მერტლის შეხებით გაერვარებულ ტიგელთან ფაფურის მასაში ან, ქურქელში წარმოიქმნება ნაპარალები, რის გამოც დროთა განმავლობაში ტიგელი გამოუსდევარი ხდება.

გაცხელებული სახურავის მოხდაც აგრეთვე ბოლოგახურებულ მამით უნდა ხდებოდეს. მუფელში მყოფი ტიგელის გამოღება უფრო მოხერხებულია გრძელსახელურაინი მამით. არასაკმაო ჩვეულისა უმჯობესია ხელის დაცვა აზბეტის ეკრანით, რათა არ გადააბრუნოთ მუფელში მყოფი სხვა ტიგელები.

ექსკატორში სრული გაციეების შემდეგ ტიგელს ნალექით წონიან. თუმცა ერთი აწონა არ კმარა, აუცილებელია იმაში დარწმუნება, რომ ნალექის დამლა, ან წყლის მოშორება სრულად დამთავრდა. ამის ნიშანია ნალექიანი ტიგელის მუდმივ წონამდე მიყვანა. ამიტომ აწონის შემდეგ კიდევ უნდა გაემორტდეს გახურება 10—15 წუთს და ხელახლა აიწონოს ექსკატორში. გაციეებულ ტიგელს. თუ მერვე აწონის შედეგი ემთხვევა პირველს, ან განსხვავდება მისგან არაუმეტეს 0,0002—0,0003 გ, მუდმივ წონა მიღწეულად ითვლება და განსაზღვრა—დამთავრებულად. წინააღმდეგ შემთხვევაში გახურება და აწონა უნდა განმეორდეს.

ზოგჯერ გახურების დროს ხდება ტიგელში მყოფი ნივთიერების ნაწილობრივი აღდგენა. უკუდაეანება შეიძლება მიღწეულ იქნას ხანგრძლივი გახურებით პაერის თავისუფლად მიწვდომისას. ამ პროცესის დაჩქარება შეიძლება გააცივებული ნალექის რამდენიმე წვეთი HNO₃-ით ფრთხილად დამუშავებით და შეეას აორთქლებით. დანაკარგის აცილებისათვის ასეთი დამუშავება უნდა აწარმოოთ დიდი სიფრთხილთ. ნალექს ტიგელში უმატებენ რამდენიმე წვეთ ზოტრეკავს (ან შპრალ ამონიუმის ნიტრატს) და შემდეგ ტიგელს ნელა ახურებენ კარბი დამყანავის მოსაცილებლად. არ შეიძლება ტიგელის სწრაფად დადგმა ცხელ ქურაზე ან შით უმეტეს მისი შეტანა ნათურის ალიში. უმჯობესია მეფავს აორთქლება ან ამონიუმის ნიტრატის დაშლა ხდებოდეს წყლის ამაზანაზე. აგრეთვე შესაძლებელია ტიგელის მოთავსება შტატივის რგოლზე მყოფ ფაფურის სამკუთხედში, ზოლი კვევიდან მიედგას ელექტროქურა ისე, რომ მას და ტიგელს შორის იქნეს 10—15 სმ პაერის ფენა. ასეთ პაერის ამაზანაზე აორთქლება ხდება წყნარად და ბოლოს, სწირად იყენებენ ასეთ წყის: ნალექიანი ტიგელს დგამენ მერვე დიდი ზომის აზბეტისძირიან ტიგელში და ახურებენ გარეთა ტიგელს.

მეფავს შილიანად მოცილების (ან ამონიუმის ნიტრატის დაშლის) შემდეგ ფრთხილად უმატებენ ტემპერატურას ტიგელის ნათურის ალზე და ახურებენ მანამდე, სანამ წარმოქმნილი ნიტრატები არ დაიშლება და არ შეწყვედება აზოტის ეანგეულების გამოყოფა. ამ შემთხვევაშიც სწრაფად არ უნდა დადგათ ტიგელი ალზე. უკუთვლია შეეხოთ ტიგელს ალით 2—3 წამით, შემდეგ მოაშორეთ და რამდენიმე ხნის შემდეგ ისევ მიიტანოთ ალი ტიგელის ქვეშ. როცა აზოტის ეანგეულების გამოყოფა შეწყდება, გაცხელებას აძლიერებენ და ახურებენ ტიგელს კიდევ 10—15 წუთს.

წონითი ბანსაზღვრის მებალითები

§ 38. რაოდენობითი ანალიზის ლაბორატორიაში მუშაობის წესები

რაოდენობით ანალიზში ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს განსაზღვრის სიზუსტეს, ე. ი. ნიეთიერების ანალიზის დროს ნაპოვნ შემცველობასა და ნიმუშში მის ნამდვილ შემცველობის შორის გადახრის ხარისხს. ამ მხრივ პრაქტიკა ძალიან მკაცრ მოთხოვნას აყენებს, ხშირად შეცდომა რამდენიმე მეასედი პროცენტითაც კი სრულიად დაუშვებელია.

ანალიზის სიზუსტე დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე. ანალიზის მეთოდზე, განსასაზღვრავი ელემენტის აბსოლუტურ რაოდენობაზე, თანამგზავრი ელემენტების რიცხვზე და ხასიათზე და მათ რაოდენობრივ თანფარდობაზე განსასაზღვრავ ელემენტთან და ა.შ. ბევრი ამ ფაქტორთაგანი არ არის დამოკიდებული ანალიტიკოსზე, მაგრამ ზუსტი შედეგის მისაღებად ფრიად არსებითია აგრეთვე ანალიზის შემსრულებლის კვალიფიკაცია, მისი გამოცდილება და პრაქტიკული მუშაობის ჩვევები.

რაოდენობითი ანალიზის ლაბორატორიაში მუშაობა მოითხოვს დიდ სიფაქიზეს. ანალიზის დროს საანალიზო ხსნარის რამდენიმე წვეთის დაკარგვაც კი იწვევს მცდარი შედეგების მიღებას. ამიტომ დასაწყისიდანვე კარგად უნდა დაიხსოვოდ და შეასრულოთ შემდეგი წესი: ანალიზი გაფუჭებულია, თუ მისი შესრულების დროს საანალიზო ხსნარის ნაწილი დაიღვარა ან თუ მოხდა ხსნარის გაშხეფება დუღილის ან აორთქლების დროს, დაბნევა და ა. შ. ასეთ შემთხვევაში ანალიზი უნდა შეწყდეს და დაწყებულ იქნას თავიდან ახალი წონაკით.

ფაქიზი მუშაობა ნიშნავს არა მარტო გაუფრთხილებლობით გამოწვეული დანაკარგების თავიდან აცილებას, არამედ მეთოდის ყველა მოთხოვნის ზუსტ შესრულებას.

ცალკეული ელემენტის განსაზღვრის მეთოდიკა გამომუშავებულია ათეული და ასეული ქიმიკოსის შეუპოვარი და ხანგრძლივი შრომით და წარმოდგენს მრავალი ლაბორატორიის ქიმიკოსების გამოცდილების განზოგადებას. მეთოდის ყოველი ოპერაცია კარგად დასაბუთებულია და აუცილებელია მათი შესრულება განსაკუთრებული სიბეჭითით. ასე მაგალითად, თუ რეკომენდებულია რომელიმე ნალექის განმეორებით დალექვა, მუშაობის დაჩქარების მიზნით არ უნდა უგულვებლყოფნა ეს მოითხოვდეს და არ შემოიფარგლონ ერთჯერადი დალექვით. შეიძლება დარწმუნებით ითქვას, რომ ასეთი „გამარტივება“ გამოიწვევს მცდარი შედეგის მიღებას და ანალიზის გადაკეთების აუცილებლობას.

ყოველ ცალკეულ შემთხვევაში აუცილებელია კარგად გვახსოვდეს, რომ ანალიზის მეთოდის შეცვლა შეიძლება მხოლოდ რეაქციის ქიმიზმისა და განსაზღვრის პირობების კარგად ცოდნის საფუძველზე; აუცილებელია მეთოდის თვითონ მოთხოვნის მიზნის კარგად და ნათლად წარმოდგენა.

ზოგჯერ მეთოდის შეცვლა არა მარტო დასაშვებია, არამედ აუცილებელიც. ამიტომ ანალიზს არ უნდა შევუდგეთ მანამდე, სანამ სრულად არ იქნება გარკვეული ის ქიმიური პროცესები, რომლებიც განსაზღვრის მეთოდის უდევს საფუძველად. ამის შემდეგ უნდა შევადგინოთ მუშაობის გეგმა. გეგმებისათვის უნდა ვიქონიოთ ცალკე რეეული.

გეგმა შეიძლება შევადგინოთ, ნებისმიერი ფორმით, მაგრამ მასში აუცილებლად უნდა იყოს შემდეგი მონაცემები:

1. ანალიზის ამოცანა.
2. მეთოდის ქიმიზმი. ამ ნაწილში აუცილებელია ჩაიწეროს ქიმიური რეაქციების ტოლობები, რომლებიც განსაზღვრას უდევს საფუძველად და აგრეთვე ჩვეულებრივი ქიმიური რეაქციების ტოლობები.
3. იმ შენაერთების თვისებები, რომლის სახითაც საზღვრავენ ამა თუ იმ ელემენტს; ნალექების, დასალექი და ასაწონი ფორმის, შეფერილი ან არადისოციირებული ნაერთების თვისებები და ა. შ.
4. ხელშემშლელი ელემენტები, მათი დაცილების მეთოდები.
5. განმარტება მეთოდის შესახებ. აქ საჭიროა მეთოდის ძირითადი ოპერაციების დაწვრილებით ახსნა, ე. ი. უნდა გაეცეს პასუხი კითხვას, რატომ არის მოცემული ასე და არა სხვანაირად.
6. განსაზღვრის შესრულების სქემა.
7. განსაზღვრის შედეგები.

პირველი ექვსი პუნქტის ჩამოყალიბება საჭიროა ანალიზის დაწყების წინ. განსაზღვრის შედეგები (მე-7 პუნქტი) ირკვევა ანალიზის შესრულების პროცესში. ანალიზის შედეგების ჩაწერა მოხერხებულია რეეულის გაშლილ წყვილ გვერდზე. ერთი გვერდზე ჩაწერენ წონაკის სიდიდეს, გატიტვრაზე დახარჯულ სამუშაო ხსნარის მოცულობას, ნალექის წონას, ცარიელი ტიგლების წონას და ა.შ., ამასთან, აუცილებელია ჩანაწერის ფორმის მომზადება ანალიზის შესრულებამდე. ამავე გვერდზე გამოთვლიან ანალიზის შედეგებს. მეორე გვერდი განკუთვნილია შევად ჩანაწერებისათვის. თავიდანვე საჭიროა შეჩვენება, რათა ყველა ჩანაწერი და გამოთვლები კეთდებოდეს რეეულებში და არა ქაღალდის ნაქრებზე და ნაგლეჯებზე.

§ 39. გამოთვლები წონით ანალიზში

რაოდენობითი ანალიზის ამოცანა ჩვეულებრივ მდგომარეობს სინჯში საკვლევი ელემენტის პროცენტული შემცველობის განსაზღვრაში. მისი გამოთვლა შეიძლება წონაკისა და ასაწონი ფორმის წონების საფუძველზე. მაგალითად, მაგნიუმის პროცენტული შემცველობის გამოთვლა მაგნიუმისა და ალუმინის შენადნობში შეიძლება ანალიზის ასეთი მონაცემების საფუძველზე: შენადნობის წონაკი უდრის 1,0135 გ., წონითი ფორმის შედგენილობა $Mg_2P_2O_7$, მისი წონა კი—0,1325 გ.

პირველად გამოთვლით რამდენ გ მაგნიუმს შეიცავს 0,1325 გ მაგნიუმის პიროფოსფატი. ამისათვის შევადგენთ პროპორციას:

$$\begin{aligned} Mg_2P_2O_7 &= 2Mg \\ 222,59 &- 48,64 \\ 0,1325 &- a, \text{ გ} \\ a &= \frac{48,64 \cdot 0,1325}{222,59} \end{aligned}$$

აქ 222,59 მაგნიუმის პიროფოსფატის მოლეკულური წონაა, 48,64—მაგნიუმის გოორკეებული ატომური წონაა.

შემდეგ გამოთვლიან მაგნიუმის პროცენტულ შემცველობას აღებულ წონაში:

$$\begin{aligned} 1,0135 &- 100\% \\ a &- x\% \\ x &= \frac{a \cdot 100}{1,0135} = \frac{48,64 \cdot 0,1325 \cdot 100}{222,6 \cdot 1,0135} \% \end{aligned}$$

ადვილი გასაგებია, რომ მაგნიუმის პროცენტული შემცველობის გამოსათვლელ განტოლებას ექნება შემდეგი ზოგადი ფორმა:

$$x = \frac{2A_{Mg} \cdot B \cdot 100}{M_w \cdot g}$$

აქ A_{Mg} — მაგნიუმის ატომური წონა, ე. ი. იმ ელემენტისა, რომლის პროცენტულ შემცველობასაც ანგარიშობენ, M_w — წონითი ფორმის მოლეკულური წონა, B — ასაწონი ფორმის ნალექის წონა გრამებით, g — წონაყის სიდიდე გრამებით.

განგარიშების გამარტივებისა და დაჩქარებისათვის, წინასწარ გამოთვლიან თანფარდობის $\frac{2A}{M_w}$ სიდიდეს, რომელსაც ეწოდება გადათვლის (მამრავლის) ფაქტორი.

იმ შემთხვევაში როდესაც ანალიზს უკეთებენ ღიღ რაოდენობა სინჯებს ერთი და იგივე ელემენტის შემცველობაზე, მოხერხებულია 1 გ-იანი წონაყის აღება. ადვილი შესამჩნევია, რომ მაშინ პროცენტული შემცველობის გამოანგარიშებისათვის საკმარისია ორი რიცხვის გადამრავლება: გადათვლის ფაქტორისა ასაწონი ფორმის წონაზე. ასზე გამრავლება იგივეა, რაც მძიმის გადატანა მარჯვნივ ორი ნიშნით.

როდესაც საჭიროა მხოლოდ ერთი კომპონენტის განსაზღვრა ღიღ რაოდენობა სინჯებში, მაშინ უკეთესია ისეთი წონაყის აღება, რომელიც რიცხობრივად გადათვლის ფაქტორის ტოლია (ეგრეთ წოდებული ფაქტორული წონაყი), მაშინ საკვლევი კომპონენტის პროცენტულ შემცველობას პოულობენ ასაწონი ფორმის 100-ზე გამრავლებით.

მოხერხებულია ფაქტორების (მამრავლების) ცხრილით სარგებლობა. მათში მოყვანილია ფაქტორების სიდიდეები, რომლებიც აუცილებელია სხვადასხვა ანალიზის შედეგების გამოანგარიშებისათვის. ასეთი ცხრილები მოთავსებულია ქიმიურ ცნობარებში¹.

¹ იხ. მაგალითად, Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.

მსგავსი ცხრილის მაგალითი

საზღვრავენ	მიღებულია (წონითი ფორმა)	მამრავლი	ლოგარიტმი
Ca	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2743	43823
Ca	CaSO_4	0,2944	46887
Ca	CaO	0,7147	85412
CaO	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,3838	58411
Mg	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2185	33946
MgO	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,3623	55902

გრაფაში „საზღვრავენ“ ნაჩვენებია იმ ნივთიერების ფორმულა, რომლის პროცენტულ შემცველობასაც საზღვრავენ; გრაფაში „მიღებულია“ — წონითი ფორმის შედგენილობა, გრაფაში „მამრავლი“ — რიცხვი, რომელიც წარმოადგენს განსაზღვრავი ნაერთის ატომური ან მოლეკულური წონის ფარდობას ასაწონი ფორმის მოლეკულურ წონასთან ან მის ჯერად მნიშვნელობასთან; გრაფაში „ლოგარიტმი“ მოყვანილია მამრავლის (ფაქტორის) ლოგარიტმის მანტიის მნიშვნელობები; გამოთვლებში, რომლებიც მოითხოვს მრავალნიშნოვანი რიცხვების გადამრავლებას ან გაყოფას, აუცილებელია ლოგარიტმებით ან ლოგარიტმული სახაზავით სარგებლობა.

§ 40. რკინის განსაზღვრა

რკინის დაცილებისა და განსაზღვრის მეთოდების ზოგადი დახასიათება. რკინა წარმოადგენს ერთ-ერთ ყველაზე უფრო გავრცელებულ ელემენტს, ამიტომ სხვადასხვა მასალების ანალიზის დროს ხშირად აუცილებელი ხდება მისი დაცილება ან განსაზღვრა.

რკინის დაცილებისა და განსაზღვრის უფრო მნიშვნელოვანი მეთოდების დაყოფა შეიძლება რამდენიმე ჯგუფად.

1. რკინის ჰიდროქსიდის დაღვწევა, რკინის ქანგის გახურობა და აწონა. ამ წესს იყენებენ რკინის სხვადასხვა მარილების ან მათი ხსნარის ანალიზის დროს. ასეთივე წესს იყენებენ რკინის განსაზღვრისათვის ისეთი ელემენტების თანაობისას, რომელთა ჰიდროქსიდებიც ამონიუმის ჰიდროქსიდის ან მწვავე ტუტის მოქმედებით ილექება. სხვადასხვა მინერალების, მათს ჯიშების, ტექნიკური სილიკატების, შენადნობების და ა. შ. ანალიზის დროს, ჩვეულებრივ დასაღვწად სარგებლობენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით, და საზღვრავენ „ერთნახევრიანი უნაგულების“ ჯამს. ამ დროს ნალექში რკინასთან ერთად გადადის ჰიდროქსიდების მთელი წყება სხვა მეტალებისა (ალუმინის, ტიტანის, ქრომის იშვიათი მიწების და ა. შ.). ამით აღწევენ რკინისა და სხვა მეტალების ჰიდროქსიდების დაცილებას კალციუმისა და მაგნიუმისაგან. „ერთნახევრიანი უნაგულების“ ჯამის ასეთი განსაზღვრის დროს იყენებენ მუშაობის ისეთივე წესებს, როგორც მარტო რკინის განსაზღვრის შემთხვევისას. ამიტომ რკინის წონითი განსაზღვრის ტექნიკას და მეთოდებს დიდი მნიშვნელობა აქვს ბევრი მნიშვნელოვანი ბუნებრივი და ტექნიკური მასალების ანალიზისათვის.

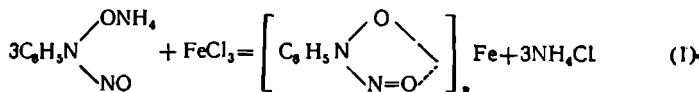
თვით რკინის განსაზღვრისა და აგრეთვე მის დასაცილებლად მთელი რიგი ელემენტებისაგან იყენებენ სხვა მეთოდებს.

2. მოცულობითი ანალიზური მეთოდები, რომლებიც დაამყარებულია რკინის ვალენტოვნების შეცვლის თვისებაზე. ეს ხერხები, რომლებიც ვარგისია რკინის განსაზღვრისათვის მეტი წი-

ლი სხვა ელემენტების თანაობისას, აღწერილია წიგნის მეორე ნაწილში. იყენებენ აგრეთვე ისეთ მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია ეთილენ-დიაზინოტეტრა-მმარმქავასთან კომპლექსის წარმოქმნაზე.

3. კოლორიმეტრიული მეთოდები, რომლებსაც იყენებენ მცირე რაოდენობა (1—2% მცირე) რკინის განსაზღვრისათვის სილიკატებში, შენადნობებში, სხვადასხვა ქიმიურ რეაქტივებში და სხვა მასალებში. ყველაზე ხშირად იყენებენ იმ მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია რკინის როდანიდული კომპლექსების წარმოქმნაზე (იხ. § 66. თავი 13).

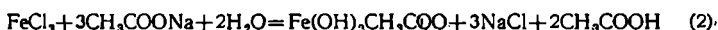
4. რკინის დაცილება ალუმინისა, ნიკელისა, ქრომისა და ზოგიერთი სხვა ელემენტისაგან კუპფერონით დალექვის გზით. სამვალენტოვანი რკინის იონებთან კუპფერონი წარმოქმნის მყავებში უხსნად რკინის კუპფერონატს:



ეს წესი გამოსადეგია აგრეთვე რკინის განსაზღვრისათვის. რკინის კუპფერონატი გახურების დროს იშლება, რის შედეგად რჩება რკინის ქანგი, რომელსაც წონიან.

5. რკინის დალექვა ამონიუმის ჰიდროქანგით. დალექვისას მნიშვნელოვანი სიძნელეები გვხვდება, როდესაც საცვლედი ობიექტი შეიცავს მანგანუმს. მხოლოდ მცირე რაოდენობა მანგანუმის შემცველობისას Mn^{2+} იონები რჩება ხსნარში, თუ მას ქარბი ამონიუმის ტუტეს არ დაასხამენ. მაგრამ ხშირად სუსტ ტუტე არეში მანგანუმის მნიშვნელოვანი რაოდენობა იყანგება ჰაერის ქანგბადით და ნაწილობრივ გადადის ნალექში. ამონიუმის ჰიდროქანგით დალექვა აგრეთვე არ იძლევა დამაკმაყოფილებელ შედეგს: ნიკელის, კობალტის და თუთიის თანაობისას.

მსგავს შემთხვევებში სამვალენტოვანი რკინის (და სხვა „ერთნახევრიანი ქანგულების) დასაცილებლად ზოგჯერ იყენებენ ჰიდროლიზური დალექვის მეთოდებს. დამლექვად, ამონიუმის ჰიდროქანგის ნაცვლად, იყენებენ სუსტი მჟავას მარილებს, როგორცაა მაგალითად, ნატრიუმის აცეტატი, ნატრიუმის ნიტრატი, ამონიუმის ბენზოატი ($C_6H_5COONH_4$) და სხვ. დალექვას აწარმოებენ განზავებული ხსნარებიდან გაცხელებისას. გაცხელებისას რეაქციის ორივე კომპონენტის ჰიდროლიზი ძლიერდება და ნალექში გადადის რკინის ფუძოვანი მარილი. ასე მაგალითად, რეაქტა ნატრიუმის აცეტატის მონაწილეობით შეიძლება გამოისახოს განტოლებით:



ჰიდროლიზური დალექვის ხერხებით ანალიზის წარმოებისათვის საჭიროა მუშაობის შესრულებისათვის საგულისხმო ჩვევა, განსაკუთრებით დალექვის წინ. თავისუფალი მჟავას რაც შეიძლება ზუსტად განეიტრალების აუცილებლობასთან დაკავშირებით. დასახელებული დამლექვებიდან უფრო საიმედო შედეგები მიიღება ამონიუმის ბენზოატის გამოყენების დროს.

ჩამოთვლილი ხერხების გარდა, რკინის მოსაცილებლად სხვა ელემენტების განსაზღვრისას სხვადასხვაგვარ მასალაში იყენებენ ელექტროლიზს ვერცხლისწყლის კათოდით, რკინის (III) ქლორიდის ეთერით ექსტრაგირებას და სხვ.

რკინის დალექვა მიდროჟანგის სახით. სამვალენტოან რკინის იონს ლექავენ ამონიუმის ჰიდროჟანგით ამორფული ნალექის $Fe(OH)_3$ სახით; ნალექს აცილებენ გაფილტვრით, ახურებენ და წონიან Fe_2O_3 -ის სახით.

ამონიუმის ჰიდროჟანგის ნაცვლად ზოგჯერ მწვავე ტუტეს იყენებენ. მაგრამ რკინის ჰიდროჟანგის ნალექი, ადსორბირებს ტუტის მნიშვნელოვან რაოდენობას, ამიტომ ასეთი მეთოდით ჩვეულებრივ სარგებლობენ მხოლოდ რკინის მოსაცილებლად (მაგალითად ალუმინისაგან) და არა მისი განსაზღვრისათვის. რკინის მოცილება II ანალიზური ჯგუფის კატიონებისა და სხვა ჯგუფის კატიონებისაგან უკეთესად ხერხდება, თუ დამლექავად იყენებენ რომელიმე სუსტ ორგანულ ფუძეს, როგორცაა მაგალითად პირიდინი C_5H_5N .

ამონიუმის ჰიდროჟანგით დალექვის დროს აუცილებელია, რომ რკინა ხსნარში იყოს დაქანგული ფორმით. ორვალენტოანი რკინა ამონიუმის ჰიდროჟანგით არ ილექება რაოდენობრივად, ამას გარდა, ნალექი $Fe(OH)_2$ ძალიან ცუდად იფილტრება. ამიტომ ისეთი მასალების ანალიზის დროს, როდესაც მოსალოდნელია ელემენტური რკინის ან მისი ქვეჯანგის არსებობა, ამონიუმის ჰიდროჟანგით რკინის დალექვის წინ აუცილებელია მისი დაქანგვა. ზოგჯერ მინერალებისა და შენადნობების ანალიზის დროს რკინის ჰიდროჟანგის (ან „ერთხანხვერიანი ჯანგულების“ ჯამის) დალექვამდე IV და V ანალიზური ჯგუფის კატიონებს წინასწარ ლექავენ გოგირდწყალბადით. ხსნარში გოგირდწყალბადის გატარების დროს რკინა აღდგება ორვალენტოანად. ამიტომ სულფიდების გაფილტვრის შემდეგ კარბ გოგირდწყალბადს ამორებენ ღუღებით, ხოლო შემდეგ ჯანგავენ რკინას. დამქანგავად ყველაზე უფრო მოხერხებულია წყალბადის ზეჯანგის ან ბრომიანი წყლის გამოყენება.

ნალექის ხსნადობა. რკინის ჰიდროჟანგის ხსნადობა ძალიან მცირეა, ამიტომ რაოდენობრივი დალექვისათვის საკმარისია ჰიდროქსილი-ონების უმნიშვნელო კონცენტრაცია. ამ კონცენტრაციის გამოთვლა ადვილია $Fe(OH)_3$ -ის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდიდან, რომელიც უდრის:

$$Lp_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 1 \cdot 10^{-38}$$

დალექვა სრული იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარი დალექვის შემდეგ შეიცავს განსაზღვრავ იონს იმ კონცენტრაციით, რომელიც ტოლია დაახლოებით $1 \cdot 10^{-6}$ გ-იონი/ლ (იხ. § 10). ეს პირობა მიღწეული იქნება ჰიდროქსილი-ონების შემდეგი კონცენტრაციის დროს:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{L_{Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 10^{-6}}} \approx 1 \cdot 10^{-10}$$

ან წყლის იონური ნამრავლის მხედველობაში მიღებით, წყალბად-იონების კონცენტრაციის დროს:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-4}$$

მაშასადამე, უკვე სუსტ მჟავე ხსნარში, როდესაც $pH \approx 4$ რკინის დალექვა იქნება რაოდენობრივი. დალექვა კიდევ უფრო სრული იქნება ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე არეში. ამიტომ არ არის აუცილებელი დამლექავის დიდი სიჭარბით გამოყენება; სრულიად საკმარისია ხსნარის დაუფრატოთ ამიაკი მხოლოდ მისი სუსტი სუნის წარმოქმნამდე. ამავე მიზეზით არ უნდა ვშობოდეთ, რომ შესაძლებელია რკინის დაქარგვა ნალექის წყლით გარეცხვისას. ნალექის ხსნადობა ცხელ წყალშიაც კი იმდენად უმნიშვნელია, რომ იგი შეიძლება უგულებელყონ.

რკინის ჰიდროქანი (და უფრო მეტად „ერთნახევარი ჟანგეულების“ ნალექი, რომელიც შეიცავს ალუმინისა და სხვა მეტალების ჰიდროქანებს) ხანგრძლივი რეცხვისას შეიძლება გადავიდეს კოლოიდურ ხსნარში. თავიდან რომ ავიცილოთ ამასთან დაკავშირებული დანაკარგი, ნალექს ზოგჯერ რეცხავენ არა წყლით, არამედ ამონიუმის ნიტრატის განზავებული (1%-იანი) ხსნარით, რომელიც რამდენიმე წვეთ ამონიუმის ჰიდროქანგს შეიცავს.

რკინის განსაზღვრისას აგრეთვე უნდა იქონიონ მხედველობაში, რომ ზოგიერთ ორგანულ ნივთიერებასთან, როგორცაა გლიტერინი, ლეინის მჟავა და სხვ. რკინა წარმოქმნის მღვრად კომპლექსურ. შენაერთებს, რომლებიდანაც ამონიუმის ჰიდროქანი არ ლექავს რკინის ჰიდროქანგს.

ნალექის სისუფთავე. რკინის ჰიდროქანგის ამორფულ ნალექს მკვეთრად გამოხატული ადსორბციული თვისებები აქვს. ადსორბირებული მინარევების რაოდენობა დამოკიდებულია ნალექის ზედაპირზე. ამიტომ დალექვისას კმნიან ისეთ პირობებს, რომლის დროსაც ნალექის ზედაპირი უმცირესია. მიუხედავად ამისა, ნალექი ჩვეულებრივ შეიცავს გარეშე მინარევების გარკვეულ რაოდენობას. ამ მინარევების ხასიათი დამოკიდებულია დალექვის წესზე და ხსნარში მყოფი გარეშე იონების ბუნებაზე.

თუ რკინის ჰიდროქანი სუსტ მჟავებში წარმოიქმნება, მაშინ მის ზედაპირზე ადსორბირდება წყალბად-იონები, რომლებიც მიიერთებენ ხსნარში მყოფ ანიონებს. ამ შემთხვევაში ნალექი გაქუქვიანებულია ანიონებით. ნაწილობრივ შესაძლებელია აგრეთვე ფუძე მარილების, მაგალითად $FeOH\cdot SO_4$ ან $[Fe(OH)_2]_2SO_4$ წარმოქმნა.

ტუტე არეში, პირიქით, ხდება ჰიდროქსილ-იონების ადსორბცია, რომლებიც საპირისპირო იონების სახით იერთებენ ხსნარში მყოფ გარეშე კატიონებს.

რკინის ჰიდროქანი ამორფული ნალექია. ამიტომ მისი დალექვისას დატულუნდა იქნეს ამორფული ნალექების დალექვის წესს, რომელიც განხილული იყო თეორიულ ნაწილში. ყველაზე უკეთესია, რომ ხსნარის მოცულობა დიდი არ იყოს, მაგალითად 10—15 მლ. აუცილებელია დალექვა წარმოებდეს ცხელი ხსნარით. ეს ხელს უწყობს უფრო მკითრე ზედაპირიანი ნალექის მიღებას, რის გამოც თანდალექვა მნიშვნელოვნად შემცირდება.

დალექვის წინ, სანამ ხსნარს გააცხელებთ, მას უნდა დაუმატოთ მჟავას რაღაც რაოდენობა. რკინის მარილები ხსნარში ძლიერ ჰიდროლიზებულია, გაცხელება კი კიდევ უფრო აძლიერებს ჰიდროლიზს. ამის გამო ჯერ კიდევ ამიაკის მიმატებამდე შეიძლება ნაწილობრივ გამოიყოს ფუძე მარილების ნალექი. ასეთ ნალექი, ლორწოვანი ფორმისაა, ძნელად იფილტრება და ირეცხება. ჰიდროლიზის თავიდან აცილების მიზნით გაცხელების წინ ხსნარს უმატებენ 0,5—1 მლ (დაახლოებით 10—20 წვეთ) კონცენტრირებულ აზოტმჟავას.

აზოტმჟავას დამატება, ამას გარდა, სასარგებლოა შემდეგი მიზეზით. ამორფული ნალექის ზედაპირზე კატიონების ადსორბცია მნიშვნელოვნად მცირდება ამონიუმის მარილების თანაობისას. ამონიუმის მარილები ნალექის ზედაპირიდან დევნიან ადსორბირებულ კატიონებს და იჭერენ მათ ადგილს. ადსორბირებულ ამონიუმის მარილები გახურებისას ადვილად სცილდება. ამონიუმის მარილები წარმოიქმნება დალექვის წინ დამატებული აზოტმჟავას ამონიუმის ტუტით განეიტრალებისას. ნალექის გასარეცხად აგრეთვე ხშირად იყენებენ ამონიუმის ნიტრატის ხსნარს.

რკინის მოცილებისას ტუტემიწა მეტალებისაგან, მაგალითად კალციუმისაგან, აუცილებელია ყურადღება მიექცეს ამონიუმის ტუტის ხსნარის სისუფთავეს

ეს ხსნარი შთანთქავს ჰაერიდან ნახშირორჟანგს და ამიტომ ხშირად შეიცავს ამონიუმის კარბონატის მინარევს. ასეთი ხსნარი დალექავს, რკინის ჰიდროჟანგის გარდა, აგრეთვე კალციუმის კარბონატს. ამიტომ მიზანშეწონილია ისარგებლონ ისეთი ამონიუმის ტუტით, რომელიც განთავისუფლებულია ამონიუმის კარბონატისაგან. ამისათვის ამონიუმის ჰიდროჟანგს წინასწარ გადადენიან კალციუმის ჰიდროჟანგის თანაობისას.

ისეთი მასალების ზუსტი ანალიზის დროს, რომლებიც რკინასთან ერთად კალციუმისა და მაგნიუმის მარილებს შეიცავს, რკინის ჰიდროჟანგს განმეორებით დალექვით ათავისუფლებენ მის მიერ შთანთქმული მინარევებისაგან. ამისათვის გაფილტრულსა და გარეცხილ ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში და იმეორებენ დალექვას ამონიუმის ჰიდროჟანგით ისე, როგორც ზემოთაა აღწერილი.

წონითი ფორმის დახასიათება. რკინის ჰიდროჟანგის 900—1000° C ფარგლებში გახურებით აღწევენ მის გაუწყობებას და გარდაქმნას რკინის ქანგად. ამ ტემპერატურაზე საკმარისია ნალექის გახურება 40—50 წუთს. გახურების შემდეგ ნალექს წონიან. შემდეგ განმეორებით 15-წუთიანი გახურებით და აწონით რწმუნდებიან წონის მუდმივობაში.

ძალიან მაღალი (1200° C ზევით) ტემპერატურის დროს ხდება რკინის ქანგის ნაწილობრივი თერმული დისოციაცია მაგნიტური ქანგის წარმოქმნით:



გაზეხს, რომლებიც წარმოიქმნება ფილტრის ნახშირბადის დაწვისას, აგრეთვე ნათურაში სანათი გაზის არასრული წვის პროდუქტებს, შეუძლია აღადგინოს რკინის ქანგი მაგნიტურ ქანგამდე Fe_3O_4 , რკინის ქვეყანამდე FeO ან მეტალურ რკინამდეც კი. აღდგენის შესაძლებლობის ასაცილებლად აუცილებელია, რომ გახურების დროს უზრუნველყოთ ჰაერის საკმაო რაოდენობით მიწოდება.

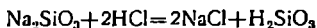
რკინის ქანგის განახურები ნალექი ნაკლებად ჰიჯროსკოპიულია. ნალექის ჰიჯროსკოპიულობა ძლიერ იზრდება, თუ საზღვრავენ არა მარტო რკინას, არამედ „ერთნახევარი ქანგეულების“ ჯამსაც. განსაკუთრებით ძლიერი ჰიჯროსკოპიულობით გამოირჩევა ალუმინის ქანგი. ერთნახევარი ქანგეულების ნალექის წონა, რომელიც ბევრ Al_2O_3 შეიცავს, შესამჩნევად მატულობს აწონის დროსაც კი. ამიტომ ნალექიანი ტიგელი უნდა დაიხუროს სახურავით და გაცივდეს კარგ გამშრობნივითერებაზე.

ნიმუშის მომზადება ანალიზისათვის. რკინის ხსნად შენაერთებს მაგალითად შაბს, აწონის შემდეგ ხსნიან აზოტმჟავით შემთავებულ წყალში. წყალში უხსნადი რკინის შენაერთების გადაყვანა ხსნარში შესაძლებელია მათი მჟავას საშუალებით დამუშავებისას. ამ მიზნისათვის ჩვეულებრივ გამოყენებული მჟავებიდან ყველაზე სწრაფად მოქმედებს მარილმჟავა. იგი, როგორც ყოველი ძლიერი მჟავა, ხსნის მეტალის ქანგეულს, მაგრამ ამ შემთხვევაში სწრაფ გახსნას ხელს უწყობს წარმოქმნილი რკინის იონების შეკავშირება მცირედ დისოციირებულ ქლორიდულ კომპლექსში. თუ საკვლევ ნიმუშში არის ორვალენტოვანი რკინა, მაშინ გახსნისათვის სარგებლობენ მარილმჟავასა და აზოტმჟავას ნარევით.

მჟავაში ხსნადი, რკინის მადნების მჟავითი დამუშავების შემდეგ, ჩვეულებრივ რჩება უფერული ნაშთი — სილიციუმმჟავა და სილიკატები. მჟავაში უხსნად ნაშთს გაფილტვრით აცილებენ და რეცხავენ.

მეტალური რკინის და მისი შენადნობების გახსნისათვის ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ აზოტმჟავას, ზოგჯერ მარილმჟავას ან ორივე მჟავას ნარევს.

მკვებებით უშლადი მასალები (მრავალი ბუნებრივი მინერალი, მთის ქანები, თიხები, აგრეთვე ტექნიკური სილიკატები) ხსნარში გადაყავთ სოდასთან ან პიროსულფატთან შეღობით. სოდასთან შეღობისას წარმოიქმნება ტუტე მეტალებით მდიდარი და მკვებაში ხსნადი ნატრიუმის სილიკატები. ისეთი ელემენტები, როგორცაა რკინა და ალუმინი, წარმოქმნიან ფერიტს და ალუმინატს, მაგალითად NaFeO_2 , NaAlO_2 . შემდეგ შენადნობს შლიან მარილმკვებათი და მიღებულ ხსნარს აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე. ამ დროს გამოიყოფა უხსნადი სილიციუმის მკვება:



რკინა, ალუმინი და სხვა ელემენტები გადადის ხსნარში ქლორიდების სახით:



სილიციუმმკვებას, უხსნად მდგომარეობაში გადაყვანის შემდეგ, გაფილტვრით აცილებენ; ფილტრატში გადადის სინჯში შემავალი რკინისა და სხვა ელემენტების ხსნადი მარილები.

ანალიზის მსვლელობა, რკინის განსაზღვრა რკინა-ამონიუმის შაბში. რკინის განსაზღვრის მაგალითად მოყვანილია რკინა-ამონიუმის შაბის $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ანალიზის მეთოდიკა. რკინის ჰიდროჟენგის დასაღქეჯავდ 1 გრამმოლ შაბზე საჭიროა დაიხარჯოს ამონიუმის ჰიდროჟენგის 3 გმოლი. ამგვარად, რკინა-ამონიუმის შაბის გრამ-ეკვივალენტი უდრის $\Xi = \frac{M. \text{წ.}}{3}$, მაშასადამე, ანალიზისათვის.

საჭიროა აწონა ანალიზურ სასწორზე წონაყისა, რომელიც დაახლოებით ტოლია $\frac{M. \text{წ.}}{3 \cdot 200}$ (იხ. § 19). წონაყი გადააქეთ ჰიქაში, მას დაასხამენ 10 მლ წყალს და 10—20 წვეთ აზოტმკვებას, შემდეგ ჰიქის შიგთავსს აურევენ წყირით სრულ გახსნამდე.

დაღექეჯავ. ხსნარს აცხელებენ აღუღებამდე და მას უმატებენ 1,5—2,0 მლ. ამონიუმის ჰიდროჟენგის კონცენტრირებულ ხსნარს. აუცილებელია, რომ ხსნარის არევის შემდეგ იგრძნობოდეს ამიაყის¹ სუსტი სუნი. თუ ასე არ არის, მაშინ უმატებენ კიდევ მტირუოდენ ამონიუმის ჰიდროჟენგს. ჰიქის შიგთავსს აზავებენ 80—90 მლ ცხელი წყლით, ხელახლა აურევენ და ჰიქას ტრეებენ 3—5 წუთს, სანამ ნალექი სრულიად არ შეიკრიბება ჰიქის ფსკერზე. ამ ხნის განმავლობაში აზავებენ ჰიქას გაფილტვრისათვის და ძაბრს ფილტრით. ფილტრი უნდა იყოს არამკვრივი, თეთრი ან ვარდისფერი ლენტით.

გაფილტვრა. ცხელ, გამკვირვალე ხსნარს ასხამენ წყირით ფილტრზე ისე, რომ ნალექი დარჩეს ჰიქის ფსკერზე და ხსნარი არ შეიმღერეს. შემდეგ ნალექს ასხამენ 5—10 მლ ცხელ წყალს, აურევენ ჰიქის შიგთავსს და დაწოდების შემდეგ გამკვირვალე ხსნარს ფილტრზე დაასხამენ, ასეთ გარეცხვას და დეკანტაციას იმეორებენ კიდევ 2—3-ჯერ. ამის შემდეგ ნალექს გადაიტანენ ფილტრზე, ჰიქის კედლებისა და ფსკერის გამრეცხი კოლბიდან წყლის ჰავლით ბეჭითი ჩარეცხვით. თუ ნალექის უკანასკნელი კვალის წყლის ჰავლით ჩარეცხვა ფილტრზე არ ხერხდება, მაშინ ჰიქის შიგნითა კედლებს მოწმენდენ წყლით დასველებული უნაცრო ფილტ-

¹ ამიაყის სჰარბის გასინჯვის წინ აუცილებელია ჰიქიდან ამიაყის ორთქლის განდევნა, ამასთანვე ჰიქის კედლებისა და წყირის წყლით ჩარეცხვა, სადაც ხშირად რჩება NH_4OH , მაშინ როცა ხსნარში ჰერ კიდევ არ არის დამლქეჯავის სჰარბე.

რის ქალაქის პატარა ნაგლეჯით, რომელსაც შემდეგ ნალექიან ძაბრში დებენ. ნალექს ფილტრზე 5—8-ჯერ რეცხავენ ცხელი წყლით, რის შემდეგაც აწარმოებენ სინჯს სრულ გარეცხვაზე.

მოცემულ შემთხვევაში ყველაზე უფრო მოხერხებულია გაისინჯოს SO_4^{2-} -ის შემცველობა ნარეცხ წყალში. ამისათვის სინჯარაში აგროვებენ დაახლოებით 1 მლ ძაბრიდან გამომავალი სითხის უკანასკნელ ულუფას და უმატებენ მას ბარიუმის ქლორიდის ხსნარს. თუ ამ დროს სინჯარაში წარმოიქმნება $BaSO_4$ -ის სიმღერივე, მაშინ ნალექს ფილტრზე რეცხავენ კიდევ რამდენჯერმე, სანამ ფილტრის ბარიუმის ქლორიდის ხსნარის დამატებისას არ დარჩება სრულიად გამკვირვალე.

გ ა შ რ ო ბ ა და გ ა ხ უ რ ე ბ ა. ძაბრს ახურავენ მინას ან სუფთა ქალაქის ფურცელს, რომლის ნაპირებსაც ასველებენ და ისე აკრავენ ძაბრის ნაპირებს. შემდეგ ნალექიან ძაბრს ათავსებენ საშრობ კარადაში და აშრობენ $110—120^{\circ}$ -ზე დაახლოებით 1 საათის განმავლობაში. გაშრობის შემდეგ ნალექიან ფილტრს ამოიღებენ ძაბრიდან, მოკეცავენ ფილტრის ნაპირებს ისე, რომ ნალექი მთლიანად დაფარული იყოს და ათავსებენ მას აწონილ ფაიფურის ტიველში. ნალექიან ტიველს ახურებენ (გაზის ან ბენზინის) ნათურაზე ან მუფყლიან ლუმენში, როგორც აღწერილია 37-ე პარაგრაფში.

35—40 წუთის შემდეგ ტიველს გადაიტანენ ექსიკატორში და სრული გაცივების შემდეგ წონიან. შემდეგ ტიველს ახურებენ კიდევ 10—15 წუთს და ხელახლა წონიან. სხვაობა ორ უკანასკნელ წონას შორის უნდა იყოს არა უმეტეს 0,2—0,3 მგ.

თუ არასწორი გახურების შედეგად რკინის ეანგი ნაწილობრივ აღტკა^ა, მაშინ გაცივებული ტიველის შიგთავსი უნდა დამუშავდეს რამდენიმე წვეთი კონცენტრირებული აზომტყავათი. ამ დროს მეტალური ან ორგანულტოვანი რკინა იყანგება და წარმოიქმნება რკინის ნიტრატი. ნალექის დამუშავების ტექნიკა აღწერილია 37-ე პარაგრაფში.

ს ა კ ო ნ ტ რ ო ლ ო კ ი თ ხ ვ ე ბ ი

1. გაიანჯარიშეთ რკინის ჰიდროქსიდის ხსნაობა, თუ $pH=7$.
2. რა შეიძლება მოხდეს, თუ რკინის მარილის წონაჯის გახსნის შემდეგ დაგვიწყდათ ხსნარის შემკაევაბა?
3. როგორი ფილტრი უნდა ავიღოთ რკინის ჰიდროქსიდის გაფილტრისათვის?
4. რა შეიძლება მოხდეს, თუ მუფყლში მოთავსებულია მრავალი ტიველი ფილტრებითა და რკინის ეანჯის ნალექებით? დაწერეთ შესაბამი რეაქციების განტოლებები.
5. რკინის ეანჯის ნალექის მიმდევრობითი გახურებისა და აწონისას მიღებულია ნალექის წონის შემდეგი მნიშვნელობები (გრამებში): 0,1793 გ; 0,1745 გ.; 0,1754 გ.; 0,1755 გ. რითი შეიძლება აიხსნას ნალექის წონის ცვლილება? წონების რა მნიშვნელობები უნდა მივიღოთ მხედველობაში საშუალო მნიშვნელობის გამოთვლის დროს?
6. რომელი კვემით მოყვანილ წესი უფრო მიზანშეწონილია გამოვიყენოთ იმისათვის, რომ სულფატ-იონების თანდალეკვა რკინის ჰიდროქსიდთან იქნეს მინიმალური:
 - ა) რკინის მარილის ცხელ შემკაეებული ხსნარიდან ჰარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდით სწრაფი დალეკვა.
 - ბ) ცხელი განზაეებული ნეიტრალური ხსნარიდან ჰარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდით ნელი დალეკვა.

* ამაში დარწმუნება შეიძლება მაგნიტის დახმარებით, რომელსაც მიიტანენ ტიველის გვერდის გარეთა მხარესთან და ამოძრავებენ ტიველის ძირისა და კედლების ვასწვრივ. იმ შემთხვევაში, თუ წარმოქმნილია რკინის მაგნიტური ქვეეანგი, მაშინ განახურები ნალექის ნაწილაკები გადაინაცვლებს ტიველში მაგნიტის მოძრაობის მიმართულებით.

გ) რკინის მარილის შიგნით ხსნარის წინასწარი განეიტრალება და დალეკვა ამონიუმის ჰიდროქანგის მიმატებით pH 4—5 მნიშვნელობამდე.

დ) იგივე pH 5—6 მნიშვნელობამდე მიყვანიო.

§ 41. გოგირდისა და სულფატების განსაზღვრა

მეთოდის პრინციპი და მნიშვნელობა. სულფატების განსაზღვრა $BaSO_4$ -ის სახით დალეკვისა და აწონის გზით წარმოადგენს წონითი ანალიზის ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს მეთოდს. ამ განსაზღვრას ხშირად ხედებიან მრავალი ბუნებრივი და ტექნიკური მასალის ანალიზის დროს. ზოგჯერ SO_4^{2-} იონი წარმოადგენს საკვლევი ნივთიერების მთავარ კომპონენტს, როგორც მაგალითად, თაბაშირში, ბუნებრივ წყალში. სხვა შემთხვევებში SO_4^{2-} წარმოადგენს მინარევს, რომლის განსაზღვრა მნიშვნელოვანია სხვადასხვა მინერალებისა და ტექნიკური პროდუქტების (მეავეების, ფუძეების, მარილების) დასახასიათებლად. კიდევ ხშირად უხდებათ ისეთი სხვადასხვა მასალების გამოკვლევა, რომლებიც ერთ-ერთ მთავარ კომპონენტად (სხვადასხვა მეტალების სულფიდური მადნები) ამ მინარევის სახით (ქვანახშირი, წიღები, შავი და ფერადი მეტალები) შეიცავენ სულფიდურ გოგირდს. გოგირდის საერთო შემცველობის განსაზღვრისათვის, სულფიდებს ეანგავენ სულფატებამდე, რის შემდეგაც ლექავენ და წონიან $BaSO_4$.

იმის გამო, რომ გოგირდა და სულფატებს დიდი მნიშვნელობა აქვს, SO_4^{2-} იონების განსაზღვრის მეთოდი ძალიან დაწვრილებითაა შესწავლილი. არსებობს ურიად ფართო ლიტერატურა ბარიუმის სულფატის ხსნადობისა, ამ ნალექის წარმოქმნისას სხვადასხვა იონების თანდალეკვის, ამ ნალექის სხვადასხვა ზომის მარცვლების მიღების პირობებისა და ამ ნალექის მრავალი სხვა თვისების შესახებ. კრისტალური ნალექების წარმოქმნის კანონზომიერებათა უმრავლესობა პირველად დადგენილი იყო ბარიუმის სულფატის დალეკვის შესწავლისას. ბარიუმის სულფატის მრავალი დამახასიათებელი თვისება მოცემულია თეორიულ ნაწილში (იხ. § 17). ამიტომ ქვემოთ მხოლოდ მოკლედაა განხილული გოგირდის განსაზღვრის ძირითადი პირობები.

ნალექის ხსნადობა. ბარიუმის სულფატის ხსნადობა საკმაოდ დიდია და უდრის 2,3 მგ 1 ლიტრში. ხსნადობა შესამჩნევად მატულობს მარილმჟავასთანობისას; ასე მარილმჟავას 1 N ხნარის თანაობისას ხსნადობა 20-ჯერ მატულობს. ამას გარდა, ბარიუმის სულფატის ხსნადობა მატულობს გაცხელებისას, აგრეთვე გარეშე ელემენტების, განსაკუთრებით მრავალმუხტიანი იონების, როგორცაა, მაგალითად, სამვალენტოვანი რკინის იონების, თანაობისას. მიუხედავად ამისა ნალექის ხსნადობა არ იწვევს სერიოზულ შეცდომებს ანალიზის შესრულების დროს.

ბარიუმის იონების მცირე სიჭარბე იწვევს SO_4^{2-} კონცენტრაციის შემცირებას იმ სიდიდემდე, რომელიც პრაქტიკულად შესამჩნევი ხსნადობის ზღვარზე დაბალია. ბარიუმის სულფატის ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებიდან ჩანს, რომ SO_4^{2-} იონების კონცენტრაციის შემცირებისათვის $1 \cdot 10^{-6}$ გ.-იონი 1 ლიტრში სიდიდემდე საკმარისია ხსნარში ბარიუმის იონების კონცენტრაცია იყოს ტოლი

$$[Ba^{2+}] = \frac{L_{P_{BaSO_4}}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 10^{-4} \text{ გ-იონი/ლ}$$

ეს შეესაბამება დაახლოებით 0,02 გ ბარიუმის ქლორიდს 1 ლ. თუ შემოთ ჩამოთვლილი ფაქტორები იწვევს ხსნადობის ათჯერად მრმატებას, ამ გავლენის

პრაქტიკულად თავიდან აცილება ადვილად შესაძლებელია ბარიუმის ქლორიდის კონცენტრაციის რამდენადმე გაზრდით.

ბარიუმის სულფატის ხსნადობა უნდა იქონიონ მხედველობაში ნალექის გარეცხვის დროს. გარეცხვის დაწყებისას ხსნარში ჯერ კიდევ დამლექების იონები (Ba^{2+} იონები) ჭარბობს, მაგრამ ფილტრის ყოველი აესებისას წყლით ბარიუმის იონების კონცენტრაცია მცირდება. ბარიუმის სულფატის ხანგრძლივი გარეცხვის შემთხვევაში დანაკარგს აქვს ადგილი. ასეთი დანაკარგი რომ თავიდან ავიცილოთ, 3—4 გარეცხვის შემდეგ უნდა გაისინჯოს გარეცხვის სისრულე, ე. ი. გაისინჯოს ხსნარში ბარიუმის ან ქლორის იონების არსებობა. ამავე მიზნით ნალექი ცივი წყლით უნდა გაირეცხოს.

ნალექის ხისფთავე. ბარიუმის სულფატი წარმოქმნისას წარიტაცებს სხვადასხვა კატიონებს და ანიონებს. ეს გარემოება წარმოადგენს წონით ანალიზში ბარიუმის სულფატის გამოყენების ყველაზე უფრო არსებით ნაკლს. ბარიუმის სულფატის წარმოქმნისას სხვადასხვა იონების თანდალეკვის ბევრი მაგალითია მოყვანილი მე-3 თავის მე-15 პარაგრაფში.

სხვადასხვა ტექნიკური და ბუნებრივი მასალების ანალიზის შესრულების დროს ყველაზე უფრო ხშირად უხდებათ დალეკვა Fe^{3+} და NH_4^+ კატიონებისა და Cl^- და NO_3^- ანიონების თანაობისას. ყველა ეს იონი წარიტაცება ნალექით, თანაც მინარევების რაოდენობა ნალექში ხშირად რამდენიმე პროცენტს შეადგენს.

ჩვეულებრივ ანალიზებში თანდალეკვის გავლენის შესამცირებლად ერთადერთი პრაქტიკულად მისაწვდომი საშუალებაა მუშაობის გარკვეული ტექნიკა, სახელდობრ ნელი დალეკვა ცხელი, განზავებული და კარგად შემყავებული ხსნარიდან:

ხშირად შეედომების კომპენსაცია ხდება სულფატ-იონების განსაზღვრის შემთხვევაში. Fe^{3+} -ის იონების თანაობისას. სამეალენტოვანი რკინის თანდალეკვა იწვევს შემცირებული შედეგების მიღებას. როგორც ჩანს, რკინის იონები აკავშირებს SO_4^{2-} -ის იონების ნაწილს; ამნაირად 3 გრამმოლი $BaSO_4$ -ის ნაცვლად (მოლ. წონა: $233 \times 3 = 699$) ნალექში გადადის 1 გმოლი $Fe_2(SO_4)_3$, რომლისგანაც გახურების შემდეგ წარმოიქმნება 1 გმოლი Fe_2O_3 (მოლ. წონა 160).

ამას გარდა, ზოგიერთი გარეშე იონის თანდალეკვა, მაგალითად NO_3^- ნალექის წონას $[Ba(NO_3)_2]$ -ის დალეკვა ზრდის. ამგვარად, ზოგჯერ ორი სხვადასხვა მინარევის თანაობისას, მიუხედავად ნალექის მეტი გაქუქუიანებისა, შედეგი უფრო მეტად უახლოვდება ჰემპარიტს, ვიდრე მხოლოდ ერთი მინარევის თანაობისას.

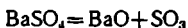
ისეთ შემთხვევაში, როდესაც აუცილებელია უფრო ზუსტი შედეგების მიღება, თანდალეკვის შესამცირებლად იყენებენ სხვადასხვა მეთოდს.

ცნობილია, რომ სუფთა ნალექის მისაღებად ერთ-ერთი ყველაზე უფრო მისაწვდომი მეთოდი არის განმეორებითი დალეკვა. მაგრამ მეთოდი მოუხერხებელია ბარიუმის სულფატისათვის, რადგანაც $BaSO_4$ -ის ხსნარში გადაყვანა საკმაოდ გაძნელებულია. $BaSO_4$ -ის ნალექი იხსნება მხოლოდ კონცენტრირებულ გოჯირდმეაჟში (15—30-ჯერად ჭარბში) მთავე მარილის წარმოქმნით. ამ ხსნარის წყალში ჩასხმით ხელახლა გამოილეკება ბარიუმის სულფატი, ამ დროს მინარევების უმეტესი ნაწილი დარჩება ხსნარში. ამ მეთოდს იშვიათად იყენებენ, რადგანაც მოითხოვს მუშაობის განსაკუთრებულ პირობების შექმნას, აკრძობს ფილტრის წინასწარ დანაცრებას, რადგან უქანასწავლი კონცენტრირებული გოჯირდმეაჟის მოქმედებით ნახშირდება. რკინის მინარევისაგან თავისუფალი ბარიუმის სულფატის ნალექის მისაღებად უფრო რაციონალური მეთოდია დალეკვა ეთილენდიამინეტრამმარმეაჟის თანაობისას. ეს უქანასწავლი მდგრად კომპლექსში აკავშირებს რკინის სამვალენტოვან იონებს.

ნალექის ფორმა. ბარიუმის სულფატი, დალექვის საუკეთესო პირობებშია ცი წარმოქმნის საკმაოდ წერილ კრისტალებს. ამიტომ ნალექის გაფილტვრისათვის სარგებლობენ სპეციალური მკერძი ფილტრით (ლურჯი ლენტი). ნეიტრალური ხსნარებიდან დალექვის დროს მიიღება ძალიან წვრილკრისტალური ნალექი, რომელიც მკერძი ფილტრშიც კი გადის. ძლიერ მკავე ცხელ ხსნარში მატულობს ნალექის ხსნადობა, რაც ხელს უწყობს უფრო მსხვილი კრისტალების წარმოქმნას. დამლექავის ნელი მიმატებისას ნალექის წარმოქმნა ხდება, უმთავრესად, არა კრისტალიზაციის ახალი ცენტრების წარმოქმნით, არამედ ადრე წარმოქმნილი კრისტალების ზომის შრომატებით. ამგვარად ნელი დალექვის დროს მიიღება უფრო მსხვილმარცვლოვანი ნალექი, რომელიც უკეთ იფილტრება.

ყველა შემთხვევაში ბარიუმის სულფატი წარმოქმნის ზენაჯერ ხსნარებს, ამიტომ ნალექს მაშინვე არ აცილებენ გაფილტვრით, არამედ დამლექავის მიმატებიდან რამდენიმე ხნის შემდეგ. ჩვეულებრივ პირობებში დალექვის დროს შეიძლება ნალექის გაფილტვრა 2—3 საათის შემდეგ. მცირე რაოდენობა ნალექის მიღებისას ძლიერ მკავე ხსნარებიდან ნალექს ხსნარში აყოვნებენ მეორე დღემდე.

წონითი ფორმის დახასიათება. 100—110° C-ზე გამომშრალი ნალექი (მაგალითად, მინის მფილტრავ ტიგელში გაფილტვრისას), კიდევ შეიცავს 2—3% წყალს, რომელიც მტკიცედ რჩება ნალექის წერილ ფორებსა და კრისტალების ბზარებში. ჩვეულებრივ ნალექს ახურებენ 800° C-ზე. ძლიერ მაღალ ტემპერატურაზე (800° C-ის ზევით) შესაძლებელია მოხდეს ბარიუმის სულფატის ნაწილობრივი თერმული დისოციაცია:

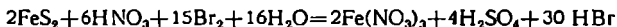


აუცილებელია ზომების მიღება, რათა ფილტრის დაწვისას უზრუნველყონ ჰაერის საკმაო რაოდენობის მიწოდება. ჰაერის ნაკლებობისას ნაწილობრივ ნახშირის ქანვი წარმოიქმნება, რაც ალადგენს ბარიუმის სულფატს:



სინჯის დაშლა. საანალიზო მასალის ხსნაითისა და მასში გოგირდის შემცველობის მიხედვით იყენებენ სინჯის საანალიზოდ მომზადების სხვადასხვა წესს. ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანია სინჯის დაშლის შემდეგი სამი წესი.

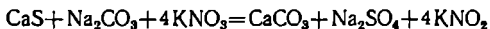
1. მკავე უ რ ი და შ ლ ა დამკავენგავის თანაობისას. ამ წესს იყენებენ სხვადასხვა სულფიდურ მინერალებში გოგირდის განსაზღვრისას, მაგალითად პირიტში FeS_2 წონაკს შლიან აზოტმკავეასა და მარილმკავეას, ან აზოტმკავეასა და ბრომის ნარევით. ამ დროს რკინა გადადის ხსნარში ქლორიდის ან ნიტრატის სახით, ხოლო გოგირდი იქნაგება ექვსვალენტოვნად. ასე, მაგალითად რეაქცია პირიტსა და აზოტმკავეას ბრომთან ნარევის შორის შეიძლება გამოისახოს ტოლობით:



დაშლისათვის შეიძლება სხვა ნივთიერებების გამოყენებაც, მაგრამ ყველა შემთხვევაში საესებით აუცილებელია რომელიმე ძლიერი დამკავენგავის თანაობა, სხვანაირად გოგირდის მნიშვნელოვანი ნაწილი იკარგება, წარმოქმნილი გოგირდწყალბადის აქროლადობის ან ელემენტური გოგირდის გამოყოფის გამო, რომელიც შემდეგ ძლიერ ძნელად იქანგება.

2. შე ე ლ ლ ო ბ ა ნ ა ტ რ ი უ მ ი ს კ ა რ ბ ო ნ ა ტ ა ნ. სილიკატურ ქანებში გოგირდის განსაზღვრისას, სადაც გოგირდის შემცველობა დიდი არ არის, ჩვეულებრივ საკვლევ ნივთიერებას ალლობენ პლატინის ტიგელში ნატრიუმ-

შის კარბონატისა და კალიუმის ნიტრატის ან ბერთოლეს მარილის ნარევეთან ერთად. ამ დროს სულფიდური გოგირდი იყანგება სულფატურამდე:



გოგირდის მცირე შემცველობის შემთხვევაში დამყანგავის დამატება ზედმეტია, რადგანაც შეუღობის დროს გოგირდი ჰაერის ქანგბადით იყანგება. გოგირდის განსაზღვრისას ძნელად ხსნად სულფატებში, უქანასკნელებს აგრეთვე ალღობენ სოდასთან. დამყანგავის მიმატება ამ შემთხვევაში, რასაკვირველია, საჭირო არ არის.

შეუღობის შემდეგ შენაღობს ამუშავებენ წყლით, ამ დროს ნატრიუმის სულფატი და ტუტე მეტაღების სხვა მარიღები (ქარბი სოდა, ნატრიუმის ნიტრატი და სხვა) გაღადის ხსნარში. ხსნარს უხსნადი ნაშთისაგან აციღებენ გაფიღტრით, ხოღო ფიღტრატში შემყავების შემდეგ* ლექავენ სულფატ-იონს ბარიუმის ქღორიღით.

3. დაწვის მეთოდი. ამ მეთოღს იყენებენ მრავალი მასაღის ანაღიზის დროს. ქეანახშირში გოგირდს საზღვრავენ ნახშირის წონაყის შეცხობით მაგნიუმის ან თუთიის ქანგისა და მცირეოღენი (1/4-დან 1/2-მღე ZnO ან MgO მიმართ) ნატრიუმის კარბონატის ნარევეთან. ძნელად დნობადი მაგნიუმის ქანგი (ან თუთიის ქანგი) „ცხაურის“ როღს თამაშობს, იგი უზრუნვეღყოფს ნახშირის ნაწიღავებთან ჰაერის მისეღას; ნატრიუმის კარბონატი შთანთქავს გოგირდის წვის დროს წარმოქმნიღ გოგირდოღან გაზს და, ამას გარდა, ხეღს უწყობს** Na₂SO₄-ის შემდგომ დაყანგვას Na₂SO₄-მღე. აგრეთვე იყენებენ ფოღადის კაღორიმეტრიულ ყუმბარაში წნევის ქვეშ ქანგბადის ატმოსფეროში დაწვის მეთოღს.

მეტაღებსა და აგრეთვე ზოგიერთ სულფიდურ მადანში გოგირდს ხშირად საზღვრავენ ქანგბადის ნაყადში დაწვის მეთოღით მაღღ ტემპერატურაზე ან დამყანგავის დამატებით, მაგალითად ტუეიის ორქანგის უქანასკნეღ ორ შემთხვევაში დაყანგვის პროღექტებს შთანთქავენ წყლით. ზოგჯერ H₂SO₃-ის H₂SO₄-მღე სრული დაყანგვისათვის საჭიროა წყალს დაემატოს წყალბადის ზეყანგი. ქანგბადის ნაყადში დაწვაზე დამყარებული წესები იბით არის მოხერხებული, რომ წარმოქმნიღ გოგირდმყავას ხსნარი არ შეიცავს ხელშემშღელ იონებს.

ხელშემშღელი იონების მოშორება. უმეტეს შემთხვევებში, წინასწარ, სანამ დაიწყებდნენ ბარიუმის სულფატის დაღექვას, აუციღებელია ხელშემშღელი იონების მოციღება. როგორც უქვე აღნიშნული იყო, უფრო არასასურველია სამვალენტოღანი იონების (რყინა, აღუმინი), დიდი რაღდენობით ტუტე მეტაღების კატიონებისა და ანიონებისდან — ნიტრატების თანაბა.

ასე მაგალითად, პირიტში (FeS₂) გოგირდის განსაზღვრისას აზოტმყავათი გოგირდის დაყანგვის შემდეგ აუციღებელია HNO₃-ის მოშორება. ეს შესაღლებელია მიღებული ხსნარის მარიღმყავასთან ორ- ან სამჭრადი აორთქლებით მშრალ

* ზოგჯერ შენაღობის წყლით დამუშავებისას ხსნარში გაღადის ნატრიუმის სიღკატის Na₂SiO₃ გარკვეული რაღდენობა. იმ შემთხვევაში შემყავების შემდეგ გამოიყოფა სიღკიუმის მყავა, რომელსაც შეუღღა დაიღქოს ბარიუმის სულფატთან ერთად. სიღკიუმის მყავას მოსაკიღებლად ხსნარს აორთქლებენ მარიღმყავასთან ერთად მშრალ ნაშთის მიღებამღე, ისე როგორც სიღკატის ანაღიზის დროს.

** ზოგიერთი ავტორი (ი. Deiss. Chem. Ztg., 84, 781, 1910) ვარაუღობს, რომ სოღიდან გამოიყოფა ნახშირის ანჰიდრიღი, რომელიც ქანგავს გოგირდს (და ნახშირს), აღღგება ნახშირის ქანგამღე, ხოღო მაგნიუმის ქანგი ხეღს უწყობს CO-ს მოციღებას. ნახშირორქანგის აქტიური როღის შესახებ დამეება არ არის დასაბუთებული. ვაყუღუში გაზურების დროს არ ღებუღობენ იმ შეღდგს. რაც მიღება ჰაერში გაზურებისას.

ნაშთადღე. ამის შემდეგ ჩვეულებრივ რჩება სილიციუმმკვავას უხსნადი ნაშთი. მას (ფილტრავენ და ნალექიან ფილტრს) რეცხავენ ცხელი განზავებული მარილ-მკვავათი.

ზოგიერთ შემთხვევაში საჭიროა რკინის, ტიტანის, ცირკონიუმისა და ა. შ. მოცილება. იონებს Fe^{3+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} ლექავენ ცხელი ხსნარიდან ამონიუმის ჰიდროჟანგით.

სილიკატურ მასალებში მცირე რაოდენობების გოგირდის განსაზღვრისას ჩვეულებრივ ბარიუმის სულფატს ლექავენ სოდასთან შელლობის შემდეგ შენალლობის შემკვავებული გამონაწველილიდან. ხსნარი შეიცავს მოტუტო მეტალების მრავალ მარილს, რომლებიც წარიტაცება ნალექით. თუმცა საერთოდ გოგირდის მცირე შემკველობის შემთხვევაში განსაზღვრის ცდომილება არ არის. დიდი*.

პირიტის გოგირდის განსაზღვრისათვის მომზადება (ანალიზის მკვავალით). პირიტის სინჯს გულმოდგინედ დააწერილმანებენ პირველად ფოლადის როდინში, შემდეგ სრესენ აქატის როდინში ძალიან წყრილი ფხენილის მიღებამდე. გასრესილი სინჯი ჰაერზე დიდხანს არ უნდა დარჩეს, რადგანაც მოსალოდნელია გოგირდის დაკარგვა მისი ნაწილობრივ დაეანგვის გამო გოგირდოვან გაზამდე.

პირიტის წონაკი 0,3 (0,01 გ-ეკვ.) გადააქეთ ჰიქაში, რომელსაც ახურავენ საათის მინას და მინის ოღანე აწვეით ასხამენ ჰიქაში 8—10 მლ კონცენტრირებულ აზოტმკვავას და 2—3 მლ კონცენტრირებულ მარილმკვავას. თუ დამლა მურა ორთქლის გამოყოფით სწრაფად იწყება, მაშინ ჰიქა შიგთავსით შეიძლება აღარ გააცხელონ. საჭიროების შემთხვევაში კი გახსნას აჩქარებენ გაცხელებით.

იმის შემდეგ, რაც მთელი წონაკი დაიშლება და დარჩება მხოლოდ უმნიშვნელო თეთრი ფერის უხსნადი ნაშთი (სილიციუმმკვავა), მინას მოხდიან, მას წყლით ჩარეცხავენ ჰიქაში და ჰიქის შიგთავსს გადაასხამენ ფაიფურის ჯამში. ჰიქის ფსკერი და კედლები აუცილებლად გულმოდგინედ უნდა მოირეცხოს წყლით.

კოლოიდური სილიციუმმკვავას უხსნად მდგომარეობაში გადაყვანისა და აზოტმკვავას სრული განდენისათვის სითხეს აორთქლებენ წყლის აბაზანაზე სიმშრალემდე. მშრალ ნაშთს ამატებენ 10 მლ. კონცენტრირებულ მარილმკვავას და იმეორებენ აორთქლებას. მშრალი ნაშთის მარილმკვავათი დამუშავებას და მშრალ ნაშთამდე აორთქლებას იმეორებენ 2—3-ჯერ. ბოლოს მშრალ ნაშთს ასველებენ 3—4 წვეთი მარილმკვავათი 5—10 წუთის შემდეგ ჯამში უმატებენ 30—40 მლ ცხელ წყალს, აურევენ და ამონიუმის ჰიდროჟანგის ხსნარით ლექავენ რკინის ჰიდროჟანგს. დალექვას, გაფილტვრას და გარეცხვას აწარმოებენ ისე, როგორც აღწერილია მე-40 §-ში.

ხსნადი სულფატის ანალიზის მსვლელობა. განსაზღვრისათვის იღებენ 100 მლ ხსნარს, რომელიც დაახლოებით 0,01 გ-ეკვ სულფატს** შეიცავს.

და ლ ე ქ ე ა. ნეიტრალური ან ტუტე რეაქციის მქონე ხსნარს ამატებენ 2—3 წვეთ ინდიკატორ მეთილნარინჯს და წვეთ-წვეთობით კონცენტრირებულ მარილ-

* სილიკატის შემადგენლობისა და წინასწარი დამუშავების წესის მიხედვით, ბარიუმის სულფატის ნალექი ზოგჯერ გაუქუქიანებულა სილიციუმმკვავათი. ამიტომ, თუ სილიციუმმკვავა წინასწარ არ იყო გამოყოფილი, უნდა გაისინჯოს ბარიუმის სულფატის ნალექის სიწმინდე. ამისათვის პლატინის ტრეკლში განახურებ ნალექს (წონით ფორმას) ამუშავებენ ფტორწყალბადმკვავათი, შემდეგ ნალექს უმატებენ 1—2 წვეთ გოგირდმკვავას, აორთქლებენ და ახურებენ, ხოლო შემდეგ წმინდან.

** ამოცანის პირობების მიხედვით სასწავლო მიზნით შეიძლება აღებულ იქნეს გოგირდმკვავას ან ნატრიუმის სულფატის ხსნარი. თუ სულფატების განსაზღვრა დაკავშირებულია რკინის განსაზღვრასთან, მაშინ შეიძლება აღებულ იქნეს ფილტრატი რკინის ჰიდროჟანგის მოცილების შემდეგ.

მყავას ხსნარს წითელი შეფერვის წარმოქმნამდე და ამის შემდეგ ამავე მყავას—1 მლ. დამლექავს ამზადებენ, დაახლოებით 2 გ ბარიუმის ქლორიდის 50 მლ ცხელ წყალში გახსნით*. ხსნარს აცხელებენ ადუღებამდე და ნელა, წვეთ-წვეთობით, უმატებენ მას ბარიუმის ქლორიდის ცხელ ხსნარს. ამისათვის შეიძლება ბარიუმის ქლორიდის ხსნარი მკვრივფილტრიან ძაბრში გაატარონ.

დალექვისას ხსნარს განუწყვეტლივ უნდა ურიონ მინის წკირით. დალექვის პროცესი უნდა გვრძელდეს არანაკლებ 10—15 წუთისა, ამასთან განსაკუთრებით ნელა დალექვის დასაწყისში უნდა დაემატოს დამლექავი. ბარიუმის ქლორიდის ხსნარის უკანასკნელი 10—15 მლ შეიძლება დაემატოს უფრო ჩქარა.

გ ა ფ ი ლ ტ ვ რ ა. ნალექიან კიქას ტოვებენ 2—3 საათს, იმისათვის, რომ ნაჭერი ხსნარიდან ბარიუმის სულფატი სრულად გამოიყოს. ამის შემდეგ ნალექის ზემოთ მყოფ გამჭვირვალე ხსნარზე ფრთხილად ასხამენ 2—3 წვეთ ბარიუმის ქლორიდის ხსნარს, რომ დარწმუნდნენ სულფატის სრულ დალექვაში. თუ ხსნარი გამჭვირვალე დარჩა, იწყებენ გაფილტვრას. თუ წარმოიქმნა თუნდაც მცირე სიმღვრივე, მაშინ აუცილებელია ხელახლა გააცხელონ ხსნარი, ქარბად მიუმატონ დამლექავი და დააცალონ 2—3 საათი სრულ დალექვამდე.

გაფილტვრისათვის იყენებენ მკვრივ ფილტრს (ლურჯი ლენტი). მკვრივი მშრალი ფილტრი ცუდად ეკვრის ძაბრის კედლებს, და BaSO_4 -ის ნალექი ხშირად „გადაცოცდება“ ფილტრის ზემოდან. ამის თავიდან ასაცილებლად, შესველებულ ფილტრს მაგრად მიაკრავენ ძაბრის კედლებს, განსაკუთრებით იმ ადგილებში, სადაც ფილტრის ნაკეცებია. ფილტრავენ, ჩვეულებრივ, მინის წკირის გამოყენებით.

ნალექს ჯერ 2—3-ჯერ დეკანტაციით რეცხავენ ცივი წყლით, ხოლო შემდეგ გადაიტანენ ფილტრზე და 6—8-ჯერ რეცხავენ. ამის შემდეგ ამოწმებენ გარეცხვის სისრულეს, რისთვისაც სინჯარაში აგროვებენ ძაბრიდან გამოშავალ 2—3 მლ სითხეს და მას მიუმატებენ 2—3 წვეთ განზავებულ გოგირდმყავას. გარეცხვა დამთავრებულად ითვლება, თუ ხსნარი მასზე გოგირდმყავას, დამატების შემდეგ გამჭვირვალე დარჩება.

გ ა მ ო შ რ ო ბ ა და გ ა ხ უ რ ე ბ ა. ფილტრიან ძაბრს ახურავენ ქალღლის სუფთა ფურცელს და დგამენ საშრობ კარადაში. ნალექიან ფილტრს ნალექიან ერთად გაშრობის შემდეგ ამოიღებენ ძაბრიდან, ჩადებენ აწონილ ფაიფურის ტიგელში და იწყებენ გახურებას. გაზის ნათურაზე მუშაობის დროს გახურებას აწარმოებენ დახრილად დადგმულ და თავლია ტიგელში, სანამ სრულად არ დაიწყება ფილტრის ნახშირბადი. თუ ნალექს მუფელში ახურებენ, მაშინ ლუმელის კარი გახურების დასაწყისში ღია უნდა იყოს. ამით აღწევენ ჰაერის უკეთეს მიწოდებას და ნალექი დაცული იქნება აღდგენისაგან.

ფილტრის ნახშირბადის დაწვის შემდეგ ნალექს ახურებენ 25—30 წუთს დაახლოებით 800°C -ზე, შემდეგ აცივებენ ექსიკატორში და წონიან.

საკონტროლო კითხვები

1. რაში გამოიხატება შეცდომა, თუ დაავიწყდათ სულფატის ხსნარის შემეყვება მისი ბარიუმის ქლორიდით დამლექვის წინ?
2. აქვს თუ არა აზრი დროის დახარჯვას სულფატის ხსნარის გაცხელებაზე მისი დალექვის წინ?

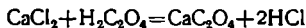
* ბარიუმის ქლორიდის $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ კრისტალოდრატის მოლეკულური წონა უდრის 244, მაშასადამე, 0,01—გ-მკვ. სულფატის დასაღებლად აუცილებელია აღებულ იქნეს დაახლოებით 1,2 გ ბარიუმის ქლორიდი. ჩვეულებრივ ხსნადობის შესამცირებლად დამლექავს ერთნახევარი სიჭარბით, ე. ი. დაახლოებით 1,8—2 გ იღებენ.

3. როგორი ფილტრი უნდა ავიღოთ ბარიუმის სულფატის გაფილტვრისათვის?
4. რა შეიძლება მოხდეს ფილტრის დაწვისას, რომელშიც ბარიუმის სულფატის ნალექია მჭიროდ დახურულ ღუმელში? დაწერეთ რეაქციის განტოლება.
5. ბარიუმის სულფატის დალექვისას, სულფატის ხსნარში მყოფი ქვემოთ ჩამოთვლილი მინარევების თანდალექვის შედეგად, შეიძლება მოხდეს შეცდომები. განიხილეთ ქვემოთ დასახელებული შემთხვევები, მიუთითეთ უფრო მონათლადელი შეცდომის ნიშანზე (დადებითი ან უარყოფითი); რა შემთხვევაშია შესაძლებელი შეცდომების ურთიერთკომპენსაცია?
- ბარიუმის სულფატის დალექვისას ხსნარშია მინარევები: ა) რკინის (III) მარილები. ბ) კალციუმის ნიტრატი, გ) კალციუმის პერმანგანატი, დ) ერთდროულად რკინის (III) მარილები და კალციუმის ნიტრატი. ე) ერთდროულად კალციუმის ნიტრატი და კალციუმის პერმანგანატი.
6. ფოლადში გოგირდის განსაზღვრისათვის ნიმუშის წონაყი დაწვეს ეანგზადის ნაყადში, გამოყოფილი ვახები შთანქვეს წყლით, ხსნარი შეამყავეს და შემდეგ სულფატიონები დალექეს ბარიუმის ქლორიდით. განსაზღვრა დამთავრეს ნალექის აწონით. ანალიზი აღმოჩნდა მცდარი, მიუთითეთ ქვემოთ ჩამოთვლილიდან ყველაზე უფრო სააბათო შეცდომაზე. დაადგინეთ აგრეთვე რა ოპერაცია იყო გამოტოვებული.
- ა) გამოწვისას გოგირდის ნაწილი დაიკარგა გოგირდწყალბადის სახით.
 ბ) ფოლადის გამოწვისას ნახშირბადი გარდაიქმნა ნახშირორქანგად, რომელმაც შემდეგ წარმოქმნა ბარიუმის ქლორიდთან ბარიუმის კარბონატის ნალექი.
 გ) გოგირდის ნაწილი დაწვისას დაიყანგა მხოლოდ ორქანგამდე.
 დ) გოგირდის ნაწილი დაიყანგა მხოლოდ ელემენტურამდე.
7. შეიძლება თუ არა შედეგი ჩაითვალოს სწორად, თუ ბარიუმის სულფატის მუფელში ვახუჩებისა მუფელი იყო მხოლოდ მუქი წითელი?

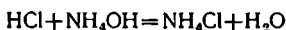
§ 42. კალციუმის განსაზღვრა

მ ე თ ო დ ი ს ს ქ ე მ ა. კალციუმის წონითი განსაზღვრის უფრო ვაერცვლებული მეთოდი მისი დალექვა $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ს სახით. მომდევნო ვახურებით კალციუმის ოქსილატის ნალექი ვადაყავთ ეანგში ან კარბონატში.

კალციუმის მარილის ხსნარს კარბად ამატებენ მყაუნმყავას (ან ამონიუმის ოქსალატს). ამ დროს ზდება კალციუმის ოქსალატის არასრული დალექვა, რადგანაც ნალექი ხსნადია. ამ რეაქციის შედეგად გამოყოფილ მყაეაში



იმისათვის, რომ რეაქციის წონასწორობა ვადახაროს მარჯვნივ და მიღწეულ იქნეს რაოდენობრივი დალექვა, თავისუფალ მყავას ანეიტრალევენ ამონიუმის ჰიდროქანიტა:



კალციუმის ოქსალატის ნალექს ვაფილტვრისა და ვარეცვის შემდეგ ახურებენ, რის შედეგად ის იშლება:



წონითი ფორმა კალციუმის ეანგი.

კალციუმის ოქსალატის კალციუმის ეანგად სრული ვარდაქმნა შესაძლებელია მხოლოდ ძლიერ მაღალ ტემპერატურაზე.

კალციუმის ოქსალატი ეკუთვნის კრისტალური ნალექების რიცხეს, ამიტომ ანალიზისათვის იღებენ დაახლოებით 0,01 გ-ეეე. ნიეთიერებას (დაახლოებით 0,3 გ CaO ან, შესაბამისად 0,5 გ CaCO_3). სინჯის ხსნარში ვადაყვანის შემდეგ კალციუმს ნელ-ნელა ლეყავენ ცხელი ვანზაეებული მყაეე ხსნარიდან; ამ დროს მიიღება მსხვილკრისტალური ნალექი.

ნალექის ხსნადობა. კალციუმის ოქსალატის ხსნადობა საკმარის მნიშვნელოვანია. CaC_2O_4 -ის ხსნადობის ნამრავლი

$$L_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-9}$$

მაშასადამე, $[\text{Ca}^{2+}]$ იონების კონცენტრაცია ნაჭერ წყალხსნარში შეადგენს

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} \approx 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ გ-იონი/ლ,}$$

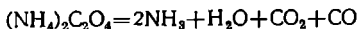
ან დაახლოებით $40 \cdot 4,5 \cdot 10^{-5} = 0,0018$ გ კალციუმს 1 ლიტრში.

ასეთი რაოდენობის უგულვებელყოფა არ შეიძლება და ამიტომ კალციუმის სრული დალექვისათვის აუცილებელია დამლექვის ერთგვარი სიჭარბე. ნალექის ხსნადობის შემცირებისათვის პრაქტიკულად შეუძმნეველ სიდიდემდე ($1 \cdot 10^{-8}$ გ-იონი/ლ) აუცილებელია $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონების იმ სიჭარბით შეტანა, რომელიც ტოლია

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{L_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^{-1} = 0,002 \text{ მოლი/ლ,}$$

კალციუმის ოქსალატისათვის, როგორც სუსტი მჟავას მარილისათვის, დაახასიათებელია მჟავე არეში ხსნადობის გაზრდა. ამიტომაც დალექვის დროს ყურადღება უნდა მიექცეს, რათა ხსნარის მჟავიანობა ძალიან დიდი არ იქნეს. მჟავიანობის ზღვარი, რომლის დროსაც ჯერ კიდევ არ ხდება ნალექის შესამჩნევი გახსნა, არის დაახლოებით 4pH. ასეთი სიდიდის დასადგენად მოხერხებულია დალექვა ინდიკატორ მეთილნარინჯის თანაობისას, რომლის წითელი შეფერვა გადადის ყვითელში 4pH-ზე. შეიძლება აგრეთვე მეთილწითელით სარგებლობა, რომლის შეფერვის გადასვლაც 5pH-ზე ხდება.

კალციუმის ოქსალატის ნალექს რეცხავენ ამონიუმის ოქსალატის 1%-იანი (დაახლოებით 0,1 M ხსნარი) ცივი ხსნარით. ჭარბი ამონიუმის ოქსალატი ადვილად იშლება მომდევნო გახურების დროს აქროლადი ნივთიერებების წარმოქმნით:



ზმირად კალციუმის ოქსალატის ნალექს ხსნიან მჟავაში და ამთავრებენ განსაზღვრას მჟაუნმჟავას პერმანგანატით ვატიტრებით. ამ შემთხვევებში, რასაკვირველია, არ შეიძლება ნალექის გარეცხვის დამთავრება ამონიუმის ოქსალატით, რადგანაც ეს მარილი რჩება ფილტრზე; ამიტომ ნალექს 3—4-ჯერ რეცხავენ ცივი წყლით.

ნალექის სიწმინდე. კალციუმის ოქსალატი დალექვის დროს წარიტაცებს ხსნარიდან გარეშე იონებს. ნალექის გატუქყიანების ხარისხი რამდენადმე მცირდება განზავებული ხსნარებიდან ნელი დალექვით, თუმცა თანდალექვის სავესებით აცდენა შეუძლებელია.

კალციუმის ოქსალატის დალექვისას მთავარი მნიშვნელობა ეძლევა მაგნიუმის იონების თანდალექვას. მაგნიუმის მინარევისაგან სავესებით თავისუფალი კალციუმის ოქსალატის მიღება არ ხერხდება. დალექილი მაგნიუმის რაოდენობა დამოკიდებულია კალციუმისა და მაგნიუმის კონცენტრაციების თანფარდობაზე ხსნარში და დამლექვის სიჭარბეზე.

მაგნიუმის იონების ნალექში წატაცება აიხსნება არა მარტო თანდალექვით, არამედ მაგნიუმის ოქსალატის ნაკლები ხსნადობითაც. ასე მაგალითად, 100 მლ წყალში დაახლოებით იხსნება 0,036 გ მაგნიუმის ოქსალატი. მაშასადამე, მაგნიუმის დიდი რაოდენობის შემთხვევაში ის თანდალექება კალციუმთან. ეს დალექვა შეიძლება შევამციროთ ან სრულიად ავიციდინოთ ამონიუმის ოქსალატის

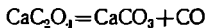
კარბიდ დამატებით. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის კონცენტრაციის გაზრდით მაგნიუმის ოქსალატის ხსნადობა მკვეთრად იზრდება მაგნიუმის მეაუნმეაჟა კომპლექსების წარმოქმნით. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის 0,2 M ხსნარში მაგნიუმის ოქსალატის ხსნადობა იზრდება 2 $\frac{1}{2}$ -ჯერ, ხოლო $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის 0,4 M ხსნარში—დაახლოებით 5-ჯერ სუფთა წყალში ხსნადობასთან შედარებით.

კალციუმის ოქსალატის ნალექი, Mg^{2+} -ის იონების გარდა, ხსნარიდან წაიტაცებს ტუტე მეტალების კატიონებს და SO_4^{2-} -ის ანიონებს. ტუტე მეტალებიდან ყველაზე მეტად წაიტაცება ნატრიუმის იონები.

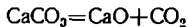
მანგანუმის შემცველი ზოგიერთი მთის ქანის, შლამების და სხვა მასალების ანალიზის დროს, ჩვეულებრივ კალციუმის ოქსალატის ნალექთან ერთად ილექება ხსნარში მყოფი მანგანუმი.

წონითი ფორმის დასასიათება. კალციუმის ოქსალატის დაშლა გახურებისას ორ სტადიად მიმდინარეობს:

პირველ სტადიაზე 450—550° C-ზე წარმოიქმნება კალციუმის კარბონატი:



ჩვეულებრივ კალციუმის წონით განსაზღვრას ამთავრებენ კალციუმის უანგამელ გახურებით:



ეს რეაქცია შექცევადია. წონასწორობა გადაინაცვლებს მარჯვნივ ტემპერატურის მომატებით და კალციუმის უანგზე ნახშირორჟანგის წნევის შემცირებით. 900°-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე კალციუმის კარბონატი პრაქტიკულად სრულად გარდაიქმნება კალციუმის უანგად.

ნალექის გახურება მიზანშეწონილია მუფელიან ელექტროლუმში, რადგან ამ პირობებში უფრო ადვილად მოსაცილებელია ნახშირორჟანგი; ამის შედეგად რეაქციის წონასწორობა პრაქტიკულად სრულად გადაინაცვლებს მარჯვნივ და ნალექის გარდაქმნა კალციუმის უანგად ხდება უფრო სწრაფად, შედარებით უფრო დაბალ ტემპერატურაზეც კი. ნალექის გახურება ნათურის ალზე არსებითად ნახშირორჟანგის ატმოსფეროში ხდება. ამიტომ წმინდა კალციუმის უანგის მისაღებად, ნალექის გახურება უხდებათ მაღალ ტემპერატურაზე. ამისათვის საბოლოოდ გახურება ნათურაზე უნდა მოხდეს შებერვით.

გახურების დასაწყისში კალციუმის ოქსალატის ნალექის გაცხელება საჭიროა ფრთხილად, რადგან ამონიუმის ოქსალატი (გამრეცხი სითხიდან) დაბალ ტემპერატურაზე იშლება გაზების გამოყოფით, რომელთაც შეუძლია ტიგელიდან ნალექის პატარა ნაწილაკები ამოიტანოს. მის შემდეგ, რაც ამონიუმის ოქსალატის დაშლა დამთავრდება, აძლიერებენ ნალექის ღია ტიგელში გახურებას ფილტრის სრულ დანაცრებად. შემდეგ ხურავენ ტიგელს სახურავით და 20—25 წუთს ძლიერ ახურებენ.

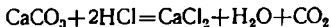
კალციუმის უანგი მეტისმეტად ჰიგროსკოპიულია. ეს ართმევს წყალს კალციუმის ქლორიდს, რომელსაც ზოგჯერ იყენებენ ექსიკატორებში გამშრობ ნივთიერებად. ამიტომ ნალექიანი ტიგელის გაცივება საჭიროა ისეთ ექსიკატორში, რომელიც სავსეა განახურები კალციუმის უანგით, ან უკიდურეს შემთხვევაში, კალციუმის სულფატით. კალციუმის უანგი, სინესტის გარდა ენერგიულად შთანთქავს ნახშირორჟანგს. ეს გარემოება აძნელებს აწონას, რადგანაც კალციუმის უანგის წონა ჰაერზე საკმარისად სწრაფად იზრდება.

კარგი შედეგების მისაღებად სარგებლობენ შემდეგი წესით. ნალექიან ტიგელს, ექსიკატორში გაცივების შემდეგ, ათავსებენ აწონილ ბიუქსში და წონიან

ბიუქსთან ერთად. განმეორებით აწონას (წონის მუდმივობის შესამოწმებლად) აწარმოებენ ძალიან სწრაფად. ამისათვის პირველი წონაკის მიხედვით, სასწორის მარჯვენა ჯამზე წინასწარ აწყობენ პირველი აწონის დროს მიღებულ ნაირსაწონებს. ამის შემდეგ ტიგელს იღებენ ექსიკატორიდან და აწონას ამთავრებენ მხოლოდ რეიტერის გამოყენებით.

ნიმუშის დაშლა და ხელშემშლელი ელემენტების მოცილება. კალციუმის განსაზღვრა ყველაზე უფრო ხშირად უხდებთ კირქვების, დოლომიტების, სხვადასხვა სილიკატების (მათ რიცხვში წილების) და აგრეთვე ბუნებრივი წყლების ანალიზის დროს.

პირველ შემთხვევაში წონაკს ჩვეულებრივ ხსნიან მარილმკვავაში



რეაქცია მიმდინარეობს ნახშირორჟანგის გამოყოფით, ამასთან დაკავშირებით შესაძლებელია დანაკარგი გაშხეფების გამო. მოსალოდნელი დანაკარგის ასაცილებლად წონაკს წინასწარ ამატებენ 10—15 მლ წყალს, ჰიქას ახურავენ საათის მინას. მკვავაში უხსნადი კალციუმის სილიკატის შემცველი სილიკატების კირქვების და დოლომიტების ანალიზის დროს, სინჯი გადაჰყავთ ხსნარში სოდასთან შეღობის გზით (იხ. § 120).

ბუნებრივი წყლების ანალიზის დროს ხშირად შესაძლებელია შეუღდგნენ კალციუმის განსაზღვრას წინასწარი მომზადების გარეშე.

კალციუმის ოქსალატის დალექვის წინ აუცილებელია იმ კატიონების მოცილება, რომლებიც ამიაკის დამატებით უხსნად ჰიდროქანგებს წარმოქმნის.

დოლომიტიზებული კირქვის ანალიზის მსვლელობა. კალციუმის განსაზღვრის მაგალითად ქვემოთ მოყვანილია დოლომიტიზებული ე. ი. მაგნიუმის კარბონატის მინარევის შემცველი კირქვის ანალიზის მეთოდიკა.

კირქვის წონაკს 0,5გ (0,01 გ-კვ) წონიან ანალიზურ სასწორზე, გადაჰქეთ 300 მლ ტევადობის ჰიქაში და ამატებენ 10—15 მლ წყალს. შემდეგ ჰიქას ახურავენ საათის მინას და გადაწევენ რა ოდნავ საათის მინას გვერდზე, მიუმატებენ 3—5 მლ კონცენტრირებულ მარილმკვავას.

ჰიქის შიგთავსს აურევენ და აუცილებლობის შემთხვევაში აცხელებენ წონაკის სრულ დაშლამდე ან ნახშირორჟანგის ბუშტების გამოყოფის შეწყვეტამდე. შემდეგ მოხდიან საათის მინას და მის შიგა ზედაპირს გამრეცხი კოლიბიდან ჩარეცხავენ ჰიქაში წყლის ჰავლით. თუ დარჩება სილიციუმმკვავას უმნიშვნელო უხსნადი ნაშთი, მას გაფილტრავენ, სარგებლობენ არამკვრივი ფილტრით (თეთრი ლენტის) და ჰიქას და ფილტრს 6—7-ჯერ რეცხავენ მარილმკვავას 1%-იანი ცხელი ხსნარით.

ისეთი სილიკატების შემთხვევაში, რომლებიც ადვილად იშლება ამორფული სილიციუმმკვავას გამოყოფით, მის უხსნად მდგომარეობაში გადასაყვანად საჭიროა ხსნარის მარილმკვავასთან აორთქლება, ისე, როგორც ეს ნაჩვენებია სილიკატის ანალიზის შემთხვევისათვის (§ 120).

რკინისა და ალუმინის თანაობისას ხსნარი კარგად უნდა აღუღონ ნახშირორჟანგის სრულად მოცილებამდე და შემდეგ ალუმინისა და რკინის ჰიდროქანგი დალექონ ამონიუმის ჰიდროქანგის მცირე სიჭარბით. ნალექს გაფილტვრით აცილებენ და რეცხავენ. ფილტრატს ამკვებენ 1 მლ მარილმკვავათი და შემდეგ ისე აწარმოებენ ანალიზს როგორც ქვემოთაა აღწერილი.

როდესაც უხსნადი ნაშთი ბევრი არ არის, მაშინ ორივე გაფილტვრის ოპერაცია შეიძლება გაერთიანდეს. ამისათვის სინჯის გახსნის შემდეგ ხსნარს ადუღებენ

ნახშირორჟანგის მოცილებამდე, შემდეგ მას უმატებენ ამონიუმის ჰიდროჟანგს. სუსტ სუნამდე, ნარევის აზავებენ ცხელი წყლით, ხოლო ნალექს, რომელიც შეიცავს უხსნადი ნაშთისა (უმთავრესად SiO_2), რკინისა და ალუმინის ჰიდროჟანგების, ნარევის, გაფილტვრით აცილებენ.

კ ა ლ ც ი უ მ ი ს ო ქ ს ა ლ ა ტ ი ს და ლ ე ქ ე ა. შემყავებულ ხსნარს აზავებენ წყლით 100 მლ-მდე, აცხელებენ ადუღებამდე და სწრაფად ამატებენ: მას მეთუნმეთავს ან ამონიუმის ოქსალატის (1 გ მეთუნმეთავა 30—40 მლ წყალი) * ცხელ ხსნარს.

ამონიუმის ოქსალატით დალექვის დროს, ზოგჯერ, ჯერ კიდევ ხსნარის ამო-
კით განეიტრალებამდე, გამოიყოფა კალციუმის ოქსალატის მცირეოდენი ნალექი. შემდეგ ხსნარს ამატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარიჩსს, რომელიც ხსნარს, წითლად შეფერავს, და ნელა წვეთ-წვეთობით ხსნარის არევით, უმატებენ ამონიუმის ჰიდროჟანგის განზავებულ (1 : 5) ხსნარს. რამდენიმე ხნის შემდეგ ნალექი იწყებს, გამოყოფას. აგრძელებენ ამონიუმის ჰიდროჟანგის დამატებას ხსნარის განუწყვე-
ტელი მორევისას ინდიკატორის ყვითელ ფერში გადასვლამდე. ამ დროს ხსნარის pH უდრის 4—4,5. მთელი დალექვის პროცესი უნდა გაგრძელდეს არანაკლებ 10 წუთისა.

ნალექიან ხსნარს ტოვებენ $1\frac{1}{2}$ —2 საათის განმავლობაში. თუ დალექვა სწო-
რად იყო შესრულებული, კალციუმის ოქსალატი 10—15 წუთის შემდეგ დაილე-
ქება საკმაოდ მსხვილი კრისტალური ნალექის სახით.

გ ა ფ ი ლ ტ ვ რ ა. გაფილტვრას იწყებენ $1\frac{1}{2}$ —2 საათის შემდეგ, მაგრამ
ყოველ შემთხვევაში იმაზე უფრო ადრე არა, ვიდრე ხსნარი არ გაცივდება და
საცხებით გამკვირვალე არ გახდება. გაფილტვრის გადადება მომდევნო დღისა-
თვის არ შეიძლება, რადგან ამას შეიძლება მოჰყვეს მაგნიუმის ოქსალატის და-
ლექვა. გაფილტვრისათვის იღებენ მკვირვ ფილტრს** (ლურჯი ბაბთა).

თუ ვარაუდობენ, რომ სინჯი მნიშვნელოვანი რაოდენობით შეიცავს მაგნი-
უმს, მაშინ ნალექს ჩარეცხავენ ფილტრიდან ჰიქაში, რომელშიც ხდებოდა დალე-
ქვა. ჰიქას, რომელშიც ნალექის ძირითადი მასაა, დგამენ ძაბრის ქვეშ და ფიტ-
რზე დარჩენილ ნალექს ხსნიან 10—15 მლ ცხელ (1 : 5) განზავებულ მარილმეთა-
ვაში. მეთავს ასხამენ წვეთწვეთობით და თანაბრად ასველებენ ნალექის მთელ
ზედაპირს. შემდეგ ფილტრს რეცხავენ 2—3-ჯერ ცხელი 1%-იანი მარილმეთავით
და 5—6-ჯერ ცხელი წყლით, აცხელებენ ხსნარს ადუღებამდე, უმატებენ მას
5—10 მლ 0,5 გ მეთუნმეთავს შემცველ ხსნარს და იმეორებენ. დალექვას ამონიუ-
მის ჰიდროჟანგით ისე, როგორც ზემოთაა აღწერილი.

$1\frac{1}{2}$ —2 საათის შემდეგ ნალექს გამოყოფენ გაფილტვრით (შეიძლება იმავე
ფილტრით). თუ საჭიროა მაგნიუმის განსაზღვრა, ფილტრატს და ნარეცხ წყალს
უერთებენ პირველი დალექვის შემდეგ მიღებულ ფილტრატს და ინახავენ. ნალექს

* მეთუნმეთავს $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ კრისტალჰიდრატის მოლეკულური წონა უდრის 126, ამიტომ
0,01 გ-ვე კალციუმის დასალექად საჭიროა აღებულ იქნეს დაახლოებით 0,6 მეთუნმეთავს, ჩვეულ-
ბრივ დალექვას იღებენ 1,5 სიკარბით. ე. ი. დაახლოებით 1 გ მაგნიუმის მნიშვნელოვანი შემცვე-
ლობის შემთხვევაში მეთუნმეთავს რაოდენობა 2—3-ჯერ უნდა გაიძღვდეს.

** გარკვეული ჯგუფის მიღებისას შესაძლებელია მიღებულ იქნეს კალციუმის ოქსალატის საკ-
მაოდ მსხვილკრისტალური ნალექი, რომელიც ვერ გაძვრება არამკვირვ ფილტრშიც კი. აჩქარე-
ბულ ანალიზის დროს სითხეს დალექვის შემდეგ ზნირ-ზნირად ურევენ, რომ დააჩქარონ კალციუ-
მის ოქსალატის გამოყოფა ზენაჯერი ხსნარიდან. მაშინ გაფილტვრის დაწყება შესაძლებელია 15—
20 წუთის შემდეგ.

ფილტრზე რეცხვენ ცივი 1%-იანი ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, ქლორ-იონის სრულ მოცილებამდე.

გარეცხვის სისრულეში დარწმუნებისათვის სინჯარაში აგროვებენ (დაახლოებით 2 მლ) ძაბრიდან გამოღინებულ ნარეცხ სითხეს, უკანასკნელ ულუფას უმატებენ 0,5 მლ აზოტმეყას და შემდეგ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს. გარეცხვა შეიძლება დამთავრებულად ჩაითვალოს, თუ ვერცხლის ნიტრატის დამატების შემდეგ ხსნარი გამჭვირვალე რჩება, ან სუსტ ოპალესცენციას იძლევა.

გ ა მ ო შ რ ო ბ ა და გ ა ხ უ რ ე ბ ა. ამ ოპერაციის შესრულების ტექნიკა აღწერილია § 37-ში.

საკონტროლო კითხვები

1. კალციუმის კარბონატის პრეპარატის ანალიზისათვის შეასრულეს შემდეგი ოპერაციები: ა) კალციუმის კარბონატის 0,5257 გ წონაყი გახსნეს მარილმეყავში. ბ) ხსნარი განაზავეს 100 მლ-მდე და გააცხლეს ადუღებამდე. გ) ხსნარი გაანეიტრალეს ამიაკით და ნელ-ნელა ლეჭანდენ ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით. დ) ერთი საათის განმავლობაში აკლდნენ დაწვდომას. ე) შეუდგენენ „ლურჯბოლიანი“ ფილტრით გაფილტვრეს.

აღმოჩნდა, რომ ნალექი გადის ფილტრში. რომელი ოპერაცია შესრულდა არასწორად? რა იყო საჭირო მუშაობის სწორად ჩასატარებლად?

2. კალციუმის ოქსალატის გასარეცხად გეთავაზობენ შემდეგ ხსნარებს: ა) კალციუმის ქლორიდი, ბ) ნატრიუმის ოქსალატი, გ) ამონიუმის ოქსალატი, დ) ამონიუმის ჰიდროქანიტი, ე) გამობლიო წყალი.

ჩამოთვლილი ხსნარებიდან რომელი უნდა ამოვირჩიოთ? რა შეცდომები მოხდება სხვა ხსნარების გამოყენების დროს?

3. მიზანშეწონილია თუ არა ერთ და იმავე მუფელში ბარიუმის სულფატისა და კალციუმის ოქსალატის გახურება? რა შეცდომა მოხდება ერთი ან მეორე ნალექისათვის ძლიერ მაღალ ტემპერატურაზე? სუსტ წითელ ვარვარებამდე გახურების ტემპერატურაზე?

4. რა შეცდომა შეიძლება მოხდეს, თუ კალციუმის ოქსალატის გახურების დამთავრებისას მუფელში შედგამენ კიდევ ერთ ტიველს ნალექიანი ფილტრით?

5. კალციუმის რაოდენობრივ განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო შემდეგი მეთოდიკა. ადუღებამდე გაცხლებულ საანალიზო ხსნარს მიუმატეს მეთანმეყას ხსნარი, შემდეგ ნელა ანეიტრალეს ამონიუმის ჰიდროქანიტით მეთილნარინჯის მიხედვით. ნალექი გაფილტვრით დააცილეს, გარეცხეს კალციუმის ოქსალატის ხსნარით, გაახურეს 950° C-ზე, კალციუმის უკანასკნელი ტიველი გააცივეს მაგნიუმის პერქლორატთან ექსტრაქტორში და აწონეს. ანალიზის შედეგი მდარია აღმოჩნდა. უჩვენეთ რა შეცდომა დაშვებული მეთოდიკაში. ა) არასწორად იყო შერჩეული ინდიკატორი; ბ) არასწორად იყო შერჩეული გამრეცხი სითხე; გ) არასწორად იყო შერჩეული გახურების ტემპერატურა; დ) არასწორად იყო შერჩეული ნივთიერება ექსტრაქტორის შესავსებად. ე) დაშვებულია ყველა ოთხი დასახელებული შეცდომა.

6. კალციუმის რაოდენობრივ განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო შემდეგი მეთოდიკა. ადუღებამდე გაცხლებულ საანალიზო ხსნარს მიუმატეს მეთანმეყას ხსნარი და ნელ-ნელა ანეიტრალეს ამონიუმის ჰიდროქანიტის ხსნარით ინდიკატორ მეთილენოვანის მიხედვით (pH 3,5). 5 წუთის შემდეგ ხსნარი გაფილტვრით დააცილეს კალციუმის ოქსალატის ნალექს, უკანასკნელი გარეცხეს კალციუმის ქლორიდის ხსნარით, გაახურეს 950° C-ზე, გააცივეს ექსტრაქტორში კალციუმის ქლორიდულ და აწონეს. ანალიზის შედეგი მდარია აღმოჩნდა. ანალიზის რა ოპერაციები იყო შესრულებული არასწორად? მიუთითეთ უფრო შესაძლებელი შეცდომის ნიშნებზე (დადებითსა ან უარყოფითზე), რომლებიც შეიძლება მომხდარიყო თქვენს მიერ ნაპოვნი ანალიზის არასწორი ოპერაციით. რა იყო საჭირო მუშაობის სწორად ჩასატარებლად?

§ 43. მაგნიუმის ბანსაზღვრა

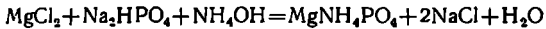
ზოგადი დახასიათება. თვისებით ანალიზში მაგნიუმის აღმოსაჩენად იყენებენ ორმაგი მაგნიუმამონიუმფოსფატის $MgNH_4PO_4$ -ის მარილის უხსნადი კრისტალური ნალექის მიღების რეაქციას. ცნობილია აგრეთვე მაგნიუმის სხვა მცირედ

* ნალექი (დალექის ტემპერატურის მიხედვით) ერთ მოლულა $MgNH_4PO_4$ -ზე შეიცავს ერთიდან ექვამდე მოლულა კრისტალიზატორ წყალს.

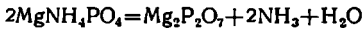
სხნადი ნაერთები: ოქსიჰინოლინატი, ჰიდროქანგი, სხედასხვა შემადგენლობის ფუფე კარბონატები და ა. შ.

ქვემოთ განხილულია მაგნიუმის განსაზღვრის მეთოდი ფოსფატის სახით დალექვის საშუალებით.

მეთოდის სქემა. მაგნიუმის მარილის მყავე ხსნარზე ნატრიუმის ჰიდროფოსფატის ხსნარის დამატებისა და ამონიუმის ჰიდროქანგით მომდევნო ნეიტრალიზაციისას ხდება დალექვა:



მაგნიუმამონიუმის ორმაგ ფოსფატს გაფილტვრით დაცილების შემდეგ რეცხვენ და ახურებენ. გახურებისას ორმაგი მარილი იშლება:



წონით ფორმას წარმოადგენს მაგნიუმის პიროფოსფატი $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ამონიუმისა და ორვალენტოვანი მეტალების ორმაგი ფოსფატები წარმოიქმნება ანალოგიურ პირობებში თუთიის, მანგანუმის, კალციუმის, კობალტის და ზოგიერთი სხვა კატიონების დალექვისას. გახურების დროს ყველა ისინი აგრეთვე წარმოქმნიან პიროფოსფატებს. ამიტომ ფოსფატების დალექვის მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ჩამოთვლილი ელემენტების განსაზღვრისათვის. განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ კალციუმის, თუთიისა და კობალტის ფოსფატები კარბ ამონიუმის ჰიდროქანგში იხსნება კომპლექსური ამიაკატების წარმოქმნით. ამიტომ მათი დალექვის დროს საჭიროა დაცულ იქნეს წყალბად-იონთა გარკვეული კონცენტრაცია და არ დაემატოს ამონიუმის ჰიდროქანგი დიდი სიჭარბით.

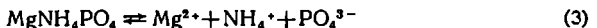
ნალექის ხსნადობა. მაგნიუმამონიუმის ორმაგი ფოსფატის ხსნადობის ნამრავლი:

$$L_{\text{PMgNH}_4\text{PO}_4} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-13} \quad (1)$$

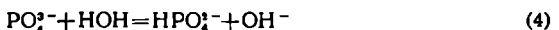
აქედან, თუ თანაური პროცესები არ ხდება, შესაძლებელია ნაჭერ ხსნარში მაგნიუმის იონების კონცენტრაციის გამოანგარიშება:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ გ-იონი/ლ} \quad (2)$$

ან $6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \approx 1,5 \cdot 10^{-3} = 0,0015$ გ მაგნიუმს 1 ლ, ე. ი. რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის ხსნადობა მეტად დიდია. სინამდვილეში ხსნადობა კიდევ უფრო მეტია, ვიდრე ზემოთ გამოთვლილი, თანაური პროცესის გამო, რომელიც ძალიან შესამჩნევად მიდის. ეს თანაური პროცესია ჰიდროლიზი. მყარ ფაზას MgNH_4PO_4 და ხსნარს შორის უპირველეს ყოვლისა მყარდება წონასწორობა:



PO_4^{3-} იონები წარმოადგენს სუსტი მყავას ანიონებს და ამიტომ ბოჭავს წყლის წყალბად-იონებს:



ჰიდროლიზის გავლენა ხსნადობაზე ჩანს შემდეგი გაანგარიშებიდან. ეთქვათ, მაგალითად, ნალექს რეცხავენ წყლით ან რაიმე ხსნარით (მაგალითად $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), რომელსაც ზუსტად ნეიტრალური რეაქცია აქვს, ე. ი. $[\text{H}^+] = 10^{-7}$. ფოსფორის

მჟავასათვის ცნობილია დისოციაციის სამი საფეხური და, შესაბამისად, სამი დისოციაციის კონსტანტა:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 8 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

მესამე კონსტანტას სიდიდიდან შეიძლება გაანგარიშება, რომ ნეიტრალურ ხსნარში შემდეგი თანაფარდობაა:

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[H^+]}{K_3} = \frac{10^{-7}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^4 \quad (5)$$

ამგვარად, ნეიტრალურ ხსნარში HPO_4^{2-} იონები სამოცდაჩვიდმეტიათასჯერ მეტი იქნება, ვიდრე PO_4^{3-} იონები; სხვანაირად რომ ვთქვათ, ჰიდროლიზური დაშლა წავა ძალიან შორს. მეორე კონსტანტას სიდიდიდან ანალოგიურად შეიძლება გამოანგარიშება, რომ 7 pH-ზე HPO_4^{2-} იონები თითქმის სანახევროდ $H_2PO_4^-$ იონებზე გარდაიქმნება, ე. ი. ჰიდროლიზი კიდევ უფრო შორს წავა.

წონასწორობა საერთოდ უფრო რთულია, ხსნარში წარმოქმნილი ამონიუმის იონები უკავშირდება წყალბადის იონებს და ნაწილობრივ წარმოქმნის NH_4OH -ის მოლეკულებს; ეს პროცესი, თავის მხრივ, რამდენაღმე ზრდის ხსნადობას. ამას გარდა, ჰიდროლიზის შედეგად (4) ვანტოლების შესაბამისად წარმოიქმნება ჰიდროქსილ-იონები, რომლებიც ასუსტებენ ჰიდროლიზს, რის შედეგად შემდეგი გახსნა რამდენაღმე მცირდება. მიუხედავად ამისა, ზემოთ მოყვანილი გამოანგარიშების მაგალითის მიხედვით ჩანს, რომ ჰიდროლიზურ პროცესს დიდად შეუძლია გაზარდოს ნალექის ხსნადობა. ამიტომ ნალექის ხსნადობის შემცირებისათვის ზომების მიღებისას საჭიროა, უპირველეს ყოვლისა, შეძლებისდაგვარად ჰიდროლიზის გავლენის შემცირება.

ნათქვამის საფუძველზე $MgNH_4PO_4$ -ის დალექვის პირობებისა და მისი ნალექის გარეცხვის შესახებ, ხსნადობასთან დაკავშირებით, შეიძლება შემდეგი დასკვნების გამოტანა:

1. ნალექის წყლით გარეცხვა არ შეიძლება, რადგან მისი ხსნადობა, ჰიდროლიზის მოვლენაც რომ არ მივიღოთ მხედველობაში, საგრძნობლად დიდია.

2. ნალექის ხსნადობის შემცირების ჩვეულებრივ ხერხს, სახელობრთ თანასახელიანი იონების შეტანას, აგრეთვე შეუძლია მოგვეცეს შეცდომა. წონითი ანალიზის პირობებში, ცხადია, თანასახელიანი იონის აქროლად ნაერთად, კარგია ამონიუმის რომელიმე მარილის, მაგ. NH_4NO_3 გამოყენება, მაგრამ ამონიუმის მარილებს ხსნარში, ჰიდროლიზის გამო, მჟავე რეაქტია აქვთ:



ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ ნეიტრალური ხსნარიც კი (pH=7) შეიცავს წყალბადის ძალიან ბევრ იონებს, რაც იწვევს $MgNH_4PO_4$ -ის ხსნადობის გაზრდას PO_4^{3-} იონების HPO_4^{2-} იონებში შეკავშირების გამო. მით უმეტეს გასაგებია, რომ ისეთი მარილების გამოყენება, რომელთაც მჟავე რეაქტია აქვთ, დაუშვებელია.

3. უფრო შესაფერ არეს დასაღებად და ნალექის გასარეცხად წარმოადგენს NH_4OH -ის ხსნარი. მართლაც, ამონიუმის ჰიდროქსიდის საკმაოდ სუსტად დისოციირდება, მაშასადამე NH_4^+ -ის კონცენტრაცია ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარში გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე ამონიუმის მარილების ხსნარში. მაგრამ NH_4^+ -ის იონების რაღაც რაოდენობასთან ერთად ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარში არის აგრეთვე OH^- იონები; (4) განტოლებიდან ჩანს, რომ ჰიდროქსიდის იონები ჰიდროლიზის წონასწორობას გადაანაცლებენ მარცხნივ და ამიტომ ნალექის ხსნარზე მცირდება.

საკიროა აღინიშნოს, რომ მაგნიუმის არასრული დალეკვა MgNH_4PO_4 -ის სახით ზოგჯერ შესაძლებელია მოხდეს არა მარტო მისი ხსნარობით.

მაგნიუმამონიუმის ორმაგი ფოსფატი ძალიან ადვილად წარმოქმნის ზენაჩერ ხსნარებს. მაგნიუმის მცირე რაოდენობის შემთხვევაში შესაძლებელია ნალექი გამოიყოს მხოლოდ რამდენიმე საათის შემდეგ. ამიტომ უმჯობესია გაფილტვრას მეორე დღეს შევუდგეთ.

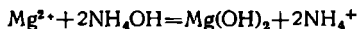
ნალექის სისუფთავე. PO_4^{3-} იონი მრავალ კატიონს ლეკავს. ამიტომ მაგნიუმის დალეკვის წინ ყველა კატიონს, რომლებიც შეიძლება დაილეკოს, აცილებენ ამა თუ იმ ხერხით*. გარეშე იონების არათანაობისასაც კი ნალექი „ქუქუყიანდება“ საკუთარი იონებით, ე. ი. შეიცავს ჩვეულებრივ ზედმეტ (ფორმულასთან შედარებით) რაოდენობა NH_4^+ ან PO_4^{3-} იონებს.

მოკლედ განვიხილოთ ნალექის შედგენილობის დამოკიდებულება მისი წარმოქმნის პირობებთან დაკავშირებით. MgNH_4PO_4 -ის ნალექი კრისტალდება წყლის მოლეკულების სხვადასხვა რაოდენობასთან. 50°C ტემპერატურის ზევით კრისტალდება ერთწყლიანი ჰიდრატი $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50°C ტემპერატურის ქვევით წარმოიქმნება ექვსწყლიანი ჰიდრატი $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, უფრო ნაკლებად ხსნადი, ვიდრე ერთწყლიანი. ამიტომ დალეკვისას ტემპერატურა არ უნდა იქნეს 50°C -ზე მაღალი.

სუსტ მჟავე ხსნარში შესაძლებელია წარმოიქმნეს ნაერთი $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. თავისთავად ეს მარილი კარგად ხსნადია, თუმცა ამონიუმის მარილების დიდი კონცენტრაციისას წყალბადის იონებს ჩაანაცლებს ამონიუმის იონები და ნაწილობრივ გამოილეკება ტუდად ხსნადი ორმაგი მარილი $\text{Mg}[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4]_2$.

ძლიერ ტუტე ხსნარში შესამჩნევად იზრდება PO_4^{3-} იონების კონცენტრაცია და ნალექი შეიძლება შეიცავდეს სამჩანაცვლებელი მარილის $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -ის მიწარევს.

ამგვარად MgNH_4PO_4 -ის უფრო სუფთა ნალექი მიიღება ისეთი ხსნარიდან, რომელშიც ამონიუმის მარილები არ არის დიდი რაოდენობით და დასაღებად დაბატებულია ფოსფატი, მხოლოდ მცირე სიკვარბით. თუმცა ამონიუმის მარილების ძალიან მცირე კონცენტრაციისას შესაძლებელია წარმოიქმნას მცირედ ხსნადი მაგნიუმის ჰიდროქსიდი:



ნატრიუმის იონები შესამჩნევად არ წაიტაცება ნალექით. კალიუმის იონებს უნარი აქვთ ნაწილობრივ ჩაანაცვლონ ნალექში ამონიუმის იონები MgKPO_4 -ის წარმოქმნით.

* თუ მხოლოდ მაგნიუმის განსაზღვრა საჭიროა, მას ლეკავენ ალუმინისა და რკინის თანაობისას უკანასკნელთა ღვინის ან ლომონძევა კომპლექსებში გადაყვანით. MgNH_4PO_4 -ის ხსნარზე ტარტრატების თანაობის შესამჩნევად იზრდება, ამიტომ საჭიროა ამონიუმის ფოსფატის რამდენიმე მერტი სიკვარბე.

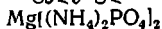
უფრო სუფთა ნალექის მისაღებად, რომელიც შეესაბამება ფორმულას $MgNH_4PO_4$, საჭიროა მიმართონ გაღალექვას. ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში და ამჟობებენ დალექვას მცირეოდენი ამონიუმის მარილებისა და დამლექაქვის თანობისას.

$MgNH_4PO_4$ -ის ნალექი ძალიან ხშირად მჭიდროდ ეკვრის ჰიქის კედლებს, განსაკუთრებით იმ ადგილებში, სადაც მინის ზედაპირი გაქუქვიანებულია, ან იქ, სადაც ხსნარის მორევის დროს წყირით შეეხენ ჰიქის კედლებს. ამიტომ მორევის დროს უნდა ეცადონ არ შეეხონ წყირით ჰიქის კედლებს.

წონითი ფორმის დახასიათება. მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატი იშლება $1000-1100^\circ$ -ზე მაგნიუმის პიროფოსფატის წარმოქმნით:



თუ ნალექი შეიცავს სხვა შედგენილობის მაგნიუმის ფოსფატის მინარევს, ვიდრე $MgNH_4PO_4$ -შია, მაშინ ცხადია, გახურებისას მიიღება ზოგი სხვა პროდუქტი. ასე მაგალითად, ერთხანაცელებული მაგნიუმ-ამონიუმფოსფატი იშლება



მაგნიუმის მეტაფოსფატის წარმოქმნით:



მეტაფოსფატის წარმოქმნა, ცხადია, იწვევს გადიდებული შედეგის მიღებას. მაგნიუმის მეტაფოსფატი უფრო მაღალ ტემპერატურაზე და ხანგრძლივი გახურებისას გარდაიქმნება მაგნიუმის პიროფოსფატად.



მაგრამ ამ რეაქციის ბოლომდე მიყვანა ძნელია. სამჩანაცვლებელი მაგნიუმის ფოსფატი $Mg_3(PO_4)_2$ არ იცვლება გახურების დროს, რადგან ეს შენაერთი შეიცავს რაკლებ რაოდენობა ფოსფორსა და ჟანგბადს მაგნიუმის პიროფოსფატთან შედარებით. მაშინ განსაზღვრის ცდომილების ნიშანი იქნება უარყოფითი.

ნალექში $MgHPO_4$ -ის მინარევის თანაობა არ მოქმედებს მაგნიუმის განსაზღვრის სიზუსტეზე, რადგანაც ეს მარილი იშლება მაგნიუმის პიროფოსფატის წარმოქმნით.

მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატის ფილტრთან ერთად გახურების დროს თითქმის ყოველთვის მიიღება მაგნიუმის პიროფოსფატი, რომელიც შეიცავს დაუწევი ნახშირბადის უწყირილს ნაწილაკებს. ისინი ნალექს აძლევენ მონაცრისფრო და ზოგჯერ შავ ფერს. ნახშირბადი ამ დროს აღარ იწვის თუნდაც დიდხანს მაღალ ტემპერატურაზე გახურებით, რადგანაც მისი ნაწილაკები ნალექის შიგნით იმყოფება და ისინი გარეად დაფარულია ნალექის თხელი აკით. თუ ფილტრის ნახშირბადს დაუწევეთ რაც შეიძლება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ზოგჯერ შესაძლებელია მიღებულ იქნას თითქმის თეთრი ფერის ნალექი; ნახშირბადის სრული დაწვის შემდეგ უმატებენ გახურების ტემპერატურას.

მაგალითისათვის აღწერენ მაგნიუმის განსაზღვრას დილომითიზებულ კირქვაში ან დოლომიტში. წონაკის გახსნა და კალციუმის მოცილება აღწერილია 42 წ-ში. მაგნიუმის განსაზღვრისათვის იყენებენ კალციუმის ოქსალატის პირველ და მეორე დალექვის შედეგად მიღებულ გაერთიანებულ ფილტრატს.

ანალიზის მსვლელობა. დალექვა. კალციუმის დაცილების შემდეგ ხსნარს, რომელიც შეიცავს არა უმეტეს $0,01$ გ-ეკვს Mg^{2+} აორთქლებენ $100-120$ მ-მდე, უმატებენ მეთილნარინჯს და ამჟავებენ მარილმჟავაით ინდიკატორის ყვითელი შეფერვის წითელ ფერში გადასვლამდე. შემდეგ უმატებენ ორჩანაცვლებულ ნატრიუმის ფოსფატს. დამლექაქვს ამზადებენ $2,5-3$ გ $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ -ის $25-30$ მლ წყალში გახსნით. თუ ნატრიუმის ფოსფატის ხსნარის დამატების

შემდეგ ნალექი გამოიყოფა, მას ხსნიან რამდენიმე წვეთ მარილმჟავაში. შემდეგ 45—50°-მდე გაცხელებულ მჟავე ხსნარს ნელა, წვეთ-წვეთობით, წვირის გამულ-მებული მორევისას, უმატებენ NH_4OH -ის (1 : 5) განზავებულ ხსნარს. ნალექის გამოყოფის შემდეგ შეწყვეტენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის მიმატებას და ცდილობენ ზენაჭერი ხსნარიდან ხსნარის ენერგიული მორევით გამოიწვიონ ნალექის მომდევნო გამოყოფა. ამონიუმის ჰიდროქსიდის ნელი მიმატება ფრიად არსებითი ფაქტორია მსხვილკონტაქტური ნალექის მისაღებად.

თუ ამონიუმის ჰიდროქსიდს მიუმატებენ სწრაფად და ხსნარს ერთბაშად ტუტეს გახდიან, მაშინ მიიღება ძალზე ზენაჭერი ხსნარი, ასეთი ხსნარიდან ნალექის გამოკრისტალებისას მიიღება ძალიან ბევრი ჩანასახი ცენტრები. ამასთან დაკავშირებით გამოიყოფა ნალექის დიდი რაოდენობა განსაკუთრებით წვრილი კრისტალების სახით. თუ ასე მოხდა, ნალექი უნდა გაიხსნას მარილმჟავას წვეთ-წვეთად მიმატებით და შემდეგ განმეორდეს დალეკვა NH_4OH -ის ხსნარის ნელი დამატებით.

ამონიუმის ჰიდროქსიდს უმატებენ, ვიდრე ამიაკის სუსტ სუნს არ ვიგრძნობთ. საჭიროა იმაშიც დარწმუნება, რომ ამიაკის სუნი აქვს ხსნარს და არა წვირისა და ჰიქის კედლებს, რომლებზედაც შეიძლება შემთხვევით შეჩერებულიყო ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის წვეთი. შემდეგ ხსნარს კიდევ ამატებენ 5—10 მლ NH_4OH -ის კონცენტრირებულ ხსნარს, კარგად აურევენ და ჰიქას შიგთავსით რამდენიმე ხნით ტოვებენ.

გ ა ფ ი ლ ტ ვ რ ა. მაგნიუმის რაოდენობის მიხედვით გაფილტვრას იწყებენ რამდენიმე საათის ან ერთი დღე-ღამის შემდეგ, მაგრამ არა უადრეს 2—3 საათისა დალეკვის შემდეგ. ზენაჭერი ხსნარიდან დალეკვა შეიძლება დაჩქარდეს ნალექიანი ხსნარის დროგამოშვებით მორევით. თუ მაგნიუმი ცოტაა, მაშინ ზოგჯერ ნალექი მაშინვე საერთოდ არ გამოიყოფა.

გამკვირვალე ხსნარს გამოასახავენ ფილტრზე ისე, რომ ნალექი არ ამღვრეს. შემდეგ ნალექს 2—3-ჯერ რეცხავენ ჰიქაში, ფილტრავენ დეკანტაციით და ბოლოს გადაიტანენ მას ფილტრზე, ნალექს ფილტრზე და ჰიქას რეცხავენ 5—6-ჯერ ამონიუმის ჰიდროქსიდის 1%-იანი ხსნარით. პირველი დალეკვისას არ არის აუცილებელი, რომ მთელი ნალექი რაოდენობრივად გადაიტანონ ჰიქიდან ფილტრზე.

გ ა დ ა ლ ე კ ე ა. ფილტრისა და ძაბრის ქვეშ დგამენ იმ ჰიქას, რომელშიც მოახდინეს დალეკვა და ნალექს ხსნიან (1 : 1) განზავებულ მარილმჟავაში. მარილმჟავას უმატებენ წვეთ-წვეთობით ისე, რომ თანაბრად დასველონ მჟავით მთელი ფილტრი. იმის შემდეგ, როდესაც ნალექი მთლიანად გაიხსნება, გულმოდგინედ გარეცხავენ ფილტრს 7—8-ჯერ მარილმჟავას 1%-იანი ხსნარით, განარეცხ ხსნარს შეაგროვებენ იმავე ჰიქაში. ფილტრის მოცულობას მიიყვანენ წყლით დაახლოებით 100 მლ-მდე, რის შემდეგაც მიუმატებენ ხსნარს, რომელიც შეიცავს 0,2—0,5 გ ნატრიუმის ფოსფატს. შემდეგ ხსნარს აცხელებენ 45—50° და ნელა უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარს. მუშაობის შემდეგ მსვლელობა ისეთივეა, როგორც პირველი დალეკვის დროს.

ნალექს რეცხავენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის ცივი განზავებული (10 მლ კონცენტრირებულ NH_4OH აზავებენ წყლით 100 მლ-მდე) ხსნარით. გარეცხვას აწარმოებენ ქლორ-იონის მოცილებამდე. გარეცხვის სისრულეზე შემოწმებისათვის აგროვებენ 5 მლ განარეცხ სითხეს, შეამოწმებენ კონცენტრირებული აზოტმჟავით და უმატებენ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს. თუ ხსნარს წინასწარ არ შევამოვებთ, მაშინ ცხადია, გამრეცხ ხსნარში ამიაკის თანაობის გამო, AgCl -ის ნალექი

არ გამოიყოფა, თუნდაც ქლორ-იონები ჯერ კიდევ არ ყოფილიყო მოცილებული. წინა გარეცხვებისას.

ზოგჯერ ნალექი ძალიან მკვრივად ეკვრის ჰიქის კედლებს და არ ჩამორეცხება წყლის ნაკადით. ასეთ შემთხვევაში მინის წკირით ფრთხილად გაწმენდენ ჰიქის იმ ადგილებს, რომელსაც მიეკრა ნალექის ნაწილაკები. მოხერხებულა ისეთი წკირით სარგებლობა, რომელსაც წამოცმული აქვს რეზინის მილის ნაჭერი.

გ ა მ ო შ რ ო ბ ა და გ ა ხ უ რ ე ბ ა. ძაბრს ფილტრით და გარეცხილი ნალექით ახურავენ ქაღალდის ფურცელს და ათავსებენ საშრობ კარადაში. გაშრობის შემდეგ ამოიღებენ ნალექიან ფილტრს, უკანასკნელის კიდეებს გადაკეცავენ ისე, რომ ნალექი იყოს მთლიანად დახურული და დებენ აწონილ ფაიფურის ტიგელში.

ნალექიან ტიგელს ათავსებენ სამკუთხედზე დახრილ მდგომარეობაში და ფრთხილად ისე ახურებენ, რომ ფილტრის დანახშირება და ნახშირბადის დაწვა ხდებოდეს რაც შეიძლება დაბალ ტემპერატურაზე. ამ დროს ტიგელი უნდა გახურდეს მხოლოდ სუსტ წითელ ვარვარებამდე. ფილტრის მთლიანად დანაცრების შემდეგ ტიგელს დგამენ ვერტიკალურად, ახურავენ სახურავს და ძლიერ ახურებენ დაახლოებით $1000-1100^{\circ}$ 30 წუთს. შემდეგ ნალექიან ტიგელს აცივებენ ექსიკატორში, წონიან და იმეორებენ გახურებას მუდმივ წონამდე.

თუ ნალექი გახურების შემდეგ შავი ან ნაცრისფერია, მაშინ ცივ ტიგელში ასხამენ 3—4 წვეთ კონცენტრირებულ აზოტმყავას და ხსნარს ამოაშრობენ წყლის აბაზანაზე. შემდეგ ტიგელს ახურებენ ჰაერის აბაზანაზე, ამასთან ნათურის ალით მხოლოდ დროგამოშვებით ახურებენ, ცდილობენ რომ აზოტმყავას დაშლა (აზოტის მურა ენაგეულების გამოყოფა), რაც შეიძლება წყნარად მოხდეს. აზოტის ენაგეულების გამოყოფის შეწყვეტის შემდეგ, ნალექს ახურებენ $15-20$ წუთს, $1000-1100^{\circ}$ -ზე და გაცივების შემდეგ წონიან.

საკონტროლო კითხვები

1. მაგნიუმის ენაგის განსაზღვრისათვის კარბონატის პრეპარატში შესრულებულია შემდეგი ოპერაციები: ა) წონაჟი გახსნენ ჰარბ მარილმყავაში; ბ) ხსნარი გააზავეს 100 მლ-მდე და გააცხელეს; გ) მიუმატეს ნატრიუმის ფოსფატი საჭირო სიჭარბით; დ) გაზომეს საზომი ცილინდრით 10 მლ კონცენტრირებული ამიაჟი და ჩაასხეს ის საკელეე ხსნარში; ე) $2-3$ საათის შემდეგ შეუღვენ გაფილტვრას.

რა შეცდომაა დაშვებული ამ ოპერაციებში? როგორ გავუნას მოახდენს ის ანალიზის შედეგებზე?

2. მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატის გასარეცხად მოცემულია შემდეგი ხსნარები: ა) ამონიუმის ნიტრატი; ბ) ამონიუმის აცეტატი; გ) ამონიუმის ფოსფატი; დ) ამონიუმის ჰიდროქანი; ე) ნატრიუმის ჰიდროქანი.

დასახელებული ხსნარებიდან რომელი უნდა ავირჩიოთ? რა შეცდომაა გამოიწვევს სხვა ხსნარების გამოყენება?

3. მაგნიუმამონიუმფოსფატს ($Lp=2,5 \cdot 10^{-13}$) ლეკავენ ხსნარიდან, რომელშიც ამონიუმის იონების კონცენტრაცია ტოლია $0,1 N$. როგორი უნდა იყოს PO_4^{3-} ანიონების საჭირო და საკმარისი კონცენტრაცია, რომ მაგნიუმი რაოდენობრივად დაილექოს? რომელი კვემით მოყვანილი პასუხია სწორი? ა) $5,0 \cdot 10^{-4}$; ბ) $2,5 \cdot 10^{-4}$; გ) $2,5 \cdot 10^{-7}$; დ) $1,3 \cdot 10^{-7}$; ე) $2,5 \cdot 10^{-12}$.

§ 44. კალას ბანსაზღვრა

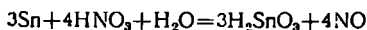
განსაზღვრის მეთოდების ზოგადი დახასიათება. პერიოდულ სისტემაში კალას მდებარეობის შესაბამისად კალას ჰიდროქანიგის ფუძოვანი თვისებები ძალიან სუსტადაა გამოხატული. ოთხვალენტოვანი კალას მარილები ხსნარში ჰიდროლიზს განიცდის და წარმოქმნის უხსნად ფუქე მარილებს ან ენაგის ჰიდრატს.

წონითი მეთოდის გამოყენებისას კალას უფრო ხშირად β -კალის მჟავას სახით საზღვრავენ. ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ კალას განსაზღვრა უმეტეს შემთხვევებში ხდება სხვადასხვა შენადნობებში, რომელთა აზოტმჟავაში გახსნისას სწრაფად გამოიყოფა უხსნადი β -კალის მჟავა. კალას მეორე უხსნადი ნაერთი, რომელსაც მნიშვნელობა აქვს წონით ანალიზში, არის კალის სულფიდი SnS_2 .

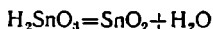
კალის ჰიდროქსიდის პირდაპირ დალექვას ამიაკით იყენებენ იშვიათად — მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა კალას საზღვრავენ მისი მარილის წმინდა ხსნარში.

წონითი მეთოდის გარდა, შენადნობების და მდნების ანალიზის დროს ხშირად იყენებენ მოცულობით მეთოდს, რომელიც ემყარება კალის ორვალენტოვნაძვე აღდგენას. ორვალენტოვან კალას ტიტრირებენ იოდის ხსნარით.

მეთოდის პრინციპი. კალის წონითი განსაზღვრის მეთოდი მდგომარეობს უხსნადი β -კალის მჟავას მიღებაში. მეტალის ან შენადნობის აზოტმჟავაში გახსნისას ხდება რეაქცია



β -კალის მჟავა გახურებისას კარგავს წყალს:



წონითი ფორმა კალის ორქანგი.

ნალექის ხსნადობა. β -კალის მჟავა აზოტმჟავაში პრაქტიკულად უხსნადია, მაგრამ იხსნება სხვა მჟავებში, განსაკუთრებით HCl -ში. მარილმჟავაში ხსნადობა ორი მიზეზით აიხსნება. ოთხვალენტოვანი კალის იონები შეკავშირდება ქლორიონებით (აგრეთვე Br^- და J^- იონებით) მცირედ დისოცირებულ კომპლექსურ ნაერთებში, მაგალითად, H_2SnCl_6 . ამას გარდა, β -კალის მჟავას ამორფული ნალექი ხშირად წარმოქმნის კოლოიდურ ხსნარებს. ოთხვალენტოვანი კალის იონები, რომლებიც წარმოიქმნება თუგინდ მცირე რაოდენობითაც კი მჟავე არეში ქლორიონების მოქმედებით, წარმოადგენს პეპტიზატორებს, რომლებიც აადვილებენ ნალექის კოლოიდურ ხსნარში გადასვლას.

β -კალის მჟავას სრული დალექვა შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარი არ შეიცავს აზოტმჟავას გარდა სხვა მჟავეებს. ნალექი უნდა გაირეცხოს აგრეთვე აზოტმჟავას ან ამონიუმის ნიტრატის ხსნარით, რადგან მარტო წყლით გარეცხვა ხელს უწყობს ზოლის წარმოქმნას.

კატიონებიდან აშკარად გამოხატული პეპტიზაციის უნარი აქვს რკინის იონებს. ამიტომ ისეთი შენადნობების აზოტმჟავაში გახსნისას, რომლებიც კალასთან ერთად მნიშვნელოვან რაოდენობა რკინასაც შეიცავს, ზოგჯერ მიიღება სრულიად გამკვირვალე კოლოიდური ხსნარი.

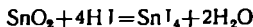
ნალექის სისუფთავე. β -კალის მჟავა დალექვისას საკმაო რაოდენობით წაიტაცებს მინარევებს.

ფოსფორი, მისი მცირე რაოდენობით შემცველობის შემთხვევაში, სრულად წაიტაცება კალის მჟავას ნალექით და ამ შემთხვევაში წონითი მეთოდით ისაზღვრება $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ -ის ჯამი. ხშირად შენადნობი შეიცავს, კალის გარდა, აგრეთვე სტიბიუმსაც, რომელიც გადადის ნალექში კალასთან ერთად სტიბიუმმჟავას HSbO_3 სახით. ნალექის გახურების დროს სტიბიუმი წარმოქმნის Sb_2O_4 ; და მასადამე, წონიან $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ -ის ჯამს. დაბოლოს, ნალექში გამოყოფილი კალის მჟავა ჩვეულებრივ ყოველთვის წაიტაცებს რაღაც რაოდენობით სხვა მინარევებსაც. უფრო ხშირად იძულებული ვართ ანგარიში გავუწიოთ რკინისა და სპილენძის ადსორბციას. ამ მინარევების სრულ მოცილებას ვერ აღწევენ ნალექის

განზავებულ აზოტმეყავს ან ამონიუმის ნიტრატის ხსნარებით გარეცხვის შემთხვევაშიც.

ზუსტი ანალიზების წარმოებისას საჭიროა ანგარიში გაუწიოთ ამ მინარეებს. ამის გაკეთება უფრო მოხერხდება, თუ კალას მოცილებთ აქროლადი ჰალოგენური ნაერთის სახით. კალასთან ერთდროულად სცილდება სტიბიუმიც. არააქროლად ნაშის წონიან და წონათა სხვაობით უფრო ზუსტად საზღვრავენ კალის შემცველობას (სტიბიუმთან ერთად).

კალის ორჯანგის გაუქუციანებული ნალექიდან კალის მოსაღებლად შემდეგნაირად იქცევიან. პირველად წონიან გახურებულ ორჯანგს მინარეებთან ერთად. შემდეგ ნაშის ტიგელში ურევენ ამონიუმის ჰალოგენიდის 10—20-ჯერად რაოდენობასთან (ყველაზე უკეთესია ამონიუმის იოდიდთან*), ტიგელს ახურავენ სახურავს და ხელახლა ახურებენ. ამონიუმის იოდიდის თერმული დაშლისას წარმოიქმნება იოდწყალბადი, რომლის კალის ორჯანგთან ურთიერთმოქმედებისას მიიღება კალის იოდიდი:



კალის იოდიდი ქროლდება, და სხვაობა ორი თანმიმდევრო აწონას შორის იძლევა სუფთა კალას ორჯანგის წონას.

ამონიუმის იოდიდის ნაცელად იყენებენ აგრეთვე ამონიუმის ბრომიდს ან ქლორიდს, მაგრამ ამ დროს საჭიროა ნალექის 2—3-ჯერადი დამუშავება მუდმივი წონის მიღებამდე.

გაფილტვრა და გახურება. β-კალის მეყავს კოლოიდური თვისებები საჭიროდ ხდის, სხვა ამორფულ ნალექების უმეტესობისაგან განსხვავებით, გაფილტვრისათვის მკვირივი ფილტრის გამოყენებას (ლურჯი ლენტი). ზშირად ასეთ შემთხვევაშიც კი მიიღება მღვრიე ფილტრატი და საჭირო ხდება მისი იმავე ფილტრში ხელახლა გაფილტვრა, იმის შემდეგ, რაც ფილტრის უფრო დიდრონი ფორები დაიხურება ნალექის ნაწილებით.

ამის ასაღენად, ნალექიან ხსნარში გაფილტვრის დაწყებამდე შეაქვთ დაღობილი ქალაღის მასა (მაკერირებული ქალაღი). უკანასკნელის მისაღებად უნაყო მკვირივი ფილტრის ქალაღის ნაგლეჯებს ენერგიულად ანჭლრევენ წყლის მკირე რაოდენობასთან, ვიდრე არ მიიღება ქალაღის სქელი ფაფა. β-კალის მეყავს მტკიცედ იქერს ქალაღის წვრილი ბოჭკოები და მიიღება გამკვირვალე ფილტრატი.

β-კალას მეყაე 1000—1100° C-ზე გახურებისას სრულად კარგავს წყალს და გადავა კალის ორჯანგში. ნალექს ჩვეულებრივ ახურებენ ფილტრთან ერთად, მაგრამ ამ დროს მოსალოდნელია კალის ორჯანგის ნაწილობრივი აღდგენა:



ამიტომ გახურება უნდა მოხდეს ჰერის კარგად მიწოდებისას დახრილად დაღმულ ღია ტიგელში. განსაკუთრებული ყურადღებაა საჭირო, რათა არ იქნეს აღმდგენელი ატმოსფერო იმ შემთხვევებში, როდესაც კალას საზღვრავენ სტიბიუმთან ერთად, რომელიც კალაზე უფრო ადვილად აღსადგენია.

ხ ს ნ ა რ ი ს მ ო მ ზ ა დ ე ბ ა ა ნ ა ლ ი ზ ი ს ა თ ვ ი ს. ყველაზე უფრო ზშირად კალას საზღვრავენ სხვა მეტალებთან შენადნობებში. კალის უფრო მნიშ-

* თუ შესაძლებელია სხვა მეტალს აქროლადი ჰალოიდური შენაერთის წარმოქმნა, მაშინ ამონიუმის ჰალოიდური მარილის ვარდა, უმატებენ მკირეოდენ ამონიუმის სულფატს. ასე იქცევიან, მაგალითად, თუ მოსალოდნელია რკინის ეანგის მინარევი.

ვენელოვანი შენადნობებია — სხვადასხვა ბრინჯაო (სპილენძი, კალა; რკინა), სარჩილი (კალა, ტყვია), სასტამბო შენადნობები (სტიბიუმი, კალა, ტყვია), თითბერი (თუთია, სპილენძი, კალა). ამ შენადნობებში კლას საზღვრავენ წონაკის აზოტმეჯავაში გახსნის შემდეგ, ამ დროს, როგორც აღნიშნული იყო. წარმოიქმნება უხსნადი მ-კალის მეჯავა.

განსაზღვრის ტექნიკა განილულია § 45-ში.

§ 45. ტყვიის განსაზღვრა

განსაზღვრის მეთოდების ზოგადი დახასიათება. ტყვია, ისე როგორც კალა, ეკუთვნის პერიოდული სისტემის IV ჯგუფს. მაგრამ, კლასიდან განსხვავებით დაჯგუფის შიგნით მდებარეობის შესაბამისად. ტყვიისათვის უფრო დამახასიათებელია ორვალენტოვანი მდგომარეობა, ამასთან, ორვალენტოვანი ტყვიის ჟანგს აქვს კარგად გამოხატული ფუძის თვისებები. ორვალენტოვანი ტყვიის მარილები ხსნარებში, კალის მარილებთან შედარებით, გაცილებით უფრო ნაკლებად ჰიდროლიზდება.

ტყვიის ბევრი ნაერთი მცირედ ხსნადია, მათი გამოყენება წონითი განსაზღვრისათვის შესაძლებელია. წონითი ანალიზისათვის პრაქტიკული მნიშვნელობა უფრო ხშირად აქვს მხოლოდ სულფატს, ქრომატს და მოლიბდატს. ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ ტყვიის სულფატის დალექვას, რადგან ასეთ შემთხვევაში ტყვია სცილდება უმეტესობა დანარჩენ კატიონს, გარდა Ba^{2+} -ისა და Sr^{2+} -ისა.

ზოგიერთი მინერალის, მადნის, მინერალური საღებავისა და ა.შ. ანალიზის ჩატარებისას გვიხდება ტყვიის ბარიუმისაგან დაცილება. ამ მიზნისათვის ჩვეულებრივ იყენებენ ტყვიის ხსნალობას ნატრიუმის ან ამონიუმის აცეტატის ხსნარში. ასეთი ხსნარიდან ტყვიას ლექავენ ქრომატის სახით.

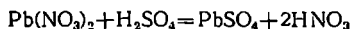
ტყვიის ქრომატის წარმოქმნაზე დამყარებულია აგრეთვე განსაზღვრის მოცულობითი მეთოდი. ასეთ შემთხვევისას $PbCrO_4$ -ის ნალექს ხსნიან მეჯავაში და ხსნარს უმატებენ კალიუმის იოდიდს; ქრომმეჯავა გამოყოფს ეკვივალენტური რაოდენობით იოდს, რომელსაც ტიტრირებენ თიოსულფატით.

ამონიუმის მოლიბდატით დალექვის გამოყენება შესაძლებელია ისეთ შემთხვევაში, როცა ხსნარი არ შეიცავს მოტუტო მეტალების კატიონებს (რომლებიც აგრეთვე უხსნად მოლიბდატებს წარმოქმნის), ტიტანის ან კალის ძლიერ ჰიდროლიზებულ მარილებს, ფოსფორისა და დარიშხანის მეჯავების ანიონებს.

სუფთა მარილების ხსნარებში ტყვიის განსაზღვრისათვის შესაძლებელია მისი დალექვა სხვა შენაერთების სახით, მაგალითად ტყვიის კარბონატის სახით, რომელიც შემდეგ გახურებისას გარდაიქმნება ჟანგად, რომელიც აწონით ფორმას წარმოადგენს.

იყენებენ აგრეთვე ტყვიის ელექტროლიტურ დალექვას ანოდზე PbO_2 -ის სახით (იხ. 10 თავი).

ტყვიის სულფატის სახით განსაზღვრის მეთოდის სქემა Pb^{2+} -ის იონს ლექავენ გოგირდმეჯავათი:



ტყვიის სულფატს ფილტრირებენ მინის ან ქაღალდის ფილტრში და გამოშრობის ან გახურების შემდეგ წონიან. წონითი ფორმა ტყვიის სულფატი.

ნალექის ხსნალობა. ტყვიის სულფატის ხსნალობა საკმაოდ მნიშვნელოვანია. ხსნალობის ნაშრავლი $L_{PbSO_4} = 10^{-8}$. ეს შეესაბამება ხსნალობას, რომელიც ტო-

ლია $1 \cdot 10^{-4}$ გ-იონი 1 ლ-ში, და მაშასადამე, 100-ჯერ აღემატება წონით ანალიზ-ში დასაშვებ ხსნადობას. ამიტომ ტყვიის სულფატის სრული დალექვისათვის აუცილებელია ჰარბი გოგირდმჟავას გამოყენება. დალექვის შემდეგ SO_4^{2-} იონების კონცენტრაცია ხსნარში არ უნდა იყოს ნაკლები, ვიდრე:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-8}}{10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ მოლ/ლ.}$$

თუმცა გოგირდმჟავას ძალიან დიდი კონცენტრაცია მავნეა, რადგან ტყვიის სულფატის ხსნადობა იზრდება ხსნადი მჟავე მარილის წარმოქმნის გამო:



ტყვიის სულფატის ხსნადობა მნიშვნელოვნად იზრდება მარილ- და აზოტმჟავების თანაობისას. ეს მჟავეები უფრო ძლიერია, ვიდრე H_2SO_4 და ახშობენ გოგირდმჟავას დისოციაციას, რის გამოც წარმოიქმნება HSO_4^- იონები. ამნაირად SO_4^{2-} იონების კონცენტრაცია მცირდება, რაც იწვევს ნალექის გახსნას.

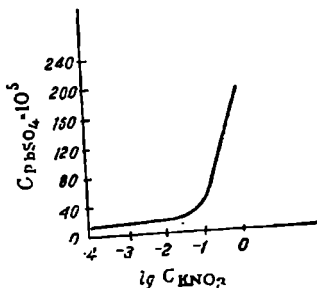
ჩვეულებრივ ანალიზის დროს სხვა მჟავეების მოსაცილებლად ხსნარს აორთქლებენ გოგირდმჟავასთან და ლებულობენ ხსნარს, რომელიც შეიცავს გოგირდმჟავას დიდი კონცენტრაციით. გაფილტვრის წინ ასეთ ხსნარს აზავებენ საკმარის რაოდენობა წყლით და ტოვებენ ერთხანს ტყვიის უფრო სრულად დალექვისათვის.

ტყვიის სულფატის ხსნადობა ძლიერ იზრდება დიდი რაოდენობით გარეშე ელემენტების, კერძოდ კალიუმის, ნატრიუმის, კალციუმის, ალუმინის და ა.შ. ნიტრატების თანაობისას*. ასე მაგალითად, ტყვიის სულფატის ხსნადობა ალუმინის ნიტრატის 1M ხსნარში დაახლოებით 100-ჯერ, კალციუმის ნიტრატის 1M ხსნარში 50-ჯერ, კალიუმის ნიტრატის 1M ხსნარში 20-ჯერ მეტია, ვიდრე სუფთა წყალში.

ამ მონაცემებიდან ჩანს რომ ხსნადობის გადიდება მით მეტია, რაც უფრო მეტია მარილის კატიონის მუხტი. ტყვიის სულფატის ხსნადობის დამოკიდებულება კალიუმის ნიტრატის ხსნარის კონცენტრაციისაგან მოკლებულია 33-ე სურათზე.

ამ მარილების მცირე კონცენტრაციისას ხსნადობის გადიდება არ არის მნიშვნელოვანი და მისი უგულვებელყოფა შესაძლებელია. ჰარბი გოგირდმჟავას შეტანა და ხსნარის აორთქლება აზოტმჟავას მოცილებამდე, აგრეთვე, ამცირებს ხსნადობას. ტყვიის სულფატი ადვილად იხსნება ამონიუმის და ნატრიუმის აცეტატსა და ტარტრატში. მცირედ დისოცირებული კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნით.

ტყვიის სულფატის ნალექის წყლით გარეცხა არ შეიძლება მისი მნიშვნელოვანი ხსნადობის გამო. ხსნადობის შესამცირებლად ნალექს რეცხავენ განზავებული გოგირდმჟავათი. ამ მეთოდის მოუხერხებლობა იმაში მდგომარეობს, რომ წყალი საშრობ კარადაში ორთქლდება, იზრდება იმ მჟავას კონცენტრაცია, რომ-



ნახ. 33. ტყვიის სულფატის ხსნადობის დამოკიდებულება კალიუმის ნიტრატის ხსნარის კონცენტრაციისაგან.

* И. В. Тапагаев, И. Б. Мизецкая, ЖАХ, 1, 94, 1946.

ლითაც ფილტრია დასველებული და წარმოქმნილი კონცენტრირებული გოგირდ-მევა ანახშირებს ფილტრს.

ჭარბი გოგირდმევაის მოცილება შესაძლებელია ნალექის მომდევნო გარეცხვით ეთილის სპირტით, რომელშიაც ტყვიის სულფატი გაცილებით ნაკლებად იხსნება, ვიდრე წყალში. მაგრამ უშუალოდ გაფილტვრის შემდეგ ნალექის გარეცხვა სპირტით არ შეიძლება. ნალექის გოგირდმევათი გარეცხვის შემდეგ პირველად საჭიროა გარეშე მარილების მოცილება, წინააღმდეგ შემთხვევაში ეს მარილები, მათი სპირტში უხსნადობის გამო, შესაძლებელია დარჩეს ნალექში. გარდა ამისა, სპირტი ძალიან ნელა გადის წყლით ან მევათი დასველებული ქალაღის ფილტრში და გარეცხვაზე ბევრი დრო იხარჯება. სპირტის ნაცვლად ნალექის გარეცხვა უფრო მარტივია ნაჭერი და გაფილტრული $PbSO_4$ -ის ხსნარით.

ნალექის სიხუფთავე. ტყვიის სულფატი დალექვისას წაიტაცებს ზოგიერთ გარეშე მარილებს, განსაკუთრებით ტუტე მეტალების სულფატებს, აგრეთვე სტიბიუმს (თუ ის წინასწარ არ იყო მოცილებული). ტუტე მეტალების მარილები ტყვიის სულფატთან წარმოქმნის ორმაგ მარილებს, რომელთა ხსნადობა ზოგჯერ უფრო მცირეა, ვიდრე ხსნადობა წმინდა ტყვიის სულფატისა. უფრო დამახასიათებელია კალიუმის სულფატით დალექვა, რაც დაკავშირებულია შემდეგი შედეგნილობის $PbSO_4 \cdot K_2SO_4$ ორმაგი მარილის წარმოქმნასთან.

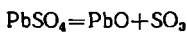
ტყვიის კალიუმის სულფატის ხსნარით დალექვით განსაზღვრის მეთოდი დამყარებულია ორმაგი მარილის $PbSO_4 \cdot K_2SO_4$ -ის მიღებაზე. ეს ორმაგი მარილი საკმარის ხარისხით იშლება წყლით, თუმცა სავსებით. მდგრადია, თუ კალიუმის სულფატის კონცენტრაცია ხსნარში 0,025 M-ზე მცირე არ არის. მეთოდის უპირატესობა, ტყვიის სულფატის $PbSO_4$ -ის სახით განსაზღვრის მეთოდთან შედარებით, მდგომარეობს ორმაგი მარილის გაცილებით ნაკლებ ხსნადობაში*.

წონითი ფორმის დახასიათება. ტყვიის განსაზღვრის დროს წონითი ფორმის შედგენილობა ემთხვევა ნალექის (დასალექი ფორმის) შედგენილობას. გახურობა საჭიროა მხოლოდ წყლისა და აგრეთვე ჭარბი გოგირდმევაის მოსაცილებლად, რომლის ხსნართაც რეცხავდნენ ნალექს, რაც შესაძლებელი ხდება შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე, რომელიც არ აღემატება 500°-ს.

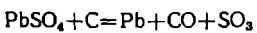
გაფილტვრისათვის შეიძლება მინის საფილტრაკი ტიველის გამოყენება და განსაზღვრის დამთავრება 105—110° გამომშრალი ნალექის აწონით. ამ შემთხვევაში ჭარბი გოგირდმევაის მოცილებისათვის აუცილებელია გარეცხვის დამთავრება სპირტით ან $PbSO_4$ -ის გაფილტრული ნაჭერი ხსნარით, რადგან გოგირდმევა არ ქროლდება ასეთ დაბალ ტემპერატურაზე.

სწორად დამუშავებულნი და განახურები ტყვიის სულფატის ნალექი უნდა იყოს სრულიად თეთრი.

ნალექის ძლიერ მაღალ ტემპერატურაზე (მაგალითად 700°-ზე) გახურობის შემთხვევაში, ის ნაწილობრივ განიცდის თერმულ დისოციაციას ტყვიის ქანგის წარმოქმნით:

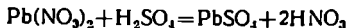


თუ ნალექს ახურობენ ქალაღის ფილტრთან ერთად, მაშინ ხშირად ხდება ტყვიის ნაწილობრივი აღდგენა მეტალამდე:



* И. В. Танаваев, И. Б. Мизецкая, Зав. лаб. 12, 529. 1946.

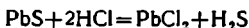
აღდგენილი ტყეის სულფატში გადასაყვანად განახურებ ნალექს პირველად ამუშავენ განზავებული* (1 : 1) აზოტმეათით. შემდეგ ტყეის ნიტრატის მიღებულ ხსნარს ფრთხილად აორთქლებენ რამდენიმე წვეთ გოგირდმეათასთან:



ქარბ მეათეებს აცილებენ გახურებით. ტყეის სულფატის გამოშრობისას, რომელიც გაფილტრულია მინის ფილტრის დახმარებით და გარეცხილია სპირტით ან PbSO_4 -ის ნაჭერი ხსნარით, არ ეხვდებათ არავითარ სიძნელეს.

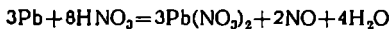
ნიმუში დაშლა და ხელშემშლელი ელემენტების მოცილება. ბუნებაში ტყვია გვხვდება უმთავრესად ტყეის კრიალას PbS სახით. ამას გარდა, ის შედის ზოგიერთ სილიკატურ ქანში. ტყვია აგრეთვე შედის ფერადი მეტალების ბევრ შენადნობში (სასტამბო შენადნობები, ბაბიტები, სარჩილი), აგრეთვე იმყოფება ბრინჯაოში, თითბერში და სხვა შენადნობებში მინარევის სახით.

ტყეის მადნების დაშლისათვის მათ ჩვეულებრივ ამუშავენ კონცენტრირებულ მარილის მეათით:



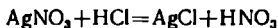
თუ სულფიდების უხსნადი ნაშთი რჩება, ხსნარს უმატებენ აზოტმეათას და აცხელებენ სრულ გახსნამდე.

შენადნობების გახსნისათვის სარგებლობენ აზოტმეათით:

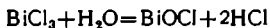


შენადნობში კალისა და სტიბიუმის თანაობისას β -კალისა და სტიბიუმმეათეების ნალექს გაფილტვრით აცილებენ. შემდეგ ხსნარს ქარბად ამატებენ გოგირდმეათას და ლეკავენ ტყეის სულფატს. ნალექში ტყეის სულფატთან ერთად შესაძლებელია აღმოჩნდეს ბარიუმი, ვერცხლი, ბისმუტი, კალციუმი და სტრონციუმი, თუ დალეკვისას მათი იონები იყო ხსნარში და, აგრეთვე, სილიციუმის მეათე.

ტყეის ვერცხლისა და ბისმუტისაგან მოსაცილებლად ხსნარს გოგირდმეათას დამატებამდე, უმატებენ მარილმეათას. ამ დროს ილეკება ვერცხლის ქლორიდი



ხსნარის საკმაო განზავებისას ნალექში გამოიყოფა აგრეთვე ბისმუტიც ოქსიქლორიდის სახით:



ფილტრატს ამატებენ გოგირდმეათას, და აზოტმეათასა და მარილმეათას მოსაცილებლად ხსნარს აორთქლებენ სქელი, თეთრი ბოლის გამოყოფამდე. წყლით განზავების შემდეგ სულფატების ნალექს გაფილტვრით გამოყოფენ. ტყეის სულფატის დასაცილებლად მოტუტო მეტალების სულფატების და სილიციუმმეათეასაგან ნალექს ამუშავენ ამონიუმის აცეტატის ხსნარით.

ფილტრატს უმატებენ გოგირდის მეათას და მას ხელახლა აორთქლებენ ძმარმეათეს მოსაცილებლად, რომლის თანაობისას ტყეის სულფატი სრულად არ ილეკება.

ტყვია-კალის ხარჩილის ანალიზის მსუფთოება. ტყეისა და კალის წონითი განსაზღვრის უფრო მარტივ მაგალითად მოგვეყვას ამ ორი მეტალისაგან შემდგარი შენადნობის (ტყვია-კალის სარჩილის)** ანალიზის მეთოდიცა.

* მეტალური ტყვია კონცენტრირებული აზოტმეათით დამუშავების იფარება, კონცენტრირებულ აზოტმეათეში უხსნად, ტყეის ნიტრატის აკით და დაქანგვა ნელდება.

** ბაბიტისა და მისი მსგავსი შენადნობების ანალიზი ამავე წესით სრულდება. კალისა და ტყეის განსაზღვრა ასეთ შენადნობებში აღწერილია 128-ე პარაგრაფში.

წონაკის დაშლა. 1 გ შენადნობის (ბურბუშელის ან ნაქლების სახით) წონაკს გადაიტანენ 300 მლ ტეეალობის კიჟაში; ასხამენ მასში 10—15 მლ წყალს, შემდეგ კიჟას ახურავენ საათის მინას, ფრთხილად აწევენ მას და უმატებენ 15 მლ კონცენტრირებულ აზოტმეავას. რეაქციის შეწყვეტის შემდეგ კიჟას შიგთავსით აცხელებენ ელექტროქურაზე, ვიდრე შენადნობი მთლიანად არ დაიშლება და კიჟის ძირზე არ დარჩება ნიშუშის დაუშლელი მარცვლები. შემდეგ მოხდა მინას და ხსნარს აორთქლებენ 5—10 მლ მოცულობამდე. დარჩენილ ხსნარს უმატებენ დაახლოებით 50 მლ ცხელ წყალს, ბეჭითად აურევენ და ტოვებენ მანამდე, სანამ მ-კალის მეავას თეთრი ნალექი მთლიანად არ დაილექება კიჟის ფსკერზე*.

H_2SnO_3 -ის ნალექის გაფილტვრით გამოყოფა და გახურება. გამჭვირვალე ხსნარს ფრთხილად, რათა მ-კალის მეავას ნალექი არ ამღვრიონ, ფილტრავენ მკვრივ ფილტრში. შემდეგ ნალექი გადააქვთ ფილტრზე და რეცხავენ 10—12-ჯერ ცხელი (1 : 20) განზავებული აზოტმეავათი.

ნალექიან ფილტრს აშრობენ, გადაიტანენ აწონილ ფაიფურის ტიგელში და ახურებენ პირველად დახრილად დადგმულ ღია ტიგელში ჰაერის საკმაო რაოდენობის მისაწოდებლად, ხოლო შემდეგ 30—35 წუთს დახურულ ტიგელში 1000—1100°-ზე. ექსიკატორში გაცივების შემდეგ ტიგელს ნალექთან ერთად წონიან და იმეორებენ გახურებას მუდმივ წონამდე.

ტყეიის სულფატის დალექვა. ფილტრატს უმატებენ 10—15 მლ (1 : 4) განზავებულ გოგირდმეავას და ხსნარს აორთქლებენ ელექტროქურაზე აზოტმეავას მოცილებამდე. აუცილებელია მხედველობაში იქონიონ, რომ აორთქლებისას პირველად სცილდება წყალი, რომლის ორთქლი ნაკლებად შესამჩნევია, შემდეგ აზოტის მეავა, რომელიც წარმოქმნის უფრო მძიმე თეთრ ორთქლს. აზოტმეავას მოცილების შემდეგ ორთქლის უხვად გამოყოფის ერთგვარი შეწყვეტა შეიძინება, სანამ ხსნარი არ გაცხელდება გოგირდმეავას დუღილის ტემპერატურამდე (338°).

გოგირდმეავა წარმოქმნის გაცილებით უფრო მძიმე ორთქლს, ვიდრე აზოტმეავა, მაგრამ ამ ორთქლის გარჩევა შეიძლება მხოლოდ დიდი ჩვევის მიღების შემდეგ.

როგორც აღნიშნული იყო, აზოტმეავას თანაობისას ტყეიის სულფატის ხსნადობა ძლიერ მატულობს, ამიტომ, რომ დარწმუნდნენ აზოტმეავას სრულ მოცილებაში, ორთქლში შეაქვთ კონცენტრირებულ გოგირდმეავაში გახსნილი დიფენილამინის ხსნარის წვეთით დასველებული მინის წკირი ან ფირფიტა. აზოტმეავას თანაობისას შეიძინება დიფენილამინის გალურჯება.

ორთქლების შემდეგ ხსნარს გადმოიღებენ ელექტროქურიდან და კარგად აცივებენ. ციე ხსნარს ფრთხილად (კონცენტრირებული გოგირდმეავა!) უმატებენ 50—60 მლ წყალს და შემდეგ მას აურევენ.

ტყეიის სულფატის ნალექის გაფილტვრით გამოყოფა და აშრობა. ტყეიის სულფატის ნალექს უნაკრო მკვრივ ფილტრში ან მინის (N 3 ან N 4) საფილტრავ ტიგელში გაფილტვრით გამოყოფენ, რეცხავენ პირველად 6—7-ჯერ 2 N გოგირდმეავათი, ხოლო შემდეგ 1—2-ჯერ მკირე რაოდენობა (5 მლ) ეთილის სპირტით.

გარეცხილ ნალექს მინის ფილტრთან ერთად აშრობენ საშრობ კარადაში 105—110°-ზე მუდმივ წონამდე. თუ გაფილტვრა ქალაღის ფილტრში აწარმოეს, ნა-

* დაწლობის წინ შეიძლება ქალაღის მისის დამატება.

ვლექს გადაიტანენ აწონილ ფაიფურის ტიველში და ახურებენ მას დაახლოებით 500°-ზე ჰაერის თავისუფლად მიწვდომის პირობებში.

საკონსტროლო კითხვები

1. ფოსფორიან ბრინჯაოში კალის განსაზღვრისათვის მოიქცენ ასე. შენადნობი გახსნეს აზოტ-მჟავაში, კალის მჟავას ნალექი გაფილტვრით გამოეყვას, გარეცხეს მარილმჟავას 1%-იანი ხსნარით, გაახურეს 800°-ზე და აწონეს კალის ორჯანგი. ანალიზის შედეგი აღმოჩნდა მდლარი. უჩვენეთ მიზეზი შეზღვევადან: ა) კალის მჟავას ნალექი გარეცხეს მარილმჟავას ხსნარით; ბ) ნალექმა შთანთქა სპილენძის იონები; გ) ნალექმა შთანთქა ფოსფორმჟავა; დ) ნალექის გახურების ტემპერატურა არასწორადაა შერჩეული; ე) ყველა დასახელებულ მიზეზს შეველო მოეცა არასწორი შედეგი.

2. საანალიზო ხსნარი შეიცავს ტყვიისა და კალის (IV) იონებს, რომელი ქვემოთ დასახელებული შენაერთის ხსნარი უნდა გამოვიყენოთ ტყვიის დასაღებავად მისი შემდგომი წონითი განსაზღვრისათვის? თუ მოყვანილ შენაერთებს შორის არის ამ მიზნისათვის უეარგისო, მაშინ უჩვენეთ მათი უეარგისობის მიზეზი: ა) ნატრიუმის კარბონატი; ბ) გოგირდმჟავა; გ) ნატრიუმის მოლიბდატი; დ) კალიუმის ქრომატი; ე) ნატრიუმის ფოსფატი.

3. რომელი ქვემოთ მოყვანილი მეთოდი შეიძლება გამოვიყენოთ ტყვიის წონითი განსაზღვრის წინ ტყვიისა და ბარიუმის დასაცილებლად? ახსენით, რატომ არ შეიძლება სხვა მეთოდების გამოყენება და რა შეცდომები შეიძლება მოჰყვეს მათ გამოყენებას? ა) ბარიუმის გოგირდმჟავით დალექვა მარილმჟავიან ხსნარში; ბ) ბარიუმის დალექვა სულფატის სახით ნატრიუმის აცეტატის თანაობისას; გ) ტყვიის დალექვა ნატრიუმის მოლიბდატის ხსნარით; დ) ბარიუმის დალექვა ნატრიუმის კარბონატით.

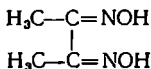
4. სულფატ-იონების როგორი კონცენტრაციის ხსნარიდან მოხდება ტყვიის იონების რაოდენობრივი დალექვა? ($L_p=10^{-5}$) ა) $1 \cdot 10^{-2}$; ბ) $2 \cdot 10^{-2}$; გ) $5 \cdot 10^{-2}$; დ) $1 \cdot 10^{-1}$.

5. ტყვიის სულფატის ნალექის გახურებისას მოხდა ტყვიის ნაწილობრივი აღდგენა მეტალურამდე ფილტრის ნახშირბადით. შეიძლება თუ არა ანალიზის გასწორება და სწორი შედეგების მიღება? ქვემოთ მოყვანილი რომელი ხერხის გამოყენება შეესაძლებელი ამ მიზნისათვის? როგორი შეცდომები შეიძლება წარმოიქმნას სხვა ხერხების გამოყენების დროს? ა) ნალექის დამუშავება განზავებული აზოტმჟავით; ბ) ნალექის დამუშავება განზავებული გოგირდმჟავით; გ) ნალექის დამუშავება პირველად აზოტ- და შემდეგ გოგირდმჟავით; დ) ნალექის დამუშავება მარილ- და გოგირდმჟავით.

6. ტყვია-კალის სარჩილის ანალიზის დროს მოიქცენ შემდეგნაირად. შენადნობი გახსნეს აზოტმჟავაში და კალის მჟავა მოაცილეს გაფილტვრით. აზოტმჟავა ფილტრატს მიუშატეს გოგირდმჟავას განზავებულ ხსნარს, ნალექი ქალაღის ფილტრში გაფილტვრით გამოეყვას, გარეცხეს იმავე მჟავას 2 N ხსნარით. ფრთხილად გამოაშრეს და გაახურეს ფილტრთან ერთად 500° C-ზე ტყვიის სულფატის სრულად თეთრი ნალექი აწონეს. ანალიზი აღმოჩნდა მდლარი. უჩვენეთ შეცდომა: ა) არასწორადაა შერჩეული გახურების ტემპერატურა; ბ) გახურების დროს წარმოიქმნა ტყვიის ჟანგი; გ) არასწორად აარჩიეს გამრეცხი სითხე; დ) $PbSO_4$ -ის დალექვის წინ არ მოუტოვებიათ აზოტმჟავა; ე) დამუშავებული იყო ოთხივე ჩამოთვლილი შეცდომა.

§ 46. ნიკელის განსაზღვრა

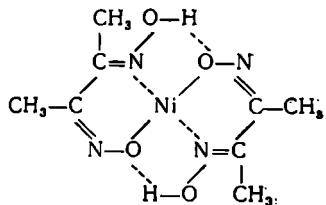
1905 წელს ლ. ა. ჩუგაევა პირველად აჩვენა ნიკელის კატიონის დალექვის შესაძლებლობა ორგანული რეაქტივით—დიმეთილგლიოქსიმით. დიმეთილგლიოქსიმი



წარმოადგენს ორფუთიან მჟავას, რადგან ორივე ოქსიმის ჯგუფის წყალბადის ატომები შეიძლება ჩაინაცვლოს მეტალით. დიმეთილგლიოქსიმი მცირედ იხსნება წყალში და კარგად ეთილის სპირტში და $NaOH$ -ში, თანაც უკანასკნელ შემთხვევაში წარმოიქმნება ორჩანაცვლებული მარილი * Na_2Dm .

* დიმეთილგლიოქსიმის შემოყვებული აღნიშვნა H_2Dm .

დიმეთილგლიოქსიმის რეაქცია Ni^{2+} -თან, და აგრეთვე ზოგიერთ სხვა კატიონთან მიმდინარეობს სხვანაირად. ნიკელი დიმეთილგლიოქსიმის მოლეკულაში ანაცვლებს წყალბადის მხოლოდ ერთ ატომს; ამ შენაერთში ნიკელი კოორდინაციულად უკავშირდება მეორე ოქსიმის ჯგუფის აზოტის ატომს და წარმოიქმნება მტკიცე ექვსწევრიანი რგოლი. ამგვარად, ნიკელი უერთდება დიმეთილგლიოქსიმის ორ ნაშთს. ნალექის ფორმულა სტრუქტურულად შეიძლება ჩაიწეროს როგორც $Ni(HDm)_2$. მაშასადამე, ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი წარმოადგენს შიგაკომპლექსური შენაერთების კლასის წარმომადგენელს; მისი სტრუქტურული ფორმულაა

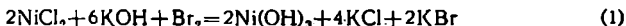


ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექი ხასიათდება ძალიან კარგი ქიმიურ-ანალიზური თვისებებით: ის წყალში პრაქტიკულად უხსნადია, ილექება საკმაოდ სუფთა, გაფილტვრით ადვილად გამოიყოფა, აქვს ინტენსიური წითელი შეფერვა. ამას გარდა რეაქცია საკმაოდ სპეციფიკურია.

ყველა ამ გარემოებამ დიმეთილგლიოქსიმი გახადა შეუცვლელ რეაქტივად ნიკელის თვისობრივი აღმოჩენისა და მისი რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის.

დიმეთილგლიოქსიმი წარმოქმნის უხსნად ნალექებს, Ni^{2+} -ის გარდა პერიოდული სისტემის VIII ჯგუფის მხოლოდ ზოგიერთი სხვა ელემენტის კატიონებთან, სახელობრ, პალადიუმთან და ნაწილობრივ პლატინასთან. ეს კატიონები იშვიათად გვხვდება ანალიზის ჩვეულებრივი მსვლელობის დროს და ამიტომ ნიკელის რაოდენობრივი დაცილებისა და განსაზღვრისათვის იყენებენ თითქმის მხოლოდ დიმეთილგლიოქსიმით დალექვის მეთოდს.

ზოგიერთ შემთხვევაში Ni -ის წონითი განსაზღვრისათვის შეიძლება სამვალენტოვანი ნიკელის ჰიდროქსიდის დალექვა. დალექვას აწარმოებენ მწვანე ტუტით დამყენავის თანაობისას:



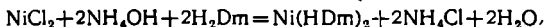
ნიკელი შეიძლება დაილექოს აგრეთვე სულფიდის სახით, ორივე ამ მეთოდს სიზუსტითა და შესრულების მოხერხებულობით ჯობს ჩუგაევის მეთოდი.

სამვალენტოვანი ნიკელის ჰიდროქსიდი გამოიყოფა ფიფქისებური კარგად გასაფილტრი ფორმით, მაგრამ ნალექის კარბი ტუტისაგან. განთავისუფლება გამორეცხვით ძნელია. $Ni(OH)_3$ -ის დალექვას იყენებენ უმთავრესად ნიკელის დიდი რაოდენობის დასაცილებლად.

ნიკელის სულფიდი ცუდად ფილტრდება და ხშირად ფილტრშია ცაღის, კოლოიდური ხსნარის სახით. ორივე ამ მეთოდით ნიკელის განსაზღვრას ხელს უშლის მრავალი იონის თანაობა.

მეთოდის სქემა. ნიკელის მარილის ხსნარს უმატებენ დიმეთილგლიოქსიმის სპირტხსნარს და ამონიუმის ჰიდროქსიდს.

ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:

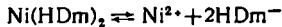


წითელ ნალექს გამოყოფენ მინის ფილტრში გაფილტვრით, შემდეგ ამრობენ და წონიან. ასაწონი ფორმის და ნალექის შედგენილობა ერთნაირია. ნალექში ნიკელის პროცენტული შემცველობა უდრის 20,32%. თუ გაფილტვრისათვის ქალაღის ფილტრს იყენებენ, მაშინ გაფილტვრის შემდეგ ნალექს ახურებენ. ასეთ შემთხვევაში წონითი ფორმაა NiO.

ნ ა ლ ე ქ ი ს ხ ს ნ ა დ ო ბ ა. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი ძალიან მცირედ იხსნება წყალში. ნალექის ხსნადობის ნმრაველი⁸

$$Lp_{Ni}(HDm)_2 = [Ni^{2+}] [HDm^-]^2 = 2,3 \cdot 10^{-25}$$

HDm⁻ დიმეთილგლიოქსიმის მკვერ ნაშთს აღნიშნავს. წონასწორობა. მყარ ფაზასა და ხსნარს შორის შეიძლება გამოისახოს ტოლობით



ნაჯერი წყალხსნარისათვის სამართლიანია თანფარდობა

$$[HDm^-] = 2[Ni^{2+}],$$

საიდანაც

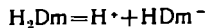
$$[Ni^{2+}] (2[Ni^{2+}])^2 = 4[Ni^{2+}]^3 = 2,3 \cdot 10^{-25}$$

მაშასადამე, ნიკელის იონების კონცენტრაცია ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნაჯერ წყალხსნარში უდრის:

$$[Ni^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{2,3 \cdot 10^{-25}}{4}} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

რაც შეესაბამება 58,7 $4 \cdot 10^{-9} = 2,4 \cdot 10^{-7}$ გ ნიკელს 1 ლ ხსნარში. ეს რაოდენობა იმდენად უმნიშვნელოა, რომ შეიძლება მისი უგულებელყოფა. დიმეთილგლიოქსიმის მცირეოდენი სიჭარბე კიდევ ურო მეტად ამცირებს ნიკელის იონების კონცენტრაციას ხსნარში.

ნალექი ხსნალია მკვეებში. ეს იმით აიხსნება, რომ დიმეთილგლიოქსიმი სუსტი მკვეაა, რომელიც დისოცირდება შემდეგი განტოლების მიხედვით:



ეს დისოციაცია ძალზე უმნიშვნელოა. დიმეთილგლიოქსიმის, როგორც ერთფუძიანი მკვეას, დისოციაციის კონსტანტა უდრის:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HDm^-]}{[H_2Dm]} = 8 \cdot 10^{-12}$$

ხსნარში წყალბად-იონების კონცენტრაციის გაზრდისას, ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის გახსნილი ნაწილის დისოციაციის შედეგად წარმოქმნილი HDm⁻ ანიონები უერთდება წყალბად-იონებს და წარმოიქმნება დიმეთილგლიოქსიმის არადისოციირებულ მოლეკულები. მაშასადამე, ანიონის HDm⁻ კონცენტრაცია მცირდება და ნიკელის კატიონები გადადის ხსნარში. ხსნადობა უკვე შესამჩნევი ხდება მმარმკვეას მოქმედებით. მაგრამ ნატრიუმის აცეტატის ხსნარის დამატებისას, რაც მმარმკვეას წყალბად-იონთა კონცენტრაციას ამცირებს ხუთ pH-მდე და მეტად, ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმით დალექვა რაოდენობრივი იქნება. კიდევ უკეთესია დალექვის დამთავრება ისეთ არეში, რომელიც შეიცავს ამონიუმის ჰიდროჯანგისა და ამონიუმის მარილების ნარევეს. ძლიერ ტუტე არეში მაგალი-

⁸ А. К. Бабко и П. Б. Михельсон. Труды комиссии по аналитической химии, т. V (VIII), 61, 1954.

თად NaOH-ის 0,1 N ხსნარში $Ni(HDm)_2$ შესამჩნევად იხსნება, როგორც ჩანს, ორჩანაცვლებული მარილის წარმოშობასთან დაკავშირებით.

ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმბატი შესამჩნევად ხსნაღია ბევრ ორგანულ გამხსნელში; ეკრძოდ ნიკელის წონითი განსაზღვრის დროს მნიშვნელობა აქვს ნალექის სპირტში ხსნადობას. სპირტში ხსნადობა შესამჩნევეი ხდება, თუ ხსნარი შეიცავს 50%-ზე მეტ სპირტს. დიმეთილგლიოქსიმი ცუდად იხსნება წყალში, ამიტომ დალექვისათვის ხშირად იყენებენ მის სპირტხსნარებს.

ითვალისწინებენ რა ნალექის სპირტში ხსნადობას, დამატებული დამლექავის სპირტიანი ხსნარის მოცულობა უნდა იყოს უფრო მცირე, ვიდრე ნიკელის მარილის გასახსნელად აღებული წყლის მოცულობა.

აზოტოვანმჟავა და სხვა დამყენავებები ხსნის ნალექს. ეს აიხსნება დიმეთილგლიოქსიმის დაჟანგვით, ამასთან დაჟანგვის პროდუქტები ნიკელთან ხსნად შეფერილ შენაერთებს წარმოქმნის.

სპილენძის, კობალტის და ორვალენტოვანი რკინის მარილები ნალექის ხსნადობას ზრდიან და ხელს უშლიან სრულ დალექვას. ეს იმიტომ ხდება, რომ ორვალენტოვანი რკინის, სპილენძისა და კობალტის კატიონები წარმოქმნის დიმეთილგლიოქსიმთან მდგრად ხსნად კომპლექსშენაერთებს, ორვალენტოვანი რკინის შენაერთი ინტენსიურადაა შეფერილი.

ნიკელის დალექვის წინ რკინას ყოველთვის ყანგავენ სამვალენტოვანმდე, რომელიც არ ურთიერთმოქმედებს დიმეთილგლიოქსიმთან. Co^{2+} და Cu^{2+} შემკველ ნიკელის მარილის ხსნარზე დიმეთილგლიოქსიმის დამატებისას Cu^{2+} და Co^{2+} აკავშირებს დიმეთილგლიოქსიმს, ნიკელის დალექვა იწყება მხოლოდ მის შემდეგ, რაც სპილენძისა და კობალტის კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნა დამთავრდება.

აღნიშნული კატიონების თანაობისას ნიკელის დალექვისათვის აუცილებელია დიმეთილგლიოქსიმის მნიშვნელოვანი სიჭარბით დამატება.

ნალექის სისუფთავე. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმბატისათვის თანდალექვის მოვლენა ძლიერ სუსტადაა გამოვლინებული. ნალექი უმრავლეს შემთხვევაში მიიღება პრაქტიკულად სუფთა და არ შეიცავს სხვა ნივთიერებების მინარევებს. დალექვისას ანგარიში უნდა გავუწიოთ ნალექის გაქუქვიანებას მხოლოდ ჭარბი დიმეთილგლიოქსიმით, რომელიც წყალში მცირედ იხსნება და თუ წყალში სპირტის კონცენტრაცია გახდება უმნიშვნელო, დიმეთილგლიოქსიმს შეუძლია გადავიდეს ნალექში ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმბატთან ერთად. ნალექში გამოყოფილ დიმეთილგლიოქსიმს აშორებენ (1—2-ჯერ) ცხელი წყლით გარეცხვით*.

25° C-ზე 100 მლ წყალში იხსნება სულ 0,05 გ დიმეთილგლიოქსიმი, მაგრამ ტემპერატურის მომატებით მისი ხსნადობა მკვეთრად იზრდება და, მაგალითად, 90° C-ზე 100 მლ წყალში უკვე 0,78 გ შეადგენს.

დიმეთილგლიოქსიმის მცირე რაოდენობა რჩება განაწილებული კრისტალებს შიგნით და არ შორდება გარეცხვით. თუ დალექვა მოხდება რეაქტივის დიდი სიჭარბის გამოყენებით (მაგალითად სპილენძის თანაობისას) და აუცილებელია ძალიან ზუსტი შედეგების მიღება, მაშინ მიმართავენ გადალექვას.

მასალის უმრავლესობის (მადნების, შენადნობებისა და ა. შ.) ანალიზის წარმოებისას ნიკელი იმყოფება ხსნარში რკინასთან ერთად. რკინას გადაიყვანენ სამვალენტოვანში და შეაკავშირებენ ღვინის მჟავა კომპლექსში. ამ დროს ნიკე-

* ნალექის ცხელი წყლით ხანგრძლივად გარეცხვამ შეიძლება გამოიწვიოს ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმბატის დაკარგვა.

ლის დიმეთილგლიოქსიმატი მიიღება ჩვეულებრივ საკმაოდ სუფთა. მაგრამ თუ ხსნარში ერთდროულად კობალტიც იმყოფება, მაშინ შეიმჩნევა რკინითა და კობალტით ნალექის მნიშვნელოვანი გაჭუჭყიანება. ასეთ შემთხვევაში ნიკელის განსაზღვრა ძლიერ ძნელდება. ხშირად საჭიროა კობალტის წინასწარი მოცილება $K_2[Co(NO_2)_6]$ -ის ან სხვა შენაერთის სახით.

წონითი ფორმის მიღება. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის სწორი დალექვის შემთხვევაში ნალექის შედგენილობა ზუსტად შეესაბამება ქიმიურ ფორმულას. ნალექის დაშლა იწყება $250^\circ C$ -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გახურებისას. გაფილტვრისათვის უმჯობესია მინის საფილტრაჟი ტიგელით სარგებლობა, რომელთან ერთად ნალექს გამოაშრობენ $110-120^\circ C$ -ზე მუდმივ წონამდე.

მინის საფილტრაჟი ტიგელით მუშაობისას აუცილებელია გამოწოვა. დიდი რაოდენობა ანალოზების ერთდროულად შესრულებისას, როცა საკმაო რაოდენობა ხელსაწყოები არ არის, გაფილტვრის ეს წესი სიძნელეს იწვევს. ასეთ შემთხვევაში უფრო მოხერხებულია ქალაღის ფილტრით სარგებლობა და გაფილტვრის შემდეგ ნალექის გახურებით გადაყვანა ნიკელის ეანგში. $250^\circ C$ -ზე ნალექი ნაწილობრივ დაუშლელად ქრდება, რამაც შეიძლება ნიკელის დანაკარგი გამოიწვიოს. ეს რომ თავიდან ავიცილოთ, საჭიროა გახურება ვაწარმოოთ ჰაერის უხვად მიწოდებით, რის გამოც ხდება დიმეთილგლიოქსიმის დაწვა და ნალექი თითქმის არ ქრდება.

ნიმუშის დაშლა და ხელშემშლელი ელემენტების მოცილება. უფრო მნიშვნელოვანია ნიკელის განსაზღვრა სხვადასხვა მინერალსა და სილიკატურ ქანებში, აგრეთვე შენადნობებში (ფოლადებში). მინერალებს ჩვეულებრივ შლიან წონაკის აზოტმეათი დამუშავებით. უხსნად ნაშთს ალღობენ სოდასთან შენაღობის მეათი დაშლისა და სილიციუმმეათს* მოცილების შემდეგ მიღებულ ხსნარს უერთებენ ძირითად აზოტმეათს ხსნარს.

შენადნობებში ნიკელის განსაზღვრისას ყველაზე უფრო ხშირად წონაკს ხსნიან მარილმეათში.

ორვალენტოვანი რკინა აუცილებლად უნდა დაიყანგოს სამვალენტოვანამდე. დაიყანგისათვის ხსნარს ჩვეულებრივ აზოტმეათს უმატებენ და აღულებენ:



აზოტის ეანგეულებს აცილებენ ხსნარის გულმოდგინე დუღილით.

ნიკელის დალექვას აწარმოებენ ამიაკურ ხსნარში; ამასთან დაკავშირებით განსაზღვრას უშლის ყველა იონი, რომლებიც ამონიუმის ჰიდროქანგთან წარმოქმნის ნალექს. მათ ეკუთვნის რკინის, ალუმინის, ტიტანისა და სხვა იონები. მაგრამ ელემენტების ჰიდროქანგების დალექვის აცდენა შესაძლებელია ხსნარზე წინასწარ ჰარბი ღვინის ან ლიმონმეათს დამატებით. ეს მეათები რკინასთან, ალუმინთან, ტიტანთან და სხვა მეტალებთან წარმოქმნის მდგრად კომპლექსურ შენაერთებს; ამიტომ ასეთი ხსნარიდან ამონიუმის ჰიდროქანგი არ ლექავს მეტალების ჰიდროქანგებს.

ნიკელის განსაზღვრა ფოლადში. მაგალითისათვის ქვემოთ მოყვანილია ფოლადში ნიკელის განსაზღვრა.

ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი წარმოადგენს დიდი მოცულობის ნალექს, და ამიტომ მიუხედავად მისი კრისტალური სტრუქტურისა, მოხერხებულია აღებულ

* სილიციუმმეათს არასრული მოცილებისას ის წაიტაცება ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექით, რაც შედეგების გაღილებას იწვევს.

იქნას წონაკი, რომელიც არ შეიცავს 0,03 ნიკელზე მეტს (დაახლოებით 0,001 გ-ეკვ). ასე, თუ ფოლადი შეიცავს 2—3% ნიკელს, ანალიზისათვის აღებულ უნდა იქნეს 1 გ წონაკი. ნიკელის მეტი შემცველობისას წონაკი შესაბამისად უნდა შემცირდეს. წონაკი გადააქეთ 300—400 მლ-ის მოცულობის კიქაში, ხსნაინ 25—30 მლ (1 1) განზავებულ მარილმჟავაში და ზომიერად გააცხელებენ სილის აბაზანზე ან ელექტროქურაზე. გახსნის დროს კიქა დახურული უნდა იყოს საათის მინით.

როცა გახსნა დამთავრდება, აწვევენ მინას და ფრთხილად დაუმატებენ კიქაში 3—5 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას. აზოტმჟავას დამატება საჭიროა ორვალენტოვანი რკინის დასაქანგავად; აგრეთვე ნიკელისა და რკინის კარბიდების სრული გახსნისა და დაქანგვისათვის. მის შემდეგ, რაც აზოტის მურა ქანგეულების გამოყოფა დამთავრდება, საათის მინას მოხლიან და წყალს მოავლებენ, განაზავებენ ხსნარს წყლით და აღულებენ კიდე რამდენიმე წუთს აზოტის ქანგეულების სრული მოცილებისათვის.

ხსნარს აზავებენ წყლით 100—150 მლ-მდე, უმატებენ მას 5—7 გ ღვინის მჟავას* და მისი გახსნის შემდეგ უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქანგს ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე. ეს აუცილებელია იმისათვის, რათა დავრწმუნდეთ, რომ დამატებული ღვინის მჟავა საკმარისია რკინის მთლიანად შესანარჩუნებლად ხსნარში. ხსნარი, მასზე ამონიუმის ჰიდროქანგის დამატების შემდეგ, უნდა იყოს სრულიად გამჭვირვალე. თუ ხსნარი მღვრიეა, აუცილებელია ღვინის მჟავას რაოდენობის გადიდება. შემდეგ უმატებენ განზავებულ მარილმჟავას მჟავე რეაქტივამდე და, თუ კიქის ფსკერზე უმნიშვნელო ნალექს შეამჩნევენ, ხსნარს გაფილტრავენ არამკვრივ ფილტრში. ფილტრს რამდენჯერმე გარეცხავენ ცხელი განზავებული მარილმჟავათი. ფილტრზე მყოფი ნალექი შეიძლება შედგებოდეს ნახშირბადისაგან, რომელსაც ყოველთვის შეიცავს ფოლადი და აგრეთვე სილიციუმ-, ვოლფრამ- და ნიობიუმმჟავებისაგან.

ნიკელის დიმიტილიტის დამატების დაღეკვა. ნიკელის მარილის მჟავე ხსნარს, რომელიც შეიცავს არა უმეტეს 0,03 გ ნიკელს უმატებენ დიმიტილიტის დამატების** 1%-იანი სპირტხსნარის გაანგარიშებულ რაოდენობას. ყოველ 0,01 გ ნიკელზე უმატებენ 5—7 მლ დამლუქავის სპირტხსნარს. ასე, მაგალითად, თუ ფოლადის წონაკი შეიცავს დაახლოებით 0,03 გ ნიკელს, რაც შეადგენს დაახლოებით 0,001 გ-ეკვ, მაშინ დიმიტილიტის დამატების ეკვივალენტური რაოდენობა ტოლი იქნება:

$$\frac{\text{მ. } \text{წ. } \text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2}{1000} = \frac{116}{1000} = 0,12 \text{ გ.}$$

ან 1%-იანი ხსნარის 12 მლ.

დაღეკვისათვის დიმიტილიტის დამატების ხსნარს იღებენ რაღაც სიჭარბით, საკმარისია დამლუქავის 15—18 მლ-ის დამატება. შემდეგ ხსნარს*** აცხელებენ 80—

* ექვს-შეიღვრადი რაოდენობით შენადნობის წონაკის მიმართ.

** შეიძლება აგრეთვე ნატრიუმის დიმიტილიტის დამატებით სარგებლობა. დიმიტილიტის დამატების სიჭარბეში და ხსნარს აზავებენ საჭირო მოცულობამდე. ამ შემთხვევაში საკვლე ხსნარს უმატებენ დაახლოებით 1 გ NH_4Cl , რომ აღციინონ რეაქციის შედეგად გამოყოფილ მჟავე ტუტის გავლენა.

*** დიმიტილიტის დამატებული მჟავე ხსნარის დიდხანს ვაცხელება არ შეიძლება, რადგან უქანგელო შესაჩვენად იშლება მჟავეებით, რამაც შეიძლება გამოიწვიოს ნიკელის არასრული დაღეკვა.

90° C-მდე და მას უმატებენ წვეთ-წვეთობით NH_4OH ქიქის შიგთავსის მუდმივი მორევისას, ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე.

დალექვას შემდეგნაირად აწარმოებენ: ნიკელის მარილის მჟავე, ცხელ ხსნარზე, რომელიც დიმეთილგლიოქსიმს შეიცავს, ნელ-ნელა ამატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდს, რადგან დალექვის ასეთი ხერხით მიღებული ღიდი მოცულობის ნალექი ადვილად გაიფილტრება და გაირეცხება. აქ, მაშასადამე, სწორია უოველივე ის, რაც ადრე კრისტალური ნალექების ხერხის შესახებ იყო ნათქვამი.

გ ა ფ ი ლ ტ ვ რ ა და გ ა შ რ ო ბ ა. გაფილტვრას იწყებენ დაახლოებით ერთი საათის შემდეგ, მის შემდეგ, რაც ნალექის ნაწილაკები დამსხვილდება და ქიქის ძირზე შეიკრიბება (ხშირად ნალექი, პირიქით, ზემოთ ამოცურდება, რასაც არა აქვს მნიშვნელობა). საჭიროა წინასწარ მინის საფილტრავი ტიგელის (№ 3 ან 4) მომზადება. გამომშრალ და აწონილ ტიგელს დგამენ რეზინის საცობის ხერელში, უკანასკნელს ათავსებენ გამოწოვისათვის განკუთვნილ კოლბის ყელში. კოლბის გვერდით მილს უერთებენ წყალქაველიან ან კომოვსკაის ტუმბოს.

გაფილტვრის წინ (ნალექზე მდგომ) გამჭვირვალე სითხეს უმატებენ კიდევ რამდენიმე წვეთ დიმეთილგლიოქსიმს, დალექვის სისრულის შესამოწმებლად. შემდეგ ჩართავენ ტუმბოს და ფილტრავენ. ღიდი მოცულობის ნალექი გაფილტვრის დროს ძალიან მკვიდროვდება და მხოლოდ თხელ ფენად ფარავს ტიგელის საფილტრავ ფირფიტას. ქიქას და ნალექს რეცხავენ ცხელი წყლით განარეცხ წყალში ქლორ-იონზე უარყოფით რეაქციამდე.

ნალექს ერთი საათის განმავლობაში აშრობენ საშრობ კარადაში 110—120°-ზე, და წონიან. აწონას იმეორებენ მუდმივი წონის მიღებამდე.

ს ა კ ო ნ შ რ ო ლ ო კ ი თ ხ ვ ა ბ ი

1. დასახელეთ მეტალთა ის იონები, რომლებთანაც დიმეთილგლიოქსიმი წარმოქმნის უხსნად შენაერთებს.
2. რომელი ქვემოთ დასახელებული იონი წარმოქმნის დიმეთილგლიოქსიმთან ხსნად შენაერთებს? ა) რკინის იონი (II); ბ) სპილენძის იონი; გ) კობალტის იონი; დ) მანგანუმის იონი.
3. რატომ არ იძლევა კარგ შედეგებს ნიკელის რაოდენობრივი განსაზღვრა მისი ჰიდროქსიდის დალექვით ტუტე ხსნარებიდან დამენაგავეების თანაობისას? დასახელეთ ქვემოთ დასახელებულთაგან უფრო სააღბათო მიზეზი: ა) ნალექის ხსნადობა ძალიან ღიდა; ბ) ნიკელის (III) ჰიდროქსიდის ნალექს აქვს კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნის მიდრეკილება; გ) ნალექი ადსორბირებს ტუტის საკმაო რაოდენობას; დ) ნაწილ ნიკელისა რჩება ორვალენტოვანი ფორმით.
4. გამოთვალეთ ნიკელის იონების კონცენტრაცია ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნაქერ ხსნარში 5 pH-ზე.
5. ნიკელის ფოლადში განსაზღვრისათვის წონაკი გახსნეს მარილმჟავაში. ხსნარს მიუმატენ ლინის მჟავა და განაზავენ იგი 100 მლ-მდე. ცხელ ხსნარს მიუმატენ დიმეთილგლიოქსიმის 1%-იანი სპირტხსნარის 20 მლ და ნელ-ნელა ანეიტრალუბდნენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე. ნალექი გაფილტრეს, გარეცხეს სპირტით და ვერით და გამოაშრეს 250° C-ზე. ანალიზის შედეგი მცდარი აღმოჩნდა. რომელი ქვემოთ დასახელებული შეცდომათაგანი იყო დამეხებული ანალიზის მეთოდიაში? უჩვენეთ შეცდომის ნიშანი (დადებითი თუ უარყოფითი) თითოეულ შემთხვევაში: ა) წონაკის გახსნის დროს გაუხსნელი დარჩა ნიკელის კარბიდი; ბ) ორვალენტოვანი რკინა არ იყო დაეანგული სმეალენტოვნამდე; გ) არასწორად იყო არჩეული გამომშრობნი; დ) არასწორად იყო არჩეული გამოშრობის ტემპერატურა.
6. როგორი გამრეცხი სითხე უნდა იქნეს გამოყენებული ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექის გასარეცხად? ახსენით რა შეცდომები შეიძლება მოხდეს იმ შემთხვევაში, თუ გამრეცხი სითხე არასწორად იქნა შერჩეული: ა) ძმარმჟავას ხსნარი; ბ) დიმეთილგლიოქსიმის სპირტხსნარი; გ) წყალი; დ) ნიკელის ქლორიდის ხსნარი; ე) ნატრიუმის ტუტის ხსნარი.

ალუმინის განსაზღვრის მეთოდების დახასიათება. წონითი განსაზღვრისათვის ალუმინს ლექავენ ჰიდროჟანგის, ფოსფატის ან ოქსიჰინოლინატის სახით.

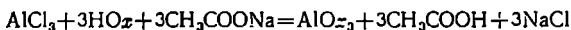
ალუმინის ჰიდროჟანგის ან ფოსფატის დალექვის დროს აგრეთვე ილექება სამვალენტოვანი რკინა* და ტიტანი. ჩვეულებრივ ამ წესით ლექავენ ალუმინის, რკინის, ტიტანისა და ზოგიერთი სხვა მეტალის ჟანგის ჯამს. შემდეგ რაოდენობრივად საზღვრავენ რკინას, ტიტანს და ა.შ., ხოლო ალუმინის რაოდენობას ანგარიშობენ სხვაობით.

ალუმინის დაცილება მოტუტო მეტალებისაგან შესაძლებელია ამონიუმის ჰიდროჟანგით დალექვისას. Al^{3+} ფოსფატის სახით დალექვა აგრეთვე იძლევა ასეთ შესაძლებლობას, თუმცა მოითხოვს მუშაობის უფრო რთულ პირობებს, კერძოდ, ძნელია ხსნარის საჭირო pH-ის შექმნა. აღნიშნული მეთოდებით ალუმინის განსაზღვრას ხელს უშლის ზოგიერთი ანიონის თანაობა, მაგალითად, ფტორიდების, ბორატების, არსენატების, ფოსფატებისა და სხვ.

ალუმინის ოქსიჰინოლინით დალექვის გზით გარკვეულ პირობებში, ერთდროულად შესაძლებელია დავაცილოთ ალუმინი ბევრი სხვა ელემენტის იონს, მათ რიცხვში ფტორის, ფოსფორის, რკინის, ტიტანის და ზოგიერთი სხვა მეტალის იონს. ამას გარდა, ალუმინის ოქსიჰინოლინატი გამოიყოფა კრისტალური ფორმით, რაც მნიშვნელოვნად აადვილებს გაფილტვრას, გარეკვებას და ამცირებს ნალექის გაქუქვიანების შესაძლებლობას სხვადასხვა მინარევით. ბოლოს, განსაზღვრა შეიძლება დამთავრდეს არა წონითი, არამედ მოცულობითი მეთოდით (კალიუმის ბრომდით გატიტრებით), რაც მნიშვნელოვნად აჩქარებს ანალიზს.

ოქსიჰინოლინი C_6H_5NOH (დიმეთილგლიოქსიმის მსგავსად) იმ ორგანული რეაქტივების წარმომადგენელია, რომლებიც ზოგიერთ კატიონთან წარმოქმნის შიგაჯომპლექსურ შენაერთებს (იხ. § 23).

მეთოდის სქემა. ალუმინის მარილის ხსნარს, რომელიც არ შეიცავს მინერალურ მჟავას, უმატებენ ნატრიუმის აცეტატსა და ოქსიჰინოლინის** ძმარმჟავა ხსნარს. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



ნალექს გამოყოფენ გაფილტვრით, რეცხავენ და აშრობენ, წონითი ფორმად ალუმინის ოქსიჰინოლინატი. შეიძლება აგრეთვე განსაზღვრის დამთავრება ალუმინის ჟანგის აწონით, რომელიც წარმოიქმნება ოქსიჰინოლინატის ვახუ-რებისას.

ალუმინის ოქსიჰინოლინატი კრისტალური ნალექია. ის შეიცავს 5,87% ალუმინს და ამიტომ, უკანასკნელის უმნიშვნელო რაოდენობის დროსაც კი, ნალექის წონა და მოცულობა საკმაოდ დიდია, ამიტომ 0,01 გ-ეკ ტოლი წონაჟი წარმოადგენს ზღვრულ სიდიდეს და უმჯობესია ანალიზისათვის ალებულ იქნეს სინჯის რაოდენობა, რომელიც ალუმინს შეიცავს რამდენჯერმე უფრო მცირე რაოდენობით, მაგალითად 0,001—0,005 გ-ეკ, რაც დაახლოებით შეესაბამება 0,01—0,05 გ ალუმინს.

ცივი ხსნარიდან დალექვისას ნალექი მიიღება ამორფულ მდგომარეობაში. კრისტალური ნალექის მისაღებად საჭიროა დალექვა აწარმოონ ან ცხელი ხსნა-

* ორვალენტოვანი რკინის იონები ძმარმჟავა არეში არ ილექება ნატრიუმის ფოსფატით. ამით ზოგჯერ სარგებლობენ რკინისა და ალუმინის დასაცილებლად.

** ოქსიჰინოლინს შემოკლებით აღნიშნავენ HOx.

რიდან, ან დამლექავი დაუმატონ ცივ ხსნარს და შემდეგ გააცხელონ ნალექთან: ერთად 80—100°-მდე.

ნალექის ხსნადობა. ალუმინის ოქსიჰინოლინატის წყალში ხსნადობა ძალიან მცირეა. ხსნადობის ნამრავლი შეადგენს*

$$L_{\text{AlO}_2} = [\text{Al}^{3+}] [\text{Ox}^{-}]^2 = 1,03 \cdot 10^{-20},$$

რაც შეესაბამება დაახლოებით $6 \cdot 10^{-7}$ გ ალუმინის ნაჭერი წყალხსნარის 1 ლ-ში. თუმცა ნალექი ხსნადია ძლიერ მჟავებში და ძმარმჟავაშიც.

ხსნარში, რომლის $\text{pH} > 5$ ალუმინის ოქსიჰინოლინატის დალექვა რაოდენობრივია.

ალუმინის ოქსიჰინოლინატი კარგად იხსნება ბევრ ორგანულ გამხსნელში, მაგალითად სპირტში, აცეტონში, ეთერში, ამილის და ეთილის სპირტში და სხვ. ამასთან ოქსიჰინოლინი ძალიან ცოტათი იხსნება ცივ წყალში და ზოგიერთ შემთხვევაში მას იყენებენ სპირტხსნარის სახით. იმის გამო, რომ ალუმინის ოქსიჰინოლინატი იხსნება სპირტში, ალუმინის დასალექავად აღებულ უნდა იქნეს ოქსიჰინოლინის ძმარმჟავა ხსნარი.

ალუმინის ოქსიჰინოლინატის ხსნადობას ორგანულ გამხსნელებში იყენებენ ალუმინის განსაზღვრისათვის ექსტრაგირების გზით (იხ. § 27).

ნალექის სისუფთავე. თანდალექვის მოვლენა ალუმინის ოქსიჰინოლინატისათვის გამოხატულია ძალიან სუსტად. სწორი დალექვისას და ისეთი გარეშე იონების არათანაობისას, რომლებიც ამ პირობებში ($\text{pH} = 5,1$) ოქსიჰინოლინით ილექება, პრაქტიკულად მიიღება მინარევებისაგან თავისუფალი კრისტალური ნალექი. დალექვისას უნდა ვერიდოთ ოქსიჰინოლინის ძალიან დიდ სიჭარბეს, რადგან ის ძნელად იხსნება წყალში და მას შეუძლია ნალექის წონა გაზარდოს. კარბი ოქსიჰინოლინის მოსაცილებლად ნალექს 2—3-ჯერ რეცხავენ ცხელი წყლით.

წონითი ფორმის დახასიათება. ალუმინის ოქსიჰინოლინატის შედგენილობა შეესაბამება ჰიმური ფორმულას; ნალექი 130°-მდე გახურებისას არ იშლება. ამიტომ ყველაზე უკეთესია გარეცხილი და გამომშრალი ნალექი აიწონოს უშუალოდ ოქსიჰინოლინატის სახით. განსაზღვრა შეიძლება, აგრეთვე, დამთავრდეს ალუმინის ოქსიჰინოლინატის გახურებით ალუმინის ეიანგის მიღებამდე (იხ. § 20).

ხელშემშლელი ელემენტების მოცილება. პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს იმ მეთოდებს, რომლებსაც იყენებენ ალუმინის განსაზღვრისათვის რკინისა და ტიტანის თანაობისას ალუმინისა და მაგნიუმის, ალუმინისა და სპილენძის და სხვათა დასაცილებლად. ალუმინის განსაზღვრისათვის პირველ შემთხვევაში** რკინას წინასწარ ლექავენ ოქსიჰინოლინით ღვინის მჟავას შემცველი ძლიერ ძმარმჟავა (20% CH_3COOH) არედან. ღვინის მჟავას იმიტომ უმატებენ, რომ ტიტანი შეაკავშირონ კომპლექსში და თავიდან აიცილიონ მისი მარილების ჰიდროლიზი. რკინის მოცილების შემდეგ ტიტანს ლექავენ ოქსიჰინოლინით. ტიტანის ოქსიჰინოლინატი წარმოიქმნება მხოლოდ სუსტ მჟავე ხსნარში, თუ $\text{pH} > 5$ -ზე, მაგრამ ამ შემთხვევაში შესაძლებელია დაილექოს აგრეთვე ალუმინიც. ალუმინის ხსნარში შესანარჩუნებლად ხსნარს ამატებენ ამონიუმის ოქსალატის (ან მალონმჟავას) ხსნარს. ფილტრატს ტიტანის დალექვის შემდეგ უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარს (ტუტე რეაქტივამდე) და ალუმინს ლექავენ ოქსიჰინოლინით. ამ მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს საშივე ელემენტი მათი ურთიერთანაობისას.

* E. C. Тинонская, ЖАХ, 5, (1950).

** А. М. Занько и Г. А. Бутенко, Зав. лаб., 5, 414, 1936.

ალუმინისა და სპილენძის დასაცილებლად სპილენძს ლექავენ ოქსიქინოლინით ძლიერ ტუტე ხსნარიდან ნატრიუმის ტარტრატის თანაობისას. შემდეგ ფილტრატს შეამავებენ მმარმეავათი და ალუმინს დალექავენ ოქსიქინოლინით.

ალუმინის განსაზღვრისათვის მაგნიუმის თანაობისას ალუმინს ლექავენ ოქსიქინოლინით მმარმეავა არედან. ამ დროს მაგნიუმი რჩება ფილტრატში და შეიძლება დაილექოს ოქსიქინოლინით ფილტრატზე NH_4OH -ის დამატებით. შეიძლება მოიქცენ პირველად. პირველად დალექონ მაგნიუმი ნატრიუმის ტარტრატის შემცველი ტუტე ხსნარით.

ანალიზის მსვლელობა. მოგვეყავს ალუმინის განსაზღვრის მეთოდის იმ ხსნარისათვის, რომელიც არ შეიცავს გარეშე იონებს.

საკვლევი ხსნარი უნდა შეიცავდეს 0,01—0,05 გ ალუმინს. ალუმინის ხსნარს, რომელიც შესაძლებლობის ფარგლებში არ შეიცავს თავისუფალ მქავას, ჭარბად უმატებენ ოქსიქინოლინის 3—4%-იან მმარმეავა ხსნარს*. 0,01 გ ალუმინზე უმატებენ ოქსიქინოლინის 4%-იანი ხსნარის 5—6 მლ-ს. ამის შემდეგ ხსნარს აზავეებენ წყლით 100—150 მლ-მდე, აცხელებენ ადულებამდე და მას უმატებენ ამონიუმის ან ნატრიუმის აცეტატის 2 N ხსნარს, ვიდრე არ წარმოიქმნება ალუმინის ოქსიქინოლინატის მოყვითალო ნალექი რომელიც მორევისას არ ქრება. დააყოვნებენ 1—2 წუთს, სანამ ნალექი კრისტალური არ გახდება და ჭარბად უმატებენ ამონიუმის ან ნატრიუმის აცეტატის ხსნარს ყოველ 0,01 გ ალუმინზე 10 მლ-ის რაოდენობით. შემდეგ ტოვებენ 10 წუთს მდულარე წყლის აბაზანაზე.

საჭიროა, რომ ხსნარი ნალექის ზემოთ იყოს ყვითელი, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ოქსიქინოლინი დამატებულია საკმაო სიჭარბით.

ხსნარს ფილტრატს მინის საფილტრატე №3 ტიველში. ნალექს რეცხავენ პირველად მცირეოდენი ცხელი წყლით, ხოლო შემდეგ ცივით, ვიდრე ფილტრატის უკანასკნელი ულუფები სრულიად უფერული არ გახდება. ნალექიან ფილტრატს ამრობენ საშრობ კარადაში 120—130°-ზე მუდმივ წონამდე.

საკონტროლო კითხვები

1. ალუმინის ოქსიქინოლინატის ნალექის გასარეხად იყენებენ შემდეგ ხსნარებს: ა) ოქსიქინოლინის მმარმეავა ხსნარი, რომლის $\text{pH}=6$; ბ) ივე ხსნარი ($\text{pH}=4$); გ) ოქსიქინოლინის აცეტონიანი ხსნარი; დ) ალუმინის აცეტატის ხსნარი; ე) ნატრიუმის ტარტრატის ამიყური ხსნარი; ვ) წყალი. ამ გამრეცხ სთხეთაგან რომელი უნდა გამოიყენოთ? რა შეუდობის გამოიწვევს სხვადასხვაგვარი ხსნარების გამოყენება?

2. ალუმინის ოქსიქინოლინატი გახურებული იყო ალუმინის ენგამდე კარგად დახურულ პლატინის ტიველში. ტიველი შემდეგ მოათავეს ქლორკალციუმიან ექსიკატორში, გააცივს და აწინეს. ანალიზის შედეგი მდარი აღმოჩნდა. მიუთითეთ ამის შესაძლო მიზეზებზე. როგორ უნდა მოიქცენ სწორი შედეგის მისაღებად?

§ 48. წყლის განსაზღვრა

წყლის განსაზღვრის მეთოდების საერთო დახასიათება მოყვანილია 25 §-ში. წყლის განსაზღვრა სხვაობით. პ ი გ რ ო ს კ ო პ ი უ ლ ი წ ყ ლ ი ს გ ა ნ ა ზ ღ რ ა. ამ განსაზღვრას ჩვეულებრივ ასრულებენ სრულიად სხვადასხვა-ნაირი მასალის (სილიკატების, კირქვების, ნახშირების და სხვ.) ანალიზის დროს

* მისი მომზადებისათვის 3—4 გ ოქსიქინოლინს ხსნიან მცირე რაოდენობა (5—6 მლ) ყინულოვან მმარმეავაში, შემდეგ ხსნარს აზავეებენ წყლით 100 მლ-მდე და უმატებენ მას წვეთ-წვეთობით ამონიუმის ჰიდროქსიდს სიმღვრივის წარმოქმნამდე, რომელსაც ხსნიან რამდენიმე წვეთი განსაზღვრული მმარმეავათი.

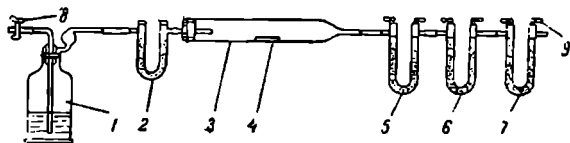
ნიმუშს აწერილმანებენ და გასრესენ ფაიფურის როდინში, სანამ ის მსხვილმარცვლოვან ფხვნილად არ გადაიქცევა. შემდეგ წონიან ცარიელ ბიუქსს, ათავსებენ მასში დაახლოებით 1 გ გასრესილ სინჯს და ხელახლა წონიან. სასურავს დგამენ ბიუქსზე წიბოთი ისე, რომ წყლის ორთქლმა ადვილად შეძლოს გარეთ გამოსვლა და ბიუქსს ათავსებენ საშრობ კარადაში. გამოშრობას აწარმოებენ $1-1\frac{1}{2}$

საათის განმავლობაში $105-110^{\circ}$ C-ზე. შემდეგ ბიუქსი გადაქვთ ექსიკატორში და აცივებენ, რის შემდეგაც ხურავენ და წონიან. ნიმუშის გამოშრობას და აწონას იმეორებენ მუდმივ წონამდე.

კ რ ი ს ტ ა ლ ი ზ ა ც ი უ რ ი წ ყ ლ ი ს გ ა ნ ს ა ზ ლ ვ რ ა ბ ა რ ი უ მ ი ს ქ ლ ო რ ი დ შ ი . ბარიუმის ქლორიდს აწერილმანებენ ფაიფურის როდინში. შემდეგ 1 გ წონაკს ათავსებენ ფაიფურის ტიგელში, ტიგელს ახურავენ სახურავს და ახურებენ $30-40$ წუთს მუფელის ლუმელში $300-400^{\circ}$ C-ზე. ამის შემდეგ ტიგელს დგამენ ექსიკატორში, აცივებენ და წონიან. გახურებას იმეორებენ მუდმივ წონამდე.

წონის დანაკლისი წარმოაგენს კრისტალიზაციური წყლის რაოდენობას ბარიუმის ქლორიდში, მას გამოსახვენ პროცენტებში აღებული წონაკის მიმართ.

გ ა ხ უ რ ე ბ ი ს ა ს დ ა ნ ა კ ა რ გ ი ს გ ა ნ ს ა ზ ლ ვ რ ა . სილიკატურ მთის ქანებში ქიმიურად შეკავშირებული წყალი სცილდება მხოლოდ ($900-1000^{\circ}$ C) გახურებისას. ასეთი ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრისათვის, ნიმუშს პირველად აწერილმანებენ აქატის როდინში მსხვილმარცვლოვან ფხვნილამდე. ჰიგროსკოპიული წყლის მოსაშრობლად ფხვნილს აშრობენ საშრობ კარადაში $105-110^{\circ}$ C-ზე მუდმივ წონამდე. შემდეგ გამომშრალი ნივთიერების* წონაკს (0,5 გ) ათავსებენ პლატინის ტიგელში, ხურავენ მას სახურავით



ნახ. 34. წყლის განსაზღვრავი ხელსაწყო: 1—გამრეცხი შუშა H_2SO_4 -ით; 2—მილი $CaCl_2$ -ით; 3—ფაიფურის ან კვარცის მილი; 4—ფაიფურის ნაი; 5, 6 და 7-მილები $CaCl_2$ -ით; 8—მიმპერი; 9—ონკანი.

და ძლიერ ახურებენ $25-30$ წუთის განმავლობაში მუფელის ლუმელში ან ბენზინის, თუ გაზის ნათურის ალზე. ტიგელს აცივებენ ექსიკატორში და წონიან: გახურება აუცილებლად უნდა განმეორდეს მუდმივ წონამდე.

წონაში დანაკარგს გამოსახვენ პროცენტებში გამომშრალი წონაკის მიმართ.

წყლის განსაზღვრა პირდაპირი მეთოდებით. წყლის განსაზღვრა გამომშრები ნივთიერებით შთანთქმის შემდეგ. განსაზღვრისათვის იყენებენ ხელსაწყოს, რომლის სქემაც ნაჩვენებია 34-ე ნახაზზე.

* ჰიგროსკოპიული და ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრისათვის შესაძლებელია წონაკების ერთდროულად აღება. ჰიგროსკოპიული წყლის განსაზღვრის შემდეგ გამოითვლიან შრალი ნივთიერების წონას, რომელსაც შეესაბამება ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრისათვის აღებული მასალის წონა.

ნივთიერების წონაკს ათავსებენ ფაიფურის ნაეში 4 ფაიფურის, ან კვარცის მილში 3. მილს ახურებენ ნათურის ალზე ან ათავსებენ მილისებრ ელექტროლუმებში. მილის მარჯვენა ბოლოს უერთებენ ორ P -მაგვარ 5 და 6 უწყლო კალციუმის ქლორიდან² მილს, უმჯობესია სხვა გამშრობი ნივთიერებით (მაგნიუმის ქლორატით $Mg(ClO_3)_2$ ან უწყლო $CaSO_4$ და ა.შ. იხ. § 20). მილებს აქვს წვრილი მივითელის საკიდები, რომლებიც პატარა კაუჭით ან მარყუქით ბოლოვდება. საკიდოების დანმარებით ხელსაწყოს აწყობისას მილებს ათავსებენ მეტალის ჰორიზონტულ საერთო საყრდენზე ან მსხვილ მინის ჯოხზე. იმავე კაუჭით ან მარყუქით მილს აწონის დროს კიდებენ ანალიზური სასწორის საკიდის კაუჭზე. ხელსაწყოს სამუშაოდ მომზადებისას კიდევ ერთ გამშრობნივთიერებიან 7 მილს უერთებენ 5 და 6 შთანთქაე მილებს, ჰაერიდან სინესტის მოხვედრისგან დასაცავად. მილის მარჯვენა ბოლოს 3 უერთებენ P -მაგვარ კალციუმის ქლორიდან ან სულფატთან მილს 2, ხოლო მას — გოგირდმეაიან გამრეცხ შუშას 1. ისინი განკუთვნილია ჰაერის გასაშრობად, რომელიც შედის ფაიფურის მილში 3.

ხელსაწყოს ყველა ნაწილი ისე ბეჭითად უნდა შეაერთონ, რომ უზრუნველყოფილ იქნეს სისტემის ჰერმეტიულობა. ჰერმეტიულობის შესამოწმებლად გამრეცხ შუშაში ასხამენ გოგირდმეაიას. 1 შუშის გარეთა მილს ჩამოაცმევენ რეზინის მილის ნაკერს და მას მკიდროდ ხურავენ 8 მომჭერიით. P -სმაგვარ მილს 7 უერთებენ ასპირატორს ან წყალკავლიან ტუმბოს და იწყებენ ჰაერის გამოქაჩვას. პირველად გამრეცხის მეაიას ფენაში გადის ჰაერის ბუშტები, მაგრამ რამდენიმე ხნის შემდეგ, როცა შუშის გარეთა მილში წნევა შემცირდება და გაუტოლდება სისტემის შიგნით მყოფ წნევას, ჰაერის ბუშტების გავლა შეწყდება. მაშინ კეტავენ 9 ონკანს, გამორთავენ ტუმბოს და უცლიან 5—10 წუთს. თუ ხელსაწყო ჰერმეტიულია, მაშინ მის შიგნით შენარჩუნებულ უნდა იქნეს შემცირებული წნევა. ამაში რწმუნდებიან 8 მომჭერის გალებით. თუ ამ დროს ემჩნევა, რომ გარეშე ატმოსფეროდან ჰაერის ბუშტები შუშაში მოთავსებულ მეაიასში გავლით იწყებს ხელსაწყოს შიგნით შესვლას, მაშინ ეს მოწმობს სისტემის ჰერმეტიულობას. წინააღმდეგ შემთხვევაში ყურადღებით უნდა გაისინჯოს ხელსაწყოს ყველა ცალკეული ნაწილის ერთმანეთთან შეერთების ადგილები.

განსაზღვრავს აწარმოებენ შემდეგნაირად. გააშრობენ P -სმაგვარ 5 და 6 მილებს და მათ წონიან ანალიზურ სასწორზე. მილების აწონისას მათი ონკანები დახურული უნდა იყოს. შემდეგ ფაიფურის ნაეში წონიან სინჯს დაახლოებით 1 გ, წონაკიან ნავს ათავსებენ ფაიფურის შუა ნაწილში და უერთებენ აწონილ შთანთქაე მილებს. გამრეცხ 1 შუშაში ასხამენ კონცენტრირებულ გოგირდმეაიას, ხსნიან ყველა P -სმაგვარი მილების ონკანებს და იწყებენ ფაიფურის მილის გახურებას ნათურაზე ან ლუმენში. ერთდროულად იწყებენ გამოწოვას, ჰაერის გავლის სიჩქარის 9 ონკანით რეგულირებით ისე, რომ გოგირდმეაიან გამრეცხ შუშაში გადიოდეს 1—2 ბუშტი წამში.

მილს ახურებენ 900—1000° C-ზე დაახლოებით ნახევარ საათს, ხელსაწყოში ჰაერის მუდმივი გატარებით. შემდეგ გახურებას წყვეტენ, გამორთავენ ტუმბოს, ხურავენ 5 და 6 შთანთქაეი მილების ონკანებს, გათიშავენ ორივე მილს და 10—15 წუთის შემდეგ მათ წონიან. აწონისას სასწორის მეორე ჯამზე ტარის

² კალციუმის ქლორიდი ყოველთვის შეიცავს კალციუმის ეანგის რაღაც რაოდენობას, რის გამოც ის წყალს გარდა, ნახშირორგანოსაც შთანთქავს. ამიტომ ქლორკალციუმთან მილებში აუცილებელია პირველად გაატარონ ნახშირორგანგის ძლიერი ნაყადი, ხოლო შემდეგ ჩაბერონ მშრალი ჰაერი.

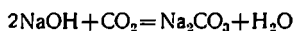
სახით ათავსებენ ისეთივე მილებს. ამას აკეთებენ, რათა ანაზღაურდეს მილების წონის მომატება მინის ზედაპირით ჰაერიდან ტენის ადსორბციის შედეგად.

ამის შემდეგ ხელსაწყოს ხელახლა უერთებენ შთანმთქმავ მილებს, ხსნიან მათ ონკანებს და იმეორებენ გახურებას და ჰაერის გამოტუმბვას კიდევ 10—15 წუთს.

შთანმთქმავი მილების აწონის გამეორებისას იმათი წონა უნდა შეიცვალოს არა უმეტეს 0,2—0,3 მგ.

თუ ვარაუდობენ, რომ სინჯის გახურებისას შეიძლება მოხდეს მკვავათა გაზების გამოყოფა, მაშინ ფაიფურის მილში ნავსა და შთანმთქმელებს შორის ამ გაზების შთანქმისათვის ათავსებენ შესატყვის ნივთიერებებს. ასე მაგალითად, გოგირდწყალბადის შთანქმისათვის შეიძლება უწყლო სპილენძის სულფატით სარგებლობა. გოგირდოვანი ან გოგირდის ანჰიდრიდის შთანქმისათვის—ტყვიის ქანკით და ა.შ.

აღწერილი ხელსაწყო შეიძლება საჭიროების შემთხვევაში გამოყენებულ იქნეს სინჯში ერთდროულად ნახშირორჟანგის განსაზღვრისათვის. ამისათვის 6 და 7 შთანმთქმავ მილებს შორის ჩართავენ ერთ აწონილ U-ს-მაგვარ მილს , რომელიც ავსებული იქნება ასკარიტით*. ნახშირორჟანგის მოქმედებით ასკარიტში შემავალ ნატრიუმის ტუტეზე ხდება რეაქცია:



მაშასადამე, ნახშირორჟანგის შთანქმისას ეკვივალენტური რაოდენობით გამოიყოფა წყალი. წყლის შესანარჩუნებლად ასკარიტში შეჰყავთ გამშრობი ნივთიერება, მაგალითად უწყლო კალციუმის სულფატი და ა. შ. ხელსაწყოში ჰაერიდან შემავალი ნახშირორჟანგის შთანქმისათვის საჭიროა, რომ გოგირდმკვავიან გამრეცხ შუშასა და 2 მილს შორის ჩართონ ასკარიტიანი U-ს-მაგვარი მილი .

საკონტროლო კითხვები

1. ალუმინის ეანგის პრეპარატში ჰიგროსკოპიული წყლის განსაზღვრისათვის ანალიტიკოსმა Al_2O_3 -ის წონაჟი კლორკალიუმთან ექსტრაქტორში მოათავსა. სინჯის წონამ ექსტრაქტორში ხანგრძლივად ყოფნისას მოიმატა. რაში მდგომარეობდა ანალიტიკოსის შეცდომა? ჰიგროსკოპიული წყლის განსაზღვრის რომელი ხერხი უნდა გამოეყენებინა ამ შემთხვევაში?

2. მიიღო რა მხედველობაში 34-ე ნახაზე ნაჩვენები ხელსაწყო გამოყენებინა ერთდროულად წყლისა და ნახშირორჟანგის განსაზღვრისათვის, ანალიტიკოსმა CO_2 -ის შთანქმისათვის განკუთვნილი ასკარიტიანი მილი მოათავსა 4 და 5 (იხ. სურათი) მილებს შორის. იქნება თუ არა წყლისა და ნახშირორჟანგის განსაზღვრა სწორი? რა შეცდომები მოხდება ხელსაწყოს ნაწილების დასახელებული ხერხით შეერთების დროს?

3. რკინის მადნის პრეპარატი ქიმიურად შეკვამირებულ წყლის განსაზღვრისათვის ანალიტიკოსმა ამ მადნის წონაჟი გაახურა 900°-ზე . ნიმუშის წონა გახურების შემდეგ არ შეცვლილა. შეიძლება თუ არა ამის საფუძველზე იძის მტკიცება, რომ მადანი არ შეიცავს ქიმიურად შეკვამირებულ წყალს? რა შეცდომა დაშვებული და ანალიზის რა შეთოდის გამოყენება იყო საჭირო ამ შემთხვევაში?

* ასკარიტის მოსაზღაურებლად ბოქოვან აზბესტს გააჩერებენ ნატრიუმის ტუტის ნაყერი ხსნარით, აშრობენ $150\text{—}180^\circ$ და გათიხების შემდეგ აწერილობენ.

რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრის
ელექტროქიმიური და ოპტიკური მეთოდები

თ ა მ ი 9

ელექტროფონითი ანალიზი

§ 49. ანალიზში ელექტროლიტური დაღეპვის
ზოგადი დახასიათება

ელექტროანალიზი დამყარებულია მეტალების ელექტროდენით გამოყოფაზე და ელექტროდზე გამოყოფილი მეტალის ნალექის აწონაზე. მეტალთა ქიმიური ნაერთების (უანგები და სხვ.) ელექტროლიზურ დაღეპვას ანალიზში ძალიან მცირე მნიშვნელობა აქვს და პრაქტიკულად მას მხოლოდ ტყვიის PbO_2 -ის სახით განსაზღვრისათვის იყენებენ.

ელექტროანალიზის განმასხვავებელი თვისება იმაში მდგომარეობს, რომ „რეაქტივს“ ან „დამლექავს“ აქ წარმოადგენს ელექტრონები, რომლებიც ელექტროდის ზედაპირამდე მიჰყავთ.

წონით ანალიზში ნალექებისადმი მთავარი მოთხოვნა მათი პრაქტიკული უხსნადობა — კარგად ხორციელდება ელექტროანალიზში, რადგანაც მეტალების უმრავლესობა წყალში არ იხსნება. მაგრამ ელექტროლიზური დაღეპვა ზოგჯერ არასრულია არასაკმარისი დენის გატარების გამო. ელექტროლიზის დროს დაღეპვა ხდება მხოლოდ განსასაზღვრავი იონების ელექტროდის ზედაპირთან მიახლოების მომენტში. ამიტომ ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს ხსნარის მორევას.

ეგრეთ წოდებული „სწრაფი ელექტროანალიზის“ მეთოდების ცალკე ჯგუფი არსებითად დაკავშირებულია მარტივ მექანიკურ მორევასა და გაცხელებასთან. ამრიგად, განსასაზღვრავი კომპონენტის არასრული დაღეპვა ხდება ელექტროანალიზის შემთხვევაშიც, თუმცა, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ამის მიზეზები უფრო ხშირად სულ სხვაა, ვიდრე ჩვეულებრივი დაღეპვის დროს.

ნალექისადმი მეორე მნიშვნელოვანი მოთხოვნაა მისი სისუფთავე ნალექის შედგენილობის შესაბამისობა გარკვეულ ფორმულასთან. ეს მოთხოვნა ელექტროლიზური დაღეპვისას სრულდება გაცილებით უკეთ, ვიდრე წონითი ანალიზის ჩვეულებრივი მეთოდების გამოყენებისას. „დამლექავი“ (ელექტრონები) ერთნა-

რია სხვადასხვა მეტალის იონებისათვის. მიუხედავად ამისა, გარკვეული ფიზიკური და ქიმიური პირობების დაცვისას, მეტალების დაცილება რაოდენობრივად ხდება.

მეტალების ელექტროლიზური დაცილების ძირითად ფიზიკურ პირობას წარმოადგენს დენის გარკვეული ძაბვა, რომლის დროსაც ილექება ზოგიერთი მეტალი და არ გამოიყოფა სხვები. ძირითად ქიმიურ პირობას წარმოადგენს გარკვეული „ბუფერული“ იონების თანაობა, ყველაზე ხშირად წყალბადისა და აგრეთვე NO_3^- იონებისა.

მეტალების კრისტალური მესრის განსაკუთრებული ხასიათის გამო, ხსნარში მყოფი სხვადასხვა ნაერთები პრაქტიკულად არ წაიტაცება მეტალების ელექტროლიზური დალექვისას. მაშასადამე, აქ არ გვხვდება თანდალექვის მოვლენა. ძალიან მსხვილმარცვლოვანი ნალექის შემთხვევაში ზოგჯერ წაიტაცება თვით ელექტროლიტის მცირე რაოდენობა, რომელიც ნალექის ცალკეულ კრისტალებს შორისაა შენარჩუნებული. ზოგჯერ წარმოიქმნება შენადნობები.

ნალექისადმი მესამე მოთხოვნა—სამუშაოდ მოხერხებული, გარკვეული აგრეგატული ფორმით მისი მიღება, ელექტროლიზის დროს ჩვეულებრივ კარგად სრულდება. გარკვეულ ფიზიკურ-ქიმიურ პირობებში ნალექი ელექტროლზე მიიღება მკვრივი ფენის სახით. გაფილტვრის ოპერაცია სრულიად აცილებულია, ხოლო გარეცხვა ძალიან მცირე დროს მოითხოვს.

ელექტროანალოზს უმთავრესად იყენებენ ზოგიერთი მეტალის ძლიერ ზუსტი განსაზღვრისათვის. უფრო მნიშვნელოვანია ელექტროანალოზის გამოყენება სპილენძის, ნიკელის, თუთიის, კადმიუმისა და აგრეთვე ტყვიის განსაზღვრისათვის, უკანასკნელის PbO_2 -ის სახით ანოდზე დალექვისას.

ზოგიერთი მეტალი საკმაოდ ადვილად რეაგირებს წყალთან და იჟანგება, სხვები ელექტროანალოზის ჩვეულებრივ პირობებში ილექება ნელა ან არარაოდენობრივად (მაგალითად, ბისმუტი, ქრომი, რკინა). ამიტომ ელექტროლიზური დალექვის გამოყენება ანალიზში საერთოდ შეზღუდულია.

დასახელებული და ზოგიერთი სხვა მეტალის განსაზღვრის გარდა, პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ზოგიერთი მეტალის მცირე რაოდენობის განსაზღვრას ეგრეთ წოდებული „შიგა“ დენის მეთოდით (იხ. § 53).

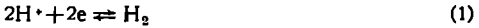
მთელი რიგი მეტალების დაცილებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ელექტროლიზური დალექვის ვერცხლისწყლის კათოდზე, ამასთან, დალექვა გაადვილებულია ამალგამების წარმოქმნის გამო. ასე მაგალითად, რკინის შენადნობებში ალუმინის მინარევის განსაზღვრისათვის რკინასა და ბევრ სხვა მეტალს ლექავენ გოგირდმჟავა ხსნარიდან ვერცხლისწყლის კათოდზე, ამასთან ალუმინი რჩება ხსნარში. დაბოლოს შეიძლება მეტალების ანოდურ განსნაზე მითითება. ასე, მაგალითად, ფოლადში და სხვადასხვა ფერად შენადნობში არამეტალური ჩანართების განსაზღვრისათვის იქცევიან შემდეგნაირად, მეტალის ნიმუშს ჩაუშვებენ შესაბამისი ელექტროლიტის ხსნარში და ჩართავენ დენს, ამასთან საკვლევი მეტალი წარმოადგენს ანოდს. ელექტროლიზის დროს მეტალი გადადის ხსნარში, ხოლო არამეტალური მინარევები რჩება ნალექის სახით. ამ მეთოდს დიდი მნიშვნელობა აქვს მეტალების ფაზური ანალიზისათვის.

მოყვანილი დახასიათებიდან ჩანს, რომ ელექტროანალიზი ზოგიერთ შემთხვევაში წარმოადგენს მეტალების დაცილებისა და რაოდენობრივი განსაზღვრის ფრიად მოხერხებულ მეთოდს.

§ 50. ძაბვის მნიშვნელობა
მეტალების ელექტროლიზური გამოყოფის დროს

ელექტროდის პოტენციალი. პოლარიზაცია და დაშლის ძაბვა. ცნობილია, რომ დენის გავლა ხსნარში მკვეთრად განსხვავდება მეტალში დენის გავლისაგან. თუ მეტალური ღეროს ბოლოებს სადენით მიუერთებთ დენის წყაროს, მაშინ უკვე სულ სუსტი ძაბვის მიყენების შემთხვევაში ღეროში გაივლის ელექტრონების ნაკადი. მეტალის ნივთიერება ამ დროს არ იცვლება, დენის ნაწილი იხარჯება მხოლოდ გამტარის ოდნავ შეთბობაზე. თუ მუდმივი დენის წყაროდან წამოსულ სადენებს ჩაუშვებენ ელექტროლიტის ხსნარში, მასში ელექტროდენი გაივლის მხოლოდ ზოგიერთ განსაზღვრულ პირობებში. დენის გავლა ამ შემთხვევაში დაკავშირებულია იონების მოძრაობასთან ხსნარში და მათ ელექტროდებზე განმუხტვასთან ან ელექტროდების ატომების იონებად გარდაქმნასთან. ელექტროდებზე იწყება ელექტროქიმიური პროცესები, რაც იწვევს ხსნარის ან ელექტროდის შედგენილობის შეცვლას. ამგვარად ორი ერთნაირი ელექტროდი ხსნარში დენის გავლის შედეგად ერთიმეორისაგან განსხვავებულია. ეს ორი გამტარი ახლა ელექტროლიტის შიგნით წარმოქმნილი გალვანური ელემენტის განსხვავებულ პოლუსებად იქცევა. ასეთი მოვლენა, რომელიც აბრკოლებს ხსნარში დენის გავლას, ცნობილია პოლარიზაციის სახელწოდებით.

ასე მაგალითად, გოგირდმეფავს ხსნარში დენის გატარებისას უარყოფით პოლუსზე გამოიყოფა წყალბადი, რადგანაც პლატინის კათოდზე მისული ელექტრონები უერთდება წყალბადის იონებს და გარდაქმნის მათ წყალბადის მოლეკულებად:



პლატინის ანოდზე, რომელსაც დენის გარე წყარო ართმევს ელექტრონებს, გამოიყოფა ენგბადი:



მაგრამ (1) და (2) პროცესი შექცევადია. ამიტომ კათოდზე გამოყოფილ წყალბადს, მისცემს რა ელექტრონებს პლატინის გამტარს, ხელახლა შეუძლია გადავიდეს ხსნარში იონების სახით. ეს ელექტრონები სადენით მიდიან მეორე, ენგბადის შემცველ ელექტროდზე. და წონასწორობა (2) გადაინაცვლებს მარცხნივ. ამგვარად ელექტროლიზის დროს წარმოიქმნება გალვანური ელემენტი, რომლის დენის მიმართულება გარე წყაროს დენის გეზის საწინააღმდეგაა. ამიტომ გარე წყაროდან დენი ელექტროლიტში გაივლის მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მიყენებული ძაბვა საკმარისი იქნება გარკვეული ელექტროქიმიური პროცესისათვის, სახელდობრ, ხსნარის ელექტროლიზური დაშლისათვის ან ელექტროდის მასალისაგან იონების წარმოქმნისათვის. ამ მიზნისათვის საჭირო ძაბვას ეწოდება დაშლის ძაბვა და ის დამოკიდებულია, უპირველეს ყოვლისა, ხსნარის შედგენილობაზე.

ვთქვათ, მაგალითად, ელექტროლიტად ცალკეულ სინჯებში აღებულია, ვერცხლის, სპილენძის, ტყვიისა და თუთიის სულფატების ან ნიტრატების ხსნარები. ამასთან, თითოეული ხსნარი შეიცავს 1 გ-იონ მეტალს 1 ლ. ასეთი ხსნარების ელექტროლიზის დროს პლატინის ანოდზე ყოველთვის მიდის ერთი და იგივე პროცესი — ენგბადის გამოყოფა. პლატინის კათოდზე მიმდინარეობს ამა თუ იმ მეტალის იონების აღდგენა. დასახელებული ოთხი იონიდან ვერცხლის იონები ყველაზე ადრე აღდგება, ამიტომ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის ელექტროლიზისათ-

ვის საკმარისია შედარებით მცირე ძაბვა — დაახლოებით 0,9 V*. სპილენძის ორ-
ნები უფრო ძნელად აღდგება, ვიდრე ვერცხლის, ამიტომ სპილენძის სულფატის
ხსნარის ელექტროლიზი მოხდება უფრო მაღალი ძაბვის დროს, სახელდობრ
1,4 V-ის ახლოს. ტყვიისა და თუთიის იონები უფრო ძნელად აღდგება და მათი მა-
რილების ხსნართა ელექტროლიზური დაშლისათვის აუცილებელია ელექტროდებზე
კიდევ უფრო მაღალი (არანაკლებ 1,9 და 2,5V შესაბამისად) ძაბვის მიყენება.

კარგად დისოცირებული მარილების 1 N ხსნარების ელექტროლიზისათვის
აუცილებელი ძაბვა შეიძლება ვიპოვოთ დაძაბულობის მწკრივიდან. ხსნარში ძაბ-
ვის დაცემა შედგება უმთავრესად პოტენციალის ორი ცალკეული ნახტომისაგან—
ანოდზე და კათოდზე. პოტენციალის ამ ცალკეული ნახტომების გაზომვისათვის
შესაბამებელ სტანდარტულ („ნულოვან“) ელექტროდს იყენებენ წყალბადის
ნორმალურ ელექტროდს. ეს ელექტროდი (ნახ. 35) შედგება მინის მილში მოთავ-
სებული პლატინის მეთულისაგან. პლატინის მეთული კვეთით დაფარულია ორუბ-
ლისებრი პლატინით. ორუბლისებრი პლატინის ერთი ნაწილი იმყოფება წყალ-
ბადის ატმოსფეროში, მეორე ნაწილი ჩაშვებულია გოგირდმჟავას 1M ხსნარში. პო-
ტენციალის ნახტომის გაზომვისათვის წყალბადის ელექტროდსა 1 და საკვლევ
ელექტროდს 2 აერთიანებენ გალვანურ ელემენტში (ნახ. 36). საკვლევ ელემენ-
ტის ძაბვას ზომავენ ვოლტმეტრით, უფრო ზუსტად — პოტენციომეტრით 3. ორი-
ვე ელექტროდს (საკვლევსა და წყალბადისას) აერთიანებენ გალვანურ ელემენტ-
ში ფოროვანი ტიხრით ან მარტივად შემაერთებელი სიფონით 4 („ელექტროლი-
ტური ბოგირი“), რომელსაც ორივე ბოლოში ფილტრის ქაღალდის „საკობები“
5 აქვს და ავსებულია რაიმე ნეიტრალური ელექტროლიტით (KCl, NaNO₃).

გაზომვები, აღწერილი სქემის თანახმად, საშუალებას იძლევა გაირკვეს საკვ-
ლევი ელექტროდის თუ პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობა წყალბადის ელექ-
ტროდის პოტენციალთან შედარებით, რაც შეეხება ნიშნის (უარყოფითი თუ და-
დებითი) იხილეთ შენიშვნა**.

წყალბადის ელექტროდის პოტენციალი მიღებულია ნულის ტოლად ყველა
ტემპერატურაზე, ამიტომ გაზომილი ძაბვა ახასიათებს პოტენციალის ნახტომს საკვ-
ლევ მეტალურ ელექტროდსა და შესაბამისი მარილის ხსნარს შორის. ასეთი გა-
ზომვების საფუძველზე შედგენილია დაძაბულობის მწკრივი.

37-ე ნახაზზე გრაფიკულადაა ნაჩვენები ზოგიერთი ელექტროდის პოტენცია-
ლის ადგილი დაძაბულობის მწკრივში. ელექტროდული პოტენციალების რიცხო-
ბრივი მნიშვნელობა ეხება შესაბამისი იონის კონცენტრაციას (უფრო ზუსტად—

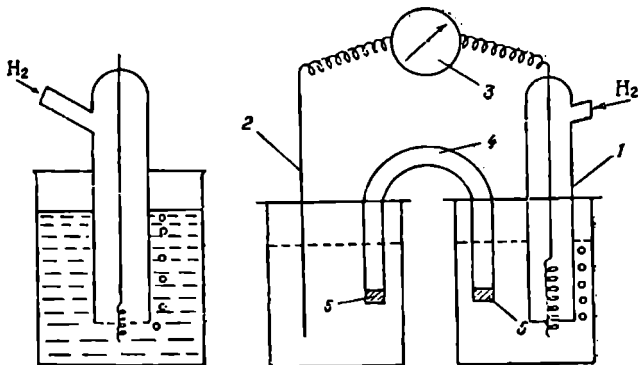
* ხსნარის, როგორც ყოველი გამტარის, ჩვეულებრივი („ომური“) წინაღობის დასაძლევად
საჭიროა აღნიშნულზე ოდნავ ჰარბი ძაბვა. ამას გარდა, მხედველობაშია მისაღები, რომ აღნიშ-
ნული ძაბვა საჭიროა ვერცხლის ნიტრატის ხსნარისათვის, რომელიც იმავე დროს შეიცავს წყალ-
ბად-იონებს 1 N კონცენტრაციით.

** ქართული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა.

რა ნიშანი უნდა იყარებოდეს პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობის წინ (+ თუ -), და-
მოკიდებულია იმაზე, ნიშნების რომელ სისტემას ვიზიარებთ: ლუტერისას, თუ ლუისისას. საზღვარზე
მეტალ—ხსნარი წარმოიქმნება ორმავე ელექტრული შრე. ზოგჯერ მეტალი იმუხტება უარყოფი-
თად, ხსნარი კი — დადებითად (მაგალითად თუთიის შემთხვევაში). ზოგჯერ კი შექცევით, მეტალი
იმუხტება დადებითად, ხსნარი — უარყოფითად (ვერცხლის შემთხვევაში, მაგალითად, კონცენ-
ტრაციის ვარკვეულ ფარგლებში). საბჭოთა კავშირში, ისე როგორც ვერსიის ქვეყნებში, მიღებუ-
ლია ლუტერის სისტემა—პოტენციალს აძლევენ მეტალის ნიშნს და არა ხსნარისას, როგორც ეს
ლუისის სისტემითაა მიღებული, მაგალითად უმრავლესობის მიერ ამერიკის შეერთებულ შტატებში.
ელექტროდულ პოტენციალთა ნიშნის შესახებ არ არსებობს საერთაშორისო შეთანხმება,
რაც საშუალოა, რადგან ეს ვარაუდობა ბევრ გაუგებრობას იწვევს.

მის აქტივობას) ხსნარში, რომელიც ერთის ტოლია. ასეთ პოტენციალებს ეწოდება ნორმალური (ანუ სტანდარტული) პოტენციალი. დაძაბულობის მწკრივს დიდი მნიშვნელობა აქვს ანალიზის ყველა ელექტროქიმიური მეთოდისათვის. ელექტროანალიზში დაძაბულობის მწკრივი ელექტროლიტის დაშლის ძაბვის გამოანგარიშებისა და მეტალების დაცილების პირობების გათვალისწინების საშუალებას იძლევა.

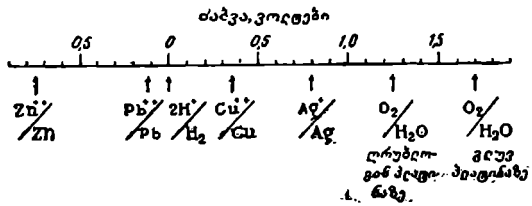
დაძაბულობის მწკრივის გამოყენებით შეიძლება ელექტროდების ამა თუ იმ წყვილისაგან შემდგარი გალვანური ელემენტის ძაბვის გამოთვლა. ასე მაგალი-



ნახ. 35. წყალბადის ელექტროდის სქემა.

ნახ. 36. სქემა მეტალური ელექტროდის პოტენციალის გასაზომად: 1—წყალბადის ელექტროდი; 2—საკვლევი ელექტროდი; 3—ვოლტმეტრი; 4—ელექტროლიტური ბრიჯი; 5—ფილტრის ქალაღის „საკობები“.

თად, გალვანურ ელემენტს, რომელიც შედგება წყალბადის ელექტროდისა და კონსტრუქციით მსგავსი ჟანგბადის ელექტროდისაგან (მოსევაადებული პლატინით-მუშაობის პირობებში), შეუძლია მოგვცეს ძაბვა 1,23V (იხ. 37 ნახ.). ამას გარდა, თუ H_2SO_4 -ის 1M ხსნარში ჩაშვებულ მოსევაადებული პლატინის ელექტროდებში-



ნახ. 37. ზოგიერთი ელემენტის დაძაბულობის მწკრივი.

გაატარებენ დენს, მაშინ კათოდზე გამოიყოფა წყალბადი, ხოლო ანოდზე—ჟანგბადი. ამგვარად, დენის გატარების შედეგად წარმოიქმნება გალვანური ელემენტი, რომელსაც შეუძლია მოგვცეს შებრუნებული მიმართულებით დენი 1,23V ძაბვით. ცხადია, დენს შეუძლია გაიაროს ხსნარში მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მიყენებული ძაბვა 1,23V-ზე ოდნავ მაინც მეტი იქნება.

თუ დენის გატარებისას ანოდად აღებული იქნება არა მოსველებული პლატინა, არამედ ჩვეულებრივი, გლუვი პლატინა, მაშინ ჟანგბადის გამოყოფა მნიშვნელოვნად ძნელდება და ელექტროლიზისათვის საჭირო იქნება მეტი ძაბვა, სახელდობრ 1,7 V (იხ. 37 ნახ.). ამის მსგავსად დაძაბულობის მწკრივიდან შეიძლება ნაპოვნი იქნას ელექტროლიტების ხსნარების დაშლის ძაბვა, თუ ცნობილია კათოდზე და ანოდზე მიმდინარე პროცესები. ასე მაგალითად, ხსნარი, რომლის 1 ლ შეიცავს 1 გ-ონ ვერცხლს და 1 გ-ონ წყალბადს, ელექტროლიზის დროს წარმოქმნის გალვანურ ელემენტს ჟანგბადის და ვერცხლის ელექტროდებით. ასეთი გალვანური ელემენტის ძაბვა, 37-ე ნახაზის მონაცემების თანახმად, შეადგენს 1,7—0,8=0,9 V. ეს შეესაბამება ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის დაშლის ზემოთ მოყვანილ ძაბვას. ანალოგიურად გამოითვლება 37-ე ნახაზის მონაცემებიდან სპილენძის სულფატის ხსნარის დაშლის ძაბვა: 1,7—0,34=1,36 V და ა. შ.

მოყვანილი მაგალითებიდან ჩანს, რომ დაშლის ძაბვა წარმოადგენს ანოდის და კათოდის პოტენციალთა ალგებრულ სხვაობას და მისი გამოანგარიშება ზოგადად შეიძლება შემდეგი განტოლების მიხედვით:

$$e = E_a - E_k,$$

სადაც

e დაშლის ძაბვაა, E_a და E_k — ანოდისა და კათოდის პოტენციალის შესაბამისი სიდიდე.

გადაძაბვა. ელექტროწინითი ანალიზისა და აგრეთვე ანალიზის ზოგიერთი სხვა მეთოდის გამოყენებისას ძლიერ საინტერესოა გადაძაბვის მოვლენა.

ამ მოვლენის ერთ-ერთი მაგალითი მოთხრობილია ადრე — ჟანგბადის ელექტროლიზური გამოყოფის პირობების განხილვისას. წყალბად-იონთა 1 N კონცენტრაციის ხსნარიდან ჟანგბადი გამოიყოფა მოსველებულ პლატინაზე 1,23 V ძაბვის დროს. თუ მოსველებულ პლატინას შევეცვლით გლუვი პლატინათი, მაშინ ჟანგბადი ვაცილებით უფრო ძნელად გამოიყოფა, სახელდობრ მხოლოდ 1,7 V ძაბვისას, ე. ი. გარკვეული გადაძაბვის დროს*.

გადაძაბვა აგრეთვე ცნობილია წყალბადისათვის. ასე მაგალითად, წყალბადის ბუშტების გამოყოფისათვის სუფთა თუთიის კათოდზე აუცილებელია გადაძაბვა 0,70 V, ხოლო ვერცხლისწყლის გლუვ ზედაპირზე 0,76 V-ც კი.

გადაძაბვა აუცილებლად უნდა იქონიონ მხედველობაში მეტალების გამოყოფის დროს დაშლის ძაბვის გამოთვლისას. გადაძაბვის მოვლენა სშუალებას იძლევა გამოვეყოთ რიგი ელექტროუარყოფითი მეტალები მათი მარილების წყალხსნარებიდან: გადაძაბვის მოვლენა რომ არ ყოფილიყო, მაშინ თუთიის და ტყვიის მარილთა ხსნარების ელექტროლიზის დროს, მეტალური თუთიის ან ტყვიის ნაცვლად, უნდა გამოყოფილიყო მხოლოდ წყალბადი (იხ. ნახ. 37). დიდ გადაძაბვას წყალბადის გამოყოფისათვის ვერცხლისწყალზე მნიშვნელობა აქვს პოლაროგრაფიულ ანალიზში და აგრეთვე მეტალების ამალგამების აღმდგენლებად გამოყენებისას (იხ. § 100).

კონცენტრაციის გავლენა. ელექტროდის პოტენციალი დამოკიდებულია არა მარტო მოცემული ნივთიერებების ბუნებაზე, არამედ ხსნარში იონების კონცენტრაციაზედაც.

* გადაძაბვა შემჩნეულია ელექტროლიზის მრავალი პროცესის დროს, მაგრამ ის განსაკუთრებით შესამჩნევია გაზების ელექტროლიზური გამოყოფისას. გადაძაბვა დამოკიდებულია ელექტროდის ბუნებაზე და აგრეთვე მისი ზედაპირის ხასიათზე, დენის ძალასა და მთელ რიგ სხვა ფაქტორებზე.

ზემოთ განხილული იყო ვერცხლის ნიტრატის 1 N ხსნარის ელექტროლიზის მაგალითი. ასეთი ხსნარიდან ვერცხლის გამოყოფისათვის საჭიროა 0,9 V ძაბვა. ცხადია, თუ ხსნარში ვერცხლის კონცენტრაცია 1 N -ზე ნაკლებია, აღდგენა უფრო ძნელად წავა და საჭირო ხდება მეტი ძაბვის მიყენება. ვერცხლის შარბილის განსაზღვრულ (მაგალითად 0,1 ან 0,01 N) ხსნარში ჩაშვებულ ვერცხლის ელექტროდს წყალბადის ელექტროდის მიმართ აქვს 0,8 V-ზე უფრო უარყოფითი პოტენციალი. ეს შეესაბამება დაშლის ძაბვის გაზრდას, რადგანაც მეტალის გამოყოფის პოტენციალი ინაცვლებს მარცხნივ, ე. ი. შორს ეანგბადის გამოყოფის პოტენციალიდან (იხ. ნახ. 37).

ელექტროდული პოტენციალის ყველა მნიშვნელობა, როგორც ნათქვამი იყო, მიღებულია გამოისახოს წყალბადის ელექტროდის მიმართ. მეტალური ელექტროდის პოტენციალის დამოკიდებულება მისსავე იონების კონცენტრაციისაგან ხსნარში, გამოისახება ნერნსტის ფორმულით, რომელიც გამოყვანილია თერმოდინამიკის კანონების საფუძველზე:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C. \quad (3)$$

სადაც:

E არის პოტენციალი მოცემული ტემპერატურისა და კონცენტრაციის დროს; E_0 — ნორმალური პოტენციალი (მისი სიდიდე შეიძლება აღებულ იქნას დაძაბულობის მწკრივიდან); R — გაზების მუდმივა (8,313 ჯოული); T — აბსოლუტური ტემპერატურა; F — ფარადის რიცხვი (96500 კულონი); n — მეტალის იონის მუხტის სიდიდე; C — მეტალის იონების კონცენტრაცია ხსნარში.

(3) ფორმულა შეიძლება გამარტივდეს. ამისათვის RT -სა და F -ის ნაცვლად ჩასვათ შესაბამისი მნიშვნელობები (T ღებულობენ 293°C), აგრეთვე მხედველობაში იღებენ ნატურალური ლოგარითმიდან ათობითზე გადასვლის კოეფიციენტს (2,3026):

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C. \quad (4)$$

ვთქვათ, მაგალითად, აუცილებელია 1 ლ-ში 10^{-6} გ-იონი ვერცხლის შემცველ ხსნარში ჩაშვებული ვერცხლის ელექტროდის პოტენციალის გამოთვლა.

(4) ფორმულით ვპოულობთ:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{1} \lg [Ag^+] = 0,8 + 0,058 \lg 10^{-6} = 0,8 - 0,058 \cdot 6 = 0,45 \text{ v.}$$

მიღებული შედეგი იმ დაშლის ძაბვის გამოანგარიშების საშუალებას იძლევა, რო-მელიც საჭიროა ვერცხლის პრაქტიკულად სრულად გამოყოფისათვის, ე.ი. იმი-სათვის, რომ 1 ლ ხსნარში დარჩეს 10^{-6} გ-იონი ვერცხლი.

ჩვეულებრივ, ანალოზის დროს იყენებენ გლუვი პლატინის ანოდს, რომელ-ზედაც ხდება ეანგბადის გამოყოფა; ხსნარი, ყოველ შემთხვევაში ელექტროლიზის ბოლოს, არის მჟავე. ამ პირობებში ეანგბადის პოტენციალი შეიძლება 1,7 V უდ-რიდეს. აქედან საჭირო დაშლის ძაბვა (e), ცხადია, შეადგენს:

$$e = E_a - E_k = 1,7 - 0,45 = 1,25 \text{ v.}$$

მეტალების ელექტროლიზურ დალექვაზე დამყარებული რაოდენობითი ანალიზის ჩასატარებლად საჭიროა რეაქციის გარკვეული ფიზიკური და ქიმიური პირობები. ნალექისადმი საერთო მოთხოვნა რჩება იგივე, რაც ჩვეულებრივი წონითი ანალიზის დროს: დალექვა უნდა იყოს, რაც შეიძლება სრული, ნალექი უნდა იყოს სუფთა და, ბოლოს, იგი უნდა იყოს მკვრივი და თხევადი ფაზიდან მოხერხებულად მოსაცილებელი. ნალექის ყველა ეს თვისება არსებითად დამოკიდებულია დალექვის ქიმიურ და ფიზიკურ პირობებზე.

ქიმიური პირობების გავლენა განიხილება § 52-ში. ფიზიკური პირობებიდან მთავარი მნიშვნელობა აქვს ძაბვასა და დენის ძალას.

ძაბვის გავლენა. ძაბვა გავლენას ახდენს ნალექის სამივე ზემომოტანილ მახასიათებელზე. თუ ელექტროდებზე მიყენებული იქნება არასაკმარის ძაბვა, მეტალი ან საერთოდ არ გამოიყოფა, ან მისი გამოყოფა არასრული იქნება (იხ. § 50). თუ მივაყენებთ ძალიან დიდ ძაბვას, მაშინ ელექტროდზე ჩვენთვის საინტერესო მეტალს გარდა, შეიძლება გამოიყოს ხსნარში მყოფი სხვა მეტალებიც, ე. ი. მიიღება გაჭუჭყიანებული ნალექი. ამას გარდა, ძალიან დიდი ძაბვისას ხშირად წარმოიქმნება მეტალის ფხვიერი, ღრუბლისებრი ნალექი.

ამგვარად, მეტალების ელექტროლიზური დალექვა აუცილებელია წარმოებდეს დენის ძაბვის გარკვეულ ინტერვალში. ქიმიური პირობების (იხ. § 52) მიხედვით ეს დასაშვები ინტერვალი შეიძლება მეტნაკლები იყოს. უმეტეს შემთხვევაში ელექტროლიზური დალექვისათვის ირჩევენ ისეთ ქიმიურ პირობებს, როდესაც ძაბვის ზუსტად მოწესრიგება საჭირო არ არის. მიუხედავად ამისა, ჩვეულებრივ, ელექტროანალიზის ჩასატარებელ ყველა დანადგარში გათვალისწინებულია ძაბვის მოწესრიგების შესაძლებლობა.

ელექტროანალიზისათვის ყველაზე მარტივი სქემა ნაჩვენებია 38-ე ნახატზე. რეოსტატზე 3 მცოცავის 4 მოძრაობით შეიძლება წრედის საერთო წინალობის შეცვლა და ამგვარად ძაბვის მოწესრიგება საელექტროლიზო ჭურჭლის 5 კლემებზე.

ცნობილია, რომ ელექტროლიტებისათვის ომის კანონს აქვს რამდენადმე შეცვლილი სახე. დენის ძალა I წრედში დამოკიდებულია ელექტროდებზე მიყენებულ E ძაბვაზე, საელექტროლიზო ჭურჭელში ელექტროლიტის დაშლის ძაბვაზე E_p და წრედის საერთო R წინალობაზე:

$$I = \frac{E - E_p}{R} \quad (1)$$

E_p დაშლის ძაბვაა.

ჩვეულებრივ, წრედის წინალობა R არის ჯამი ორი წინალობისა: რეოსტატის წინალობისა და ხსნარის „ომური წინალობისა“. ელექტროლიტში დენის გავლისას § 50 განხილული თავისებურებებიდან, აგრეთვე მოყვანილი ფორმულიდან ჩანს, რომ დენი მხოლოდ იმ შემთხვევაში გაივლის, თუ მიყენებული ძაბვა დაშლის ძაბვაზე უფრო დიდია, ე. ი. თუ $E > E_p$ ძაბვის ნაკარბი ე. ი. $E - E_p$ ნაწილდება წრედის ცალკეულ უბნებზე მათი წინალობის პროპორციულად.

დაეუშვათ, მაგალითად, დენის წყაროს ძაბვა უდრის 6 V. საელექტროლიზო ჭურჭელში ხსნარის დაშლის ძაბვა შეადგენს 2V, რეოსტატის წინალობა უდრის 30 ო. და ხსნარის ომური წინალობა 10 ო. საერთო 6V ძაბვიდან 2V დაიხარჯება საელექტროლიზო ჭურჭელში წარმოქმნილი, გალვანური ელემენტის წინალობის დაძლევაზე, ე. ი. ელექტროლიტის დაშლაზე. ნარჩენი 4 V განაწილდება ხსნარისა

და რეოსტატის მომკერებს შორის. რეოსტატისა და ხსნარის ომური წინალობის შეფარდება, პირობების თანახმად, უდრის 30 : 10. მაშასადამე, ძაბვის ნაკარბი 4 V განაწილება აგრეთვე ფარდობით 3 : 1, ე. ი. 3V წავა რეოსტატის წინალობის დაძლევაზე და 1 V ხსნარის ომური წინალობის გადალახვაზე.

საელექტროლიზო კურკლის მომკერებზე ჩართული ვოლტმეტრი უჩვენებს გადახრას, რომელიც შეესაბამება 3V ძაბვას; ამთაგან 2 V შეესაბამება დაშლის ძაბვის და 1 V — ხსნარის ომური წინალობის გადალახვას.

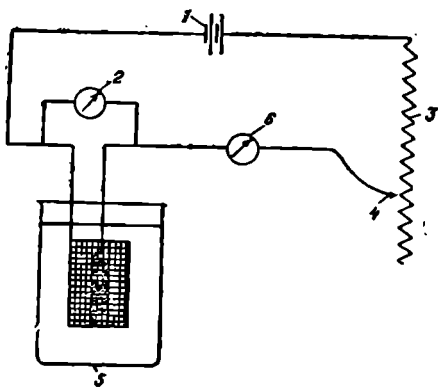
განხილული მაგალითიდან ჩანს, რომ ვოლტმეტრის ჩვენება დამოკიდებულია არა მარტო დაშლის ძაბვაზე, არამედ, აგრეთვე, ხსნარის ომურ წინალობაზე. საელექტროლიზო კურკლის ომური წინალობა კი დამოკიდებულია ელექტროდების შორის მანძილზე, ტემპერატურასა და ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე. უკანასკნელი ორი ფაქტორი ჩვეულებრივ, იცვლება ელექტროლიზის დროს. ამგვარად, საჭირო ძაბვის ზუსტად გაანგარიშება ანალიზის შესრულების წინ არ შეიძლება. დაშლის ძაბვა დამოკიდებულია აგრეთვე იმაზეც, მეტალი ილექტა მარტივ, კარგად დისოცირებული მარილის ხსნარიდან, თუ კომპლექსური მარილის ხსნარიდან.

ყველა განხილულ მოვლენას მოვყავართ იქამდე, რომ ელექტროფონითი ანალიზის დროს ძალიან იშვიათად იყენებენ მეთოდებს, სადაც მეტალის დალექვისათვის საჭიროა ზუსტად განსაზღვრული ძაბვა. ძაბვის აუცილებელი მინიმუმის გაანგარიშება შეიძლება წინა პარაგრაფში განხილული დაძაბულობის მწკრივის ცნების საფუძველზე ნერნსტის ფორმულის მხედველობაში მიღებით.

თუ საჭიროა მეტალის ისეთი ხსნარიდან გამოყოფა, სადაც არ არის სხვა კატიონები, მაშინ, ცხადია ძაბვის მომატება, მიზანშეწონილია, რადგან ის ხელს შეუწყობს უფრო სრულ და სწრაფ გამოყოფას. ძაბვის ზედაზღვარს ასეთ შემთხვევაში აპირობებს მხოლოდ სხვა მიზეზები, როგორცაა მაგალითად ხსნარის ვაცხელება, მეტალის ფხვიერი ნალექის გამოყოფა და ა. შ.

მეტალების დაცილების აუცილებლობის შემთხვევაში ზოგჯერ საჭირო ხდება ძაბვის შეზღუდვა. ამასთან, ცხადია, მიზანშეწონილია ძაბვის მომატება მხოლოდ იმდენად, ვიდრე მეორე მეტალის მარილის ხსნარისათვის დაშლის ძაბვა კიდევ არ იქნება გადაშეტებული. ასე, მაგალითად, ვერცხლისა და სპილენძის დასაცილებლად.

მათი სულფატების ხსნარში შეიძლება გამოყენება არა უმეტეს 1,4 ძაბვისა. ასეთი ძაბვა შეესაბამება სპილენძის სულფატის 1M ხსნარის დაშლის ძაბვას. მაშინ, როდესაც ანალიზის პირობებში სპილენძის იონთა კონცენტრაცია ჩვეულებრივ მნიშვნელოვნად დაბალია, ვიდრე 1¹/₂-იონი 1 ლ-ზე. მაშასადამე, 1,4V



ნახ. 38. ელექტროანალიზის ხელსაწყოების სქემა: 1—მოდული დენის წყარო; 2—ვოლტმეტრი; 3—რეოსტატი; 4—რეოსტატის მკიცავი; 5—ელექტროლიზირი; 6—ამპერმეტრი.

მათი სულფატების ხსნარში შეიძლება გამოყენება არა უმეტეს 1,4 ძაბვისა. ასეთი ძაბვა შეესაბამება სპილენძის სულფატის 1M ხსნარის დაშლის ძაბვას. მაშინ, როდესაც ანალიზის პირობებში სპილენძის იონთა კონცენტრაცია ჩვეულებრივ მნიშვნელოვნად დაბალია, ვიდრე 1¹/₂-იონი 1 ლ-ზე. მაშასადამე, 1,4V

მკირე ძაბვის დროს (მაგალითად რკინა ნიკელის აკუმულატორის გამოყენებისას) ელექტროდზე დაილექება მხოლოდ ვერცხლი.

დენის ძალისა და სიმკვრივის გავლენა. 1 გ-ეკვ მეტალის სრულად დასალექად საჭიროა ხსნარში 96500 კულონი (ფარადის რიცხვი).

96500 კულონი ან ამპერ-წამი, როგორც ჩანს, შეესაბამება

$$\frac{96500}{60.60} \approx 27 \text{ ამპერ-საათს.}$$

განსაზღვრისათვის იღებენ ჩვეულებრივ 0,01—0,02 გ-ეკვ. მეტალს, მაგალითად 0,3—0,6 გ სპილენძს. 1A დენის ძალის გავლისას ასეთი რაოდენობის მეტალის დასალექად საჭიროა 15—10 წუთი.

სინამდვილეში საჭიროა მნიშვნელოვნად მეტი რაოდენობა ელექტრობის გატარება, ვიდრე ფარადის რიცხვის მიხედვითაა გამოთვლილი, რადგან კათოდზე მიმდინარეობს თანამდე პროცესები (წყალბადის გამოყოფა, NO_3^- იონების აღდგენა და ა.შ.). თანამდე პროცესებზე დენის ხარჯი ხშირად მკირდება ხსნარის მორევისას, ე. ი. კათოდის ზედაპირთან დასალექი მეტალის იონების სწრაფი მიყვანით. ყველა შემთხვევაში ელექტროლიზის დამთავრების წინ აუცილებელია გაისინჯოს დალექვის სისრულე. ასეთი სინჯის შესრულების წესი იხ. 55-ე პარაგრაფში.

დენის ძალა გავლენას ახდენს წარმოქმნილ ნალექის ხასიათზე. ამ შემთხვევაში მნიშვნელობა აქვს არა ელექტრობის რაოდენობას, არამედ დენის სიმკვრივეს კათოდზე, ე. ი. ამპერების რაოდენობას კათოდის ზედაპირის ერთეულზე. დენის ძალთან მკირე სიმკვრივის დროს ზოგჯერ მეტალი ილექება მსხვილი კრისტალების სახით, რომლებიც იზრდება ცალკეულ ტოტებად. მეტალის ასეთი ტოტები ადვილად წყდება, როცა ელექტროდს ამოიღებენ ხსნარიდან.

დენის ძალთან დიდი სიმკვრივისას ხშირად წარმოიქმნება მეტალის ძალიან ფხვიერი ღრუბლოვანი ნალექი. ძლიერი დენის გატარების დროს ხდება მეტალის სწრაფი დალექვა და ელექტროდთან ახლო ხსნარის ფენაში მკვეთრად მკირალის იონის კონცენტრაცია. შედეგად ხშირად იწყება წყალბადის გამოყოფა და ხდება სხვა მოვლენები, რაც იწვევს მეტალის ნალექის გაფხვიერებას. ფხვიერი ნალექი ადვილად ჩამოიკეთა ელექტროდიდან, ძლიერ იეანგება გამრობისას და ამიტომ ძალზე მოუხერხებელია.

დენის ძალის რომელიც საშუალო ინტერვალში მიიღება ელექტროდის ზედაპირზე კარგად მკირალი, მკირი ნალექი. ასეთი ნალექი ადვილად ირცხება, არ იეანგება გამრობისას და მშადად, უფრო მოხერხებულია მუშაობაში. მკირი ნალექი მიიღება ჩვეულებრივ ელექტროდის ზედაპირის 100 სმ^2 -ზე 1—3 A დენის სიმკვრივის დროს. დალექვის ქიმიური პირობების შეცვლისას ეს მნიშვნელობები შეიძლება შეიცვალოს, ხოლო ზოგჯერ, მაგალითად Ag_2SO_4 -ის ხსნარიდან ვერცხლის დალექვისას, საერთოდ ძალიან ძნელია მკირი ნალექის მიღება.

§ 52. მეტალბის დალექვის ქიმიური პირობები

ელექტროწონით ანალიზში ქიმიური პირობების მნიშვნელობა ნაწილობრივ ზემოთ იყო აღნიშნული. ხსნარის მკევიანობა, აზოტ- ან გოგირდმკევიან ანიონების თანაობა, ანიონების შეყვანა, რომლებიც მეტალბთან კომპლექსებს წარმოქმნის, — ყველა ამ პირობას ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს მეტალბის ელექტროლიზური გამოყოფის დროს. ჩვეულებრივ ქიმიური პირობები უფრო მეტად განსაზღვრავენ დალექვის სისრულეს, ნალექის სიწმინდეს და მის გარეგან თვისებებს, ვიდრე ფიზიკურს.

განვიხილოთ სპილენძისა და თუთიის ელექტროლიზური დაცილების მეთოდი. დაძაბულობის მკვრივში (იხ. ნახ. 37) სპილენძსა და თუთიას სხვადასხვა ადგილი უჭირავს. ასეთი მეტალბის დაცილებისათვის შეიძლება შემოვიფარგლოთ გარკვეული ფიზიკური პირობებით, სახელდობრ, მიყვანით ელექტრო-

ღებს ძაბვა, რომელიც საკმარისია სპილენძის რაოდენობრივი დალექვისათვის, მაგრამ არაა საკმარისი თუთიის გამოყოფისათვის, თუნდაც მისი კონცენტრირებული ხსნარიდან.

თუთიის სულფატის 1M ხსნარის ელექტროლიზისათვის აუცილებელია $E = 1,7 - (-0,8) = 2,5$ V ძაბვა. თუ ნაკლებ ძაბვას მივყავნებით, მაგ. 1,7 V, თუთია არ გამოიყოფა. ამ პირობებში სპილენძის რაოდენობრივი გამოყოფის გამოანგარიშება შეიძლება ნერნსტის ფორმულიდან. ეანგზადის გამოყოფისას დაშლის ძაბვა 1,7 V ანოლზე დაძაბულობის მწყკრევი შეესაბამება კათოდის პოტენციალს, რომელიც უდრის ნულს. ჩავსვათ რა ამ მნიშვნელობას ნერნსტის ფორმულაში*, ეპოულობთ:

$$0 = E_0 + \frac{0,06}{2} \lg [Cu^{2+}] = 0,34 + 0,03 \lg [Cu^{2+}]$$

აქედან გამოვთვლით სპილენძის იონთა კონცენტრაციას, რომლებიც დარჩება ხსნარში მოცემულ კათოდურ პოტენციალზე.

$$- \lg [Cu^{2+}] = \frac{0,34}{0,03} = 11,3,$$

საიდანაც

$$[Cu^{2+}] = 10^{-11,3} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ გ-იონი/ლ}$$

მაშასადამე, ამ პირობებში სპილენძის დალექვა პრაქტიკულად სრული იქნება.

განხილული მაგალითი მოწმობს, რომ სპილენძისა და თუთიის დაცილება საცეხებით შესაძლებელია: თუმცა ძაბვის უზღულდვის აუცილებლობა დიდ უხერხულობას იწვევს. ამ შემთხვევაში დენი მიდის უმთავრესად სპილენძის იონების გადატანის ხარჯზე, ამიტომ სპილენძის დალექვისა და მიხედვით დენის ძალა მცირდება და დალექვა ნელდება. ჩვეულებრივ პირობებში მუშაობისას 36-ე ნახაზზე გამოხატული ჩართვის სქემის მიხედვით, საჭიროა ძაბვაზე ბეჭითად დაკვირვება, წინააღმდეგ შემთხვევაში სპილენძის დალექვის შემდეგ ძაბვა ელექტროდებზე (თუნდაც კათოდის ახლო ფენაში) მოიმატებს, რაც გამოიწვევს თუთიის დალექვას.

გაცილებით უფრო მოხერხებულია სპილენძისა და თუთიის დაცილებისათვის გარკვეული ქიმიური პირობებით სარგებლობა. ამისათვის საკმარისია ხსნარის აზოტმეათი შემეაება.

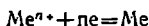
ამ შემთხვევაში NO_3^- წარმოადგენს „ბუფერულ“ იონებს. სპილენძის გამოყოფის შემდეგ ძაბვა ელექტროდებზე მატულობს, მაგრამ ეს იწვევს იონების აღდგენას (იხ. ქვემოთ), ხოლო თუთიის იონები არ აღდგება. ამგვარად, არ არის აუცილებელი ელექტროლიზის დროს მუდმივად ვადევნოთ თვალი დენის ძაბვას.

როგორც განხილული მაგალითიდან ჩანს, მეტალების დაცილების პირობები ძლიერაა დამოკიდებული ხსნარის მეათეიანობაზე. დიდი მნიშვნელობა აქვს ანიონების თანაობას და მათ ხასიათს. ელექტროლიზური ნალექების თვისებები დამოკიდებულია იმ იონთა თანაობაზე, რომლებიც მეტალის იონებთან კომპლექსებს წარმოქმნის. კომპლექსური მარილების ხსნარებიდან, ჩვეულებრივ დენის დიდი სიმკვრივის დროსაც კი მიიღება უფრო მკვრივი ნალექები. მეტალების ელექტროლი-

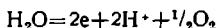
* მსგავსი განაგარიშების გასამართლებლად მოხერხებულია, რომ ნერნსტის განტოლებაში ლოგარითმის წინ კოეფიციენტი [იხ. § 50, განტოლება (3) და (4)] მივიუთვნოს 30° ტემპერატურას. ასეთ შემთხვევაში იგი უდრის 0,06.

ზური დაცილების პირობები აგრეთვე ხშირადაა დამოკიდებული სხვადასხვა ნივთიერების თანაობაზე, რომლებიც მეტალების იონებთან კომპლექსებს წარმოქმნის.

დალექვა გოგირდმჟავა ხსნარებიდან. გოგირდმჟავა ხსნარების ელექტროლიზის დროს კათოდზე უმთავრესად ხდება განსასაზღვრავი იონების განტვირთვა და მეტალების სახით დალექვა:



ანოდზე ხდება ჟანგბადის გამოყოფა:

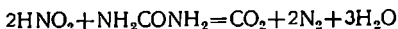


მხედველობაში უნდა ვიქონიოთ, რომ ხსნარის მჟავიანობა ანოდური პროცესის შედეგად იზრდება. ეს ზოგჯერ ანელებს კათოდზე მეტალის გამოყოფას. ასე მაგალითად, კადმიუმი ელექტროლიზით გამოიყოფა სუსტი გოგირდმჟავა ხსნარიდან, მაგრამ მჟავიანობის მეტისმეტი მომატება ხელს უშლის რაოდენობრივ დალექვას. ამ შემთხვევაში აუცილებელია ხსნარის ნაწილობრივი განეიტრალება, მაგალითად, ნატრიუმის აცეტატის დამატებით.

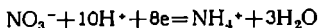
დალექვა აზოტმჟავა ხსნარიდან. აზოტმჟავა ხსნარის ელექტროლიზის დროს კათოდური და ანოდური პროცესები იგივეა, რაც წინა შემთხვევაში. ელექტროლიზისათვის ისეთი ხსნარი უნდა მოამზადონ, რომ უზრუნველყონ აზოტის ჟანგულებისა და აზოტოვანი მჟავას სრული მოცილება. ჩვეულებრივ, აზოტმჟავა ხსნარებთან საქმე გვაქვს მეტალის ან შენადნობის აზოტმჟავაში გახსნის შემდეგ. ასეთი ხსნარი ყოველთვის შეიცავს აზოტის ჟანგულებს, რომლებიც დუღილით უნდა მოვაცილოთ.

აზოტოვანი მჟავა უფრო ძლიერი დამჟანგავია, ვიდრე აზოტისა, ამიტომ იგი ხსნის ელექტროლიზის დროს კათოდზე გამოყოფილ მეტალებს. მისი თანაობისას მეტალების დალექვა ძლიერ ნელდება ან საერთოდ არ მიმდინარეობს.

აზოტოვანი მჟავას მოცილება შეიძლება აგრეთვე შარდოვანას მიმატებით.

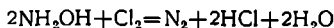


აზოტმჟავა ხსნარებიდან ელექტროლიზის დროს მნიშვნელოვან თანამდე კათოდურ პროცესს წარმოადგენს აზოტმჟავას ანიონების აღდგენა ამონიუმის იონებამდე:



ეს პროცესი მრავალ შემთხვევაში სასარგებლოცაა. აზოტის მჟავა უფრო ადრე აღდგება, ვიდრე წყალბადის იონები. ამიტომ წყალბადი არ გამოიყოფა მანამდე, სანამ არ დამთავრდება აზოტმჟავას აღდგენა ამონიუმის იონებამდე. ამით აცილებული იქნება მეტალის ღრუბლისებრი ნალექის წარმოქმნის მთავარი მიზეზი. ამას გარდა, NO_3^- იონები „ბუფერული“ იონების როლს თამაშობს.

დალექვა ქლორიდების თანაობისას. მარილმჟავა ხსნარების ელექტროლიზის ძალიან იშვიათად იყენებენ. ასეთი ხსნარების ელექტროლიზის დროს ანოდზე მიიღება თავისუფალი ქლორი, რომელიც ნაწილობრივ პლატინის ანოდთან ურთიერთმოქმედებს და ანელებს კათოდზე მეტალის დალექვას. მარილმჟავა ხსნარებიდან მეტალების გამოყოფას აწარმოებენ რაიმე ძლიერი აღმდგენელის, მაგალითად, ჰიდროქსილამინის თანაობისას, რომელიც გამოყოფილ ქლორს აღადგენს:

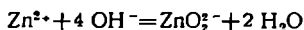


კომპლექსური შენაერთების ხსნარებიდან დაღევეა. კომპლექსური შენაერთების ხსნარების ელექტროლიზის მთავარი ღირებუბა მეტალების მკერივი ნალექის მიღება. ასე მაგალითად, ვერცხლი გამოიყოფა ვერცხლის ნიტრატის ხსნარიდან ცალკეული გრძელი კრისტალების სახით, რომლებიც ადვილად ჩამოცივია კათოლიდან, ვერცხლის ციანოვანი კომპლექსიდან კი მიიღება თანაბარი მკერივი ნალექი. ამას გარდა კომპლექსწარმომქმნელების გამოყენება ცვლის ცალკეული მეტალის გამოყოფის პოტენციალის სიდიდეს, რაც ქმნის დაცილებისათვის ახალ შესაძლებლობას.

ელექტროლიზის დროს ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ ისეთ კომპლექსწარმომქმნელებს, როგორცაა ამიაკი, კალიუმის ციანიდი, ნატრიუმის ტუტე, მეთენმეთაე და სხვა.

ამიაკური ხსნარების ელექტროლიზს იყენებენ იმ შემთხვევაში, თუ განსასაზღვრავი იონი წარმოქმნის ხსნად ამიაკატს. ეს ხდება ნიკელის, კობალტის, სპილენძისა და სხვათა განსაზღვრისას. კათოდზე ილექება მეტალი, ანოდზე გამოიყოფა ეანგბადი.

ტუტე ხსნარების ელექტროლიზს უმთავრესად თუთიის განსაზღვრისათვის იყენებენ. როგორც ცნობილია, თუთიის იონები ჰარბ ნატრიუმის ტუტესთან წარმოქმნის ცინკატს:



თუ ხსნარში NO_3^- იონები არის, თუთია დაილექება მხოლოდ მის შემდეგ, რაც დამთავრდება NO_3^- იონების ამიაკამდე აღდგენა.

ციანოვანი ხსნარების ელექტროლიზს იყენებენ ვერცხლის, კადმიუმისა და ზოგიერთი სხვა ელემენტის განსაზღვრისათვის. ანოდზე ჰიდროქსილ-იონების გარდა, განიშუხტება აგრეთვე CN^- ანიონები თავისუფალი ციანის $(\text{CN})_2$ გამოყოფით, რომელიც მომწამლავი გაზია; რომ თავიდან ავიცილოთ, მისი გამოყოფა, აუცილებელია ხსნარს დაეუმატოთ ცოტაოდენი თავისუფალი ტუტე. მაშინ მიმდინარეობს რეაქცია:



ციანოვანი ხსნარების ელექტროლიზის საინტერესო მაგალითს წარმოადგენს კადმიუმის განსაზღვრა სპილენძის თანაობისას. კალიუმის ციანიდის სიჭარბისას წარმოიქმნება კომპლექსური შენაერთები შედგენილობით $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ და $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$

კომპლექსური იონების დისოციაცია სქემით:

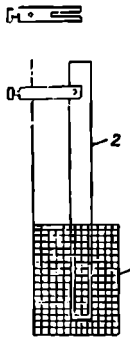


მიმდინარეობს უმნიშვნელო ხარისხით, და ხსნარში კადმიუმისა და სპილენძის კონცენტრაცია ძალიან მცირეა. ამიტომ ასეთი კომპლექსური მარილების დაშლის ძაბვა გაცილებით მეტია, ვიდრე მარტივი მარილებისა. კიდევ უფრო მეტიც, სპილენძის ციანოვანი კომპლექსი დისოციირებულია გაცილებით ნაკლებად, ვიდრე კადმიუმის ციანოვანი კომპლექსი. ამიტომ ელექტროლიზის დროს პირველად გამოიყოფა კადმიუმი, მიუხედავად იმისა, რომ ჩვეულებრივ პირობებში (მაგალითად სულფატების ხსნარიდან) კადმიუმის გამოყოფას წინ უსწრებს სპილენძის გამოყოფა.

ძირითად მეტალში გარეშე მეტალების უმნიშვნელო მინარევების განსაზღვრისათვის, ზოგ შემთხვევაში, იყენებენ ეგრეთ წოდებულ „შიგა“ ელექტროლიზის მეთოდს*. ეს მეთოდი დიდი ხანია, რაც ცნობილია, მაგრამ მისი მარტივი, უღიაფრაგმო ვარიანტი გამოკვლევების შედეგად დაამუშავა ი. ი. ლურიემ**. მეთოდმა თავის სახელწოდება „შიგა“ ელექტროლიზი მიიღო იმიტომ, რომ მასში არ იყენებენ დენის გარეშე წყაროს. მეთოდის პრინციპი ნათელია შემდეგი მაგალითიდან.

ეთქვათ, გვაქვს თუთიის მარილის ხსნარი, რომელიც შეიცავს კადმიუმის მარილის უმნიშვნელო მინარევს. ჩვეუშვით ამ ხსნარში ერთმანეთთან მკვიდროდ შეერთებული თუთიისა და პლათინის ელექტროდები (ნახ. 39). მეტალების დაძაბულობის მწკრივიდან ცნობილია, რომ მეტალური თუთია გამოაძეგებს კადმიუმს მისი მარილებიდან. თუ ჩვეუშვებით თუთიის ფირფიტას კადმიუმის მარილის ხსნარში, თუთიის ატომების ნაწილი გადავა ხსნარში დადებითი იონების სახით, ხოლო თუთიის ელექტროდი განთავისუფლებული ელექტრონების ხარჯზე მიიღებს უარყოფით მუხტს. კარგი კონტაქტის გამო ელექტრონები გადადიან აგრეთვე პლათინის ელექტროდზე და მასზე დაიწყებენ განმუხტვას ხსნარში მყოფი კადმიუმის იონებით.

კადმიუმს შეუძლია დაილექოს აგრეთვე უშუალოდ თუთიის ფირფიტაზე. უკანასკნელი მოვლენა ცნობილია ცემენტაციის სახელწოდებით. მაგრამ პლათინის ელექტროდზე კადმიუმის იონების განმუხტვა უფრო იოლად ხდება. შეიძლება შეირჩეს ისეთი პირობები (ხსნარის შეკვანობა, ტემპერატურა, განსასაზღვრავი მინარევებისა და ძირითადი



ნახ. 39. ხელსაწყო სქემა შიგა ელექტროლიზისათვის: 1—პლათინის კათოდი, 2—თუთიის ანოდი.

* ქართული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა. „შიგა“ ელექტროლიზის მეთოდით მუშაობისას არ არის საჭირო დენის რაიმე განსაკუთრებული წყარო (აქუმულატორი, გალვანური ელემენტი და სხვ.), არამედ გამოყენებულია თვით იმ ელემენტის ე.მ.ძ. რომლის ელექტროლიტს საკუთრივ ობიექტის ხსნარი წარმოადგენს. ამიტომ. ამ მეთოდს იმთავითვე უწოდებს „ელექტროლიზი გარე დენის გამოყენებლად“. შემდეგ ამ მეთოდს სენდის წინადადებით (H. Sand, Analyst, 55, 309, 1930) ეწოდა „შიგა ელექტროლიზის“ მეთოდი; ეს სახელწოდება ფართოდ გაერცვლა და დღესაც საყოველთაოდაა გაერცვლებული.

უნდა ითქვას, რომ სენდის მიერ შემოღებული სახელწოდება არც თუ ისე მოხდენილი და მართებულია.

ელექტროლიზი, მიუხედავად იმისა, გარე წყაროდან მიღებულ დენს იყენებენ ამ მიზნისათვის, თუ თვით ელემენტში წარმოქმნილს, ორივე შემთხვევაში ერთნაირი ხასიათის პროცესი—შიგა პროცესია. ამ მეთოდის დახასიათებისა და სახელწოდების გამორჩევის დროს მთავარი ყურადღება უნდა მიექცეს ავანტს, რომელიც ელექტროლიზს, ე. ი. ელექტროდებს, ამიტომ ელექტროანოდის მეთოდს, რომელიც დამყარებულია დენის რომელიმე გარეშე წყაროს ე.მ.ძ. გამოყენებაზე (ჩვეულებრივი ელექტროლიზი) უფრო სწორი იქნება ვუწოდოთ „გარედენის მეთოდი“, იმ მეთოდს კი, რომელიც დამყარებულია არა რაიმე გარეშე დენის წყაროს ე.მ.ძ.-ზე, არამედ თვით გალვანურ წყვილში წარმოქმნილზე, რომელსაც სენდმა „შიგა ელექტროლიზის მეთოდი“ ეწოდა, ვუწოდოთ „შიგადენის მეთოდი“. გარდა სიმარტივისა ამ სახელწოდებას ის უპირატესობა აქვს, რომ ახლოა სინამდვილესთან.

** Ю. Ю. Лурье, Труды всесоюзной конференции по аналитической химии, т. 1, 1939. Изд. АН СССР. О диафрагменном методе внутреннего электролиза, см. Ю. А. Черныш, Г. А. Большакова, Зав. лан, 14, 3, 1948.

კომპონენტის შესაბამისი კონცენტრაციები), როცა კადმიუმი დაილექება მხოლოდ პლატინის კათოდზე.

რამდენიმე ხნის შემდეგ პლატინის კათოდს მასზე დალექილ მეტალური კადმიუმის ნალექთან ერთად ამოიღებენ ხსნარიდან, დააცილებენ თუთიის ანოდს და გარეცხვისა და გაწრობის შემდეგ წონიან.

პლატინის კათოდზე გამოიყოფა მხოლოდ ის მეტალები, რომლებიც უფრო ელექტროდადებითია, ვიდრე ანოდად შერჩეული ხსნალი მეტალი. ამიტომ შიგა ელექტროლიზის მეთოდის გამოყენება შესაძლებელია მეტალის რამდენიმე მინარევის ცალ-ცალკე განსაზღვრისათვის, ანოდად სხვადასხვა მეტალის შერჩევით.

მაგალითისათვის განვიხილოთ სპილენძისა და კადმიუმის განსაზღვრა მეტალურ თუთიაში. თუ ხსნარში, რომელიც შეიცავს თუთიის მარილს და სპილენძისა და კადმიუმის მარილების მინარევს, ჩაუშვებთ პლატინის კათოდთან შეერთებულ თუთიის ანოდს, კათოდზე გამოიყოფა სპილენძიცა და კადმიუმიც. ხოლო, თუ რკინის ანოდს ავიღებთ, მაშინ პლატინაზე გამოიყოფა მხოლოდ სპილენძი, რადგანაც ის უფრო ელექტროდადებითია, ვიდრე რკინა. კადმიუმის იონები ამ დროს დარჩება ხსნარში, რადგანაც კადმიუმი უფრო ელექტროუარყოფითია, ვიდრე რკინა. რკინის ანოდით სპილენძის გამოყოფის შემდეგ შეიძლება კადმიუმის გამოყოფა თუთიის ანოდის გამოყენებით.

შიგა ელექტროლიზის მეთოდის ზემოთ აღწერილი ვარიანტი გამოსადეგია მხოლოდ მინარევთა ძალიან მცირე რაოდენობის განსაზღვრისათვის. მათი მეტი კონცენტრაციის დროს ხშირად შემჩნეულია ცემენტაცია. ასეთ შემთხვევაში განსაზღვრის შედეგები, რასაკვირველია, არასწორი იქნება.

ი. ა. ჩერნოხოვი გვიჩვენებს ასეთ შემთხვევაში ანოდის დაფარვას კოლოდიუმის თხელი ფენით. ეს ფენა ანოდს იცავს ცემენტაციისაგან, რის გამოც შესაძლებელი ხდება გაცილებით მეტი რაოდენობით მინარევების განსაზღვრა. თუმცა ელექტროლიზი ამ დროს ბევრად უფრო ნელა მიდის.

შიგა ელექტროლიზის მეთოდის უპირატესობა მდგომარეობს ხელსაწყოს არაჩვეულებრივ სიმარტივეში, რის გამოც მისი გამოყენება შეიძლება არასაკმაოდ მოწყობილ ლაბორატორიებშიცა კი. შიგა ელექტროლიზის მეთოდის გარკვეულ შეზღუდვას, როგორც სხვა ელექტროლიზური დალექვის მეთოდებისა, წარმოადგენს იგივე დაძაბულობის მწყობრივი, რომელზედაც დამყარებულია მეტალების ელექტროლიზური დაცილება. ცხადია, შიგა ელექტროლიზის მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს უფრო ელექტროდადებითი მეტალის მინარევი ნაკლებად ელექტროდადებით მეტალში, მაგალითად, სპილენძი კადმიუმში, მაგრამ არა პირიქით.

შიგა ელექტროლიზის ნაკლი იმაში მდგომარეობს, რომ მისი გამოყენება არ შეიძლება დიდი რაოდენობით მყოფი კომპონენტების განსაზღვრისათვის და თხოულობს განსაზღვრის პირობების (მჟავიანობა, ტემპერატურა, მარილების კონცენტრაცია) ზუსტად დაცვას. თუ ეს პირობები დატული არ იქნა, ანალიზი შეიძლება წარუმატებელი აღმოჩნდეს.

წარმატებითი განსაზღვრისათვის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, რომ ანოდსა და კათოდს შორის კარგი კონტაქტი იყოს, რადგანაც კონტაქტის დარღვევა ხშირად იწვევს ცემენტაციას, ამავე მიზეზით აუცილებელია ანოდად სუფთა (უწყეთესია ქიმიურად სუფთა) მეტალის გამოყენება, რომელსაც ზედაპირი გაპრიალებული ექნება.

§ 54. მეტალების ელექტროლიზით დაცილება
ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებით

ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებას პლატინის კათოდთან შედარებით შემდეგი უპირატესობა და თავისებურება ახასიათებს.

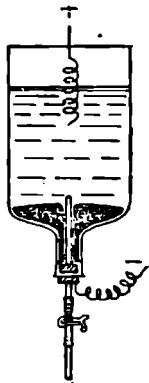
1. მეტალების უმეტესობა კარგად იხსნება ვერცხლისწყალში ამალგამების ან კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნით. ამასთან დაკავშირებით მეტალების ელექტროლიზური გამოყოფა ვეცხლისწყალში ადვილდება. ბევრი მეტალი (რკინა, ქრომი, მოლიბდენი და სხვა), რომელიც მყარ კათოდზე სრულებით არ გამოიყოფა ან მათი ელექტროლიზური დალექვა ძალზე გაძნელებულია, ვერცხლისწყლის კათოდზე ხსნარიდან ადვილად და რაოდენობრივად გამოიყოფა.

2. წყალბად-იონების განმუხტვა ვერცხლისწყლის სარკისებურ, ზედაპირზე მოითხოვს ვეცხლისწყალში მეტ ძაბვას, ვიდრე განმუხტვა პლატინაზე. ასე მაგალითად, პლატინის ელექტროდებზე წყალბადი (მეყვას ხსნარიდან) 1,7 V ძაბვისას გამოიყოფა, ხოლო ვერცხლისწყლის კათოდზე ეს ძაბვა იზრდება 2,5 V-მდე და კიდევ მეტად. ამგვარად წყალბადის გადაძბვა მისი გამოყოფისას ვერცხლისწყალზე ძლიერ დიდია. ამასთან დაკავშირებით ვერცხლისწყლის კათოდზე ადვილად ილექება ზოგი ელექტროუარყოფითი მეტალი (თუთია, კადმიუმი, ბისმუტი და სხვა). ეს დალექვა მიმდინარეობს წყალბადის გამოყოფის გარეშე, რომელიც მყარი ელექტროდების შემთხვევაში ღრუბლოვანი ნალექების წარმოქმნას იწვევს და აძნელებს ამ მეტალების რაოდენობრივ გამოყოფას.

ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებას პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს, როდესაც საჭიროა ამალგამის წარმოქმნელი ერთი მეტალის დიდი რაოდენობის ან რამდენიმე მეტალის ერთდროული დაცილება იმ მეტალის მინარევისაგან, რომელიც ხსნარში რჩება.

ისეთი ელემენტები, როგორცაა ალუმინი, ტიტანი, ცირკონიუმი, ფოსფორი, დარიშხანი, ვანადიუმი და სხვ. არ წარმოქმნიან ამალგამებს და ვერცხლისწყლის კათოდით ელექტროლიზის დროს რჩება ხსნარში. სხვა მეტალები, როგორცაა რკინა, ქრომი, სპილენძი, ბისმუტი, ვერცხლი, კადმიუმი, მოლიბდენი, თუთია, კალა, ნიკელი, კობალტი და სხვ. ადვილად და რაოდენობრივად ილექება ვერცხლისწყლის კათოდზე.

ელექტროლიზისათვის იყენებენ სხვადასხვა ხელსაწყოს, რომელთაგან ერთ-ერთი გამოსახულია ნახ. 38-ზე.



ნახ. 40. ჰერცხლისწყალში ელექტროლიზისათვის ვერცხლისწყლის კათოდით.

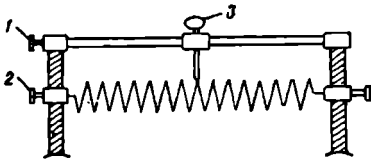
ელექტროფონითი განსაზღვრის მაგალითები

§ 55. ხელსაწყოები და მუშაობის ტექნიკა

დენის წყაროები. ელექტროლიზისათვის აუცილებელია მუდმივი დენის წყარო. ლაბორატორიებში უფრო ხშირად იყენებენ მყაეურ (ტყვიის) ან ტუტე (რკინა-ნიკელის) აკუმულატორებს ან დენის გამასწორებლებს.

რეოსტატები. რეოსტატები აუცილებელია წრედში დენის ძალის და ელექტროდებზე ძაბვის მოწესრიგებისათვის. ლაბორატორიებში უფრო ხშირად იყენებენ მათეულიან (მცოცაე) ან ნათურებიან რეოსტატებს.

მცოცაიანი რეოსტატი (ნახ. 41) წარმოადგენს ფაიფურის ღეროზე დახვეულ დიდ წინაღობიან მათულს. გრაგნილზე შეიძლება მოძრავი კონტაქტის გადასაცვლება, რომელიც წინაღობის სიდიდეს აწესრიგებს. გამტარებს უერთებენ 1 და 2 მომკერებს და გადასაცვლებენ რა მოძრავ კონტაქტს 3 ერთ ან მეორე მხარეზე, აწესრიგებენ წინაღობას. რაც უფრო შორს არის მოძრავი კონტაქტი 3 გამტარების შეერთების ადგილიდან, მით მეტია წინაღობა. რეოსტატის მთელი მათულის წინაღობა ომებში ნაჩვენებია ყველა



ნახ. 41. მცოცაიანი რეოსტატის სქემა: 1 და 2 კლემები, 3—მოძრავი კონტაქტი.

რეოსტატზე. ამას გარდა მასზე აღნიშნულია დენის უდიდესი ძალა ამპერებში, რომელზედაც გათვლილია რეოსტატი. მუშაობის დროს აუცილებელია დაკვირვება, რომ დენის ძალა წრედში არ აღემატებოდეს ამ ზღვარს, სხეანაირად რეოსტატი გადაიწვება.

ელექტროდები. ყველაზე უფრო მოხერხებული მასალა ელექტროდების მოსამზადებლად არის პლატინა. მისი მთავარი უპირატესობა მდგომარეობს მის მდგრადობაში დამყანველობისა და მყაეების მიმართ ჰაერის ეანგბადისადმი, აზოტმყაეასადმი და აგრეთვე მარილ- და გოგირდმყაეასადმი. ამ მყაეებიდან პლატინაზე ქიმიურად მოკმედებს მხოლოდ აზოტისა და მარილმყაეას ნარევი (1 : 3). პლატინის ელექტროდზე გამოყოფილი მეტალის ფენა ადვილად შეიძლება მოცილებულ იქნას რომელიმე მყაეაში გახსნით.

მხოლოდ იშვიათ შემთხვევაში უნდა გამოიყენონ სხვა მეტალების ელექტროდები. ისე მაგალითად, თუთიის განსაზღვრისას არ შეიძლება პლატინის ელექტ-

ტროდით სარგებლობა, რადგანაც ელექტროლოზის დროს წარმოიქმნება ამ ორი ელემენტის შენადნობი და ელექტროლი გამოდის წყობიდან*. თუთიის დალეკვისათვის შეიძლება ნიკელის ელექტროლის გამოყენება. ამიაკური ხსნარების ელექტროლოზის დროს პლატინის ანოდი თანდათან იხსნება და ჯობია ის შეიცვალოს გაპასივებული რკინის ანოდით. სხვა მეტალებიდან, რომლებიც ზოგჯერ ელექტროდადა გამოყენებული უნდა აღინიშნოს ვერცხლი და ოქრო.

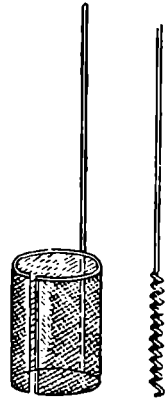
უმეტესობა სამუშაოებისათვის უფრო მოხერხებულია ბადისებრი ცილინდრული კათოდი. ანოდად აღებულია პლატინის სპირალი ან კათოდის შიგნით მოთავსებული ნაკლები დიამეტრის ბადე. ბადისებრი ელექტროდების (ნახ. 40) გამოყენებისას ადვილდება ელექტროლიტის მოძრაობა და დასალექი მეტალის იონების მიყვანა კათოდის ზედაპირთან.

ბოლოს, მეტალის ნალექი (და აგრეთვე ტყვიის ორქანგის ნალექი ანოდზე) უკეთესად ეკვრის ბადისებრ ელექტროდს, ვიდრე გლუვს. ზოგჯერ ელექტროდად იყენებენ პლატინის ჯამს. ამ შემთხვევაში მეორე ელექტროდად იყენებენ პლატინის დისკოს ან სპირალს.

შტატივები. პლატინის ელექტროდების დასამაგრებლად იყენებენ მინის შტატივებს, რომელსაც მეტალის ორი თათი აქვს. მომკერში ერთ-ერთი თათით ამაგრებენ კათოდს, ხოლო მეორით — ანოდს. მოკლე ჩართვის თაიდან ასაცილებლად, თათებს შორის შტატივის მინის ღეროზე აცმევენ რეზინის მილის ნაჭერს. თუ კათოდად პლატინის ჯამია, მაშინ ერთ-ერთ თათს ცვლიან სპილენძის რგოლით, რომელზედაც ათავსებენ ჯამს; რგოლს აქვს გამოშვერილი მოპლატინებული კონტაქტები.

შემკერთებელი სადენები. შეერთებისათვის იყენებენ ჩვეულებრივ ელექტროზარის სადენებს, თანაც უფრო მოხერხებულია მისი წინასწარი დახვევა სპირალისებურად ფანქარზე ან მინის წყირზე. სპირალისებურად დახვეული სადენი სქემის ცალკეული ნაწილის გადანაცვლების დროს ადვილად იჭიმება, რის გამოც აღწევნ მთელი სისტემის მოქნილობას.

ხსნარების მორევა. როგორც 51 წ-ში იყო ნაჩვენები, ხსნარის მორევა მნიშვნელოვნად აჩქარებს ელექტროლიზს. არსებობს მორევის სხვადასხვა წესი. თუ შეიძლება, რომ ელექტროლოზი ჩატარდეს გაცხელებით, ხსნარის მორევა ხდება სითბური კონვექციით. ზოგჯერ იყენებენ მბრუნავ კათოდს ან ანოდს. მორევის სხვა წესი მდგომარეობს იმაში, რომ ხსნარიანი ჭიქა მოჰყავთ ბრუნვით მოძრაობაში, იმ დროს, როცა ელექტროდები უძრავია. ზოგჯერ არევისათვის ხსნარში ატარებენ ჰაერს, ნახშირორქანს ან სხვა ინერტულ გაზს. ყველაზე უფრო ხშირად სარგებლობენ მინის სარეველათი. ამ მიზნისათვის იყენებენ შტატივზე დამაგრებულ პატარა ელექტრომობორს (ნახ. 43). მობორის მბრუნავ ლილვს აქვს მეტალის მუფტა, რომელშიაც ჩამაგრებულია მინის სარეველა. უკანასკნელს აკეთებენ მინის სპირალის, დისკოსა და სხვა სახით.

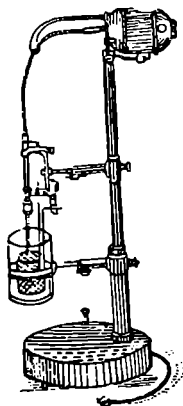


ნახ. 42. პლატინის ბადისებრი ელექტროდი სპირალთან ერთად.

* ამ მიზნისათვის პლატინის ელექტროლის გამოყენების შემთხვევაში მას წინასწარ ელექტროლიზურად ფარავენ სპილენძით.

ელექტროდების მუშაობისათვის მომზადება. წინასწარ, სანამ ელექტროლიზს შეუდგებოდნენ, აუცილებელია ელექტროდების გულმოდგინედ გასუფთავება. წინა ცდის დროს მიღებული მეტალის ფენის გახსნისათვის ელექტროდს ჩაუშვებენ მჟავიან ჰიქაში. ჩვეულებრივ იყენებენ აზოტმჟავას, თუმცა შეიძლება აგრეთვე მარილ* ან გოგირდმჟავას გამოყენება, თუ მეტალი იხსნება მათში. შეიძლება აგრეთვე ელექტროდი ერთხანს მოთავსდეს ანოდად მჟავას ხსნარში და გატარდეს დენი, კათოდად იყენებენ სპილენძის ან სხვა მავთულს. მეტალის სრული გახსნის შემდეგ ელექტროდს გულმოდგინედ რეცხავენ წყლით და საშრობ კარადაში ამორობენ, ხოლო შემდეგ წონიან. ყურადღება უნდა მიექცეს იმას, რომ ელექტროლის ზედაპირი თავისუფალი იყოს ცხიმის ფენისაგან, რადგანაც სხვაგვარად მეტალი მკვრივად არ მიეკვრება ელექტროდს და შისი დალექვა გაძნელებდა. ამიტომ გამოშრობამდე კარგია, რომ ელექტროდი გაირეცხოს სპირტით ან გახურდეს 1—2 წუთის განმავლობაში გაზის ან ბენზინის ნათურის ალში (ალი მნათი არ უნდა იყოს).

სქემის შედგენა. შტატივის თათში დამაგრებულ ერთ-ერთ ელექტროდს უერთებენ დენის წყაროს უარყოფით პოლუსს, მეორეს კი, ამპერმეტრისა და რეოსტატის გავლით, დადებითს. სქემის საერთო ხედი ნაჩვენებია 38-ე ნახაზზე. პირველად რეოსტატს ჩართავენ უფრო დიდ წინალობაზე, შემდეგ უერთებენ დენის წყაროს და თანდათანობით ცვლიან რეოსტატის წინალობას საჭირო დენის ძალის მიღების მიზნით.



ნახ. 43. დანადგარი სწრაფი ელექტროლიზისათვის (მორკვეით).

დალექვის სისრულის გასინჯვა. ელექტროდების გარეცხვა და გაშრობა. ელექტროლიზს ახდენენ განსასაზღვრავი ელემენტების სრულ დალექვამდე. გამოყოფის სისრულეში დასაარწმუნებლად საელექტროლიზო ქურქელში ჩაამატებენ მცირეოდენ წყალს და 10—15 წუთის შემდეგ აკვირდებიან, ხდება თუ არა მეტალის გამოყოფა ელექტროლიტით ახლად დაფარულ ზედაპირზე. ასეთი წესი განსაკუთრებით მონებრებულია სპილენძის ან ტყვიის ორქანგის ნალექისათვის, ე. ი. ისეთებისათვის, რომლებიც კარგად შესამჩნევია პლატინის ელექტროდის მქრქალ—თეთრ ზედაპირზე. სხვა წესი მდგომარეობს შემდეგში: ფილტრის ქალაღზე ან საათის მინაზე ათავსებენ 1—2 წუთს ხსნარს და მოქმედებენ რეაქტივის ხსნარით, რომელიც მოცემულ პირობებში განსასაზღვრავ იონთან იძლევა სათანადო და საიმედო რეაქციას**.

იმის შემდეგ, რაც სრულ დალექვაზე გასინჯვა უარყოფით შედეგს მოგვცემს, იწყებენ გარეცხვას. ნალექის ბუნების მიხედვით ამ ოპერაციას სხვადასხვა წესით ასრულებენ. თუ ნალექი არ იხსნება ელექტროლიტში, შეიძლება უბრალოდ გამოართონ დენი, რის შემდეგაც ამოიღებენ ელექტროდს, კარგად გარეცხავენ პირველად წყლით, ხოლო შემდეგ სპირტით.

* გახსნისათვის აუცილებელია სუფთა მჟავების გამოყენება, მარილმჟავა არ უნდა შეიცავდეს აზოტმჟავას მინარევს და პირიქით.

** ქართული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა: ზოგ შემთხვევაში უფრო საიმედოა ნალექის მუდმივ წონამდე დაყვანა.

მაგრამ ნალექების დიდი ნაწილი შესამჩნევად იხსნება ელექტროლიტში. ეს ზღედა, მაგალითად, სპილენძის გამოყოფისას აზოტმეავე არედან, თუთიის გამოყოფისას ტუტე არედან და ა.შ. მაშინ დენი უნდა გამორთონ მხოლოდ ელექტროლის გარეცხვის შემდეგ. ამისათვის ნელა აწვევენ შტატივის გასწვრივ გამოურთავე ელექტროდებს ან დაწვევენ საელექტროლიზო აბაზანას იმავე წესით და კარგად გარეცხავენ ელექტროდებს წყლის ჰავლით გამრეცხი კოლბიდან. ამ დროს ელექტროდების ბოლოები უნდა იყოს ხსნარში და ამპერმეტრი უჩვენებდეს წრედში დენის არსებობას. იმის შემდეგ, რაც ელექტროლის თითქმის მთელი ზედაპირი გარეცხილია, მათ სწრაფად ამოიღებენ ელექტროლიტიდან და ნელა ჩაუშვებენ წინასწარ მომზადებულ წმინდაწყლიან ჰიქაში. მხოლოდ ახლა შეიძლება დენის გამორთვა, ელექტროდების გარეცხვა და გაშრობა.

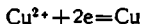
თუ ელექტროლიზის შემდეგ დარჩენილი ხსნარი არ არის საჭირო შემდეგი ოპერაციებისათვის, მაშინ ელექტროდების გარეცხვა შეიძლება სიფონირებით. სიფონად იყენებენ ორგან სწორკუთხად მოხრილ მინის მილს. სიფონის გრძელ ბოლოზე ჩამოაცვამენ რეზინის მილს და აესებენ სიფონს წყლით. ამისათვის სიფონს ნახერტებით ზემოთ, სათანადო დახრით აყენებენ ორივე ნახერტს დაახლოებით ერთ დონეზე და აესებენ წყლით გამრეცხიდან ან წყალსადენის ონკანიდან. ამის შემდეგ რეზინის მილის ბოლოს მოუჭერენ და სიფონის მოკლე მუხლს ჩაუშვებენ ელექტროლიტში. გარეთ მყოფი გრძელი მუხლის ქვეშ უდგამენ რაიმე ჭურჭელს და ჩაუშვებენ მასში რეზინის მილის მოკერილ ბოლოს და ჩაასხამენ ელექტროლიტს სიფონის გრძელი მუხლის ქვეშ დადგმულ ჭურჭელში. ელექტროდებიან ჰიქაში დაამატებენ გამოხდილ წყალს და ხსნარის დონეს შეინარჩუნებენ ისეთ სიმაღლეზე, რომ ელექტროდების ბოლოები ხსნარში იყოს ჩაშვებული. ასეთ გარეცხვას სიფონირებით აგრძელებენ მანამდე, სანამ ელექტროლიტი მთლიანად არ შეიცვლება გამოხდილი წყლით.

გარეცხვის დამთავრების ნიშანია დენის ძალის შემცირება თითქმის ნულამდე. ამის შემდეგ გამორთავენ დენს და ამთავრებენ ელექტროდების გარეცხვას ჭერ გამოხდილწყლიან ჰიქაში ჩაშვებით, შემდეგ კი სპირტიანში.

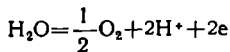
§ 56. სპილენძის ბანსაზღვრა

მეთოდის სქემა. სპილენძის მარილის ხსნარის ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე მიმდინარეობს შემდეგი ძირითადი რეაქციები:

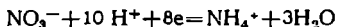
კ ა თ ო ლ ზ ე :



ა ნ ო ლ ზ ე



ძაბვა უნდა იყოს დაახლოებით 2 V. სპილენძის ელექტროლიზური დალექვა უკეთესია წარმოებდეს მცირე რაოდენობა გოგირდმეავესა და აზოტმეავეს ნარევის შემცველი ხსნარიდან. აზოტმეავეს თანაობისას კათოდზე სპილენძის დალექვისას მიმდინარეობს რეაქცია:



აზოტმეავეს ანიონების აღდგენა უფრო ადვილად მიმდინარეობს, ვიდრე წყალბადის გამოყოფა. წყალბადის გამოყოფას შეეძლო გამოეწვია სპილენძის ფხვიერი ნაოჭის წარმოქმნა. მოშობისათვის იყენებენ პლატინის ელექტროდებს.

ელექტროლიზის დამთავრების შემდეგ სპილენძისნალექიან ელექტროდს, ღენის-გამოურთავად, რეცხავენ წყლით, შემდეგ სპირტით, აშრობენ 100—110° C. აცი-ეებენ ოთახის ტემპერატურამდე და წონიან.

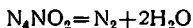
დალექვის პროცესის დახასიათება. სპილენძის სრული გამო-ყოფის პირობები. სპილენძის მარილის 1 N ხსნარის ელექტროლიზი იწყება დაახლოებით 1,4 V ძაბვისას. 50-ე პარაგრაფში აღნიშნული იყო, რომ ეს ძაბვა წარმოადგენს სპილენძის (0,3 V) და ეანგბადის (1,70 V) ნორმალური პო-ტენციალების სხვაობას. გლეუ პლატინაზე პრაქტიკულად სრული დალექვისათვის საკმარისია, რომ ხსნარში დარჩენილი სპილენძის იონების კონცენტრაცია არ აღემატებოდეს 10⁻⁶ გ-იონ 1 ლ. სპილენძის იონების ასეთი კონცენტრაციისას, ხსნარში სპილენძის ელექტროლის პოტენციალი დაახლოებით ტოლია:

$$E_x = 0,3 + 0,03 \lg 10^{-6} \approx 0,1 \text{ V.}$$

მაშასადამე, სპილენძის სრული დალექვისათვის აუცილებელი უმცირესი გარე-ძაბვა შეადგენს 1,7—0,1 = 1,6 V. ჩვეულებრივ სპილენძის განსაზღვრისათვის ილე-ბენ ერთ ორეოლტიან აკუმულატორს.

სპილენძის სრულად გამოყოფაზე უარყოფითად მოქმედებს აზოტოვანი მჟე-ვას თუნდაც უმნიშვნელო კვალის არსებობა. ეს იმით აიხსნება, რომ აზოტოვანი მჟე-ვას და სპილენძის ურთიერთმოქმედებით წარმოიქმნება აზოტის ეანგი NO, რომელიც პაერის ეანგბადით სწრაფად იეანგება ორეანგამდე. უკანასკნელი წყალ-თან წარმოქმნის აზოტისა და აზოტოვან მჟე-ვებს, ხოლო HNO₂ ხელახლა ეანგავს დალექილ სპილენძს. აზოტოვანმჟე-ვას მოსაცილებლად ელექტროლიზის წინ ხსნა-რი გულმოდგინედ უნდა აღუწონ.

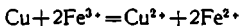
აზოტმჟე-ვა ხსნარების ელექტროლიზის დროს შესაძლებელია კათოდზე აზოტ-მჟე-ვას ნაწილობრივი აღდგენა აზოტოვან მჟე-ვამდე, განსაკუთრებით ელექტრო-ლიზის ბოლოს. ამიტომ სპილენძის უკანასკნელი კვალის გამოყოფა ძლიერ გაძნე-ლებულია. ასეთ შემთხვევაში ელექტროლიტს უმატებენ ცოტაოდენ შარდოვანას. (იხ. გვ. 239). შარდოვანას შეეცლა შეიძლება ამონიუმის რომელიმე მარილით. ცნობილია, რომ ამონიუმის ნიტრიტი, თუმცა ნელა, მაგრამ იშლება რეაქციის მი-ხედვით, რომელიც შარდოვანას რეაქციის ანალოგიურია



და, მაშასადამე, აზოტოვანი მჟე-ვა სცილდება ხსნარს.

სპილენძის მცირე დარჩენების 0,2—0,3 მგ დალექვა, შარდოვანას გამოყე-ნების შემთხვევაშიაც, ძალიან დიდ დროს მოითხოვს, ამიტომ ჩვეულებრივი გან-საზღვრებისას ელექტროლიზს ამთავრებენ მანამდე, ვიდრე მიღწეული იქნება სპი-ლენძის სრული გამოყოფა, უგლეულებელყოფენ რა ამასთან დაკავშირებულ უმ-ნიშვნელო შეცდომას. ზუსტი ანალიზების დროს ხსნარში დარჩენილ სპილენძს გამოყოფენ შიგა ელექტროლიზით, ან ლექავენ გოგირდწყალბადით და საზღერა-ვენ დამატებით სხვა მეთოდებით (მაგალითად კოლორიმეტრიულად).

სპილენძის დალექვა ნელდება აგრეთვე დიდი რაოდენობა სამვალენტოვანი რკინის იონების თანაობისას, რადგან ასეთ შემთხვევაში მეტალური სპილენძი გა-დადის ხსნარში:



ელექტროლიზის დროს სამვალენტოვანი რკინა თანდათან აღდგება კათოდზე, ორვალენტოვანამდე. მაგრამ აზოტოვანი მჟე-ვას თანაობისას ეს პროცესი ნელდე-ბა, იმიტომ რომ NO₂⁻ იონები უფრო ჩქარა აღდგება. ამას გარდა, ანოდზე, და-

აგრეთვე ჰაერის უანგბადის გავლენით მიმდინარეობს ორგანულ-ტოვანი რკინის ხელახლა დაუანგვა სამეალენტოვნადღე. ამიტომ სპილენძის დაღეკვა რკინის თანაობისას და განსაკუთრებით Fe^{3+} -ის და NO_3^- უტოიერთთანაობისას, ძლიერ შენელებულია.

სპილენძის სუფთა ნალეკის მიღების პირობებში უპირველეს ყოვლისა, აუცილებელია, რომ ხსნარი არ შეიცავდეს იმ ელემენტის იონებს, რომლებიც სპილენძის იონებზე აღრე ან მასთან ერთდროულად აღდგება მეტალადღე. ასეთ ელემენტებს ეკუთვნის პლატინის ჭგუფის მეტალები, ოქრო, ვერცხლი, ვერცხლისწყალი, სტიბიუმი, დარიშხანი, ბისმუტი, კალა და ზოგიერთი სხვ. ელექტროლიზის წინ ამ ელემენტების იონები უნდა მოიცილონ.

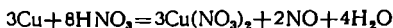
ელემენტები, რომლებსაც უფრო უარყოფითი პოტენციალი აქვთ და დაძაბულობის მწკრივში სპილენძის ელემენტი დგანან (თუთია, კადმიუმი და სხვ.), არ უშლიან ხელს სპილენძის წმინდა ნალეკის მიღებას. მაგრამ გოგირდმეყავა ხსნარების ელექტროლიზის დროს, ეს ელემენტები შეიძლება დაიღეკოს სპილენძის სრულად გამოყოფის შემდეგ. თუ ელექტროლიზის დროულად არ შეწყვეტენ, სპილენძი იქნება გაჭუჭყიანებული მეტალური კადმიუმით ან თუთიით. დასახელებული ელემენტების თანაობისას უკეთესია აზოტმეყავა ხსნარების გამოყენება. მთელი სპილენძის დაღეკვის შემდეგ კათოდზე პირველად დაიწყება აზოტმეყავას აღდგენა და ამ აღდგენის დამთავრებამდე უფრო ელექტროუარყოფითი მეტალები არ აღდგება.

დიდი მნიშვნელობა აქვს ხსნარის მეყეიანობას. აუცილებელია, რომ ხსნარი ელექტროლიზის პროცესის დასაწყისშივე შეიცავდეს მეყავას საკმარ რაოდენობას, რადგან სხეანაირად მეტალურ სპილენძთან ერთად კათოდზე შეიძლება დაიღეკოს სპილენძის ქეყეანგი. ამ შემთხვევაში მეტალური სპილენძის ბაცი ოქროსფერი ნალეკის ნაცვლად კათოდზე მიიღება მუქი ფერის ნალეკი. ზოგჯერ ოქროსფერი ნალეკი ელექტროლიზის დაწყებიდან რამდენიმე ხნის შემდეგ მუქდება. ამის მიზეზია ელექტროლიზის პროცესში ხსნარის მეყეიანობის შემციობება, რაც ხდება აზოტმეყავას აღდგენით ამონიუმის იონადღე.

ამ რეაქციის შედეგად კათოდის ახლოს ხსნარს შეიძლება ექნეს სუსტი ტუტე რეაქცია. ამ შემთხვევაში აუცილებელია ელექტროლიტს დაემატოს ცოტა გოგირდმეყავა.

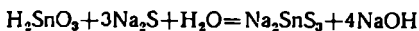
მკვრივი ნალეკის მიღების პირობებში ნაჩვენები იყო (§ 50), რომ მეტალის მკვრივი ფენის მიღებისათვის არსებით როლს თამაშობს დენის ძალის სიდიდე. დენის ძალა ზემოთ აღწერილ პირობებში უნდა იყოს 1—3A ფარგლებში. არ შეიძლება აგრეთვე დენის ძაბვის მეტისმეტი გაზრდა, სხეანაირად სპილენძთან ერთად ხსნარიდან გამოყოფას იწყებს წყალბადი და ნალეკი მიიღება ღრუბლისებური.

ნიმუშის დაშლა და ხელშეშლელი ელემენტების მოცილება. სპილენძის განსაზღვრის ელექტროლიზურ მეოდს იყენებენ უმთავრესად, სპილენძის შენადნობების (ბრინჯაო, თითბერი და სხვ.) და მეტალური სპილენძის ანალიზის დროს, შენადნობს ხსნიან აზოტმეყავაში:



ხელშეშლელი ელემენტებიდან სპილენძის შენადნობებში ყველაზე უფრო ხშირად გვხვდება კალა, სტიბიუმი, რკინა, ზოგჯერ ვერცხლიც. შენადნობის აზოტმეყავაში გახსნისას კალა და სტიბიუმი გამოიყოფა უხსნადი კალას ან სტიბიუმმეყავას სახით, რასაც გაფილტვრით იცილებენ. თუმცა სპილენძის რაღაც რაოდენობა

დენობა წაიტაცება ხსნარიდან ამ მჟავების ნალექით. ამიტომ ზუსტი ანალიზების დროს აუცილებელია კალას და სტიბიუმმჟავას ნალექიდან გამოიყოს სპილენძის კვალი. ამის მიღწევა შეიძლება ნალექის დამუშავებით ნატრიუმის სულფიდის ტუტე ხსნარით, ამ დროს კალა და სტიბიუმი გადადის ხსნარში თიომარილების სახით:



ამ დროს წარმოქმნილი სპილენძის სულფიდის ნალექს ხსნიან აზოტმჟავაში და მიღებულ ხსნარს უერთებენ ძირითადად.

ვერცხლის მოცილება ყველაზე უფრო კარგად შესაძლებელია მარილმჟავათი დალეკვით. ნალექს ფილტრავენ და აცილებენ მარილმჟავას გოგირდმჟავასთან აორთქლებით.

HCl-ის მოშორების შემდეგ სპილენძს გამოყოფენ ელექტროლიზური გზით.

სპილენძის განსაზღვრა თითბერში. თითბერი, სპილენძის გარდა, შეიცავს სხვადასხვა რაოდენობით თუთიას, კალას, ტყვიასა და რკინას. თითბერის მარკის მიხედვით მასში შედის: თუთია 20—40%, კალა 6%-მდე, ტყვია 2%-მდე, რკინა 3%-მდე.

წონაკს 0,25—0,30 გ ათავსებენ 300 მლ-იან ჰიქაში, ასხამენ მასში 10—15 მლ წყალს, 5 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას და ხურავენ მას საათის მინით. საჭირო შემთხვევისას შიგთავსს აცხელებენ შენადნობის სრულ დაშლამდე. შემდეგ საათის მინას მოხდიან და მას ჩარეცხავენ წყლის ჰაერით გამრეცხი კოლბიდან, ნარეცხ წყალს აგროვებენ იმავე ჰიქაში. ხსნარს აორთქლებენ 10—15 მლ-მდე, ხელახლა აზავებენ ცხელი წყლით 50—60 მლ-მდე და ასე ტოვებენ, ვიდრე კალას მჟავა სრულად არ დაილეკება ჰიქის ძირზე.

ნალექს გამოყოფენ მკვირვ ფილტრში გაფილტვრით და 10—12-ჯერ გულმოდგინედ რეცხავენ ცხელი განზავებული აზოტმჟავათი*. ფილტრატს აორთქლებენ 60—70 მლ-მდე, უმატებენ მას დაახლოებით 2 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას და ახდენენ ელექტროლიზს. ამისათვის იყენებენ წინასწარ აწონილ ბალისებრ პლატინის კათოდს და პლატინისავე სპირალს ანოდად, დენის ძალა 2—2,5 A, ძაბვა ელექტროდებზე 2,5—3 V.

ნივთიერების დანაკარგის აცილებისათვის, ელექტროლიზის დაწყებამდე ჰიქა უნდა დაეხუროთ საათის მინის ორი ნახევრით ან ამონაჭრებიანი სასაგნე მინით ელექტროდების მოსათავსებლად. ელექტროდები ხსნარში მთლიანად არ უნდა ჩაეუშვათ.

ელექტროლიზის დაჩქარებისათვის ჰიქაში ათავსებენ მინის სარეველას, რომელიც მოძრაობაში მოჰყავს ელექტრომოტორს.

10—15 წუთის შემდეგ, ხსნარის გაუფერულებისას მას უმატებენ მცირეოდენ წყალს და აკვირდებიან, ილეკება თუ არა სპილენძი ხსნარით ახლად დაფარულ პლატინის კათოდის ზედაპირზე. თუ კათოდი 3—5 წუთის შემდეგ აღარ იფარება სპილენძის ნალექით, ელექტროლიზს თვლიან დამთავრებულად და იწყებენ გარეცხვას.

ელექტროლის გამოურთავად გარეცხვის შემდეგ, როგორც ეს § 55-ში იყო აღწერილი, მას სწრაფად ამოიღებენ ხსნარიდან და დენის გამოურთავად, დაუყოვნ

* ნალექი ფილტრთან ერთად უნდა გახურდეს და ამ გზით შეიძლება კალის შემცველობის განსაზღვრა შენადნობში.

ზებლივ ჩაუშვებენ პირველ გამოხდილწყლიან ჰიქაში, ხოლო შემდეგ—მეორეში. ამის შემდეგ გამორთავენ ღენს, გარეცხავენ კათოდს სპირტით, ათავსებენ მას საშრობ კარადაში 5—10 წუთის განმავლობაში 105—110° C, გააცივებენ ექსიკატორში და წონიან.

ანალიზის დამთავრების შემდეგ კათოდს წმენდენ განზაებულ აზოტმეაიან ჰიქაში მოთავსებით, როცა სპილენძი მთლიანად გაიხსნება, ელექტროდს რეცხავენ წყლით და აშრობენ.

კათოდზე ნალექის გახსნა ასედაც შეიძლება: პლატინას გამონაყოფთან ერთად ათავსებენ განზაებულ (1 : 20) აზოტმეაიში და შექმნიან გალვანურ წყვილს, რომელშიც ის ანოდი იქნება, ხოლო რკინის მავთული—კათოდი.

საკონტროლო კითხვები

1. რამდენ ხანს უნდა წარმოებდეს ელექტროლიზი 0,59 გ სპილენძის ხსნარიდან გამოსაყოფად 0,5 ამპერი ღენის ძალის გამოყენებისას, ელექტროდებზე მიმდინარე თანაური ელექტროქიმიური პროცესების მხედველობაში მიღების გარეშე?

2. ხსნარის ელექტროლიზისათვის აღებულია 6 ვოლტი ძაბვის მქონე ღენის წყარო. ელექტროლიტის ხსნარის დაშლის ძაბვა შეესაბამება 2 ვოლტს, ხოლო მისი ომური წინაღობა უდრის 10 ომს. ჩაქევი ჩართულია 30-ომიანი წინაღობის რეოსტატი. ღენის როგორ ძალას უჩვენებს ჩაქევი ჩართული ამპერმეტრი?

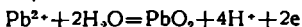
3. დაასახელოთ კატიონები, რომელთა ხსნარში თანაობასაც შეუძლია გააძნელოს აზოტმეაიან ხსნარიდან სპილენძის ელექტროლიზური გამოყოფა, ან გამოიწვიოს ანალიზის არასწორი შედეგის მიღება.

4. მოცემულია საანალიზო სპილენძისა და კადმიუმის შენადნობი. რომელი ქვემოთ დასახელებულ ნივთიერების ხსნარიდან მოხერხდება ყველაზე უკეთ სპილენძის ელექტროლიზური განსაზღვრა? რა სიძნელეს ან შეცდომას გამოიწვევს სხვა ნივთიერებების ხსნარების გამოყენება? ა) აზოტმეაი, ბ) კალუმის ციანიდი, გ) მარილმეაი, დ) გოგირდმეაი, ე) ამონიუმის ჰიდროქსიდგი, ვ) აზოტის- და გოგირდმეაივს ნარევი, ზ) აზოტის- და მარილმეაივს ნარევი.

5. შენადნობში სპილენძის განსაზღვრისათვის ჩაატარეს შემდეგი ოპერაციები: ა) 0,3 გ. შენადნობი გახსნეს აზოტმეაიში, ხსნარი წამოადლეს და დაუმატეს მკირეოდენი გოგირდმეაი; ბ) ოახდინეს ხსნარის ელექტროლიზი 1,7 V ძაბვისა და 0,25 ამპერი ღენის ძალის და ელექტროლიტის მორევის პირობებში; გ) ელექტროლიზის დაწყებიდან 2,5 საათის შემდეგ ღენი გამორთეს; დ) სპილენძისნალექიანი კათოდი გარეცხეს წყლით, სპირტით და გააშრეს 120° C-ზე. ანალიზი მდლარი აღმოჩნდა. უჩვენეთ მთავარი შეცდომა მეთოდიკაში. საემარისთა, თუ არა ღენის წყაროს ძაბვა და ელექტროლიზისათვის სპირო დრო ხსნარიდან სპილენძის რაოდენობრივი გამოყოფისათვის?

§ 57. ტყვიის ბანსაზღვრა

მეთოდის სქემა. ახდენენ 15—20%-იან თავისუფალ აზოტმეაივს შემცველი ტყვიის ნიტრატის ხსნარის ელექტროლიზს, ანოდად იყენებენ პლატინის ქამს ან ბადეს. ანოდზე ილექება ტყვიის ორქანგი:



ტყვიის ორქანგის ნალექს რეცხავენ, აშრობენ 200° C-ზე არანაკლებ ტემპერატურაზე და წონიან.

დაღექვის პროცესის დახასიათება. ტყვიის ორქანგის დაღექვის სისრულე დამოკიდებულია ხსნარის მქავიანობაზე. ტყვიის გამოყოფა ანოდზე ხდება მხოლოდ მაშინ, როცა ხსნარში აზოტმეაივს კონცენტრაცია 15—20% ტოლია. თუ ხსნარში აზოტმეაივს კონცენტრაცია უფრო მცირეა ან აზოტმეაი ხსნარის ნაცვლად იყენებენ მარილმეაი ხსნარს, მაშინ ტყვია ნაწილობრივ ან მთლიანად გამოიყოფა კათოდზე. ტყვიის განსაზღვრისათვის მის კათოდზე დაღექვას იშვიათად იყენებენ,

რადგანაც მეტალის ნალექი მიიღება ღრუბლისებრი და ცუდად ეკვრის კათოდის ზედაპირს. ტყეის გამოყოფისას ძაბვა ელექტროდებზე არ უნდა იყოს 2—2,5 V-ზე ნაკლები.

ტყეის განსაზღვრას ხელს უშლის ის ელემენტები, რომლებსაც აგრეთვე შეუძლია თუნდაც ნაწილობრივ, ანოდზე გამოყოფა ჟანგულების სახით. მათ ეკუთვნის მანგანუმი, ბისმუტი და ვერცხლი, განსაკუთრებით, თუ მათი რაოდენობა დიდია.

ელექტროდი PbO_2 -ის ნალექთან ერთად გაშრობის წინ უნდა გაირეცხოს წყლით. სპირტის გამოყენება არ შეიძლება, რადგანაც მის ორთქლს საშრობ კარადაში შეუძლია ადაღინოს ტყეის ორქვანგი. ტყეის ორქვანგი საკმაოდ მტკიცედ იკვრის წყალს და ამიტომ ის უნდა გამოშრეს მუდმივ წონამდე 200—220° C ტემპერატურაზე.

ტყეის ელექტროლიზურ განსაზღვრას იყენებენ უფრო ხშირად სპილენძის შემცველი სხვადასხვა შენადნობის (ბრინჯაო, თითბერი და სხვა) ანალოზის დროს.

ტყეის განსაზღვრა თითბერში. 1 გ თითბერს ხსნიან 5—8 მლ აზოტმჟავასა და 10—15 მლ წყლის ნარევიში. გამოლექილ კალამჟავას აცილებენ გაფილტვრით, როგორც წინა პარაგრაფში იყო აღწერილი, ფილტრატს აორთქლებენ 40—50 მლ მოცულობამდე და მას უმატებენ 20 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას. ახდენენ ხსნარის ელექტროლიზს. ანოდად იყენებენ აწონილი პლატინის ჯამს, ხოლო კათოდად — პლატინის სპირალის ან ბადეს. 40—50 წუთის შემდეგ ამოწმებენ ანოდზე ტყეის ორქვანგის დალექვის სისრულეს. ხსნარს მიუმატებენ მცირეოდენ წყალს და აკვირდებიან ხსნარით ახლად დაფარულ ანოდის ზედაპირზე ყავისფერი ფენის წარმოქმნას. ელექტროლიზის დამთავრების შემდეგ ტყეის ორქვანგიან ჯამს რეცხავენ დენის გამოურთავად, როგორც § 55-შია აღწერილი. ნალექს აშრობენ დაახლოებით 30 წუთს საშრობ კარადაში 200—220° C-ზე. ჯამს ტყეის ორქვანგთან ერთად წონიან. გამოშრობას აწარმოებენ მუდმივი წონის მიღებამდე.

ანოდის გასაწმენდად ჯამში ასხამენ რომელიმე აღმდგენელის (სპირტი, წყალბადის ზეჟანგი, მეთუნმჟავა და სხვა) შემცველ განზავებულ აზოტმჟავას. ჯამის გასუფთავება შეიძლება აგრეთვე მისი კათოდად გამოყენებით განზავებულ (1 : 10) აზოტმჟავა ხსნარში, ამ დროს ანოდად იყენებენ რკინის მავთულს.

§ 58. სპილენძის მინარემის განსაზღვრა მეთალურ ნიკალში შიგა ელექტროლიზის მეთოდით

მეთოდის სქემა. ნიკელში სპილენძის მინარევი შეიძლება შეადგენდეს პროცენტის რამდენიმე მეასედი ნაწილიდან 0,5%-მდე. სპილენძის განსაზღვრისათვის ნიკელის წონაკს ხსნიან აზოტმჟავაში. სპილენძს მჟავე ხსნარიდან გამოყოფენ პლატინის კათოდზე (შიგა ელექტროდად) მეტალური ალუმინის ანოდთან (შიგა ელექტროდი) შეუღლებით.

დალექვის პროცესის დახასიათება. სპილენძის დასალექად პლატინის კათოდზე იყენებენ სხვადასხვა მეტალის (ნიკელი, ტყვია, ალუმინი და ა. შ.) ანოდს. სპილენძის ამ მეთოდით დალექვისას ისე, როგორც ჩვეულებრივ ელექტროლიზური განსაზღვრისას, აზოტოვანი მჟავას თანაობა დაუშვებელია; დალექვა ძლიერ ნელდება აგრეთვე სამვალენტოვანი რკინის იონების თანაობისას. იმასთან დაკავშირებით, რომ მეტალურ ნიკელში რკინის შემცველობა თითქმის ყოველთვის უმნიშვნელოა, ელექტროლიზის წინ აზოტმჟავა ხსნარს უმატებენ მცირეოდენ გოგირდმჟავა ჰიდრაზინს. ამ დროს სამვალენტოვანი რკინა აღდგება, და ამას გარდა, ხსნარიდან სრულად განიღვებება აზოტის ჟანგულები და აზოტოვანი მჟავა.

ანალიზის მსვლელობა. მეტალური ნიკელის წონაკს (2—3 გ) ათავსებენ 250 მლ მოცულობის კიქაში, ასხამენ 10 მლ წყალს, ახურავენ კიქას საათის მინას და უმატებენ 15—20 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას. თუ საჭიროა, გახსნას გაცხელებით აჩქარებენ. შემდეგ მოხდიან საათის მინას, გააველებენ მას წყალს კიქის თავზე, მიღებულ ხსნარს მცირე ხანს ადუღებენ აზოტის ჟანგულების მოსაშორებლად, აცივებენ და აზავებენ წყლით 120 მლ-მდე. შემდეგ ხსნარს უმატებენ ცოტ-ცოტა რაოდენობით ნატრიუმის ტუტის 10%-იან ხსნარს და თან ურევინ, ვიდრე არ შეინარჩუნებენ ამ დროს წარმოქმნილ ნალექს. ამის შემდეგ ხსნარს უმატებენ 4 მლ განზავებულ (1 : 1) გოგირდმჟავას, 10 მლ გოგირდმჟავა პიდრაზინის 1%-იან ხსნარს. ხსნარს აზავებენ წყლით 200 მლ-მდე. შემდეგ ხსნარს აცხელებენ 80—85° C-მდე და ჩაუშვებენ მასში წინასწარ აწონილ პლატინის ბადეს, რომელიც შეერთებულია ალუმინის ფირფიტასთან მეტალური ქუროთი. ყველა კონტაქტი და აგრეთვე ალუმინის ანოდის ზედაპირი კარგად უნდა იყოს გაწმენდილი და დატული.

ელექტროლიზის პროცესში მუდამ ინარჩუნებენ ხსნარის ტემპერატურას დაახლოებით 80° C. 40 წუთის შემდეგ ელექტროდებს იღებენ და რეცხავენ გამოხდილი წყლით საესე კიქაში ჩაშვებით. შემდეგ პლატინის ბადეს სპილენძის ნალექით ათავისუფლებენ ქუროსაგან, რეცხავენ სპირტით, აშრობენ 5—10 წუთის სანშრობ კარადაში 105—110° და ათავსებენ ექსიკატორში. გაციეების შემდეგ წონიან.

პოლაროგრაფიული და კულონომეტრიული ანალიზი

§ 59. პოლაროგრაფიული მეთოდის თეორიული საფუძვლები

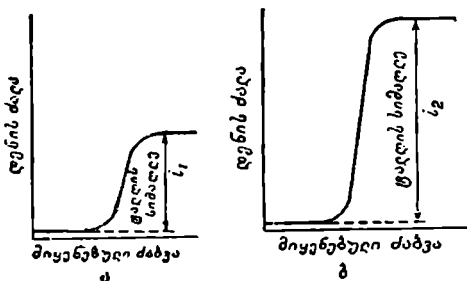
მეთოდის ზოგადი დახასიათება. პოლაროგრაფია წარმოადგენს ანალიზის ერთ-ერთ ელექტროქიმიურ მეთოდს. პოლაროგრაფიული მეთოდი 1922 წელს მოგვცა ჩეხმა მეცნიერმა ი. გეიროვსკიმ, მწვეთარა ვერცხლისწყლის კათოდზე მიმდინარე მოვლენებზე საკუთარი დაკვირვებების საფუძველზე. მეთოდის სახელწოდება დაკავშირებულია პოლარიზაციის იმ მოვლენებთან, რომლებიც წარმოიქმნება ელექტროლიტების ხსნარებში ელექტროდენის გაელისას. პოლარიზაციის მოვლენებს დიდი მნიშვნელობა აქვთ აგრეთვე ელექტროფონითი ანალიზისათვის, რაც დაწვრილებით იყო აღწერილი § 50-ში.

პოლაროგრაფიულ მეთოდს უფრო ხშირად იყენებენ ისეთ მეტალთა იონების განსაზღვრისათვის, რომლებიც ელექტროლიზურად აღდგება ვერცხლისწყლის კათოდზე. ჩვეულებრივ, ანალიზს აწარმოებენ შემდეგნაირად. საკვლევ ხსნარში ჩაუშვებენ ორ ელექტროდს: ერთ მათგანს, ჩვეულებრივ კათოდს, მცირე ზედაპირი აქვს, ყველაზე უფრო ხშირად ეს ძლიერ წვრილი კაპილარიდან გამომდინარე ვერცხლისწყლის წვეთებია. ანოდად გამოყენებულია საელექტროლიზო ჰურქლის ფსკერზე მოთავსებული დიდი ზედაპირის ვერცხლისწყალი. ელექტროდებს უერთებენ მუდმივი დენის წყაროს და შემდეგ თანდათან უმატებენ ძაბვას და თან უკვირდებიან დენის ძალის შეცვლას მიყენებულ ძაბვის მიხედვით. ამ დამოკიდებულებას არათანაბარი ხასიათი აქვს და გამოისახება გადანალუნებიანი მრუდით—ტალღებით; ამ ტალღების განლაგებისა და სიმაღლის მიხედვით შეიძლება მსჯელობა ელექტროლიტის შედგენილობისა და კონცენტრაციის შესახებ, ე. ი. ხსნარის თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის წარმოება.

თვისებითი პოლაროგრაფიული ანალიზი. ხსნარში იონების თვისებითად აღმოჩენის პრინციპის გარჩევა შეიძლება ასეთ მაგალითზე. ხსნარში კადმიუმის იონების არსებობის დასადგენად შემდეგნაირად იქცევიან. საკვლევ ხსნარს უმატებენ ამონიუმის ქლორიდს და შემდეგ ხსნარში ჩაუშვებენ ელექტროდებს, უკანასკნელთ მუდმივ დენის რომელიმე წყაროს უერთებენ. პირველად ელექტროდებს მცირე ძაბვას აყენებენ, ხოლო შემდეგ მას თანდათან ზრდიან და განუწყვეტილად აკვირდებიან ხსნარში გამავალ დენის ძალას. დაკვირვების შედეგებს იწერენ მრუდის სახით, რომელიც გამოხატავს i დენის ძალის და V -ძაბვაზე დამოკიდებულებას. 50-ე პარაგრაფში ნაჩვენებია იყო, რომ ელექტროლიტის ხსნარში დენი მა-

ნამდგ ვერ გაივლის, ვიდრე არ მიაყენებენ ელექტროლიზის პროდუქტების გამოყოფისათვის საჭირო ძაბვას, ე. ი. ისეთს, რომელიც შეძლებს პოლარიზაციის ელექტრომაგნიტურად მდგრადი ძალის გადალახვას. კადმიუმის ართანაობისას ხსნარში დენი გაივლის მხოლოდ საკმაოდ მაღალი (დაახლოებით 2 V) ძაბვის დროს, როცა ვერცხლისწყლის კათოდზე დაიწყება წყალბადის გამოყოფა. თუ ხსნარში არის კადმიუმის იონები, ისინი, დენის მოქმედებით საკმაოდ ადვილად განიზუხებენ ვერცხლისწყლის კათოდზე და ამ დროს წარმოიქმნება ამაღამა. ამ შემთხვევაში ხსნარში გადის დენი 2 V-ზე გაცილებით უფრო მცირე ძაბვისას. ამ ძაბვის გაგება შეიძლება ნორმალური პოტენციალების სიდიდიდან გამომდინარეებით თუ ცნობილია ელექტროლიტის შემადგენლობა ან ექსპერიმენტული განსაზღვრით.

ამგვარად, კადმიუმის თანაობისას დენის ძალის ცვლილება მიყენებული ძაბვის მიხედვით გამოისახება მრუდით, რომელიც მოტანილია 44-ე ნახაზზე. მცირე ძაბვის დროს, რომელიც არ კმარა ვერცხლისწყლის კათოდზე კადმიუმის გამოყოფისათვის, დენი პრაქტიკულად არ მიდის. ძაბვის გარკვეულ სიდიდემდე გაზრდის შემდეგ იწყება დენის ძალის მკვეთრი ზრდა. ეს ძაბვა დამახასიათებელია კადმიუმისათვის. თუ ხსნარში არის სხვა მეტალებიც, რომლებიც დაძაბულობის მწკრივში



ნახ. 44. პოლაროგრაფიული ტალღები (ვოლტ-ამპერული მრუდები).

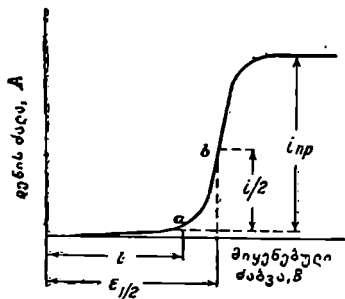
მოცემულ პირობებში სხვა ადგილს იკავებს, ისინი გამოიყოფა მიყენებული ძაბვის სხვა მნიშვნელობის დროს. ამიტომ პოლაროგრაფიული ტალღა, ე. ი. დენის ძალის ნახტომისებრი ზრდა, შემჩნეულია ელექტროდებზე მიყენებული გარკვეული ძაბვის დროს, რომელიც დამახასიათებელია თითოეული მეტალი-სათვის.

მაგრამ ამ ძაბვის სიდიდე კიდევ დამოკიდებულია ხსნარში მეტალების კონცენტრაციაზე, სხვა ელექტროლიტების თანაობაზე, აგრეთვე იმაზეც, თუ რა სახით იმყოფება განსასაზღვრავი მეტალი: ქლორიდის, ნიტრატის, ამიაკური კომპლექსის და სხვ. ამიტომ თვისებითი პოლაროგრაფიული ანალიზი შესაძლებელია ზუსტად გარკვეულ პირობებში.

ელექტროლიზის დაწყების ძაბვა დამოკიდებულია არა მარტო კათოდზე აღსადგენი იონების ბუნებაზე, არამედ ანოდური პროცესის ხასიათზედაც. ელექტროლიტის დაშლის ძაბვა წარმოადგენს ანოდისა და კათოდის პოტენციალების ალგებრულ სხვაობას და ის ერთმნიშვნელოვნად ახასიათებს კათოდზე აღსადგენ იონებს, მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ანოდის პოტენციალი რჩება უცვლელი. ამასთან ამ პოტენციალის სიდიდე ელექტროლიტის შედგენილობის მიხედვით სხვადასხვაა. ელექტროლიზის პირობების სტანდარტიზაცია იმაზე მდგომარეობს, რომ ყველა იონისა-

თვის მითითებულა დაშლის ძაბვა კალიუმის ქლორიდის ნაჭერ ხსნართან შეფარდებით. ანოდური პროცესი მდგომარეობს ვერცხლისწყლის დაეანგეში და მის ხსნარში გადასვლაში ერთვალენტოვანი იონების სახით. მაგრამ კალიუმის ქლორიდის ნაჭერ ხსნარში ვერცხლისწყლის იონები სწრაფად წარმოქმნის კალიუმის ნალექს. ქლორ-იონების კონცენტრაცია კალიუმის ქლორიდის ხსნარში ყოველთვის მუდმივი რჩება, ამიტომ ვერცხლისწყლის კონცენტრაცია და, მაშასადამე, ვერცხლისწყლის ანოდის პოტენციალი ელექტროლიზის პროცესში არ იცვლება. თუ ამ შემთხვევაში ანოდის პოტენციალს მივიღებთ პირობით ნულად, მაშინ ელექტროლიზის დაწყების ძაბვა და კათოდის პოტენციალი განსხვავდება მხოლოდ ნიშნით და გრაფიკის აბსცისის ლერძზე შეიძლება გადაიზომოს დაშლის ძაბვის ნაცვლად E_0 სიდიდე, რომელსაც მოცემული იონის გამოყოფის (ან აღდგენის) პოტენციალი ეწოდება.

დენის გაზრდის დასაწყისის წერტილის მდებარეობა მრუდზე (სურ. 44) დამოკიდებულია ხსნარში მყოფი აღსადგენი იონების კონცენტრაციაზე. ცხადია, რაც უფრო ნაკლებია ეს კონცენტრაცია, მით უფრო ძნელად ხდება აღდგენა და მით მეტი ძაბვის მიყენებაა საჭირო ელექტროდებზე, რათა ხსნარში დენმა დაიწყოს გავლა. ამასთანავე, თვისებითი ანალიზისათვის მოხერხებული იქნებოდა პოტენციალთა რომელიმე სტანდარტული სიდიდით სარგებლობა, რომელიც განისაზღვრებოდა მხოლოდ აღსადგენი იონების ბუნებით და არ იქნებოდა დამოკიდებული მათ კონცენტრაციაზე. ამ პირობებს აკმაყოფილებს ის წერტილი, რომელიც მდებარეობს მრუდის ორ პოროზონტალურ ტოტს შუა (ნახ. 45). ამ წერტილის აბსცისას ეწოდება ნახევარტალის პოტენციალი და პოლაროგრაფიაში აღინიშნება $E^{1/2}$ -ით. ამგვარად, ნახევარტალის პოტენციალი ეწოდება პოტენციალის იმ მნიშვნელობას, რომლის დროსაც დენი იზრდება ზღვრული მნიშვნელობის ნახევარამდე. მუდმივი ფონის (ელექტროლიტის შედგენილობის) დროს აღსადგენი იონების ნებისმიერი კონცენტრაციისას ნახევარტალის პოტენციალი რჩება უცვლელი. ნახევარტალის პოტენციალები წარმოადგენს კონსტანტებს, რომლებსაც საზღვრავს მხოლოდ აღსადგენი იონების ბუნება და, რომლის მიხედ-



ნახ. 45. პოლაროგრაფია.

ვითაც შეიძლება საანალიზო ხსნარის თვისობრივი შედგენილობის დადგენა მსგავსად იმისა, როგორც ეს შეიძლება გაკეთდეს სპექტრალური ხაზების განლაგების მიხედვით ნივთიერების სპექტრში.

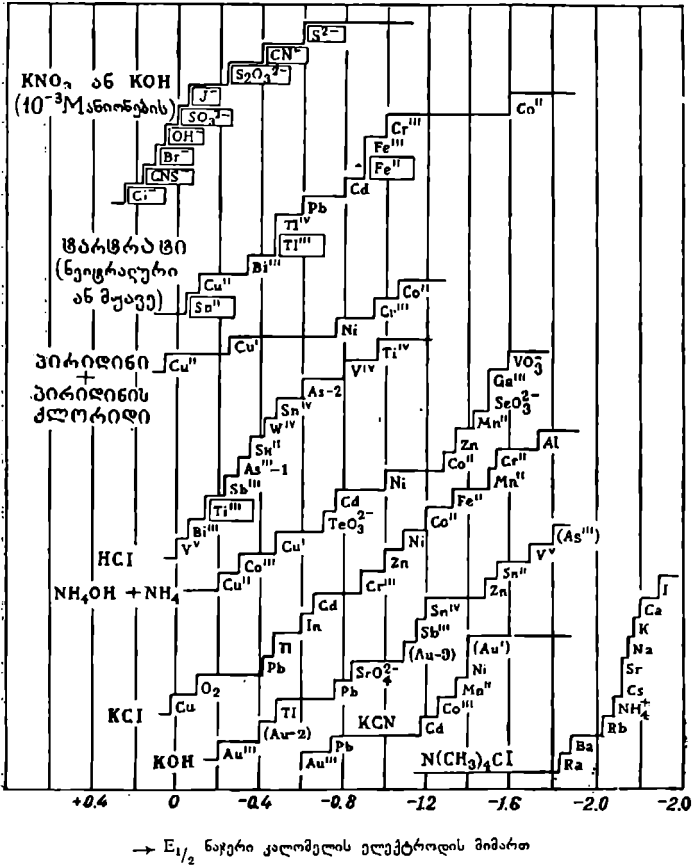
ნახევარტალის პოტენციალები მეტალთა კომპლექსური იონებისა და მათი მარტივი იონებისთვის სხვადასხვაა. ეს მოვლენა დაწვრილებით განხილულია შემდეგ.

ნახევარტალის პოტენციალები ექსპერიმენტულად განსაზღვრულია თითქმის ყველა ელემენტისა-

თვის და მათი პოვნა შეიძლება სპექტრალურ ცხრილებში. უცნობი შედგენილობის ხსნარის თვისებითი ანალიზის დროს ექსპერიმენტულად საზღვრავენ მრუდების მიხედვით ცალკეული მეტალის ნახევარტალის პოტენციალს და ადარებენ მათ ცხრილის მონაცემებს (ან იმ მონაცემებს, რომლებიც შეიძლება ცნობილი ხსნარების მიხედვით წინასწარი დაკალიბრებისას).

ზოგიერთი იონის ნახევარტალის პოტენციალის მნიშვნელობა მოტანილია მე-7 ცხრილში.

ზოგიერთი არორგანული იონის ნახევარტალღების პოტენციალების დიაგრამა



რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზი. ის დამყარებულია იმავე პროცესებზე, რომლებიც განხილულია ზემოთ თვისებითი ანალიზისათვის.

საკვლევ ხსნარს ათავსებენ საელექტროლიზო ჭურჭელში და თანდათანობით ზრდიან ძაბვას ელექტროდებზე. საკმარისი ძაბვის დროს ვერცხლისწყლის კათოდზე იწყება მოცემული მეტალის, ვთქვათ კადმიუმის ელექტროლიზური გამოყოფა. ძაბვის შემდეგი გაზრდა იწვევს დენის ძალის გაზრდას, თუმცა გარკვეულ ზღვრამდე, რაც დამოკიდებულია განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაციაზე.

პოლაროგრაფიული ანალიზის დროს ელექტროლიზის პროცესის მთავარი თავისებურებაა ძალიან მცირეზედაპირიანი კათოდის გამოყენება*. ამის გამო დე-

* ელექტროლიზური დაქანვისას იყენებენ ძალიან პატარა ანოდს.

ნის სიმკვრივე კათოდზე (ამპერების რაოდენობა კვადრატულ სანტიმეტრზე) საკმაოდ დიდია. ამის შედეგად ხსნარის ნაწილში, რომელიც ასეთი მიკროკათოდის ახლოს იმყოფება, განსასაზღვრავი იონების კონცენტრაცია ელექტროლიზის დროს სწრაფად ეცემა*.

როგორც ვთქვით, არასაკმარისი ძაბვის დროს დენი პრაქტიკულად ელექტროლიტში არ გადის, ე. ი. ელექტროლიზი არ მიმდინარეობს. გარკვეული ძაბვის მიღწევის შემდეგ დენის ძალა იზრდება და i -ის V -ზე დამოკიდებულების მრუდი მკვეთრად აღის ზევით. ელექტროლიზის შედეგად აღსადგენი იონების კონცენტრაცია მიკროკათოდის ზედაპირის ახლოს მცირდება. დენის მცირე ძალის დროს იონთა ეს დანაკლისი ივსება მიკროკათოდის ზედაპირიდან უფრო დაშორებული ხსნარის სხვა ნაწილებიდან იონთა დიფუზიის ხარჯზე. ამიტომ პირველად ძაბვის გაზრდისას დენის ძალა აგრძელებს ზრდას და მრუდი ისევ მაღლა მიდის. მაგრამ დენის ძალის გარკვეული სიდიდის მიღწევამდე მეტალის გამოყოფა მიდის ისე სწრაფად, რომ აღსადგენი იონების საკმაო რაოდენობა უკვე ვეღარ ასწრებს დიფუზიის ხარჯზე კათოდის ზედაპირთან მისვლას და მათი კონცენტრაცია ელექტროდთან ახლო ფენაში ნულს უახლოვდება. ამიტომ, მიუხედავად ძაბვის შემდგომი გაზრდისა, დენის ძალა მეტად აღარ იმატებს; მიყენებულ ძაბვაზე დენის ძალის დამოკიდებულების მრუდი წარმოქმნის დამახასიათებელ ჰორიზონტალურ გადაღუნვას (ნახ. 44ა). i -ს („ტალღის სიმაღლის“) შესაბამის დენის ძალას ეწოდება ზღვრული დენი**.

თუ ტლებს დაეყენებთ იმავე პირობებში, ხოლო განსასაზღვრავი იონის, მაგალითად, კადმიუმის კონცენტრაციას ორჯერ გავზრდით, მაშინ მივიღებთ მრუდს, რომელიც გამოსახულია 44 ბ. ნახაზზე. ამ მრუდის ხასიათი საესებით ანალოგიურია ზემოთ აღწერილი მრუდის ხასიათისა. მაგრამ ხსნარში კადმიუმის მეტი კონცენტრაციის გამო დიფუზიის პროცესში მიკროკათოდის ზედაპირთან დროის ერთეული მიდის კადმიუმის იონების მეტი რაოდენობა. ამიტომ i_1 დენის ძალის დროს (როგორც წინა შემთხვევაში), ელექტროდთან ახლო ფენაში იქნება კადმიუმის იონების კრდე საკმაოდ დიდი რაოდენობა, ძაბვის გაზრდისას დენის ძალა განაგრძობს გადიდებას; ზერული დენი მყარდება მაშინ, როდესაც ელექტროდთან მდებარე ფენიდან ელექტროლიზის შედეგად კადმიუმის იონები ისეთივე სიჩქარით გამოიყოფა, როგორითაც ისინი დიფუზიის შედეგად უახლოვდება ელექტროდს. ორჯერ მეტი კონცენტრაციის დროს ამისათვის საჭირო იქნება ორჯერ მეტი დენის ძალა. ამიტომ i_2 დენის ტალღის სიმაღლე იქნება ორჯერ მეტი, ვიდრე i_1 დენის ტალღისა.

ამგვარად, ერთ და იმავე პირობებში (გარეშე ელექტროლიტები, ტემპერატურა, კაპილარის ზომა და ა.შ.) ზღვრული დენი კათოდზე აღსადგენი იონების კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია. ეს დამოკიდებულება წარმოადგენს რაოდენობითი პოლაროგრაფიის საფუძველს. უფრო დაწვრილებით ის აღწერილია ილკოვიჩის განტოლებით, რომლის გამოყენაც მოცემულია პოლაროგრაფიის სპეციალურ სახელმძღვანელოებში:

$$i_{zL} = 605 n D^{1/2} m^2 / \omega t^{1/2} c = kC, \quad (1)$$

სადაც n ელექტრონების ის რაოდენობაა, რომლებიც მონაწილეობას ლებულობენ

* ანოდის დიდ ზედაპირზე დენის სიმკვრივე დიდი არ არის, ამას გარდა, ხსნარში ელექტროლიტი შეაკეთ დიდი რაოდენობით, მაგალითად, კალუმის ქლორიდი. ამიტომ ანოდის ახლოს იონების კონცენტრაციის ცვლილება ძალიან მცირეა და არ ახდენს გავლენას პოლაროგრაფიულ მრუდის ფორმაზე.

** შემოკლებული აღნიშვნა ზღ (ქართული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა).

განსასაზღვრავი იონის ელექტროქიმიურ აღდგენაში, D —ამ იონის დიფუზიის კოეფიციენტი, სმ². წთ.⁻¹; m — ვერცხლისწყლის რაოდენობა, რომელიც ერთ წამში გამოდის კაპილარიდან, მგ./წ.⁻¹; l — ჩამოწვეთის პერიოდი წამებით; C — აღსადგენი იონების კონცენტრაცია, მმოლ/ლ; z — დენის ძალა, მიკროამპერებით.

მოყვანილ განტოლება სამართლიანია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა ხსნარი შეიცავს რომელიმე გარეშე ელექტროლიტს დიდი კონცენტრაციით. ზღერულ დენს საზღვრავენ დიფუზიის შედეგად იონთა მოძრაობისა (დიფუზიური დენი) და საწინააღმდეგო ნიშნის ელექტროდისადმი იონთა ელექტროსტატიკური მიზიდვის (მიგრაციული დენი) ქაშური სიჩქარით.

რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზისათვის მნიშვნელოვანია მხოლოდ ზღერულ დენის დიფუზიური შემადგენელი, რომელიც აღწერილია მოყვანილი განტოლებით. მიგრაციული დენი დაკავთ მინიმუმამდე ხსნარში ისეთი გარეშე ელექტროლიტის შეტანით, რომელიც ამ პირობებში არ აღდგება და რომლის კონცენტრაცია გაიკლებით კარბობს განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაციას (ე. წ. ფონი კონცენტრაციაში). ამიტომ ფონად ჩვეულებრივ კალუმის ქლორიდის ამონიუმის ნიტრატსა და სხვათა ხსნარს იყენებენ.

პოლაროგრაფირების სტანდარტულ პირობებში D , m და l სიდიდეები ჩვეულებრივ მუდმივია, მათი განსაზღვრა შეიძლება ექსპერიმენტულად და შემდეგ საძიებელი C კონცენტრაციის გამოთვლა ილკოვიჩის განტოლების მიხედვით. მაგრამ პრაქტიკაში უფრო მოხერხებულია სხვა, განსაზღვრის შედარებითი მეთოდით სარგებლობა, რომელიც დამყარებულია განსასაზღვრავი იონის ცნობილი კონცენტრაციის სტანდარტული ხსნარების გამოყენებაზე. დაევშვათ, რომ ზემოთ განხილულ შემთხვევაში მრუდები (ნახ. 44, გვ. 255) ეხება კადმიუმის იონების ორ ცნობილ კონცენტრაციას. მაშინ ამ ორი მრუდის გამოყენება ადვილია გრაფიკული დამოკიდებულებების ასაგებად ზღერული დენის ძალასა (ორდინატა) და ხსნარში აღსადგენი ნივთიერების კონცენტრაციას (აბსცისა) შორის. თუ შემდეგ გავზომავთ კადმიუმის იონების უცნობი კონცენტრაციის ხსნარის ზღერული დენის ძალას (ტალის სიმაღლეს), ადვილია გრაფიკის მიხედვით ამ უცნობი კონცენტრაციის განსაზღვრა. ამ ხერხით სარგებლობისას საგულისხმოა სტანდარტული და საანალიზო ხსნარების ერთნაირ პირობებში პოლაროგრაფირება.

შეიძლება აგრეთვე დანამატების მეთოდით სარგებლობა. ჭერ აპოლაროგრაფირებენ საკვლევ ხსნარს და ზომავენ უცნობი x კონცენტრაციის შესაბამის ტალის სიმაღლეს h . შემდეგ ამავე ხსნარს ამატებენ საკვლევ ხსნარის რომელიღაც რაოდენობას, რის შედეგად განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაცია იზრდება და ხდება $X+C$ ტალი. ხსნარს ხელახლა აპოლაროგრაფებენ და ზომავენ $X+C$ კონცენტრაციის შესაბამის ტალის სიმაღლეს h_1 . საძიებელ X კონცენტრაციას პოულობენ პროპორციიდან:

$$C - h_1 - h$$

$$X - h$$

საიდანაც

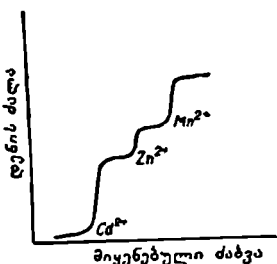
$$X = C \cdot \frac{h}{h_1 - h}$$

პოლაროგრაფიული მეთოდის გამოყენება მეტალების ანალიზში. პოლაროგრაფიულ მეთოდს ფართოდ იყენებენ უმთავრესად მცირე რაოდენობით მეტალების განსაზღვრისას შენადნობებში, მდნებში, წიდებში და მეტალურგიული წარმოების სხვა მასალებში. ამ მეთოდით შესაძლებელია ნარევი რამდენიმე მეტალის კატონის განსაზღვრა მათი წინასწარ დაუცილებლად, თუ ამ მეტალთა კატონების

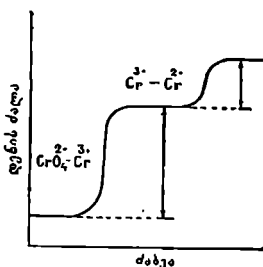
აღდგენა ხდება სხვადასხვა სიადვილით, ე. ი. მნიშვნელოვნად განსხვავებულ პოტენციალებსა. აპოლაროგრაფებენ რა ასეთ ნარევეს, ლებულობენ რამდენიმე პოლაროგრაფიულ ტალღას.

46-ე ნახაზზე მოტანილია კადმიუმის, თუთიისა და მანგანუმის კატიონთა შემცველი ხსნარის პოლაროგრამა. ნახაზიდან ჩანს, რომ ადვილად შეიძლება თითოეული კატიონის კონცენტრაციის ცალ-ცალკე განსაზღვრა. ამისათვის ზომავენ სამივე ტალღის სიმაღლეს და მათ ადარებენ იმ ტალღის სიმაღლეებს, რომლებიც მიღებულია იმავე კატიონთა ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარების ნარევის პოლაროგრაფირების დროს. თითოეული კატიონის ტალღის სიმაღლის გაზომვის წესი ნათელია სურათიდან.

მეტალების მაღალვალენტოვანი იონებს საფეხხურებრივი აღდგენის უნარი აქვთ და ამიტომ ისინი რამდენიმე პოლაროგრაფიულ ტალღას იძლევიან. ეს დამახასიათებელია, მაგალითად, ქრომატის, მოლიბდატის, ვოლფრამატის, ვანადატის ანიონებისათვის, აგრეთვე სამვალენტოვანი რკინის, კობალტისა და სხვათა კატიონებისათვის.



ნახ. 46. კადმიუმის, თუთიის და მარგანეცის მარილების ხსნარების ნარევის პოლაროგრამა.



ნახ. 47. ქრომატ-იონების საფეხხურებრივი აღდგენის პოლაროგრამა.

ნებისათვის. 47-ე ნახაზზე ილუსტრირებულია ქრომატ-იონების აღდგენა ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარში. პირველი ტალღა შეესაბამება ქრომატ-იონების აღდგენას სამვალენტოვანი ქრომის კატიონებამდე, მეორე კი უკანასკნელთა ორვალენტოვანი ქრომის კატიონებში გადასვლას. ნახაზიდან ჩანს, რომ ელემენტის დაქანგვის უმაღლესი ხარისხი წარმოქმნის ტალღას უფრო დადებითი პოტენციალის შემთხვევაში, ვიდრე დაქანგვის საშუალო (ან დაბალი) ხარისხი. აღნიშნულ მოვლენას ზოგჯერ იყენებენ გარეშე იონების გავლენის ასაცილებლად. ასე მაგალითად, ორვალენტოვანი ნიკელი აღდგება უფრო ადვილად, ვიდრე ორვალენტოვანი კობალტი და ხელს უშლის უკანასკნელის განსაზღვრას. ამ შემთხვევაში შეიძლება ჭერ კობალტი დაქანგვონ სამვალენტოვანამდე, მაგალითად, წყალბადის ზეჯანგით ამიაკურ არეში. აპოლაროგრაფებენ რა ამ ხსნარს, მიიღებენ პირველად სამვალენტოვანი კობალტის ტალღას, ორვალენტოვანი ნიკელი აღდგება უფრო ძნელად, ვიდრე სამვალენტოვანი კობალტი.

კომპლექსწარმოქმნის გამოყენება მეტალების ანალიზში. ხშირად ხდება, რომ ორი ან რამდენიმე მეტალის კატიონი აღდგება დაახლოებით ერთი და იმავე პოტენციალის დროს. მაშინ პოლაროგრამაზე არ ხერხდება ცალკეული ტალღის მიღება და ამიტომ შეუძლებელი ხდება ნარევიში რამდენიმე კატიონის რაოდენობრივი განსაზღვრა. ასეთ შემთხვევებში განსასაზღვრავი კატიონები გადაჰყავთ კომ-

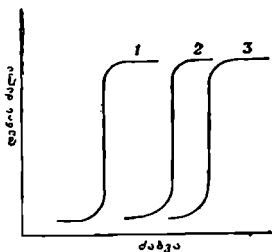
პლექსურ შენაერთებში. ჩვეულებრივ, კომპლექსური შენაერთების ხსნარებიდან მეტალოთა კატიონების აღდგენა უფრო ძნელად ხდება, ვიდრე ხსნარიდან, რომლებიც შეიცავენ მეტალების თავისუფალ კატიონებს. ამასთან პოლაროგრაფიული ტალღის მდებარეობა გრაფიკზე განისაზღვრება წარმოქმნილი კომპლექსის მდგრადობით და კომპლექსწარმოქმნელის აღდგენის კონცენტრაციით. რამდენადაც უფრო მდგრადია კომპლექსური შენაერთი, მით უფრო მეტი ძაბვა უნდა მიაყენონ ხსნარს იმისათვის, რომ დაიწყოს ელექტროლიზი. დასახელებულ სიდიდეთა შორის გამარტივებულ მათემატიკურ დამოკიდებულებას შემდეგი სახე აქვს:

$$E_{1/2K} - E_{1/2C} = \frac{0,058}{n} \lg K_n - p \frac{0,058}{n} \lg C_x, \quad (2)$$

სადაც $E_{1/2K}$ და $E_{1/2C}$ მეტალის კომპლექსური შენაერთისა და კომპლექსში შეუკავშირებელი მეტალის იონის ნახევარტალღების პოტენციალებია, K_n — კომპლექსის უმდგრადობის კონსტანტა, p — კოორდინირებული აღენდების რიცხვი, C_x — აღენდის კონცენტრაცია.

მოტანილი დამოკიდებულება ილუსტრირებულია 48-ე ნახაზზე. პირველი მრუდი წარმოადგენს კადმიუმის მარილის ხსნარის პოლაროგრაფიულ ტალღას კომპლექსწარმოქმნელი ნივთიერებების ართანობისას, მეორე მრუდი გამოხატავს კადმიუმის ამიაკატის პოლაროგრაფიულ ტალღას, როცა ელექტროლიზს აწარმოებენ 0,1 მოლარული კონცენტრაციით ამიაკის შემცველი ხსნარიდან. ნახაზიდან ჩანს, რომ კადმიუმის ამიაკატი აღდგება უფრო დიდი ძაბვისას, ვიდრე კადმიუმის თავისუფალი იონები, და მრუდი მიწეულია მარჯვნივ, ნახევარტალღის პოტენციალთა უფრო უარყოფითი მნიშვნელობისაკენ. მესამე მრუდი ეხება კადმიუმის აღდგენას ამიაკის 1-მოლური ხსნარიდან, აღდგენა ამ შემთხვევაში კიდევ უფრო ძნელად ხდება და მრუდი მეტად იხრება მარჯვნივ.

იონთა ცალ-ცალკე განსაზღვრისათვის ნარევეში შეარჩევენ ისეთ კომპლექსწარმოქმნელებს, რომლებიც ხსნარში მყოფი ყველა მეტალის კატიონთან წარმოქმნის სხვადასხვა მდგრადობის კომპლექსურ შენაერთებს. ასეთ შემთხვევაში ხერხდება პოლაროგრაფიაზე რამდენიმე მეტალის კატიონების ცალკეული ტალღების შემჩნევა და მათი რაოდენობრივი განსაზღვრა. 49 ა ნახაზზე ნაჩვენებია ერთი ასეთი ხერხი. ნახაზზე მოტანილია სპილენძისა და ბისმუტის კატიონთა ნარევის კომპლექსწარმოქმნელი ნივთიერების ართანობისას აღდგენის პოლაროგრაფები (აზოტმეფავს ხსნარში). პოლაროგრაფმა შედგება მხოლოდ ერთი ტალღისაგან, რადგან სპილენძისა და ბისმუტის კატიონები აღდგება ერთად, დაახლოებით ერთსა და იმავე ძაბვისას.



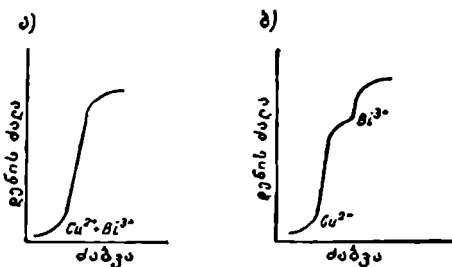
ნახ. 48. კადმიუმის იონების პოლაროგრაფია: 1—აზოტმეფავა კალუმის ხსნარში; 2 და 3—ამონიუმის ჰიდროქანიტის 0,1 ნ. და 1 ნ. ხსნარში.

49 ბ ნახაზი. წარმოადგენს იმავე ხსნარის პოლაროგრაფიას კომპლექსწარმოქმნელის — ნატრიუმის ტარტრატის შეტანის შემდეგ. სპილენძისა და ბისმუტის ერთი საერთო ტალღა ორად გაიყო, რადგან ბისმუტის ღვინის მეფავა კომპლექსი უფრო მდგრადია, ამიტომ ის უფრო ძნელად აღდგება, ვიდრე სპილენძის ასეთივე კომპლექსი. ამ უკანასკნელი პოლაროგრაფის გამოყენებით შეიძლება ორივე კა-

ტიონის ტალღის სიმაღლის გაზომვა და თითოეული მათგანის კონცენტრაციის განსაზღვრა.

პოლაროგრაფიულ ანალიზში განსაზღვრავი იონის კომპლექსში გადასაყვანად სარგებლობენ ყოველგვარი ნივთიერებებით. არაორგანული კომპლექსწარმომქმნელებიდან უფრო მეტად იყენებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდს (ხშირად ამონიუმის ქლორიდთან ნარევიში), ტუტე მეტალების ჰიდროქსიდებს, როდანიდებს, იოდიდებს, ციანიდებს და სხვა. იყენებენ აგრეთვე ბევრ ორგანულ ნივთიერებას; პირიდინს, ლეინისა და ლიმონის მჟეას, ეთილენდიამინტრიეთანოლამინს, ეთილენდიამინტეტრამმარმეას, მის მარილებსა და მრავალ სხვას. მოვიყვანოთ ზოგიერთი მაგალითი.

ინდიუმის პოლაროგრაფირების დროს, მნიშვნელობა აქვს კადმიუმის ხელშემშლელი მოქმედების აცილება. კადმიუმი ბუნებაში ინდიუმთან ერთად გვხვდება და ვერცხისწყლის მწვეთარა ელექტროლზე აღდგება მასთან ერთად. აქ შეიძლება იმით სარგებლობა, რომ კადმიუმს აქვს საკმაოდ მდგრადი იოდიდური კომპლექსის წარმოქმნის უნარი, იმ დროს, როცა ინდიუმის შესაბამისი კომპლექსი



ნახ. 49. სპილენძისა და ბისმუტის მარილთა ხსნარების ნარევის პოლაროგრაფია. ა—ზოტმეაეს ხსნარში; ბ—ლეინსმეაეა ნატრიუმის ხსნარში.

ნაკლებად მდგრადია. ორივე კატიონის პოლაროგრაფირება ჭარბი კადმიუმის იოდიდის თანაობისას ინდიუმის ცალკე ტალღის მიღების საშუალებას იძლევა, რადგან კადმიუმი გაცილებით უფრო ძნელად აღდგება.

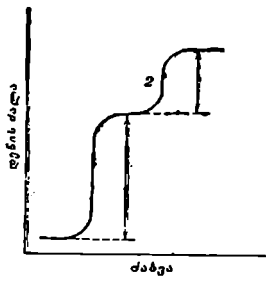
ნიკელი და კობალტი ქიმიური თვისებებით ძლიერ ახლოს არას ერთმანეთთან და ორივე თითქმის ერთნაირი ძაბვისას აღდგება. კობალტის თანაობისას ნიკელის განსაზღვრისათვის, მაგალითად, კობალტის წარმოების პროდუქტებში, მოხერხებულია ორივე ელემენტის პოლაროგრაფირება ამონიუმის ჰიდროქსიდისა და ამონიუმის ქლორიდის ხსნარში ან პირიდინისა და მისი ქლორწყალბადის მარილის ნარევიში. კობალტი ამ კომპლექსწარმომქმნელებით უფრო ძლიერად შეკავშირდება, ვიდრე ნიკელი და პოლაროგრაფიაზე შესაძლებელი ხდება ნიკელის ცალკე ტალღის მიღება. თუთიის განსაზღვრისას ჭარბი სპილენძის გავლენა ადვილად იქნება აცილებული კალიუმის ციანიდის ხსნარის დამატებით. სპილენძის ციანიდური კომპლექსი იმდენად მდგრადია, რომ საერთოდ არ იძლევა პოლაროგრაფიულ ტალღას. სპილენძისა და რკინის ცალ-ცალკე განსაზღვრისათვის შესაძლებელია ტრილონის ხსნარის გამოყენება.

ტუეის, კალისა და ტალიუმის აღდგენა ერთნაირად ადვილია, თუმცა ტუეტის ხსნარში პირველი ორი კატიონი წარმოქმნის პლემბიტსა და სტანატს, რის შემდეგაც სამივე ელემენტი ცალ-ცალკე ტალდას იძლევა.

საკირო კომპლექსწარმოქმნელების შერჩევა შესაძლებელია ცალკეული კომპლექსური შენაერთის უმდგარლობის კონსტანტის მიხედვით. ამ შემთხვევაში ცალ-ცალკე ტალდების მიღების შესაძლებლობის დადგენისათვის სარგებლობენ შემოთ მოყვანილი (2) განტოლებით. შესაფერისი კომპლექსწარმოქმნელის შერჩევა შეიძლება აგრეთვე სხვადასხვა ნივთიერებათა ხსნარში კატიონების ნახევარტალის პოტენციალის ცხრილის მიხედვით (იხ. მაგალითად, ცხრილი 7).

მეტალების განსაზღვრის არაპირდაპირი მეთოდები. ზოგიერთი მეტალის, მაგალითად, ალუმინის, ცირკონიუმისა და სხვა კატიონი ძალიან ძნელი აღსადგენია და არ იძლევა კარგ პოლაროგრაფიულ ტალდას. ამ შემთხვევაში იყენებენ სხვადასხვა არაპირდაპირ მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია ასეთ მეტალებთან კომპლექსური შენაერთების მაღალ სიმტკიცეზე, პოლაროგრაფიულად უშუალოდ განსაზღვრავი მეტალების ანალოგიური კომპლექსების სიმტკიცესთან შედარებით. ასე მაგალითად, ცირკონიუმში უშუალოდ არ აღდგება ვერცხლისწყლის ელექტროდზე, მაგრამ მისი განსაზღვრა შესაძლებელია შემდეგნაირად. ცირკონიუმის საანალიზო ხსნარს უმატებენ კადმიუმის კომპლექსონატს (კადმიუმის ეთილენდიამინტეტრააცეტატს), უკანასკნელი არ აღდგება ისეთ პოტენციალზე, რომელიც კადმიუმის თავისუფალ იონებს შეესაბამება. ცირკონიუმს უნარი აქვს წარმოქმნას გაცილებით უფრო მტკიცე ეთილენდიამინტეტრააცეტატური კომპლექსი, ვიდრე კადმიუმის ანალოგიური კომპლექსია. ამიტომ ცირკონიუმის იონები გამოაძეგვბს კადმიუმს მისი კომპლექსიდან. ამ დროს წარმოიქმნება ცირკონიუმის ტრილონატი და თავისუფლდება კადმიუმის ეკვივალენტური რაოდენობა. ამ პირობებში გამოჩნდება კადმიუმის ტალდა. მისი სიმაღლის გაზომვით, შეიძლება საანალიზო ხსნარში ცირკონიუმის კონცენტრაციის გამოანგარიშება. 50-ე ნახაზზე ნაჩვენებია კადმიუმის ტრილონატისა (მეორე ტალდა) და კომპლექსში შეუქცევ შირებელი კადმიუმის თავისუფალი იონების პირველი ტალდა. პოლაროგრაფიული ტალდების შეფარდებითი ანალოგიური მეთოდით შეიძლება მაგნიუმის, კალციუმისა და სხვათა კატიონების განსაზღვრა.

ელექტროდადებით მეტალების თანაობისას ელექტროუარყოფითი მეტალების განსაზღვრა. რეაქტივებსა, მეტალთა შენადნობებსა, მადნებსა და სხვა მასალებში სხვადასხვაგვარი მეტალის მინარევის პოლაროგრაფიული განსაზღვრა ძლიერ გაძნელებულია, თუ საანალიზო მასალის ძირითადი კომპონენტი უფრო ელექტროდადებითია და, მაშასადამე, აღდგება უფრო ადვილად, ვიდრე მეტალები — მინარევები. ამ შემთხვევაში ძირითადი მეტალის დიდი ტალდა უშლის განსაზღვრავი მინარევის პატარა ტალდის ზუსტ გაზომვას. ამიტომ პოლაროგრაფიულ მეთოდს იყენებენ, ჩვეულებრივ, მცირე რაოდენობის ელექტროდადებით



ნახ. 50. პოლაროგრაფია კადმიუმის ტრილონატის ხსნარისა ცირკონიუმის იონის თანაობისას. 1—კადმიუმის თავისუფალი იონების ტალდა; 2—კადმიუმის ტრილონატის ტალდა.

ელექტროდადებით მეტალების თანაობისას ელექტროუარყოფითი მეტალების განსაზღვრა. რეაქტივებსა, მეტალთა შენადნობებსა, მადნებსა და სხვა მასალებში სხვადასხვაგვარი მეტალის მინარევის პოლაროგრაფიული განსაზღვრა ძლიერ გაძნელებულია, თუ საანალიზო მასალის ძირითადი კომპონენტი უფრო ელექტროდადებითია და, მაშასადამე, აღდგება უფრო ადვილად, ვიდრე მეტალები — მინარევები. ამ შემთხვევაში ძირითადი მეტალის დიდი ტალდა უშლის განსაზღვრავი მინარევის პატარა ტალდის ზუსტ გაზომვას. ამიტომ პოლაროგრაფიულ მეთოდს იყენებენ, ჩვეულებრივ, მცირე რაოდენობის ელექტროდადებით

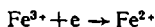
თი ელემენტების განსაზღვრისათვის ელექტროუარყოფითი მეტალების თანაობისას.

დასახელებული სიძნელის აცილება შესაძლებელია ჩვეულებრივი ქიმიური მეთოდებით ძირითადი კომპონენტის მინარეგებისაგან მოშორებით. იყენებენ აგრეთვე ელექტროდადებით მეტალის დიდი ტალღის „ჩაქრობის“ მეთოდს ხსნარში შებრუნებული მიმართულების დენის გატარებით.

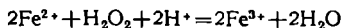
მეტალების პოლაროგრაფიული განსაზღვრის მგრძნობიარობა. პოლაროგრაფიული მეთოდი განიხივეა მაღალი მგრძნობიარობით, იგი ნივთიერების ძალიან მცირე რაოდენობის განსაზღვრის საშუალებას იძლევა. პოლაროგრაფიულად აქტიურ ნივთიერებათა აღმოჩენა შესაძლებელია 10^{-5} N ხსნარებშიაც კი შესაძენვენი პოლაროგრაფიული ტალღების წარმოქმნით. საანალიზო ხსნარის მოცულობა შესაძლებელია იყოს ძალიან მცირე, მაგალითად, 1—2 ან 0,1 მლ-იც კი. ამ შემთხვევაში განსაზღვრავი ნივთიერების აბსოლუტური რაოდენობა შეადგენს გამის მუასედ ან მუათასედ ნაწილებს.

მეტალების განსაზღვრის მგრძნობიარობის ძლიერ გაზრდა შესაძლებელია ამაღლამური პოლაროგრაფიის მეთოდით წინასწარი დაგროვებით. პირველად ახდენენ საანალიზო ხსნარის ელექტროლიზს უძრავი ვერცხლის მწვეთარა კათოდით. მეტალების იონები განიმუხტება კათოდზე, წარმოქმნილი ატომები კი იხსნება ვერცხლისწყალში. ელექტროლიზის საკმაოდ დიდი ხანგრძლივობისას, მაგალითად 20—30 წუთის განმავლობაში, ხდება მეტალის მნიშვნელოვანი დაგროვება ვერცხლისწყლის პატარა წვეთში. ამის შემდეგ ელექტროდებზე ძაბვას ამცირებენ, რის შედეგად მეტალების ატომები გადადის ხსნარში იონების სახით. ხსნარში გამავალი ანოდური დენის დამოკიდებულება ძაბვაზე გამოისახება დამახასიათებელი კვილანებით ან პიკებით. მაგრამ ამ ანოდური პიკების სიმალლე ვაცილებით მეტია მეტალების იონების კათოდური აღდგენის დროს ტალღის სიმალლესთან შედარებით, რადგან ამაღამა საკმაოდ კონცენტრირებულია და მეტალის ატომების კონცენტრაცია ვერცხლისწყალში მეტია, ვიდრე მეტალთა იონების კონცენტრაცია საწყის წყალხსნარში. ანოდური კონცენტრირების აღწერილი ხერხი ბევრად ზრდის მეთოდის მგრძნობიარობას.

ზოგიერთი მეტალის განსაზღვრის მგრძნობიარობის გადიდება შესაძლებელია წმინდა ქიმიური მეთოდებითაც, მაგალითად, კატალიზური პროცესების გამოყენებით. სამვალენტოვანი რკინა იძლევა პოლაროგრაფიულ ტალღას. რძმლის სიმალლე დამოკიდებულია ხსნარში რკინის იონების კონცენტრაციაზე. წყალბადის ზეჟანგი ამ პირობებში თვითონ არ აღდგება. მაგრამ, თუ ხსნარში ერთდროულად არის სამვალენტოვანი რკინის იონებიც და წყალბადის ზეჟანგი ჟარბადაამაშინ ეს უკანასკნელიც აღდგება და რკინის ზღვრული დენი ძლიერ იზრდება. შემჩნეული მოვლენები შემდეგნაირად აიხსნება. ელექტროდზე მიმდინარე ქიმიური პროცესი მდგომარეობს სამვალენტოვანი რკინის ორვალენტოვანამდე აღდგენაში:



წყალბადის ზეჟანგი ადვილად ურთიერთმოქმედებს წარმოქმნილ რკინის ორვალენტოვან იონებთან და ჟანგავს მათ ისევე სამვალენტოვანამდე.



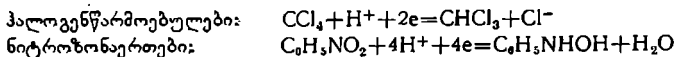
ამგვარად, ელექტროდთან ახლოს მუდამ შენარჩუნებულია Fe^{3+} იონების მაღალი კონცენტრაცია, მათი დანაკლისი აღდგენის პროცესში შეივსება არა. მართა.

დიფუზიის ხარჯზე, ელექტროდიდან დაშორებული ხსნარის ნაწილებიდან, არამედ ორვალენტოვანი რკინის წყალბადის ზეჟანგით აღდგენილია. ზღვრული დენი ძლიერ იზრდება და რკინის განსაზღვრის მგრძობიარობა მკვეთრად მატულობს. ჯამური პროცესი დაიყვანება წყალბადის ზეჟანგის აღდგენამდე, მაგრამ ტალღის სიგრძე დამოკიდებულია პროცესის მკატალიზებელი რკინის იონების კონცენტრაციაზე, ამიტომ ამ ტიპის ზღვრულ დენს უწოდებენ კატალიზურ დენს.

წყალბადის ზეჟანგის აღდგენის კატალიზური დენი შემჩნეულია სხვა მეტალების თანაობისასაც, მაგალითად, მოლიბდენის, ვანადიუმის, ვოლფრამის და სხვ. ცნობილია ქლორმჟავას კატალიზური აღდგენა ვოლფრამატების თანაობისას, ჰიდროქსილამინის — ოთხვალენტოვანი ტიტანის თანაობისას და სხვ. ყველა ამ შემთხვევაში აღნიშნული მეტალების განსაზღვრის მგრძობიარობა ძლიერ იზრდება.

ორგანული შენაერთების პოლაროგრაფია. ვერცხლისწყლის მწვეთარა კათოდზე აღდგება არა მარტო მეტალების იონები, არამედ სხვადასხვა კლასის მრავალი ორგანული ნივთიერება. მათ რიცხვს ეკუთვნის, მაგალითად, ნანშირწყლები და მათი ქლოგენწარმოებულები, აღდეჰიდები და კეტონები, ცხიმოვანი და არომატული რიგის ნაჯერი და უჯერი ორგანული მჟავები, მერკაპტანები, ნიტრო- და ნიტროზონაერთები, სხვადასხვა კეტეროციკლური შენაერთები, როგორცაა აკრილინი, ქინოლინი და სხვა ალკალოიდები და ა.შ.

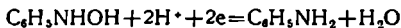
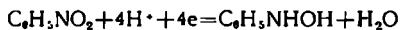
ორგანული შენაერთების პოლაროგრაფიის განმასხვავებელი თავისებურება იმაში მდგომარეობს, რომ პოლაროგრაფიული ტალღების მისაღებად საჭირო ძაბვა დამოკიდებულია არა მარტო აღსადგენი იონების ბუნებაზე, არამედ დიდად დამოკიდებული ხსნარის მჟავიანობაზეც. ეს იმით აიხსნება, რომ ორგანულ ნივთიერებათა უმრავლესობის აღდგენა წყალბადის იონების მონაწილეობით ხდება, მაგალითად:



როგორც ამ განტოლებებიდან ჩანს, მჟავიანობის მომატება ადვილეს აღდგენას, ამასთან, ძლიერ მჟავე ხსნარებში პოლაროგრაფიული ტალღები ჩვეულებრივ მიიღება ნაკლები ძაბვის დროს, ვიდრე pH-ის უფრო მაღალი მნიშვნელობისას. ამიტომ ორგანული შენაერთების იდენტიფიკაციისათვის აუცილებელია საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების ნახევარტალღების პოტენციალთა შედარება ორივე ხსნარის ერთნაირი შემადგენლობისა და მჟავიანობის დროს.

მეორე დამახასიათებელი თავისებურება განისაზღვრება მრავალი ორგანული შენაერთის წყალში მცირე ხსნადობით. ამიტომ ხშირად აპოლაროგრაფირებენ საანალიზო ნივთიერებების ხსნარებს ორგანულ გამხსნელებში, მაგალითად, გამხსნელად იყენებენ სპირტს, აცეტონს, ძმარმჟავას, დიოქსანს. გამხსნელის ბუნება დიდ გავლენას ახდენს პოლაროგრაფიული ტალღისა და აღდგენის პოტენციალზე.

ბოლოს, აღდგენა ხშირად ხდება საფეხურებრივად, რამდენიმე სტადიად, და პოლაროგრაფია შეიცავს ორ ან მეტ პოლაროგრაფიულ ტალღას. ასე მაგალითად, იოდოფორმში პირველად აღდგება იოდის ერთი ატომი, ხოლო უფრო უარყოფითი პოტენციალებისას ურთიერთმოქმედებს იოდის უკვე ორი ატომი. ნიტრობენზოლის პოლაროგრაფირებისას ერთი ტალღა შეესაბამება ფენილჰიდროქსილამინის წარმოქმნას, ხოლო მეორე — საბოლოო პროდუქტს (ანილინს):



პოლაროგრაფიული მეთოდით სარგებლობა მოხერხებულია ისეთ შემთხვევებში, როცა საჭიროა განისაზღვროს სხვადასხვა მასალაში ორგანული ნივთიერებების მინარევი, ან ზოგიერთი ორგანული ნივთიერება სხვა ასეთივე ნივთიერებების თანაობისას, ცნობილია, მაგალითად, განსაზღვრის მეთოდები: აკროლეინისა—ტექნიკურ გლიცერინში, ფორმალდეჰიდისა—ერბოს მჟავას ალდეჰიდში, ანტრაქენისა და ფენანტრენის—ქვანახშირის ფისში, ნიტრობენზოლისა—ანილინში, პიკრინის მჟავასი—ფენოლში და ა. შ. აწესრიგებენ რა ხსნარის pH-ს, შეიძლება მიიღონ ფუმარისა და მალეინის მჟავას ცალ-ცალკე ტალღები და განსაზღვრონ ისინი რაოდენობრივად ერთიმეორის თანაობისას. არომატული ჰალოგენწარმოებულები, რომლებიც ბირთვში სხვადასხვა ჰალოიდს შეიცავენ, იძლევიან ტალღას სხვადასხვა პოტენციალზე, რაც წარმოადგენს, მაგალითად, იოდნაფტალინისა და ქლორნაფტალინის ნარევი განსაზღვრის მეთოდის საფუძველს. პოლაროგრაფიულ მეთოდს იყენებენ პოლიმერბუნების პროცესების გამოკვლევისას. ცნობილია პოლიმერულ პროდუქტებში მონომერების განსაზღვრის მეთოდები, მაგალითად სტიროლისა პოლისტიროლში, აკრილონიტრილისა პოლიმერიზაციულ აბაზანებში. ფორმალდეჰიდის ფენოლთან პოლიკონდენსაციის სიჩქარის პოვნა შეიძლება სარეაქციო არეში ფორმალდეჰიდის კონცენტრაციის პოლაროგრაფიული განსაზღვრით.

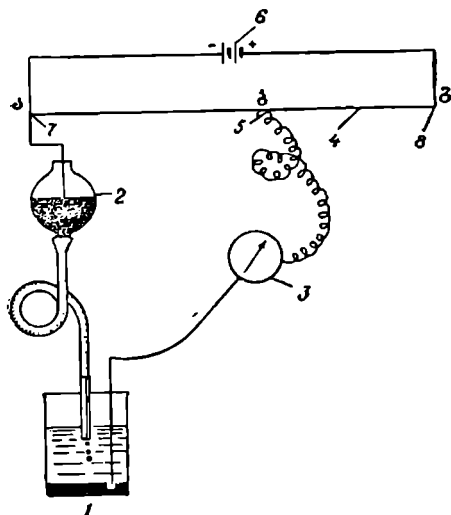
პოლაროგრაფიულ მეთოდს შეუძლია ერთგვარი წარმოდგენა მოგვცეს ორგანული მოლეკულის აგებულებაზე ფუნქციონალური ჯგუფებისა და ჩამნაცვლებების ბუნებაზე და მათ ურთიერთგანლაგებაზე. ჩამნაცვლებების ბუნებასა და ორგანული შენაერთის ნახევარტალღის პოტენციალის გადაწვეას შორის არსებობს გარკვეული კავშირი. ასე მაგალითად, აცეტონში ფენილის რადიკალის შეყვანა უფრო ადვილდება ალდეგანს, ვიდრე წყალბადის ჩანაცვლება მეთილის რადიკალით. ბენზოლის ბირთვში შეყვანილი კარბოქსილის ჯგუფი ნიტროჯგუფის აღდგენის პოტენციალს გადაანაცვლებს დადებითი მხარისკენ უფრო მეტად, ვიდრე პიკროქსილის ჯგუფი ან ქლორის ატომი. ნიტრობენზოლის პოლაროგრაფიკებისას ყველაზე უფრო ადვილად აღდგება პარა-ნაწარმი, ხოლო უფრო ძნელად—მეტადინიტრობენზოლი. ალდეჰიდებში კარბონილის ჯგუფის აღდგენა ადვილდება მოლეკულაში შეუღლებული ორმაგი კავშირის არსებობისას: აკროლეინი $CH_2=CH-CHO$ აღდგება პროპიონის ალდეჰიდზე CH_3CH_2CHO უფრო ადვილად და ა. შ.

§ 60. კოლაროგრაფიული ანალიზის აპარატურა

პოლაროგრაფიაში იყენებენ სპეციალურ ხელსაწყოებს — პოლაროგრაფებს, რომლებიც საშუალებას იძლევა საკმაო სიზუსტით გაიზომოს აღსადგენი ნივთიერების ზღვრული დენის ძალა სხვადასხვა კონცენტრაციისა და ძაბვის შემთხვევაში. სხვადასხვა ტიპის პოლაროგრაფების უმრავლესობის პრინციპული სქემა ნაჩვენებია 51-ე ნახაზზე. საელექტროლიზო კუთრებისადმი მიყენებულ ძაბვას ზრდიან, მცოცავი კონტაქტის რეოქორდზე მარცხნიდან მარჯვნივ გადაწვეით. ვალვანომეტრით აღნიშნავენ სხვადასხვა ძაბვის შესაბამის დენის ძალას. ზოგჯერ დენს ზომავენ უვალვანომეტრად, სხვადასხვა თვითჩამწერი მოწყობილობების, ელექტრონული მილებისა და სხვათა გამოყენებით.

51-ე ნახაზზე გამოსახულ მარტივ სქემას ბევრი ნაკლი აქვს. ამიტომ პოლაროგრაფების სქემაში შეაქვთ დამატებითი კვანძები და მოწყობილობანი. არჩევენ პოლაროგრაფების შემდეგ მთავარ ტიპებს.

1. ვ ი ზ უ ა ლ უ რ ი ხ ე ლ ს ა წ ყ ო ე ბ ი. მათი მოქმედების პრინციპი მდგომარეობს ელექტროლიზურ უჯრედზე მიყენებული ძაბვის სხვადასხვა მნიშვნელობისას სკალაზე გალვანომეტრის ისრის ან მზის ათინათის მდებარეობის უშუა-

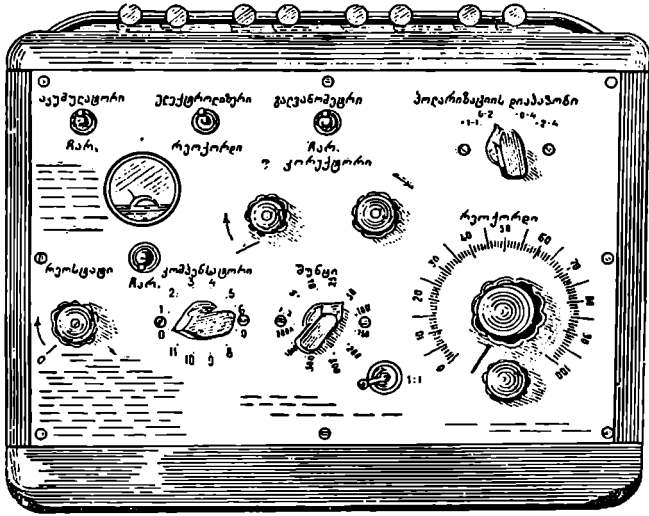


ნახ. 51. პოლაროგრაფიული მოწყობილობის სქემა.
 1—საელექტროლიზო კურკელი; 2—ვერცხლისწყლიანი კურკელი; 3—გალვანომეტრი; 4—გამტარი (წინალობა); 5—მომძრავი კონტაქტი; 6—აქუმულატორი; 7—წინალობის მათეულის ბოლოები.

ლო დაკვირვებაში. შემდეგ ხელით გამოხაზავენ პოლაროგრაფიულ მრუდს, რისთვისაც სათანადო ხაზით აერთებენ გრაფიკზე აღნიშნულ წერტილებს. 52-ე ნახატზე ნაჩვენებია ერთ-ერთი ვიზუალური პოლაროგრაფის—M—7 გარეგნული სახე, ხოლო 53-ე ნახატზე გამოსახულია პოლაროგრაფის კომპლექტში შემავალი სარკისებრი გალვანომეტრი.

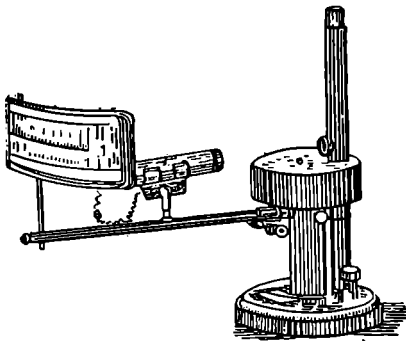
2. ხ ე ლ ს ა წ ყ ო ე ბ ი პ ო ლ ა რ ო გ რ ა ფ ი უ ლ ი ტ ა ლ დ ე ბ ი ს ფ ო ტ ო გ რ ა ფ ი უ ლ ი ჩ ა წ ყ რ ი თ. ამ ხელსაწყოებში პოლაროგრაფიულ სქემაში ჩართული სარკისებრი გალვანომეტრიდან სინათლის სხივი ხედება ფოტოქადალდზე, რომელიც დახვეულია მბრუნავ დოლურაზე. იგი ბრუნავს სინქრონულად ელექტროლიზურ უჯრედზე მიყენებული ძაბვის გაზრდისას. ვიდრე მიყენებული ძაბვა ელექტროლიზისათვის არასაკმარისია, გალვანომეტრში დენი არ გადის და სინათლის სხივი ფოტოქადალდზე ტოვებს ჰორიზონტალურ ხაზს. ელექტროლიზის დაწყების შემდეგ ხსნარში და გალვანომეტრშიც გადის დენი, სარკე გადაიხრება და ფოტოქადალდზე, მისი გამომკლავების შემდეგ, მიიღება პო-

ლაროგრაფიული ტალღა. ერთ-ერთი ასეთი ხელსაწყოთა ფოტოგრაფიული ჩაწერით — ვეროვსკის პოლაროგრაფის საერთო ხედი ნაჩვენებია 54-ე ნახატზე.



ნახ. 52. ვიზუალური პოლაროგრაფის — M — 7-ის პანელი.

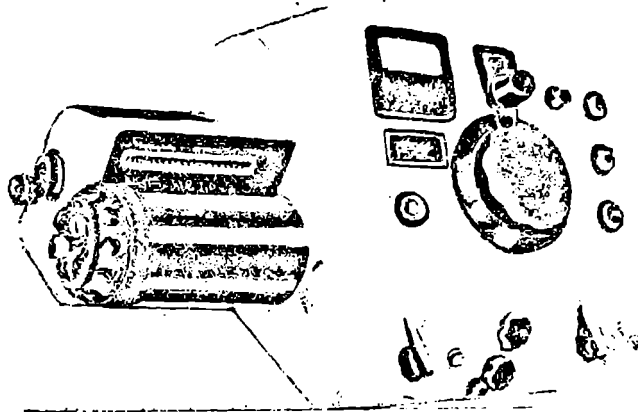
3. თ ვ ი თ ჩ ა მ წ ე რ ი ხ ე ლ ს ა წ ყ ო ე ბ ი. ფოტოგრაფიული ჩაწერა მოუხერხებელია იმით, რომ პოლაროგრაფირების შემდეგ აუცილებელია ქალაქის გამომუშავება ბნელ ოთახში. 55-ე ნახატზე ნაჩვენებია თვითჩამწერი ავტომატური პოლაროგრაფის საერთო ხედი, რომელშიც პოლაროგრაფიული ტალღები ჩაიწერება კალმით ჩვეულებრივ ფოტოქალაქზე. ქალაქის ზოლი გადაინაცვლებს ვერტიკალური მიმართულებით მიყენებული ძაბვის სინქრონულად. კალამი მოძრაობს პერიზონტალური მიმართულებით მხოლოდ მაშინ, როცა საელექტროლიზო ქურქელში გადის დენი, კალამის გადახრა დენის ძალის პრო-



ნახ. 53. პოლაროგრაფ M-7-ის სარკისებრი ვალვომეტრი.

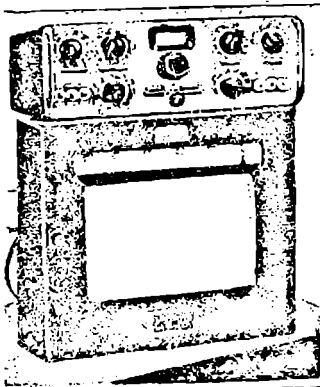
პორციულია. პოლაროგრაფიული ტალღა მიიღება ქალაქზე, როგორც ორი მოძრაობის შედეგის შედეგი — ქალაქისა ვერტიკალური და კალამისა პერიზონტალური მიმართულებით.

4. ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფები. პოლაროგრაფიული ტალღების ჩაწერა შესაძლებელია ოსცილოგრაფის საშუალებით, ელექ-



ნახ. 54. საერთო ხედი გეოროგის პოლაროგრაფისა პოლაროგრაფიული მრუდების ფოტოგრაფიული ჩაწერით.

ტრონიული მილაკის პორიზონტალურ ფირფიტებზე წაწვდიან უჯრედის დენის ძალის პროპორციულ ძაბვას, ხოლო ვერტიკალურზე — უჯრედის ელექტროდებზე ძაბვის პროპორციულ ძაბვას. ელექტრონიული სხივი ძაბვის შეცვლის გაელენით მოძრაობს მილაკის ვერტიკალურ და პორიზონტალურ ფირფიტებზე. ოსცილოგრაფის მალუმინესცირებელ ეკრანზე თვალს ადევნებენ სხივის მოძრაობის შედეგს — პოლაროგრაფიულ ტალღას. ტალღის გარეგანი ფორმა განსხვავდება ჩვეულებრივი პოლაროგრაფიული ტალღებისაგან იმით, რომ გარკვეულ ძაბვაზე შეიძინევა დენის მაქსიმუმი; ეს დამოკიდებულია მილაკის ვერტიკალურ ფირფიტებზე ძაბვის შეცვლის ძალიან დიდ სიჩქარეზე.



ნახ. 55. თეოთამწერი პოლაროგრაფის საერთო ხედი.

§ 61. კულონმეტრიული ანალიზი

ზოგადი დახასიათება. კულონ-მეტრია* ეკუთვნის რაოდენობითი ანალიზის ელექტროქიმიურ მეთოდებს. ახდენენ საკვლევი ხსნარის ელექტროლიზს და ზომავენ ელექტრობის იმ რაოდენ-

* კულონმეტრიის თეორიული საფუძვლები და მისი პრაქტიკული გამოყენება აღწერილია წიგნებში: П. Делакх. Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ, 1957; А. П. Зозуля, „Кулонометрический анализ, Изд.-во „Химия“, 1965; იხ. აგრეთვე მიმოხილვითი სტატიები: П. К. Агасян. Зав. лаб., 22, 7, 1956; В. А. Миркин. Зав. лаб., 26, 292, 1959.

ნობას, რომელიც დაიხარჯა განსასაზღვრავი იონებისა ან ელემენტების ელექტროქიმიურ დაქანგვასა ან აღდგენაზე. ანალიზის შედეგებს გამოიანგარიშებენ ფარადის კანონის მიხედვით, რაც გამოისახება ტოლობით:

$$M = \frac{A}{F_n} It = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} Q, \quad (1)$$

სადაც: M — განსასაზღვრავი იონის ან ელემენტის რაოდენობა გ; F — ფარადის რიცხვი (96500 კულონი); A — ელემენტის ატომური წონა; n — ელექტრონების რიცხვი, რომლებმაც მოცემული იონის ან ელემენტის ელექტროქიმიურ დაქანგვა-აღდგენაში მიიღო მონაწილეობა; I — დენის ძალა; t — ელექტროლიზის ხანგრძლივობა, წმ; Q — ელექტრობის რაოდენობა, კულონები.

კულონმეტრიული მეთოდით შეიძლება ნივთიერების ძალიან მცირე რაოდენობის განსაზღვრა. პირველი ტოლობიდან გამომდინარეობს, რომ მაგალითად 1 მკგ (10^{-6} გ) ვერცხლის 10^{-6} A დენით აღდგენა გრძელდება დაახლოებით 20 წუთს. ვალვანომეტრები კიდევ უფრო სუსტი 10^{-7} — 10^{-8} A რიცხის დენის გაზომვის საშუალებას იძლევა. ელექტროლიზის ხანგრძლივობა აგრეთვე შეიძლება შემცირდეს და დადგენილ იქნას წამშრომით 0,1—0,01 წამის სიზუსტით. ამიტომ კულონმეტრიული მეთოდით შედარებით ადვილია ნივთიერების ულტრამცირე რაოდენობის — მიკროგრამის მესაღედი და მეთასედი ნაწილის განსაზღვრა.

ნებისმიერი კულონმეტრიული განსაზღვრისას საჭიროა ელექტროლიზის ისეთი პირობების შექმნა, რომ დენი იხარჯებოდეს მხოლოდ ჩვენთვის საინტერესო ელექტროქიმიურ რეაქციაზე და არა ისეთ თანაურ რეაქციებზე, რომლებიც დენის ხარჯვას იწვევენ. ამ მხრივ კულონმეტრიული ანალიზი ძლიერ განსხვავდება ელექტროწონითისაგან. უპირველეს ყოვლისა, გარე ძაბვის მკაცრი მოწესრიგება საჭიროა, იგი უნდა უზრუნველყოფდეს საანალიზო ნივთიერების ელექტროლიზს და ამავე დროს არ უნდა იყოს საკმარისი თანაური ელექტროქიმიური რეაქციების წარმოშობისათვის. აუცილებელია აგრეთვე წყლის ელექტროქიმიური დამლის საესებით აცილება თავიდან.

ელექტროლიზის დამთავრების დადგენის ხერხები. კულონმეტრიული მეთოდის დამახასიათებელი თვისებებურება: საჭიროა იმ მომენტის ზუსტად დაჭერა, როდესაც საკვლევი ნივთიერების დაქანგვა თუ აღდგენა პრაქტიკულად სრულად დამთავრდება*. მოცემული ელექტროქიმიური რეაქციის რაოდენობრივი დამთავრების მომენტს ადგენენ სხვადასხვა ხერხით. შეიძლება, მაგალითად საანალიზო ხსნარში შეიტანონ საანალიზო ნივთიერებასთან შეფერილი შენაერთის მომცემი რეაქტივი. მაშინ ელექტროლიზის დამთავრებას გვიჩვენებს ხსნარის დამახასიათებელი შეფერვის გაქრობა. ასე მაგალითად, საზღვრავენ რა ვანადატებს, ინდიკატორად იყენებენ ფენილანტრანის მჟავას, რაც ვანადატის მოქმედებით წარმოქმნის იისფერ შენაერთს. ვანადატის სრული აღდგენის შემდეგ ხსნარის იისფერი შეფერვა ქრება, რადგანაც ინდიკატორი ხელახლა გადადის უფერულ ლეიკონაერთში.

მეორე წესი მდგომარეობს ელექტროლის პოტენციალის გაზომვაში, რომელიც რეაგირებს განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაციის ცვლილებაზე. საბოლოო მომენტში ჩვეულებრივ შეიმჩნევა ამ ინდიკატორული ელექტროლის პოტენციალის მკვეთრი ცვლილება, რაც ელექტროლიზის შეწყვეტის აუცილებლობაზე მიგვითითებს. ელექტროლიზის დასრულების დადგენის ასეთი პოტენციომეტრიული-

* ეს არ ეხება კულონმეტრიის მუდმივი პოტენციალის დროს (იხ. გვ. 230).

ხერხის მაგალითად შეიძლება დავსახელოთ რკინის ორვალენტოვანი იონების კულონმეტრიული განსაზღვრა მისი სამვალენტოვანად დაქანვით. დაქანვის დროს ზომავენ ხსნარში ჩამოვებული პლატინის ელექტროდის პოტენციალს, ეს პოტენციალი დამოკიდებულია ორ- და სამვალენტოვანი რკინის იონების კონცენტრაციების თანაფარდობაზე ხსნარში

$$E = E_0 + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2)$$

ორვალენტოვანი რკინის რაოდენობრივი დაქანვა ხასიათდება თანაფარდობის Fe^{3+}/Fe^{2+} მაქსიმალური ცვლილებებით.

ბოლოს, კულონმეტრიულ ანალიზში განსაზღვრავი იონის კონცენტრაციის ცვლილება ხშირად მოწმდება ამ პეტრიული მეთოდით (იხ. § 122).

კულონმეტრიული მეთოდების კლასიფიკაცია რეაქციის ტიპის მიხედვით. კულონმეტრიაში იყენებენ გაცილებით მეტ ელექტროქიმიურ რეაქციებს, ვიდრე ელექტროწონით ანალიზში. განსაზღვრების ერთი ჯგუფი დამყარებულია მეტალეების კატიონების აღდგენაზე და მათ გამოყოფაზე თავისუფალ მდგომარეობაში



ამ გზით საზღვრავენ სპილენძს, ტყვიას, ბისმუტს, კადმიუმს და ზოგიერთ სხვა მეტალს. კათოდურ მოხერხებულია მეტალური ვერცხლისწყლის გამოყენება, რადგანაც ამალგამების წარმოქმნა ადვილებს მრავალი მეტალის ელექტროლიზურ გამოყოფას. მეორე მხრივ მეტალურ ვერცხლისწყალზე ძლიერ გაძნელებულია წყალბადის გამოყოფა და ამიტომ ადვილდება, თანაური რეაქციის, წყლის დენის მოქმედებით დაშლის თავიდან აცილება.

განსაზღვრების მეორე ჯგუფში იყენებენ შებრუნებით პროცესს — მეტალეების ანოდურ დაქანვას, რომლებიც საანალიზო ხსნარიდან წინასწარაა ელექტროლიზით გამოყოფილი. ეს განსაზღვრები დამყარებულია მეტალეების ანალიზური გახსნისას დახარჯული ელექტრობის რაოდენობის გაზომვაზე:



ასეთი ხერხით შესაძლებელია ვერცხლისა და ზოგიერთი სხვა მეტალის სუბმიკროგრამული რაოდენობის (10^{-8} — 10^{-10} გ) განსაზღვრა.

ბოლოს, განსაზღვრების მესამე ჯგუფი მდგომარეობს ხსნარში იონების ელექტროლიზურ დაქანვაში ან აღდგენაში:



ამ ხერხით რკინის განსაზღვრისას, რკინის ორვალენტოვან იონს დენით ქანგავენ სამვალენტოვანად. დარიშხანის კულონმეტრიული განსაზღვრა დამყარებულია მისი სამვალენტოვანი იონის ხუთვალენტოვანში გადაყვანაზე.

ყველა ჩამოთვლილ შემთხვევაში ელექტრული დენი იხარჯება უშუალოდ განსაზღვრავი იონების დაქანვაზე ან აღდგენაზე. მაგრამ ასეთ პირდაპირ კულონმეტრიულ მეთოდებს პრაქტიკაში შედარებით იშვიათად იყენებენ. გაცილებით მეტად გავრცელებულია, ეგრეთ წოდებული კულონმეტრიული გატიტრის მეთოდი. ამ მეთოდში ელექტროდენის მოქმედების შედეგად მიმდინარე ელექტროქიმიური რეაქციის პარალელურად ხსნარში ხდება აგრეთვე ქიმიური რეაქცია განსაზღვრავ ნივთიერებასა და ელექტროქიმიური რეაქციის პროდუქტს შორის. ამ დროს დენი უმთავრესად იმ გარეშე იონების ელექტროქიმიურ დაქანვა-აღდ-

გენაზე იხარჯება, რომლებიც სპეციალურად შეაქმნეს ხსნარში დიდი სიქარბით. დაქანგვა-აღდგენის პროდუქტები შემდეგ კიმიურად ურთიერთმოქმედებენ განსაზღვრავ ნივთიერებებთან. ასეთი ხერხი საშუალებას იძლევა თავიდან ავიცილოთ არასასურველი თანაური რეაქციები, რომელთაგანაც მთავარი—წყლის დაშლაა.

განვიხილოთ ამ მეთოდით ოთხვალენტოვანი ცეროუმის იონების კულონმეტრიული განსაზღვრა სამვალენტოვანი რკინის დიდი სიქარბის თანაობისას. ელექტროლიზის დროს Ce^{4+} აღდგება კათოდზე:



მაგრამ როცა Ce^{4+} იონების რაოდენობა ხსნარში იმდენად შემცირდება, რომ მასში დენის ვავლა თითქმის შეუძლებელი ხდება, უკანასკნელი იხარჯება არა წყლის დაშლაზე, არამედ Fe^{3+} -ის აღდგენაზე:



წარმოქმნილი Fe^{2+} იონები დაუყოვნებლივ შედის რეაქციაში Ce^{4+} -ის იონებთან:



ამგვარად, საბოლოო ანგარიშით დახარჯული ელექტრობის რაოდენობა ეკვივალენტური აღმოჩნდება ხსნარში მყოფი Ce^{4+} -იონთა რაოდენობისა.

Fe^{3+} იონები ელექტრონების გადამტანის როლს ასრულებს კათოდთან Ce^{4+} იონებზე. Fe^{3+} -ის იონების მნიშვნელოვანი კონცენტრაცია ხსნარში საშუალებას იძლევა, რომ ელექტროლიზის დროს შენარჩუნებულ იქნას უფრო მეტი დენის ძალა, ვიდრე მათი ართანაობისას და უფრო სწრაფად დამთავრდეს განსაზღვრა.

Ce^{4+} -ის განსაზღვრის ზემოდ აღწერილი კულონმეტრიული ხერხი წარმოადგენს Ce^{4+} -ის Fe^{2+} -ის მარილის ხსნარით ჩვეულებრივი გატიტრისას ცნობილ ანალიზის, მაგრამ ჩვეულებრივი მოცულობითი ანალიზური განსაზღვრისაგან განსხვავებით, Fe^{2+} იონები კულონმეტრიაში არ შედის გამზადებულ სამუშაო ხსნარში, არამედ წარმოიქმნება დენით ელექტროლიზის პროცესში. ამიტომ მეთოდმა მიიღო კულონმეტრიული გატიტრის სახელწოდება.

კულონმეტრიულ გატიტრას აქვს მთელი რიგი შემთხვევაში მნიშვნელოვანი უპირატესობა ჩვეულებრივ გატიტრასთან შედარებით. არ არის საჭირო სამუშაო ხსნარების დამზადება და მათი ზუსტი კონცენტრაციის დადგენა. წარმოსაქმნელ გამტიტრავ ნივთიერებად შეიძლება ისეთი ნივთიერებების გამოყენება, რომლებიც ნაკლებად მდგრადია ჩვეულებრივ პირობებში და ამიტომ უვარგისია სამუშაო ხსნარების მოსამზადებლად. სხვადასხვა დამენავებების კულონმეტრიული გატიტრა ადვილად ხორციელდება წარმოქმნილი იონებით Ti^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{+} და სხვ. ამ ხერხით შეიძლება განისაზღვროს მაგალითად, ქრომი, მანგანუმი, ვანადიუმი და ზოგიერთი სხვა ელემენტი. მათი წინასწარ გადაყვანის შემდეგ მაღალი ვალენტობის ნაერთებში აღმდგენლების, მაგალითად, სამვალენტოვანი დარიშხანისა და სტიბიუმის, აგრეთვე ერთვალენტოვანი ტალიუმის გატიტრისათვის იყენებენ აღდგენილ თავისუფალ ბრომს ან იოდს.

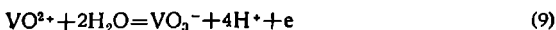
ზემოთ განხილულ მაგალითში გამტიტრავი იონების Fe^{2+} წარმოქმნა ხდება იმავე ხსნარში, რომელშიაც იმყოფებოდა Ce^{4+} -ის განსაზღვრავი იონები. ამიტომ ასეთმა ხერხმა მიიღო სახელწოდება: კულონმეტრიული გატიტრის შიგა აღდგენით. ზოგიერთ შემთხვევაში იყენებენ კულონმეტრიულ გატიტრას გარე აღდგენით, როცა

წარმოქმნილი იონებს ღებულობენ ცალკე ქურქელში. კულონმეტრიული გატიტრება გარე წარმოქმნით ნაკლებად გავრცელებულია.

ელექტრობის რაოდენობის გაზომვა კულონმეტრიაში. როგორც უკვე აღნიშნული იყო, ანალიზის შედეგების გამომანგარიშებისათვის ფარადის კანონის მიხედვით აუცილებელია ზუსტად გაიზომოს ელექტრობის ის Q რაოდენობა, რომელიც დახარჯულია მოცემულ ელექტროქიმიურ რეაქციაზე. Q -ს გაზომვა შეიძლება შესრულდეს სხვადასხვა ხერხით, რომელთაგანაც მთავარი ქვემოთაა განხილული.

1. Q -ს გაზომვა კულონმეტრებით. კულონმეტრები — ხელსაწყოები, რომლებიც ელექტრობის რაოდენობას ზომავს, ჩართულია ქაქვეში საელექტროლიზო უჯრედთან თანმიმდევრობით. კულონმეტრიული ანალიზის მიზნებისათვის საინტერესოა გაზიანი და ტიტრაციული კულონმეტრები. გაზური კულონმეტრების წარმომადგენელია წყლის კულონმეტრი, რომელშიც დენის მოქმედებით წყლის ელექტროლიზი მიმდინარეობს, რის შედეგად გამოიყოფა წყალბადისა და ეანგბადის გაზიანი ნარევი. გაზიანი ნარევის მოცულობას, რომელიც გავილი ელექტრობის პროპორციულია, ზომავენ დაყალიბებული ბიურეტით.

ტიტრაციული კულონმეტრებიდან შეიძლება დასახელდეს — ვანადიუმის კულონმეტრი, მისი მოქმედება დამყარებულია ვანადილის იონის დაქანგვაზე მისი გოგირდმკავა მარილის ხსნარში:



ელექტროქიმიური დაქანგვის დროს წარმოქმნილი ვანადატის რაოდენობას ადგენენ ორვალენტოვანი რკინის სულფატის საშუალო ხსნარით გატიტრებით ინდიკატორის — ფენილანტრანოლმკავას თანაობისას. 96500 კულონი რკინის სულფატის 1000 მლ N ხსნარის ეკვივალენტურია; მაშასადამე, 1 კულონი შეესაბამება $FeSO_4$ -ის 0,1 N ხსნარის 0,104 მლ.

2. კულონმეტრია დენის მუდმივი ძალის დროს. Q -ს გაზომვა ღერის ქრონომეტრიული მეთოდით. მეთოდი იმაში მდგომარეობს, რომ მთელი ელექტროლიზის განმავლობაში დენის ძალას ინარჩუნებენ უცვლელად, ელექტროლიზის ხანგრძლივობას კი ზომავენ წამშზომით. ელექტრობის რაოდენობას Q -ს ანგარიშობენ დენის ძალის J — ამპერებით ელექტროლიზის დროზე t — წამებით გამრავლებით.

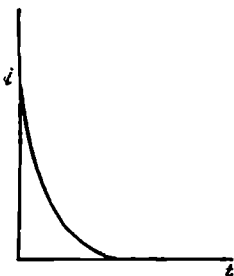
$$Q = Jt \quad (10)$$

ეს წესი უფრო ზუსტია, ვიდრე წინა და საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ნივთიერება გაცილებით ნაკლები რაოდენობით.

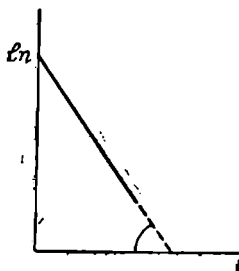
დენის მუდმივი ძალა რომ შეინარჩუნონ, წრედში საელექტროლიზო უჯრედთან თანმიმდევრობით რთავენ 10—25 ათასი ომის რიგის მაღალომიან წინალობას. დენის წყაროს ძაბვა—100—200 V. უჯრედის ელექტროდებზე ძაბვა ჩვეულებრივ რამდენადმე მატულობს ელექტროლიზის დროს ხსნარში იონების კონცენტრაციის ცვლილების გამო. ეს მომატება იშვიათად არის ვოლტის რამდენიმე მეათედზე მეტი. ასეთი მერყეობა დენის წყაროს ძაბვის სიდიდესთან შედარებით უმნიშვნელოა და ამიტომ თითქმის არ ახდენს გავლენას დენის ძალაზე, რომელიც მთელი ელექტროლიზის პროცესში პრაქტიკულად მუდმივი რჩება.

ელექტრობის განსაზღვრის ქრონომეტრიულ მეთოდს იყენებენ უმთავრესად კულონმეტრიულ გატიტრისას.

კულონმეტრია მუდმივი პოტენციალის დროს. მეთოდი დამყარებულია სამუშაო ელექტროდის პოტენციალის სიდიდისა და მთელი ელექტროლიზის განმავლობაში ამ პოტენციალის მუდმივი მნიშვნელობის შენარჩუნების კონტროლზე. დენის ძალა თანდათან მცირდება, რადგან განსასაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაცია განუწყვეტლივ ეცემა. დენის ძალის ექსპერიმენტული დამოკიდებულება ელექტროლიზის დროზე გამოისახება 56-ე ნახაზზე მოყვანილი მაჩვენებლიანი მრუდით. განსასაზღვრავი იონის სრულ დაყენებაზე ან აღდგენაზე დახარჯული ელექტრობის საერთო რაოდენობა გამოისახება ფართობით, რომელიც შემოფარგლულია მრუდით დენის ძალა—



ნახ. 56. დენის ძალის დამოკიდებულება ელექტროლიზის დროზე მუდმივი პოტენციალით კულონმეტრის დროს.



ნახ. 57. დენის ძალის ნახევარადლოგარითმული დამოკიდებულება ელექტროლიზის დროზე მუდმივი პოტენციალით კულონმეტრის დროს.

დრო და კოორდინატების ღერძებით. უფრო მოხერხებულია სარგებლობა ნახევარადლოგარითმული დამოკიდებულებით $\ln i = f(t)$ სარგებლობა, რომელიც გამოისახება სწორი ხაზით (ნახ. 57). Q სიდიდის გამოანგარიშება შეიძლება განტოლებით:

$$Q = \frac{i_0}{lg \alpha},$$

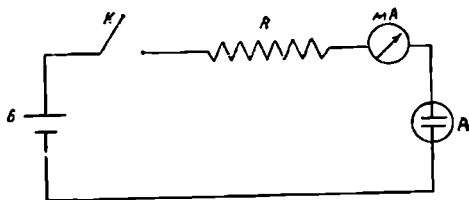
სადაც i_0 დენის საწყისი ძალაა, $tg \alpha$ — სწორის $i = f(t)$ დახრის კუთხის ტანგენსი; რომელიც უშუალოდ 57-ე ნახაზზე ნაჩვენებია გრაფიკით იზომება.

ნახევარადლოგარითმული სწორის დახრა შეიძლება განისაზღვროს რამდენიმე წერტილით, რომელიც შეესაბამება ელექტროლიზის საწყისი პერიოდის დენის ძალას; ეს საშუალებას იძლევა Q გამოანგარიშებულ იქნას ელექტროლიზის დამთავრებამდე.

კულონმეტრის მეთოდში მუდმივი პოტენციალის დროს იყენებენ აგრეთვე სხვადასხვა ტიპის კულონმეტრებს. ასეთ შემთხვევებში ელექტროლიზს აწარმოებენ მანამდე, ვიდრე დენის ძალა პრაქტიკულად ნულის ტოლი არ გახდება.

ქრომატების კულონმეტრიული გატიტვრა ელექტრულად აღდგენილი ორვალენტოვანი რკინის იონებით. ელექტროლიზს აწარმოებენ უცვლელი დენის ძალით. ჩართვის სქემა ნაჩვენებია 58-ე ნახაზზე. მუდმივი დენის წყაროდ შეიძლება მშრალი ელემენტების B ბატარეის ან კენოტრონული გამასწორებლის გამოყენება; ძაბვა 200—250V, .

მომწესრიგებელი წინაღობა 20 000—25 000 ომი, mA მილიამპერმეტრის სკალა 10—50 mA. A — უჯრედი ელექტროლიზისათვის, K—გასაღები. საელექტროლიზო ჭურჭელი წარმოადგენს კიქას, რომელშიც ჩამავრებულია ფირფიტის მაგარი ორი ელექტროდი. პლატინის ანოდს ათავსებენ სინჯარაში, რომელსაც აქვს ფორებიანი ძირი, რაც ჰყოფს ანოდისა და კათოდის არეს. საანალიზო ხსნარიან კიქას ელექტროლიზის დროს დგამენ მაგნიტურ სარეველაზე.



ნახ. 58. ელენმეტრის სქემა დენის მუდმივი ძალის დროს: E—მუდმივი დენის წყარო; R—მომწესრიგებელი წინაღობა 10—25 ათას ომი; mA—მილიამპერმეტრი სკალით 10—50 mA; A—უჯრედი ელექტროლიზისათვის; K—ჩამკეტი.

გ ა ნ ს ა ზ დ ე რ ი ს მ ს ე ლ ე ლ ო ბ ა . გატიტერისათვის განკუთვნილ ჭურჭელში ასხამენ საანალიზო ხსნარს; 2—15 მლ, კალიუმის ბიქრომატის 0,001 N ხსნარს 2 მლ 18 N გოგირდმჟავას, 10 მლ 85%-იან ფოსფორმჟავას 5 მლ 0,6 N რკინაამონიუმის შაბის ხსნარს (4 N H₂SO₄-ის მიმართ) და 2—? წვე. ფენილანტრანილმჟავას (ინდიკატორია) (1%-იან ხსნარს). იისფერ ხსნარს ჭურჭელში აზავეებენ გამობდილი წყლით ისე, რომ ელექტროდები დაიფაროს ხსნარით. ჭურჭელს დგამენ მაგნიტურ სარეველაზე, რომელსაც რთავენ ელექტროლიზის დაწყებამდე 1—2 წუთით ადრე. ჩართავენ დენს და მაშინვე ამუშავებენ წამმზომს. მილიამპერმეტრზე აღნიშნავენ დენის ძალის ჩვენებას. ელექტროლიზს ახდენენ ხსნარის იისფერის გაქრობამდე, რის შემდეგაც აჩერებენ წამმზომს და განმეორებით ჩაიწერენ მილიამპერმეტრის ჩვენებას. განსაზღვრის შედეგებს გაიანგარიშებენ ფორმულით:

$$M_{Cr^{3+}} = \frac{52,01 I \cdot t}{3 \cdot 96500} \quad (11)$$

სადაც $M_{Cr^{3+}}$ — საპოენი ქრომის რაოდენობა, გ; 52,01 — ქრომის გრამატომური წონა; I — დენის ძალა წრედში (ორი ჩვენებიდან საშუალო); t — ელექტროლიზის დრო; q — ელექტრონების რაოდენობა, რომლებიც მონაწილეობას იღებს ქრომის თითოეული იონის აღდგენაში; 96500 — ფარადის რიცხვი.

ფოტომეტრიული ანალიზი

§ 62. კოლორიმეტრიული და სპექტროფოტომეტრიული ანალიზი

ფოტომეტრიულ ანალიზში განსასაზღვრავი კომპონენტი გადაყავთ შეფერილ ან, საერთოდ, სინათლის მშთანთქმელ ნაერთში. რეაქციის პროდუქტის რაოდენობას საზღვრავენ სინათლის მშთანთქმის მიხედვით. ყველა ფოტომეტრიული განსაზღვრის დროს მთავარი ყურადღება უნდა მიექცეს შეფერილი ნაერთის წარმოქმნის ქიმიური რეაქციის შერჩევასა და მის სწორ შესრულებას. ოპერაციის ეს ნაწილი საერთოა ანალიზის ყველა ფოტომეტრიული მეთოდისათვის. საბოლოო სტადია კი რეაქციის შეფერილი პროდუქტის რაოდენობის (კონცენტრაციის) გაზომვა შეიძლება შესრულდეს სხვადასხვა მეთოდით ტექნიკური პირობების ან იმისდა მიხედვით, თუ რა ხელსაწყოებია ლაბორატორიაში. არჩევენ რეაქციის შეფერილი პროდუქტის კონცენტრაციის გაზომვის რამდენიმე ხერხს; უფრო მნიშვნელოვანია შემდეგი: ა) კოლორიმეტრიული განსაზღვრა, როცა საკვლევი ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას ან ფერს ვიზუალურად ადარებენ სტანდარტული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას ან ფერს; ბ) სპექტროფოტომეტრია— სინათლის მშთანთქმის (ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის) გაზომვა ტალღის რაღაც განსაზღვრული სიგრძისას ან ტალღათა სიგრძეების ვიწრო ინტერვალში. საშუალო ადგილს იკავებს გაზომვა ფოტოელემენტთან ხელსაწყოებზე (ფოტოელექტროკოლორიმეტრებით), რომლებიც აღჭურვილია შუქფილტრებით ან პულფრინის ფოტომეტრის ტიპის ხელსაწყოებზე, სადაც დაკვირვებას აწარმოებენ ვიზუალურად, მაგრამ სპექტრის რაღაც ვიწრო არეში. სინათლის მშთანთქმის გაზომვის ამა თუ იმ მეთოდის შერჩევას უმრავლეს შემთხვევაში ნაკლები მნიშვნელობა აქვს, ვიდრე რეაქტივის ქიმიური პირობებისას. მიუხედავად ამისა, სპექტრის უფრო ვიწრო არეში გაზომვას აქვს რიგი უპირატესობა*: შესაძლებელია მგრძობიარობისა და სიზუსტის გაზრდა, აგრეთვე ნარევეში ერთდროულად რამდენიმე შეფერილი შენაერთის განსაზღვრა. სპექტროფოტომეტრები შუქმშთანთქმის გამოყენების საშუალებას იძლევა სპექტრის ულტრაიისფერსა და ინფრაწითელ არეში. შეფერილი შენაერთის წარმოქმნის რეაქციის გამოყენება რაოდენობით ანალიზში მოითხოვს მთელი რიგი პირობების შესრულებას. ეს პირობები ან „მოთხოვნები რეაქციისადმი“ ხშირად ანალოგიურია წონით ანალიზში გამოყენებული რეაქციის პირობებისა. კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს აუცილებელია,

* А. К. Б а б к о, Химическая наука и промышленность, 4, 164, 1959.

რაც შეიძლება უფრო სრულად (რაოდენობრივად) იქნას გადაყვანილი განსასაზღვრავი კომპონენტი შეფერილ შენაერთში. შემდეგ აუცილებელია, რომ ამ შენაერთს ჰქონდეს შეძლებისდაგვარად განსაზღვრული შედგენილობა, რადგან სხვა შედგენილობის შენაერთის წარმოქმნას (სტანდარტულ ხსნართან შედარებით) შეუძლია გამოიწვიოს ფერის ან შეფერვის ინტენსივობის შეცვლა.

ამ პირობების დასაცავად ჩვეულებრივ საჭიროა ხსნარში რეაქტივის ჰარბად შეტანა, რათა წონასწორობამ გადაინაცლოს გარკვეული შეფერილი შენაერთის წარმოქმნის მხარეზე. თუ რეაქტივი სუსტი მქაევას ანიონს წარმოადგენს, მაშინ განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია წყალბად-იონთა გარკვეული კონცენტრაციის დაცვა, რათა მაღალი მქაევიანობის დროს შეფერილი შენაერთები ხშირად არ წარმოიქმნება ან წარმოიქმნება არასრულად.

პრაქტიკული მხრივ კოლორიმეტრიულ ანალიზს, წონით ანალიზთან შედარებით, შემდეგი თავისებურებანი ახასიათებს. კოლორიმეტრიული ანალიზი სრულდება გაცილებით უფრო სწრაფად. მართლაც, წონით ანალიზში რეაქტივის შესრულების შემდეგ ბევრი დრო იხარჯება რეაქტივის პროდუქტის გამოყოფასა და მის წონით ფორმაში გადაყვანაზე. კოლორიმეტრიული ანალიზის დროს ჩვეულებრივ რეაქტივის შესრულებისთანავეა შესაძლებელი ხსნარის შეფერვის ინტენსივობის განსაზღვრა.

კოლორიმეტრიული ანალიზი გამოირჩევა მაღალი მგრძობიარობით. ასე მაგალითად, $1 \cdot 10^{-4}$ გ მანგანუმის აწონა ჩვეულებრივ ანალიზურ სასწორზე პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან დასახელებული რაოდენობა სასწორის მგრძობიარობის ზღვარს წარმოადგენს (იხ. § 28). მაშინ, როდესაც მანგანუმის გრამის ათი მეთასედი ნაწილის განსაზღვრა ადვილად ხერხდება კოლორიმეტრიული მეთოდით. ამისათვის მანგანუმი გადაჰყავთ პერმანგანატში და ზომავენ მიღებული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას. ამ გზით შესაძლებელია განსაზღვრა $1 \cdot 10^{-6}$ გ მანგანუმისაც კი 5 მლ ხსნარში.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ განსასაზღვრავი ელემენტის დიდი რაოდენობის დროს ანალიზის წონითი და მოცულობითი მეთოდები იძლევა უფრო ზუსტ შედეგებს. ეს აიხსნება ნაწილობრივ ოპტიკური აპარატურის ნაკლოვანებით (სასწორთან შედარებით), აგრეთვე შეფერილი შენაერთის წარმოქმნის რეაქტივის ქიმიური პირობების არასაკმაო ცოდნით. მაგრამ ამა თუ იმ კომპონენტის მცირე შემცველობისას კოლორიმეტრიული მეთოდი იძლევა უფრო ზუსტ შედეგებს. ანალიზურ სასწორზე $1 \cdot 10^{-3}$ გ ნიეთიერების რაოდენობის აწონისას განსაზღვრის შესაძლებელი შეცდომა შეადგენს $\pm 10\%$, ხოლო ნაკლები რაოდენობების აწონა პრაქტიკულად შეუძლებელია; ნიეთიერებების ასეთი რაოდენობების კოლორიმეტრიული განსაზღვრა კი (როგორც ეს მანგანუმის მაგალითზე იყო ნაჩვენები) სავსებით შესაძლებელია.

სისწრაფისა და მგრძობიარობის გარდა, მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიაში გამოყენებული მრავალი რეაქტივის სპეციფიკურობას, და აგრეთვე მეთოდის სიმარტივეს. ყველა აღნიშნულმა თავისებურებამ განაპირობა კოლორიმეტრიული ანალიზის ფართო გამოყენება. ამ მეთოდს ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ მეტალბსა, შენადნობებსა, მინერალებსა, მადნებსა, ქიმიურ რეაქტივებსა და სხვა მასალებში* მცირე რაოდენობა მინარეების განსაზღვრისათვის.

* А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951.

შეფერილი კომპლექსური შენაერთების ქიმიის განვითარება და ახალი, უფრო სრულყოფილი, სპექტროფოტომეტრების შექმნა პ რ ე ც ი უ ლ ი (მაღალხარისხოვანი) ფოტომეტრიის გამოყენების საშუალებას იძლევა. მას აგრეთვე იყენებენ საანალიზო მასალის ძირითადი კომპონენტების განსაზღვრისათვის. სხვადასხვა ფაქტორების ზუსტი გათვალისწინებით და პირობების მკაცრი დაცვით (ქიმიური პირობები, ტემპერატურა და სხვ.), შესაძლებელია მრავალი კომპონენტის* განსაზღვრა 0,1—0,2 %-მდე ფართობითი სიზუსტით.

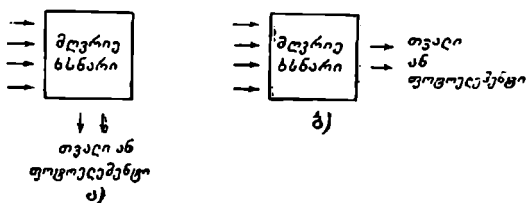
მუშაობის საერთო პირობების მიხედვით კოლორიმეტრიულ მეთოდთან ახლოსა ანალიზის ნეფელომეტრიული და ტურბიდიმეტრიული მეთოდები. ორივე ეს მეთოდი იმას ემყარება, რომ განსაზღვრავი კომპონენტი გადაჰყავთ უხსნად შენაერთში, რომელიც შეწონილია წყლის ფაზაში, შემდეგ ზომავენ შემღვრევის ინტენსივობას. ამისათვის შეიძლება გაფანტული სინათლის ინტენსივობის ან ხსნარში გავლილი სინათლის შესუსტების გაზომვა.

ქლორიდების განზვევებულ ხსნარზე, რომლის 1 ლ 10—20 მგ ქლორიდებს შეიცავს ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის დამატება იწვევს მღვრიე, ოპალესცენციის მომცემი ხსნარის წარმოქმნას. თუ ამ ხსნარს განვიხილავთ გამკვლე სინათლეში, შევამჩნევთ სინათლის ინტენსივობის შესუსტებას. სინათლის ნაკადის ინტენსივობის შესუსტების გაზომვაზე დამყარებულ განსაზღვრებს ტ უ რ ბ ი დ ი მ ე ტ რ ი ა ეწოდება.

სიმღვრივის წარმოქმნის ეფექტი კიდევ უფრო შესამჩნევია, თუ მუქ ფონზე მყოფ ხსნარს შევხედავთ სინათლის ნაკადის პერპენდიკულარულად. მაშინ ამჩნევენ სინათლის გაფანტვას ცალკეული მყარი ნაწილაკების მიერ. გაფანტული სინათლის ინტენსივობის გაზომვაზე დამყარებულ მეთოდს ნ ე ფ ე ლ ო მ ე ტ რ ი ა ეწოდება.

სიმღვრივის ინტენსივობის გაზომვის ნეფელომეტრიულსა და ტურბიდიმეტრიულ მეთოდებს შორის განსხვავება ჩანს ნახ. 59-ზე ნაჩვენები სქემების შედარებიდან.

გაზომვის ხერხს, რომელიც ახლოა ნეფელომეტრიასთან, იყენებენ ანალიზის ლ უ მ ი ნ ე ს ც ე ნ ც ი უ რ (ფლუორესცენციულ) მეთოდში. ამ მეთოდით მუ-



სურ. 59. ნეფელომეტრიული (ა) და ტურბიდიმეტრიული (ბ) ცელებების სქემები.

შაობისას საკვლევ ხსნარში ატარებენ ულტრაიისფერ სინათლეს. ჩვეულებრივ— ისეთს, რომელიც თავისუფალია სპექტრის ხილული ნაწილისაგან ნიკელის ქანგის შემკველ სპეციალურ მუქ მინაში „გაფილტვრით“. განსაზღვრავი კომპონენ-

* H. Specker, E. Jackwort, H. Hartkamp. Z. Analyt. Chem. 160. 165, 1958; C. Crawford, Analyt. Chem., 31, 343, 1959.

ტი გადაწყვეთ შენაერთში, რომელსაც ხსნარში (ზოგჯერ შეწონილ მდგომარეობაში) ულტრაიისფერ სინათლეში ნათების უნარი აქვს. ამ დროს ულტრაიისფერი სინათლის ნაწილი გარდაიქმნება ხილულ სინათლედ. რაოდენობით ანალიზში ზომავენ ამ გაფანტული ხილული სინათლის ინტენსივობას. ლუმინესცენციური ანალიზი ხასიათდება მაღალი მგრძნობიარობით და მას იყენებენ მრავალი განსაზღვრისათვის*.

ნეფელომეტრიულ და ტურბიდიმეტრიულ მეთოდს იყენებენ შედარებით იშვიათად, ჩვეულებრივ, მხოლოდ ისეთი ელემენტების განსაზღვრის დროს, რომლებსთვისაც ცნობილი არ არის ფერადი რეაქციები. სინათლის გაფანტვა დამოკიდებულია არა მარტო მყარი ფაზის რაოდენობაზე მოცულობის ერთეულში, არამედ ნაწილაკების ზომასა და ხასიათზეც. მყარი ფაზის ნაწილაკების ზომა იცვლება გარეშე ელექტროლიტების კონცენტრაციის, ხსნარების შერევის მიმდევრობის, სისწრაფისა და სხვათა მიხედვით. ეს გარემოებანი მნიშვნელოვნად ამცირებს განსაზღვრის სიზუსტეს. ამგვარად, მეთოდების აღწერილი ჯგუფიდან უფრო მოხერხებული, ხელმისაწვდომი და გავრცელებულია კოლორიმეტრია და სპექტროფოტომეტრია.

კოლორიმეტრიაში გამოყენებული შეფერილი შენაერთების ზოგადი დახასიათება. როგორც ნაჩვენებია იყო, კოლორიმეტრიული განსაზღვრა შედგება ორი ეტაპისაგან: 1) განსასაზღვრავი კომპონენტის შეფერილ შენაერთში გადაყვანა, 2) შეფერვის ინტენსივობის გაზომვა.

როდესაც კოლორიმეტრიული განსაზღვრის ამა თუ იმ მეთოდზე ლაპარაკობენ, ჩვეულებრივ მხედველობაში აქვთ განსასაზღვრავი კომპონენტის შეფერილ შენაერთში გადაყვანა, ე. ი. ესა თუ ის რეაქცია ან რეაქციათა სისტემა. კოლორიმეტრიული განსაზღვრის მეთოდის არჩევა დამოკიდებულია კონკრეტულ პირობებზე. უმთავრესად მგრძნობიარობისა და სიზუსტისადმი მოთხოვნებზე. აგრეთვე გარეშე ნივთიერებების თანაობაზე.

შეფერილი შენაერთის ხსნარის მიღების შემდეგ შეფერვის ინტენსივობის გაზომვა უფრო ხშირად შესაძლებელია ნებისმიერი ხელმისაწვდომი წესით. შეფერვის ინტენსივობის გაზომვის მეთოდის არჩევა უმთავრესად დამოკიდებულია ლაბორატორიაში ამა თუ იმ ხელსაწყოს არსებობაზე, და არა შეფერილი შენაერთის ინდივიდუალურ თვისებებზე**.

განსასაზღვრავი იონის შეფერილ შენაერთში გადაყვანისათვის იყენებენ რეაქციის სხვადასხვა ტიპს. ამასთან, უფრო მეტი მნიშვნელობა აქვს კომპლექსური ხასიათის შეფერილი შენაერთების წარმოქმნის რეაქციებს. შეფერილი კომპლექსური ნივთიერების სხვადასხვა ჯგუფიდან მოვიყვანთ უფრო დამახასიათებლებს.

ჰ ა ლ გ ე ნ ი ლ უ რ ი დ ა რ ო დ ა ნ ი დ უ ლ ი კ ო მ პ ლ ე ქ ს ე ბ ი. ბისმუტის კოლორიმეტრიული განსაზღვრა დამყარებულია ბისმუტის იონის გადაყვა-

* См. М. А. Константинова-Шлезингер. Люминесцентный анализ. Изд. АН СССР, 1948; Реферативный сборник по люминесцентному анализу. Изд. АН СССР, 1951 и 1954; В. Л. Левшин. Труды комиссии по аналитической химии т. I (IV), 1947. стр. 128—152; Физика и техника спектрального анализа. Люминесцентный анализ. Изд. Физк. мат. литературы, 1961.

** ცალკეულ შემთხვევაში გაზომვის ზოგიერთი მეთოდი უეარგისია; ასე მაგალითად, უხერხულია სხალის მეთოდის გამოყენება დროის მიხედვით არამდგრად შენაერთთა ხსნარების შეფერვის ინტენსივობის (მაგალითად, რკინის როდანიდულ კომპლექსების) გაზომვისას, რადგანაც იგი შენახვისას უფერულდება. ამას გარდა, შენაერთის ინდივიდუალურ დახასიათებებს მნიშვნელობა აქვს სპექტრის უმანის არჩევისათვის, რომელშიც უფრო მიზანშეწონილია მოცემული ხსნარის მიერ სინათლის შთანთქმის გაზომვა.

ნაზე ყვითელი ფერის კომპლექსურ ბისმუტ-იოდ-წყალბადმქავეაში. ანალოგიურ შენაერთს წარმოქმნის სტიბიუმი. ცნობილია აგრეთვე სხვა მეტალების (რკინის, სპილენძის, კობალტის და ა. შ. შეფერილი ჰალოგენიდური კომპლექსები. ძალიან კარგადაა ცნობილი და კოლორიმეტრიაში ხშირად იყენებენ როდანიდულ კომპლექსებს. როდანიდ-იონები მკავე არეში წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსებს რკინის (III), კობალტის (II), მოლიბდენის (V), ვოლფრამის (V), ნიობიუმის (V), ბისმუტისა (III) და სხვა იონებთან. ყველა ეს კომპლექსი ხასიათდება საკმაო ინტენსიური შეფერვით.

მათი ნაკლია მნიშვნელოვანი დისოციაცია და აგრეთვე (სხვადასხვა კონცენტრაციის დროს) შეფერვით განსხვავებული სხვადასხვა შედგენილობის შენაერთების წარმოქმნა. ამასთან დაკავშირებით საჭიროა სპეციალური ზომების მიღება ისეთი პირობების შესაქმნელად, რომ ხსნარის შეფერვის ინტენსივობასა და განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაციის შორის ზუსტი პროპორციულობა შეიქმნას. სხვადასხვა შეფერილი შენაერთების წარმოქმნის პირობები უფრო დაწერილებით განხილულა § 64-ში.

შ ე ფ ე რ ი ლ ი შე ნ ა ე რ თ ე ბ ი წყ ა ლ ბ ა დ ი ს ზ ე უ ა ნ გ თ ა ნ ა . ცნობილია ტიტანის, ვანადიუმის, ურანის მოლიბდენისა და სხვ. ასეთი შენაერთები. შენაერთთა ეს ჯგუფი წინა ჯგუფთან შედარებით ხასიათდება ნაკლები დისოციაციით, ე. ი. მეტი მდგრადობით. ამას გარდა, ჩვეულებრივ წარმოიქმნება მხოლოდ ერთნაირი შედგენილობის შეფერილი შენაერთები, ხოლო ამ ჯგუფის შეფერილი შენაერთების გამოყენებისას საჭიროა ყველა რეაქტივის კონცენტრაციის გარკვეულ ინტერვალში შენარჩუნება.

ჰ ე ტ ე რ ო პ ო ლ ი მ ქ ა ე ე ბ ი . კარგადაა ცნობილი ფოსფორმოლიბდენ-მკავეს $H_2[P(Mo_3O_{10})_4]$ წარმოქმნა; ამ ყვითელი შენაერთის წარმოქმნაზეა დამყარებული მეტალებში, მთის ქანებსა და ა. შ. ფოსფორის მცირე რაოდენობის განსაზღვრის სხვადასხვა მეთოდი. მსგავს შენაერთებს იძლევა სილიციუმი და დარიშხანი. დასახელებული ელემენტების ჰეტეროპოლიმქავეების შესაფერი აღმდგენლებით დამუშავებისას წარმოიქმნება აღდგენის პროდუქტები (ცერულეო-მქავეები), რომლებიც ინტენსიური ლურჯი ფერისაა. ეს გარემოება განსაზღვრის მეთოდების მგარძნობიარობის კიდევ უფრო მეტად გაზრდის საშუალებას იძლევა.

შეფერილი შენაერთების ჩამოთვლილი ჯგუფების გარდა, ძალიან დიდ მნიშვნელობა აქვს მეტალების სხვადასხვა კომპლექსებს ორგანულ რეაქტივებთან. ზოგიერთი მათგანი მოხსენებული იყო ადრე (§ 23) ორგანული რეაქტივების განხილვის დროს. კარგადაა ცნობილი ალუმინის შეფერილი შენაერთი ალიზარინთან და სხვ. მეტალების კომპლექსური შენაერთები ორგანულ რეაქტივებთან ხშირად ძალიან ინტენსიური შეფერვით ხასიათდება, რაც მეტალების ფრიად მცირე რაოდენობის განსაზღვრის საშუალებას იძლევა. ამ მხრივ დამახასიათებელია რეაქტივი — დითიზონი (დიფენილთიოკარბაზონი). დითიზონის ხსნარს ქლოროფორმში ან ოთხქლორიან ნახშირბადში ინტენსიური მწვანე შეფერვა აქვს. ეს რეაქტივი მრავალ, მძიმე მეტალთან წარმოქმნის შენაერთებს, რომლებიც ხსნა-ღია ოთხქლორიან ნახშირბადში; ხსნარები ინტენსიური ყვითელი ან წითელი ფერისაა. მეტალებთან დითიზონის რეაქტივის მგარძნობიარობა ჩვეულებრივ სპექტრალური ანალიზის მეთოდებისაზე უფრო მაღალია.

ორგანული რეაქტივები ჩვეულებრივ სუსტი მქავეებია. ამიტომ მათი კომპლექსების წარმოქმნა მეტალებთან ძლიერაა დამოკიდებული ხსნარის მქავეიანობაზე, ისე როგორც წონით ანალიზში, მაგალითად დიმეთილგლიოქსიმთან ნიკელის შენაერთის დალექვისას. წყალბად-იონთა კონცენტრაციის რეგულირებას, ამას.

გარდა, დიდი მნიშვნელობა აქვს რამდენიმე ელემენტის ნარევი განსაზღვრისათვის. ხსნარის შედგენის გავლენა განხილულია § 64-ში.

შეფერილი კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნის რეაქციების გარდა, კოლორიმეტრიაში ზოგჯერ იყენებენ სხვა რეაქციებს, კერძოდ დაჟანგვის რეაქციებს. ამ მხრივ ტიპიურ მაგალითს წარმოადგენს მანგანუმის განსაზღვრა, რაც ემყარება მის პერმანგანატამდე დაჟანგვას. ანალოგიურად საზღვრავენ ქრომსა და ზოგიერთ სხვა მეტალს.

§ 63. შიფერილი შენაერთების ხსნართა ოპტიკური თვისებები

შეფერილი შენაერთების ხსნართა მთავარი ოპტიკური მახასიათებლებია შეფერვის ინტენსივობა და ხსნარის ფერი. ქვემოთ დაწვრილებითაა განხილული მახასიათებლები და მათი რიცხობრივი გამოსახვის ხერხები.

ხსნარების შეფერვის ინტენსივობა. შეფერვის ინტენსივობა გამოიხატება ოპტიკური სიმკვრივის სიდიდით. ამ სიდიდის მნიშვნელობა შეიძლება შემდეგნაირად გამოვიყენოთ*.

ჩავსახთ შეფერილი ხსნარი მინის კიუვეტში და დაუქვირდეთ ხსნარში გავავალი სინათლის ნაკადის ინტენსივობის ცვლილებას (იხ. ნახ. 60); სინათლის ნაკადის მოძრაობის მიმართულება ნახაზზე აღნიშნულია ისრებით. კიუვეტში შეგავალი სინათლის ნაკადის ინტენსივობა აღვნიშნოთ I_0 , როცა სინათლე გაივლის შეფერილი ხსნარის სიგრძის ერთეულს (ნახატზე 1 წყვეტილი ხაზი), მისი ინტენსივობა შემცირდება და გახდება ტოლი $I_1 = \frac{I_0}{n}$, სადაც $n > 1$.

სინათლის ნაკადი ამ ახალი ინტენსივობით I_1 შედის ხსნარის მეორე ფენაში (ნახატის 1 და 2 წყვეტილი ხაზებს შორის). როდესაც სინათლე მოვა წყვეტილი ხაზით 2 აღნიშნულ ზედაპირთან, სინათლის სხივის ინტენსივობა ხელახლა შემცირდება და

შეადგენს $I_2 = \frac{I_1}{n} = \frac{I_0}{n^2}$. თუ მსჯელობას აწარმოებ

რადღე გავაგრძელებთ, მივიღებთ, რომ მთელ ხსნარში გავლის შემდეგ, რომლის ფენის სიგრძე უდრის l -ს, სინათლის ნაკადის ინტენსივობა კიუვეტიდან გამოსვლისას იქნება I_l ან მარტივად I , რომელიც უდრის:

$$I = \frac{I_0}{n^l}$$

აქედან ეკოულობთ

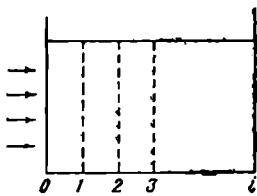
$$\frac{I_0}{I} = n^l,$$

ან

$$\lg \frac{I_0}{I} = l \lg n = D, \quad (2)$$

სადაც l ფენის სისქეა; $\lg n$ — მუდმივი სიდიდეა, რომელიც ახასიათებს მოცემულ

* მიღებულია, რომ განათებისათვის სარგებლობენ მონოქრომატული სინათლით, ე. ი. გარკვეული სიგრძის ტალღის სინათლით.



ნახ. 60. შეფერილ ხსნარში სინათლის ნაკადის გავლის სქემა.

შეფერილ ხსნარს [ა სიდიდე (3) განტოლებაში; $\lg \frac{I_0}{I}$ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე (შემოკლებით D). განტოლება (2) გამოხატავს ლამბერტის კანონს.

ხსნარის კონცენტრაციის მომატებით იზრდება სინათლის შთანთქმეული ნაწილაკების რაოდენობა. ამიტომ ოპტიკური სიმკვრივე მატულობს შეფერილი ნივთიერების კონცენტრაციის გადიდების პირდაპირპროპორციულად. თუ წინა დამოკიდებულება გამოყვანილია რაღაც ერთის ტოლი კონცენტრაციისათვის, მაშინ C კონცენტრაციის დროს:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = aIC. \quad (3)$$

განტოლება (3) გამოხატავს ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს.

უნდა აღინიშნოს, რომ ფენის სისქის გაზრდის დროს, ისე, როგორც კონცენტრაციის გაზრდისას, ხდება ოპტიკური სიმკვრივის პირდაპირპროპორციული ცვლილება და არა სინათლის შთანთქმის ხარისხისა. ასე მაგალითად, თუ ხსნარი C_1 კონცენტრაციით, შთანთქავს სინათლის 50%, მაშინ ხსნარი კონცენტრაციით $C_2 = 2C_1$ შთანთქავს სინათლის არა 100%.

პირველი ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე შეადგენს:

$$D_1 = \lg \frac{I_0}{I_1} = \lg \frac{100}{50} = 0,3.$$

მეორე ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე უდრის

$$D_2 = \lg \frac{I_0}{I_2} = 2D_1 = 0,6.$$

აქედან შეიძლება გამოეთვალოთ, რომ

$$\lg I_2 = \lg I_0 - D_2 = 2,0 - 0,6 = 1,4$$

შე-

$$I_2 = 25.$$

მაშასადამე, მეორე ხსნარის მიერ სინათლის შთანთქმა შეადგენს 75%, ე. ი. ამ შემთხვევაში კონცენტრაციის 2-ჯერ გადიდებისას, სინათლის შთანთქმის ხარისხი გაიზარდა $1\frac{1}{2}$ -ჯერ.

კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის საჭიროა პირობების იმნაირად შერჩევა, რომ ოპტიკური სიმკვრივე D შეადგენდეს სიდიდეს 0,1-დან 1-მდე.

განტოლებაში (3) C კონცენტრაციის გამოსახვა შეიძლება ნივთიერების გრამ-მოლთა რაოდენობით 1 ლიტრში, ხოლო ფენის სისქე l —სანტიმეტრებით, ასეთ პირობებში a სიდიდეს ეწოდება შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი და აღინიშნება a_M . ეს სიდიდე წარმოადგენს ყოველი შეფერილი შენაერთის მნიშვნელოვან მახასიათებელს. განტოლებიდან (3) ჩანს, რომ a_M შეესაბამება 1 სმ—სისქის ფენის მქონე შეფერილი შენაერთის ერთი მოლური ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს.

თუ ორ, ერთნაირი სისქის ფენის მქონე განსხვავებულად შეფერილი შენაერთის ხსნარს განვიხილავთ, მაშინ ერთნაირი ოპტიკური სიმკვრივის მისაღებად საკმარისია ავიღოთ უფრო მცირე რაოდენობა იმ ნივთიერებისა, რომელიც შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის მეტი სიდიდით ხასიათდება. მოცემულ პირობებში

კონცენტრაციების ფარდობა a_M შესაბამისი სიდიდეების ფარდობათა უკუპროპორციულია.

სხვადასხვა შეფერილი შენაერთის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი არ არის ერთნაირი. სუსტად შეფერილი კომპლექსებისათვის, როგორცაა მაგალითად, სპილენძის ამიაკატი (სპექტრის ხილულ ნაწილში), a_M -ის სიდიდე დაახლოებით 500 ტოლია. ძლიერად შეფერილი შენაერთებისათვის, როგორცაა მაგალითად, სპილენძის ღითიზონატი და სხვ. a_M სიდიდე შეიძლება 100-ჯერ მეტი იყოს.

შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის სიდიდეს დიდი მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიაში რეაქტივის მგრძნობიარობის დახასიათებისათვის. ამ მხრივ დაახლოებით იგივე მნიშვნელობა აქვს წონით ანალიზში ასაწონი ფორმის მოლეკულურ წონას. ასე მაგალითად, ნიკელის წონით განსაზღვრა მისი დიმეთილგლიოქსიმთან შენაერთის სახით 5-ჯერ უფრო მგრძნობიარეა, ვიდრე განსაზღვრა მეტალური ნიკელის სახით. თუმცა წონით ანალიზში ერთი და იგივე ელემენტის სხვადასხვა შენაერთის მოლეკულური წონები ჩვეულებრივ მცირედ განსხვავდება. კოლორიმეტრიაში, პირიქით, განსასაზღვრავი ელემენტის შემცველობის მიხედვით შეიძლება ამა თუ იმ რეაქტივის შერჩევა, ამასთან მგრძნობიარობა შეიძლება ათჯერ და ასჯერ იცვლებოდეს. ამას გარდა, კოლორიმეტრიული განსაზღვრის მგრძნობიარობის საკმაოდ ძლიერი გაზრდა შესაძლებელია სხვა ხერხებით, სახელობრ, ფენის სისქის გაზრდით, შუქფილტრების გამოყენებით, ელქსტრაქციითა და სხვ.

ხსნარის ფერი. ხსნარის შეფერვა გაპირობებულია სპექტრის* ხილული ნაწილის ცალკეული უბნის არათანაბარი შთანთქმით. ზოგიერთი ხსნარი, როგორც მაგალითად, ტუშის სუსპენზია, შედარებით თანაბრად შთანთქავს სპექტრის ხილული ნაწილის ყველა უბანს. მსგავს ნივთიერებებს კოლორიმეტრიაში არ იყენებენ, რადგან თვალი ცუდად ითვისებს სინათლის ასეთ შთანთქმას, მასთან შესაბამის რეაქციები მცირედ მგრძნობიარეა. ტიპური შეფერილი ნივთიერებები ხასიათდება სინათლის შერჩევითი შთანთქმით.

სხვადასხვა შენაერთის შეფერილი ხსნარების დახასიათებისათვის სარგებლობენ სინათლის შთანთქმის მრუდებით, ანუ ეგრეთ წოდებული შთანთქმის სპექტრებით. ასეთი მრუდის მისაღებად აწარმოებენ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვათა სერიას სხვადასხვა სიგრძის ტალღის დროს, ე. ი. ხსნარის გაშუქებისათვის ყოველთვის სარგებლობენ სპექტრის ახალი უბნით. აბსცისათა ღერძზე გადაზომიან ტალღის სიგრძეს** 400 მმკ-დან (სპექტრის იისფერი უბანი) 700 ან 800 მმკ-მდე (სპექტრის წითელი უბანი). ორდინატების ღერძზე კი გადაზომიან ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს (D).

61-ე ნახაზზე ნაჩვენებია კობალტის ლურჯი როდანიდული კომპლექსის აცეტონის ხსნარის შუქშთანთქმის მრუდი; ეს ხსნარი უფრო მეტად შთანთქავს სპექტრის ნარინჯისფერ ნაწილს. 61-ე ნახაზზე ნაჩვენები ტიპის მრუდი გარკვეული მაქსიმუმით მეტად დახასიათებულია სხვადასხვა შეფერილი ნივთიერებებისათვის. სინათლის შთანთქმის მაქსიმუმში სპექტრის გარკვეულ ნაწილში წარმოადგენს ნივთიერების მნიშვნელოვან ოპტიკურ დახასიათებელს. როდესაც ლაპარაკობენ რომელიმე შეფერილი ნივთიერების შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის

* შთანთქმის სპექტრის ულტრაიისფერსა და აგრეთვე ინფრაწითელ ნაწილში კოლორიმეტრიაში შეზღუდული გამოყენება აქვს.

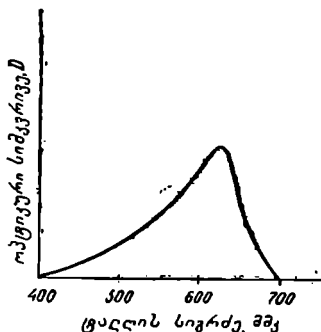
** ტალღის სიგრძეს გამოხატავენ მილიმეტრებში (1 მმკ-10-6 მმ).

a_M შესახებ, ჩვეულებრივ მხედველობაში აქვთ ოპტიკური სიმკვრივე სპექტრის იმ ნაწილში, სადაც შთანთქმა მაქსიმალურია.

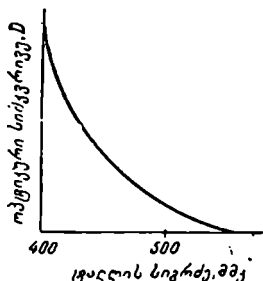
62-ე ნახაზზე ნაჩვენებია კალიუმის ქრომატის ხსნარის სინათლის შთანთქმის მრუდი. მსგავსი ნივთიერების სინათლის შთანთქმის მაქსიმუმი იმყოფება სპექტრის ულტრაიისფერ ნაწილში. ასეთ შემთხვევებში a_M სიდიდის განსაზღვრისას საჭიროა სპექტრის იმ ნაწილის აღნიშვნა, რომელშიც განისაზღვრა ეს სიდიდე; კოლორიმეტრიისათვის, ცხადია, მნიშვნელოვანია შთანთქმა სპექტრის ხილულ ნაწილში, ე. ი. დაახლოებით 400—420 ნმ ტალღის სიგრძისას.

ამგვარად, სინათლის შთანთქმის მრუდი წარმოადგენს ხსნარის ფერის მახასიათებელს. ეს მრუდი საჭიროა აგრეთვე შეფერილი ხსნარის სხვა მახასიათებლების — ოპტიკური სიმკვრივისა და შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის ზუსტი განსაზღვრისათვის. დაბოლოს, სინათლის შთანთქმის მრუდი მნიშვნელოვანია კოლორიმეტრიაში შეფერილი შენაერთის გამოყენებისას პრაქტიკული პირობების შესარჩევად.

კოლორიმეტრიული განსაზღვრის სიზუსტისა და მგრძნობიარობის გადიდებისათვის გასანათებლად მიზანშეწონილია არა შერეული (თეთრი) სინათლის, არამედ სპექტრის რომელიმე ნაწილის გამოყენება. ხსნარიანი კიუვეტის განათ-



ნახ. 61. კობალტის როდანიდული კომპლექსის აცეტონის ხსნარის სინათლის შთანთქმის მრუდი.



ნახ. 62. კალიუმის ქრომატის ხსნარის სინათლის შთანთქმის მრუდი.

ბისათვის უნდა აირჩიონ სპექტრის ისეთი ნაწილი, რომელიც უფრო ძლიერად შთაინთქმება მოცემული შეფერილი ნივთიერებით, სხვანაირად რომ ვთქვათ, უნდა ისარგებლონ სპექტრის იმ ნაწილით, რომელთანაც მოცემული ნივთიერება ოპტიკურად რეაგირებს.

ასე მაგალითად, იმ ნივთიერების კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის, რომლის სინათლის შთანთქმის მრუდი 61-ე ნახაზზე მოყვანილი მრუდის ტიპისაა, უნდა გაიზომოს 620 ნმ სიგრძის ტალღის სინათლის შთანთქმა. ბიქრომატის განსაზღვრა შეიძლება შესრულდეს უფრო ზუსტად გაცილებით ნაკლები კონცენტრაციის შემთხვევაშიც თუ ხსნარის განათებისათვის გამოყენებულია მხოლოდ იისფერი სინათლე და მასში არ გაატარებენ სპექტრის სხვა ნაწილებს, რომლებსაც ხსნარი არ შთანთქავს, მაგრამ ისინი მოქმედებენ თვალზე ან ფოტოელემენტზე. ამიტომ კოლორიმეტრიული ანალიზის მეთოდების სიზუსტე და მგრძნობიარობა ძალიან ძლიერად იზრდება შეუქვილტრების გამოყენებით.

შექვილტრებად ზოგჯერ იყენებენ შეფერილი მინის ფირფიტებს, უფრო ხშირად იყენებენ ორგანული საღებავით გაყენილ ელასტიკის ან ცელოფანის აბკებს. * შეარჩევნე რა ორი ან რამდენიმე შეფერილი ნივთიერების შესაბამის კომბინაციას, რომელიც ფარავს სპექტრის გარკვეულ ნაწილს, შეადგენენ შექვილტრებს, რომლებიც ატარებენ სპექტრის საკმაოდ ვიწრო ზოლებს.

შეფერვის გასაზომ ბევრ თანამედროვე ხელსაწყოს თან ახლავს შექვილტრების კომპლექტი. ასე მაგალითად, ფოტომეტრის ФМ (პულფრიხის ტიპის, იხ. § 65) ზედა ნაწილში, საკვლევ ხსნარსა და ობიექტივს შორის, აქვს დისკო შექვილტრების კომპლექტით. დისკოს ბრუნვით შეკუთავთ ობიექტივის ქვეშ ესა თუ ის შექვილტრი. საკმაოდ მუქი შექვილტრის შემთხვევაში ნივთიერების საკუთარი შეფერვა შეუმჩნეველია, მხედველობის არე შეფერილია ალებული შექვილტრის ფერად, ამასთან ხსნარის შეფერვის დიდი ან პატარა ინტენსივობა იწვევს მხოლოდ მხედველობის არის სხვადასხვა ხარისხით გამუქებას.

§ 64. შუამდინილი შინაარსების წარმოქმნის პირობები

კოლორიმეტრიულ ანალიზში ნივთიერების კონცენტრაციას ადგენენ ხსნარის შეფერვის ინტენსივობის გაზომვის საფუძველზე. ამიტომ გამოანგარიშებისათვის სარგებლობენ ბუგერ-ლამბერტ-ბეერის კანონის ზემოთ მოყვანილი გამოსახულებით [განტოლება (3)]. ეს განტოლება გამოსახავს საკითხის ფიზიკურ მხარეს, სახელდობრ, სინათლის შთანქმის დამოკიდებულებას ხსნარის ფენის სისქისა და სინათლის შთანქმელი ნაწილაკების კონცენტრაციისაგან. (3) განტოლების გამოყვანის დროს მიღებულია, რომ შეფერილი შენაერთი არ იცვლება ხსნარის განზავეების ან სხვა ნივთიერებათა თანაობისას, რომლებიც შეაქვთ ხსნარში ქიმიური ანალიზის დროს.

კოლორიმეტრიაში შეფერილ ნივთიერებას მზა სახით კი არ იღებენ, არამედ გარკვეული, ზოგჯერ საკმაოდ რთული ქიმიური რეაქტივის შედეგად. განსასაზღვრავი იონი და რეაქტივი ურთიერთმოქმედებს აგრეთვე ხსნარში მყოფ სხვა კომპონენტებთანაც. გარემოს ამ გავლენის შედეგად, განსასაზღვრავი იონის ერთი და იგივე საერთო შემცველობისას ზოგჯერ მიიღება შეფერვის სხვადასხვა ინტენსივობისა და ელფერის ხსნარები.

კოლორიმეტრიულ ანალიზში იყენებენ რეაქციათა სხვადასხვა ტიპებს. უფრო ხშირად ლებულობენ კომპლექსური ხასიათის შეფერილ შენაერთებს. ჩვეულებრივ განსასაზღვრავი კომპონენტი წარმოადგენს წარმოქმნილი კომპლექსური ჩჯუფის ცენტრალურ იონს, ხოლო რეაქტივი იძლევა შეფერილი კომპლექსის კოორდინირებულ იონებს (ან მოლეკულებს). ასე მაგალითად, სპილენძის განსაზღვრისათვის იგი ვადაპყავთ ამიაკურ კომპლექსში $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. კობალტის განსაზღვრა დამყარებულია კომპლექსური ანიონის $[Co(SCN)_4]^{2-}$ წარმოქმნაზე და ასე შემდეგ.

შეფერილი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქცია სქემატურად შემდეგნაირად შეიძლება წარმოვიდგინოთ:



* იხ. მაგალითად, С. С. Баранов, С. В. Хлудов, Э. В. Шпольский. Атлас спектров пропускания прозрачных окрашенных пленок. Изд. АН СССР, 1948.

სადაც: X განსასაზღვრავი იონია; R — რეაქტივის იონი*; XR_n შეფერილი კომპლექსია.

კომპლექსის დისოციაციის კონსტანტას ამ შემთხვევაში ასეთი სახე აქვს:

$$K_{\text{კომ.}} = \frac{[X] \cdot [R]^n}{[XR_n]} \quad (5)$$

ამ წონასწორობის ხასიათისა და დისოციაციის მუდმივას გამოსახვას ისეთივე მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიაში, როგორც ნალექის ქიმიურ თვისებებსა და მის ხსნადობის ნამრავლს — წონითი ანალიზისათვის. კოლორიმეტრიაში შეფერილი შენაერთის წარმოქმნის რეაქციას უყენებენ მოთხოვნებს, რომლებიც წონით ანალიზში დალექვის რეაქტივებისადმი წაყენებული მოთხოვნების ანალოგიურია.

ძირითად მოთხოვნებს წარმოადგენს შემდეგი: 1) საჭიროა განსასაზღვრავი იონის რაც შეიძლება სრულად გადაყვანა შეფერილ შენაერთში; 2) შეფერილ შენაერთს ხსნარში უნდა ჰქონდეს გარკვეული ქიმიური შედგენილობა, ისეთივე როგორიც აქვს შენაერთს სტანდარტულ ხსნარში, სადაც ნივთიერების შემცველობა (საერთო კონცენტრაცია) ცნობილია.

შეფერილი კომპლექსების ერთ-ერთი ყველაზე უფრო დამახასიათებელი თვისებებურება მათი საფეხურებრივი წარმოქმნა. კარგადაა ცნობილი კომპლექსური ჯგუფები კორდინაციული რიცხვით 4 და 6. ხსნარში ასეთ შენაერთთა თანაბრად ნივთიერების კონცენტრაციის, pH-ისა და სხვა პირობების მიხედვით ხშირად წარმოიქმნება ჯგუფები ნაკლები კორდინაციული რიცხვით. ამ ჯგუფებს არა იშვიათად შეფერვის სხვადასხვა ინტენსივობა და სხვადასხვა ფერი აქვთ.

ასე მაგალითად, თუ სამვალენტოვანი რკინის ქლორიდის განზავებულ (მაგალითად 0,001 M) ხსნარზე დავამატებთ კალიუმის როდანიდის ხსნარს დაახლოებით 0,005 M კონცენტრაციისას, მაშინ ხსნარში წარმოიქმნება ნარინჯ-წითელი კომპლექსური კატიონი $[FeSCN]^{2+}$. ჰარბი (თავისუფალი) როდანიდ-იონების კონცენტრაციის გაზრდისას წონასწორობა გადაინაცვლებს და წარმოიქმნება კომპლექსური ჯგუფები $[Fe(SCN)_2]^+$, შემდეგ $[Fe(SCN)_3]$, $[Fe(SCN)_4]^-$ და სხვ. ეს კომპლექსები უფრო ინტენსიურად არიან შეფერილი, და ამას გარდა ხსნარში დებულობს უფრო წითელ ელფერს (შთანთქმის მაქსიმუმის გადაინაცვლება უფრო გრძელი ტალღებისაკენ).

წარმოქმნის (და დისოციაციის) საფეხურებრივი ხასიათი ცნობილია უმრავლესობა როდანიდული და იოდიდური კომპლექსებისათვის, მეტალების ფენოლებთან, ოქსიმჟავეებთან, ალიზარინთან და სხვა კომპლექსებისათვის. ამ გარემოებებს არსებითი მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიული ანალიზისათვის. ამას გარდა, საჭიროა მხედველობაში მიღება შეფერილი შენაერთების სხვა თვისებებისა, როგორიცაა, მაგალითად, მდგრადობა დროში.

კოლორიმეტრიული ანალიზის დროს საკვლევი ხსნარის შეფერვას ჩვეულებრივ ადარებენ სტანდარტული ხსნარის შეფერვას, რომელიც განსასაზღვრავი ელემენტის ცნობილ რაოდენობას შეიცავს. ამიტომ საჭიროა ორივე ხსნარში ერთნაირი პირობების შექმნა. მნიშვნელოვანი პირობაა რეაქტივის ჰარბი კონცენტრაცია, გამხსნელის შედგენილობა და ხსნარის pH. განვიხილოთ მოკლედ ამ პირობების გავლენა.

* სხვა შემთხვევებში ეს შეიძლება მოღვეულა იყოს, მაგალითად NH_3 , H_2O_2 და სხვა.

რეაქტივის კონცენტრაციის გავლენა. რეაქტივის კონცენტრაციის გავლენის ხასიათი კოლორიმეტრიულ ანალიზში ჩანს შემდეგი მაგალითიდან. განვიხილოთ ბრტყელ, გამჭვირვალედირიან მაღალ ცილინდრში მოთავსებული რაღაც რაოდენობის შეფერილი ხსნარით სინათლის შთანთქმა, ამასთან, ხსნარის შეფერვას აკვირდებიან ზემოდან.

თუ შეფერილი კომპლექსი ძლიერ მცირედ დისოცირდება, მაშინ ხსნარის განზავეებისას სინათლის შთანთქმელი ცენტრების რაოდენობა არ იცვლება. ამიტომ ზემოდან დაკვირვების დროს ჩვენ ვერ ვამჩნევთ შეფერვის ცვლილებას. ხოლო თუ განზავეებისას ხდება შეფერილი კომპლექსის მნიშვნელოვანი დისოციაცია (უფერული კომპონენტების წარმოქმნით), მაშინ, ემჩნევა შეფერვის ინტენსივობის ერთგვარი შესუსტება. გვერდიდან დაკვირვების დროს, ე. ი. ფენის ერთი და იგივე სისქის დროს, პირველ შემთხვევაში შეფერვის ცვლილება კონცენტრაციის ცვლილების პირდაპირპროპორციული იქნება, მეორე შემთხვევაში შეფერვის ინტენსივობა განზავეებისას იცვლება უფრო მეტად, ვიდრე კონცენტრაცია. უკანასკნელ შემთხვევაში ლაპარაკობენ ხსნარის ბერის კანონიდან გადახრაზე.

შეფერვის ინტენსივობის შედარებითი შესუსტება (ზემოდან დაკვირვებისას) აღნიშნოთ Δ -თი. ეს სიდიდე წარმოადგენს მოცემული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობასა და განსაზღვრავი ნივთიერების საერთო კონცენტრაციას შორის პირდაპირპროპორციულობიდან გადახრის ზომას.

სიდიდის კეშირი კომპლექსის მდგრადობასა და ხსნარის კონცენტრაციასთან შეიძლება შემდეგნაირად დამყარდეს. აღნიშნოთ, როგორც ყოველთვის, კომპლექსის დისოციაციის ხარისხი α -თი. ხსნარის შეფერვის ინტენსივობა პროპორციული იქნება დაუდისოცირებელ ნაწილის კონცენტრაციის, ე. ი. სიდიდის $(1-\alpha)$. თუ საწყის ხსნარში დისოციაციის ხარისხი იყო α , ხოლო p -ჯერ განზავეებისას გახდა αp , მაშინ შეფერვის ინტენსივობის შესუსტება (ზევიდან დაკვირვებისას) იქნება

$$\Delta = (1-\alpha) - (1-\alpha p) = \alpha p - \alpha \quad (6)$$

რეაქტივის სიქარბის გარეშე კომპლექსის დისოციაციის კონსტანტა [განტოლება (5), თუ $n=1$] შეიძლება შემდეგნაირად დაწეროთ (თუ ხსნარის საწყის კონცენტრაციას C -თი აღნიშნავთ)

$$K_{კომ.} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} \approx \alpha^2 C \quad (7)$$

(რადგანაც α სიდიდე ჩვეულებრივ მცირეა ერთთან შედარებით).

ხსნარის p -ჯერ განზავეების შემდეგ მისი კონცენტრაცია ასეთი იქნება:

$$C_p = \frac{C}{p} \quad (8)$$

(7) განტოლების გათვალისწინებით, მივიღებთ:

$$K = \alpha^2 C = \alpha_p^2 C_p = \frac{\alpha_p^2 C}{p}$$

საიდანაც

$$\alpha_p = \alpha \sqrt{p} \quad (9)$$

(6) განტოლებაში α -ს მნიშვნელობის ჩასმით ეპოულობთ

$$\Delta = \alpha \sqrt{p} - \alpha = \alpha (\sqrt{p} - 1) = \sqrt{\frac{K}{C}} (\sqrt{p} - 1) \quad (10)$$

(10) განტოლებიდან შეიძლება შემდეგი დასკვნის გამოტანა: გადახრის სიდიდე (Δ) მცირდება კომპლექსის დისოციაციის მუდმივას $K_{კომ.}$ შემცირებისას. ამგვარად, მდგრად კომპლექსებს ($K_{კომ.}$ მცირე სიდიდით) აქვთ არსებითი უპირატესობა. ასეთი კომპლექსების გამოყენება განსაზღვრის სიზუსტის გაზრდის საშუალებას იძლევა. თუ შენაერთი წყალხსნარში მნიშვნელოვნად დისოცირდება, მაშინ მიზანშეწონილია ზოგიერთი არაწყალგამხსნელის გამოყენება.

გადახრა Δ იზრდება კონცენტრაციის შემცირებისას; ამიტომ საჭიროა ძლიერ განზავებულ ხსნარებში განსაუბრებელი ყურადღება მიექცეს ქიმიურ პირობებს (რეაქტივის სიჭარბის გაზრდა და ა. შ.).

დაბოლოს, გადახრა (Δ) იზრდება p -ს დიდი მნიშვნელობების დროს, ე. ი. ისეთ შემთხვევებში, როდესაც საკვლევი და სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაციები შესამჩნევად განსხვავდება. მრავალ შეფერილ შენაერთი ჩვეულებრივ პირობებში არ ავსაყოფილებს (10) განტოლების, პირობებს, ასეთ შეფერილ შენაერთებთან მუშაობის დროს საჭიროა რეაქტივის შეტი ან ნაკლები სიჭარბის გამოყენება.

განსასაზღვრავი იონის შეფერილ შენაერთში შეკავშირების ხარისხი შეიძლება დაეახსიათათ ფარდობით $\left[\frac{XR}{X} \right]$. (5) განტოლებიდან ჩანს, რომ ეს შეფარდება ერთნაირია ორ ხსნარში (მაგალითად, საკვლევსა და სტანდარტულში), თუ ამ ხსნარებში ჭარბი რეაქტივის ერთნაირი კონცენტრაციაა $[R] = \text{const}$. ამასთანავე, (5) განტოლებიდან ჩანს, რომ ეს მოთხოვნა არ არის დაკავშირებული რეაქტივის და განსასაზღვრავი იონის ფარდობით შეცვლად და ასევე (ე. ი. რეაქტივის „ჩარბიდანასთან“): შეფარდება $[XR] : [X]$ დამოკიდებულია ჭარბი რეაქტივის აბსოლუტურ კონცენტრაციაზე. ამიტომ კოლორიმეტრიაში ყველაზე არსებითი პირობაა, რომ საკვლევი და სტანდარტულ ხსნარში რეაქტივის აბსოლუტური კონცენტრაცია ერთნაირი იყოს.

ორგანული გამხსნელის მნიშვნელობა. მეტალების კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს ხშირად იყენებენ ძლიერ მდგრადი შეფერილი კომპლექსების წარმოქმნელ რეაქტივებს, როგორცაა, მაგალითად, ზოგიერთი მეტალის შენაერთი ალიზარინთან, დითიზონთან, ნიტროზონაფტოლთან და სხვ. ეს კომპლექსები ძალიან მცირედ დისოცირდება და განზავებით დისოციაციის ხარისხის რამდენადმე გაზრდა შეუძენველი რჩება. იმ კომპლექსების შემთხვევაში რომელთა დისოციაციის კონსტანტა $1 \cdot 10^{-8}$ რიგისა და უფრო მცირეა. ზემოთ აღწერილ თანაურ მოვლენებს, რომლებიც განზავებისას იჩენს თავს, არ აქვთ პრაქტიკული მნიშვნელობა. მაგრამ ბევრი შეფერილი კომპლექსი შესამჩნევად დისოცირდება, რის შედეგადაც განსაზღვრის მგრძობიარობა მცირდება და შეიძლება ამან მნიშვნელოვანი შეცდომები გამოიწვიოს, საკვლევსა და სტანდარტულ ხსნარებში არაერთნაირი დისოციაციის გამო.

დისოციაციის შემცირებისა და მთელი რიგი შესაძლო შეცდომების აცილებისათვის ხშირად იყენებენ გამხსნელებს, რომლებიც წყალში კარგად ზავდება. ამ მიზნისათვის უფრო მოხერხებულია აცეტონი CH_3COCH_3 , რომელიც წყალს ნებისმიერი თანაფარდობით შეერევა. უმეტესობა ელექტროლიტების დისოციაცია აცეტონში ძლიერ მცირდება. კობალტის კოლორიმეტრიულ განსაზღვრას ლურჯი როდანიდული კომპლექსის სახით აწარმოებენ 50%-იანი აცეტონის არეში, ე. ი. წყლისა და აცეტონის თანაბარი რაოდენობების ნარევიში. აცეტონის მიმატება სასარგებლოა ზოგიერთ სხვა შემთხვევაშიც.

ამას გარდა, კოლორიმეტრიაში იყენებენ შეფერილი კომპლექსების ექსტრაქციას, მაგალითად $\text{HFe}(\text{SCN})_4$, მეტალების ოქსიჰინოლინატებსა და ა.შ. წყალთან შეურევადი ორგანული გამხსნელებით, მაგალითად, დიეთილის ეთერით, ოთხქლოროანი ნახშირბადითა და სხვ. (იხ. § 27). ექსტრაქციის დროს შეფერილი შენაერთი გადადის ორგანული გამხსნელის ფენაში, სადაც შეფერილი კომპლექსის დისოციაცია ჩვეულებრივ, ძლიერ მცირდება. ამას გარდა, ექსტრაქცია განსაზღვრის მგრძობიარობის მკვეთრად გაზრდის საშუალებას იძლევა, რადგან შეფერილი შენაერთი გამოიწვლილება წყლის ფაზის დიდი მოცულობიდან არაწყალგამხსნელის მცირე მოცულობაში.

წყალბად-იონთა კონცენტრაციის მნიშვნელობა. კოლორიმეტრიულ მეთოდებში განსაზღვრის სიზუსტისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ხსნარის pH-ს. მეტა-

ლების შეფერილი კომპლექსები ძლიერი მჟავების ანიონებთან (SCN^- , Cl^- , J^-) ჩვეულებრივ წარმოიქმნება მჟავე ხსნარებში, ძლიერი მჟავების ანიონები არ უკავშირდება წყალბადის იონებს მჟავას მოლეკულის წარმოქმნით, ამიტომ მჟავიანობის გაზრდა საკმაოდ ფართო ფარგლებში არ იწვევს შეფერილი კომპლექსის წარმოქმნის წონასწორობის რაიმე დარღვევას. პირიქით, მჟავიანობის შესამჩნევი შემცირება (pH-ის მომატება) ჩვეულებრივ დაუშვებელია. მეტალების კომპლექსები ძლიერი მჟავას ანიონებთან, მაგალითად $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{BiI}_4]^-$, ჩვეულებრივ საკმაოდ შესამჩნევად დისოცირდება, ე. ი. როგორც კომპლექსები, ნაკლებ მდგრადია. ამიტომ ხსნარის pH-ის გადიდებისას ასეთი შეფერილი შენაერთები იშლება მეტალების ჰიდროქსიდების ან ფუძე მარილების წარმოქმნით.

სუსტი მჟავების ანიონებთან მეტალების კომპლექსების წარმოქმნისათვის საჭიროა სხვა პირობები. ანალოგიურად მეტალების ოქსიჰიდოლინით, დიმეთილგლიოქსიმით და მსგავსი დამლევადებით დალექვის პროცესისა, შეფერილი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქტია ხშირად არ მიდის ძლიერ მჟავე არეში, ან მიდის არასრულად. რეაქტივად განსახილველ შემთხვევაში იღებენ სუსტ მჟავას HR. ამ მჟავას ურთიერთმოქმედება განსასაზღვრავ იონთან X^{n+} ხასიათდება წონასწორობით.



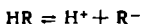
განსასაზღვრავი კომპონენტის შეფერილ შენაერთში XR_n საკმაოდ სრულად გადასაყვანად საჭიროა გარკვეული ხარისხით შევამციროთ წყალბად-იონთა კონცენტრაცია. რეაქტივს არსებითად წარმოადგენს სუსტი მჟავას ანიონი R^- , რომლის კონცენტრაცია ძლიერ არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე. ამგვარად, მსგავს შემთხვევებში განსაზღვრის ყოველი მეთოდის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მახასიათებელს წარმოადგენს მაქსიმალურად დასაშვები მჟავიანობის* გარკვეული ზღვარი.

ნათქვამი მაქსიმალურად დასაშვები მჟავიანობის შესახებ არ ნიშნავს, რომ მეტალის სუსტი მჟავას ანიონთან კომპლექსის მიღების რეაქცია უნდა ჩატარდეს ყოველთვის რაც შეიძლება ტუტე არეში. წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შემცირება გარკვეულ სიღრმეზე, როგორც ნათქვამი იყო, საჭიროა განსასაზღვრავი იონის შეფერილ შენაერთში სრულად გადაყვანისათვის. თუმცა ხსნარის pH-ის შემდგომი გაზრდა ზოგჯერ იწვევს თანამდე პროცესებს, რომლებიც აღარეხებენ განსაზღვრის პირობებს.

მოკლედ ვანოხილოთ ასეთი თანაური პროცესების მთავარი ტიპები, რომლებიც საჭიროა ვიკონიოთ მხედველობაში კოლორიმეტრიულ განსაზღვრების დროს.

პირდაპირი რეაქციის დასრულების წარმოქმნა. OH^- იონების კონცენტრაციის გაზრდისას ზოგიერთი კომპლექსი იშლება მეტალთა ჰიდროქსიდების წარმოქმნით. სამედიცინო რეაქტივების იონები ფენოლებთან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსებს: ასე ფენოლთან $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ წარმოიქმნება $[\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}]^{2+}$ იოსფრად შეფერილი კომპლექსური იონი. ხსნარის pH-ის გაზრდით 4-ის ზეით იისფერი შეფერვა ქრება და ილექება კინის ჰიდროქსიდის ანალოგიურ მოვლენებს ამჩნევენ შეფერილი შენაერთების ხსნარების pH-ის გადიდებისას, მაგალითად, ტიტანისა სალიცილმჟავასთან, ფოსფორმობილდენმჟავას ხსნარის შემთხვევაში და სხვ.

ახალი შეფერილი შენაერთის წარმოქმნა. pH-ის გაზრდით იზრდება რეაქტივის ანიონების კონცენტრაცია, დისოციაციის წონასწორობის მარჯვნივ გადაინაცვლების გამო:



* (H^+) ზედა ზღვარს თითოეული შემთხვევისათვის საზღვარეულ ექსპერიმენტულად ან გამოთვლიან, თუ ცნობილია წარმოქმნილი კომპლექსის დისოციაციის კონსტანტა და რეაქტივის დისოციაციის კონსტანტები, როგორც მჟავის.

დასაწყისში ეს იწყებს, როგორც ზემოთ იყო ნათქვამი, განსასაზღვრავი იონის შეფერილ შენაერთში უფრო სრულ შეკავშირებას. მაგრამ ხსნარის pH-ის შემდგომი გადიდებით ზოგჯერ შემჩნეულა სხვა შენაერთების წარმოქმნა, ასე, მაგალითად, სამვალენტოვანი რკინა, გარემოს.

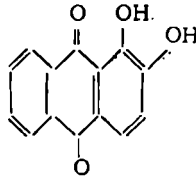
pH-ის მიხედვით, სალიცილის მჟავასთან $(C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow COOH \end{matrix})$ შემოკლებით H_2Sal წარმოქმნის სამ-

სხვადასხვა შენაერთს. თუ $pH < 2$ -ზე, ყველა ეს შენაერთი არამდგრადია, და რკინის მარილის ძლიერ მჟავე ხსნარში, მასზე სალიცილმჟავას დამატების შემდეგ, შეფერვა არ წარმოიქმნება. თუ $pH > 2$ -ზე წარმოიქმნება იისფერი კომპლექსური კატიონი $[FeSal]^+$: თუ $pH = 4$ -ს Sal^{2-} იონების კონცენტრაცია იმდენად იზრდება, რომ რკინას შეუძლია მიიერთოს სალიცილმჟავას კიდევ ერთი ანიონი. ამ დროს წარმოიქმნება წითელი ფერის კომპლექსური ანიონი $[FeSal_2]^-$, რომელიც მდგრადია 10pH-მდე. pH-ის შემდგომი გაზრდით (10-ზე მეტად), წითელი შეფერვა გადის ყვითელში ახალი კომპლექსის $[FeSal_3]^{3-}$ წარმოქმნის გამო.

სხვადასხვა შედგენილობისა და შეფერვის შენაერთების წარმოქმნა შემჩნეულა სხვა შემთხვევებშიც, როგორც, მაგალითად, მეტალების კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას, ალზარინით, ღითინით და სხვ. ყველა ასეთ შემთხვევებში, მართალია, წარმოიქმნება მტკიცე კომპლექსები, მაგრამ, როგორც წინა ჯგუფში, კოლორიმეტრიული განსაზღვრა საჭიროა შესრულდეს ხსნარის pH-ის გარკვეულ ინტერვალში.

რეაქტივის შეფერვის ცვლილება. მთელ რიგ მნიშვნელოვან მეთოდებში იყენებენ ნივთიერებებს, რომლებიც იმავე დროს იცვლიან თავის შეფერვას ხსნარის pH-ის სიღრმის მიხედვით. ამის ტიპურ მაგალითს წარმოადგენს ალუმინის კოლორიმეტრიული განსაზღვრა-ალზარინით.

ალზარინი



ალუმინთან წარმოქმნის წითლად შეფერილ შენაერთს. იგი არ წარმოიქმნება ძლიერ მჟავე არეში. ზემო აღწერილი ბერი სხვა მეტალის კომპლექსების მსგავსად, სუსტი მჟავას ანიონთან.

პრაქტიკულად ალუმინის სრული შეკავშირება შეფერილ კომპლექსში შემჩნეულა მხოლოდ მაშინ, როდესაც $pH > 4.5$ -ზე. თუმცა ალზარინი, ყვითელი ფერის ნივთიერება, ინდიკატორს წარმოადგენს მაშინაც, როდესაც $pH > 5.5$ -ზე, იგი შესამჩნევად იცვლის შეფერვას მოწითალო-იისფერი მარილის წარმოქმნის გამო. ამგვარად, ალუმინის გარემოში მიიღება ხსნარის წითელი შეფერვა, რასაც შეუძლია დიდი შეცდომა გამოიწვიოს.

მსგავს შემთხვევებშიაც კოლორიმეტრიული განსაზღვრის ჩატარება საჭიროა ხსნარის pH-ის გარკვეულ ინტერვალში: ერთ საზღვარს წარმოადგენს pH-ის სიღრმე, რომლის დროსაც განსასაზღვრავი იონი საკმარის შეკავშირდება შეფერილ შენაერთში, მეორე საზღვარს წარმოადგენს pH-ის სიღრმე, რომლის დროსაც თვით რეაქტივი მნიშვნელოვნად იწყებს ფერის შეცვლას, ე. ი. ინდიკატორის თვისების გამოვლინებას.

სხვა მეტალების იონებთან. შეფერილი შენაერთების წარმოქმნა. ამა თუ იმ კატიონის X კოლორიმეტრიული განსაზღვრა ხშირად უხდებოდა სხვა კატიონების: V, Z და ა. შ. თანაობისას, რომლებსაც pH-ის გადიდებისას, აგრეთვე შეუძლია წარმოქმნას შეფერილი კომპლექსები იმავე რეაქტივთან. ასე მაგალითად, სპილენძი წარმოქმნის ღითინთან შეფერილ კომპლექსურ შენაერთს, თუ ხსნარის მჟავიანობა 0,1 N-ზე ნაკლებია. მჟავიანობის შემდგომი შემცირება ხელს უწყობს სპილენძის კიდევ უფრო სრულად შეკავშირებას შეფერილ შენაერთში, თუმცა ტყვიის ან თუთიის კატიონების თანაობისას არ შეიძლება წყალბად-იონთა კონცენტრაციის ძლიერ შემცირება, რადგანაც როდესაც $pH = 4$ -ს ეს კატიონები ღითინთან წარმოქმნიან მსგავს შეფერილ შენაერთებს.

§ 65. სინათლის შთანთქმის გაზომვის მეთოდები
ფოტომეტრიულ ანალიზში

კოლორიმეტრიული ანალიზის გამოყენებისას ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას ჩვეულებრივ საზღვრევენ იმავე შენაერთის შემცველი ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარის (ეგრეთ წოდებული სტანდარტული ხსნარის) შეფერვასთან შედარებით. თვალთ ადვილი შესამჩნევია ხსნარების ელფერების განსხვავება, რამდენადაც უფრო ძნელია შეფერვის ინტენსივობის განსხვავების შემჩნევა. მაგრამ ვიზუალური დაკვირვებისას ძნელია დადგენა, რა ხარისხით განსხვავდება ორი ხსნარის ფერი ან შეფერვის ინტენსივობა. ამიტომ რაოდენობრივი დახასიათებისათვის საჭიროა გათანაბრება ფერის ან სინათლის ორი ნაკადის ინტენსივობისა, რომლებიც გადის საკვლევ და სტანდარტულ ხსნარებში. ამას სხვადასხვა გზით აღწევენ: კონცენტრაციის შეცვლით, ფენის სისქის შეცვლით და სინათლის ნაკადის ინტენსივობის შეცვლით დიაფრაგმის საშუალებით. შესაბამი მეთოდები აღწერილია ქვემოთ, ყველა ამ მეთოდის და აგრეთვე ფოტოელექტრიული მეთოდების განხორციელებისათვის, საჭიროა განსაზღვრავი იონის სტანდარტული ხსნარების გამოყენება. ასეთი სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაციის განსაზღვრის სიზუსტე, ცხადია, არსებით გავლენას ახდენს კოლორიმეტრიული განსაზღვრის სიზუსტეზე.

სტანდარტული ხსნარების მომზადებისათვის ხშირად გარკვეულ მოცულობაში ხსნიან რომელიმე საწყისი ნივთიერების ზუსტ წონაქს. ასეთი ნივთიერების შედგენილობა ზუსტად უნდა უპასუხებდეს ფორმულას. კოლორიმეტრიაში საწყის ნივთიერებად იყენებენ სუფთა მეტალებს ან ქანგულეებს, ზოგჯერ იღებენ ისეთ სულფატებს, რომლებიც კარგად კრისტალდება ან სხვა მარილებს. სხვა შემთხვევებში სტანდარტული ხსნარების მოსამზადებლად იყენებენ ეტალონურ (სტანდარტულ) ნიმუშებს ანუ „ნორმალებს“, ე. ი. შენადნობების, მადნებისა და სხვა მასალათა ნიმუშებს, რომლებშიც ცალკეული მინარევის შემცველობა ზუსტადაა ცნობილი (იხ. § 75).

იმ შემთხვევაში, როცა არ აქვთ საწყისი ნივთიერების საიმედო პრეპარატი ან შესაფერი ეტალონური ნიმუში, ამზადებენ ხსნარს, რაც შეიძლება უფრო სუფთა პრეპარატიდან და შემდეგ მიღებულ ხსნარში ადგენენ ნივთიერების ზუსტ შემცველობას წონითი ან მოცულობითი ანალიზის მეთოდებით. კოლორიმეტრიული მეთოდების დიდი მგრძობიარობის გამო მუშაობისათვის სარგებლობენ ძლიერ განზავებული სტანდარტული ხსნარებით.

განსაზღვრავი მეტალის შემცველობა სტანდარტული ხსნარის 1 ლ-ში ჩვეულებრივ შეადგენს 1 გ, 0,1 გ და ნაკლებს. ამიტომ ასეთი ხსნარების მომზადებისას საჭიროა ზომების მიღება ჰიდროლიზისადმი მდგრადობის გასაზრდელად და ა. შ.

მეტალის გარკვეული რაოდენობა, რომელსაც სტანდარტული ხსნარის გაზომილი მოცულობა შეიცავს, ვადაჰყავთ შეფერილ შენაერთში იმავე პირობებში, როგორშიაც საკვლევ ხსნარში. ამის შემდეგ ხსნარების შეფერვის ინტენსივობას ადარებენ ერთ-ერთი ქვემოთ აღწერილი წესით.

სტანდარტული სერიების მეთოდი (სკალის მეთოდი). საკვლევი ხსნარის შეფერვას ადარებენ სხვადასხვა კონცენტრაციის სტანდარტული ხსნარების სკალის სერიის შეფერვასთან. ასეთი სკალის მოსამზადებლად იღებენ სინჯარების წყებებს (ჩვეულებრივ 10 ან 15 ცალს) ან პატარა საზომ კოლებებს, ამასთან ყველა ჭურჭლის ფორმა, ზომა და მინის ფერი უნდა იყოს ერთნაირი. სერიის ცალკეულ სინ-

ჯარაში ასხამენ თანდათან მზარდი რაოდენობით სტანდარტულ ხსნარს. მაგალითად, პირველ სინჯარაში ასხამენ 0,5, მეორეში 1,0, მესამე და მეოთხეში 1,5 და 2 და ა. შ. 5,0 მლ-მდე. აზავებენ ყველა ხსნარს ერთნაირ მოცულობამდე და ამუშავებენ რეაქტივით შესაბამის პირობებში. მიღებულ შეფერილ ხსნარებს ზუსტად აზავებენ ერთნაირ მოცულობამდე და კარგად ხურავენ საცობით.

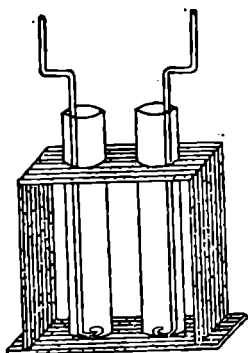
საკვლევე ხსნარს ამუშავებენ იმავე პირობებში და აზავებენ იმავე მოცულობამდე როგორც სტანდარტულს. ადარებენ რა საკვლევე ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას სკალის ცალკეული ხსნარის შეფერვასთან, პოულობენ შეფერვის მიხედვით სკალის ყველაზე უფრო შესაფერ სინჯარას, ან სკალის ორ მეზობელ სინჯარებს შორის ადგილს. ასეთი შედარების საფუძველზე პოულობენ ნიეთიერების შემცველობას.

კოლორიმეტრიული გატიტვრა (დუბლირების მეთოდი). ამ მეთოდის მიხედვით კოლორიმეტრიულ განსაზღვრას ახდენენ შემდეგნაირად. იღებენ ორ ერთნაირ კურკელს, ერთში ასხამენ საკვლევე შეფერილ ხსნარს, ხოლო მეორეში საჭირო რეაქტივების ხსნარს, შემდეგ კი მეორე კურკელში თანდათან ასხამენ ბიურეტიდან სტანდარტულ ხსნარს. სტანდარტულ ხსნარს უმატებენ მანამდე, სანამ ორივე კურკელში ხსნარების ერთნაირი ინტენსივობის შეფერვა არ ექნება.

ორივე ხსნარს ადარებენ ერთნაირ პირობებში (მოცულობა, რეაქტივების კონცენტრაცია და ა. შ.), ამ შემთხვევაში შეფერვის ერთნაირი ინტენსივობა მიიღება ორივე კურკელში განსაზღვრავი ნიეთიერების თანაბარი რაოდენობის შემთხვევაში. ამ შეფერვის მისაღებად დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა

ცნობილია, აგრეთვე ცნობილია მისი კონცენტრაცია. მაშასადამე, ადვილია ანალიზისათვის აღებულ საკვლევე ხსნარში მყოფი ნიეთიერების რაოდენობის გამოანგარიშება.

განსაზღვრას ასრულებენ ჩვეულებრივ დიდ ფართო სინჯარებში (ტევადობით 50—70 მლ), რომელთაც თან ახლავს მინის გრძელი სარეველები (ნახ. 63); სინჯარებს დგამენ ღია შტატივში. შეფერვას ადარებენ გაფანტული სინათლის გამოყენებით თეთრი სუფთა ქალაღის ფონზე. ერთ სინჯარაში ასხამენ რეაქტივსა და საკვლევე ხსნარის გარკვეულ რაოდენობას, მეორეში კი რეაქტივს და აზავებენ იმავე მოცულობამდე, როგორც აქვს ხსნარს პირველ სინჯარაში. სტანდარტულ ხსნარს ასხამენ ბიურეტში ან, უკეთესია მიკრობიურეტში. ამის შემდეგ მეორე სინჯარაში თანდათან ასხამენ



ნახ. 63. ხელსაწყო კოლორიმეტრიული ტიტრისათვის.

სტანდარტულ ხსნარს და თან ურევენ, ვიდრე ორივე სინჯარაში შეფერვის ინტენსივობა ერთნაირი არ გახდება. კოლორიმეტრიული ტიტრის მეთოდით მუშაობის ტექნიკა დაწერილებით აღწერილია მეცამეტე თავში.

კოლორიმეტრა. ორივე აღწერილ მეთოდში საკვლევე და სტანდარტული ხსნარების შეფერვის ინტენსივობის გათანაბრება ხდებოდა ნიეთიერების კონცენტრაციის შეცვლით. ცხადია, შეფერვის ინტენსივობის გათანაბრება შეიძლება ფენის სისქის შეცვლის გზითაც. ამისათვის სარგებლობენ სხვადასხვაგვარი ხელსაწყოებით, რომელთაც კოლორიმეტრებს უწოდებენ.

ვიზუალური კოლორიმეტრის ყველაზე უფრო გავრცელებული სქემა ნაჩვენებია 64-ე ნახაზზე.

საკვლევსა და სტანდარტულ ხსნარებს ასხამენ ბრტყელ მინის ფსკერიან ცილინდრულ ჭურჭელში 1 და 2. მათი აწვე-დაწვეა შეიძლება ამწვეი მექანიზმის საშუალებით. ცილინდრები 3 და 4 წარმოადგენს უძრავად დამაგრებულ კარგი ოპტიკური მინის მთლიან ჯოხებს*. 1 და 2 ცილინდრული ჭურჭლების აწვეის და დაწვეის დროს იცვლება შეფერილი ხსნარის ფენის სიმაღლე გარე ჭურჭლის ფსკერსა და შიგა მთლიანი ცილინდრის ქვედა ზედაპირს შორის.

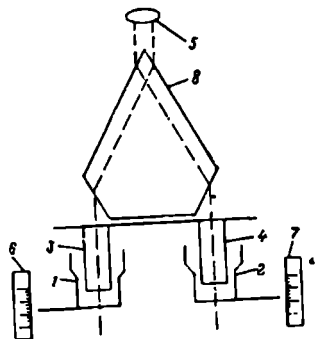
ცილინდრული ჭურჭლები 1 და 2 შეერთებულია მაჩვენებელთან, რომელიც გადაინაცვლებს სკალაზე 6 და 7 და უჩვენებს შეფერილი ხსნარის ფენის სისქეს.

სინათლის სხივთა სვლა კოლორიმეტრში ნაჩვენებია წყვეტილი ხაზით, სინათლის ნაკადი მოდის ქვემოდან, გაივლის ცილინდრების (3 და 4) ფსკერქვეშ მყოფ შეფერილი ხსნარის ფენას და შემდეგ ხვდება პრიზმაში (8).

პრიზმის დანიშნულებაა, რომ ერთმანეთისაგან საკმარის დამორბეული სინათლის ორი ნაკადი მიახლოვოს ორ ერთად მიმავალ ნაკადში, რომლებიც გაყოფილია მხოლოდ პრიზმის ზედა წიბოთი. ამგვარად, ოკულარის (5) მხედველობის არეში ჩანს ორ თანაბარ ნაწილად გაყოფილი წრე. მხედველობის არის მარჯვენა ნაწილში ხვდება მარცხენა ჭურჭელსა და ცილინდრში გავლილი სინათლის ნაკადი და პირიქით. ამ თავისებურებას არ აქვს მნიშვნელობა, რადგან დაკვირვების მიზანია სინათლის ნაკადების ტოლობის დადგენა, ფენების სიმაღლის ათვლა წარმოების გამზომი სკალაზე.

ერთ ჭურჭელში ასხამენ საკვლევ შეფერილ ხსნარს, მეორეში სტანდარტულ შეფერილ ხსნარს. თუ მათი კონცენტრაცია ტოლია, მაშინ ორივე ნახევარი ოკულარის მხედველობის არისა ერთნაირად იქნება შეფერილი ორივე ხსნარის ფენების სიმაღლის ტოლობისას. თუ, მაგალითად, სტანდარტული ხსნარი უფრო ინტენსიურადაა შეფერილი, მაშინ, ცხადია, ოკულარის მხედველობის არის ორივე ნახევრის ერთნაირი შეფერვა მიიღება მხოლოდ სტანდარტული ხსნარის ფენის სისქის შემცირებისას. გაანგარიშების გაადვილებისათვის მოხერხებულია საკვლევ ხსნარის ფენის გარკვეული სისქის დადგენა, რაც რომელიმე მთელ რიცხვს e_x უნდა უდრიდეს. გაანგარიშებისას ეს სიდიდე e_x მნიშვნელში იქნება და მთელ რიცხვზე გაყოფა, ცხადია, ხელსაყრელია.

ამწვეი მექანიზმის ხრახნის ბრუნვით ცვლიან სტანდარტული ხსნარის ფენის სისქეს. მანამ, ვიდრე ორივე ნახევარი ოკულარის მხედველობის არისა არ იქნება ერთნაირად შეფერილი.



ნახ. 64. ვიზუალური კოლორიმეტრის სქემა: 1, 2—ცილინდრული ჭურჭლები; 3, 4—მთლიანი ცილინდრები ოპტიკური მინისაგან; 5—ოკულარი; 6, 7—შეფერილი ხსნარის ფენის სისქის გასაზომი სკალა; 8—პრიზმა.

* კოლორიმეტრთა ზოგიერთ სისტემებში, პირიქით, უძრავად არის დამაგრებული 1 და 2 ცილინდრული ჭურჭელი ხსნარებისათვის, ხოლო 3 და 4 მთლიან ცილინდრებს შეუძლია გადაინაცვლება ზემოთ და ქვემოთ.

თუ სტანდარტული ხსნარი n -ჯერ უფრო კონცენტრირებული იყო, ვიდრე საკვლევი ხსნარი, მაშინ ორივე ნახევარს ოკულარის მხედველობის არისა ერთნაირი შეფერვა ექნება სტანდარტული ხსნარის ფენის ნაკლები სისქის დროს, რომელიც უდრის 5μ . ამ დროს, ცხადია, სიდიდე 5μ n -ჯე ნაკლები იქნება, ვიდრე სიდიდე e_x (იხ. აგრეთვე § 63, ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონი). ამგვარად, ნივთიერების კონცენტრაცია საკვლევ ხსნარში (C_x) შეიძლება ვიპოვოთ განტოლებიდან:

$$C_x = \frac{C_{\text{სტ.}} \cdot l_{\text{სტ.}}}{l_x}$$

სადაც $C_{\text{სტ.}}$ სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაციაა.

კოლორიმეტრიულ განსაზღვრას ასრულებენ შემდეგნაირად. საკვლევი ნივთიერების ხსნარის ცნობილ რაოდენობაში განსაზღვრავ კომპონენტს გადაიყვანენ შეფერილ შენაერთში. მიღებულ ხსნარს ათავსებენ საზომ კოლბაში, ჩვეულებრივ სარგებლობენ 50 მლ ტევადობის საზომი კოლბით. ხსნარს საზომ კოლბაში აზავებენ ზუსტად ქლემდე. შემდეგ მიღებული ხსნარის ნებისმიერ ნაწილს ასხამენ კოლორიმეტრის ცილინდრულ ქურკულში ისე, რომ შიგა ცილინდრი იყოს ჩაშვებული ხსნარში. ზუსტად ასევე ამზადებენ სტანდარტულ ხსნარსაც, ხოლო მას ათავსებენ კოლორიმეტრის მეორე ქურკულში.

საჭიროა ვახსოვდეს, რომ კოლორიმეტრი მოწყობილია კონცენტრაციითა თანაფარდობის გასაზომად. კოლორიმეტრის ცილინდრები არ გამოდგება მოცულობების გასაზომად, ამიტომ ხსნარებს, როგორც ნათქვამი იყო, აზავებენ განსაზღვრულ მოცულობაში, საზომ კოლბებში. გამოანგარიშების შედეგად ნახულობენ კონცენტრაციას ან ნივთიერების რაოდენობას ხსნარის მთელ მოცულობაში, რაც უდრის საშუალო აღებული საზომი კოლბის მოცულობას (მაგალითად 50 მლ).

ასე, მაგალითად. თუ სტანდარტულ ხსნარიან კოლბაში 1 მგ რკინაა, $l_x = 5$ სმ, ხოლო $l_{\text{სტ.}} = 3$ სმ, მაშინ რკინის შემცველობა ანალიზისათვის აღებულ მთელ საკვლევ ხსნარში ტოლი იქნება:

$$\frac{1}{5} \cdot 3 = 0,6 \text{ მგ.}, \text{ ანუ } 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ გ.}$$

თუ კოლორიმეტრიულ განსაზღვრისათვის აღებულია საკვლევი ხსნარის ისეთი ნაწილი, რომელიც 0,1 გ საანალიზო ნივთიერებას შეესაბამება, მაშინ რკინის შემცველობა უდრის:

$$\frac{0,6 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,1} = 0,6\%$$

კოლორიმეტრით მუშაობისას საჭიროა სიფრთხილის დაცვა, რათა არ დაზიანდეს ხელსაწყო. არ შეიძლება ძლიერ ბევრი ხსნარის ჩასხმა ცილინდრებში, რადგანაც ფენის სისქის შემცირებისას სითხე გადმოიღვრება ქურკულდან და შეიძლება გაფუჭდეს საჩქე, რომელიც მოთავსებულია ხელსაწყოთა ქვედა ნაწილში. მეორე მხრივ, ხსნარის ფენა არ უნდა იქნეს ძლიერ მცირე, რადგანაც სითხის ზედაპირსა და შიგა ცილინდრის ქვედა ზედაპირს შორის დარჩება ჰაერის ფენა ან ბუშტი მუშაობის დამთავრების შემდეგ ცილინდრული ქურკულები (1, 2) უნდა დაუშეან სულ ბოლომდე^{*} და მხოლოდ ამის შემდეგ ამოიღონ ცილინდრები ბუდიდან (მათი გატეხის ან შიგა ცილინდრის შინის დაზიანების თავიდან ასაცილებლად).

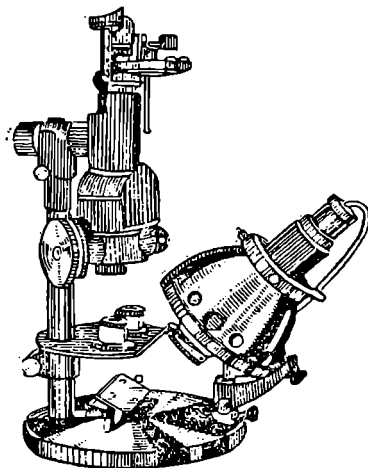
ხსნარიანი ცილინდრული ქურკულის ამოღებისას იმაედროულად ზედა (შიგა) ცილინდრის ქვეშე შედგამენ ჰიქას და წყლით რეცხავენ ზედა მთლიან ცილინდრს გამრეცხი კოლბიდან. შემდეგ მას ამზრალბენ ფილტრის ქალაღით.

ღიაფრაგმიანი ფოტომეტრი. სინათლის ნაკადის ინტენსივობის შეცვლა შეიძლება გამზომი ღიაფრაგმის საშუალებით. პულფრახის ტიპის ΦM მარკის ფოტო-

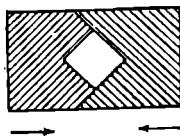
* კოლორიმეტრების სისტემებში, რომელშიც გარე ცილინდრები (1, 2) მუდმივი სიმაღლისაა, საჭიროა ცილინდრების (3, 4) აწევა რაც შეიძლება მაღალ მდგომარეობაში.

მეტრში (ნახ. 65) იყენებენ ორი ფირფიტისაგან შემდგარ დიაფრაგმებს, რომლებსაც აქვთ ამონავერი (ნახ. 66). ზრახნის საშუალებით (ნახატზე არაა ნაჩვენები), რომელიც გამზომ დისკოსთანაა შეერთებული, ფირფიტებს შეუძლიათ იმოძრაონ, როგორც ისრებით ნაჩვენები, ისე საწინააღმდეგო მიმართულებითაც. ამასთან დაკავშირებით დიაფრაგმის ზერელი შესაბამისად მცირდება ან ღივდება.

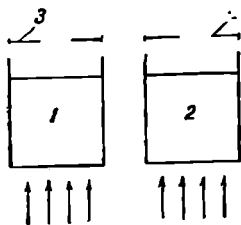
ხელსაწყოში ორი ასეთი დიაფრაგმაა 3 და 4 (ნახ. 67). გაზომვისათვის გამოყენებულია სინათლე, რომელიც ახლოა მონოქრომატულთან. ამისათვის იყენებენ შუქფილტრებს, რომლებიც სპექტრის მხოლოდ მცირე ნაწილს ატარებს. ასეთი



ნახ. 65. ΦM ფოტომეტრის საერთო ხედი.



ნახ. 66. ΦM ფოტომეტრის დიაფრაგმის სქემა.



ნახ. 67. ΦM ფოტომეტრში კიუვეტებისა და დიაფრაგმების განლაგება: 1, 2—კიუვეტები; 3—4 დიაფრაგმები.

შუქფილტრების ანაწყოები მოთავსებულია ხელსაწყოს ზედა ნაწილში. ამას გარდა დიაფრაგმის (3, 4) ზემოთ მოთავსებულია ოპტიკური სისტემა, რომელიც 293 გვერდზე აღწერილის ანალოგიურია.

ფოტოელექტროკოლორიმეტრი ($\Phi \Xi K$). ზემოთ აღწერილია ვიზუალური კოლორიმეტრიული მეთოდების მთელი რიგი. ამ მეთოდებით მუშაობის დროს შეფერილობის ან ხსნარის ფერის ინტენსივობის გაზომვას აწარმოებენ თვალით უშუალო დაკვირვებით. ამ ვიზუალური მეთოდების გარდა, იყენებენ აგრეთვე კოლორიმეტრიის ფოტოელექტრულ მეთოდებს (ფოტოკოლორიმეტრია), რომლებიც დამყარებულია ფოტოელემენტების გამოყენებაზე.

ამ მიზნებისათვის გამოყენებული ფოტოელემენტები წარმოადგენს მეტალის ფირფიტაზე დაფენილი ნახევრადგამტარების (სელენი, ვერცხლის სულფიდი და სხვ.) ფენას. სინათლის ნაკადი, ფოტოელემენტზე დაცემისას წარმოქმნის მასში ელექტროდენს. ფოტოელექტრული დენის ძალა იცვლება განათების მიხედვით. ჩვეულებრივ პირობებში გაზომილი დენის ძალა არ არის სინათლის ნაკადის ინტენსივობის ზუსტად პროპორციული. ფოტოკოლორიმეტრიული მეთოდების გამოყენებისას ჩვეულებრივ საჭიროა საკალიბრო მრუდების აგება სტანდარტული სერიების მიხედვით.

დიდი მნიშვნელობა აქვს ფოტოელემენტისა და აგრეთვე შუქფილტრის არჩევას. ფოტოელემენტის სხვადასხვა ტიპი განსხვავდება სპექტრის სხვადასხვა ნაწილისადმი მგრძობიარობის მიხედვით. სელენის ფოტოელემენტის სპექტრალური მგრძობიარობა ახლოს არის თვალის სპექტრალურ მგრძობიარობასთან. ამასთან დაკავშირებით ვიზუალური კოლორიმეტრიისათვის დამუშავებული მეთოდების გამოყენება შეიძლება ყოველგვარი სიძნელის გარეშე ფოტომეტრიისათვის სელენის ფოტოელემენტის გამოყენებისას.

ვერცხლის სულფიდიანი ფოტოელემენტების (ფფც) სპექტრალური დახასიათება მკვეთრად განსხვავდება თვალის სპექტრალური მგრძობიარობისაგან. მთავარი განსხვავება ისაა, რომ ვერცხლის სულფიდიანი ფოტოელემენტები ძლიერ მგრძობიარეა ინფრაწითელი სხივებისადმი. ამიტომ ამ ფოტოელემენტების გამოყენებისას, რომლებიც საერთოდ რომ ითქვას, უფრო მგრძობიარენია, საჭიროა მთელი რიგი დამატებითი პირობები, რადგანაც მრავალი ნივთიერება, რომლებიც ვიზუალური დაკვირვებისას უფერულია, შთანთქავს სინათლის ვერცხლის სულფიდიან ფოტოკოლორიმეტრში დაკვირვებისას. ასე მაგალითად, წყალი ასეთ პირობებში ჩანს „შეფერილი“. სპექტრის ინფრაწითელ ნაწილში ძლიერ შთანთქავს სინათლეს ორვალენტოვანი სპილენძის მარილების განზავებული ხსნარებიც კი და ზოგიერთი სხვა ნივთიერების ხსნარები.

ლაბორატორიებში იყენებენ სხვადასხვა სისტემის ფოტოკოლორიმეტრებს. არჩევენ ფოტოკოლორიმეტრების ორ დიდ ჯგუფს—ერთმხრიანი და ორმხრიანი.

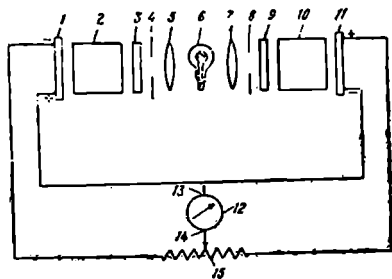
ორმხრიანი ფოტოკოლორიმეტრები უფრო მოხერხებულია, რადგან ასეთი ხელსაწყოებით ანათვალი ნაკლებად არის დამოკიდებული მანათობელი ხელსაწყოთა წრედში დენის მერყეობაზე. ორმხრიანი ფოტოკოლორიმეტრის სქემა ნაჩვენებია 68-ე ნახაზზე. სინათლე ნათურიდან (6) გადის ორ ურთიერთსაწინააღმდეგოდ მიმართულ კონდენსატორში (5 და 7) ორ დიფრაგმაში (4, 8), ორ შუქფილტრში (3,9) და ორ კიუვეტში (2, 10). ერთში ასხია საკვლევი ხსნარი, მეორეში გამხსნელი (ან ხსნარი შედარებისათვის). შემდეგ სინათლე ეცემა ფოტოელემენტებზე (1, 11).

ფოტოელემენტი (1) აგზავნის დენს გალვანომეტრის (12) გავლით კლემა (მომჭერი) 13-დან 14-საკენ. შემდეგ დენი გაივლის წინალობის (15) მარცხენა ნაწილს და ბრუნდება ფოტოელემენტთან (1). ფოტოელემენტიდან (11) დენი გალვანომეტრის გავლით მიემართება უკუმიმართულებით, ე. ა. 14 კლემიდან 13-საკენ ფოტოელემენტის (11) დადებითი პოლუსიდან დენი მიდის წინალობის (15) მარჯვენა ნაწილის გავლით, შემდეგ გაივლის გალვანომეტრს (14) კლემიდან 13-საკენ, რის შემდეგ ბრუნდება ფოტოელემენტის (11) უარყოფით პოლუსთან. ამგვარად დენი ორივე ფოტოელემენტიდან, გალვანომეტრის გავლით, საწინააღმდეგოდ მიმართულებით მიდის.

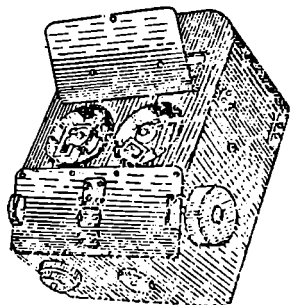
ორივე ფოტოელემენტის ერთნაირი განათებისა და ერთნაირი მგრძობიარობისას გალვანომეტრის ისარი არ გადაიხრება. თუ ერთ-ერთ კიუვეტაში არის გამხსნელი, ხოლო მეორეში — შეფერილი ხსნარი, მაშინ წარმოიქმნება ორივე ფოტოელემენტის ფოტოელექტრული დენების გარკვეული სხვაობა. ამ სხვაობის გაზომვა შეიძლება უშუალოდ გალვანომეტრით (12). სხვაობის კომპენსირება შეიძლება აგრეთვე მცოცავი კონტაქტის გამზომ წინალობაზე (15) გადანაცვლებით. წინალობის კომპენსირება აგრეთვე შეიძლება გამზომი დიფრაგმების (4, 8) გამოყენებით. სხვადასხვა ხელსაწყოში იყენებენ გაზომვის სხვადასხვა სქემებს.

69-ე ნახაზზე ნაჩვენებია ფოტოკოლორიმეტრის სისტემის საერთო ხედი, მრავალ ხელსაწყოში ოპტიკური და ელექტრული ნაწილები დაფარულია ხელსაწყოს პანელით.

განსაზღვრის სიზუსტე ფოტოკოლორიმეტრით მუშაობისას, ისე, როგორც ყველა კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას, უდამოკიდებელია, უპირველესად ყოფ-

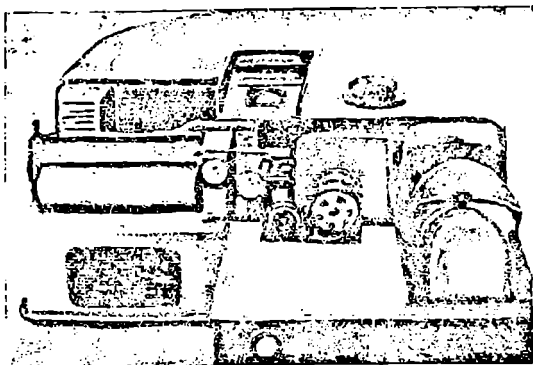


ნახ. 68. ორმხრიანი ფოტოკოლორიმეტრის სქემა: 1, 11—ფოტოლემენტები; 2, 10—კოუვეტები; 3, 9—შექვილტრები; 4, 8—ღაფრაგები; 5, 7—კონდენსორები; 6—გამანათებელი; 12—გალვანომეტრი; 13, 14—გალვანომეტრის კლემები; 15—წინაღობა.



ნახ. 69. ფოტოკოლორიმეტრის DK-M სისტემის ფოტოკოლორიმეტრი.

ლისა, კომპონენტის შეფერილ შენაერთში გადაყვანისას ქიმიური პირობების დაცვაზე. შეფერვის ინტენსივობის გაზომვისას ფოტოკოლორიმეტრები, განსაკუთრე-

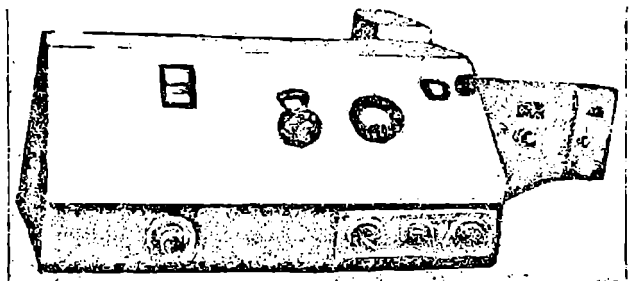


ნახ. 70. სპექტროფოტომეტრ CF-2-ის საერთო ხედი.

ბით ორმხრიანი, იძლევა საკმაოდ კარგ შედეგებს, თუ დაცულია მუშაობის გარკვეული პირობები.

ფოტოელემენტებს, თვალის მსგავსად, აქვთ ზოგიერთი ნაკლი, როგორც, მაგალითად, სპექტრალური მგრძნობიარობის რთული ხასიათი, დაღლილობა და ა. შ. ფოტოკოლორიმეტრების მთავარ ღირსებას წარმოადგენს მათთან მოხერხებული მუშაობა მასობრივი ანალიზების დროს, აგრეთვე განსაზღვრის წარმოების შესაძლებლობა ლაბორატორიაში როგორც დღის, ისე ზელოვნური განათებისას. როგორც აღნიშნული იყო, ყველა კოლორიმეტრიული მეთოდის სიზუსტე და მგრძნობიარობა ძლიერ იზრდება შუქფილტრების გამოყენებისას.

კიდევ უფრო სრულყოფილია სპექტროფოტომეტრები. ამ ტიპის ხელსაწყოთა შორის, რომლებსაც ამჟამად სსრ კავშირში უშვებენ, შეიძლება დავასახელოთ შემდეგი: ხელსაწყო CF-2 აღკუთრებულია თვითჩამწვრით (ნახ. 70), იძლევა სრული სპექტრის შთანთქმის მრუდს ხილულ ნაწილში, ხელსაწყო CF-4 კვარცის ოპტიკით (ნახ. 71) შთანთქმის სპექტრების შესწავლის საშუალებას იძლევა ხილულსა



ნახ. 71. სპექტროფოტომეტრის CF-4 საერთო ხედი.

და ულტრაიისფერ ნაწილში. აგრეთვე შესაძლებელია სინათლის შთანთქმის გაზომვა მოცემული ტალღის სიგრძის შემთხვევაში.

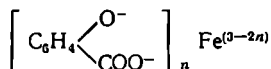
სპექტრომეტრი საშუალებას იძლევა გაიზომოს შთანთქმა ტალღის ისეთი სიგრძის დროს, რომელიც ზუსტად შეესაბამება შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმს. ასეთი განსაზღვრები უფრო მგრძნობიარეა და ამ დროს უკეთ არის დაცული ბერის კანონი.

კოლორიმეტრიული ბანსაზღვრის მამალითები

§ 66. რკინის ბანსაზღვრა

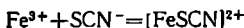
რკინის სამვალენტოვანი იონები წარმოქმნის შეფერილ შენაერთებს სხვადასხვა ორგანულ და არაორგანულ რეაქტივთან.

ორგანული რეაქტივებიდან რკინის განსაზღვრისათვის ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ სალიცილის მჟავას $C_6H_4(OH)COOH$ (ან სულფოსალიცილის მჟავას $C_6H_3(OH)(SO_3H)COOH$). ცნობილ პირობებში ეს რეაქტივი რკინის იონთან წარმოქმნის ძალიან მდგრად შემდეგი შედგენილობის კომპლექსებს

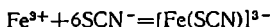


არაორგანული რეაქტივებიდან ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ როდანიდიონებს, რომლებიც წარმოქმნის წითელი ფერის რამდენიმე კომპლექსს.

შეფერილი შენაერთის დახასიათება. რკინის მარილის ხსნარზე კალიუმის როდანიდის თანდათან დამატებისას პირველად ხდება შემდეგი რეაქცია:



როდანიდის კონცენტრაციის შემდგომი გადიდებისას წარმოიქმნება კომპლექსები, რომლებსაც დიდი რაოდენობით აქვთ კოორდინირებული ჯგუფები, ამასთან მათი მაქსიმალური რიცხვი უდრის ექვსს:

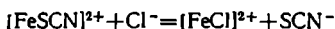


შეფერვის ინტენსივობა, კომპლექსებისა, რომლებსაც არაერთნაირი რაოდენობით აქვთ კოორდინირებული როდანიდი-იონები, სხვადასხვანაირია; ის მით მეტია, რაც მეტი როდანიდი-იონები შედის კომპლექსურ ჯგუფში.

ამავე დროს. ცალკეული კომპლექსური ჯგუფების მდგრადობა მცირედ განსხვავდება და ამიტომ არც ერთ პირობებში რკინა არ წარმოქმნის რომელიმე ერთ როდანიდულ კომპლექსს: ერთ დომინირებულ ფორმასთან ერთად ყოველთვის იმყოფება საკმაო რაოდენობით რკინის როდანიდული კომპლექსების სხვა ფორმები როდანიდის კოორდინირებული იონების სხვა რაოდენობით. ამიტომ ძლიერ მნიშვნელოვანია, რომ როდანიდის (რეაქტივის) კონცენტრაცია იქნეს საკმაოდ დიდი და ზუსტად ერთნაირი, როგორც საანალიზო, ისე სტანდარტულ ხსნარებში.

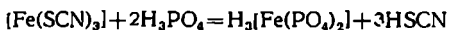
წინააღმდეგ შემთხვევაში რკინის ერთი და იგივე რაოდენობისას ორივე ხსნარის შეფერვა ერთნაირი არ იქნება, რადგანაც ისინი იქნება შემდგარი სხვადასხვა-შედგენილობის კომპლექსებისაგან. საჭიროა ხსნარის შესამჩნევად შეშავება, pH-ის გადიდებას მოჰყვება რკინის მარილის ჰიდროლოზი და ფუძე მარილების ან ჰიდროქსიდების წარმოქმნა. ამ შემთხვევაში კალიუმის როდანიდის დამატებისას შეფერვა შეიძლება სრულიადაც არ გამოჩნდეს.

შესამთავებლად ყველაზე უკეთესია განზავებული აზოტმჟავა. გოგირდ- და განსაკუთრებით მარილმჟავების გამოყენება არაა სასურველი, რადგანაც ისინი ასუსტებენ შეფერვას. ეს აიხსნება რკინის ქლორიდული (ან სულფატური) კომპლექსების წარმოქმნით, მაგალითად:



რკინის ქლორიდული კომპლექსები ნაკლებად მდგრადია, ვიდრე როდანიდული. მიუხედავად ამისა ქლორიდების კონცენტრაციის გაზრდით რკინის სულფრო მეტ რაოდენობას შებოჭავს ქლორიდ-იონები და როდანიდული რეაქციის მგრძნობიარობა შემცირდება.

ანალოგიურ მოვლენას ამჩნევენ ფოსფორმჟავასა და ფოსფატების თანაობისას, მაგალითად:



ზოგიერთი სხვა ანიონი (ფტორიდ-ტარტრატ-არსენატ-აცეტატ-იონები) აგრეთვე აკავშირებენ რკინას ნაკლებად დისოცირებულ შენაერთებში.

თუ ხსნარში ქლორიდ-იონებია და ზოგიერთი სხვა, რომლებიც შეფერვას ასუსტებს, მაშინ ყველაზე უკეთესია ჭერ დალექონ რკინა ამონიუმის ჰიდროქსიდით, ნალექი $\text{Fe}(\text{OH})_3$ გაფილტვრით დააცილონ და შემდეგ გახსნან იგი აზოტმჟავაში. უკიდურეს შემთხვევაში შეიძლება განსაზღვრის წარმოება ქლორიდების თანაობისას, მაგრამ მაშინ საჭიროა, რომ მათი კონცენტრაცია საანალიზო და სტანდარტულ ხსნარებში ერთნაირი იყოს.

ხელშეშლელი იონების ართანაობისას როდანიდული რეაქცია საკმაოდ მგრძნობიარეა, ამ მეთოდით შეიძლება 50 მლ ხსნარში 0,0025 მგ რკინის განსაზღვრა.

ეთერში, აცეტონში და სხვა ორგანულ გამხსნელებში რკინის როდანიდული კომპლექსი გაცილებით ნაკლებად დისოცირდება, ვიდრე წყალში, და რეაქცია უფრო მგრძნობიარე ხდება. ზოგიერთი ამ გამხსნელთაგან, მაგალითად აცეტონი განზავდება წყალში.

რკინის ძალიან მცირე რაოდენობის განსაზღვრის საჭიროების დროს ადარებენ აცეტონის 50% და მეტი რაოდენობის შემცველი ხსნარების შეფერვას. სხვა ორგანული გამხსნელები, როგორცაა მაგალითად, ეთერი, ამილის სპირტი და სხვა, წყალში ნაკლებ ხსნადია, იმათ იყენებენ წყალხსნარიდან რკინის როდანიდის ექსტრაგირებისათვის. ასეთ შემთხვევაში ადარებენ შეფერვას არაწყლის (მაგალითად ეთერის) ფენაში.

მიღებული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას ადარებენ რკინის ცნობილი რაოდენობის შემცველი ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას. შედარებას კოლორიმეტრში აწარმოებენ. აგრეთვე შეიძლება კოლორიმეტრიული გატიტვრის მეთოდით სარგებლობა. სტანდარტული სერიების მეთოდი არ გამოდგება, რადგანაც რკინის როდანიდის შეფერვა იცვლება დროთა განმავლობაში. ეს იმით აიხსნება, რომ როდანიდ-იონი თანდათან აღადგენს სამვალენტოვან რკინას ორვალენტოვანად.

დამქანგველთა (მაგალითად, $KMnO_4$, Br_2 და სხვ.) უმნიშვნელო რაოდენობები, რომლებიც საკვლევ ხსნარში იმყოფება, ხელს არ უშლის, რადგანაც ჩვეულებრივ როდანიდს დიდი სიჭარბით იყენებენ, იგი მაშინვე ადღგენს ძლიერ დამქანგველს. თუმცა აზოტოვანი მკვება სრულებით არ უნდა იყოს, რადგან ის კალიუმის როდანიდთან წარმოქმნის მუქი წითელი ფერის შენაერთს.

სტანდარტული ხსნარის მომზადება. ყველაზე უფრო ხშირად ისეთი სტანდარტული ხსნარით სარგებლობენ, რომლის 1 მლ შეიცავს 0,1 მგ რკინას. 25 მლ კონცენტრირებული აზოტმკვებათი შექმავებულ წყალში ხსნიან რკინა-ამონიუმის შაბის $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ წონაქს და ხსნარს აზავენენ წყლით 1 ლ-მდე.

შაბის წონაქსის სიდიდის გაანგარიშება ადვილია. შაბის მოლეკულური წონა 964,4, რკინის ატომური წონა 55,85. მაშინ

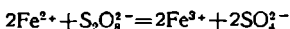
$$\begin{aligned} 964,4 \text{ გ} &= 111,7 \text{ გ} \\ x &= 0,1 \text{ გ} \\ x &= \frac{964,4 \cdot 0,1}{111,7} = 0,863 \text{ გ.} \end{aligned}$$

თუ სტანდარტული ხსნარის მოსამზადებლად აღებულია შაბის გამოფიტული კრისტალები (ე. ი. ნაკლები კრისტალიზაციული წყლის შემცველი), მაშინ ასეთ ხსნარში რკინის კონცენტრაციის დადგენა საჭიროა წონითი ან მოცულობითი მეთოდით.

ზოგჯერ, საანალიზო სინჯში რკინის მცირე რაოდენობის შემთხვევაში, სტანდარტულ ხსნარს კიდევ 10-ჯერ აზავენენ, ამისათვის იღებენ პიპეტით 25 მლ სტანდარტულ ხსნარს, გადაიტანენ 250 მლ-იან საზომ კოლბაში, მიუმატებენ ხსნარს 5 მლ აზოტმკვებას და შემდეგ მიიყვანენ წყლით ჯდემდე და მოურყვენ.

ანალიზის მსვლელობა. მოგვეყავს რკინის განსაზღვრის მეთოდიკა წყალსადენის წყალში.

წყალი მცირე რაოდენობით შეიცავს ორვალენტოვანი და სამვალენტოვანი რკინის მარილებს. რკინის საერთო შემცველობის განსაზღვრისათვის საჭიროა პირველად ორვალენტოვანი რკინის დაქანგვა. იღებენ 25 მლ საკვლევ წყალს და ასხამენ 50 მლ ტევადობის ბრტყელფსკერიან კოლბაში. მეორე ასეთივე კოლბაში ასხამენ 25 მლ გამოხდილ წყალს. შემდეგ თითოეულ კოლბაში ასხამენ თითო მლ (1 ± 1) განზაებულ აზოტმკვებას და შეაქეთ ხსნარში ამონიუმის პერსულფატის 2—3 კრისტალი, ორივე კოლბას საათის მინით დახურვის შემდეგ აცხელებენ მდულარე წყლის აბაზანაზე 10 წუთს, ამ დროს ორვალენტოვანი რკინა იქანგვება:



შემდეგ კოლბის შიგთავსებს აცივენენ ოთახის ტემპერატურამდე და გადაასხამენ კოლორიმეტრის ცილინდრებში. თითოეულ ცილინდრში ასხამენ კალიუმის ან ამონიუმის* როდანიდის დაახლოებით 10 %-იანი ხსნარის 5—5 მლ-ს და კარგად აურყვენ. ამის შემდეგ საკვლევ წყლიან ცილინდრს დგამენ იმ ცილინდრის გვერდით, რომელშიც მოთავსებულია იგივე რეაქტივები და იმავე რაოდენობით, და უქანასკნელში ბიურეტიდან წვეთ-წვეთობით ამატებენ რკინა-ამონიუმის შაბის

* 10 გ NH_4SCN ან $KSCN$ ხსნიან წყალში და აზავენენ 100 მლ-მდე. ხსნარს ინახვენ მუქი შინის უშაში.

ხსნარს (0,01 მგ რკინა 1 მლ-ში) მანამ, ვიდრე შეფერვის ინტენსივობა ორივე ცილინდრში ერთნაირი არ გახდება.

შეფერვის შედარება კარგად ხერხდება გაფანტულ სინათლეზე თეთრ ფონზე, ცილინდრების უკან თეთრი ქაღალდის ფურცელის მოთავსებით საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ ორივე ცილინდრისათვის განათების პირობები ერთნაირი იყოს. შეფერვის შედარებისას საანალიზო და შესადარებელი ხსნარების მოცულობა ერთნაირი უნდა იყოს. საჭიროების შემთხვევაში ერთ-ერთ ცილინდრში ასხამენ ცოტაოდენ გამობდილ წყალს.

მიღებულია, რომ წყლის ანალიზის დროს განსაზღვრავი იონების რაოდენობა გამოსახონ მილიგრამებში ლიტრზე. ამიტომ რკინის საერთო რაოდენობის გამოთვლისათვის საჭიროა, რომ დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა გამრავლდეს სტანდარტული ხსნარის ტიტრზე და 40-ზე, რადგან ანალიზისათვის ვილებდით 25 მლ წყალს, ანუ ლიტრის 1/40 ნაწილს.

$$x = V \cdot 0,01 \cdot 40,$$

სადაც V სტანდარტული ხსნარის მილილიტრების რიცხვია.

საკონტროლო კითხვები

1. წყალსადენის წყალში რკინის განსაზღვრისათვის შეასრულეს შემდეგი ოპერაციები: ა) 25 მლ საანალიზო წყალს დაუმატეს 1 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავა; ბ) მიუმატეს პერსულფატი, გააცხელეს, გააცივეს; გ) მიუმატეს როდანიდის 10%-იანი ხსნარის 5 მლ; დ) შესადარებელ ცილინდრში აიღეს საცვლევი ხსნარის მოცულობის ტოლი გამობდილი წყალი; ე) დაუმატეს 5 მლ ამონიუმის როდანიდის ხსნარი; ვ) მიკრობიურეტიდან თანდათან უმატეს რკინის შაბის სტანდარტული ხსნარი, ვიდრე არ მიიღეს ისეთივე შეფერვა, როგორიც იყო საცვლევ ხსნარში.

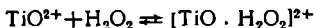
რომელი ორი ოპერაცია შესრულდა არასწორად, რა გავლენა მოახდინა შედეგზე?

2. ბისმუტი წარმოქმნის შეფერილ როდანიდულ კომპლექსს. რკინის განსაზღვრისათვის ბისმუტის თანაობისას გვირჩევენ ბისმუტის დალექვას ფოსფატით აზოტმჟავა ხსნარიდან, ბისმუტის ფოსფატის გაფილტვრით მოცილების შემდეგ კი რკინის განსაზღვრას როდანიდული მეთოდით. შეიძლება თუ არა ასეთი მეთოდის რეკომენდება?

3. სამკვლევროკანი რკინის განსაზღვრისათვის ათი სონქის ყველა ხსნარს დაუმატეს აზოტმჟავა და ამონიუმის როდანიდი. შემდეგ რივრიგობით იღებდნენ თითოეულ სონქს და საზღვარედნენ რკინის კოლორიმეტრიული ვატიტვრით. რომელ სინჯეშია მოსალოდნელო არასწორი შედეგები?

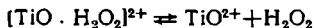
§ 67. ტიტანის განსაზღვრა

ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრა დამყარებულია წყალბადის ზეჟანგთან რეაქციაზე. ტიტანი ხსნარში ჩვეულებრივ იმყოფება ტიტანილის იონის TiO^{2+} სახით. ტიტანის მარილის მჟავე ხსნარზე წყალბადის ზეჟანგის დამატებისას წარმოიქმნება ყვითლად შეფერილი მიერთების პროდუქტი:



შეფერვის ინტენსივობას ადარებენ კოლორიმეტრში სტანდარტული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობასთან. შეიძლება აგრეთვე სტანდარტული სერიების ან კოლორიმეტრიული ვატიტვრის მეთოდით სარგებლობა.

შეფერილი შენაერთის დახასიათება. ტიტანის ზეჟანგის შენაერთის მდგრადობა დიდი არ არის, მისი დისოციაციის კონსტანტა უდრის $1 \cdot 10^{-4}$. ამიტომ წყალბადის ზეჟანგის არასაკმაო სიჭარბისას ან ხსნარის განზავების დროს, ხდება მნიშვნელოვანი დისოციაცია:



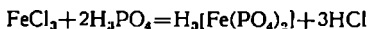
და შეფერვა სუსტდება. ტიტანის შეფერილ შენაერთში სრულ შესაკავშირებლად საჭიროა წყალბადის ზეჟანგის რაღაც სიჭარბე.

ყვითლად შეფერილი ტიტანის ზეჟანგის შენაერთი მიიღება მხოლოდ მკავე ხსნარებში. pH-ის გადიდებისას შეფერვა სუსტდება ან სრულებით ქრება შეფერილი კომპლექსის სხვა შედგენილობის უფერულ შენაერთად გარდაქმნის გამო.

ხელშემშლელი ელემენტები. ზოგიერთი ანიონი ტიტანის იონთან წარმოქმნის მის ზეჟანგოვან შენაერთზე უფრო მდგრად შენაერთებს და ამის გამო შეფერვა სუსტდება. მათ მიეკუთვნება ფტორიდ-იონები*, ოქსალატ-იონები და სხვ.

შეფერილ შენაერთებს წყალბადის ზეჟანგთან ტიტანს გარდა წარმოქმნის აგრეთვე ვანადიუმი, ცერიუმი და მოლიბდენი. ამ ელემენტების მოცილება აუცილებელია ტიტანის განსაზღვრის წინ. ტიტანის მოცილება ვანადიუმისა და მოლიბდენისაგან ადვილია მისი ნატრიუმის ტუტით დალექვისას ტიტანის ჰიდროჟენის სახით. ამ დროს ზუთვალენტოვანი ვანადიუმი და ექვსვალენტოვანი მოლიბდენი რჩება ხსნარში NaVO_3 და Na_2MoO_4 -ის სახით. ტიტანის ჰიდროჟენს კი შემდეგ ხსნიან გოგირდმჟავაში. ცერიუმს აცილებენ მცირე ხსნადი ოქსალატის სახით.

ზოგიერთი შეფერილი იონი, აგრეთვე ხელს უშლის ტიტანის განსაზღვრას. მათ შორის უფრო ხშირად მხედველობაში უნდა ვიქონიოთ სამვალენტოვანი რკინა, განსაკუთრებით მარილმჟავა ხსნარებში. ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება რკინის ყვითლად შეფერილი ქლორიდული კომპლექსი. რკინის ზომიერი რაოდენობის შემთხვევებში ქლორიდული კომპლექსის ყვითელი შეფერვა შეიძლება აცილოთ ფოსფორმჟავას დამატებით, რომელიც რკინას ბოჭავს უფერულ კომპლექსურ შენაერთში:



ამ ხერხის უარყოფითი მხარე იმაშია, რომ ფოსფორმჟავა კომპლექსს წარმოქმნის ტიტანთანაც, ეს კომპლექსი ნაკლებად მდგრადია, მაგრამ ტიტანის ზეჟანგური შენაერთის შეფერვა რამდენადმე სუსტდება და რეაქტიის მგაძნობიარობა მიტორდება.

ყველაზე უკეთესია ტიტანისა და რკინის დალექვა ამონიუმის ჰიდროჟენით, მიღებული ნალექების გაფილტვრით გამოყოფა და შემდეგ მათი გახსნა გოგირდმჟავაში. რკინის სულფატის მკავე ხსნარი ძალიან სუსტადაა შეფერილი. საჭიროა რკინის დიდი რაოდენობის მოცილება. ეს შეიძლება გაკეთდეს რამდენიმე მეთოდით. ერთი მათგანი მდგომარეობს ვერცხლისწყლის კათოდზე რკინის ელექტროლიზით გამოყოფაში, თუმცა, ამ წესის უარყოფითი მხარეა განსაზღვრის ხანგრძლივობა. მეორე მეთოდი მდგომარეობს მარილმჟავა ხსნარიდან რკინის ქლორიდის ეთერით გამოწვლილვაში. ტიტანის (IV) ქლორიდი არ გამოიწვლილება ეთერით.

და ბოლოს, ტიტანის განსაზღვრისათვის შეე შეტალებში და შენადნობებში ხშირად რკინის დაცილებისათვის იყენებენ კუბფერონს (იხ. § 23). ეს ხერხი იმაზეა დამყარებული, რომ ტიტანის კუბფერონატი გაცილებით ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე ორვალენტოვანი რკინის კუბფერონატი. ტიტანის იონისა და ორვალენტოვანი რკინის შემცველ ხსნარზე ამატებენ კუბფერონის ხსნარს, სანამ ტიტანის

* ფტორიდების მოქმედებით ტიტანის ზეჟანგოვანი შენაერთის ყვითელი შეფერვის გაუფერულებს მოვლენაზე დამყარებულია ფტორის შენაერთების განსაზღვრის კოლორიმეტრიული მეთოდი. მეორედი მდგომარეობს ფტორიდის სანალიზო ხსნარის დამატებაში ტიტანის ყვითელი ზეჟანგოვანი შენაერთის ხსნარზე. შეფერვის შესუსტება დამატებული ფტორიდის პროპორციულა.

კუპფერონატის ბაცი ყვითელი ნალექის ნაცვლად დაიწყებს გამოყოფას რკინის კუპფერონატის ყავისფერი ნალექი. ასე აცილებენ ტიტანს რკინის ძირითადი მასისაგან. ტიტანთან ერთად დალექილი, რკინის მცირე რაოდენობა არ უშლის ხელს განსაზღვრას. შემდეგ კუპფერონატს გაახურებენ და მიღებულ ტიტანის ორჯანგს ალღობენ კალიუმის ჰიდროსულფატთან.



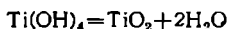
ტიტანილის სულფატს ხსნიან გოგირდმჟავაში და ტიტანს საზღვრავენ კოლორიმეტრიულად.

სტანდარტული ხსნარის მომზადება. ჩვეულებრივ სარგებლობენ ტიტანის სულფატის ხსნარით, რომლის 1 მლ-ში 0,1 მგ ტიტანია. 0,2 გ ტიტანის ორჯანგს შეურევენ პლატინის ან ფაიფურის ტიგელში რვაჯერ მეტ კალიუმის ჰიდროსულფატთან ან პიროსულფატთან; ნარევის ალღობენ ბენზინისა ან გაზის ნათურაზე.

ტიგელს ახურებენ სუსტ ალზე მხოლოდ მუქ-წითელ ვარვარებამდე, სანამ ტიგელში მყოფი მასა არ გალღება და სითხე სრულიად ერთგვაროვანი არ გახდება. შემდეგ შენაღობს აცივებენ, გადაიტანენ ტიგელიდან ჰიქაში, ასხამენ ჰიქაში 50—60 მლ 10%-იან გოგირდმჟავას და ჰიქის შიგთავსს აცხელებენ, შენაღობს კი მინის ფილთაქვით აწერილმანებენ. შენაღობი თითქმის არასოდეს არ იხსნება სრულად და ტიტანის რაღაც ნაწილი რჩება ნალექში. შემდეგ ნალექს გაფილტვრით გამოყოფენ, ხოლო ფილტრატს აზავებენ 500 მლ-მდე ისე, რომ გოგირდმჟავას კონცენტრაცია ხსნარში 5%-ზე ნაკლები არ იყოს. შემდეგ ამ ხსნარში ტიტანის შემცველობას საზღვრავენ წონითი მეთოდით.

ამისათვის 50 მლ ხსნარი ჰიპეტით გადააქვთ ჰიქაში, აცხელებენ მას ადუღებამდე და ტიტანს ლექავენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით, უქანასკნელის ოდნავ ჰარბად დამატებით (სუსტ სუნამდე). რამდენიმე წუთის შემდეგ, როცა ნალექი ჰიქის ფსკერზე მოგროვდება, მას არამკვრივ (თეთროლიან) ფილტრში გაფილტვრით გამოყოფენ და რეცხავენ ცხელი წყლით. ფილტრს ნალექთან ერთად ამორებენ და ახურებენ 900—1000° C-ზე.

ამისთანავე ტიტანის ჰიდროქსიდი კარგავს წყალს:



ტიტანის ორჯანგს წონიან და ანგარიშობენ ტიტანის რაოდენობას გამზადებული ხსნარის 1 მლ-ში. ჩვეულებრივ 1 მლ ხსნარში 0,1 მგ-ზე მეტი ტიტანია. მაშინ ხსნარს აზავებენ 5%-იანი გოგირდმჟავათი იმ ანგარიშით, რომ ხსნარის 1 მლ-ში იყოს 0,1 მგ ტიტანი.

ანალიზის მსვლელობა. ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის უკეთესია ისეთი გოგირდმჟავა ხსნარი, რომელიც ხელშემშლელ იონებს არ შეიცავს. ამ ხსნარში გოგირდმჟავას კონცენტრაცია 5%-ზე ნაკლები არ უნდა იყოს.

საანალიზო ხსნარს ასხამენ კოლორიმეტრის ერთ-ერთ ცილინდრში. მეორე ასეთვე ცილინდრში ასხამენ რამდენიმე ნაკლები მოცულობის 5%-იან გოგირდმჟავას, ხოლო შემდეგ ორივე ცილინდრში უმატებენ 3—5 მლ 2%-იან წყალბადის ზეჟანგს. ამის შემდეგ გოგირდმჟავას შემცველ ცილინდრში, ბიურეტიდან წვეთ-წვეთობით და მუდმივი მორევისას უმატებენ ტიტანილის სულფატის სტანდარტულ ხსნარს, მანამდე, სანამ ყვითელი შეფერვის ინტენსივობა ორივე ცილინდრში ერთნაირი არ გახდება.

საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ შეფერვის საბოლოოდ შედარებისას ხსნართა მოცულობა ორივე ცილინდრში ერთნაირი იყოს. საჭიროების დროს ერთ-ერთ ცილინდრში უმატებენ მცირედონ 5%-იან გოგირდმჟავას.

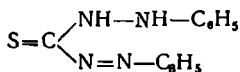
ტიტანის რაოდენობის გამოანგარიშებისათვის დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობას ამრავლებენ ტიტანის შემცველობაზე ამ ხსნარის ერთ მლ-ში.

§ 68. ტუპიის განსაზღვრა

ტუპიის იონები წარმოქმნის შეფერილ შენაერთებს ზოგიერთ არაორგანულ რეაქტივთან. ასე მაგალითად, ნატრიუმის სულფიდთან ტუპია წარმოქმნის შავი ფერის სულფიდს, კალიუმის ქრომატთან — ყვითელი ფერის ქრომატს და ა. შ. ამ შენაერთებს იყენებენ ტუპიის მცირე რაოდენობის კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის. მაგრამ განსაზღვრა გართულებულია აღნიშნული მარილების უხსნადობით, რის გამოც საჭიროა სპეციალური ზომების მიღება უხსნადი შენაერთების კოლორიდურ სუსპენზიად შენარჩუნებისათვის.

კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას უკეთეს შედეგებს იღებენ მთელი რიგი ორგანული რეაქტივების გამოყენების დროს, რომელთაგან უმეტესი გამოყენება დითიზონს აქვს. ეს რეაქტივი შეფერილ შენაერთს წარმოქმნის არა მარტო ტუპიის იონებთან, არამედ ურთიერთმოქმედებს აგრეთვე ბევრი სხვა მეტალის იონებთან, მაგალითად ვერცხლისწყლის, ვერცხლის, სპილენძის, თუთიის, კადმიუმისა და ა. შ. თუმცა სხვადასხვა იონებთან დითიზონი ურთიერთმოქმედებს არაერთნაირ პირობებში, კერძოდ დიდი მნიშვნელობა აქვს გარემოს pH-ის სიდიდეს. ხსნარის სათანადო მჟავიანობის შერჩევისას შეიძლება ტუპია განისაზღვროს ზოგიერთი ჩამოთვლილი იონების თანაობისასაც. მხოლოდ სხვების წინასწარი მოცილება აუცილებელია. ტუპიის (და სხვა კატიონების) განსაზღვრისას დითიზონური მეთოდის მთავარ უპირატესობას წარმოადგენს რეაქციის განსაკუთრებული მაღალი მგრძობიარობა; დითიზონის მაღალი მგრძობიარობის გამო ანალიზისათვის საჭიროა რეაქტივისა და ქურჭლის ზედმიწევნით ბეჭითად გასუფთავება. მძიმე მეტალების უმნიშვნელო კვალი იწვევს შეფერვის ცვლილებას და მიყვავართ შეცდომებთან.

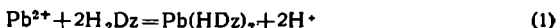
რეაქტივისა და შეფერილი შენაერთების დახასიათება. დითიზონის (დიფენილთიოკარბაზონის)



მოლეკულაში გოგირდის ატომის გველენით NH ჯგუფის პირველი და აგრეთვე მეორე წყალბადის ატომები იძენენ მჟავურ თვისებებს და მეტალით ჩანაცვლების უნარს კომპლექსური მარილების წარმოქმნით.

გოგირდთან უფრო ახლოს მდგომი წყალბადის ატომის მჟავური თვისება უფრო მკვეთრად გამოხატული, ვიდრე მეორე წყალბადის ატომის მჟავური თვისება. ამის შესაბამისად დითიზონი მჟავე ხსნარში წარმოქმნის მხოლოდ ერთხანაცვლებულ კომპლექსურ მარილებს: წყალბადის მეორე ატომის ჩანაცვლება ხდება მხოლოდ ძლიერ ტუტე არეში. ტუპიისა და სხვა მეტალების კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის მნიშვნელობა აქვს ერთხანაცვლებული მარილების წარმოქმნას.

რეაქცია ტყვიის იონებსა და ლითონის შორის შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ*:



როგორც თვით რეაქტივი, ისე წარმოქმნილი ტყვიის ლითონნატი წყალში მცირედ ხსნადია, ამიტომ რეაქციისათვის იყენებენ ლითონის ქლოროფორმში CHCl_3 ან ოთხქლორიან ნახშირბაღში CCl_4 ხსნარს. ლითონის ხსნარს ამ გამხსნელებში მწვანე ფერი აქვს, ხოლო ტყვიის ლითონნატი ქლოროფორმს ან ოთხქლორიან ნახშირბაღს აძლევს წითელ ფერს. პრაქტიკულად ასე იქცევიან ტყვიის მარილის წყალხსნარზე ამატებენ ლითონის (მწვანე ფერის) არაწყალხსნარს და ნარევის ენერგიულად ანაღრევენ. ქლოროფორმი ან ოთხქლორიანი ნახშირბადი თითქმის უხსნადია წყალში და ნაღრევის შემდეგ არაწყალხსნარის ფაზა გამოეყოფა წყლისას. ამ შემთხვევაში ორგანულ გამხსნელს ექნება არა მწვანე, არამედ წითელი ფერი, რადგან ის შეიცავს რეაქციის დროს წარმოქმნილ ტყვიის ლითონნატს.

ტყვიის მარილის წყალხსნარის ლითონის არაწყალხსნართან შენაღრევის დროს ლითონის მოლეკულების რომელიღაც ნაწილი ვადადის წყალხსნარში და ნაწილობრივ დისოცირდება იონებად:



ლითონის ანიონები უერთდება რა ტყვიის კატიონებს, წარმოქმნის ტყვიის ლითონნატს:



ტყვიის ლითონნატი თითქმის უხსნადია წყალში, მაგრამ კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელში; ამიტომ ის მაშინვე ვადადის არაწყალფენაში და აწითლებს მას. (3) რეაქციის მიმდინარეობის გამო, (2) რეაქციის წონასწორობა ინაცვლებს მარჯვნივ, თანაც ლითონის იონებისა და მოლეკულების კონცენტრაცია მცირდება. ამიტომ ორგანული გამხსნელიდან წყლის ფაზაში ხელახლა ვადადის H_2Dz -ის მოლეკულების რომელიღაც რაოდენობა. H^+ -თა ხელსაყრელი კონცენტრაციის დროს პროცესი მანამდე მიდის, სანამ მთელი ტყვია არ შევა რეაქციაში. ლითონთან, ხოლო ტყვიის ლითონნატი გაიხსნება ორგანულ გამხსნელში.

(2) და (3) განტოლებიდან ჩანს, რომ ტყვიის ლითონნატის წარმოქმნისათვის უფრო ხელსაყრელი პირობები იქმნება იმ შემთხვევაში, როდესაც ანიონების HDz^- კონცენტრაცია წყლის ფაზაში მაქსიმალურია. HDz კონცენტრაცია, თავის მხრივ, დამოკიდებულია წყლის ფაზის pH-ის სიდიდეზე.

განსაზღვრისათვის საჭიროა pH-ის სიდიდის გაანგარიშება შეიძლება ლითონის, როგორც მჟავას, დისოციაციის კონსტანტისა და ტყვიის ლითონნატის უმდგრადობის კონსტანტიდან. გამოანგარიშება აჩვენებს, რომ ტყვიის ლითონნატის წარმოქმნა ხდება როდესაც pH-ის მნიშვნელობა ხსნარში 5-დან 11-მდეა. უფრო მაღალი მჟავიანობის შემთხვევაში ტყვია არ ურთიერთმოქმედებს ლითონთან. ტუტე არეში კი, როდესაც $\text{pH} > 11$ -ზე ტყვიის ლითონნატი იშლება პლუმბიტის წარმოქმნით.

ორგანულ გამხსნელში ტყვიის ლითონნატის წითელ შეფერვას ადარებენ კოლორიმეტრში ან კოლორიმეტრიული გატიტვის მეთოდით სტანდარტული ხსნარის შეფერვასთან.

* ლითონის, რომელიც ორფუძიან მჟავას წარმოადგენს, შემოკლებით ასე წერენ H_2Dz .

ლითონის ხსნარის მომზადება და გახუფთავენა. ლითონი შედარებით ადვილად იყანგება, განსაკუთრებით ტუტე არეში. დაქანგვის პროდუქტები შეფერილია და ხელს უშლიან კოლორიმეტრიკებს. ლითონის გასუფთავებისათვის შემდეგნაირად იქცევიან. ლითონის წონაჲს 30—40 მგ ხსნიან 100 მლ ქლოროფორმში (ან ოთხქლორიან ნახშირბადში); ფილტრავენ უხსნადი ნაშთის მოსაცილებლად და ფილტრატს თანმიმდევრობით ანჭრდევენ გამყოფ ქაბრში ამონიუმის ჰიდროანგის განზავებული (1 : 100) ხსნარის მცირე ულუფებთან. ამ პირობებში ლითონი წარმოქმნის ამონიუმის მარილს და გადადის წყლს ფაზაში, ხოლო მინარევები რჩება ქლოროფორმში. მინარევების შემცველი ქლოროფორმის ფენის მოშორების შემდეგ, ლითონის ამიყურ ხსნარს უმატებენ 50—100 მლ ქლოროფორმს, შემდეგ ხსნარს შეამყავებენ 1%-იანი გოგირდმყავას ხსნარით და შენჭრდევით გამოწვილიავენ სუფთა ლითონის ორგანული გამხსნელის ფენაში. ლითონის ქლოროფორმთან ხსნარს აშორებენ წყლს ფაზისაგან და აზავებენ ქლოროფორმით 500 მლ-მდე. ხსნარს ინახავენ 1%-იანი გოგირდმყავა ფენის ქვეშ მუქ ბოთლში.

ტუციის მარილის სტანდარტული ხსნარის მომზადება. 0,160 გ ტუციის ნიტრატზე ამატებენ 2—3 მლ აზოტმყავას და მცირედენ წყალს, მარილის გახსნის შემდეგ ხსნარს აზავებენ წყლით 1 ლ-მდე. გამოყენების წინ ამ ხსნარის ხელახლა 100-ჯერ აზავებენ. განზავებული ხსნარის 1 მლ შეიცავს 0,001 მგ ტუციას.

ტუციის განზავებვა წყალში. ვანსაზღერისათვის ყველაზე უფრო მარტივა კოლორიმეტრიული გატიტრის გამოყენება. იღებენ 100 მლ-მდე ტევაღობის ორ ცილინდრს (მოხერხებულა კარგად მიხეხილსაკობიანი საზომი ცილინდრებით სარგებლობა) და კარგად რეცხავენ ქრომის ნარევით, შემდეგ წყალსაღენისა და გამოხილი წყლით, რის შემდეგ ავლებენ აგრეთვე ორჯერ გამოხილ წყალს.

ანალიზის მსვლელობა. 0,0005-დან 0,01 მგ-მდე ტუციის შემცველ საკვლევ წყალს, ათავსებენ ერთ ცილინდრში, უმატებენ მას ნატრიუმის აცეტატის * 2%-იანი ხსნარის 5 მლ-ს, შემდეგ ბიურეტიდან (ან ცილინდრული პიპეტით) უმატებენ მცირე რაოდენობით (თითო მლ) ლითონის ხსნარს და ენერგიულად ანჭრდევენ რეაქტივის ყოველი ახალი რაოდენობის დამატების შემდეგ. ლითონის პირველი რაოდენობები სრულად რეაგირებს ტუციასთან და ქლოროფორმის ფენა იღებს წითელ ფერს. ლითონის ხსნარს მანამ უმატებენ, სანამ იგი ერთგვარი სიჭარბით არ იქნება დამატებული და ქლოროფორმის ფენა არ მიიღებს შუალედ (შერეულ) შეფერვას.

ამის შემდეგ მეორე ცილინდრში ასხამენ ზუსტად ისეთივე მოცულობის ლითონის ხსნარს. ამ ცილინდრში ასხამენ ნატრიუმის აცეტატის 2%-იანი ხსნარის 5 მლ და ცილინდრის (3) შიგთავსს ტიტრავენ ტუციის ნიტრატის სტანდარტული ხსნარით. ამასთან კარგად ანჭრდევენ სტანდარტული ხსნარის ყოველი ახალი რაოდენობის დამატების შემდეგ. გატიტრას წყვეტენ იმის შემდეგ, როგორც კი მიიღება ორივე ცილინდრში არაწყალხსნარის ერთნაირი შეფერვა. გატიტრაზე დახარჯული ტუციის მარილის სტანდარტული ხსნარის მოცულობის მიხედვით პოულობენ საანალიზო ნიმუშში ტუციის რაოდენობას.

* ნატრიუმის აცეტატის ხსნარი წინასწარ უნდა გასუფთავდეს მინარევებისაგან. ამისათვის მას ანჭრდევენ გამყოფ ქაბრში მცირე რაოდენობის ლითონის ხსნართან, ვიდრე უკანასკნელად დამატებული ხსნარის მყანე ფერი უცვლელი არ დაჩჩება.

ნ ა წ ი ლ ი მ ე ო რ ა ე

**ვიგრიმავრიული (მოსულობითი) ანალიზი
(რეაქცივის რაოდენობის გავომვანა
ღამყარებული მეთოდები)**

მოცულობითი ანალიზის ზოგადი დებულებანი

§ 69. მოცულობითი ანალიზის მეთოდების ზოგადი დახასიათება

წიგნის ნაწილში, როდენობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციის შესახებ (იხ. § 5), ნაჩვენები იყო, რომ მთავარი მნიშვნელობა მეთოდების ორ ჯგუფს აქვს.

პირველ ჯგუფში ამა თუ იმ კომპონენტის შემცველობას არკვევენ რეაქციის პარალელურად რაოდენობის გაზომვის საფუძველზე; ასეთი მეთოდები განხილულია წიგნის პირველ ნაწილში.

მეთოდთა მეორე ჯგუფი დამყარებულია გასარკვევე კომპონენტთან რეაქციაზე დახარჯული რეაქტივის რაოდენობის გაზომვაზე.

რეაქტივის გამოყენება უფრო მოხერხებულია ზუსტად ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარის სახით და შემდეგ ხსნარის იმ მოცულობის გაზომვით, რომელიც დაიხარჯა გასარკვევე კომპონენტთან ურთიერთმოქმედებაზე. ამრიგად, მეთოდთა ეს ჯგუფი დაკავშირებულია მოცულობის გაზომვასთან და მოცულობითი ანალიზი ეწოდება.

ხსნართა კონცენტრაციის მოცულობით ანალიზში ჩვეულებრივ გამოსახევენ ნივთიერების გრამ-ეკვივალენტის რიცხვით ერთ ლიტრ ხსნარში. ამ რიცხვს ხსნარის ნორმალობა ეწოდება. ასე, მაგალითად, მწვავე ნატრიუმის 0,1 ნორმალური (შეკვეცილად 0,1 N) ხსნარი შეიცავს NaOH-ის 0,1 გრამ-ეკვივალენტს (ან 4 გ მწვავე ნატრიუმს) 1 ლ-ში.

ზოგჯერ კონცენტრაციის გამოსახატავად იყენებენ სხვა ხერხს, სახელდობრ, ხსნარების კონცენტრაციის წონით ერთეულებში გამოხატავენ — ხსნარის 1 მლ-ში ნივთიერების გრამების რიცხვით, ამ რიცხვს ტიტრი ეწოდება. სიტყვა „ტიტრიდან“ წარმოშობილია სხვადასხვა ტერმინი. გატიტრება ეწოდება ბიურეტის ხსნარის დასხმას მეორე ხსნარზე ერთ-ერთი მათგანის კონცენტრაციის (თუ მეორის კონცენტრაცია ცნობილია) გასარკვევად. მოცულობით ანალიზში ყოველ ხსნარს, რომლის კონცენტრაცია ზუსტადაა ცნობილი, ეწოდება გატიტრული (ე.ი. ხსნარი, რომლის ტიტრი ცნობილია). თუმცა, როგორც ზემოთაა აღნიშნული, კონცენტრაციის ჩვეულებრივ ხსნარის ნორმალობით გამოხატავენ.

რეაქტივის ხსნარს, რომლის კონცენტრაცია ზუსტადაა ცნობილი სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ან მარტივად სამუშაო ხსნარს

უწოდებენ*²; ზოგჯერ ამავე მიზნისათვის იყენებენ ტერმინს ს ტ ა ნ დ ა რ ტ უ-
ლი ხ ს ნ ა რ ი.

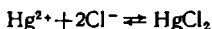
მოცულობითი ანალიზის მთავარი ღირსება განსაზღვრის სისწრაფეა, აგრეთვე მას ახასიათებს ნივთიერებათა სხვადასხვა ქიმიური თვისებების ფართოდ გამოყენების შესაძლებლობა. წონით ანალიზში რეაქტივის შესრულება საგულისხმო მომენტია, მხოლოდ მუშაობის დასაწყისში. დალექვის შემდეგ საჭიროა გარკვეული დროით დაცვა ნალექის სრული დაკრისტალუბისათვის. შემდეგ საჭიროა გაფილტვრით მისი დაცილება და გავარვარება. მაშინ, როდესაც მოცულობით ანალიზში რეაქტივის შესრულებისას (ე. ი. გატიტრის შემდეგ) განსაზღვრა არსებითად დამთავრებულია. განსაზღვრისათვის საჭირო დროის საგრძნობლად შეკვეცა ხელს უწყობს მოცულობითი ანალიზის მეთოდების განვითარებას და მათ ფართოდ გამოყენება-გავრცელებას.

ამას გარდა, ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს მოცულობითი ანალიზის მეთოდების მეორე თავისებურებას. სახელობრ, განსაზღვრისას სხვადასხვა ტიპის ქიმიური რეაქტივის გამოყენების ფართო შესაძლებლობას.

აღრე განხილული მეთოდების პირველ ჯგუფში იყენებენ, უმთავრესად, უხსნადი შენაერთებისა და შეფერილი კომპლექსების წარმოქმნის რეაქციებს. მოცულობით ანალიზშიც იყენებენ დასახელებული ტიპების რეაქციებს. მაგრამ მათ გარდა სხვა რეაქციებსაც.

ჰალოიდ-იონების წონითი განსაზღვრისას, მაგალითად, ნატრიუმქლორიდის ანალიზისას ქლორ-იონებს ლექვენ ვერცხლის ქლორიდის სახით. ნალექს გაფილტვრით აცილებენ, რეცხვენ, აშრობენ და წონიან. უკანასკნელი ოპერაციები მოცულობითი ანალიზის გამოყენებისას საჭირო აღარ არის. ასე მაგალითად, ნატრიუმქლორიდის ხსნარის გატიტრება შესაძლებელია ვერცხლის ნიტრატის სამუშაო ხსნარით. ფერად ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატს. დასაწყისში ვერცხლ-იონები რეაგირებენ ქლორ-იონებთან, რადგან ვერცხლის ქლორიდი უფრო მცირედ ხსნადია, ვიდრე ვერცხლის ქრომატი. როდესაც ხსნარში შეიქმნება ვერცხლის იონების მცირე სიჭარბე, წარმოიქმნება ვერცხლის ქრომატის აკვეთარად შეფერილი (აგურისფერ-წითელი) ნალექი. აღნიშნავენ დახარჯულ $AgNO_3$ -ის სამუშაო ხსნარის მოცულობას და, ცნობილია რა მისი კონცენტრაცია, გამოითვლიან ქლორ-იონების შემცველობას.

ქლორიდ-იონების შემცველობას მოცულობით ანალიზში საზღვრავენ აგრეთვე კომპლექსის წარმომქმნელი რეაქტივის გამოყენებით. მაგალითად ასე, ნატრიუმქლორიდის ხსნარის გატიტრება შესაძლებელია ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატის $Hg(NO_3)_2$ სამუშაო ხსნარით. ეს მარილი განსხვავებით ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლის მარილების უმრავლესობისგან, კარგად დისოცირდება. Hg^{2+} -ის იონები უკავშირდება ქლორის იონებს და წარმოქმნის ვერცხლისწყლის (II) ქლორიდს, რომელიც ძალზე მცირედ დისოცირდება.



გატიტრის დამთავრების მომენტი, როდესაც ხსნარში ვერცხლისწყლის იონების მცირე სიჭარბე შეიქმნება, შესაძლებელია აღინიშნოს ვერცხლისწყლის იონებზე შესაფერი რეაგენტის, მაგალითად, დიფენილკარბაზონის მოქმედებით, რო-

* ტერმინს სამუშაო ხსნარი მაშინ იყენებენ, როდესაც: სიტყვა „გატიტრული“-გარეშეც ცხადია, რომ ლაპარაკია გატიტრებაზე; ასე მაგალითად, რომ არ თქვან, „ტიტრულზე გატიტრული ხსნარით“, ამბობენ „ტიტრავენ სამუშაო ხსნარით“.

მელიც Hg^{2+} -ის იონებთან იძლევა ინტენსიურად შეფერილ ლურჯი ფერის შენარტს, თუ ამგვარად გვეცოდინება ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატის სამუშაო ხსნარის მოცულობა, რომელიც დიხხარჯა ნატრიუმქლორიდის ხსნარის გატიტრავზე, შესაძლებელია ქლორიდების შემცველობის გამოთვლა.

მოყვანილი მაგალითები მოწმობს იმას, რომ დალექვის რეაქციები, რომელსაც, ჩვეულებრივ ეყრდნობა ანალიზის წონითი და დაცილებების მეთოდები, აგრეთვე წარმოადგენენ მოცულობითი ანალიზის ზოგიერთი მეთოდის საყრდენსაც. კომპლექსების წარმოქმნის რეაქციებზე დამყარებულია კოლორიმეტრიული მეთოდების უმრავლესობა და რიგი მოცულობითი ანალიზის მეთოდებისა.

მოცულობითი ანალიზისათვის კიდევ უფრო დამახასიათებელია ჟანგვა-აღდგენის რეაქციებისა და მჟავურ-ფუძოვანი რეაქციების ფართო გამოყენება. ჟანგვა-აღდგენის რეაქციებს იშვიათად იყენებენ წონით ანალიზში (გამონაკლისია ელექტროწონითი ანალიზი), მჟავურ-ფუძოვანი რეაქციებს კი უშუალოდ არ იყენებენ. ეს იმით აიხსნება, რომ ჟანგვა-აღდგენის ან ნეიტრალიზაციის რეაქციების პროდუქტები ჩვეულებრივ არ განსხვავდება საწყისი ნივთიერებებიდან რაიმე მკვეთრად გამოხატული ფიზიკური თვისებებით (ხსნადობა ან შეფერვა). თუმცა ეს რეაქციები ძალზე დამახასიათებელია ქიმიურ შენარტთა საგულისხმო ჭკუფებისათვის. მოცულობით ანალიზში რეაქციის გამოყენებისას ასე მკვეთრად გამოხატული თვისებები სრულიადაც არ არის საჭირო. კიდევ მეტი, როგორც ადრე იყო აღნიშნული (იხ. § 5), ნალექის ან რეაქციის შეფერილი პროდუქტის წარმოქმნა, ჩვეულებრივ ხელს უშლის განსაზღვრას, რადგან აძნელებს დაკვირვებას ინდიკატორის შეფერვასზე.

ზემოთ ნათქვამთან დაკავშირებით, მოცულობით-ანალიზური მეთოდით განსაზღვრების დროს შეიძლება არა მარტო უხსნადი ნაერთების ან განსასაზღვრავი ელემენტის თუ იონის შეფერილი კომპლექსების წარმოქმნის გამოყენება, არამედ ელემენტის მჟავურ-ფუძოვანი თვისებების ან ვალენტოვნების შეცვლის უნარისაც, რაც კიდევ უფრო საგულისხმოა. გარდა ამისა, საჭიროა მხედველობაში ვიქონიოთ მოცულობითი ანალიზის შესაძლებლობის გამოყენების ზოგიერთი შეზღუდვა. მოცულობით ანალიზში შესაძლებელია მხოლოდ ისეთი რეაქციების გამოყენება, რომლებიც გარკვეულ პირობებს აკმაყოფილებს. ამ პირობებიდან მთავარი შემდეგია: $კ ა ნ ს ა ს ა ზ ღ ვ რ ა ე ნ ი ე თ ი ე რ ე ბ ა ს ა და რ ე ა ქ ტ ი ვ ს შ ო რ ი ს უ რ თ ი ე რ თ ქ მ ე დ ე ბ ა უ ნ და მ ი მ დ ი ნ ა რ ე თ ბ ე დ ე ს გ ა რ კ ე ე უ ლ ი ს ტ ე ქ ი ო მ ე ტ რ ი უ ლ ი შე ფ ა რ დ ე ბ ი თ .$

ზოგიერთ შემთხვევაში ვხვდებით ამ მოთხოვნიდან გადახრას. უფრო ხშირად გადახრების მიზეზი შემდეგია:

1. განსასაზღვრავი ნივთიერების თავისებურება, რაც იმაში გამოიხატება, რომ ის ურთიერთქმედებს რეაქტივთან არა მარტო ძირითადი რეაქციის განტოლების მიხედვით, არამედ იძლევა თანაურ რეაქციებსაც.

2. გარეშე ნივთიერებების არსებობა, რომლებიც აგრეთვე ურთიერთქმედებენ მოცემულ რეაქტივთან.

თანამდე პროცესების გავლენის მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ მანგანუმის, ნიკელის ან კობალტის განსაზღვრა მათი მარილების გატიტრით დამჟანგავის სამუშაო ხსნარით ტუტე არეში. მანგანუმის, ნიკელის ან კობალტის მარილთა ხსნარების მწვავე ტუტით ან დამჟანგავით დამუშავებისას გამოიყოფა უმაღლესი ჟანგეულების შავი ნალექები. ამ ჟანგეულებს ჩვეულებრივ არ ახასიათებს გარკვეული შედგენილობა; მაგალითად, ნიკელის დალექვისას ჩვეულებრივ მიიღება, ნარევი $Ni(OH)_2$ და $Ni(OH)_3$, გარდა ამისა, მანგანუმი ტუტე არეში ნაწილობ-

რაც იყენება ჰაერის ჟანგბადით და ასე შემდეგ. ამიტომ დამჟანგავის რაოდენობა, რომელიც დაინარჩა დასახელებული ელემენტების დასაჟანგად ტუტე არეში, სტექიომეტრიულად ზუსტად არ უპასუხებს ნიკელის ან მანგანუმის რაოდენობას. ასეთ შემთხვევაში, როგორც ჩანს, მოცულობითი მეთოდი არ გამოდგება².

ამავე დროს დალექვის რეაქციების გამოყენება შესაძლებელია დასახელებული ელემენტების დასაცოლებლად; ნალექების გადაყვანა გარკვეული შედგენილობის (ჟანგეულები ან სულფატები) წონით ფორმაში ადვილად შესაძლებელი გვაგრავარების შესაფერ პირობებში.

სხვა შემთხვევაში ზუსტი სტექიომეტრიული თანფარდობის დარღვევა, როგორც ნათქვამი იყო, შესაძლებელია, გაპირობებული იყო გარეშე ნივთიერებების თანაობით, რომლებიც რეაგირებენ რეაქტივთან განსასაზღვრავი ნივთიერების მსგავსად. როგორც ჩანს, ჯერცხლის ნიტრატის გატიტრით, როგორც განხილული იყო, არ შეიძლება ელორის იონების კონცენტრაციების განსაზღვრა პალიოდების სხვა იონების ან ანიონების S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ და სხვ. თანაობისას. აგრეთვე არ შეიძლება ტუტის სამუშაო ხსნარით ძმარმჟავას გატიტრება, თუ CH_3COOH -ის ხსნარში ურევია გოგირდმჟავა ან ალუმინის მარილები.

მოცულობით ანალიზში გამოყენებული რეაქტივებისადმი წაყენებული სხვა მოთხოვნებიდან შეიძლება დავასახელოთ შემდეგი. განსასაზღვრავ ნივთიერებასა და რეაქტივს შორის რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს დიდი სიჩქარით, რაც განსაკუთრებით საგულისხმოა პირდაპირი გატიტრისას. სწორად გატიტრისას, განსაკუთრებით ორგანული ნივთიერებების გატიტრისას, რეაქცია ნელა მიმდინარეობს. თუმცა, თუ პირველ მოთხოვნას ეწევა ანგარიში, რეაქციის გამოყენება მოცულობითი განსაზღვრისათვის — შესაძლებელია. განსასაზღვრავ ნივთიერებაზე ზუსტად ცნობილი სიჭარბით ამატებენ სამუშაო გატიტრულ ხსნარს, მოიცდიან საჭირო დროით და შემდეგ გატიტრავენ პირველი სამუშაო ხსნარის ნაშთს მეორე სამუშაო ხსნარით.

მოცულობით ანალიზში რეაქციის გამოყენების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პირობაა — შესაფერისი ინდიკატორი გატიტრის დამთავრების განსაზღვრისათვის. შემდეგი პარაგრაფი მიძღვნილია ინდიკატორის შერჩევისადმი.

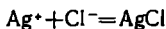
§ 70. ეკვივალენტობის წინაპირობები. ინდიკატორები

გატიტრისას საჭიროა სამუშაო ხსნარის რაოდენობის დადგენა, რომელიც განსასაზღვრავი ნივთიერების რაოდენობის ეკვივალენტურია. ამ მიზნისათვის საკვლევ ხსნარზე თანდათან ამატებენ სამუშაო ხსნარს მანამდე, ვიდრე არ იქნება მიღწეული ეკვივალენტური თანაფარდობა. გატიტრის ამ მომენტს ეწოდება ეკვივალენტობის წერტილი.

ეკვივალენტობის წერტილი ხასიათდება მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციის განსაკუთრებული შეფარდებით ხსნარში ეკვივალენტობის წერტილში მთავარ მორეაგირე კომპონენტთა კონცენტრაციები ეკვივალენტურია ან, უმარტივეს შემთხვევაში, ტოლია. მართლაც, გატიტრის დასაწყისში ხსნარში განსასაზღვრავი იონის სიჭარბეა; წონასწორობის მუდმივიდან შეიძლება რეაქტივის თავისუფალი (რეაქციაში შეუსვლელი) იონის კონცენტრაციის გამოთვლა, თუმცა ეს კონცენტრაცია შესამჩნევად მცირეა, ვიდრე კონცენტრაცია დარჩენილი განსასა-

² მტად თუ ნაკლებად ზუსტი შედეგების მიღება მანგანუმისა და კობალტის შესახებ შესაძლებელია განსაკუთრებულ, ბეჭითად შერჩეულ რეაქციის პირობებში.

ზღვრავი იონისა. ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ, პირიქით, ხსნარში შეიქმნება რეაქტივის იონების სიჭარბე, ხოლო განსასაზღვრავი იონების წონასწორული კონცენტრაცია იქნება მნიშვნელოვნად მცირე. როგორც ჩანს ეკვივალენტობის წერტილში ერთნაირი მუხტის ორივე იონთა კონცენტრაციები ტოლი იქნება. ასე, მაგალითად ვერცხლნიტრატის ნატრიუმქლორიდით გატიტრისას შეიძლება დაიწეროს რეაქტივის განტოლება:



აქედან ეკვივალენტობის წერტილი განისაზღვრება პირობით:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

შესაფერი წონასწორობის მუდმივას გამოსახვიდან შეიძლება მორეაგირე იონების კონცენტრაციის რიცხვითი მნიშვნელობის გამოთვლა ეკვივალენტობის წერტილში. განხილულ შემთხვევაში ვნახულობთ:

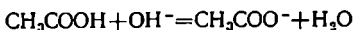
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{L_{\text{PAgCl}}} = \sqrt{1,10^{-10}} = 1,10^{-5} \text{ გ-ონ/ლ}$$

ნატრიუმის ფოსფატის გატიტრა ვერცხლის ნიტრატით მიმდინარეობს განტოლებით: $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4$.

ამ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილში იონთა კონცენტრაციები ეკვივალენტური იქნება და არა ტოლი; ვერცხლის იონთა კონცენტრაცია ალბათ 3-ჯერ მეტი იქნება, ვიდრე PO_4^{3-} - იონებისა.

$$[\text{Ag}^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

ძმარმკვავას გატიტრა მწვევე ტუტით შეიძლება გამოვხატოთ განტოლებითა



აქედან ვნახულობთ ეკვივალენტობის წერტილის რიცხვით დამახასიათებელს:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-]$$

ეკვივალენტობის წერტილის ექსპერიმენტულად დადგენისათვის სარგებლობენ სხვადასხვა მაჩვენებლებით — ინდიკატორებით. უფრო ხშირად იყენებენ სხვადასხვა ფერად ინდიკატორს, ე. ი. ნივთიერებებს, რომლებიც იცვლის ფერს მორეაგირე ნივთიერებების იმ კონცენტრაციებისას, რომლებიც რაც შეიძლება უფრო ახლოს იქნება ეკვივალენტობის წერტილთან.

გატიტრის იმ მომენტს, როდესაც ინდიკატორი იცვლის ფერს, უწოდებენ გატიტრის დასრულების წერტილს. როგორც ჩანს, საჭიროა ინდიკატორისა და გატიტრის პირობების ისე შერჩევა, რომ გატიტრის დამთავრების წერტილი დამთხვევს ეკვივალენტობის წერტილს ან შესაძლო ფარგლებში ახლოს იყოს უკანასკნელთან.

საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ ინდიკატორად არ შეიძლება ნებისმიერი ნივთიერების გამოყენება, რომელიც მგრძნობიარე ფერად რეაქტივის იძლევა განსასაზღვრავ ნივთიერებასთან, თუ რეაქტივთან. ეკვივალენტობის წერტილის განხილული დამახასიათებელისა და ინდიკატორის არ არის საკმარისი ერთ-ერთი მორეაგირე ნივთიერების მინიმალურ რაოდენობის, ან მისი არარსებობის მხოლოდ დადგენა. გატიტრისას საჭიროა მორეაგირე იონთა თითოეული რეაქტივისათვის რომელიმე დამახასიათებელი კონცენტრაციის აღნიშვნა. ასე მაგალითად, თუ ვერცხლნიტრატის ნატრიუმქლორიდით გატიტრისას ინდიკატორად გამოიყენებენ მალალი მგრძნობიარობის რეაქტივს ვერცხლზე (მაგალითად ღითინონს), მაშინ ეკვივალენტობის წერტილში ინდიკატორი არ შეიცვლის თავის ფერს. ვერცხლის კონცენტრაცია ეკვივალენტობის წერტილში უდრის $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-5}$ გ-ონს/ლ; ეს კონცენტრაცია „ღილია“ ზოგი მგრძნობიარე რეაქტივებისათვის ვერცხლზე. ამრიგად, ინდიკატორისა და მისი გამოყენების პირობების შერჩევა

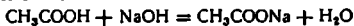
საქირო მორეაქტივ კომპონენტებისა და გვერდობის წერტილის ახლოს ხსნარის თვისებების დახასიათებასთან დაკავშირებით.

ზოგჯერ სარგებლობენ გამარტივებულ და არსებითად სრულიად მცდარ განმარტებით, როდესაც თვლიან, რომ ინდიკატორს იყენებენ განსაზღვრავ ნივთიერებასა და რეაქტივს შორის რეაქციის დამთავრების დასადგენად მაშინ, როდესაც უმრავლესობა მოცულობით-ანალიზურ მეთოდში იყენებენ წონასწორულ რეაქციებს, რომლებშიც ნებისმიერი რაოდენობით (მცირე თუ უკარბო) სამუშაო ხსნარის მიმატებისას ყოველთვის მყარდება დინამიური წონასწორობა, ე. ი. რეაქციის დამთავრება არ ხდება.

შემდეგ არ შეიძლება „რეაქციის დამთავრება“ გავიგოთ გადატანითი მნიშვნელობითაც, როგორც განსაზღვრავი ნივთიერების სრული დალექვის, შევსებების, ნეიტრალიზაციის ან დაუნჯის და ასე შემდეგ. თუ, მაგალითად ვერცხლის ნიტრატის 0,1 N ხსნარს მიუვამებთ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარის ზუსტად გვერდობურ რაოდენობას 0,1N მივალბთ ვერცხლის ქლორიდის წყერ ხსნარს და მასთან ხსნარში არ იქნება ვერცხლი ან ქლორის იონების სტარბე. ასეთ ხსნარში იქნება $1 \cdot 10^{-6}$ გ/იონი. ვერცხლი ან 0,0011 გ ვერცხლი 1 ლ-ში. ვერცხლის ეს რაოდენობა, საერთოდ რომ ვთქვათ, საკმარის მნიშვნელოვანია და ვერცხლის დალექვა არ შეიძლება სრულიად ჩავთვალოთ*.

როდესაც საჭიროა ვერცხლის შემცველობის განაგარიშება დახარჯული რეაქტივის (ნატრიუმის ქლორიდის) რაოდენობის მიხედვით, საესებით ცხადია, რომ შენიშნულ უნდა იქნეს გატრტერის ეს მომენტი, ე. ი. მომენტი, როდესაც მიმატებულია ნატრიუმის ქლორიდის ზუსტად გვერდობურ რაოდენობა..

სრულიად ანალიზურად შესაძლებელია ჩვენება, რომ მმარმეავას მწვევე ტურტი გატრტერისას არ შეიძლება განისაზღვროს არც მომენტი ზუსტად ნეიტრალურ რეაქციის და არც მომენტი-მმარმეავას სრულად შევსებებისას. გატრტერა მილის შემდეგი რეაქციის შესაბამისად:



თუ მმარმეავას ხსნარს დაეუმატებთ ტურტის ზუსტად გვერდობურ რაოდენობას, მიიღება ნატრიუმის აცეტატის ხსნარი. ამ ხსნარს, ჰიდროლიზის შედეგად, ტურტ რეაქცია აქვს. ზუსტად ნეიტრალურ რეაქციამდე გატრტერა მიგვიყვანს მნიშვნელოვან შეცდომამდე; რადგან როდესაც $\text{pH}=7$ მმარმეავას დაახლოებით 1% რჩება გატრტერა. არც ის შეიძლება მივიჩნიოთ, რომ გატრტერა მიკაყთ მმარმეავას სრულ შევსებებამდე, რადგან, მაგალითად, წმინდა ნატრიუმის აცეტატის 0,01 N ხსნარში დაახლოებით 0,03% CH_3COONa , ჰიდროლიზის შედეგად გარდაქმნება მმარმეავად.

გამოყენების ხერხის მიხედვით არჩევენ ინდიკატორთა ორ ჯგუფს: გარესა და შიგას. უმრავლეს შემთხვევაში შიგა ინდიკატორებით სარგებლობენ, ე. ი. ისინი უშუალოდ შექყაეთ საკვლევე ხსნარში. თუ ეს ამა თუ იმ მიზეზის გამო შეუძლებელია, მაშინ გატრტერის პროცესში დროგამოშვებით იღებენ საკვლევი ხსნარის წვეთს და გარეშე იმ ქურკლისა, რომელშიც აწარმოებენ გატრტერას, ახდენენ წვეთურ რეაქციას განსაზღვრავ ნივთიერებაზე ან რეაქტივზე (სამუშაო ხსნარი).

ასე მაგალითად, ნიკელის მოცულობითი განსაზღვრისათვის ვალვანური და ფარვის აბაზანებში, ნიკელის ამიაკატის ხსნარს ტიტრავენ ცნობილი კონცენტრაციის დიმეთილგლიოქსიმის ხსნარით. რომელიმე შიგა ინდიკატორის გამოყენება ძალიან ძნელია, რადგან რეაქციის პროდუქტი (ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი) ინტენსიურადაა შეფერილი. ამიტომ შემდეგნაირად იქცევიან. დროგამოშვებით იღებენ საანალიზო ხსნარის წვეთს და იგი ვალვანური ფილტრის ქალალზე. ეს ზოლი დევს ქალალდის მეორე ზოლზე, რომელიც წინასწარ გაუდნთილია დიმეთილგლიოქსიმის სპირტხსნარით და გამომშრალია. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექი, რომელიც წარმოიქმნა გატრტერისას, ფილტრის ქალალდის პირველი ზოლის ზედაპირზე შეჩერდება, ხოლო საკვლევი ხსნარი გაეონავს მასში და მოხვდება ქალალდის მეორე ზოლზე, საყოტრე ინდიკატორულ ქალალზე. ცხადია, ვიდრე ნიკელი არაა სრულიად გატრტრული, საკვლევი ხსნარის წვეთი ინდიკატორულ ქალალზე იწვევს წითელი ლაქას წარმოშობას, ეკვი-

* წონით განსაზღვრისას საჭიროა ქლორ-იონების რომელიც სიჭარბით დამატება.

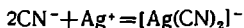
ვალენტური წერტილის მიღწევის შემდეგ წვეთური სინჯი ინდიკატორულ ქაღალდზე არ იწვევს წითელი ლაქის წარმოშობას.

გარე ინდიკატორით გატიტვრა ნაკლებად მოხერხებულა და რამდენადმე არა-ზუსტი, თუმცა ზოგჯერ ამ ხერხით განსაზღვრა შესაძლებელია უფრო სწრაფად, ვიდრე სხვა მეთოდით. ასე მაგალითად, ზემოთ აღწერილი ნიკელის განსაზღვრის მეთოდი მნიშვნელოვნად სწრაფია, ვიდრე წონითი მეთოდი.

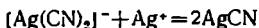
ნასიათის მიხედვით ასხეაებენ ინდიკატორთა შემდეგ ჯგუფებს.

1. ჩ ე ვ უ ლ ე ბ რ ი ვ ი ფ ე რ ა დ ი ი ნ დ ი კ ა ტ ო რ ე ბ ი. უფრო ხშირად ისინი წყალში ხსნადი ნივთიერებია, რომლებიც შექცევადად იცვლიან ფერს ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად.

2. შ ე ფ ე რ ი ლ ი ა ნ შ ე უ ფ ე რ ა ვ ი ნ ა ლ ე ქ ე ბ ი. ზოგიერთ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილის განსაზღვრა შესაძლებელია ნალექის წარმოქმნის ან მისი გახსნის საფუძველზე. ასე მაგალითად, ციანის იონების გატიტვრა შესაძლებელია ვერცხლის იონებით. ამ დროს დასაწყისში წარმოიქმნება კომპლექსური იონი:



ვერცხლის იონების მცირე სიჭარბე წარმოქმნის ვერცხლის ციანიდის თეთრი ფერის ნალექს:



ამრიგად, ვერცხლის ციანიდის თეთრი ნალექის წარმოქმნა ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის ნიშანია. ამ გატიტვრისას უფრო მოხერხებულა ინდიკატორად ვერცხლის იოდიდის ნალექის გამოყენება, რომელიც ყვითლადაა შეფერილი. დასაწყისში, ციან-იონების სიჭარბისას ვერცხლის იოდიდი იხსნება ციანიდური კომპლექსის წარმოქმნის გამო. ეკვივალენტური წერტილის მიღწევის დროს ვერცხლის იოდიდის ნალექი ისევ გამოიყოფა და ხსნარი ყვითლად შეიფერება.

3. ფ ლ უ ო რ ე ს ც ე ნ ტ უ რ ი ი ნ დ ი კ ა ტ ო რ ე ბ ი*. მღვრიე ან შეფერილი ხსნარების გატიტვრისას ზოგჯერ იყენებენ ნივთიერებებს, რომლებიც ულტრაიისფერი სხივებით გაშუქებისას იცვლიან თავისი ნათების ხასიათს (გარემოს შეცვლასთან დამოკიდებულებით).

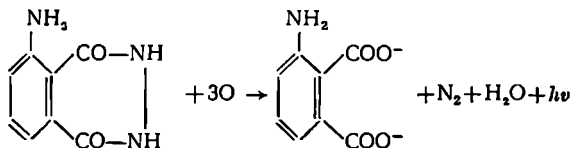
4. ო რ გ ა ნ უ ლ ი გ ა მ ხ ს ნ ე ლ ე ბ ი თ ე ქ ს ტ რ ა გ ი რ ე ბ უ ლ ი ი ნ დ ი კ ა ტ ო რ ე ბ ი**. ასეთი ინდიკატორები ზოგ შემთხვევაში წარმატებითაა გამოყენებული შეფერილი ან მღვრიე წყალხსნარების გატიტვრისას; შეფერვის გამოცვლა შესამჩნევია ორგანული გამხსნელის ფენაში.

5. ფ ი ზ ი კ უ რ კ ი მ ი უ რ ი ი ნ დ ი კ ა ტ ო რ ე ბ ი. ეკვივალენტობის წერტილის განსაზღვრისათვის შესაძლებელია ხსნართა თვისებების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების განსაზღვრა, მაგალითად ელექტროგამტარობის და ასე შემდეგ. ასეთ ინდიკატორებს იყენებენ სხვადასხვა ელექტროქიმიური მეთოდებით განსაზღვრისას, რომლებიც დაწერილებით განხილულია 23-ე თავში.

* E. M. Брумберг, И. А. Павел, К. П. Столяров, ЖАХ, 6, 195, 1950; А. А. Пономарев, Доклады Академии наук СССР, 102, 594, 1955.

** ამ მიზნისათვის შეიძლება ზოგიერთი ჩვეულებრივი ინდიკატორის (მაგალითად ბრომ-ფენოლლურჩის) გამოყენება, რომელიც ნაწილობრივ იხსნება ორგანულ გამხსნელში იხ. И. К. Карякин, Кислотно-основные индикаторы. Госхимиздат, 1951.

6. ქემილუმინისცენტური ინდიკატორები. მრავალი ქიმიური რეაქციის დროს გამოიყოფა თავისუფალი ენერგია, უფრო ხშირად სითბოს სახით. ცნობილია შემთხვევები, როდესაც ენერგიის ნაწილი სინათლის სახით გამოიყოფა. ამ მოვლენას ქემილუმინისცენცია ეწოდება. მაგალითი, თეთრი ფოსფორის ნათება, რაც დაკავშირებულია მის ნელ დაეანგვასთან. ქემილუმინისცენცია ნივთიერებისა, რომელსაც იყენებენ, როგორც ინდიკატორებს, პირველად შემჩნეული იყო 1928 წ. ბოლო დროს უფრო ხშირად იყენებენ ლუმინალს (ამინოფტალის მჟავას ჰიდრაზიდს). ამ ნივთიერების წყალბადის ზეჟანგთან რეაქციაში ტუტე არეში ზოგიერთი კატალიზატორის, მაგალითად სპილენძის მარილების თანაობისას, ამჩნევენ ნათებას. რეაქცია სქემატურად ასე შეიძლება წარმოვიდგინოთ:



ხშირად არ ხერხდება მღვრიე ან შეფერილ ხსნარებში მჟავების გატიტრვა. თუ დაეუმატებთ ლუმინოლს, H_2O_2 -სა და კატალიზატორს, მაშინ ხსნარი გატიტრების ეკვივალენტობის წერტილში იწყებს ნათებას.

ქემილუმინისცენტური ინდიკატორების უპირატესობა ფლუოროსცენტურებთან შედარებით ისაა, რომ პირველი არ მოითხოვენ სპეციალურ დანადგარს ულტრაიისფერი განათებისათვის; საკმარისია გატიტრვა ხდებოდეს ბნელ ოთახში.

ახლახან ქემილუმინისცენტური მეთოდები გამოიყენეს ზოგიერთი მეტალის* გასატიტრავად ეთილენდიაამინოტეტრაამმარმჟავას (EDTA) დახმარებით. მაგალითად, EDTA-ს ტუტე ხსნარს ლუმინოლისა და H_2O_2 თანაობისას ტიტრირებენ სპილენძის მარილით; დასაწყისში სპილენძი EDTA-ს უკავშირდება მტკიცე კომპლექსის წარმოქმნით, ხოლო ეკვივალენტობის წერტილში სპილენძის თავისუფალი იონები იწყებენ რეაქციის კატალიზებას ლუმინოლისა და H_2O_2 -ს შორის— ხსნარი იწყებს ნათებას.

§ 71. მოცულობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია

მოცულობით ანალიზში, როგორც ნაჩვენებია იყო, განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა აქვს მორეაგირე ნივთიერებების ურთიერთქმედების ქიმიზმის ცოდნას. საჭიროა განსასაზღვრავ იონსა და სამუშაო ხსნარს შორის რეაქციის მახასიათებლებისა და თავისებურებების საკმაოდ ღრმა ცოდნა. და აგრეთვე ინდიკატორის თვისებებისაც. ამგვარად, მეთოდური თვალსაზრისით მოცულობითი ანალიზი უფრო რთულია, ვიდრე წონითი; მოცულობითი ანალიზი ქიმიის განვითარების უფრო მაღალ დონეს შეესატყვისება.

როგორც ცნობილია, ქიმიურ ანალიზში გამოყენებულია ქიმიური რეაქციის ოთხი ტიპი: 1. მჟავურ-ფუძოვანი რეაქციები; 2. ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები; 3. კომპლექსური შენაერთებისა და ჯგუფების წარმოქმნის რეაქციები; 4. დალექვის რეაქციები და ახალი ფაზების წარმოქმნის სხვა რეაქციები.

* L. Eerdey, J. Buras, Analit. chim. acta, 22, 524, 1960.

ნივთიერების საანალიზოდ მომზადების დროს ხელის შემშლელი კომპონენტების მოსაცილებლად ან შესაკავშირებლად ყველა მეთოდში ფართოდ იყენებენ რეაქტივების სხვადასხვა ტიპს. მაგრამ განსაზღვრის ბოლო ეტაპი უმრავლეს შემთხვევაში დაკავშირებულია რეაქტივის ერთ-ერთ ტიპთან. რეაქტივის მიხედვით, ამა თუ იმ კომპონენტის განსაზღვრის მეთოდს აკუთვნებენ მოცულობითი ანალიზის მეთოდების შესაბამის ჯგუფს. ასე მაგალითად, კალციუმის განსაზღვრა სილიკატებში შეიძლება შემდეგი გზით: სილიკატის დამლის შემდეგ ხსნარს უმატებენ ლიმონმჟავას, რათა შებოკონ ალუმინი და რკინა (კომპლექსის წარმოქმნის რეაქცია), შემდეგ ლეჩავენ კალციუმს ამონიუმის ოქსალატით (დალექის რეაქცია); კალციუმის ოქსალატის გარეცხილ ნალექს ხსნიან მჟავაში და განთავისუფლებულ მჟავნმჟავას ტიტრირებენ (ქანგავენ) პერმანგანატით. მიუხედავად იმისა, რომ ანალიზის მსვლელობისას გამოყენებულია რეაქტივის სხვადასხვა ტიპი, კალციუმის განსაზღვრის აღწერილ მეთოდს აკუთვნიან ქანგვა-აღდგენის მეთოდთა ჯგუფს.

რეაქტივების ტიპების მიხედვით მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს ყოფენ ოთხ დიდ ჯგუფად; თითოეული ეს ჯგუფი ჩვეულებრივ, თავისთავად, შეიცავს რამდენიმე განსხვავებულ მეთოდს.

მჟავურ-ფუძოვანი გატიტრვა (ზოგჯერ ცნობილია, როგორც ნეიტრალიზაციის მეთოდი). სამუშაო გატიტრულ ხსნარებად ჩვეულებრივ იყენებენ მჟავებსა და ტუტეებს. ამ მეთოდით შეიძლება მჟავების, ტუტეების, სუსტ მჟავათა მარილებისა და სუსტ ფუძეთა მარილების განსაზღვრა ზოგჯერ ისეთი ნივთიერებებისა, რომლებიც რეაგირებს ასეთ მარილებთან. თუ ხსნარი შეიცავს რამდენიმე კომპონენტს, რომელთაც განსხვავებული მჟავურ-ფუძოვანი თვისებები აქვთ, ხშირად შესაძლებელია ასეთი კომპონენტების ცალკე განსაზღვრა მათ ნარევეში. არაწყალგამხსნელების (სპირტი, აცეტონი და ა. შ.) გამოყენება, რომლებშიც მჟავებისა და ფუძეების დისოციაციის ხარისხი ძალიან იცვლება, ნებას იძლევა გავფართოვოთ ნივთიერებათა რიცხვი, რომელთა განსაზღვრა შესაძლებელია მჟავებით ან ფუძეებით გატიტრის საშუალებით.

გატიტრვა დამჟანგვებითა და აღმდგენელებით. სამუშაო გატიტრულ ხსნარებად იყენებენ სხვადასხვა დამჟანგვეებს ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, J_2 და ასე შემდეგ), ან აღმდგენელებს ($TiCl_3$, $CrCl_2$, $HAsO_2$ და სხვ.). დამჟანგვებითა და აღმდგენელებით გატიტრვას მეტად დიდი მნიშვნელობა აქვს, განსაკუთრებით მრავალი ელემენტის განსაზღვრისას, რომლებიც დ. ი. მენდელეევის პერიოდულულობის სისტემის დიდი პერიოდების შუაშია; როგორც ცნობილია, ასეთ ელემენტებს ხშირად შეუძლია ვალენტოვნების შეცვლა საკმაოდ დიდ ზღვრებში. ქანგვა-აღდგენის მეთოდები ფართოდაა გამოყენებული აგრეთვე ზოგი ორგანული ნივთიერების მრავალი ანიონის განსაზღვრისას და ასე შემდეგ.

დალექის მეთოდები. დალექის რეაქტივებს მოცულობით ანალიზში შედარებით იშვიათად იყენებენ. ნალექის წარმოქმნა რამდენადმე აძნელებს ინდიკატორის შეფერვაზე დაკვირვებას. უფრო ფართოდ დალექის მეთოდებს იყენებენ ჰალოიდების ანიონების განსაზღვრისას. სამუშაო ხსნარად იყენებენ ვერცხლის ნიტრატის გატიტრულ ხსნარს. ასეთივე რეაქტივებსა და ინდიკატორებს იყენებენ ვერცხლის განსაზღვრისას მადანსა და შენადნობებში.

კომპლექსების წარმოქმნაზე დამყარებული მეთოდები. კომპლექსების წარმოქმნის რეაქტივებს, მსგავსად დალექის რეაქტივებისა, მოცულობით ანალიზში შედარებით იშვიათად იყენებენ პირდაპირი განსაზღვრისათვის. ძირითადი სიძნელებები აქ დაკავშირებულია კომპლექსების წარმოქმნის საფეხურებრივ ხასიათ-

თან, თანაც ცალკეული კომპლექსები ხშირად მცირედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან თვისებებით. რომელიც ნაწილით სიმწვლეები გაპირობებულია კომპლექსების წარმოქმნის რეაქციების არასაკმაო შესწავლით. მიუხედავად ამისა, მოცულობით ანალიზში ცნობილია, კომპლექსების წარმოქმნის რეაქციებზე დამყარებული მთელი რიგი მნიშვნელოვანი მეთოდები. ასე მაგალითად, ქლორიდების მოხერხებულად განსაზღვრა შესაძლებელია ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატის ხსნარით გატიტერისას (იხ. § 119). ასეთი მეთოდი საშუალებას იძლევა ქლორიდების განსაზღვრისას ვერცხლის მარილები შეეცვალოთ ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატით და ამიტომ იგი საკმაოდ ფართოდაა გამოყენებული. აგრეთვე მეტად ფართოდაა გამოყენებული მრავალი კატიონის გატიტერა ეთილენდიამინტეტრაამტრის მქავეს საშუალებით, რომელიც მტკიცე კომპლექსებს წარმოქმნის კალციუმთან, მაგნიუმთან, რკინასთან, თუთიასთან, ტყვიასთან და სხვ.

კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნაზე დამყარებული სხვა მეთოდებიდან შეიძლება დავასახელოთ სპილენძის ან ნიკელის გატიტერა კალიუმციანიდის ხსნარით, აგრეთვე მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია ფტორიდული კომპლექსების წარმოქმნაზე და სხვ.

§ 72. ბატიტმრის სიზუსტა

მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრების სიზუსტე დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე. მთავარი მნიშვნელობა აქვს ინდიკატორისა და განსასაზღვრავი ნივთიერების ქიმიურ თვისებებს, აგრეთვე მოცულობის გაზომვის სიზუსტეს. ჩვეულებრივი ბიურეტებით გატიტერისას, გარკვეულ ჩვევების მიღების შემდეგ, მოცულობის გაზომვა შესაძლებელია $\pm 0,01$ მლ სიზუსტით. თუ გატიტერაზე დახარჯულია 25 მლ ხსნარი, მაშინ შეფარდებითი ცდომილება (D), რომელიც გაპირობებულია მოცულობის არაზუსტი გაზომვით, შეადგენს

$$D = \frac{0,01 \cdot 100}{25} = 0,04\%$$

პრაქტიკული დასკვნები შემდეგია:

1. განსაზღვრისათვის საკიროა საანალიზო ნივთიერების ისეთი რაოდენობა, რომ მის გატიტერაზე დაიხარჯოს არანაკლებ 10—20 მლ სამუშაო ხსნარი, რადგან ამ მოცულობის შემცირებისას მოცულობითი გაზომვის შეფარდებითი ცდომილება იზრდება. მაგალითად, თუ გატიტერაზე 10 მლ დაიხარჯა, მაშინ მოცულობის არაზუსტი გაზომვით გამოწვეული ცდომილება შეადგენს:

$$D = \frac{0,01 \cdot 100}{10} = 0,1\%$$

და თუ გატიტერაზე დაიხარჯა 1 მლ, მაშინ ცდომილება იქნება უკვე

$$D = \frac{0,01 \cdot 100}{15} = 1\%$$

ე. ი. შედარებითი ცდომილება შეადგენს 1%.

2. განსაზღვრის შედეგების გამოსახვისას მხედველობაშია მისკლები მოცულობის გაზომვის ცდომილება და მის მიხედვით არ უნდა დაიწეროს ზედმეტი ნიშნავი ციფრი (ამის შესახებ დაწვრილებით იხ. § 84). როგორც მოყვანილი მაგა-

ლითიდან ჩანს, განსაზღვრის სიზუსტე ჩვეულებრივ პირობებში არ აღემატება 0,1—0,04%.

3. მოცულობის გაზომვის სიზუსტის გადიდების საჭიროების შემთხვევაში იყენებენ სპეციალურ ხერხებს, მაგალითად სარგებლობენ წონითი ბიურეტებით. 25 მლ დახარჯული ხსნარის აწონა $\pm 0,001$ გ (± 1 მგ) სიზუსტითაა კი მოცულობის გაზომვის საშუალებას იძლევა ისეთი ცდომილებით, რომელიც არ აღემატება სიდიდეს

$$D = \frac{0,001}{25} \cdot 100 = 0,004\%.$$

(შეადარეთ წინა მაგალითებს).

განსასაზღვრავი ნივთიერების, რეაქტივისა და ინდიკატორის ქიმიურ მახასიათებლებთან დაკავშირებული ცდომილებები გაპირობებულია უმთავრესად შემდეგი მიზეზებით:

1. გატიტრისას ინდიკატორის შეფერვის შეცვლა შესაძლებელია არ დაემთხვეს ეკვივალენტობის წერტილს;

2. მორეაგირე კომპონენტთა შორის ურთიერთქმედება ზოგჯერ ხასიათდება წონასწორობის საკმაო დიდი მუდმივათი (ე. ი. ქიმიური სწრაფვის მცირე ენერგიით).

ამის შედეგად ეკვივალენტობის წერტილის მახასიათებლად მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები არასაკმაოდ მკვეთრად იცვლება, ამიტომ ძნელია გატიტრის დამთავრების წერტილის დადგენა.

შემდეგ ნაჩვენები იქნება, რომ ორივე ეს მიზეზი ურთიერთკავშირშია. პირველი მათგანი უშუალო ურთიერთობაშია ინდიკატორის შეჩვენებასთან ამა თუ იმ გატიტრისას. მეორე მნიშვნელოვანია მოცემულ კონცენტრაციაზე ამა თუ იმ ნივთიერების სამუშაო ხსნარით მოცულობით - ანალიზური განსაზღვრის შესაძლებლობის შესაფასებლად.

ინდიკატორის გატიტრის მაჩვენებელი და ეკვივალენტობის წერტილი. ყოველი ინდიკატორი მოცულობითი ანალიზის ნებისმიერ მეთოდში იცვლის შეფერვას ხსნარის (სამუშაო ხსნარის) იონების ან განსასაზღვრავი ნივთიერების გარკვეული კონცენტრაციისას. ერთ-ერთ ამ იონთაგანის კონცენტრაციის რიცხვით მნიშვნელობას, ე. ი. პირობას, რომლის დროსაც უფრო მკვეთრად იცვლება ინდიკატორის შეფერვა ინდიკატორის გატიტრის მაჩვენებელი* (pT) ეწოდება.

მოცულობითი ანალიზის ყოველივე მეთოდის სხვადასხვა ინდიკატორი ერთმანეთისაგან გატიტრის მაჩვენებელის სიდიდით განსხვავდება.

გატიტრა მხოლოდ იმ შემთხვევაში იქნება ზუსტი, თუ ინდიკატორის გატიტრის მაჩვენებელი ეკვივალენტობის წერტილში შეესაბამება მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებს.

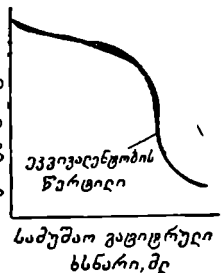
ძმარმუხვას მწვავე ნატრიუმით გატიტრისას ეკვივალენტობის წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის აცეტატი. ამ მარილს პიდროლიზის შედეგად აქვს ტუტე რეაქცია (pH 9). ინდიკატორად რომ ლაკმუსი გამოიყენოთ, რომელიც ფერს იცვლის მკაცრად ნეიტრალური არედან (pH 7) უკვე მცირე გადახრისას, ცხადია,

* გატიტრის მაჩვენებელს ჩვეულებრივ გამოსახვენ ლოგარითმული ფორმით, სახელდობრ $pT = -\lg [x]$, სადაც $[x]$ იონის (რეაქტივის ან განსასაზღვრავი კომპონენტის) კონცენტრაციაა, რომელზედაც ინდიკატორი მკვეთრად იცვლის ფერს. სპეციალური ინდიკატორებისათვის (სახამებელი და სხვ.) ჰმ მახასიათებლებს ზოგჯერ სხვა ფორმაში გამოსახვენ, თუმცა გამოსახვის აზრი იგივე რჩება.

გატიტერა არ იქნება ზუსტი. დასახელებული გატიტერისათვის იყენებენ მეორე ინდიკატორს, სახელდობრ, ფენოლფტალეინს, რომელიც ნეიტრალურ და მჟავე არეში უფეროა. ის შეიფერება წითლად მხოლოდ სუსტ ტუტე არეში (pH 9), ე. ი. შეესაბამება ეკვივალენტობის წერტილს მოცემული გატიტერის დროს. ამგვარ და- მოკიდებულებებს ვხვდებით მოცულობითი ანალიზის სხვა მეთოდებშიც.

ნათქვამიდან შეიძლება შემდეგი დასკვნა გავაყოთ: საუკეთესო ინდიკატორი (ამა თუ იმ გატიტერისას) ისაა, რომელიც იცვლის ფერს მორეაგირე იონების იონების იმ კონცენტრაციების დროს, რომლებიც ეკვივალენტობის წერტილს შეესაბამება. სხვანაირად რომ ვთქვათ, ინდიკატორის გატიტერის მაჩვენებელი ტოლი უნდა იყოს ან რაც შეიძლება ახლოს იდგეს კონცენტრაციების მნიშვნელობებთან* ეკვივალენტობის წერტილში.

მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციების შეცვლა ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად. რიგი მიზეზის გამო ზემოთ დასახელებული მოთხოვნის საე- სებით ზუსტად შესრულება ყოველთვის არ შეიძლება. ასე, როგორც ჩანს, მორეა- გირე იონთა კონცენტრაცია ეკვივალენტობის წერტილში რამდენადმე იცვლება სა- წყისი კონცენტრაციების, ტემპერატურისა და სხვ. დამოკიდებულებით. შემდეგ, ძალიან ძნელი იქნებოდა გვეჩვენოდა ინდიკატორთა მეტად ფართო ანაწყოები, რათა შეგვძლებოდა თითოეული შემთხვევისათვის შეგვეჩინა ინდიკატორი ზუსტად სა- კირო მაჩვენებლით. ამ საკითხის უფრო დაწვრილებით განხილვისას ირკვევა, რომ არ არის აუცილებელი გატიტერის მაჩვენებელი და ეკვივალენტობის წერტი- ლი ზუსტად ემთხვეოდეს. მრავალ შემთხვევაში ინდიკატორის გატიტერის მაჩვე- ნებლის შესამჩნევ გადახრას კონცენტრაციების მნიშვნელობიდან ეკვივალენტო- ბის წერტილში არსებითი მნიშვნელობა არ აქვს, ე. ი. ცდომილება არ აღემატება მოცულობის არაზუსტ გაზომვას. სხვა შემთხვევებში, პირიქით, მცირე გადახრებ-



ნახ. 72. ნოთიერების კონცენტრაციის ცვლა გატიტერის პროცესში (გატიტერის მრუდი).

საც კი მიეყავართ დიდ ცდომილებებთან. გატიტერის შეცდომის გასაანგარიშებლად, რაც ზემოთ ნათქვამითაა გაპირობებული, არსებობს რამდენიმე მეთოდი. ერთ-ერთი მათგანი უფრო დაწვრილებით აღწერილია 83—84 პარაგრაფებში.

თუ გატიტერის პროცესზე ზოგადად ვიმს- ჯელებთ, შეიძლება შემდეგი შევნიშნოთ. გატიტერისას იცვლება ორივე მორეაგირე კომ- პონენტის კონცენტრაცია. ერთი (ან ორივე) მორეაგირე კომპონენტის კონცენტრაციის შე- ცვლის დამოკიდებულება დამატებული სამუ- შაო ხსნარის რაოდენობაზე (მოცულობაზე) გამოიხატება გატიტერის მრუდით. გატიტერის მრუდი ეკვივალენტობის წერ-

ტილის მახლობლად ხასიათდება მეტად თუ ნაკლებად მკვეთრი ნახტომითა და გადახრით. განვიხილოთ გატიტერის მრუდის უფრო მარტივი და ზოგადი მა- გალითი (ნახ. 72). აბსცისთა ღერძზე გადაზომავენ მიმატებული სამუშაო ხსნარის

* მხედველობაშია მიღებული, რომ ინდიკატორის გატიტერის მაჩვენებელი და კონცენტრაციის გამოხატული ერთი ხასიათის ერთეულებში, ე. ი. ყველა კონცენტრაციის სახით, ან კონცენტრაციის უარყოფითი ლოგარითმის სახით, ან პოტენციალების სახით.

რაოდენობას მილილიტრებით ან პროცენტულო შეფარდებით ეკვივალენტურ რაოდენობასთან. ორდინატთა ლერძზე გადაზომევენ ერთ-ერთი მორეაგირე კომპონენტის კონცენტრაციას ან (უფრო ხშირად) ამ კონცენტრაციის უარყოფით ლოგარითმს.

რეაქტივის საჭირო რაოდენობის 90%-ის მიმატების შემდეგ, ცხადია, ხსნარში დარჩება განსასაზღვრავად აღებული კომპონენტის 10% (ანუ 0,1 ნაწილი). თუ ვივარაუდებთ, რომ საერთო მოცულობა ამ დროს პრაქტიკულად არ შეცვლილა*, მაშინ განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაცია ათჯერ მეტია. თუ კიდევ დავუმატებთ სამუშაო ხსნარის 9%-ს (ე. ი. საერთოდ თეორიულად საჭირო ეკვივალენტური რაოდენობის 99%-ს) გაუტიტრავი დარჩება განსასაზღვრავი კომპონენტის 1% (ანუ 0,01 ნაწილი). მაშასადამე, კონცენტრაცია ახლა ისევე შეიცვლება ათჯერ, თუმცა ამისათვის ათჯერ მეტრე რაოდენობის სამუშაო ხსნარი დაგვირდება (9% ნაცვლად 90%-ისა). ალბათ, კიდევ 0,9% (ე. ი. ეკვივალენტური რაოდენობის სულ 99,9%) დამატებისას განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაცია ხელახლად ათჯერ შემცირდება და ა. შ. ამრიგად, ეკვივალენტურ წერტილთან მიახლოებისას, იმისათვის, რომ განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაცია ერთნაირად შეიცვალოს, საკმარისია ყოველთვის მიეუმატოთ სამუშაო ხსნარის უფრო მეტრე რაოდენობა. სხვანაირად რომ ვთქვათ, სამუშაო ხსნარის თანაბრად მიმატებისას განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაცია ნახტომებით იცვლება.

ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად გამოთვლები რთულდება, რადგან მაშინ მხედველობაშია მისაღები რეაქტივის პროდუქტების ხსნადობა ან მათი დისოციაცია. თვით ეკვივალენტობის წერტილში კონცენტრაციის მნიშვნელობას უშუალოდ გამოითვლიან რეაქტივის პროდუქტის მახასიათებლიდან, ე. ი. რეაქტივისა და განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაციის ეკვივალენტობის პრინციპიდან (მარტივ შემთხვევაში — ტოლობიდან). ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ წონასწორობის პირობებს საზღვრავენ არა განსასაზღვრავი კომპონენტის ნაშთით, არამედ რეაქტივის (სამუშაო ხსნარის) სიჭარბით. ასე, თუ მიეუმატებთ რეაქტივს 0,1% სიჭარბით (ე. ი. ეკვივალენტური რაოდენობის სულ 100,1%-ს), ხსნარში იღებენ რეაქტივის კონცენტრაციას, რაღაც სიჭარბით. თუ რეაქტივს 1% სიჭარბით დავუმატებთ, მისი კონცენტრაცია ათჯერ გაიზრდება. ცხადია და ბუნებრივი (მასათა ურთიერთქმედების კანონის თანახმად), რომ განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაცია შესამჩნევად შემცირდება და ა. შ. ამრიგად, ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგაც კონცენტრაციის შეცვლა იმავე მიმართულებით გრძელდება და გატიტრების მრუდი ხასიათდება მეორე სიმეტრიული ტოტით (იხ. ნახ. 72). ასეთი საერთო ხელი აქვს, მაგალითად, მარილმჟავას მწვავე ტუტით (და პირიქით) გატიტრების მრუდს, ვერცხლის ნიტრატის ნატრიუმის ქლორიდით გატიტრების მრუდს და სხვ. (ნახ. 73 და 74).

განხილული გატიტრების მრუდების გარდა, ცნობილია კიდევ ასეთი მრუდების ორი სახე (ნახ. 73 და 74). ზოგ შემთხვევაში რეაქტივის პროდუქტი გარკვეულ ზემოქმედებას ახდენს განსასაზღვრავი ნივთიერების მდგომარეობაზე ხსნარში. ასე მაგალითად, მჟარმჟავას მწვავე ტუტით გატიტრების წარმოქმნება ნატრიუმის აცეტატი. როგორც ცნობილია, უკანასკნელი ამცირებს მჟარმჟავას დისოციაციას. ამრიგად, გატიტრებისას ხსნარის მჟავიანობის შემცირება ხდება არა მარტო მჟარმჟავას კონცენტრაციის შემცირებასთან დაკავშირებით (მისი ნაწილობრივი ნეიტრალიზა-

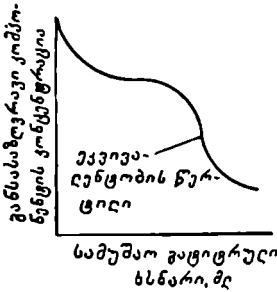
* მაგალითად, როდესაც იუენებენ ვაცილებით უფრო დიდი კონცენტრაციის სამუშაო ხსნარს ვიდრე საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია.

ციის გამო), არამედ მისი დისოციაციის შემცირებითაც. ეს უკანასკნელი მდგომარეობა აპირობებს კონცენტრაციის საკმაოდ მკვეთრი შეცვლის უბანს გატიტრის დაწყებისთანავე (იხ. ნახ. 73) და გატიტრის მრუდის პირველი ტიპის რაღაც საერთო გადანაცვლებას.

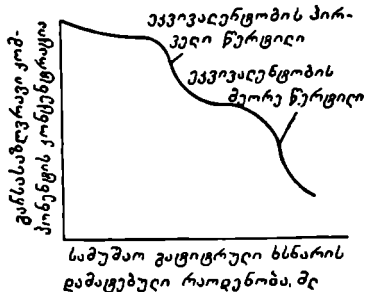
მსგავსი სახე აქვს სხვა სუსტი მჟავების ფუძეთა ხსნარებით გატიტრის მრუდებს, აგრეთვე სუსტ მჟავათა მარილების ძლიერი მჟავეების ხსნარებით გატიტრის მრუდებს და მთელ რიგ სხვა მრუდებს. ასე მაგალითად, NaBO_2 -ის მარილმჟავათი გატიტრისას ხსნარს საწყისში ტუტე რეაქცია აქვს NaBO_2 -ის ჰიდროლიზის გამო:



ცოტა რაოდენობით მარილმჟავას დამატებისას NaBO_2 -ის კონცენტრაცია მცირდება. ამასთანავე ხსნარში ჩნდება ბორმჟავა, რის შედეგად მეტად მცირდება NaBO_2 -ის ჰიდროლიზის ხარისხი. ეს აპირობებს მრუდის დამატებით ღუნს გატიტრის დაწყებისთანავე.



ნახ. 73. სუსტი მჟავას ძლიერი ტუტით გატიტრის მრუდი.



ნახ. 74. ორი ნივთიერების გატიტრის მრუდი.

მსგავსად გამოიყურება დამყანავ პროცესებში გატიტრის მრუდები, რადგან აქ რეაქციის პროდუქტი აგრეთვე გაელენას ახლენს განსასაზღვრავი ნივთიერების ფიზიკურ-ქიმიურ მახასიათებელზე, მაგალითად, ორვალენტოვანი რკინის მარილების გატიტრისას რომელმე დამყანავით ხსნარის უანგვითი პოტენციალი დიდდება (დადებითი ხდება) არა მარტო ორვალენტოვანი რკინის კონცენტრაციის შემცირებით. უფრო გატიტრის დაწყებისთანავე ჩნდება Fe^{3+} იონების რაღაც რაოდენობა, რომლებიც გაელენას ახლენენ პოტენციალზე შემდეგი ვანტოლების მიხედვით:

$$E_x = E_0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

ამის შედეგად, როგორც წინა შემთხვევებში, გატიტრის მრუდის საწყისშივე ამჩნევენ საკმაო ნახტობს და მრუდის მთელი ტიპი რამდენადმე გადაინაცვლებს.

მრუდების შესამე სახე დამახასიათებელია რამდენიმე იონის წარევის გატიტრისას (მაგალითად, გატიტრა Fe^{2+} და VIV პერმანგანატით), ან მრავალფუნქციანი მჟავეების (მაგალითად H_3PO_4) ან მათი მარილების (Na_2CO_3) და ა. შ. გატიტრისას. ასეთ შემთხვევებში ამჩნევენ გატიტრის მრუდის რამდენიმე ნახტობს (იხ. ნახ. 74).

უნდა აღინიშნოს, რომ გატიტრის მრუდებს არ აქვთ უშუალოდ ამოკიდებული მახა ამა თუ იმ გატიტრისას ინდიკატორის შერჩევასთან. ჰევიალენტობის წერტილის მახასიათებელს ადგენენ არა ანალოზური გეომეტრიის კანონებით, როგორც გატიტრის მრუდის წერტილის ვალალუნეისას. ასეთი ხერხი გამოყენებულია პოტენციომეტრიული გატიტრის მხოლოდ ზოგიერთ მეთოდში.

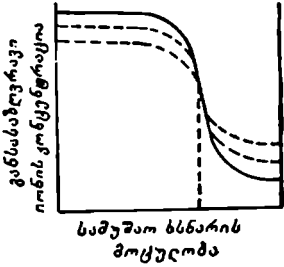
ჰევიალენტობის წერტილს (გატიტრის მრუდის განვარცხებისასაც კი) პოულობენ მორავა გრე იონთა ჰევიალენტობის პირობიდან (ან სკვარბის არარსებობისას) აგრეთვე კონცენტრაციდან, რომელიც ახასიათებს რეაქციის პროდუქტის ხსნადობას ან დისოციაციას და მათ მსგავს თვისებებს. ამრიგად, ინდიკატორის შესარჩევად არ არის აუცილებელი გატიტრის მთელი მრუდის განვარცხება, ეს იქნებოდა ირსებითად მარტივი საკითხის უსარგებლოდ გართულება.

გატიტრის მრუდებს აქვს ის მნიშვნელობა, რომ გატიტრის დროს ზოგადი წარმოდგენა ეოქონით მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების შეცვლაზე და გვერდულნიშობის წერტილში საფეხურებრივ ცვლილებებზე. გატიტრის მრუდები შესაძლებელია მოცულობითი ანალიზის გამოყენების შესაძლებლობის დადგენა ამა თუ იმ პირობებში ცალკეულ კომპონენტების განსაზღვრისათვის. თავდაპირველად შევადაროთ ერთი და იგივე ნივთიერების გატიტრის პირობები, როდესაც საანალიზო და საშუაო ხსნარების კონცენტრაციები მცირდება.

ცხადია, რომ საწყისი კონცენტრაციების შემცირებისას გატიტრის მრუდი შეესაბამება განსაზღვრავი იონის უფრო დაბალ კონცენტრაციებს (იხ. წყვეტ. ხაზი ნახ. 75). ეს მიგვიყვანს კონცენტრაციის ნახტომის სიღრმის შემცირებასთან გვერდულნიშობის წერტილის მახლობლად. ნახტომის შემცირება კიდევ უფრო შესამჩნევი იქნება რეაქტივის კონცენტრაციის შემცირებისას, რადგან ასეთ შემთხვევაში შემცირდება რეაქტივის სიჭარბის გაცუნა რეაქტივის პროდუქტის ხსნარობაზე (დისოციაციაზე და სხვ.).

ამიტომ, თანდათან უფრო მეტად განზავებულ ხსნარების გატიტრისას კონცენტრაციის ნახტომი გვერდულნიშობის წერტილის მახლობლად მცირდება და გატიტრის მრუდი უფრო ნაქლებად მკვეთრი ვალდუნით ხასიათდება, ე. ი. გვერდულნიშობის წერტილის მახლობლად მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები არამკვეთრად იცვლება. ეს შეედომის შესაძლებლობას აძლევს, რადგან ინდიკატორი იცვლის ფერს მორეაგირე იონთა არა ზუსტად გარკვეულ კონცენტრაციისას, არამედ კონცენტრაციის რაღაც ინტერვალში*.

ანალიტიკური მოვლენები იმ შემთხვევაში გვხვდება, როდესაც მორეაგირე კომპონენტთა შორის მცირდება ქიმიური სწრაფვის ენერჯია, ე. ი. შესაბამისი კონსტანტის ($K_{გაე. ან Lp}$) გადიდებისას. მაგალითად, იოდიდების ვერცხლის მარილებით გატიტრისას გვერდულნიშობის წერტილის მახლობლად ამჩნევენ კონცენტრაციის დიდ ნახტომს, რადგან ვერცხლის იოდიდის ხსნარობის ამრავალ ($LP_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$), ე. ი. ვერცხლისა და იოდის იონთა შორის ქიმიური სწრაფვის ენერჯია ძალიან დიდია. ამიტომ, მაგალითად, 0,1 N ხსნარების გატიტრისას ისე, რომ გვერდულნიშობის წერტილის მიღწევას ერთი პროცენტი აქვდეს, ხსნარის 1 ლ-ში კიდევ იქნება დარჩენილი იოდის $\frac{0,1 \cdot 1}{100} = 10^{-3}$ გ-იონი, რაც შეესაბამება ვერცხლის იონების კონცენტრაციას:



ნახ. 75. მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციის გაცუნა გატიტრის მრუდის მხედლობაზე.

$$[Ag^+] = \frac{LP_{AgI}}{[I^-]} = \frac{10^{-16}}{10^{-3}} = 10^{-13} \text{ გ-იონს/ლ}$$

ხსნარში, ვერცხლის ნიტრატის 0,1N ხსნარის 1% სიჭარბით შეყენისას, იქნება 10^{-3} გ-იონი ვერცხლი. ამრავალ, გვერდულნიშობის წერტილის მახლობლად ($\pm 1\%$) კონცენტრაცია შეიცვლება $10^{-3} : 10^{-13} = 10^{10}$ აჯრ. ქლორიდების ამნაირადვე გატიტრისას კი წარმოიქმნება გაცილებით უფრო ხსნადი ნალქი ($LP_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$), ე. ი. ქიმიური ნაფესაობის ენერჯია ვერცხლისა და ქლორიდების შორის გაცილებით მცირეა. ამიტომ, გვერდულნიშობის წერტილის მახლობლად კონცენტრაცია გაცილებით არამკვეთრად იცვლება. ზემოთ მოყვანილი გამოთვლების ანალიტიკურად ქლორისა და ვერცხლის იონების კონცენტრაციის ემოულნიშობა გვერდულნიშობის წერტილის მიღწევას 1% რომ დააქვდებო:

$$[Cl^-] = \frac{0,1 \cdot 1}{100} = 10^{-3} \text{ და } [Ag^+] = \frac{LP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7}$$

* pH-ის გარკვეული სიღრმის მიღწევის სიზუსტე გატიტრის ჩვეულებრივ პირობებში მკვეთრ ფუძოვანი ინდიკატორებით არ აღემატება pH-ის ± 3 ერთეულს (პოტენციომეტრიული გატიტრისას (იხ. § 122) შესაძლებელია უფრო კარგი შედეგების მიღება; სიზუსტე შეადგენს დაახლოებით 0,1-დან +0,15 pH-ის ერთეულს. მსგავსი შეფარდებები ახასიათებს გატიტრას დაქვევის რეაქტივებშიც.

ვერცხლის ნიტრატის 0,1N ხსნარის 1% სიჭარბისას $[Ag^+] = 10^{-3}$ (დამოკიდებულად იმისა, როგორ ანიონს ტიტრადენენ). ამრიგად, ამ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად ($\pm 1\%$) ვერცხლის იონების კონცენტრაცია შეიცვლება მხოლოდ $10^{-3} \cdot 10^{-7} = 10^{-10}$ წერ ამგვარადვე შესაძლებელია გაანგარიშება, რომ ნალექისათვის, რომლის ხსნადობის ნაბრალე $1 \cdot 10^{-8}$ არის (მაგალითად, $Li_2P_2O_7 = 1 \cdot 10^{-8}$) კონცენტრაციები იმავე პირობებში შეიცვლება მხოლოდ 10^{-2} წერ, ხოლო უფრო განზავებული ხსნარების გატიტრვა შეუძლებელია ან დაკავშირებულია დიდ ცდომილებასთან.

ანალოგიურ დამოკიდებულებას ვხვდებით სხვა სახის რეაქტივების დროსაც. ასე მაგალითად, 0,1 N მმარმევა ხსნარის ($K_{გაყ.} = 2 \cdot 10^{-5}$) ზუსტად გატიტრვა შესაძლებელია მწვავე ტუტის 0,1N ხსნარით. თუმცა ბორმევის ($K_{გაყ.} = 6 \cdot 10^{-10}$) გატიტრვა იმავე პირობებში დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით შეუძლებელია. პირიქით მეტაფოსფორმევა ნატრიუმის გატიტრვა პარილმევათი შესაძლებელია, ხოლო ნატრიუმის აცეტატისა—არა. აქ მოყვანილი ზოგიერთი მაგალითი უფრო დაწვრილებით განხილულია ცალკეული მეთოდების შესწავლისას. გატიტრების ცდომილების გასაანგარიშებლად, რაც გაპირობებულია ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად, მკირე ნახტომით (ან, უფრო ზუსტად, გატიტრების მრუდის არამკვეთრი ვალახრით), არსებობს მეტ-ნაკლებად რთული რამდენიმე მეთოდი. ერთი უფრო მარტივთაგანი, კ. იაიმიჩისკის* მიერ მოწოდებული მეთოდი ქვემოთაა მოკლედ განხილული.

რომ შესაძლებელი იყოს ინდიკატორის საშუალებით სავსებით ზუსტად (ე. ი. უშეცდომოდ) იონების საკირო კონცენტრაციის დადგენა (რომელიც ეკვივალენტობის წერტილის შესაფერისია), გატიტრვა შეიძლება მოხდეს კიმიური სწრაფვის ძალზე მკირე ენერჯის შემთხვევაშიც. ასე მაგალითად, დაეუშვათ, რომ რეაქცია ორ A და B კომპონენტს შორის იმდენად ცუდად მიმდინარეობს, რომ ეკვივალენტობის წერტილში რეაქციის პროდუქტი AB ნახევრადაა დისოცირებული (50%-ით) საწყისი ნივთიერებების A და B-ს წარმოქმნით. მიუხედავად ამისა, ეკვივალენტობის წერტილში A და B ონთა კონცენტრაციები სავსებით გარკვეული მნიშვნელობისაა, რომლებიც (50%-ით) განსხვავდება საწყისი კონცენტრაციებიდან. ინდიკატორის საშუალებით კონცენტრაციის დადგენისას ცდომილების სავსებით გამორიცხვის შემთხვევაში გატიტრვა განხილული შემთხვევისათვის შესაძლებელი იქნებოდა.

თუმცა, როგორც აღნიშნული იყო, კონცენტრაციის ზუსტად დადგენა ინდიკატორის საშუალებით შეზღუდულია, ამიტომ წარმოიქმნება მეტი თუ ნაკლები ცდომილება. ცდომილების მიახლოებით ზომას წარმოადგენს დისოციაციის ხარისხი ან რეაქციის პროდუქტის ხსნადობა. ასე მაგალითად, ზემოთ აღწერილ შემთხვევაში გატიტრების ცდომილებამ შეიძლება მიაღწიოს დაუშვებელ მნიშვნელობას (მიახლოებით $\pm 50\%$ -ს), რადგან ეკვივალენტობის წერტილში მორეაგირე ნივთიერებათა თითქმის ნახევარი არ შესულა რეაქციაში და დარჩა თავისუფალი რეაქციის პროდუქტთან წონასწორობაში.

მოცულობის გაზომვის სიზუსტე დაახლოებით უდრის $\pm 0,1\%$, ამიტომ შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ მოცულობით ანალიზში შესაძლებელია გამოყენება მხოლოდ ისეთი რეაქტივებისა და მათი ჩატარების პირობებისა, თუ ეკვივალენტობის წერტილში წონასწორობის მდგომარეობაში იმყოფება რეაქციაში შეუსვლელ კომპონენტთა არა უმეტეს 0,1%-ისა.

ამ დებულების საფუძველზე უფრო დაწვრილებითი გაანგარიშებები საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ შემდეგი პრაქტიკული დასკვნები. მოცულობითი ანალიზის მკვერ-ფუძოვანი მეთოდებით სარგებლობისას შეიძლება მხოლოდ ისეთი

* К. Б. Яацмирский. ЖАХ, 7, 206, 1952; 10, 94, 1955.

რეაქციების გამოყენება, სადაც წარმოიქმნება პროდუქტები, რომელთათვის ხსნარის pH 4-ისა და 10-ის ზღვრებშია. მართლაც, მაგალითად, 0,1N ძლიერ მჟავას ხსნარის გატიტრებისას ნახულობენ, რომ გატიტრების დამთავრების წერტილში უნდა იყოს წყალბად-იონთა საწყისი კონცენტრაციის 0,1% ($[H^+]_{\text{ახ.}} = 10^{-4}$), ე. ი. უნდა იყოს:

$$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 10^{-1}}{100} = 10^{-4}$$

რაც შეეფერება pH 4-ს.

ასეთივე დასკვნას ინდიკატორთა მიმართ შეიძლება შემდეგი ფორმულირება მიეცეთ: მჟავურ-ფუძოვან მეთოდებში არ იყენებენ ინდიკატორებს, რომელთა pT 4-ზე ნაკლებია ან 10-ზე მეტია*.

აქ გამოთქმული დებულება ერცელდება მოცულობითი ანალიზის ყველა მეთოდზე. ასე მაგალითად, დალექვის მეთოდის გამოყენებისას შეიძლება შემდეგი დამოკიდებულების მონახვა. ერთნაირი მუხტის იონთა შორის რეაქციისათვის AB ნალექის წარმოქმნით შეიძლება ხსნადობის ნამრავლის ზღვრული დასაშვები მნიშვნელობის გამოთვლა, გატიტრისათვის იყენებენ 0,1N ხსნარებს; ეკვივალენტობის წერტილში შეუჯავშირებელი უნდა დარჩეს (წონასწორულ მდგომარეობაში) საწყისი კონცენტრაციის არა უმეტეს 0,1%-ისა, ე. ი. არა უმეტეს

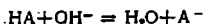
$$\frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

ხსნადობის ნამრავლის შესაფერისი მნიშვნელობა შეადგენს:

$$L_{pAB} = (10^{-4})^2 = 10^{-8}$$

ამიტომ მოცულობით ანალიზში შეიძლება გამოყენება მხოლოდ დალექვის ისეთი რეაქციებისა, რომლის დროსაც მიიღება ნალექები, რომელთა ხსნადობის ნამრავლის სიდიდე $L_p < 10^{-8}$.

სუსტი მჟავების გასატიტრად ალდაგვარადე შესაძლებელია შემდეგი დებულების გამოყენება. განსაზღვრა ეყრდნობა რეაქციას



საჭიროა, რომ ეკვივალენტობის წერტილში წარმოქმნილი მარილის არა უმეტეს 0,1%-ისა იყოს ჰიდროლიზებულ. მარილის კონცენტრაცია ეკვივალენტობის წერტილში დაახლოებით შეადგენს 0,1 გ-მკვ./ლ. ამრიგად, საჭიროა, რომ ეკვივალენტობის წერტილში ჰიდროქსილი-იონთა კონცენტრაცია (რომლებიც მარილის ჰიდროლიზით წარმოიქმნება) არ აღემატებოდეს სიდიდეს

$$\frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

ეს მნიშვნელობა შეესაბამება pH 10.

ამრიგად, მოცულობით ანალიზში არ უნდა გამოიყენონ ისეთი მჟავურ-ფუძოვანი რეაქციები, რომელთა დროსაც წარმოიქმნება პროდუქტები, რომელთა pH > 10 (მოცემულ პირობებში). სხვა ფორმით ამ მოთხოვნის დახასიათება შემდეგნაირად შეიძლება. ჰიდროლიზის რეაქციისათვის



შეიძლება დაიწეროს კონსტანტის გამოსახულება (დწერილებით იხ. § 78):

$$K_{\text{იონ.}} = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

* ინდიკატორების გამოყენება, რომელთა pT 4-ზე მეტია ან 10-ზე მეტია, ამას გარდა მოუხერხებელია იმიტომ, რომ ასეთი ინდიკატორის ფერის შეცვლისათვის საკონტროლო ცდაში დაიბარება დიდი რაოდენობით მჟავა (ინდიკატორზე, რომლის pT < 4) ან ტუტე. ამას შესაძლებელია მოჰყვეს დამატებითი ცდომილება.

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ $[OH^-] = 10^{-1}$ (იხ. ზემოთ), $[A^-] = 10^{-1}$ და $K_{H_2O} = 10^{-14}$ ვნახავთ:

$$K_{HA} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{[10^{-1}]^2} = 10^{-7}.$$

ამრიგად, ჩვეულებრივ პირობებში შეუძლებელია დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით გატიტრება ისეთი მჟავებისა, რომელთათვის $K_{HA} < 10^{-7}$.

შეჯერით ხასიათის პროდუქტების წარმოქმნის შემთხვევაში ასეთივე განაზარაობა შემდეგ შეზღუდვას იძლევა: არ შეიძლება ისეთი მჟავურ-ფუძოვანი რეაქციების გამოყენება, რომელთა შედეგად მიღებული პროდუქტების $pH < 4$.

ანალოგიური დასკვნების გამოყენება შეიძლება ენგვა-ალდგენის რეაქციების მიმართაც. თუმცა ამ შემთხვევაში შეზღუდვას უფრო მტკიცე მნიშვნელობა აქვს, რადგან განსასაზღვრავი ნივთიერებისა და რეაქტივის ვანგით პოტენციალთა სხვაობა ჩვეულებრივ საკმაოდ დიდია და უზრუნველყოფს რეაქციის პრაქტიკულად სრულ დამთავრებას.

მჟავურ-ფუძოვან მეთოდებში კონცენტრაციის ცვა შესაძლებელია ზღვრებში 0,1N მჟავებიდან 0,1N ფუძეებამდე, ე. ი. $[H^+] = 10^{-1}$ -დან $[H^+] = 10^{-12}$ -მდე, სხვანაირად რომ ვთქვათ, 12 რიგის სდილით.

ენგვა-ალდგენის პროცესებში ნერვსტის ფორმულის შესაბამისად. მაგალითად, ორმუხტიანი იონის კონცენტრაციის შეცვლას ერთი რიგით შეესაბამება პოტენციალთა სხვაობა

$$\Delta E = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ V.}$$

ამრიგად, თორმეტ რიგს შეესაბამება პოტენციალთა სხვაობა: $0,03 \cdot 12 = 0,36 \text{ V}$. ჩვეულებრივ ენგვა-ალდგენის რეაქციების დროს ამჩნევენ პოტენციალთა კიდევ უფრო მეტ სხვაობას, ე. ი. ნახტომი ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად საკმაოდ დიდია (მეტია, ვიდრე მჟავებისა და ფუძეების გატიტრისას). ენგვა-ალდგენის მეთოდების ცდომილებანი გაპირობებულია სხვა მიზეზით—ენგვა-ალდგენის შეუღლებული რეაქციებით (იხ. § 98).

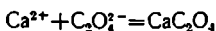
§ 73. ჩანაცვლების მეთოდი და ნაშთების მეთოდი

ზემოთ განხილულია, ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია რეაქციის ტიპთან დამოკიდებულებით, რომელზედაც დამყარებულია განსაზღვრა. ამას გარდა, მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს ასხვავებენ გატიტრის ხერხით. ყველაზე უმარტივესია პირდაპირი გატიტრის მეთოდი, როდესაც განსასაზღვრავი იონი უშუალოდ რეაგირებს სამუშაო ხსნართან. პირდაპირი გატიტრის ასეთ მეთოდებს ეკუთვნის, მაგალითად, მწვანე ტუტის ან ნატრიუმის კარბონატის გატიტრება მარილმჟავას ხსნარით, მჟაუნმჟავას ან ორვალენტოვანი რკინის მარილების გატიტრება პერმანგანატის ხსნარით და ა. შ. ამის თანაბრად დიდი მნიშვნელობა აქვთ განსაზღვრის არაპირდაპირ მეთოდებს. ამ არაპირდაპირი მეთოდებიდან უფრო მნიშვნელოვანია ჩანაცვლების მეთოდი და ნაშთების მეთოდი.

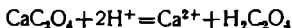
ჩანაცვლების მეთოდი. ხშირად საჭიროა ისეთი იონის შემცველობის განსაზღვრა, რომელიც უშუალოდ არ რეაგირებს ჩვეულებრივ სამუშაო გატიტრულ ხსნარებთან ან რეაგირებს არასტექიომეტრიული შეფარდებით, ან, დაბოლოს, არ ურთიერთქმედებს ინდიკატორთან. ასეთ შემთხვევებში განსასაზღვრავი იონი გადაჰყავთ რომელიმე ქიმიურ ნაერთში, რომლის უშუალო გატიტრება სამუშაო ხსნარით შესაძლებელია.

ასე მაგალითად, კალციუმის იონების გატიტრება უშუალოდ მჟავათი ან ტუტით არ შეიძლება (კალციუმის ჰიდროქსიდი საკმაოდ კარგად იხსნება), აგრეთვე არ შეიძლება დამენგავებით ან აღმდგენლებით გატიტრება. კალციუმის მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისათვის მას ლეჰვენ ოქსალატის სახით, რის შემდეგ გატიტრებენ კალციუმთან დაკავშირებულ $C_2O_4^{2-}$ -იონს კალციუმის პერმანგა-

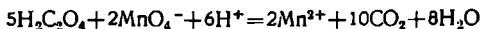
ნატის ხსნარით. ამგვარად, განსაზღვრა დამყარებულია შემდეგ რეაქციებზე:



ნალექიდან მჟაუნმჟავას გამოყოფა

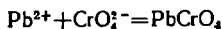


პერმანგანატით გატიტრება



აგრეთვე არ შეიძლება ან მოუხერხებელია ჩვეულებრივ პირობებში ტყვიის იონების უშუალო გატიტრება სამუშაო ხსნარებით, რომლებსაც იყენებენ მჟაუნფუძოვან მეთოდებში ან ეანგვა-ალდგენის მეთოდებში. ტყვიის მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისას მას ლექავენ ქრომატის სახით და შემდეგ გარეცხილ ნალექს ხსნიან მჟაეაში და საზღვრავენ ტყვიასთან დაკავშირებულ CrO_4^{2-} იონს. ამ განსაზღვრისათვის შესაძლებელია, მაგალითად, ქრომატ-იონის გატიტრება რკინის (II) სულფატის ხსნარით ან დამუშავება კალიუმის იოდის ხსნარით, ამასთანავე გამოიყოფა იოდი, რომელსაც შემდეგ გატიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით. ამრიგად, ტყვიის განსაზღვრა ემყარება შემდეგ რეაქციებს:

ნალექა



იოდის გამოყოფა

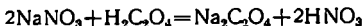


გატიტრება



ნატრიუმის ნიტრატი უშუალოდ არ რეაგირებს არც ერთ სამუშაო ხსნართან. ნატრიუმის ნიტრატის მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისათვის, ნ. ტანანაევის* მიხედვით, საკვლევ ხსნარს ამოაწრობენ მჟაუნმჟავასთან ერთად და შერაღ ნაშთს გაავარჯარებენ.

აორთქლებისას და გვარჯარებისას დასაწყისში მჟაუნმჟავა, როგორც ნაკლებად აქროლადი, აძევებს აზოტმჟავას, შემდეგ კარბი მჟაუნმჟავა აქროლდება და ბოლოს გვარჯარების გაგრძელებისას წარმოქმნილი ნატრიუმის ოქსალატი გარდაიქმნება ნატრიუმის კარბონატად:



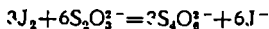
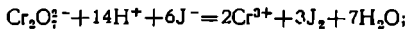
წარმოქმნილ ნატრიუმის კარბონატს ტიტრავენ მარილმჟავათი.

მრავალი დამყანგავი რეაგირებს ნატრიუმის თიოსულფატის სამუშაო ხსნართან არა გარკვეული სტექიომეტრიული განტოლებით. ასე, მაგალითად, ნატრიუმის თიოსულფატით კალიუმის ბიქრომატის გატიტრისას ნაწილი თიოსულფატიონებისა იყენება ტეტრათიონატ-იონებამდე, ნაწილი კი სულფატ-იონებამდე.

ამას გარდა, სიძნელებს ვხვდებით ინდიკატორის შერჩევისასაც, ამიტომ კალიუმის ბიქრომატს ჯერ ამუშავებენ კალიუმის იოდით (მჟაეე არეში). ამასთანავე გამოიყოფა იოდი კალიუმის ბიქრომატის ეკვივალენტური რაოდენობით. გამოყოფილ იოდს შემდეგ ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის სამუშაო ხსნარ-

* Н. А. Тананаев. Объемный анализ. ГОНТИ, 1939.

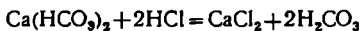
რით. რეაქცია იოდსა და ნატრიუმის თიოსულფატს შორის მიმდინარეობს ზუსტად გარკვეული სტექიომეტრიული განტოლებით. ამრიგად, კალიუმის ბიკრომატის განსაზღვრა დამყარებულია შემდეგ რეაქციებზე:



განხილული მაგალითები გვიჩვენებს ჩანაცვლების მეთოდის დიდ შესაძლებლობებს. ჩანაცვლების მეთოდს ძალიან ფართოდ იყენებენ მოცულობითი ანალიზის პრაქტიკაში. ამასთან უნდა გვახსოვდეს, რომ ჩანაცვლების მეთოდით განსაზღვრა არაპირდაპირია და სწორი შედეგების მიღება შესაძლებელია მხოლოდ იმ პირობით, თუ სწორადაა შესრულებული ყველა მოსამზადებელი ოპერაცია და ანგარიშშია მიღებული გატიტრების მეთოდის ხასიათი.

ასე, მაგალითად, ზემოთ აღწერილი კალციუმის განსაზღვრა იძლევა კარგ შედეგებს. თუმცა რეაქციის შესრულებისას საჭიროა ყურადღება მიექცეს არა მარტო კალიუმის პერმანგანატით მკაფიუმკაფის გატიტრების სიზუსტეს, არამედ CaC_2O_4 -ის წმინდა ნალექის მიღებასაც. საესებოთ ცხადია, რომ თუ კალციუმის ოქსალატის წარმოქმნისას დაილეკება მაგნიუმიც (ან, მაგალითად, ნალექი ცუდად გარეცხილი იქნება), კალციუმისათვის მიიღება გადიღებული შედეგები, რა ზუსტადაც არ უნდა ჩატარდეს გატიტრება.

წყლის დროებითი სიხისტე გაპირობებულია მასში კალციუმის ჰიდროკარბონატის (აგრეთვე მაგნიუმის) თანაობით. ბუნებრივი წყლის სიხისტის განსაზღვრისას კალციუმის (და მაგნიუმის) ჰიდროკარბონატს ტიტრირებენ მარილმკვავათ:



უმრავლეს შემთხვევაში ეს მეთოდი სწორ შედეგებს იძლევა. მიუხედავად ამისა, მხედველობაშია მისაღები, რომ კალციუმის განსაზღვრის ეს მეთოდი არაპირდაპირია; სიზუსტე რომ ექვეყათ, მარილმკვავათ ტიტრირებენ ჰიდროკარბონატ-იონებს.

ზოგიერთი ბუნებრივი წყალი შესამჩნევად რაოდენობით შეიცავს ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს. ასეთი წყალი არსებითად რბილია; მიუხედავად ამისა, მარილმკვავათი გატიტრება და ჩვეულებრივი გამოთვლა (ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის თანაობის ანგარიშში მიუღებლად) გვიჩვენებს დიდ დროებით სიხისტეს; ეს „სიხისტე“ ზოგჯერ კიდევ აჭარბებს კალციუმის (და მაგნიუმის) საერთო შემცველობას, რაც იწვევს ცდომილებებს წყლის თვისების შეფასებისას.

ნაშთების მეთოდი. რიგ შემთხვევაში ნივთიერებას, რომლის განსაზღვრა სურთ, შეუძლია რეაგირება ერთ-ერთ ჩვეულებრივ სამუშაო ხსნართან, თუმცა რეაქციას ამ დროს არ ახასიათებს ეკვივალენტობის წერტილში კონცენტრაციის მკვეთრი შეცვლა. ზოგჯერ ამას აპირობებს რეაქციის ნელი მიმდინარეობა. ზოგიერთ რეაქციაში არ ხერხდება ინდიკატორის შერჩევა პირდაპირი გატიტრისათვის. ასეთ შემთხვევაში ხშირად სარგებლობენ ნაშთების მეთოდით. საკვლევე ნივთიერებას ამუშავებენ ამ მეთოდის ერთ-ერთ სამუშაო გატიტრული ხსნარის ჰარბი რაოდენობით, ხოლო შემდეგ პირველი სამუშაო ხსნარის ნაშთს ტიტრირებენ მეორე სამუშაო ხსნარით.

ასე მაგალითად, კალციუმის კარბონატის პრეპარატის ანალიზს ან კირქვაში CaCO_3 -ის განსაზღვრას ასრულებენ ასე. კალციუმის კარბონატს შეუძლია რეაგირება გატიტრის მკვეთრ-ფუძოვანი მეთოდის ერთ-ერთ სამუშაო ხსნართან, სახელდობრ მარილმკვავას ხსნართან, მაგრამ რეაქცია ნელა მიმდინარეობს, რადგან კალციუმის კარბონატი მცირედ სხნადია და პირდაპირი გატიტრება გაძნელებულია. უფრო მოხერხებულია კალციუმის კარბონატის წონაკს გარკვეული სი-

ქარბით დაუმატონ მარილმჟეავას სამუშაო გატიტრული ხსნარი, ვაცხელონ კალციუმის ქარბონატის სრულ ვახსნამდე, ხოლო შემდეგ მარილმჟეავას ნაშთი გატიტრონ მწვავე ტუტის ხსნარით. თუ გვეცოდინება ანალიზისათვის აღებული მარილმჟეავას საერთო რაოდენობა და გავსაზღვრავთ რეაქციაში შეუსვლელ მჟეავას შემცველობას, გავიგებთ მჟეავას რაოდენობას, რომელიც დაიხარჯა კალციუმის ქარბონატთან რეაქციაში.

ამონიუმის მარილების ტექნიკურ პრეპარატებში ამონიუმის იონის შემცველობის განსაზღვრისათვის საკვლევე ხსნარს ამუშავებენ მწვავე ტუტის ქარბი გატიტრული ხსნარით და აორთქლებენ ამიაკის მოსაცილებლად. შემდეგ მწვავე ტუტის ნაშთს ტიტრირავენ მარილმჟეავას ხსნარით.

ნაშთების მეთოდს აქვს მნიშვნელობა მთელი რიგი ორგანული ნივთიერების ანალიზისათვის დაეანგვის (ან ბრომირების და ა.შ.) რეაქციის გამოყენებით. მრავალი ორგანული ნივთიერება საკმაოდ ნელა ურთიერთქმედებს დამჟანგავებთან. ამას გარდა, ასეთი რეაქციისათვის ზოგჯერ საჭიროა განსაკუთრებული გარემო, რომელიც უხერხულია გატიტრისათვის. ასეთ შემთხვევებში საკვლევე ხსნარს ჯერ უმატებენ ქარბ დამჟანგავს, შესაფერ პირობებში ატარებენ რეაქციას განსასაზღვრავ ნივთიერებასთან და შემდეგ ტიტრირავენ დამჟანგავის ნაშთს. ასეთ მეთოდს იყენებენ, მაგალითად, ფორმალდეჰიდის (HCHO) იოდმეტრიული განსაზღვრისას, წყლის დაეანგვის განსაზღვრისას და ა. შ.

ნაშთების მეთოდი და ჩანაცვლების მეთოდი მათი სწორად გამოყენებისას საკმაოდ დამაკმაყოფილებელ შედეგს იძლევა და ძალზე აფართოებს მოცულობითი მეთოდების გამოყენების შესაძლებლობას.

§ 74. ბამოთვლები მოცულობით ანალიზში

სხვა მეთოდებთან შედარებით მოცულობითი ანალიზის ერთ-ერთი მთავარი უპირატესობაა განსაზღვრის სისწრაფე. თუმცა ეს უპირატესობა სრულებით გამოიყენებელია, თუ შედეგების გამოსათვლელად სარგებლობენ არარაციონალური ხერხით. გამოთვლის ზოგიერთი ხერხი (განსაკუთრებით სამუშაო ხსნარის ტიტრის მეშვეობით გამოთვლები — იხ. გვ. 337), რომლებსაც ზოგჯერ ახლაც იყენებენ, არ თხოულობს ახალი ცნებებისა და მუშაობის ხერხების ათვისებას. თუმცა ამ გარემოებას აქვს მნიშვნელობა მოცულობითი ანალიზის მხოლოდ ელემენტარული და მოკლედ გაცნობისას. ხოლო თუ ქიმიკოსს ხშირად უხდება მოცულობითი ანალიზის მეთოდების გამოყენება, მაშინ მისთვის აუცილებელია გამოთვლების რაციონალური მეთოდების ათვისება. სისწრაფის უპირატესობის გარდა ციფრებზე ოპერაციების ნაკლები რიცხვი ამცირებს შეცდომების შესაძლებლობას.

ქარგადაა ცნობილი, რომ არა თუ სასწავლო ამოცანების შესრულებისას, არამედ სამეცნიერო-კვლევითი ან საწარმოო ლაბორატორიების პირობებში მრავალი არასწორი შედეგი გაპირობებულია არა ცუდი ექსპერიმენტული მუშაობით, არამედ შეცდომებით გამოთვლებში.

განვიხილოთ რიგი ძირითადი ცნებებისა და მეთოდებისა, რომლებითაც სარგებლობენ მოცულობით ანალიზში გამოთვლების დროს.

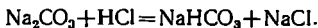
გრამ-გეივალენტი. გ რ ა მ - გ ე ი ვ ა ლ ე ნ ტ ი ე წ ო დ ე ბ ა გ რ ა მ ე ბ ი თ გ ა მ ო ს ა ხ უ ლ ნ ი ვ თ ი ე რ ე ბ ი ს რ ა ო დ ე ნ ო ბ ა ს , რ ო მ ე ლ ი ც შ ე ე ს ა ბ ა მ ე ბ ა წ ყ ა ლ ბ ა დ ი ს ე რ თ გ რ ა მ - ა ტ ო მ ს მ ო ც ე მ უ ლ რ ე ა ქ ც ი ა შ ი . ს დ არ ე რ თ ე უ ლ ა დ შ ე ი ძ ლ ე ბ ა გ ა მ ო ვ ი ე ნ ო თ არა

მარტო წყალბადის გ-ატომი, არამედ ქანგბადის 1/2 გ-ატომი ან რომელიმე ერთ-
ვალენტოვანი ელემენტის გ-ატომი.

გრამ-ეკვივალენტის ცნებას ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს მოცულობით ანა-
ლიზში გამოთვლებისათვის, რადგან განსასაზღვრავი ნივთიერება და რეაქტივი-
ურთიერთქმედებს წონითი შეფარდებებით, რომლებიც მათ ეკვივალენტებს შე-
ესაბამება. ამიტომ-ხსნარები, რომლებიც შეიცავს ნივთიერების 1 გ-ეკვ 1 ლ-ში
(ნორმალური ხსნარები), ან საერთოდ ხსნარები, რომლებიც შეიცავს გრამ-ეკვი-
ვალენტების ერთნაირ რაოდენობას 1 ლ-ში, ურთიერთქმედებენ ტოლი მოცუ-
ლობებით.

გრამ-ეკვივალენტის გამოთვლა ჩვეულებრივ არ წარმოადგენს სიძნელეს. სიძ-
ნელები და შეცდომები იმ შემთხვევაში იჩენს თავს, როდესაც იფიქრებენ, რომ
გრამ-ეკვივალენტი არ არის მოცემული ნივთიერების საერთოდ მუდმივი დამახა-
სიათებელი, არამედ ეკუთვნის მხოლოდ გარკვეულ რეაქციას. ამიტომ, ვიდრე გა-
მოითვლიდნენ გრამ-ეკვივალენტის სიდიდეს, საჭიროა დაიწეროს კიმიური რეაქ-
ციის განტოლება.

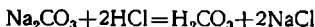
ასე მაგალითად, არ შეიძლება ლაპარაკი ნატრიუმის კარბონატის გრამ-ეკვი-
ვალენტზე ზოგადად. ნატრიუმის კარბონატის გატიტერა შეიძლება მარილმჟავა-
თი ნატრიუმის ჰიდროკარბონატამდე:



ამ შემთხვევაში ნატრიუმის კარბონატის 1 გრამ-მოლეკულა შეესაბამება წყალბა-
დის 1 გრამ-ატომს და მისი გრამ-ეკვივალენტი (MNa_2CO_3) ტოლი იქნება მოლე-
კულური წონის (მ. წ.)

$$\text{MNa}_2\text{CO}_3 = \text{მ. წ.}$$

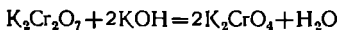
ნატრიუმის კარბონატის გატიტერა შეიძლება ნახშირმჟავამდე



ამ შემთხვევაში, ცხადია, რომ ნატრიუმის კარბონატის 1 გრამ-მოლი შეესაბამება
წყალბადის 2 გ-ატომს, ამიტომ:

$$\text{MNa}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{მ. წ.}}{2}.$$

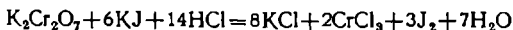
კალიუმის ბიქრომატის ხსნარს სუსტი მჟავე რეაქცია აქვს და გატიტერისათვის
შეიძლება მწვავე ტუტის გამოყენება (ფენოლფტალეინის, როგორც ინდიკატო-
რის თანაობისას);



ამ შემთხვევაში:

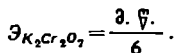
$$\text{MK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{\text{მ. წ.}}{2}.$$

ხსნარში კალიუმის ბიქრომატის შემცველობის განსაზღვრა შესაძლებელია
აგრეთვე ელემენტური იოდის რაოდენობით, რომელიც გამოიყოფა მჟავე არეში:



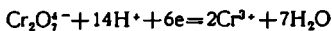
ამ რეაქციაში მონაწილეობს სამი კომპონენტი: კალიუმის ბიქრომატი, კალიუმის იოდინი და მარილმჟავა. თუ კალიუმის ბიქრომატის შემცველობას განვიანგარიშებთ დახარჯული მჟავას საფუძველზე, ცხადია, უნდა ჩათვალოთ, რომ $K_2Cr_2O_7$ -ის 1 გ-მოლი შეესაბამება წყალბადის 14 გ-იონს და ამიტომ $K_2Cr_2O_7$ -ის გრამ-ეკვივალენტი ტოლი იქნება მოლეკულური წონის $1/14$ -ისა.

მაგრამ, მთელი რიგი მიზეზების გამო, რომლებიც დაწვრილებითაა მოცემული ქანგვა-აღდგენის რეაქციების განხილვისას, ამ გზით განსაზღვრობ ჩატარება არ შეიძლება. ზემოთ მოყვანილ რეაქციას იყენებენ კალიუმის ბიქრომატის შემცველობის განსაზღვრისას, მაგრამ არა დახარჯული მარილმჟავას მიხედვით, არამედ ნატრიუმის თიოსულფატისა (ან სხვა ნივთიერების), რომელიც დაიხარჯა გამოყოფილი იოდის გატიტრებაზე. ამრიგად, შესაძარბეღელ ერთეულად უნდა მივიჩნიოთ იოდი; რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ ერთი გ-მოლი $K_2Cr_2O_7$ შეესაბამება იოდის 6 გ-ატომს; მაშასადამე, მოცემულ რეაქციაში:



ასეთივე შედეგს მივიღებთ, თუ გ-ეკვივალენტს განესაზღვრავთ ელექტრონების რაოდენობით, რომლებიც J^- ანიონებიდან გადადის $Cr_2O_7^{2-}$ ანიონებზე.

ელექტრონ-იონური აღდგენის რეაქციის განტოლება მოცემულ შემთხვევაში შეიძლება ასე დაიწეროს:

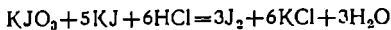


1 გ-იონი $Cr_2O_7^{2-}$ იერთებს 6 ელექტრონს და ამრიგად $K_2Cr_2O_7$ -ის გრამ-ეკვივალენტი ტოლი იქნება მოლეკულური წონის $1/6$ -ის.

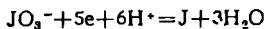
მეტ წილ დაქანგვა-აღდგენის რეაქციებში შეიძლება უქანასკნელი წესით სარგებლობა; თუმცა საექვო შემთხვევაში უმჯობესია პირველი უფრო ზოგადი დებულება. საჭიროა გვანსოვდეს რომ გრამ-ეკვივალენტის სიდიდის განსაზღვრების მიზანია შეფარდების დადგენა რეაქტივსა და განსაზღვრავ ნივთიერებას შორის, ე. ი. გატიტრის შედეგების განსაზღვრა დახარჯული სამუშაო ხსნარის რაოდენობის მიხედვით.

გამოთვლის უფრო რთული შემთხვევის მაგალითისათვის შეიძლება იოდატების იოდმეტრიული განსაზღვრის რეაქციის განხილვა.

კალიუმის იოდატი მჟავე არეში კალიუმის იოდითან ურთიერთქმედებისას გამოყოფს იოდს თანხმად რეაქციისა:



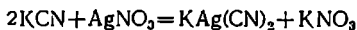
ამ რეაქციაში იოდატ-იონი იერთებს 5 ელექტრონს:



ამასთან დაკავშირებით შეიძლება მიგველო, რომ იოდატის გრამ-ეკვივალენტი მისი მოლეკულური წონის $1/5$ -ს უდრის. მაგრამ კალიუმის იოდატის განსაზღვრა დამყარებულია გამოყოფილი იოდის გატიტრებაზე. ზემოთ დაწვრილი სრული რეაქციიდან ჩანს, რომ KIO_3 -ის 1 გ-მოლი გამოყოფს იოდის 6 გ-ატომს; მაშასადამე, გატიტრებაზე დაიხარჯება ნატრიუმის თიოსულფატის (ან სხვა აღმდგენლის) 6 გ-ეკვივალენტი, ამიტომ გატიტრის შედეგების გასაანგარიშებლად საჭიროა მივიღოთ, რომ კალიუმის იოდატის გ-ეკვივალენტი უდრის:

$$\vartheta_{KNO_3} = \frac{2 \cdot \bar{V}}{6}$$

საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმასაც, რომ შენაერთის გრამ-ეკვივალენტი ყოველთვის არ არის უფრო მცირე, ვიდრე მისი მოლეკულური წონა. ასე მაგალითად, კალიუმის ციანიდის გატიტრება ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით დამყარებულია რეაქციაზე:



ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის ზედმეტი წვეთის დამატება იწვევს ვერცხლის ციანიდის ნალექის გამოყოფას, რაც ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის ნიშანია.

რეაქციის განტოლების საფუძველზე შეიძლება გამოთვლა, რომ ვერცხლის გატომს შეესაბამება კალიუმის ციანიდის 2 გ-მოლი, ე. ი.

$$\vartheta_{KCN} = 2 \cdot (\text{მ. წ.})$$

ამოცანათა და საეარჯიშოების კრებულში მოცულობით ანალიზში გაანგარიშებისათვის* გრამ-ეკვივალენტების გამოსათვლელად მოცემულია მთელი წყება-მაგალითებისა.

გამოთვლების ძირითადი ფორმულები. ხ ს ნ ა რ ი ს ნ ო რ მ ა ლ ო ბ ა ს (ან ნ ო რ მ ა ლ უ რ კ ო ნ ც ე ნ ტ რ ა ტ ი ა ს) უ წ ო დ ე ბ ე ნ ნ ი ე თ ი ე რ ე ბ ი ს გ რ ა მ ე კ ვ ი ვ ა ლ ე ნ ტ ე ბ ი ს რ ი ც ხ ე ს, რ ო მ ე ლ ს ა ც 1 ლ ხ ს ნ ა რ ი შ ე ი ტ ა ვ ს. ხსნარის ნორმალობას ფორმულებში აღნიშნავენ N: ასოთი. გამოთვლებისათვის მთავარი მნიშვნელობა აქვს ამ რიცხვის შემდეგ ძალზე საგულისხმო მახასიათებელს: თუ მოცემული ხსნარის მოცულობას (V) ამ ხსნარის ნორმალობაზე (N) გავამრავლებთ, მივიღებთ ზუსტად ერთ ნორმალური ხსნარის ეკვივალენტურ მოცულობას.

ასე მაგალითად, 0,1N ხსნარის 25 მლ, როგორც ჩანს, შეესაბამება 2,5 მლ (NV=0,1 · 25=2,5) ზუსტად 1N ხსნარს; 2N ხსნარის 10 მლ შეესაბამება 20 მლ (NV=2 · 10=20) 1N ხსნარს და ასე შემდეგ. ამრიგად, თუ ხსნარის კონცენტრაციას მისი ნორმალობით გამოვსახავთ** (ე. ი. N სიდიდით), ადვილად შესაძლებელია მოცემული ხსნარის მოცულობის მიყვანა ზუსტად ნორმალური ხსნარის მოცულობამდე. თუ ამასთანავე ვისარგებლებთ, მაგალითად, ზუსტად 0,1N სამუშაო ხსნარებით, გამოთვლები კიდევ უფრო გამარტივდება***.

ერთნაირი ნორმალობის ხსნარები ურთიერთქმედებენ ტოლი მოცულობებით. ამრიგად, თუ რალაც მოცულობის V₁ საკვლევი ხსნარის გასატიტრად დაი-

* А. П. Мусакин, А. И. Храпковский, С. П. Шайкин, С. М. Эфрос. Задачник по количественному анализу, Госхимиздат, 1953.

** ზოგჯერ სარგებლობენ ეგრეთ წოდებული შესწორების კოეფიციენტით, რომელიც გვიჩვენებს რომელ რიცხვზე უნდა გავამრავლოთ მოცემული ხსნარის მოცულობა, რომ ის მივიყვანოთ ზუსტად 0,1N ხსნარის მოცულობასთან. შესწორების კოეფიციენტით სარგებლობა არც იმდენად მოხერხებულია.

*** ლაბორატორიაში სასწავლო ამოცანების შესრულებისას საჭიროა სამუშაო ხსნარის მხოლოდ კონცენტრაციის ზუსტად დადგენა, მაგრამ არ არის საჭირო დროს დაქარგვა ამ ხსნარის ზუსტად 0,1N-მდე დასაყვანად. თუმცა ერთნაირი ტიპის მრავალი ამოცანის შესრულებისას, ჩვეულებრივ, აშაადებენ ზუსტად 0,1N (ან 0,05N და ა. შ.) ხსნარებს ვაზავეების გზით ან კონცენტრირებული ხსნარის დამატებით.

ხარჯა სამუშაო ხსნარის ცნობილი მოცულობა V_2 ორივე ხსნარის ნორმალობის მნიშვნელობებისათვის (შესაბამისად N_1 და N_2) და მოცულობებისათვის (V_1 და V_2) არსებობს მარტივი თანაფარდობა:

$$N_1 V_1 - N_2 V_2 \quad (1)$$

თუ გვეცოდინება აქ მოყვანილი ნორმალური მოცულობა (ე. ი. ნამრავლი NV), ადვილი გამოსათვლელია ნივთიერების წონითი შემცველობა ხსნარში. ალბათ ზუსტად 1 N ხსნარის 1 მლ შეიცავს ნივთიერების 0,001 გ-ეკვივალენტს (0,001 გ). მაშასადამე, NV მლ-ში იქნება ნივთიერების $NV \cdot 0,001$ გ გრამი. ამრიგად და მოკიდებულება ნივთიერების წონასა გრამებით (φ), ხსნარის მოცულობასა (V) და მისი ნორმალობას (N) შორის შეიძლება გამოისახოს ტოლობით:

$$\varphi = 0,001 \cdot NV \quad (2)$$

ამ ურთიერთობას იყენებენ სხვადასხვაგვარი გამოთვლებისათვის. ასე მაგალითად, (2) ფორმულით სარგებლობენ წმინდა ნივთიერების წონაჯის (φ) გამოსათვლელად, რომელიც საჭიროა ცნობილი ნორმალობის (N) ხსნარის გარკვეული მოცულობის (V) მისაღებად; მოცულობის (V) გამოსათვლელად, რომელშიც საჭიროა წმინდა ნივთიერების მოცემული წონაჯის (φ) გახსნა, რათა მიიღონ საჭირო კონცენტრაციის ხსნარი და ასე შემდეგ.

უფრო ხშირად საჭიროა საკვლე ხსნარში განსასაზღვრავი ნივთიერების წონითი შემცველობის (φ) გამოთვლა; თუ გვეცოდინება ამ ნივთიერების გრამ-ეკვივალენტი (ϑ), შეიძლება დაიწეროს:

$$\varphi = 0,001 \cdot N_1 V_1 \vartheta_1 \quad (3)$$

მაგრამ არ არის საჭირო ვიცოდეთ სიდიდეები N_1 და V_1 და საეხებით მიზანშეუწონელია მათი გაანგარიშება, თუ სპეციალურად არ ისმის საკითხი საკვლევი ხსნარის ნორმალობის შესახებ. წონითი თუ პროცენტული შემცველობის გამოსათვლელად საკმარისია ვიცოდეთ სამუშაო ხსნარის მოცულობა და მისი ნორმალობა. მართლაც (1) და (2) განტოლების თანახმად (3) განტოლების მაგიერ შეიძლება დაიწეროს:

$$\varphi = 0,001 N_2 V_2 \vartheta_1 \quad (4)$$

თუ საჭიროა ნივთიერების პროცენტული შემცველობის გამოთვლა, მხედველობაში იღებენ ნივთიერების წონაჯს (g). როგორც ჩანს, ნივთიერების შემცველობა პროცენტებში (C) ტოლი იქნება

$$C = \frac{\varphi \cdot 100}{g} \quad (5)$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ (4) განტოლებას, გვექნება:

$$C = \frac{0,001 N_2 V_2 \vartheta_1 \cdot 100}{g}$$

ან

$$C = \frac{N_2 V_2 \vartheta_1}{10g} \quad (6)$$

(6) ფორმულით უფრო ხშირად სარგებლობენ მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრების შედეგების გამოთვლისას. შეცდომების ასაცილებლად უნდა გავიხსენოთ, რომ მნიშვნელში მოცემულია წონაჯის სიდიდე (g), რომელიც შეეფერება ხსნარის იმ რაოდენობას, რომელიც აღებულია განსაზღვრისათვის. სხვანაირად

რომ ვთქვათ, წონაკი გ ნივთიერების ის წონითი რაოდენობაა, რომლის გატიტერაზე დაიხარჯა სამუშაო ხსნარის V_x მლ. არაიშვიათად მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისათვის იღებენ რამდენჯერმე მეტ წონაკს, ვიდრე ერთი გატიტერისათვისაა საჭირო. ამ წონაკს ხსნიან, ხსნარი გადააქვთ საზომ კოლბაში, რის შემდეგ პიპეტით იღებენ ხსნარის ნაწილს. თანახმად (6) განტოლებისა, მნიშვნელში უნდა ჩაისვას სიდიდე გ, რომელიც პასუხობს გატიტერაზე დახარჯული სამუშაო ხსნარის რაოდენობას, მაშასადამე, საერთო წონაკის შესაფერ ნაწილს. ასე მაგალითად, თუ აღებული იყო 0,8 გ წონაკი, მისი ხსნარი მოთავსებული იყო 100 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში, ხოლო გატიტერისათვის აღებული იყო 25 მლ, მაშინ შედეგების გამოთვლისას მნიშვნელში ათავსებენ სიდიდეს $g=0,8 : 4=0,2$. ანალიზური შენიშვნა შეეხება (4) ფორმულასაც.

ხშირად გვიხდება სარგებლობა ერთი და იგივე გატიტრული სამუშაო ხსნარით მრავალი ერთნაირი ტიპის ანალიზის შესასრულებლად; ასეთ შემთხვევაში ჩვეულებრივ ყოველთვის ერთნაირ წონაკს იღებენ, მაშინ გამოთვლების გასაადვილებლად წინასწარ პოულობენ ფაქტორის მნიშვნელობას:

$$g = \frac{N_x g}{10g} \quad (7)$$

შემდეგ ცალკეული განსაზღვრების შედეგების გამოსათვლელად დახარჯული სამუშაო ხსნარის მილილიტრების რიცხვს (V_g) ამრავლებენ ფაქტორზე (g).

გამოთვლის განხილული ხერხის გამოყენება შეიძლება აგრეთვე ნაშთის მიხედვით გატიტერისას. ასეთი გატიტერისას განსასაზღვრავი ნივთიერების რაოდენობას, რაც ზუსტად 1 N ხსნარის $N_x V_x$ მილილიტრებს შეესაბამება, ამუშავებენ პირველი სამუშაო გატიტრული ხსნარის კარბი რაოდენობით, რომლის რაოდენობა 1 N ხსნარის $N_1 V_1$ მილილიტრებს შეესაბამება. პირველი სამუშაო ხსნარის ნაშთს გატიტრავენ მეორე სამუშაო ხსნარით, თანაც მისი რაოდენობა, რომელიც გამოხატულია ზუსტად 1 N ხსნარის მილილიტრებით, უდრის $N_2 V_2$, როგორც ჩანს, შეიძლება დაიწეროს:

$$N_1 V_1 = N_x V_x + N_2 V_2 \quad (8)$$

აქედან

$$N_x V_x = N_1 V_1 - N_2 V_2 \quad (9)$$

და შემდეგ

$$C = \frac{N_x V_x g}{10g} = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) g}{10g} \quad (10)$$

ზოგჯერ ნაშთის მიხედვით გატიტერისას, თუ რაეცია ნალექის წარმოქმნასთანა დაკავშირებული, შემდეგ ხერხს იყენებენ. საკლუვი ნივთიერების წონაკი გადააქვთ 100 მლ ტევადობის კოლბაში. ასახენ მასში პირველი სამუშაო გატიტრული ხსნარის 50 მლ და შემდეგ ხსნარი აქავეთ კლდედ და მოურვეენ. შემდეგ ფილტრავენ მშრალ ფილტრში და ფილტრატს აგრეობენ მშრალ კიკაში, ამასთან არ არის საჭირო ნალექის ფილტრზე გადატანა და გარეცხვა, როდესაც შეგროვდება 50 მლ-ზე მეტი ფილტრატი, პიპეტით აიღებენ ზუსტად 50 მლ და ტიტრავენ მეორე სამუშაო ხსნარით. თუ ამ დროს დახარჯული მეორე სამუშაო ხსნარის რაოდენობა V_2 მილილიტრს უდრის, მაშინ, როგორც ჩანს, გამოსათვლელ განტოლებას ასეთი სახე ექნება:

$$C = \frac{(N_1 V_1 - 2N_2 V_2) g}{10g} \quad (11)$$

გამოთვლების სხვა ხერხები. მოცულობითი ანალიზის განვითარების პირველ პერიოდში გაანგარიშების საფუძველი იყო სამუშაო ხსნარის ტიტრი, ე. ი. ნივ-

თიერების წონითი რაოდენობა (გრამებით), რომელსაც შეიცავს 1 მლ სამუშაო ხსნარი. ვატიტრაცზე დახარჯული ხსნარის მოცულობის ტიტრზე გამრავლებით პოულობდნენ რეაქტივის წონით რაოდენობას. შემდეგ სტექიომეტრიული თანაფარდობით გამოთვლიდნენ განსასაზღვრავი ნივთიერების ეკვივალენტურ რაოდენობას. გამოთვლის ასეთი ხერხი ვაცილებით რთულია, ვიდრე ზემოთ აღწერილი; ამიტომ, ტიტრის საშუალებით გამოთვლები უკეთესია არ გამოვიყენოთ, მიუხედავად ამისა, ამ ხერხის ერთ-ერთ ვარიანტს იყენებენ დიდი რაოდენობა ერთნაირი ტიპის ანალიზის შესრულებისას.

ამისათვის ერთელ გამოთვლიან განსასაზღვრავი ნივთიერების რა წონით რაოდენობას შეესაბამება 1 მლ სამუშაო ხსნარი. ასე მაგალითად, ნატრიუმის კარბონატის მოცემული კონცენტრაციის მარილმჟავათი ვატიტრისას ნაპოვნია, რომ 1 მლ მარილმჟავა ხსნარი შეესაბამება 0,0055 გ Na_2CO_3 -ს. ამას ასე ჩაწერენ $\text{THCl/Na}_2\text{CO}_3 = 0,0055$ გ/მლ და კითხულობენ: მარილმჟავას ტიტრი Na_2CO_3 -ის მიხედვით. თუ სიდიდეს $\text{THCl/Na}_2\text{CO}_3$ გავამრავლებთ თითოეულ შემთხვევაში დახარჯული მარილმჟავას მოცულობაზე, ვიპოვნით ნატრიუმის კარბონატის წონით შემცველობას ანალიზისათვის აღებული სიდიდის სინჯში. სხვა შემთხვევებში, როდესაც მუდმივ ერთნაირ წონაქებს იღებენ, ტიტრის სიდიდიდან გამოთვლიან რიცხვს, რომელიც უნდა გამრავლდეს დახარჯულ მოცულობაზე, რათა მიიღონ პროცენტული შემცველობის რიცხვითი მნიშვნელობა.

რამე უპირატესობა გამოთვლის ასეთ ხერხებს არ აქვს. უფრო მარტივია ფაქტორებით სარგებლობა, როგორც, მაგალითად ნაჩვენებია (7) განტოლების გამოყენებისას.

თუ ხსნარის ნორმალობა ცნობილია, ადვილია მისი ტიტრის გამოთვლა. ასე მაგალითად, მწვავე ნატრიუმის დეცინორმალური ხსნარი შეიცავს ამ ნივთიერების გრამ-ეკვივალენტის მეთაუდს 1 ლიტრში, ე. ი. $40 \cdot 0,1 = 4$ გ. მაშასადამე, ასეთი ხსნარის ტიტრი, ე. ი. NaOH -ის გრამების რიცხვი 1 მლ-ში ტოლი იქნება $4/1000 = 0,004$.

გადასვლის ზოგადი ფორმულის სახე ასეთია:

$$T = \frac{N \cdot 9}{1000} \quad (12)$$

§ 75. სამუშაო ბატიტრული ხსნარის ნორმალობის განსაზღვრა

მოცულობით ანალიზში სამუშაო ვატიტრული ხსნარების ნორმალობის დადგენის სიზუსტეს განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს. სამუშაო ვატიტრული ხსნარის კონცენტრაციის დადგენისას დაშვებული შეცდომა ყველა განსაზღვრას, რომლებიც ამ ხსნარის გამოყენებითაა შესრულებული, უვარგისად ზღის, რადგან ისინი არასწორი იქნება. ამიტომ, ხშირად, სამუშაო ვატიტრული ხსნარის კონცენტრაციას ადგენენ ორი ერთმანეთისაგან განსხვავებული დამოუკიდებელი მეთოდით. მოცულობითი ანალიზის ფართოდ გამოყენებასთან დაკავშირებით არსებობს სამუშაო ვატიტრული ხსნარების კონცენტრაციის განსაზღვრის მეთოდების მთელი რიგი. მოგვეყავს ცალკეული მეთოდების მოკლე დახასიათება.

სამუშაო ვატიტრული ხსნარების დამზადება და ნორმალობის განსაზღვრა საწყისი ნივთიერებების მიხედვით. ყველაზე მარტივია სამუშაო ვატიტრული ხსნარის მომზადება წმინდა პრეპარატის წონაჯის ზუსტად აწონის შემდეგ, მისი გახსნით გამხსნელის ცნობილ მოცულობაში. მაგრამ ამ მეთოდის გამოყენება ძა-

ლიან იშვიათად ხდება. სამუშაო ხსნარების მოსამზადებლად საჭირო ნივთიერებათა შორის გვხვდება ძალზე მცირე რიცხვი ისეთებისა; რომელთა მიღება შეიძლება ქიმიურად წმინდა პრეპარატების სახით, რომელთაც გარკვეული ქიმიური შედგენილობა ახასიათებთ. ასე მაგალითად, შეიძლება დავასახელოთ კალიუმის ბიქრომატი ($K_2Cr_2O_7$), კალიუმის ბრომატი ($KBrO_3$), ნატრიუმის ქლორიდი ($NaCl$) და ზოგიერთი სხვა. ნივთიერებების მთელი რიგი ჰიგროსკოპიულია ან ჰაერიდან შთანთქავს ნახშირორჟანგს, როგორც მაგალითად: $NaOH$ და სხვანი, ხოლო $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ შენახვისას კარგავს კრისტალიზაციურ წყალს; ისეთები, როგორცაა, მაგალითად, $KMnO_4$, ნაწილობრივ იწლება ხსნარების მომზადებისას ან შენახვისას და ასე შემდეგ. ამიტომ უფრო ხშირად სათადარიგო ხსნარს ამზადებენ ქიმიურად წმინდა (მაგალითად კონცენტრირებული მარილმჟავასაგან) არაზუსტი შედგენილობის ქიმიურად სუფთა რეაქტივისაგან. შემდეგ ადგენენ მის ნორმალობას საწყისი ნივთიერების მიხედვით. საწყის ანუ ძირითად ნივთიერებას უწოდებენ ისეთ პრეპარატს, რომელშიც ნივთიერების შემცველობა ზუსტადაა ცნობილი. ზოგჯერ ასეთ პრეპარატს ამზადებენ ჩვეულებრივი პრეპარატების გაწმენდით* გადაკრისტალებით და სხვა მეთოდებით. ასე მაგალითად, მარილმჟავას სამუშაო ხსნარის ნორმალობის დასადგენად სარგებლობენ გარკვეულ პირობებში გადაკრისტალებული ბორაქსის $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ პრეპარატით. $NaOH$ და $KMnO_4$ -ის სამუშაო გატიტრული ხსნარის დასადგენად უფრო ხშირად იღებენ გადაკრისტალებულ მჟაუნმჟავას $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. ნატრიუმის თიოსულფატის სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ადგენენ კალიუმის ბიქრომატის მიხედვით.

ჩვეულებრივ წონიან საწყისი ნივთიერების გამოთვლილ რაოდენობას, წონაქს ხსნიან და ხსნარი აპყავთ გარკვეულ მოცულობამდე კარგად დაყალიბებულ საზომ კოლბაში. შემდეგ პიპეტით იღებენ ცალკეულ სინჯებს სამუშაო ხსნარის ნორმალობის დასადგენად; გატიტრებას რამდენჯერმე იმეორებენ და იღებენ საშუალო შედეგს. საჭირო შემთხვევაში, სამუშაო ხსნარის კონცენტრაციის წინასწარი დადგენის შემდეგ მას აზავებენ ისე, რომ მიიღონ, მაგალითად, ზუსტად 0,1N ხსნარი, რის შემდეგ ისევ ამოწმებენ მის კონცენტრაციას.

რომ გვერდი ავუაროთ შესაძლო შეცდომას, რომელიც დაკავშირებულია საზომი კოლბითა და პიპეტით მოცულობების არაზუსტ გაზომვასთან, ზოგჯერ სარგებლობენ ცალკეული წონაყებით. ამისათვის ერთი გატიტრისათვის გაანგარიშებულ წონაყებს (ე. ი. ჩვეულებრივ 25 მლ 0,1N ხსნარის) ხსნიან ნებისმიერ მოცულობაში და შემდეგ მთელ მიღებულ ხსნარს ტიტრავენ. გაანგარიშება მოხერხებულია ფორმულით:

$$N_1 = \frac{g}{V_1 \cdot 0,001 \cdot \vartheta}$$

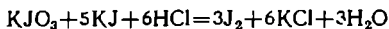
სადაც N მომზადებული ხსნარის ნორმალობაა; g — საწყისი ნივთიერების წონაყი; V — გატიტრებაზე დახარჯული ხსნარის მოცულობა; ϑ — საწყისი ნივთიერების გრამ-აეკვივალენტი.

კონცენტრაციის განსაზღვრა წონითი მეთოდით. ზოგიერთ შემთხვევაში არ ხერხდება საწყისი ნივთიერების კარგი პრეპარატის შერჩევა ან საჭიროა ხსნარის კონცენტრაციის რომელიმე სხვა მეთოდით შემოწმება.

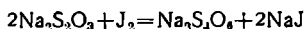
* შეიძლება ავრთვედ სარგებლობა ისეთი პრეპარატებით, რომელთა შედგენილობა ზუსტად არ შეესაბამება გარკვეულ ფორმულას, თუ მათში ცნობილია ან განსაზღვრულია საჭირო ნივთიერების ზუსტი შემცველობა.

წონითი განსაზღვრისათვის ლებულობენ ხსნარის ცნობილ მოცულობას, თანაც სასურველია იმავე საზომ ხელსაწყოთი სარგებლობა (ბიურეტით, პიპეტით), რომელსაც შემდეგში ამ ხსნართან მუშაობისას გამოიყენებენ.

სამუშაო ხსნარის კონცენტრაციის განსაზღვრა მეორე სამუშაო გატიტრული ხსნარით. უმჯობესია თითოეული სამუშაო ხსნარის დადგენა ცალკეული საწყისი ნივთიერებების მიხედვით. მაგრამ კონცენტრაციის განსაზღვრის სისწორის შესამოწმებლად მიზანშეწონილია შედეგების შემოწმება ერთი სამუშაო ხსნარის მეორეტი გატიტრით. ასე მაგალითად, მარილმჟავას ხსნარის ნორმალობას ადგენენ საწყისი ნივთიერების მიხედვით—ბორაქსით; მწვანე ტუტის ხსნარის დადგენა შეიძლება მეორე საწყისი ნივთიერების მიხედვით — მჟაუნმჟავათი. მიუხედავად ამისა, საწყისი ნივთიერებები (ან ერთი მათგანი) შესაძლოა არასაკმარის სუფთა იყოს. ამიტომ მწვანე ტუტის ხსნარის გატიტრვა უნდა ვაწარმოოთ უშუალოდ მარილმჟავას ხსნარით. თუ ამ შემთხვევაში შედეგები ადრე მიღებულს დაემთხვევა, ნორმალობის დადგენა საცხებით საიმედოდ უნდა ჩაითვალოს. მართლაც შეუძლებელია, რომ ორი სხვადასხვა საწყისი ნივთიერების შედეგნილობამ ერთნაირი გადახრა მოგვეცეს შესაბამისი ფორმულიდან. ამ მეთოდს კიდევ უფრო მეტი მნიშვნელობა აქვს კონცენტრაციის განსაზღვრის დროს მოცულობითი ანალიზის სხვადასხვა მეთოდის გამოყენებისას*. ასე მაგალითად, ნეიტრალიზაციის მეთოდში უფრო მნიშვნელოვან სამუშაო ხსნარად ითვლება მარილმჟავა, ხოლო ჟანგვალადგენის მეთოდებში — ნატრიუმის თიოსულფატი და კალიუმის პერმანგანატი. ამ ხსნარებს ჩვეულებრივ სხვადასხვა საწყისი ნივთიერების მიხედვით ადგენენ (შესაბამისად — ბორაქსით, კალიუმის ბიქრომატით და მჟაუნმჟავათი), ამას გარდა ამ ხსნარების ნორმალობის დადგენა (ან შემოწმება) შემდეგნაირად შეიძლება. იღებენ კალიუმის იოდიდისა და კალიუმის იოდატის ნარევის და ამატებენ მას მარილმჟავას სამუშაო გატიტრული ხსნარის გარკვეულ მოცულობას. ამ დროს გამოიყოფა იოდი მარილმჟავას შემცველობის ეკვივალენტური რაოდენობით:

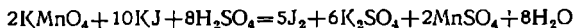


გამოყოფილ იოდს ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით:



ამრიგად, მყარდება კვშირი ორ სხვადასხვა მეთოდში გამოყენებულ სამუშაო გატიტრულ ხსნარებს შორის.

კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობის შესამოწმებლად ჰარბი კალიუმის იოდიდის შეშვავებულ ხსნარს უმატებენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის გარკვეულ რაოდენობას. ამ დროს გამოიყოფა იოდის ეკვივალენტური რაოდენობა:

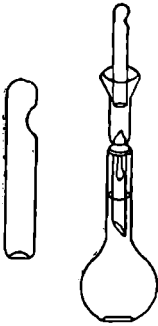


გამოყოფილ იოდს ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით. ამგვარად შეიძლება სამი მეთოდის ძირითადი სამუშაო ხსნარების ნორმალობის დაკავშირება და შემოწმება.

სამუშაო ხსნარების დამზადება და დადგენა ფიქსანალების მიხედვით. ზოგ შემთხვევაში სამუშაო ხსნარების ნორმალობის საიმედოდ დადგენა ზემოთ აღწერილი მეთოდებით საკმარისი არაა. ასე, მაგალითად, გეოლოგიური ექსპედიციის საკვლევ ლაბორატორიაში ძნელია იქონიო და შეინახო საწყისი ნივთიერებების

* იხ. Н. А. Тананаев. Объемный анализ, стр. 72, ГОНТИ, 1939.

ანაწყოები, ყოველთვის არ არის ზუსტად აწონის პირობები. ზოგჯერ სამუშაო ხსნარი საჭიროა განსაზღვრის მცირე რაოდენობისათვის, ამიტომ არ არის მიზანშეწონილი დახარჯო დრო შესაბამისი საწყისი ნივთიერებების მოსამზადებლად. ამას გარდა, ცნობილია, რომ ზუსტად 0,1N ხსნარებთან მუშაობა გამოთვლებს აადვილებს, თუმცა ასეთი ხსნარების მომზადება მოითხოვს დამატებით დროს. ასეთ შემთხვევებში მოხერხებულია ევრეთ წოდებული ფიქსანალის გამოყენება. ფიქსანალი წარმოადგენს ნივთიერების ზუსტად გარკვეულ რაოდენობას ფხვნილის ან ხსნარის სახით, რომელიც მოთავსებულია მორჩილულ მინის ამპულაში. ფიქსანალები მზადდება სპეციალურ ლაბორატორიებში. უფრო ხშირად ამპულა შეიცავს ნივთიერების 0,1 გრამ-ეკვივალენტს. სამუშაო გატიტრული ხსნარის (ან სამუშაო ხსნარის ნორმალობის გასასაზღვრავი ხსნარის) მოსამზადებლად ამპულას გატეხენ, შიგთავსს რაოდენობრივად გადაიტანენ 1 ლ ტევადობის საზომ კოლბაში და აზავებენ ჭდემდე. ნივთიერების ამპულიდან კოლბაში გადატანის ხერხი ნათელია 76-ე ნახაზიდან.



ნახ. 76. ნივთიერების გადატანა ამპულიდან საზომ კოლბაში.

ფიქსანალების დიდი ნაწილი, განსაკუთრებით მშრალი სახით, კარგად ინახება. ტუტის ხსნარი საკმაოდ მალე (6—12 თვის შემდეგ) შლის მინას, იმდერევა და უფარგისია მუშაობისათვის.

სამუშაო ხსნარების შემოწმება სტანდარტულ ნიმუშებზე (ნორმალეზზე). სხვადასხვა შემთხვევაში რთული მასალის ანალიზისას გატიტრვა მხოლოდ ბოლო ოპერაციაა, მას წინ უსწრებს მრავალი სხვა. ამ მოსამზადებელი ოპერაციების დროს ხშირად სარგებლობენ რეაქტივების დიდი რაოდენობით (რომელთაც შეიძლება მინარეგები ანლდეს), აწარმოებენ სხვადასხვა დაცილებებს, სადაც შესაძლოა თანდალექვის პროცესები და სხვ. ასეთ შემთხვევებში ანალიზის მსგელოლობის სისწორის შესამოწმებლად

შეიძლება მასალის სტანდარტული ნიმუშის ს. ნ. (ნორმალური) გამოყენება, რომლის საერთო შედგენილობა საკვლევი ნივთიერების ანალიტიკურია, ამასთან, განსასაზღვრავი კომპონენტის შემცველობა ზუსტადაა ცნობილი.

სტანდარტული ნიმუშები შენახვისას ყოველთვის არ არის უცვლელი; ამას გარდა, დანარჩენი კომპონენტების შემცველობა სტანდარტულ ნიმუშში შეიძლება განსხვავდებოდეს მათი შემცველობისაგან საკვლევ მასალაში. ამიტომ სტანდარტული ნიმუშების გამოყენება რეკომენდებულია მხოლოდ ანალიზის სისწორის შესამოწმებლად. ხოლო მათი გამოყენება ხსნარის ნორმალობის დასადგენად დასაშვებია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ხელთ არ გვაქვს საიმედო საწყისი ნივთიერებები.

მშავეების, ფუძეებისა და მარილთა ხსნარების წყალბად-იონთა კონცენტრაცია

§ 76. წყალხსნარების წყალბად-იონთა კონცენტრაცია

წყალბად-იონთა კონცენტრაციას მეტად დიდი მნიშვნელობა აქვს ქიმიის ტექნოლოგიის, ნიადაგმცოდნეობის, გეოლოგიის, ბიოქიმიის, მედიცინის სხვადასხვა დარგებში და სხვა მეცნიერებებში. ისეთი ნალექების როგორცაა მაგალითად, სულფიდები, კარბონატები, ფოსფატები, წარმოქმნა და გახსნა მეტწილად დამოკიდებულია წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე. როგორც არაორგანულ, ისე ორგანულ ნივთიერებათა ენგეა-აღდგენის მრავალი პროცესი (ცერძოდ, ბიოქიმიური პროცესები) ხშირად მთლიანად იცვლის თავის მიმართულებას წყალბად-იონთა კონცენტრაციის ცვლილებასთან დაკავშირებით. მეტალთა კოროზია და დამცველი აფსკის წარმოქმნა ძლიერ დამოკიდებულია ხსნარის მჟავიანობაზე ან ტუტეიანობაზე. სოდის და სხვა მინერალური მარილების წარმოებაში, მადნების ფლოტაციური გამდიდრებისას, კვების წარმოებაში, ტყავის თრიმლისას, ქსოვილთა ღებვისას და წარმოების სხვა მრავალ დარგში, ტექნოლოგიური პროცესის მეცნიერულად სწორად წარმართვისათვის, საჭიროა წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გავლენის მხედველობაში მიღება და მისი განსაზღვრის ცოდნა. წყალბად-იონთა კონცენტრაცია არსებით გავლენას ახდენს ორთქლის ქებაებში მინალულის წარმოქმნისა და მისი აცილების პირობებზე.

მჟავების, ფუძეების და მთელ რიგ მარილთა გატიტერა მთლიანად მჟავურ-ფუძოვან წონასწორობაზეა დაფუძნებული. ამასთან ერთად, მხედველობაში უნდა გვექონდეს, რომ ხსნართა მჟავურ-ფუძოვანი თავისებების დაწერილებით შესწავლას, მჟავიანობის ცვლილებას ნეიტრალიზაციის პროცესში, ინდიკატორთა თეორიას და სხვა თეორიულ პრობლემებს მნიშვნელობა აქვთ არა მარტო მოცულობითი ანალიზისათვის, არამედ მეცნიერების სხვა მნიშვნელოვანი დარგებისათვის.

ქიმიისა და ტექნოლოგიის ზოგიერთ დარგში წყალბად-იონთა კონცენტრაციის მნიშვნელობისადმი მიძღვნილია მონოგრაფიები* და ცალკეული თავები შესაბამის სახელმძღვანელოებში. მჟავების და ფუძეების ბუნების გარკვევა წყალბად-იონთა კონცენტრაციაში აგრეთვე ძლიერ საინტერესო** და სულ უფრო მეტად იზიდავს ქიმიკოსების ყურადღებას.

* იხ. მაგალითად, Х. С. Бриттон. водородные ионы, ОНТИ, 1936.

** А. И. Шатенштейн. Теория кислот и оснований. Госхимиздат 1949.

საერთო თეორიული დამუშავება ჯერ წყალხსნარებისთვისაც კი არ არის დასრულებული. ელემენტარული წარმოდგენა, დაფუძნებული ელექტროლიტური დისოციაციის კლასიკურ თეორიაზე, შეაქვს თვისებებს ახასიათებს შემდეგი ტოლობით:



მაგრამ ეს წარმოდგენა არ ასახავს პროცესის ბუნებას. თავისუფალი პროტონები (ე. ი. წყალბადის ბირთვები) წყალხსნარებში არ არსებობენ და H^+ აღნიშვნა შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც ჰიდრატირებული პროტონის—ჰიდროქსონიუმის იონის H_3O^+ გამარტივებული გამოხატვა. შეაქვს დისოციაციის პროცესში ძლიერ დიდი მნიშვნელობა აქვს პროტონთან წყლის მოლეკულის მიერთების მუშაობას*. ამგვარად, „შეაქვს დისოციაცია“ უფრო სწორი იქნება წარმოვიდგინოთ განტოლებით:



დისოციაციის პროცესის მხოლოდ ფიზიკური ახსნა არასაკმარისად მიაჩნდა ჯერ კიდევ დ. ი. მენდელეევის. ცნობილია, რომ მენდელეევი არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის მოწინააღმდეგე იყო და თავიც კი შეიკავა თავის წიგნში „Основы химии“ მის გადმოცემაზე. დ. ი. მენდელეევი და კიმიკოსთა რუსული სკოლა (ი. ა. კაბლუკოვი, დ. პ. კონევალოვი და სხვ.) თავის შრომებში ხაზგასმით აღნიშნავდნენ ხსნართა კიმიური თეორიის მნიშვნელობას, კერძოდ გახსნილ ნოტიოებებსა და გამხსნელს შორის სოლვატების წარმოქმნისას კიმიური ურთიერთქმედების მნიშვნელობას.

სხვადასხვა ელექტროლიტის განზავებულ წყალხსნარებში გამხსნელს ვაცვენა საკმაოდ მუდმივი რჩება. ამიტომ შეიძლება ვისარგებლოთ დისოციაციაზე ელემენტარული წარმოდგენებით, როგორც ეს ჩვეულებრივად არის მიღებული, თუმცა აუცილებელია მხედველობაში გვკონდეს ზოგიერთი აღნიშვნის პირობითობა (H^+ იონები და სხვა). აუცილებელია აგრეთვე, მხედველობაში ვიკონიოთ, რომ შეაქვების და ფუძეების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდე ეხება განზავებულ წყალხსნარებს.

მოკლედ განვიხილოთ შეაქვების და წყლის დისოციაცია, მარილთა ჰიდროლოზი და აგრეთვე ამ ელექტროლიტების წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გამოთვლის წესები, მათი კონცენტრაციისა და შესაბამისი კონსტანტების სიდიდის მიხედვით. სუსტი ფუძეები და მათი მარილები დაწვრილებით არ განიხილება, რადგანაც მათ მიმართ ადვილად შეიძლება გამოვიყენოთ ჰიდროქსიდ-იონთა კონცენტრაციის გამოთვლის ანალოგიური წესი.

წყლის ელექტროლიტური დისოციაცია შეიძლება გამოისახოს განტოლებითა



წყლის დისოციაციის კონსტანტა ტოლია:

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

განზავებულ ხსნარებში წყლის მოლეკულების კონცენტრაცია მუდმივია და შეადგენს $\frac{1000}{18} = 55,5$ მოლ H_2O 1 ლ. ამიტომ უფრო მოხერხებულია ვისარგებლოთ წყლის იონური ნამრავლით (K_{H_2O}):

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] \quad (2)$$

წყლის იონური ნამრავლის სიდიდე ძლიერ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. $24^\circ C$ -ზე $K_{H_2O} = 10^{-14}$. წყლის დისოციაცია იზრდება ტემპერატურასთან ერთად და 100° -ზე $K_{H_2O} = 58 \cdot 10^{-14}$ (ან $10^{-12,2}$). ქვემოთ ყველა შემთხვევაში

* Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, 1955, стр. 175; Ю. В. Хоодаков. Элементы электростатической химии. ОНТИ, 1934.

იყენებენ წყლის იონური ნამრავლის სიდიდეს 24°C ტემპერატურისათვის, სახელდობრ:

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] = 10^{-14} \quad (3)$$

წყლის იონური ნამრავლის სიდიდე საშუალებას გვაძლევს დავახასიათოთ ყველა ხსნარი (მჟავა, ნეიტრალური და ტუტე) წყალბად-იონთა კონცენტრაციის მნიშვნელობით. უმრავლეს შემთხვევებში მთავარ ინტერესს წარმოადგენს სიდიდის რიგი, ე. ი. წყალბად-იონთა კონცენტრაციის ხარისხის მაჩვენებელი. ამიტომ სხვადასხვა პრაქტიკული მიზნებისათვის მოხერხებულია ეგრეთ წოდებული წყალბადის მაჩვენებლის სარგებლობა*.

$$\text{pH} = -\lg [H^+] \quad (4)$$

ან

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (5)$$

სხვადასხვა წყალხსნარები შეიძლება დავახასიათოთ შემდეგნაირად:

ხსნარი	მჟავა	ნეიტრალური	ტუტე
წყალბად-იონთა კონცენტრაცია	$[H^+] > 10^{-7}$	$[H^+] = 10^{-7}$	$[H^+] < 10^{-7}$
pH	< 7	7	> 7

მჟავე ხსნარში $[H^+] > [OH^-]$; ნეიტრალურში $[H^+] = [OH^-]$; ტუტე ხსნარში $[H^+] < [OH^-]$.

§ 77. მუშავების და ფუძეების ხსნარები

ძლიერი მჟავეები. ძლიერი მჟავეები ხსნარებში მთლიანად დისოცირდებიან. მაშასადამე, წყალბად-იონთა კონცენტრაცია მჟავას საერთო კონცენტრაციის ტოლია

$$[H^+] = C_{\text{მჟ.}} \quad (1)$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{მჟ.}} \quad (2)$$

ასე მაგალითად, HCl-ის 0,01 N ხსნარისათვის გვექნება

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2$$

HCl-ის 0,03 N ხსნარისათვის გამოვიტოვოთ**:

$$\text{pH} = -\lg 3 \cdot 10^{-2} = -(\lg 3 + \lg 10^{-2}) = (0,48 - 2,00) = 1,52$$

სუსტი მჟავეები. სუსტი მჟავას (HA) წყალხსნარების წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გამოთვლა შეიძლება, თუ ცნობილია მჟავას საერთო კონცენტრაცია ($C_{\text{მჟ.}}$) და დისოციაციის კონსტანტა (მუდმივა)

$$K_{\text{მჟ.}} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

სუსტი მჟავეები არაძლიერ განზავებულ ხსნარებში მცირედ დისოციირდებიან. მჟავას მეტი ნაწილი იმყოფება მოლეკულების სახით. ამიტომ შეიძლება და-

* ერთგვარი უზრუნველობა იმაში მდგომარეობს, რომ მჟავიანობის მომატებისას pH მცირდება, მაგრამ ამ თვისებურებას სწრაფად ეჩვევიან. ასეთი აღნიშვნები ამარტივებს გამოსათვლელ ფორმულებს და მეტად მოხერხებულია ანალიზის შედეგების გრაფიკულად გამოსახვისათვის.

** pH გამოთვლის დროს სავსებით საკმარისია მძიმის შემდეგ ორი ციფრი.

ეუშვათ, რომ მქავას მოლეკულების კონცენტრაცია საერთო კონცენტრაციის ტოლია:

$$[HA] = C_{\text{აჲ}} \quad (4)$$

მქავას დისოციაციის განტოლებიდან

$$HA = H^+ + A^- \quad (5)$$

ჩანს, რომ წყალბად-იონთა კონცენტრაცია უდრის ანიონის კონცენტრაციას

$$[H^+] = [A^-] \quad (6)$$

(4) და (6) განტოლებების მხედველობაში მიღებით შეიძლება მქავას დისოციაციის კონსტანტის გამოსახულებიდან გამოვიყვანოთ შემდეგი დამოკიდებულება:

$$K_{\text{აჲ}} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{აჲ}}} \quad (7)$$

აქედან

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{აჲ}} \cdot C_{\text{აჲ}}} \quad (8)$$

ხსნარის pH გამოსათვლელად უფრო მოხერხებულია ვისარგებლოთ აღნიშვნით:

$$pK_{\text{აჲ}} = -\lg K_{\text{აჲ}} \quad (9)$$

ამგვარად,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg (K_{\text{აჲ}} \cdot C_{\text{აჲ}})^{1/2} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{აჲ}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{აჲ}} = \\ &= \frac{1}{2} pK_{\text{აჲ}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{აჲ}} \end{aligned} \quad (10)$$

ძალიან ადვილია 1N ხსნარისათვის ამ ფორმულის დამახსოვრება; ამ დროს $C=1$ და $\lg C=0$. ამრიგად, სუსტი მქავას 1N ხსნარისათვის:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_{\text{აჲ}} \quad (11)$$

(10) განტოლებიდან ჩანს, რომ მქავას კონცენტრაციის 10-ჯერ შეცვლით pH სიდიდე იცვლება 0,5-ით. pH-ის აღნიშვნის შესაბამისად მქავას კონცენტრაციის გადიდება იწვევს pH-ის სიდიდის შემცირებას და მქავას ხსნარის განზავება კი pH-ის მნიშვნელობის გადიდებას.

მაგალითი 1. გამოსათვლელია 0,0035 N მქარმქავას ხსნარის pH. საცნობარო ცხრილებში* მქარმქავასათვის ეპოულობთ

$$K_{\text{აჲ}} = 1,7 \cdot 10^{-5}, \text{ აქედან გამოვთვლოთ}^{**}$$

$$pK_{\text{აჲ}} = -\lg K_{\text{აჲ}} = -[\lg 1,7 + \lg 10^{-5}] = -(0,23 - 5) = 4,77$$

(10) ფორმულით ეპოულობთ:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} pK_{\text{აჲ}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{აჲ}} = \frac{1}{2} \cdot 4,77 - \frac{1}{2} \lg 3,5 \cdot 10^{-3} = \\ &= 2,39 - \frac{1}{2}(0,54 - 3,00) = 2,39 + \frac{1}{2} \cdot 2,46 = 3,62. \end{aligned}$$

* იხ. მაგალითად Ю. Ю. Л у р ь е. Справочные таблицы для химиков. Госхимиздат. 1947.

** $pK_{\text{აჲ}}$ სიდიდეები ჩვეულებრივ მოტანილია ცნობარებში $K_{\text{აჲ}}$ სიდიდესთან ერთად, ამიტომ უფრო სწორად გაანგარიშების ამ ნაწილის გარეშე შეიძლება ადვილად გავიღოთ.

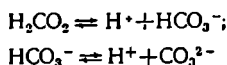
მაგალითი 2. გამოსათვლელია 0,1N ციანწყალბადმჟავას ხსნარის pH, ამასთან. $pK_{HCN}=9,2$. (11) ფორმულის თანახმად, pH HCN-ის 1N ხსნარისათვის შეადგენს:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_2} = \frac{1}{2} \cdot 9,2 = 4,6.$$

0,1N ხსნარისათვის pH სიდიდე უნდა იყოს 0,5-ით მეტი, ე. ი. $pH=5,1$.

მრავალფუძიანი მჟავები. მრავალფუძიანი სუსტი მჟავების ხსნართა pH გამოსათვლელად აუცილებლად უნდა შევარჩიოთ შესაბამისი დისოციაციის კონსტანტები.

საფეხურებრივი დისოციაცია, მაგალითად, ნახშირმჟავასი გამოსახება განტოლებით:



შესაბამისად დისოციაციის კონსტანტები ტოლია:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_2]} = 3,10^{-7} \quad (\text{ან } pK_1 = 6,5);$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11} \quad (\text{ან } pK_2 = 10,2).$$

ამრიგად, დისოციაციის მეორე კონსტანტა 5000-ჯერ ნაკლებია პირველზე და ამიტომ დისოციაციის მეორე საფეხურს სუსტი მჟავას ხსნარის pH სიდიდისათვის არ აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა. გარდა ამისა, აუცილებლად უნდა მივიღოთ მხედველობაში, რომ HCO_3^- იონების კონცენტრაცია ძლიერ მცირეა, ვინაიდან ნახშირმჟავას მეტი ნაწილი იმყოფება ხსნარში H_2CO_2 მოლეკულების სახით.

ამიტომ, ნახშირმჟავას 0,01N ხსნარისათვის გამოგვეყავს:

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{a_2} = \frac{1}{2} \cdot 6,5 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 3,25 + 1 = 4,25.$$

სხვა მჟავებისთვისაც ანალოგიურ დამოკიდებულებას აქვს ადგილი.

ამრიგად, სუსტი მრავალფუძიანი მჟავების ხსნარების pH გამოთვლისათვის, მხედველობაში მისაღება და დისოციაციის პირველი კონსტანტა.

78 §-ში ნაჩვენებია იქნება, რომ სუსტი მრავალფუძიანი მჟავათა სრული მარილების ჰიდროლიზის დროს პირიქით, აუცილებლად უნდა მივიღოთ მხედველობაში დისოციაციის მხოლოდ მეორე კონსტანტა.

ფუძეები. ფუძეთა pH გამოსათვლელად სარგებლობენ შემდეგი თანაფარდობით. წყლის იონური ნაშრავლის გამოსახულებიდან ჩანს, რომ შეიძლება წყალბად-იონების კონცენტრაციის გამოთვლა, თუ ცნობილია ჰიდროქსილ-იონთა კონცენტრაცია:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad (12).$$

გამოთვლის დროს უმჯობესია ვისარგებლოთ გამოსახულებით

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad (13)$$

წყლის იონური ნაშრავლის განტოლების გალოგარითმებით [განტოლება (3) § 76] და ნიშნის შეცვლით ვლებულობთ:

$$-\lg [H^+] - \lg [OH^-] = -\lg K_w = 14.$$

აქედან კი

$$pH + pOH = 14 \quad (14)$$

ფუძემდების ხსნართა pOH სიდიდე შეიძლება გამოვთვალოთ მუაეების ხსნართა pH-ის სიდიდის სრულიად ანალოგიურად. შემდეგ (14) განტოლებიდან გამოგვეყავს ფუძის ხსნარის pH.

მაგალითი 1. გამოსათვლეია NaOH-ის 0,002 N ხსნარის pH. ძლიერი ფუძე განიცდის სრულ დისოციაციას, ამიტომ ჰიდროქსილ-იონთა კონცენტრაცია, ფუძის საერთო კონცენტრაციის ($C_{ფუძ.}$) ტოლია.

ამგვარად:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg C_{ფუძ.} = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = 2,7$$

(14) ფორმულიდან გამოგვეყავს

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,7 = 11,3$$

მაგალითი 2. გამოსათვლეია ამონიუმის ჰიდროქსიდის 0,5N ხსნარის pH. ცნობარში ეკუთვნის ამონიუმის ჰიდროქსიდის დისოციაციის კონსტანტას.

$$K_{ფუძ.} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

აქედან

$$pK_{ფუძ.} = -\lg K_{ფუძ.} = -\lg 2 \cdot 10^{-5} = 4,7.$$

(10) ფორმულის ანალოგიურად შეიძლება გამოვთვალოთ:

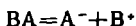
$$\begin{aligned} pOH &= \frac{1}{2} pK_{ფუძ.} - \frac{1}{2} \lg C_{ფუძ.} = \frac{1}{2} \cdot 4,7 - \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-1} = \\ &= 2,35 - \frac{1}{2} (0,7 - 1) = 2,35 + 0,15 = 2,5. \end{aligned}$$

და შემდეგ

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,5 = 11,5.$$

§ 78. სუსტ მუაგამათა და ძლიერ ფუძემდთა მარილები

მარილების უმრავლესობა ძლიერ ელექტროლიტებს წარმოადგენს, ე. ი. წყალ-ხსნარებში ისინი სრულად დისოციირებული არიან. ასე მაგალითად, 1—1 ვალენ-ტობის ელექტროლიტების ტიპის მარილებისათვის შეიძლება დავწეროთ



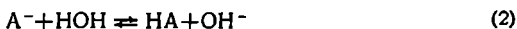
ამ დროს იონთა კონცენტრაცია მარილის საერთო კონცენტრაციის ტოლია:

$$[B^+] = [A^-] = C_{მარ.} \quad (1)$$

თუ B^+ და A^- იონები წარმოადგენენ შესაბამისად ძლიერი ფუძის კაციონსა და ძლიერი მუაგას ანიონს, მაშინ ხსნარში პრაქტიკულად არ ხდება წყლის იონებ-თან ურთიერთქმედება. ასეთი მარილი არ განიცდის ჰიდროლიზს და არ ცვლის

იმ ხსნარის pH-ს, რომელსაც ის ემატება: მისი წმინდა წყალში ხსნარის pH 7 ტოლია.

სუსტი მჟავას მარილის დისოციაციის დროს ამ მჟავას ანიონი ნაწილობრივ იკავშირებს წყლის წყალბად-იონებს



ამგვარად, ჰიდროლიზის შედეგად წარმოიქმნება ჰიდროქსილის იონები. ხსნარის pH-ის მნიშვნელობის გამოთვლა შეიძლება (2) წონასწორობის საფუძველზე, თუ ცნობილია მარილის კონცენტრაცია და აგრეთვე შესაბამისი მჟავას დისოციაციის კონსტანტა:

$$K_{აგ} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

(2) რეაქციის განტოლების შესატყვისად ჰიდროლიზის კონსტანტას აქვს შემდეგი სახე:

$$K_{ილ} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \quad (4)$$

თუ ამ გამოსახულებას გავყოფთ და გავეამრავლებთ წყალბად-იონთა კონცენტრაციის სიდიდეს, მხედველობაში გვექნება (3) ფორმულა და აგრეთვე წყლის იონური ნაპრალო, მივიღებთ:

$$K_{ილ} = \frac{[HA] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{აგ}} \quad (5)$$

ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ ჰიდროლიზი ძლიერდება მაგალითად, გაცხელებით, როცა მნიშვნელოვნად მატულობს K_{H_2O} სიდიდე. სხვადასხვა სუსტი მჟავას ორი მარილიდან, ჰიდროლიზს უფრო მეტად განიცდის უფრო სუსტი მჟავას მარილი ($K_{აგ}$ ნაკლები სიდიდით).

(2) განტოლებიდან ჩანს, რომ წყლის ჰიდროქსილ-იონების განთავისუფლების მიზეზი არის სუსტი მჟავას არადისოციირებული მოლეკულების წარმოქმნა, ამიტომ შეიძლება ჩაეთვალოს, რომ ამ კომპონენტთა კონცენტრაცია ტოლია

$$[OH^-] = [HA] \quad (6)$$

(1) და (6) განტოლების მხედველობაში მიღებით და (5) განტოლებაში შესაბამისი მნიშვნელობის ჩასმით მივიღებთ:

$$K_{ილ} = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{მარ}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{აგ}}$$

ანუ

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{აგ}} \cdot C_{მარ} \quad (7)$$

ეს განტოლება ახასიათებს ხსნარის ტუტინობასა, წყლის დისოციაციას, მჟავას დისოციაციას და მარილის კონცენტრაციას შორის ძირითად დამოკიდებულებას. (7) განტოლებიდან შეიძლება გამოვიყვანოთ ფორმულა სუსტი მჟავას მარილის pH-ისათვის. შეიძლება დავეწროთ:

$$[H^+]^2 = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]^2} = \frac{K_{H_2O}^2 \cdot K_{აგ}}{K_{H_2O} \cdot C_{მარ}} = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{აგ}}{C_{მარ}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{a_2}}{C_{a_1}}} \quad (8)$$

გალოგარიტმებით, ნიშნის შეცვლით და ჩვეულებრივი გამოსახულების — $\lg K_{H_2O} = 14$ და $pK_{a_2} = -\lg K_{a_2}$. გამოყენებით ვღებულობთ:

$$-\lg[H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg K_{a_2} + \frac{1}{2} \lg C_{a_1}$$

ანუ

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_2} + \frac{1}{2} \lg C_{a_1} \quad (9)$$

ამ ფორმულის დახსოვება ადვილი და მოხერხებულია მარილის 1N ხსნარისათვის, როცა $C_{a_1} = 1$ და $\lg C_{a_1} = 0$.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_2} \quad (10)$$

ეს ფორმულა გვიჩვენებს, რომ სუსტი მჟავას მარილს აქვს ტუტე რეაქცია, ე. ი. $pH > 7$; რამდენადაც უფრო სუსტია მჟავა (რომელიც მოცემულ მარილს შეესაბამება), ე. ი. რაც უფრო მეტია K_{a_2} სიდიდე, იმდენად უფრო ტუტე რეაქცია აქვს ამ მჟავას მარილს. (9) ფორმულიდან ჩანს, რომ მარილის კონცენტრაციის 10-ჯერ შეცვლისას pH მნიშვნელობა 0,5 იცვლება. მსგავს დაშვებებზე დასკვნა ადვილი სუსტი მჟავას ხსნარებისათვისაც, მაგრამ ახლა დამოკიდებულების ნიშანი სხვაა. ცხადია, რაც უფრო განზავდება, მაგალითად, სოდის ხსნარი (ე. ი. რაც უფრო ნაკლებია C_{a_1}), მით უფრო მკირდება ხსნარის ტუტეობა და კლებულობს ხსნარის pH.

მაგალითი. გამოსათვლელია ნატრიუმის აცეტატის 0,1N ხსნარის ($C = 10^{-2}$) pH. (9) ფორმულით

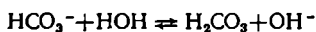
$$\begin{aligned} pH &= 7 + \frac{1}{2} pK_{a_2} + \frac{1}{2} \lg C_{a_1} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,77 + \frac{1}{2} \cdot 10^{-2} \\ &= 7 + 2,39 - 0,5 = 8,89. \end{aligned}$$

მრავალფუძიანი მჟავების ხაშუალო მარილები. მრავალფუძიანი მჟავების საშუალო მარილთა ხსნარების pH გამოსათვლელად სარგებლობენ ზემოთ გამოყვანილი (9) და (10) ფორმულებით. აუცილებელია მხოლოდ მჟავას დისოციაციის შესაბამისი საფეხურის კონსტანტის შერჩევა. როგორც მაგალითი, განვიხილოთ ნატრიუმის კარბონატის ჰიდროლიზი. შეიძლება დაიწეროს ჰიდროლიზის შემდეგი საფეხურები:

პირველი საფეხური:



მეორე საფეხური:



ამგვარად, ჰიდროლიზის პირველი საფეხური ხასიათდება CO_3^{2-} -სა და HCO_3^- იონებს შორის წონასწორობით, ხოლო მეორე საფეხური კი HCO_3^- -სა და H_2CO_3 მოლეკულებს შორის წონასწორობით.

ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ სხვადასხვა მყავას ორ მარილს შორის მეტად ჰიდროლიზდება უფრო სუსტი მყავას მარილი, ე. ი. მარილი იმ მყავასი, რომლის დისოციაციის კონსტანტასაც უფრო ნაკლები მნიშვნელობა აქვს.

ნახშირმყავასათვის შესაბამი მნიშვნელობები ტოლია:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11}$$

დისოციაციის მეორე კონსტანტა მნიშვნელოვნად უფრო მცირეა, ვიდრე პირველი; მაშასადამე, ხსნარის ტუტე რეაქცია გამოწვეული იქნება უმთავრესად ჰიდროლიზის პირველი საფეხურით, რომელიც დაკავშირებულია ნახშირმყავას დისოციაციის მეორე კონსტანტის გამოსახვასთან (წონასწორობა CO_3^{2-} და HCO_3^- იონებს შორის). გარდა ამისა, აუცილებელია მხედველობაში გვექონდეს, რომ ხსნარში ნატრიუმის კარბონატი იმყოფება უმთავრესად CO_3^{2-} იონების სახით; HCO_3^- იონები კი წარმოიქმნება მხოლოდ მცირე რაოდენობით ჰიდროლიზის შედეგად. ამიტომ ჰიდროლიზის მეორე საფეხური (და შესაბამისად ნახშირმყავას დისოციაციის პირველი კონსტანტა) პრაქტიკულად არ უნდა მივიღოთ მხედველობაში.

ანალოგიურ თანაფარდობებს აქვს ადგილი სხვა მრავალფუძიანი მყავების უმეტესობისთვის, რადგანაც ყოველთვის $K_2 \ll K_1$.

ამიტომ ორ ფუძიანი მყავების საშუალო მარილთა ხსნარების pH გამოთვლისათვის უნდა გამოვიყენოთ დისოციაციის მხოლოდ მეორე კონსტანტა.

სავსებით ანალოგიურად სამფუძიანი მყავების საშუალო მარილებისათვის იყენებენ უკანასკნელ (მესამე) კონსტანტას.

მაგალითი 1. გამოსათვლელია ნატრიუმის კარბონატის 1N ხსნარის pH. ცნობარის ცხრილებში ნახშირმყავასათვის ეპოულობთ:

$pK_1 = 6,5$ და $pK_2 = 10,2$. (10) ვანტოლებისა და ზემოთ ნათქვამის შესაბამისად ეპოულობთ:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10,2 = 12,1.$$

მაგალითი 2. გამოსათვლელია Na_3PO_4 0,5 N ხსნარის pH ($C_{\text{გაბ.}} = 0,5$). ცნობარებში ფოსფორმყავასათვის ეპოულობთ: $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 7,2$ და $pK_3 = 12,3$. (9) ფორმულთა ელემენტობა:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_3 + \frac{1}{2} \lg C = 7 + 6,2 + \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-1} = 13,2 - 0,15 = 13,05.$$

გამოთვლით მიღებული pH-ის მნიშვნელობის საფუძველზე შეიძლება გავიანჯარიოთ ჰიდროლიზის ხარისხი. მაგალითისათვის განვიხილოთ ნატრიუმის კარბონატის ჰიდროლიზი. ნატრიუმის კარბონატის 1 N ხსნარის $pH = 12,1$.

აქედან ელემენტობა:

$$pOH = 14 - pH = 1,9$$

ა6

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-1,9} = 10^{0,1} \cdot 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-2}.$$

ამგვარად, ნატრიუმის კარბონატის 1 N ხსნარში ჰიდროლიზის პროდუქტის (OH^- იონების) კონცენტრაცია ტოლია $1,1 \cdot 10^{-2}$. მაშასადამე, ჰიდროლიზის ხარისხი პროცენტებში (λ) ტოლია:

$$\lambda = \frac{[OH^-] \cdot 100}{C_{\text{გაბ.}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{1} = 1,1\%.$$

ანალოგიურად ნატრიუმის კარბონატის 0,1 N ხსნარისათვის ვლებულობთ:
 $pOH = 14 - pH = 14 - 8,89 = 5,11^*$

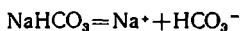
აქედან

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-5,11} = 10^{-6} = 7,76 \cdot 10^{-7}$$

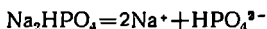
და ჰიდროლიზის ხარისხი პროცენტებში

$$\eta = \frac{7,76 \cdot 10^{-7} \cdot 100}{10^{-1}} = 7,76 \cdot 10^{-3} = 0,00776\%.$$

მეავე მარილები მეავე მარილები უმეტეს შემთხვევებში სრულად დისოციირდებიან მეტალის კატიონად და მეავე მარილის ანიონად. ასე მაგალითად, მეავე ნატრიუმის კარბონატი სრულად დისოციირდება განტოლებით:



ფოსფორმეავეს ერთ- და ორჩანაცვლებული ნატრიუმის მარილები სრულად დისოციირდებიან შემდეგი განტოლებით:



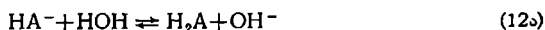
შემდგომში განვიხილოთ ორფუძიანი მეავეს, მეავე მარილის ანიონის თვისებები. ეს ანიონი აღინიშნება HA^- . HA^- ანიონის თვისებები საკმაოდ რთულია. მეავე მარილი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მეავე, რომელშიაც ყველა წყალბად-იონი არ არის მეტალით ჩანაცვლებული. მეავეური თვისებების შესაბამისად, მეავე მარილის ანიონი დისოციაციის დროს გამოყოფს რაღაც რაოდენობა წყალბად-იონებს.



ეს წონასწორობა შეიძლება დავახასიათოთ სუსტი მეავეს დისოციაციის მეორე კონსტანტით. ამგვარად ამით სრულიადაც არ ამოიწურება მეავე მარილის ანიონის თვისებები. ცნობილია, რომ მეავე მარილი შეიძლება აგრეთვე განხილულ იქნას, როგორც სუსტი მეავეს მარილი, რომელშიაც მეტალის იონების ნაწილი ჩანაცვლებულია წყალბად-იონებით. სუსტი მეავეს მარილის თვისებების შესაბამისად HA^- ანიონს შეუძლია შებოქოს წყალბად-იონები:



შესაძლებელია აგრეთვე ჰიდროლიზის რეაქცია:



ეს თვისებები შეიძლება დახასიათდეს სუსტი მეავეს დისოციაციის პირველი კონსტანტით, ვინაიდან რეაქციები (12) და (12a) დაკავშირებულია H_2A -სა და HA , H^+ იონებს შორის არსებულ წონასწორობასთან. ამგვარად, მეავე მარილს გააჩნია ორი საწინააღმდეგო თვისება: მას შეუძლია გამოყოს წყალბად-იონები ან შთანთქას ისინი. მეავე მარილს შეიძლება ჰქონდეს მეავე რეაქცია (მაგალითად, $NaHSO_3$) ან ტუტე რეაქცია (მაგალითად, $NaHCO_3$) იმისდა მიხედვით, თუ ორ რეაქციას (11), (12) შორის რომელი მიდის მეტი ხარისხით.

* ეს ფორმულები რუსულ წიგნში რამდენადმე სხვანაირი სახით არის წარმოდგენილი და ჩვენ შეეცალოთ, რადგან ასე უფრო სწორად მიგვაჩინა (მთარგმნელს უწინიდან).

მეავე მარილის pH გამოთვლისათვის ფორმულის გამოყენა საკმაოდ რთულია. უმარტივეს შემთხვევაში შეიძლება მივიღოთ, რომ (11) რეაქციის შედეგად გამოყოფილი წყალბად-იონების ნაწილი შეიზოკება HA^- იონებით H_2A მოლეკულის წარმოქმნით (იხ. 12 განტოლება). ამგვარად, არ შეიძლება წყალბად-იონთა კონცენტრაცია A^{2-} ანიონის კონცენტრაციას გაუტოლოთ, როგორც შეიძლება მიგველო მხოლოდ ერთი (11) განტოლების საფუძველზე. სინამდვილეში წყალბად-იონთა კონცენტრაცია უფრო ნაკლებია, ვიდრე $[A^{2-}]$, სახელდობრ:

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] \quad (13)$$

შემდგომი გაანგარიშებისათვის აუცილებელია, რომ ცვლადები (A^{2-}) და (H_2A) შევცვალოთ მათი მნიშვნელობებით, რომლებიც გამოსახულია სათანადო კონსტანტებით—წყალბად-იონთა და მეავე მარილის კონცენტრაციით. ამასთან, მეავე მარილის მტარის კატიონად და HA^- ანიონად სრულ დისოციაციასთან დაკავშირებით, შეიძლება მივიღოთ $C_{\text{მარ.}} = [HA^-]$. დისოციაციის კონსტანტების გამოსახულებას შემდეგი სახე აქვს:

$$K_1 = \frac{[H^+].[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{[H^+]C_{\text{მარ.}}}{[H_2A]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+].[A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{[H^+].[A^{2-}]}{C_{\text{მარ.}}}$$

K_2 გამოსახულებიდან ეპოულობთ:

$$[A^{2-}] = \frac{K_2 C_{\text{მარ.}}}{[H^+]} \quad (14)$$

K_1 გამოსახულებიდან შეიძლება გამოვთვალოთ:

$$[H_2A] = \frac{[H^+].C_{\text{მარ.}}}{K_1} \quad (15)$$

ამ მნიშვნელობების (13) განტოლებაში ჩასმით ეპოულობთ:

$$[H^+] = \frac{K_2 \cdot C_{\text{მარ.}}}{[H^+]} - \frac{[H^+].C_{\text{მარ.}}}{K_1} \quad (16)$$

(16) განტოლების $[H^+] K_1$ -ზე გამრავლებით ეღებულობთ:

$$[H^+]^2 \cdot K_1 = K_1 K_2 \cdot C_{\text{მარ.}} - [H^+]^2 \cdot C_{\text{მარ.}}$$

გარდაქმნის შემდეგ ეღებულობთ:

$$[H^+]^2 + (K_1 + C_{\text{მარ.}}) = K_1 K_2 C_{\text{მარ.}}$$

აქ

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 \cdot C_{\text{მარ.}}}{K_1 + C_{\text{მარ.}}}} \quad (17)$$

სილიც K_1 ჩვეულებრივად მნიშვნელოვნად უფრო მცირეა, ვიდრე სილიც $C_{\text{მარ.}}$ (მაგალითად $NaHCO_3$ -ის 0,1N ხსნარის $C=0,1$, ხოლო $K_1=3 \cdot 10^{-7}$), ამიტომ K_1 სილიც შეიძლება უგულებელვყოთ და ამოვიღოთ მნიშვნელიდან.

მაშინ განტოლება მარტივდება:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (18)$$

მეავე მარილის ხსნარში წყალბად-იონთა კონცენტრაცია დამოკიდებულია ორფუძიანი მეავეს ორივე დისოციაციის კონსტანტაზე. გამოანგარიშებისა და ჩვეულებრივი აღნიშვნების შემდეგ (მე-18 განტოლებიდან) მეავე მარილისათვის ეღებულობთ:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (19)$$

როგორც ფორმულიდან ჩანს, მეავე მარილის pH [გარკვეული ზღვრებში იხ. (17) განტოლება] მარილის კონცენტრაციაზე არ არის დამოკიდებული, რაც მტკიცედ დასტურდება ექსპერიმენტულად.

მაგალითი 1. გამოთვალეთ ჰიდროკარბონატის pH. ნახშირის მჟავასათვის ვპოულობთ $pK_1=6,5$ და $pK_2=10,2$. აქედან მჟავე მარილის NaHCO_3 ხსნარისათვის:

$$\text{pH} = \frac{6,5+10,2}{2} = 8,35 \text{ (ტუტე რეაქცია).}$$

მაგალითი 2. გამოთვალეთ pH NaHSO_3 -ის ხსნარისათვის. გოგირდოვანი მჟავასათვის ვაქვს: $pK_1=1,8$ და $pK_2=7,2$. ამგვარად, მჟავე მარილის NaHSO_3 -ის ხსნარისათვის:

$$\text{pH} = \frac{1,8+7,2}{2} = 4,5 \text{ (მჟავე რეაქცია).}$$

§ 79. ბუფერული ხსნარები

ქიმიისა და ტექნოლოგიის სხვადასხვა დარგებში დიდი მნიშვნელობა აქვს ბუფერულ ხსნარებს. ეს ხსნარები უფრო ხშირად წარმოადგენენ სუსტი მჟაეებისა და მათი მარილების ნარევეს. სუსტი მჟაეების ან მათი მარილების გატიტრასთან დაკავშირებით ბუფერული ხსნარები რაოდენობითი ანალიზისათვის დიდ ინტერესს წარმოადგენენ, ვინაიდან განეიტრალების პროცესში ხსნარი შეიცავს ერთდროულად როგორც სუსტ მჟავას, ისე რაღაც რაოდენობა ამავე მჟავას მარილს. ასეთი ნარევი წარმოადგენს ბუფერს, რომლის თვისებების ცოდნა აუცილებელი და მეტად საჭიროა. ძლიერი მჟავას მარილები პრაქტიკულად არ ახდენენ გავლენას ერთსახელაანი მჟაეების დისოციაციაზე. ასე მაგალითად, ნატრიუმის ქლორიდი არ ცვლის მარილმჟავას ხსნარის pH. მაშინ, როდესაც სუსტი მჟავას მარილი ძლიერ ამცირებს შესაბამისი ერთსახელიანი მჟავას დისოციაციას.

ბუფერულ ხსნარებს მნიშვნელობა აქვს pH-ის განსაზღვრის ზოგიერთ მეთოდში. ბოლოს შეიძლება აღინიშნოს, რომ ბუფერული ხსნარები ხშირად გამოიყენება ქიმიის, ბიოქიმიის და სხვა მთელი რიგი საკითხების ექსპერიმენტულად დამუშავებისას, როგორც pH-ის მუდმივი მნიშვნელობის მქონე არე.

სუსტი მჟავას და მისი მარილის ნარევისათვის შეიძლება წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გამოთვლა, თუ ცნობილია მჟავას და მარილის კონცენტრაცია და აგრეთვე მჟავას დისოციაციის კონსტანტა. გაანგარიშებისათვის იყენებენ მჟავას დისოციაციის კონსტანტის იმავე გამოსახულებას, რომლითაც სარგებლობენ თავისუფალი სუსტი მჟავას ან მისი მარილის ხსნარის pH-ის სიდიდის გამოსათვლელად:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

მაგრამ აღნიშნულ პირობებში ერთ-ერთი ცვლადი სიდიდე, სახელდობრ $[\text{A}^-]$ აღებულობს უკვე სხვა მნიშვნელობას. სუსტი მჟავას ხსნარში წარმოიქმნება $[\text{A}^-]$ ანიონის მხოლოდ მცირე რაოდენობა, ამავე დროს მისი რაოდენობა წყალბად-იონების ეკვივალენტურია. სუსტი მჟავას მარილი, როგორც საერთოდ მარილების უმრავლესობა, წარმოადგენს ძლიერ ელექტროლიტს; ამიტომ შეიძლება მივიღოთ, რომ სუსტი მჟავას და მისივე მარილის ნარევეში ანიონები $[\text{A}^-]$ წარმოიქმნება მხოლოდ მარილის დისოციაციის შედეგად. ამგვარად,

$$[\text{A}^-] = C_{\text{მარილი}} \quad (1)$$

სუსტი მჟავას მცირე დისოციაციის გამო, განსაკუთრებით მისი მარილის თანაობისას, შეიძლება დაუშვათ, რომ მჟავას მოლეკულების კონცენტრაცია ტოლია მჟავას საერთო კონცენტრაციისა:

$$[\text{HA}] = C_{\text{მჟავა}} \quad (2)$$

დისოციაციის კონსტანტის გამოსახულებაში $[A^-]$ და $[HA]$ მნიშვნელობების ჩასმით ვლებულობთ:

$$K_{a_2} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot C_{a_2}}{C_{a_2}}$$

და შემდეგ

$$[H^+] = K_{a_2} \cdot \frac{C_{a_2}}{C_{a_2}} \quad (3)$$

(3) განტოლების გალოგარიტივებით და ნიშნების შეკვლით ვლებულობთ:

$$-\lg [H^+] = -\lg K_{a_2} - \lg C_{a_2} + \lg C_{a_2}$$

ჩვეულებრივი აღნიშვნების გამოყენებით, შეიძლება დაიწეროს სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ნარევის pH-ისათვის საბოლოო გამოსახულება:

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{C_{a_2}}{C_{a_2}} \quad (4)$$

(4) ფორმულიდან ჩანს, რომ სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ნარევის აქვს რაღაც განსაკუთრებული თვისებები, ამიტომ ასეთ ნარევის უწოდებენ ბუფერულს. ეს განსაკუთრებული თვისებები მდგომარეობს შემდეგში, სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ნარევის pH მნიშვნელობა არ არის დამოკიდებული კომპონენტების აბსოლუტურ კონცენტრაციაზე, არამედ დამოკიდებულია მხოლოდ $C_{a_2} \approx C_{a_2}$ კონცენტრაციათა ფარდობაზე.

ამგვარად, ბუფერული ხსნარის pH არ იცვლება მისი წყლით განზავებისას. თუ დავამზადებთ გარკვეული pH მქონე ბუფერულ ნარევის და მას რომელიმე სხვა ხსნარში (ისეთ ხსნარში, რომელიც არ შეიცავს სხვა მჟავების, ფუძეების და ძლიერ ჰიდროლიზებული მარილების დიდ რაოდენობას) ჩავასხამთ, ამ ხსნარის pH დარჩება ბუფერული ნარევის შესაბამისი.

ზოგჯერ ბუფერული ნარევის შემცველ ხსნარში წარმოიქმნება უცხო მჟავების და ფუძეების რაღაც რაოდენობა, მაგალითად, ჰაერიდან CO_2 შთანთქმით, ან კიდევ ქიმიური, ბიოქიმიური და სხვა პროცესების შედეგად ფუძე-მჟავური ნაერთების წარმოქმნის გამო. ასეთი ფუძე ან მჟავური ნაერთების წარმოქმნა ნაკლებად ცვლის ბუფერული ნარევის შემცველი ხსნარის pH.

ასე მაგალითად, თუ ხსნარში წარმოიქმნება უცხო მჟავას რაღაც რაოდენობა, მაშინ უკანასკნელის წყალბად-იონები არ ცვლიან უშუალო ხსნარის pH. წყალბად-იონები უერთდებიან ქარბად არსებულ მარილის A^- ანიონებს და მათი ნაწილი გარდაიქმნება სუსტი მჟავის HA მოლეკულებში. ბუფერული ნარევის (A^- და HA) კომპონენტების საკმაო რაოდენობით არსებობისას A^- იონის მცირე ნაწილი გარდაიქმნება HA მოლეკულაში, რაც იწვევს $C_{a_2} : C_{a_2}$ ფარდობის უმნიშვნელო დარღვევას და ხსნარის pH ძლიერ მცირედ იცვლება.

1M ხსნარებისათვის ან საერთოდ ისეთი ხსნარებისათვის, რომლებიც შეიცავენ მჟავას და მისი მარილის ეკვივალენტურ კონცენტრაციებს, (4) განტოლება მარტივდება: $C_{a_2} = C_{a_2}$. დროს

$$\lg \frac{C_{a_2}}{C_{a_2}} = \lg 1 = 0$$

და ფორმულა მიიღებს შემდეგ სახეს:

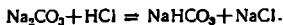
$$pH = pK_{a_2} \quad (5)$$

მარილისა და მჟავას ფარდობის 10-ჯერ შეცვლას უპასუხებს pH მნიშვნელობის ერთით შეცვლა [იხ. განტოლება (4)].

მაგალითი 1. გამოთვალეთ მჟარმჟავას 0,03N და ნატრიუმის აცეტატის 0,1N ხსნარების ნარევის pH. მჟარმჟავასათვის ცნობარში ვპოულობთ $K_{აჟ.}=4,8$. (4) განტოლების მიხედვით გავანგარიშებთ

$$pH = pK_{აჟ.} + \lg \frac{C_{აჟ.}}{C_{აჟ.}} = 4,8 + \lg 10^{-1} - \lg 3 \cdot 10^{-2} = 4,8 - 1 - (0,5 - 2) = 4,8 - 1 + 1,5 = 5,3$$

მაგალითი 2. გამოთვალეთ pH იმ ნარევისათვის, რომელიც მიღებულია ნატრიუმის კარბონატის 0,1M ხსნარის 100 მლ შერევით მარილმჟავას 0,1M ხსნარის 25 მლ-თან. მარილმჟავა რეაგირებს ნატრიუმის კარბონატთან შემდეგი განტოლების თანახმად:



რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ნატრიუმის მჟავე კარბონატი HCl-ის 0,1M 25 მლ ხსნარის ეკვივალენტური რაოდენობით; ნატრიუმის კარბონატის 100 მლ 0,1M ხსნარიდან რეაქციაში არ შევა 75 მლ. ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი ნატრიუმის კარბონატის მიმართ შეიძლება ჩათვალოს მჟავედ. წონასწორობა HCO_3^- , CO_3^{2-} და H^+ იონებს შორის ხასიათდება ნახშირმჟავას დისოციაციის მეორე კონსტანტით:

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

მოცემულ შემთხვევაში განგარიშებისათვის გამოიყენება ფორმულა:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{[Na_2CO_3]}{[NaHCO_3]}$$

ამ დროს აუცილებელია არა აბსოლუტური კონცენტრაციების მნიშვნელობის ცოდნა, არამედ მხოლოდ მათი ფარდობისა. კონცენტრაციათა ფარდობა შეიძლება შევეცვალოთ ერთნაირი მოლარობის ხსნარების მოცულობებით. ზემოთ მოყვანილს შესაბამისად, ეპოულობთ:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{[Na_2CO_3]}{[NaHCO_3]} = 10,2 + \lg \frac{75}{25} = 10,2 + \lg 3 = 10,7.$$

მაგალითი 3. გამოთვალეთ ტუტით ნახევრად განეიტრალებული ქიანჭველმჟავას ხსნარის pH. $HCOOH$ -სათვის ვპოულობთ $pK_{აჟ.}=3,75$. ტუტით ნახევრად განეიტრალებულ მჟავას ხსნარში იმყოფება ქიანჭველმჟავა და მისი მარილი ეკვივალენტური რაოდენობით. ამიტომ (5) ფორმულას შესაბამისად ვღებულობთ $pH=pK_{აჟ.}=3,75$.

§ 80. ხსნართა pH გამომთვლის გრაფიკული წესი

სხვადასხვა ელექტროლიტების და ზოგიერთი ნარევების, განსაკუთრებით მრავალფუძიანი მჟავეებისა და მათი მარილების უფრო რთულ შემთხვევებში, ხსნართა pH გამოთვლისათვის მოხერხებულია გრაფიკული ხერხით სარგებლობა*. $K_{აჟ.}$ მნიშვნელობის შესაბამისად pH-ის ყველა პრაქტიკულად მნიშვნელოვან სიდიდეს გამოსახავენ რიცხვებით 0-დან (1N ძლიერი მჟავა) 14-მდე (1N ტუტე). ამიტომ pH-ის სხვადასხვა სიდიდეები მოხერხებულია გადაიზომოს 14 ნაწილად დაყოფილ ხაზზე, როგორც ეს 77-ე ნახაზზეა ნაჩვენები. სუსტი მჟავეების და მათი მარილების 1M ხსნარების pH გამოსათვლელად აუცილებლად ყოველი მჟავასათვის ცალ-ცალკე უნდა აიგოს გრაფიკი. სუსტი მჟავეების, მისი საშუალო მარილე-

* გრაფიკული ხერხის პრინციპი მოწოდებულია ნ. ბიურუმის მიერ. ამის შესახებ დაწერილია ბოთი იხ. Н. А. Танаишев, *Объемный анализ*, ГОНТИ, 1939.

ბის და სხვ. ხსნარების pH გამოსათვლელი ფორმულები შეიძლება შემდეგნაირად ვარდაიქმნას.

1M თავისუფალი სუსტი მჟავას ხსნარისათვის

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_2} = \frac{O + pK_{a_2}}{2} \quad (1)$$

1N სუსტი მჟავას სრული მარილის ხსნარისათვის

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_2} = \frac{14 + pK_{a_2}}{2} \quad (2)$$

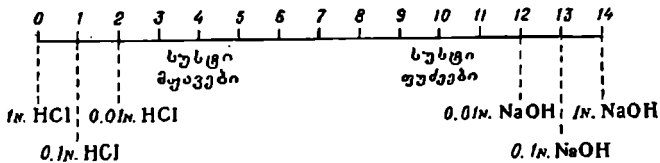
მჟავე მარილისა (კონცენტრაციისაგან დამოუკიდებლად) და 1M (ან საერთოდ ეკვივალენტური რაოდენობების) სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ხსნართა ნარევის pH გამოსათვლელი ფორმულების სახე მოხერხებულია გრაფიკული გამოსახვისათვის. ადრე ნაჩვენები იყო, რომ დასახელებულ პირობებში მჟავასა და მისი მარილის ნარევის pH შეიძლება გამოვთვალოთ ფორმულითა

$$pH = pK_{a_2} \quad (3)$$

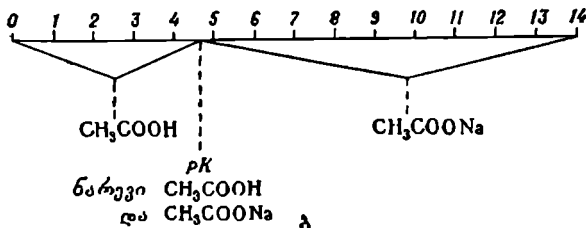
და მჟავე მარილისათვის:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (4)$$

ერთფუძიანი მჟავას გრაფიკის მაგალითად ვანვიხილოთ გრაფიკი ძმარმჟავასათვის ($pK_{a_2} = 4,8$). უპირველესად გრაფიკზე (ნახ. 77 ბ) აღვნიშნავთ pK_{a_2} .



ა



ბ

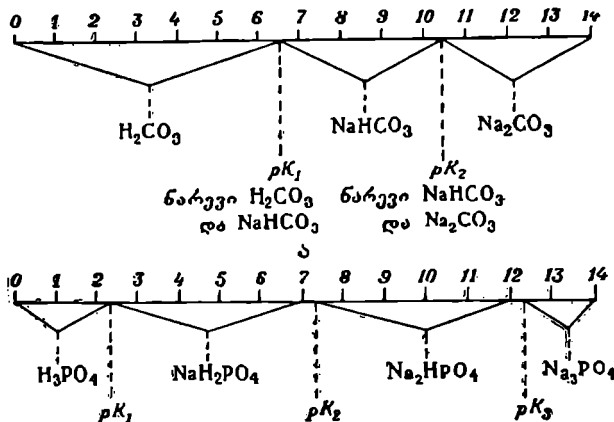
ნახ. 77. გრაფიკი ერთფუძიანი მჟავებისა და მათი მარილების pH განსაზღვრისათვის.

მნიშვნელობას. (3) ფორმულიდან ჩანს, რომ ამ წერტილის შეესაბამება ძმარმჟავასა და ნატრიუმის აცეტატის ეკვივალენტური რაოდენობების ნარევის pH. (1) ფორმულიდან ჩანს, რომ სუსტი მჟავას 1M ხსნარის pH გეომეტრიული ადგილი მდებარეობს ორ წერტილის შორის, რომელთა კოორდინატები 0 და pK_{a_2} ტოლია.

ამიტომ თუ მანძილს 0 და $pK_{ა2}$. შორის შუაზე გავყოფთ, ვიპოვით 1M ძმარმე-
 ვას ხსნარისათვის pH მნიშვნელობას (იხ. ნახ. 77 ბ); ის ტოლია 2,4.

(2) ფორმულიდან ჩანს, რომ სუსტი მჟეავას მარილის 1M ხსნარის pH მდ-
 ბარეობს იმ წერტილთა შუა ადგილას, რომელთა კოორდინატები 14 და $pK_{ა2}$.
 ტოლია. ამიტომ, თუ მანძილს $pK_{ა2}$. და ხაზის დაბოლოებას შორის (წერტილი,
 რომელიც შეესაბამება $pH=14$ მნიშვნელობას) გავყოფთ ორ ნაწილად, ვიპოვით
 ნატრიუმის აცეტატის ხსნარის pH მნიშვნელობას, რომელიც 9,4 ტოლია (იხ.
 ნახ. 77 ბ).

სხვა კონცენტრაციების დროს გამოთვლას აწარმოებენ ადრე მოყვანილი სრუ-
 ლი ფორმულებით. შეიძლება აგრეთვე ვისარგებლოთ გრაფიკით, თუ კონცენტ-
 რაციები 10-ჯერ, 100-ჯერ და ა. შ. იცვლება. ასე მაგალითად, ძმარმეავას 10-ჯერ
 განზავებისას pH მნიშვნელობის საპასუხო წერტილი გადაინაცვლებს (ნეიტრა-
 ლური ხსნარისაკენ) 0,5-ით. სუსტი მჟეავას მარილის ხსნარის განზავებისას აგრე-
 თვე ხდება გადახრა მარცხნივ (ე. ი. ხსნარის თვისებები აგრეთვე უახლოვდება
 ნეიტრალური ხსნარის თვისებებს). სუსტი მჟეავას და მისი მარილის ნარევის თანა-
 ფარდობის 10-ჯერ შეცვლას შეესაბამება pH მნიშვნელობის შესაბამისი წერტილის
 ერთი გადაინაცვლება. ამ დროს, ცხადია, თუ ხსნარში მატულობს



ნახ. 78. მრავალფუძიანი მჟეავებისა და მათი მარილების pH-ის განსაზღვრის გრაფიკი.

მარილის კონცენტრაცია (მაგალითად CH₃COONa), მაშინ წერტილმა უნდა გა-
 დაინაცვლოს ერთით მარჯვნივ, ხოლო თუ მჟეავა მატულობს — მარცხნივ.

ორფუძიანი მჟეავებისათვის გრაფიკის აგება განვიხილოთ ნახშირმჟეავას მაგა-
 ლითზე. 14 ნაწილად გაყოფილ ხაზზე აღვნიშნავთ ორ წერტილს, რომლებიც შე-
 ესაბამებიან $pK_1=6,5$ და $pK_2=10,2$ (ნახ. 78 ა). ადრე გამოყვანილი განტოლე-
 ბების შესაბამისად და სხვადასხვა შემთხვევაში საფეხურებრივი დისოციაციის
 კონსტანტების შერჩევის შესახებ მონაცემებით ეპოულობთ შესაბამის წერტილებს.
 H₂CO₃-ის 1M ხსნარისათვის pH მნიშვნელობა იმყოფება 0 და pK_1 შუაში და,
 ცხადია, 3,25 ტოლია. ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ხსნარისათვის pH მნიშვნე-
 ნელობა ემთხვევა pK_1 და pK_2 შორის შუა ადგილს და უდრის 8,4 (იხ. (4)

ფორმულა]. ნატრიუმის კარბონატის 1M ხსნარის pH მნიშვნელობის გეომეტრიული ადგილი მდებარეობს pK_2 და 14 შორის შუა ადგილზე და $\frac{10,2+14}{2} = 12,1$

ტოლია. ნატრიუმის კარბონატისა და ჰიდროკარბონატის (სოდისა და ბიკარბონატის) ნარევის ბუფერული ხსნარის თვისებები აქვს, სადაც NaHCO_3 მკვას როლს, ხოლო Na_2CO_3 კი მარილის როლს თამაშობს. (3) ფორმულიდან და გრაფიკიდან ჩანს, რომ ნატრიუმის კარბონატისა და ჰიდროკარბონატის ეკვივალენტურ რაოდენობათა ნარევის აქვს pH, რომელიც შეესაბამება pK_2 წერტილს. ნახშირმკვასა და ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ნარევის აქვს აგრეთვე ბუფერული ხსნარის თვისებები, სადაც NaHCO_3 ასრულებს მარილის როლს H_2CO_3 -ის, როგორც მკვას მიმართ. ასეთი ნარევის pH გეომეტრიული ადგილი შეესაბამება pK_1 წერტილს.

სამფუძიანი მკვას გრაფიკის აგება შეიძლება განხილულ იქნას ფოსფორმკვას მაგალითზე. H_3PO_4 -ისათვის ცნობარის ცხრილებში ვკოულობთ:

$$pK_1 \approx 2,1; \quad pK_2 = 7,2; \quad pK_3 = 12,3.$$

მოცემულ სისტემაში სხვადასხვა ნაერთების და ნარევების ძირითადი წერტილების გრაფიკული გამოსახვა ნაჩვენებია 78 ბ ნახაზზე.

pH გამოთვლის გრაფიკული ხერხი ადვილებს ცალკეულ ფორმულებს შორის კავშირის დამკვარებას და აგრეთვე მრავალფუძიანი მკვასების მარილთა თვისებების განხილვისას საფეხურებრივი დისოციაციის კონსტანტების არჩევას. ამას გარდა, გრაფიკული ხერხის დროს ადვილი გადასაწყვეტია ინდიკატორის შერჩევისა და გატიტრის ცდომილების საკითხი (იხ. § 82 და 84). სუსტი ფუძეებისა და შესაბამისი მარილებისათვის შეიძლება ანალოგიური გრაფიკული მეთოდით სარგებლობა, თუ pH და $pK_{\text{გ}}$ ნაცვლად გამოვიყენებთ pOH და $pK_{\text{ფ}}$. შესაბამის მნიშვნელობებს.

**მჟავებით და ტუტეებით გატიტრება
(ნეიტრალიზაციის მეთოდი)**

§ 81. ინდიკატორის ფერის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე

მჟავებით და ფუძეებით გატიტრებისას სარგებლობენ ეკვივალენტობის წერტილის დადგენის სხვადასხვა მეთოდებით (იხ. § 70). ამ მიზნისათვის უფრო ფართოდ გამოიყენება მჟავური ხსნათის სხვადასხვა ორგანული ნივთიერებები, რომლებიც შეფერილობას იცვლიან ხსნარის pH სიდიდესთან დაკავშირებით. ზოგიერთი ინდიკატორი ამფოლიტს წარმოადგენს, ე. ი. მათ ახასიათებთ ფუძე და მჟავური თვისებები. ცნობილია აგრეთვე ფუძე თვისებების ინდიკატორები. მჟავური ინდიკატორის თვისებები ხასიათდება შემდეგი წონასწორობით:



ამ დროს ინდიკატორის მოლეკულური (მჟავური) ფორმა HJnd შეფერილობით განსხვავდება იონური (მარილის) ფორმის Jnd⁻ შეფერილობისაგან.

ინდიკატორის ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანი მახასიათებელია მისი დისოციაციის კონსტანტა:

$$K_{ინდ} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad (2)$$

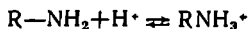
მე-8 ცხრილში მოყვანილია ხშირად გამოყენებული ზოგიერთი ინდიკატორის დახასიათება. დისოციაციის კონსტანტებით ვლინდება მათი მჟავური ქცევა:

ც ხ რ ი ლ ი 8

ზოგიერთი ინდიკატორის დისოციაციის კონსტანტები და მოლეკულური და იონური ფორმის შეფერილობა.

ინდიკატორი	$pK_{ინდ} = -lgK_{ინდ}$	მოლეკულური ფორმის შეფერილობა	იონური ფორმის შეფერილობა
მეთილნარიჯი	3,6	წითელი	ყვითელი
ბრომფენოლლურჯი	4,1	ყვითელი	ლურჯი-იისფერი
მეთილწითელი	5,2	წითელი	ყვითელი
ბრომკრეზოლპურპური	6,4	ყვითელი	მოწითალო-იისფერი
ნეიტრალური წითელი	6,9	წითელი	ყვითელი
ფენოლწითელი	8,0	ყვითელი	წითელი
ფენოლფტალეინი	9,1	უფერო	წითელი
ტიმოლფტალეინი	10,1	უფერო	ლურჯი

ამფოლიტის ტიპის ინდიკატორებისათვის და აგრეთვე ფუძე ინდიკატორებისათვის დამახასიათებელია ამინური ჯგუფი—NH₂. ასეთი ინდიკატორები თავისი ფუძე-მჟავური თვისებებით წარმოადგენენ ამიაკის ნაწარმს და ზოგადად გამონისახებიან ფორმულით R—NH₂, სადაც R — ორგანული რადიკალია. ასეთი ინდიკატორების ფერის ცვლილება განპირობებულია წონასწორობის

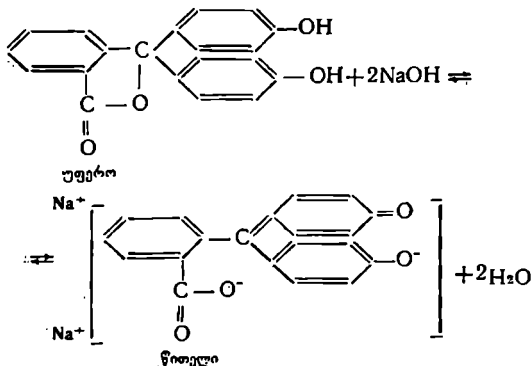


გადახრით.

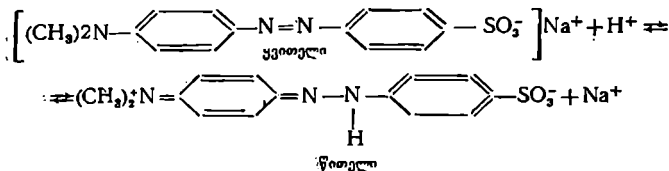
აქ მოლექულურ (ძირითად) ფორმასაც R—NH₂ სხვანაირი. შეფერვა აქვს, ვიდრე იონურ (მარილის) ფორმას R—NH₃⁺ ცხადია მჟავური ინდიკატორებისათვის დადგენილი ყველა დამოკიდებულებანი შეიძლება ანალოგიურად მიეუყენონ ფუძე ინდიკატორებსაც, ამიტომ სრულიად საკმარისია მჟავური ხასიათის ფერადი ინდიკატორების გამოყენების შესწავლა.

ინდიკატორთა აგებულების ცვლილების წარმოსადგენად მოლექულური (მჟავური ან ფუძე) ფორმიდან იონურ (მარილის) ფორმაში გადასვლის პროცესში მოგვყავს მონაცემები ფენოლტრალენისა და მეთილნარინჯისათვის*.

ფენოლტრალეინი მჟავური ხასიათის ნაერთია. მისი მოლექულა შეიცავს ორ ფენოლურ ჰიდროქსილს. მარილების წარმოქმნა ტუტე არეში დაკავშირებულია ფენოლის ჰიდროქსილში წყალბადის ატომების მეტალით (ნატრიუმით) ჩანაცვლებასთან. მჟავე ხსნარიდან ტუტე არეში გადასვლისას (pH=10) ფენოლტრალეინის სტრუქტურაში ხდება შემდეგი ცვლილება:



ძლიერ ტუტე არეში (pH≈13,5—14) ფენოლტრალეინი გადადის მეორე უფერო ფორმაში და განზავებულ წყალხსნარში (აგრეთვე ტუტე ხსნარში) ის იმყოფება დიმეთილამინოაზობენზოლსულფონმჟავას ნატრიუმის მარილის სახით. ხსნარზე მჟავას დამატებისას (pH ≈ 3-მდე) ხდება ინდიკატორის აგებულების შემდეგნაირი შეცვლა:



* უფრო დაწერილებით ორგანული საღებავების შეფერვასა და აგებულებას შორის კავშირის შესახებ იხ. А. Е. Ч и ч и б а - и н. Основные начала органической химии. Т. 2. Госхимиздат. 1957, გვ. 367 და შემდეგი.

ინდიკატორის გადასვლის ინტერვალი. ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ მკვლევარი ინდიკატორის ფერის ცვლილება გამოწვეულია ხსნარის pH ცვლილებისას (1) წონასწორობის გადახრით. თუ ცნობილია ინდიკატორის დისოციაციის K_1 შეიძლება დავადგინოთ ის პირობები, რომლის დროსაც მოცემული ინდიკატორი იცვლის ფერს. როგორც მაგალითი, განვიხილოთ მეთილნარინჯი, რომლისთვისაც დისოციაციის კონსტანტად მივიღოთ (მაახლოებით):

$$K_{ინჯ} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} = 10^{-4} \quad (3)$$

მეთილნარინჯის მოლეკულური ფორმა შეფერილია წითლად. იონური— ყვითლად. მოლეკულური ფორმის კონცენტრაცია აღენიშნოთ $C_{წით}$ და იონური ფორმის კონცენტრაცია $C_{ყვ}$. ამ მნიშვნელობების (3) ფორმულაში შეყვანით ვღებულობთ:

$$\frac{[H^+] C_{ყვ}}{C_{წით}} = 10^{-4} \quad (4)$$

ინდიკატორის ხსნარის ფერი განისაზღვრება მის მოლეკულურ და იონურ ფორმათა თანაფარდობით; ეს თანაფარდობა დამოკიდებულია წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე:

$$\frac{C_{წით}}{C_{ყვ}} = \frac{[H^+]}{10^{-4}} \quad (5)$$

სპეციალური ოპტიკური ხელსაწყოების (სპექტროფოტომეტრი და სხვა) დახმარებით დამტკიცდეს, რომ $C_{წით} \approx C_{ყვ}$ თანაფარდობა იცვლება (5) განტოლების შესაბამისად, ძლიერ ფართო ზღვრებში ხსნარის pH ცვლილების პირობებში.

მაგრამ ჩვეულებრივი ვიზუალური დაკვირვებისას ხსნარის ფერის ცვლილება არ არის შესამჩნევი ყოველი pH ცვლილებისას. ასე მაგ., თუ $pH=1$, ე. ი. $[H^+] = 10^{-1}$, მაშინ შეიძლება გავიანგარიშოთ

$$\frac{C_{წით}}{C_{ყვით}} = \frac{[H^+]}{K_{ინჯ}} = \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 1000.$$

მაშასადამე, $pH=1$ დროს ხსნარში 1000 ნაწილ-წითელი ფერის ნივთიერებასთან ერთად არის მხოლოდ 1 ნაწილი ყვითელი ფერის ნივთიერება. თვალი ასეთ შეფერვას შეიგრძნობს როგორც წითელს*.

ხსნარის მკვლევანობის შეცვლისას $pH=2$ -მდე ანალოგიურად ვჭთულობთ:

$$\frac{C_{წით}}{C_{ყვით}} = \frac{[H^+]}{K_{ინჯ}} = \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 100.$$

ცხადია, წითელი და ყვითელი ფერის ნივთიერებების ასეთი თანაფარდობის დროსაც ($100 \approx 1$) ხსნარის შეფერილობა შეიგრძნობა, როგორც წითელი. ამგვარად, მართალია $pH 1$ -დან 2 -მდე ცვლილებისას ინდიკატორის ფორმათა თანაფარდობაც იცვლება, მაგრამ ეს ხსნარის შეფერვაზე პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენს.

pH შემდგომი გადიდების შემჩნევა ინდიკატორის ფერის ერთგვარი, უფრო მეტად შესამჩნევი ცვლილება. ასე $pH=3$ დროს თანაფარდობა $C_{წით} \approx C_{ყვით} = 10 \approx 1$; ახლა ხსნარის ფერი შეიგრძნობა როგორც წითელი ნარინჯისფერი ელ-

* სინათლის შთანთქმის ინტენსივობა სპექტრის შესაბამის უბნებში ორივე ფორმისათვის მიახლოებით ერთნაირია.

ფერთ. pH-4 დროს ფარდობა $C_{ნოი} : C_{ძიო} = 1 : 1$ და ხსნარს ნარინჯისფერი აქვს. pH=5 დროს ხსნარი შეფერილია ყვითლად სუსტი ნარინჯისფერი ელფერთ. შემდგომი ცვლილებისას ხსნარის ფერი რჩება ყვითელი.

ამგვარად, ხსნარის pH თანდათანობით ცვლილების დროს ინდიკატორის შეფერვა იცვლება საკმაოდ მკვეთრად, ხსნარის pH გარკვეულ ინტერვალში. ამ ინტერვალს, რომელშიც ხსნარის pH ცვლილებასთან ერთად შესამჩნევად იცვლება ინდიკატორის ფერიც, უწოდებენ ინდიკატორის ფერის გადასვლის ინტერვალს. განხილული მაგალითის საფუძველზე შეიძლება გამოვიტანოთ დასკვნა, რომ ფერის გადასვლის ინტერვალი შეადგენს მიახლოებით:

$$pH = pK_{ინდ.} \pm 1 \quad (6)$$

ფერის გადასვლის ინტერვალი არ წარმოადგენს სასეხბით ზუსტ მახასიათებელს ის დამოკიდებულია ორივე ფორმის შეფერილობის სხვადასხვა ინტენსივობაზე და თავლის მიერ სხვადასხვა ფერის სხვადასხვანაირ ამთვისებლობაზე. მიუხედავად ამისა, ფერის გადასვლის ინტერვალის ცოდნა აუცილებელია გატიტრისა და აგრეთვე pH კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას. ცხადია, pH განსაზღვრისას ჩვეულებრივი სკალის 0-დან 14-მდე ზღვრებში არ შეიძლება ერთი რომელიმე ინდიკატორით შემოფარგვლა და მისი საუკეთესოდ მიჩნევა*. გატიტრისა და pH კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის უნდა გვექონდეს რამდენიმე ინდიკატორის ანაწყობი. მე-9 ცხრილში ნაჩვენებია ზოგიერთი ინდიკატორის ფერის გადასვლის ინტერვალი.

ზოგიერთი ინდიკატორის ფერის გადახვილის ინტერვალი

ცხრილი 9

ინდიკატორი	pH სივრცე					
	0	2	4	6	8	10 12 14
მეთილისფერი	ყ/ღ	ღ/ი				
თიმილურჯი (Iგადასვლა)	წ	ყ				
მეთილნარინჯი		წ	ყ			
ბრომთენოიდურჯი		ყ	ი			
მეთილწითელი			წ	ყ		
ლაკმუსი			წ	ღ		
ნეიტრალური წითელი				წ	ყ	
ფენოლწითელი				ყ	წ	
თიმილურჯი (IIგადასვლა)				ყ	ღ	
ფენოლფტალეინი					ხ/წ	
თიმილფტალეინი						ხ/წ

* pH-ის მიახლოებითი განსაზღვრისათვის ზოგჯერ იყენებენ ეგრეთ წოდებულ „უნივერსალურ ინდიკატორებს“ ხსნარის ან სათანადო ნიეთიერებით გაყვანილი ქალაღლის სახით. ამ „უნივერსალურ ინდიკატორებს“ ამზადებენ რამდენიმე ინდიკატორის შერევით. ინდიკატორები ისეა შერჩეული, რომ pH ცვლილებისას მიღებულ იქნას ფერთა გამა, მაგ.: 3-დან 11-მდე. ასეთი ინდიკატორები მეტად მოხერხებულია pH მიახლოებითი განსაზღვრისათვის (ცდომილება ± 1), მაგრამ მიუღებელია ზუსტი განსაზღვრისათვის, რადგანაც pH მცირე ცვლილებისას შეფერვა იცვლება ძლიერ მცირედ.

ინდიკატორებს, რომლებიც მკაფიო არეში იცვლიან ფერს, ზოგჯერ უწოდებენ ძლიერებს, ვინაიდან საკმაოდ განზავებულ წყალხსნარებში ისინი შედარებით ძლიერ დისოცირდებიან და ამიტომ იონური ფორმის შეფერვა აქვთ. ინდიკატორებს ფერის გადასვლის $pH > 7$ ინტერვალით უწოდებენ სუსტებს. ზოგიერთ ინდიკატორს, მაგალითად თიმოლლურჯს (იხ. ცხრილი 9) აქვთ ორფუძიანი მკაფიო თვისებები და ამის შესაბამისად ამქადაწებენ ფერის გადასვლის ორ ინტერვალს სხვადასხვა pH -ზე.

ფენოლფტალეინი ამქადაწებებს მრავალფუძიანი მკაფიო თვისებებს და ამასთან დაკავშირებით, უფერულდება კონცენტრირებული ტუტის ხსნარებში.

ინდიკატორის გატიტრის მაჩვენებელი. მოცულობით ანალიზში ხშირად უფრო მოხერხებულია ინდიკატორის დახასიათება არა ფერის გადასვლის ინტერვალთ, არამედ გატიტრის მაჩვენებლით. ფერის გადასვლის ინტერვალის ზღვრებში შეიძლება ვიპოვოთ pH მნიშვნელობა, რომლის დროსაც შეიმჩნევა ინდიკატორის ფერის მკვეთრი ცვლილება. pH ამ მნიშვნელობას უწოდებენ გატიტრის მაჩვენებელს და აღნიშნავენ pT .

გატიტრისას ანალიტიკოსი ჩვეულებრივ ამატებს სამუშაო ხსნარს, მანამ, სანამ არ შეამჩნევს ფერის ამ მკვეთრ ცვლილებას. ამგვარად, pT სიდიდე განსაზღვრავს pH მნიშვნელობას გატიტრის დამთავრებისას, ფერის გადასვლის ინტერვალის მსგავსად, გატიტრის მაჩვენებელი არ არის ზუსტი მახასიათებელი. დაკვირვების ჩვეულებრივ პირობებში pT მნიშვნელობა განისაზღვრება $\pm 0,3$ სიზუსტით.

ინდიკატორის თვისებების განხილვის საფუძველზე ჩანს, რომ pT სიდიდეს აქვს $pK_{\text{ფ.ე.}}$ მიახლოებითი მნიშვნელობა და იმყოფება დაახლოებით გადასვლის ინტერვალის შუა წერტილთან. pT ჩვეულებრივ ნაკლებად არის დამოკიდებული ინდიკატორის კონცენტრაციაზე, ვინაიდან ფერის ცვლილება გამოწვეულია განსხვავებული შეფერილობის (ეგრეთ წოდებული ორფერი ინდიკატორის) ორი ფორმის (მოლეკულური და იონური) თანაფარდობის მკვეთრი ცვლილებით. ამ მხრივ ზოგიერთი თავისებურებით ხასიათდება ერთი ფერის ინდიკატორები, რომლებსაც ერთ-ერთი ფორმა, ჩვეულებრივად მოლეკულური, აქვთ, უფერო*. ერთი ფერის ინდიკატორების გატიტრის მაჩვენებელი (და აგრეთვე ფერის გადასვლის ინტერვალი) მნიშვნელოვანი ხარისხით არის დამოკიდებული კონცენტრაციაზე.

ასე მაგალითად, ფენოლფტალეინის დისოციაციის კონსტანტის გამოსახვაზე დაყრდნობით

$$K_{\text{ფ.ე.}} \frac{[H^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{-9}$$

შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი დასკვნები. ფენოლფტალეინის მოლეკულური ფორმა უფეროა, იონური კი შეფერილია წითლად. 9 pH -ის, ე. ი. $[H^+] = K_{\text{ფ.ე.}} = 10^{-9}$ დროს ფენოლფტალეინი სანახევროდ გადასულია შეფერილ ფორმაში. ამიტომ, თუ გატიტრისას, როგორც ჩვეულებრივ, იღებენ ინდიკატორის მეტად მცირე (2—3 წვეთი) რაოდენობას, მაშინ ფერის უფრო მკვეთრი ცვლილება შეიმჩნევა $pH \sim 9$ დროს. მაგრამ თუ ინდიკატორს დავუმატებთ დიდი რაოდენობით, მაგალითად ჩვეულებრივი 0,1% სპირტხსნარის 10—15 წვეთს**, მა-

* სინათლის შთანთქმა შეიმჩნევა სპექტრის ულტრაიისფერ ნაწილში.

** ფენოლფტალეინი მცირედ იხსნება წყალში, ამიტომ თუ წყალს დავუმატებთ ფენოლფტალეინის სპირტხსნარის 10—15 წვეთს, ჩვეულებრივ წარმოიქმნება ნალექი გამოყოფილ ფენოლფტალეინის თეთრი სიმღვრივე.

შინ კარგად შესამჩნევი შეფერვის წარმოქმნა შეიმჩნევა pH ნაკლები მნიშვნელობის დროს. ასე pH~8 დროს შეფერილ ფორმაში გადადის დამატებული ინდიკატორის რაოდენობის მხოლოდ 10%, მაგრამ თუ ჩვეულებრივ დამატებულთან შედარებით, ავიღებთ ინდიკატორის 5-ჯერ მეტ რაოდენობას, მაშინ შეფერვის ინტენსივობა pH~8 დროს იქნება იმ შეფერილობის ტოლი, რომელიც შეიმჩნევა 9 pH დროს ინდიკატორის ჩვეულებრივი რაოდენობისას.

ხშირად გამოყენებული ინდიკატორებისათვის შეიძლება მივიღოთ გატიტერის მაჩვენებლის შემდეგი მნიშვნელობები:

	pT მნიშვნელობა
მეთილნარინჯი	4
მეთილწითელი	5
ლაკმუსი	7
ფენოლფტალეინი (დიდი კონცენტრაცია)	8
ფენოლფტალეინი (0,1%-იანი ხსნარის 1—2 წვეთი 50—100 მლ-ზე)	9
თიმოლფტალეინი	10

ზოგიერთი ინდიკატორის ფერის ცვლილება კარგად არ შეიმჩნევა, განსაკუთრებით ჩვეულებრივი ნათურებით ხელოვნური განათებისას. ფერის ცვლილება უფრო შესამჩნევი იქნება, თუ გამოვიყენებთ შერეულ ინდიკატორს. ამისათვის შეარჩევენ ორი ინდიკატორის გარკვეულ ნარევეს ან ინდიკატორს შეურევენ სათანადო საღებავთან, რომლის შეფერვა არ არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე. ასე მაგალითად, pH 5-დან 3-მდე ცვლილების დროს მეთილნარინჯის შეფერვა იცვლება ყვითელიდან წითელში. გადასვლა შეიძლება გავხადოთ უფრო შესამჩნევი, თუ შეურევენ მეთილნარინჯს და მეთილწითელს. ეს საღებავი არ იცვლის თავის შეფერვას pH ზემოთ მითითებულ ზღვრებში, მაგრამ საღებავის ფერი ემატება მეთილნარინჯის ფერს და ხდება შემდეგი: 5pH დროს ხსნარი მწვანეა (ყვითელისა და ლურჯის ნარევი), ხოლო 3pH დროს გადადის იისფერში (წითელისა და ლურჯის ნარევი). ამგვარად, გატიტერის დამთავრებისას შერეული ინდიკატორი იძლევა მწვანედან იისფერში გადასვლას. ფერის ეს ცვლილება უფრო შესამჩნევი, ვიდრე ყვითელიდან წითელში.

§ 82. ინდიკატორების შერჩევა მუშაობითა და ფუძემდებით გატიტრებისას

ძირითადი მოთხოვნა ინდიკატორის შერჩევისას (იხ. § 72) იმაში მდგომარეობს, რომ ინდიკატორის გატიტრის მაჩვენებელი შესაძლებლობის ფარგლებში, ახლოს იყოს ეკვივალენტობის წერტილის pH-თან. ამგვარად, ინდიკატორის შერჩევისათვის აუცილებელია, პირველყოვლისა, რეაქციის განტოლების შედგენა და ეკვივალენტობის წერტილში ხსნარის pH გამოთვლა. შემდეგ შეარჩევენ ინდიკატორს, რომლის pT სიდიდე ეკვივალენტური წერტილის pH სიდიდის ტოლია.

სამუშაო ტიტრია ხსნარებზე ჩვეულებრივ ძლიერ მჟავებს და ფუძეებს იყენებენ. უშუალოდ გატიტრით შეიძლება განისაზღვროს ელექტროლიტთა შემდეგი ჯგუფები: ძლიერი და სუსტი ფუძეები, სუსტი მჟავების და ძლიერი ფუძეების მარილები და ანალოგიურად, ძლიერი და სუსტი მჟავები, აგრეთვე სუსტი ფუძეების და ძლიერი მჟავის მარილები.

განვიხილოთ გატიტრის უფრო მეტად მნიშვნელოვანი ტიპები.

ძლიერი ფუძეების გატიტრა. გატიტრის შედეგად წარმოიქმნება ძლიერი

ფუძის და ძლიერი მჟავას მარილები. ასეთი მარილი არ განიცდის ჰიდროლიზს და ამიტომ ხსნარის pH არ იცვლება. მაშასადამე, ეკვივალენტობის წერტილში pH იქნება 7 ტოლი, ან მცირედ ნაკლები, რადგანაც ხსნარში ჩვეულებრივ ყოველთვის არის გახსნილი ნახშირორჟანგი. ამ შემთხვევაში ყველაზე უფრო შესაფერის ინდიკატორია ლაკმუსი ან ნეიტრალურ წითელი (pT 7).

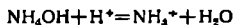
ხსნარში ნახშირორჟანგის არსებობასთან დაკავშირებით, ჩვეულებრივ იყენებენ მეთილნარინჯს (pT 4). ამ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილის pH-დან მეთილნარინჯის pT-ს გადახრას არა აქვს მნიშვნელობა, ვინაიდან ინდიკატორის ფერის შესაყელად საკმარისია ხსნარს დაეუმატოთ მარილმჟავას 0,1N ხსნარის-სულ მცირე სიჭარბე.

თუ დაეაყენებთ საკონტროლო ცდას, ეს ნაჭარბი შეიძლება ზუსტად დავადგინოთ (უფრო დაწვრილებით—იხ. § 83—84) და ამით გამოვრიცხოთ ცდომილება.

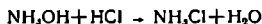
იმ შემთხვევაში, როდესაც ხსნარში სრულებით არ არის ნახშირორჟანგი ან სპეციალურად საჭიროა ტუტეში კარბონატების არსებობის დადგენა, შეიძლება გატიტვრა ფენოლფტალეინის თანაობით. რასაკვირველია, pT 9 (ფენოლფტალეინისათვის) დროს გაუტიტრავი დარჩება ტუტის მცირე რაოდენობა. ეს რაოდენობა მცირეა და შეიძლება მისი აღრიცხვა, თუ საკონტროლო ცდას ჩავატარებთ.

სუსტი ფუძეების გატიტვრა. ეკვივალენტობის წერტილში წარმოიქმნება სუსტი ფუძისა და ძლიერი მჟავას მარილი. ასეთი მარილის ხსნარს, ჰიდროლიზის შედეგად, მჟავე რეაქცია აქვს. მაშასადამე, აუცილებელია ისეთი ინდიკატორის გამოყენება, რომლის pT < 7 (ძლიერი ინდიკატორი). ინდიკატორის უფრო ზუსტ დახასიათებას პოულობენ ეკვივალენტობის წერტილში pH გამოთვლის გზით.

მაგალითი. შერჩიეთ ინდიკატორი ამონიუმის ჰიდროქსიდის 0,1N ხსნარის მარილმჟავას საშუალო 0,1N ხსნარის გატიტვისათვის. რეაქციის განტოლება:



აწ



ეკვივალენტურ წერტილში უნდა იყოს ამონიუმის ქლორიდის მხოლოდ 0,05N* ხსნარი და არ უნდა იქნეს ჰარბაღი** არც ამონიუმის ჰიდროქსიდი და არც მარილმჟავა. სუსტი ფუძისა და ძლიერი მჟავას მარილის ხსნარის pOH გამოსათვლელი ფორმულით ვღებულობთ:

$$\text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,7 + \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-2} = 7 + 2,4 - 0,7 = 8,7$$

აქედან ვღებულობთ:

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

ინდიკატორთა ჩვეულებრივი ანაწყოებიდან ყველაზე უფრო შესაფერისია მეთილწითელი (pT 5).

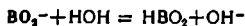
სუსტი მჟავეებისა და ძლიერი ფუძეების მარილების გატიტვრა. ასეთი მარილის ძლიერ მჟავასთან რეაქციის შედეგად გამოიყოფა სუსტი მჟავა, ე. ი. ეკვივალენტობის წერტილში ხსნარს ექნება მჟავე რეაქცია. მაშასადამე, აუცილებელია გამოყენებულ იქნას ინდიკატორი pT < 7 (ძლიერი ინდიკატორი).

შორად წამოიჭრება ასეთი საკითხი, მარილმჟავა რეაგირებს უშუალოდ სუსტი მჟავას მარილთან, თუ მხოლოდ იმ ტუტესთან, რომელიც წარმოიქმნება სუსტი მჟავას მარილის ჰიდროლიზის დროს. რაოდენობითი ანალიზის ზოგიერთ კურსში საკითხს იხილავენ მხოლოდ უპასუხელო თვალსაზრისით. ანალიტიკური საკითხი ისმის სხვა ტიპის რეაქციების განხილვისას.

* გატიტვის შედეგად ხსნარის მოცულობა დაახლოებით ორჯერ იზრდება, და მაშასადამე, 0,1N NH₄OH გატიტვის ბოლოს მიიღება NH₄Cl-ის 0,05N ხსნარი.

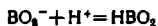
** NH₄OH რაღაც რაოდენობა და მისი ეკვივალენტური HCl წარმოიქმნება ამონიუმის ქლორიდის ჰიდროლიზის შედეგად.

გვარჩიოთ, როგორც მაგალითი, ნატრიუმის მეტაბორატის თვისებები. ჰიდროლოზის რეაქციის განტოლებას შემდეგი სახე აქვს:



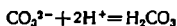
ჰიდროქსილის იონები, სხვა თანაბარ პირობებში, წყალბადის იონებს უკავშირდება უფრო ძლიერ, ვიდრე BO_3^- . მაგრამ მოცემულ შემთხვევაში ერთ ფაზაში მყოფი OH^- და BO_3^- იონები წონასწორობაშია, ამიტომ მათი კიბიური პოტენციალები ტოლია, სხვათადასა რომ ეთქვას, ისინი თერმოდინამიურად ტოლფასია. ამგვარად, კონცენტრაციების მოცემული თანაფარდობისას მათ ერთნაირი ხარისხით შეუძლიათ შებოჭონ H^+ იონები. NaBO_3 -ის 0,1N ხსნარში pH -ის მნიშვნელობა 11, ე. ი. $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ და ჰიდროლოზის ხარისხი 1% შეადგენს. NaBO_3 -ის ხსნარზე და მატებული მარილმჟავას ყოველი წვეთი რეაგირებს როგორც BO_3^- იონებთან, ისე OH^- იონებთან.

რადგანაც მარილის 99% იმყოფება BO_3^- სახით, რეაქციის ძირითადი განტოლება უნდა დაიწეროს ასე:

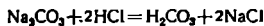


სუსტ მჟავას იმიტომ უწოდებენ, რომ მისი ანიონები მჭიდროდ იკავშირებენ H^+ იონებს. არაწყალხსნარებში გატიტრება კარგად ასახულებს ამ დასკვნას. ამგვარად, არაეითარი საფუძველი არა გვაქვს ვიფიქროთ, რომ სუსტი მჟავას მარილის გატიტრება დაუყენება მხოლოდ სუსტი მჟავას მარილის ჰიდროლოზის შედეგად წარმოქმნილი ტუტის ნეიტრალიზაციამდე.

მაგალითი. შეირჩეს ინდიკატორი ნატრიუმის კარბონატის 0,03 N ხსნარის ნახშირმჟავამდე გატიტრისათვის. მოცემულ შემთხვევაში შეიძლება პროცესის საფეხურებრივი მსვლელობის უგულვებლყოფი და რეაქციის განტოლების შემდეგნაირად გამოსახვა:



ან



ეკვივალენტობის წერტილში მიიღება ნახშირმჟავას ხსნარი. თუ გატიტრისათვის იყენებენ 0,1 N (ან უფრო კონცენტრირებულ) მარილმჟავას, შეიძლება ხსნარის მოცულობა უცვლელად ჩაითვალოს და დაეუსვას, რომ გატიტრის დამთავრებისას წარმოქმნება ნახშირის მჟავას 0,03 M ხსნარი. სუსტი მჟავას ხსნარის pH გამოსათვლელი ფორმულით (იხ. § 77) ვპოულობთ:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{კ}} = \frac{1}{2} 6,5 - \frac{1}{2} \lg 3 \cdot 10^{-2} = 3,3 + 0,8 = 4,1.$$

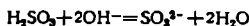
უფრო მეტად შესაფერ ინდიკატორს წარმოადგენს მეთილნარინჯი ($\text{pT} = 4$). მეთილწითელის გამოყენების შემთხვევაში ($\text{pT} = 5$) ინდიკატორი იცვლის ფერს გაცილებით ადრე ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე და შედეგები არასწორი იქნება.

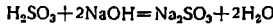
ძლიერი მჟავების გატიტრება. სამუშაო ტიტრიან ხსნარებზე ჩვეულებრივ იყენებენ ძლიერ ფუძეებს. ამგვარად, გატიტრის ეს შემთხვევა ძლიერი ფუძეების გატიტრის ანალოგიურია. ტუტის სამუშაო ხსნარი ჩვეულებრივ შეიცავს კარბონატების მინარევს, ჰაერიდან CO_2 -ის შთანთქმის შედეგად. ფენოლფტალეინის თანაობისას ნატრიუმის კარბონატი იტიტრება მხოლოდ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატამდე. ამასთანავე კარბონატების შემცველობა მატულობს სამუშაო ხსნარის დაყოვნებით. ამიტომ, კარბონატების შემცველობა რომ ყოველთვის არ გავითვალისწინოთ, ინდიკატორად უნდა გამოვიყენოთ მეთილნარინჯი.

სუსტი მჟავების გატიტრება. სუსტი მჟავას ხსნარის ძლიერი ფუძის სამუშაო ხსნარით გატიტრისას მიიღება მარილი, რომელსაც ჰიდროლოზის შედეგად ტუტე რეაქცია აქვს. ამიტომ აუცილებელია $\text{pT} > 7$ -ის ინდიკატორის გამოყენება (სუსტი ინდიკატორი). უფრო ზუსტი დახასიათება მიიღება ეკვივალენტობის წერტილში pH -ის გამოთვლის გზით.

მაგალითი. შეირჩეს ინდიკატორი, გოგირდოვანი მჟავას სრულ მარილამდე გატიტრისათვის.

რეაქცია შეიძლება გამოესახოს განტოლებით:





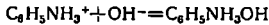
ექვივალენტობის წერტილში ნივთიერების კონცენტრაცია შეიძლება მივიღოთ 0,1M-ის ტოლად. მაშინ ორფუძიანი მჟავას მარილის ხსნარის pH გამოსათვლელი ფორმულით (იხ. § 78) ეპოულობთ:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარილი}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 7,2 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 7 + 3,6 - 0,5 = 10,1$$

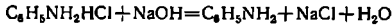
ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია თიმოლფტალეინი ($pT=10$). თუ ფენოლფტალეინს გამოვიყენებთ, მისი შეფერვა, ცხადია, ექვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე შეიცვლება.

სუსტი ფუძეებისა და ძლიერი მჟავების მარილების გატიტვრა. სუსტი ფუძისა და ძლიერი მჟავას მარილებს შეუძლიათ ირეაგირონ ტუტეებთან. ექვივალენტობის წერტილში მიიღება სუსტი ფუძის ხსნარი, ამიტომ აუცილებელია სუსტი ინდიკატორის ($pT > 7$) გამოყენება.

მაგალითი. შეირჩეს ინდიკატორი მარილმჟავა ანილინის ხსნარის გასატიტრავად ($C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, ან უფრო ზუსტად $C_6H_5NH_3Cl$) რეაქციის განტოლება:'



ან



თავისუფალი ანილინის კონცენტრაციას ექვივალენტობის წერტილში თვლიან $C_{\text{ფუძე}} = 0,1N$ -ის ტოლად. სუსტი ფუძის ხსნარის (§ 77) pOH გამოსათვლელი ფორმულით ეპოულობთ:

$$pOH = \frac{1}{2} K_{\text{ფუძე}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{ფუძე}} = \frac{1}{2} 9,4 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 4,7 + 0,5 = 5,2.$$

აქედან

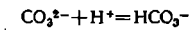
$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,2 = 8,8$$

ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალეინი ($pT=9$). თუ თიმოლფტალეინს ($pT=10$) გამოვიყენებთ, მაშინ ექვივალენტობის წერტილში ჭერ კიდევ არ შეიცვლება ინდიკატორის ფერი. მაშასადამე, თიმოლფტალეინის თანაობით გატიტვრის ბოლოს (ლურჯი შეფერვის წარმოქმნისას) ხსნარში ჰარბად იქნება მწვავე ტუტე, რაც საკონტროლო ცდით შეიძლება დაედაგინოთ.

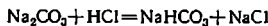
მრავალფუძიანი მჟავას (ან მისი საშუალო მარილის) გატიტვრა მჟავე მარილამდე. გარდა განხილული განსაზღვრებისა, არის კიდევ მთელი რიგი სხვა განსაზღვრები, როგორც მაგალითად, სუსტი არაორგანული ფუძეების მარილების (მაგ. $AlCl_3$) გატიტვრა უხსნადი ფუძეების წარმოქმნით, ზოგიერთი კომპლექსური იონის (მაგ. SiF_6^{2-}) გატიტვრა და ა. შ. ყველაზე უფრო ხშირად არის გამოყენებული მრავალფუძიანი მჟავას (ან მათი საშუალო მარილების) გატიტვრა ექვივალენტობის წერტილში მჟავე მარილის წარმოქმნით. ადრე ნაჩვენები იყო, რომ მჟავე მარილებს შეიძლება ჰქონდეს როგორც მჟავე, ისე ტუტე რეაქცია, იმის მიხედვით, თუ როგორია საფეხურებრივი დისოციაციის კონსტანტების თანაფარდობა. ამიტომ ინდიკატორის შერჩევასათვის აუცილებელია ყოველ ცალკეულ შემთხვევაში მიღებული მჟავე მარილის შესაბამისი pH -ის გამოთვლა.

მაგალითი 1. უნდა შეირჩეს ინდიკატორი ნატრიუმის კარბონატის მჟავე მარილამდე გასატიტრავად.

რეაქციის განტოლება:



ან



მჟავე მარილის ხსნარის pH გამოსათვლელი ფორმულით ეპოულობთ:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,25$$

ინდიკატორად შეიძლება ფენოლფტალეინის ($pT=9$) გამოყენება. ამ წესით გატიტერა დაწვრილებით განხილულია § 88-ში.

მაგალითი 2. შეირჩეს ინდიკატორი გოგირდოვანი მკაეას ვასატრტრკაედ მკაეე მარილბამდე. მივიღებთ რა მხედველობაში გოგირდოვანი მკაეას კონსტანტების მნიშვნელობებს ($pK_1=1,8$ და $pK_2=7,2$) ეპოელობთ:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1,8 + 7,2}{2} = 4,5$$

შესაფერის ინდიკატორის წარმოდგენს მეთილნარინჯი [უქმობესია გატიტერა ძალიან სუსტ ვარდისფერ ელფერამდე (იხ. ცხ. 9, გვ. 303)], ან მეთილწითელი [უქეთესია გატიტერა ინტენსიური წითელი შეფერვის მხოლოდ შესუსტებამდე (გაყვითლდება)].

§ 83. ბატიტრის მრუდები

გატიტრის სიზუსტე მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული იმაზე, თუ რამდენად მკვეთრად იცვლება ხსნარის pH ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად (იხ. § 72). ამიტომ ინდიკატორის შესარჩევად, წინა პარაგრაფში განხილული პირობები, მთელ რიგ შემთხვევებში, არ გააძლევენ ანალიზის მოცულობითი მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობის სრულ დახასიათებას. ყოველთვის არ ხერხდება ისეთი ინდიკატორის შერჩევა, რომლის გატიტრის მაჩვენებელი (pT), ზუსტად დაემთხვევა ეკვივალენტობის წერტილის pH. გარდა ამისა, ისიც უნდა მივიღოთ მხედველობაში, რომ pT მნიშვნელობა არის მიახლოებითი, უკვე ნათქვამი იყო, რომ გატიტრის ჩვეულებრივ პირობებში ინდიკატორის ფერის ცვლილება შეიმჩნევა $pT \pm 0,3$ ფარგლებში. უფრო დაწვრილებითი შესწავლა გვიჩვენებს, რომ ზოგ შემთხვევებში ეკვივალენტურ წერტილში ინდიკატორის pT და pH სიდიდეს შორის მნიშვნელოვან განსხვავებასაც კი არ აქვს არსებითი მნიშვნელობა, ზოგჯერ კი პირიქით, pH მეათედი გადახრაც კი გატიტრის საგრძნობ ცდომილებას იწვევს.

გატიტრის ცდომილების საკითხი განხილულია § 84-ში. ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად pH -ის ცვლილების ზოგადი დახასიათებისათვის მიზანშეწონილია ზოგიერთი გატიტრის მრუდის განხილვა.

განსაზღვრული რაოდენობის საკვლევი ხსნარისადმი სამუშაო ხსნარის თანდათანობით მიმატებისას შესაბამისად იცვლება pH -ის მნიშვნელობებიც. გატიტრის მრუდები ამ უკანასკნელის ცვლილებათა გრაფიკული გამოსახვაა. აბსცისის ღერძზე წერენ სამუშაო ხსნარის დამატებულ რაოდენობას, ხოლო ორდინატთა ღერძზე კი ხსნარის pH მნიშვნელობას. გატიტრის მრუდის ცალკეულ წერტილებს ანგარიშობენ* შესაბამისი ელექტროლიტის pH -ის გამოსათვლელი ჩვეულებრივი ფორმულების მიხედვით.

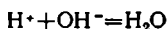
მოყვანილ მაგალითებში მიღებულია, რომ 100 მლ ხსნარი იტიტრება ტოლი ნორმალობის სამუშაო ხსნარით. ამგვარად, მიმატებული ხსნარის რაოდენობა (მილილიტრებში) ამავე დროს უჩვენებს გატიტრული ნივთიერების რაოდენობას პროცენტებში. შემდგომ მსჯელობის გამარტივებისათვის მიღებულია, რომ გატიტრის პროცესში ხსნარის მოცულობა პრაქტიკულად არ იცვლება**.

* თუ შესაბამისი დისოციაციის კონსტანტები არ არის ცნობილი ან გატიტერა რთული ხსნარისაა, გატიტრის მრუდებს ადგენენ ექსპერიმენტულად, პოტენციომეტრიული მეთოდით.

** შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ აღებულია უფრო კონცენტრირებული, მაგალითად 1 N სამუშაო ხსნარი, ხოლო შედეგებს იწერენ შესაბამისი რაოდენობის 0,1 N ხსნარის მილილიტრების სახით.

ძლიერი მჟავას ძლიერი ფუძით გატიტრება. ძლიერი მჟავეებისა და ძლიერი ტუტეების გატიტრებისას pH-ის ცვლილების წარმოსადგენად შეიძლება გამოეთვალათ 0,1N მარილმჟავას 0,1N ნატრიუმის ტუტით გატიტრების მრუდი. გატიტრების დასაწყისში (ე. ი. 0 მლ ტუტის დროს), გვაქვს 0,1N მარილმჟავა, რომლის $pH = -\lg C_{aq} = 1$. თუ NaOH-ის 0,1N ხსნარს დავემატებთ 90 მლ რაოდენობით, მაშინ 10 მლ მოცულობაში დარჩება გაუტიტრავი 10 მლ 0,1N მარილმჟავა, ე. ი. HCl-ის კონცენტრაცია გაუტოლდება 0,01 N*; ასეთი ხსნარისათვის $pH = -\lg C_{aq} = -\lg 10^{-2} = 2$. გატიტრების მრუდის ზოგიერთი სხვა წერტილი მოცემულია მე-10 ცხრილში.

გატიტრების რეაქციის განტოლება ასეთია:



მაშასადამე, ეკვივალენტობის წერტილში (CO₂-სა და სხვა მინარეების არათანაობისას გვექნება:

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

თუ გატიტრება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგაც განვაგრძობთ, წყალბად-იონთა კონცენტრაციის განმსაზღვრელი იქნება ტუტის ნაჭარბი.

ცხრილი 10

ძლიერი მჟავას ძლიერი ტუტით გატიტრება

მომატებული ტუტის 0,1 N ხსნარის მლ (გატიტრულია მარილმჟავას %)	ხსნარში pH-ის განმსაზღვრელი ელექტროლიტი	ხსნარის pH-ის გამოსათვლელი ფორმულა	pH
0	0,1 N HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	1
90	0,01 N HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	2
99,0	0,001 N HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	3
99,9	0,0001 N HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	4
100	—	$pH = pOH$	7
100,1	0,0001 N NaOH	$pOH = -\lg C_{NaOH}$	10
101	0,001 N NaOH	$pOH = -\lg C_{NaOH}$	11
110	0,01 N NaOH	$pOH = -\lg C_{NaOH}$	12
200	0,1 N NaOH	$pOH = -\lg C_{NaOH}$	13

ასე მაგალითად, თუ მივუმატებთ 0,1N ტუტის ხსნარს 100,1 მლ რაოდენობით, მაშინ 100,0 მლ დაიხარჯება მჟავას განეიტრალებაზე, ხსნარში კი დარჩება ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარის 0,1 მლ 100 მლ მოცულობაში. აქედან ვპოულობთ ჰიდროქსილ-იონთა კონცენტრაციას.

$$[OH^-] = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4}$$

ამგვარად

$$pOH = 4 \text{ ან } pH = 10.$$

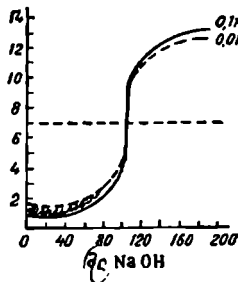
ანალოგიურად შეიძლება მრუდის სხვა წერტილების გამოთვლა (იხ. 10 ცხრ.)-მე-10 ცხრილის მონაცემების გრაფიკული გამოსახვა ნაჩვენებია 79-ე ნახაზზე უწყვეტი ხაზით. ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს მრუდი ხასიათდება pH-ის

* ფორმულით $N_1 V_1 = N_2 V_2$ ვპოულობთ: $0,1 \cdot 10 = N_2 \cdot 100$,
საიდანაც

$$N_2 = \frac{0,1 \cdot 10}{100} = 10^{-2}.$$

მკვეთრი ცვლილებით. ცხადია, გატიტრისას შეიძლება სხვადასხვა ინდიკატორის გამოყენება, რომელთა pT თავსდება 4—10-ის ზღვრებში. ასე მაგალითად. pT=4 დროს გაუტიტრავი დარჩება მხოლოდ 0,1% მჟავა, ხოლო pT=10-ის დროს ხსნარში იქნება მხოლოდ 0,1% ჰარბი ტუტე. ეს შეცდომები შეიძლება ადვილად აღირიცხოს შესაბამისი გამოთვლებით ან საკონტროლო ცდის დახმარებით (იხ. §84).

მჟავათა უფრო განზავებული ხსნარების გატიტრის დროს ანალოგიური მრუდი მიიღება, მხოლოდ pH-ის საწყისი მნიშვნელობები იქნება მეტი, ამასთან დაკავშირებით pH-ის ცვლილება ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს ნაკლებად მკვეთრი იქნება. თუ გატიტრისათვის გამოყენებულია მწვავე ტუტის უფრო განზავებული ხსნარი, მაშინ მრუდის მარჯვენა ტოტი წავა უფრო დაბლა და pH-ის ცვლილება ისევ ნაკლებად მკვეთრი იქნება. ეს გარემოებანი ამკირებენ გატიტრის სიზუსტეს. გატიტრის შესაბამისი მრუდი გამოსახულია იმავე 79-ე ნახაზზე წვეტილი ხაზით.



ნახ. 79. ძლიერი მჟავას ძლიერი უძლიერ გატიტრის მრუდი.

სუსტი მჟავას გატიტრა. მაგალითის სახით შეიძლება განვიხილოთ ძმარმჟავას გატიტრა მწვავე ტუტით. გატიტრის პირობები წინა მაგალითის ანალოგიურია. გატიტრის დასაწყისში ხსნარში იმყოფება 0,1N ძმარმჟავა, რომლისთვისაც ეპოულობთ:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{აჟ} - \frac{1}{2} \lg C_{აჟ} = \frac{4,8}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,4 + 0,5 = 2,9.$$

თუ მივუმატებთ 0,1N ტუტის ხსნარს, 9 მლ-ის რაოდენობით, მაშინ ძმარმჟავას 9% ვადავა მარილში (CH_3COONa) და დარჩება 91% გაუტიტრავი ძმარმჟავა. ამგვარად, მიიღება ბუფერული ხსნარი, ამასთან მარილისა და მჟავას კონცენტრაციათა ფარდობა იქნება:

$$C_{მარ} : C_{აჟ} = 9 : 91 \approx 1 : 10$$

ასეთი ხსნარის pH იქნება:

$$pH = pK_{აჟ} + \lg \frac{C_{მარ}}{C_{აჟ}} = 4,8 + \lg 1 - \lg 10 = 3,8$$

ზოგიერთი სხვა მონაცემები მოცემულია მე-11 ცხრილში.

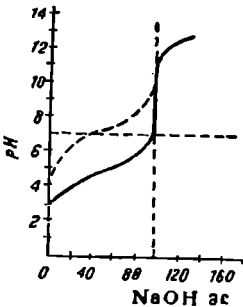
ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის მნიშვნელობები გამოითვლება სუსტი მჟავების მარილთა ხსნარებისათვის არსებული ფორმულით (იხ. § 78). ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ ხსნარში აღმოჩნდება ჰარბი ტუტე. ნატრიუმის აცეტატის სუსტ, ტუტე რეაქციას არა აქვს მნიშვნელობა იმასთან შედარებით, რაც გამოწვეულია ჰარბი ტუტით. ამგვარად, ეკვივალენტური წერტილის შემდეგ გატიტრის მრუდს ისეთივე სახე აქვს, როგორც წინა მრუდს.

0,1N ძმარმჟავას გატიტრისას pH ცვლილების გრაფიკული გამოსახვა მოტანილია მე-80 ნახაზზე (მთლიანი ხაზი). წინა მრუდთან შედარებით ამ მრუდს რიგი თავისებურებანი გააჩნია. ამ თავისებურებებიდან მთავარია ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად pH-ის მნიშვნელობის შესამჩნევად ნაკლებად მკვეთრი ცვლილება. ამიტომ ინდიკატორის შერჩევისას ამი მოთხოვნილება

სუსტი მჟავას გატიტვრა ძლიერი ტუტით

დამატებული ტუტის 0,1N ხსნარი მლ (გატიტრულია მჟავა-მჟავა %).	ხსნარის pH-ის განმსაზღვრელი ელექტროლიტი	pH-ის გამოსათვლელი ფორმულა	pH:
0	0,1 N ₂ CH ₃ COOH:	$pH = \frac{1}{2} pK_{a_2} - \frac{1}{2} \lg C_{a_2}$	2,9
9	ბუფერული ნარევი (CH ₃ COOH + CH ₃ COONa):	$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{C_{a_1}}{C_{a_2}}$	3,8
50	„	„	4,8
91	„	„	5,8
99	„	„	6,8
100 (ვევ, წერტ.)	CH ₃ COONa:	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_2} + \frac{1}{2} \lg C_{NaOH}$	8,9
100,1	NaOH	$pOH = -\lg C_{NaOH}$	10
101	„	„	11
110	„	„	12

იზრდება. ასე მაგალითად, მე-80 ნახაზიდან (იხ. აგრეთვე ცხ. 11) ჩანს, რომ ინდიკატორად მეთილნარინჯის გამოყენება უხეშ შეცდომას გამოიწვევს. მეთილნარინჯი შეფერვას შეიცვლის ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე დიდი ხნით ადრე, როცა გატიტრული იქნება მჟავა-მჟავას მხოლოდ ნახევარზე ნაკლები. ეკვივალენტობის წერტილი განსაზღვრებულია ნეიტრალური რეაქტიიდან (pH 7) ტუტისაკენ (pH 8,9) ამიტომ არ შეიძლება გამოყენებულ იქნას ლაქმუსის ტიპის ინდიკატორი, რომელიც ფერს იცვლის ნეიტრალურ არეში (pH ~ 7 დროს).



ნახ. 80. სუსტი მჟავების ძლიერი ტუტებით გატიტრის მრუდები.

უფრო სუსტი მჟავების გატიტრისას (მჟავა-მჟავასთან შედარებით) მრუდის მარცხენა ნაწილი გადაინაცვლებს თითქმის სიმეტრიულად მაღლა და, ამგვარად pH ცვლილება ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს კიდევ უფრო ნაკლებად მკვეთრი იქნება. ამასთან დაკავშირებით ძლიერ სუსტი მჟავების გატიტვრა განსაზღვრულია და ზოგჯერ (მაგალითად, ბორის

მჟავას) პრაქტიკულად შეუძლებელია ჩვეულებრივ პირობებში. მე-80 ნახაზზე წყვეტილი ხაზით ნაჩვენებია (მაგალითის სახით) სუსტი მჟავას გატიტრის მრუდი, რომლის შესაბამისი დისოციაციის კონსტანტა 10^{-7} ტოლია. მსგავსი დასკვნები შეიძლება მივიღოთ სუსტი ტუტეების გატიტრის შემთხვევაში.

მრავალფუძიანი მჟავების და მათი მარილების გატიტვრა. მრავალფუძიანი მჟავები უმრავლეს შემთხვევებში წარმოადგენენ სუსტ ელექტროლიტებს, რომლებიც საფეხურებად დისოცირდებიან; ცალკეული დისოციაციის კონსტანტები ხშირად საკმაოდ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ორფუძიანი მჟავებისა (და მათი მარილებისათვის) გატიტრის მრუდზე ორი გადანაღვნი და ორი ეკვივალენტობის წერტილი შეიმჩნევა: ერთი შეესაბამება მჟავე მარილის წარმოქმნას, მეორე — სრული მარილის (ან თავისუფალი მჟავას) წარმოქმნას. pH ცვლილების

საერთო დიაპაზონი რჩება, ცხადია, ისეთივე, როგორც სუსტი მჟავების შემთხვევაში იყო. ამიტომ pH ცვლილებას ეკვივალენტობის თითოეული წერტილის მახლობლად აქვს ნაკლებად მკვეთრი ხასიათი.

თუ დისოციაციის ცალკეული საფეხურის კონსტანტები მცირედ განსხვავდებიან, მაშინ მჟავე მარილამდე გატიტერა ძლიერ გაძნელებულია. ასე მაგალითად, მჟაუნმჟავასათვის $pK_1=1,2$ და $pK_2=4$. მჟაუნმჟავას გატიტერა მჟავე მარილამდე ჩვეულებრივ პირობებში პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან მიიღება $\pm 10\%$ რიგის შეცდომები. თუ დისოციაციის ცალკეული კონსტანტები განსხვავდებიან 10^{-5} — 10^{-7} -ჯერ, მაშინ მჟავე მარილამდე გატიტერა შესაძლებელია, მაგრამ ასეთი გატიტერის სიზუსტე ჩვეულებრივ მცირეა.

მრავალფეხიანი მჟავას გატიტერის მნიშვნელოვან მაგალითად განვიხილოთ ნატრიუმის კარბონატის მარილმჟავათი გატიტერა. გატიტერის საერთო პირობები შეიძლება მივიღოთ ისეთივე, როგორც წინა მაგალითებში: ხსნარის მოცულობა 100 მლ, კონცენტრაცია 0,1M. გატიტერაზე დახარჯული მარილმჟავას რაოდენობა ეკვივალენტური იქნება 0,1N ხსნარის 200 მლ-ის. თუ გატიტერისათვის გამოვიყენებთ მჟავას უფრო კონცენტრირებულ ხსნარს* (მაგალითად, 1 და 2N), მაშინ ხსნარის მოცულობა გატიტერის დროს პრაქტიკულად არ შეიცვლება.

რეაქციის განტოლება



ორფეხიანი მჟავას საშუალო მარილის ხსნარის pH-ის გამოსათვლელი ფორმულით ნატრიუმის 0,1M ხსნარისათვის გვექნება:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მ.რ.}} = 7 + \frac{1}{2} 10,2 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = \\ &= 7, + 5,1 - 0,5 = 11,6. \end{aligned}$$

გატიტერის პირველი სტადიის დროს წარმოიქმნება ბუფერული ხსნარები, რომლებშიაც ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი მჟავას როლს თამაშობს, ხოლო ნატრიუმის კარბონატი — ამ მჟავას მარილის როლს. ასე მაგალითად, თუ დავეუმატებთ მარილმჟავას 0,1M ხსნარს 9 მლ-ის რაოდენობით, ხსნარში წარმოიქმნება 9 მლ 0,1M NaHCO_3 და დარჩება 91 მლ 9,1M Na_2CO_3 . ცხადია, მარილისა და მჟავას კონცენტრაციათა ფარდობა ამ ბუფერულ ხსნარში იქნება

$$C_{\text{მ.რ.}} : C_{\text{მ.ჟ.}} = 91 : 9 = 10 : 1.$$

აქედან ვპოულობთ

$$\text{pH} = pK_2 + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,2 + \lg 10 - \lg 1 = 11,2$$

სხვა წერტილებისათვის pH-ის გამოთვლის შედეგები მოტანილია მე-12 ცხრილში.

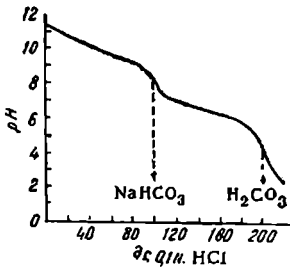
* გატიტერის შედეგები, შეთანხმების თანახმად, გამოსახულია 0,1 N ხსნარის მილიიტრებში.

ნატრიუმის კარბონატის გატიტრება მარილის მუცავით

დამატებულია HCl-ის 0,1 N ხსნარი მლ.	ხსნარის pH-ის განმსაზღვრელი ელექტროლიტი	ხსნარის pH-ის გამოსათვლელი ფორმულა	pH
0	0,1 N Na ₂ CO ₃	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარი.}}$	11,6
9	ბუფერული ნარევი Na ₂ CO ₃ + NaHCO ₃	$pH = pK_2 + \lg \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	11,2
50	იგივე	იგივე	10,2
91	"	"	9,2
100 (მე-1 წერტი.)	NaHCO ₃	$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$	8,35
110	ბუფერული ნარევი NaHCO ₃ + H ₂ CO ₃	$pH = pK + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	7,5
150	იგივე	იგივე	6,5
190	"	"	5,5
200 (მე-2 წერტი.)	H ₂ CO ₃	$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარი.}}$	3,75
201	0,001 N HCl	$pH = -\lg C_{\text{HCl}}$	3,0
210	0,01 N HCl	იგივე	2,0

ექვივალენტობის პირველ წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი, რომლისთვისაც მეექვსე მარილის ხსნარის pH-ის გამოსათვლელი ფორმულის შესაბამისად გვექნება:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$



სურ. 81. ნახშირმუცავ ნატრიუმის ძლიერი მუცავით გატიტრების მრუდი.

გატიტრების მრუდი მოტანილია 81-ე ნახაზზე. ეკვივალენტობის ორივე წერტილის ახლოს აღინიშნება არა ძლიერი, მაგრამ საკმარის შესამჩნევი pH-ის ცვლილება, ამასთან ეს ცვლილება უფრო მკვეთრი ხდება ეკვივალენტობის მეორე წერტილში.

ექვივალენტობის პირველი წერტილის შემდეგ მიიღება H₂CO₃-ის (სუსტი მუცავი) და NaHCO₃-ის (სუსტი მუცავის მარილი) შემცველი ბუფერული ხსნარები. ასეთი ნარევების pH გამოსათვლელად აუცილებელია დისოციაციის პირველი კონსტანტით სარგებლობა, რომელიც ახასიათებს H₂CO₃-ს, HCO₃⁻ და H⁺ იონებს შორის წონასწორობას. ეკვივალენტობის მეორე წერტილში წარმოიქმნება ნახშირის მუცავის 0,1 M ხსნარი*, ეკვივალენტობის მეორე წერტილის შემდეგ ხსნარში იქნება კარბი მარილმუცავი.

* ამ წერტილისათვის მე-12 ცხრილში მოტანილ შედეგებს რამდენადაც პირობითი ხასიათი ექვს, რადგან ჩვეულებრივი წნევისა და ტემპერატურისას H₂CO₃-ის ხსნადობა 0,1 M-ზე ნაკლებია.

ტილთან ახლოს. ნატრიუმის კარბონატის გასატიტრავად ჰიდროკარბონატამდე ინდიკატორად ჩვეულებრივ იყენებენ ფენოლფტალეინს, ხოლო ნახშირმჟავამდე გასატიტრად — მეთილნარინჯს. უკანასკნელი იძლევა უფრო ზუსტ შედეგს.

§ 84. ფუძე-მჟავური გატიტრის ცდომილება

ფუძე-მჟავური გატიტრისას, ისე როგორც მოცულობითი ანალიზის სხვა მეთოდების დროს (იხ. § 72), შეცდომის უფრო მნიშვნელოვანი წყაროა ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის მნიშვნელობიდან pT-ს გადახრა. აგრეთვე ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს pH-ის ცვლილების არასაკმარისი სიმკვეთრე. ამ შეცდომების აღრიცხვა შეიძლება სხვადასხვა ხერხით, რისთვისაც მოწოდებულია რიგი ფორმულები და მეთოდები. განვიხილოთ ფუძე-მჟავური გატიტრის ცდომილებათა თეორიის ძირითადი დებულებები.

გატიტრის დროს სამუშაო ხსნარებად ჩვეულებრივ იყენებენ ძლიერი მჟავეებისა და ფუძეების ხსნარებს. უფრო ხშირად საჭიროა ძლიერი მჟავეების და ფუძეების, სუსტი მჟავეების და ფუძეების და აგრეთვე მათი მარილების განსაზღვრა. ამ დროს გატიტრის ცდომილება შეიძლება ორ ჯგუფად გავყოთ. ერთ შემთხვევაში ინდიკატორის ფერის ცვლილება შეიმჩნევა თავისუფალი ძლიერი მჟავას ან ტუტის რამდენადმე $n \cdot 10^3$ ა რ ი ს ა ს. სხვა შემთხვევაში გატიტრის ბოლოს, ე. ი. ინდიკატორის ფერის ცვლილების მომენტში ხსნარში რჩება რაღაც რაოდენობა გაუტიტრავი სუსტი მჟავა ან მისი მარილი (იგივე ითქმის სუსტი ფუძეების შესახებ). ამავე მეორე ჯგუფს ეკუთვნის მჟავე მარილებამდე გატიტრება, ამასთან ზოგჯერ ინდიკატორის ფერის ცვლილება იწყება სამუშაო ხსნარის მხოლოდ ერთგვარი საჭარბით დამატების შემდეგ, მაგრამ ამ შემთხვევაში ჭარბი NaOH ან HCl არ რჩება თავისუფალი, არამედ წარმოქმნის საშუალო მარილს ან სუსტ მჟავას.

დასახელებული ჯგუფებიდან ყოველ შეცდომას აღრიცხავენ სხვადასხვა ხერხით. ამიტომ, პირველ ყოვლისა, საჭიროა ცალკეული შემთხვევისათვის დადგინდეს იქნას ცდომილების კერძოდ რომელ სახეს აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა ეკვივალენტობის წერტილში მოცემული pH და ინდიკატორის მოცემული pT-ს დროს. ამ საკითხის გადაწყვეტის საერთო წესი ძალიან დიდია. რეაქციის ტილოზის განხილვისა და ეკვივალენტობის წერტილში pH ინდიკატორის pT-თან შედარებისას ადვილად გაირკვევა შეცდომის ხასიათი და სიდიდე ყოველ ცალკეულ შემთხვევაში.

ცდომილებათა თეორიის შემდგომ განხილვას საფუძვლად უდევს ნ. ბიერუმის* ნაშრომი. ბიერუმის თეორია უფრო ზუსტად გადმოცემულია ნ. ა. ტანანაევის მოცულობითი ანალიზის კურსში. მხოლოდ ბიერუმის თეორიის მიხედვით თითოეული შემთხვევისათვის აუცილებელია სამი ცდომილების მნიშვნელობა. ორი მათგანი, როგორც წესი, ძალიან მცირეა და მხოლოდ რომელიმე მესამე ცდომილებას აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა.

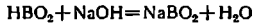
ასე მაგალითად, რომელიმე ინდიკატორით მძარმჟავას გატიტრისათვის აუცილებელია გამოთვლოდ იქნას ჭარბი H^+ -ის კონცენტრაცია, OH^- იონების კონცენტრაცია და გაუტიტრავი მძარმჟავას რაოდენობა, ხოლო შემდგომ უნდა აღირიცხოს შედარებით არსებითი ცდომილება. ცხადია, შეუძლებელია ერთსა და იმავე დროს გადაიტტროს მძარმჟავა (ჭარბი OH^-) ან გაუტიტრავი დარჩეს ის (CH_3COOH -ის ნაშთი) და მიღებულ იქნას ჭარბი H^+ -ები.

გაცილებით უფრო სწორი და მარტივია, არსებითად, გადაწყდეს საკითხი, შეცდომის ხასიათის შესახებ, ეკვივალენტობის წერტილში pH-სა და ინდიკატორის pT-ს შედარების საფუძველზე. თუ მიხედვითადი მივიღებთ, რომ pT-ს სიდიდე მიიღწევა პრაქტიკულად $\pm 0,3$ სიზუსტით (pH-ის ერთეულებში), შეიძლება აგრეთვე აღვრიცხოთ გატიტრის მრუდზე ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს გადახრის მეთი ან ნაკლები სიმკვეთრე.

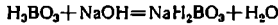
* Z. analyt. Chem, 56, 81, 1917.

ძლიერი მჟავას ან ფუძის ხსნარის ნაკარბის განსაზღვრა. პირველ ჯგუფს, როგორც უკვე აღნიშნული იყო, ეკუთვნის ის შემთხვევები, როდესაც ეკვივალენტობის წერტილში pH-სა და ინდიკატორის pT-ს შედარება გვიჩვენებს, რომ გატიტრის ბოლოს ხსნარში არის კარბად თავისუფალი ძლიერი მჟავა (ან ფუძე). ამ დროს შეცდომის გამორიცხება შეიძლება თუ ვიცით გატიტრის ბოლოს ხსნარის საერთო მოცულობა (V_{Σ}) და სამუშაო ხსნარის კონცენტრაცია. მხოლოდ პრაქტიკულად უფრო მოხერხებული და ზუსტია, რომ ეს შეცდომა აღირიცხოს საკონტროლო ცდით.

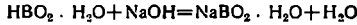
მაგალითისათვის განვიხილოთ მეტაბორმჟავა ნატრიუმის გატიტრვა. გატიტრის ყველა შემთხვევაში, ბუფერული ხსნარების დამზადებისას და ა. შ. ბორის მჟავა რეაგირებს, როგორც ერთფუძიანი მჟავა, რადგან მისი დისოციაციის მეორე და მესამე კონსტანტები ძლიერ მცირეა. ამგვარად, განზაუბრებულ ხსნარებში ბორის მჟავა იქცევა როგორც მეტაბორის მჟავა. ამიტომ ბორის მჟავას რეაქცია მწვავე ტუტესთან შეიძლება გამოისახოს შემდეგი განტოლებით:



განტოლებას სრული სახით ხშირად შემდეგნაირად გამოსახავენ:



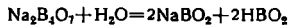
ან



მსგავსად იმისა, როგორც ხსნარში წყალბადის იონისათვის, მიღებულია გამოსახვა H^+ და არა H_3O^+ ან $(\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$, შეიძლება ვისარგებლოთ მეტაბორის მჟავასათვის ზემოთ მოყვანილი გამარტივებული განტოლებით.

ბორის მჟავას ჩვეულებრივ პირობებში გატიტრვა ფენოლფტალეინის გამოყენებით არ შეიძლება, რადგან წარმოქმნილ მარილს (NaBO_2 ან NaH_2BO_3) აქვს ძლიერ ტუტე რეაქცია. ბორის მჟავა ზოგიერთი ნივთიერების (გლუკოზინი, გლუკოზა და სხვა) თანაობისას წარმოქმნის უფრო ძლიერ კომპლექსურ მჟავას, რომელიც შეიძლება გატიტროს ფენოლფტალეინის თანაობისას. ამასთან მხედველობაში უნდა ექონიოთ, რომ ამ შემთხვევაში ბორის მჟავა იტიტრება როგორც ერთფუძიანი მჟავა.

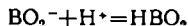
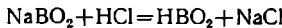
აღნიშნული დახასიათება კარგად ხსნის ბორაქსის თვისებებს. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -თვის შეიძლება დაიწეროს ჰიდრატაციის რეაქცია*.



ბორაქსის ხსნარს აქვს სუსტი მჟავას და მისი მარილის ნარევის შესაბამისი pH. ბორაქსის მჟავათი გატიტრისას 1 გ-მოდ ბორაქსზე იხარჯება 2 გ-იონი წყალბადი. თუ ბორაქსის ხსნარს გლუკოზას დაემატებთ, წარმოიქმნება უფრო ძლიერი კომპლექსური მჟავა (და მცირდება NaBO_2 -ის ჰიდროლიზი). ამ პირობებში ბორაქსის ხსნარი შეიძლება გატიტროს ტუტით, თანაც 2 გ-იონი OH^- იხარჯება.

კონცენტრირებულ ხსნარებში ბორის მჟავასა და ბორატების თვისებები უფრო რთულია პოლიბორის მჟავების წარმოქმნასთან დაკავშირებით.

ნატრიუმის მეტაბორატის გატიტრისას მიმდინარეობს რეაქცია:



თუ მივიღებთ (აგრეთვე შემდგომ შემთხვევებშიც) ელექტროლიტების კონცენტრაციას ეკვივალენტობის წერტილში $C=0,1$, მაშინ შეიძლება გავიანგარიშოთ

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 9,2 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 5,1$$

* ბორის მჟავას წყალსა და იზოამილის სპირტს შორის განაწილების საფუძველზე ნაპოვნია, რომ ტეტრაბორატი წყალში მთლიანად იშლება ზემოაღნიშნული განტოლების მიხედვით (იხ. E. M. Шварц. А. Ф. Иевиньш, Известия АН СССР, 1956, № 9, 135, ЖОХ, 27, 23, 1957).

ამ შემთხვევისათვის ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია მეთილწითელი (pT 5). დავეშვათ, ამა თუ იმ მიზეზის გამო ინდიკატორად აღებულია მეთილნარინჯი, რომლის pT=4. ცხადია, ეკვივალენტობის წერტილში მეთილნარინჯი ჯერ კიდევ არ შეიცვლის შეფერვას; წითელი შეფერვა გამოჩნდება მარილმჟავას მხოლოდ რამდენადმე ჰარბი რაოდენობის დამატებისას. მარილმჟავას ეს ნაჰარბი უფრო მოხერხებულია აღირიცხოს ბრმა ცდის დახმარებით. ბრმა ცდის ჩატარებისათვის იქცევიან შემდეგნაირად. იღებენ ისეთივე ჰიქსას (ან ჯამს) როგორშიაც საკვლევი ხსნარია, ასხამენ მასში გამოხდილ წყალს ისეთი რაოდენობით, რომელიც დაახლოებით ტოლია გატიტრის ბოლოს მიღებული ხსნარის მოცულობისა, უმატებენ მეთილნარინჯს და ამის შემდეგ ბიურეტიდან წვეთობით (ან წვეთის ნაწილებით*) უმატებენ მარილმჟავას შეფერვის იმავე ელფერამდე, რომელიც მიღებული იყო ნატრიუმის მერტაბორატის გატიტრისას. მარილმჟავას ეს მოცულობა, რომელიც დაიხარჯა არა NaBO_2 -ის გატიტრებაზე, არამედ ინდიკატორის ფერის ცვლილებაზე, აუცილებელია დააკლდეს მარილმჟავას სამუშაო ხსნარის იმ საერთო მოცულობას, რომელიც გატიტრებაზე დაიხარჯა**.

გატიტრის ცდომილება შეიძლება ვიპოვოთ აგრეთვე გამოთვლის გზით. ამ გამოთვლას მნიშვნელობა აქვს უფრო ზოგადი დასკვნის გამოტანისათვის (იხ. ქვემოთ). დავეშვათ, რომ გატიტრის ბოლოს ხსნარის მოცულობა (V_H) შეადგენს 50 მლ. ამ მოცულობაში წყალბად-იონთა ისეთი კონცენტრაციის შესაქმნელად, რომელიც აუცილებელია ინდიკატორის ფერის ცვლილებისათვის, სახელდობრ $[H^+] = 10^{-pT} = 10^{-4}$ სპირთა მჟავას რაღაც ნაჰარბი დაემატოს (V_{HCl}). მივიღებთ რა, რომ მარილმჟავას სამუშაო ხსნარის კონცენტრაცია N_{HCl} ტოლია 0,1 N, ვიპოვოთ ჰარბი ძლერი მჟავასათვის

$$V_{HCl} = \frac{10^{-pT} \cdot V_K}{N_{HCl}} = \frac{10^{-4} \cdot 50}{10^{-1}} = 0,05 \text{ მლ.}$$

ცხადია, თუ ავიღებთ ინდიკატორს, რომლის pT=3, მაშინ გატიტრის ცდომილება იქნება

$$\frac{10^{-3} \cdot 50}{10^{-1}} = 0,5 \text{ მლ.}$$

ეს ცდომილება ძალიან დიდია***.

გამოთვლის უანასკნელი მაგალითიდან შეიძლება შემდეგი ზოგადი დასკვნის გამოტანა: ფუძე-მჟავური გატიტრის ჩვეულებრივ პირობებში არ შეიძლება იმ ინდიკატორების გამოყენება, რომელთა pT < 4 (იხ. აგრეთვე § 72). მართლაც, თუ ხსნარში სრულიადაც არ იქნება განსასაზღვრავი ნივთიერება, მარტო ინდიკატორის ფერის შეცვლაზე დაიხარჯება მარილმჟავას სამუშაო ხსნარის დაახლოებით 0,5 მლ. (ან მეტი).

* წვეთის ნაწილები შეიძლება მოწყდეს ბიურეტის კაპილარს მინის წყრით ან ჰიქსის კედლებთან ფრთხილი შეხებით.

** აუცილებელია ყურადღება მივაქციოთ იმას, რომ ბრმა ცდა ეწოდება საერთოდ ექსპერმენტს, რომელშიაც აკვირდებიან ყველა კომპონენტის (წყალი, რეაქტივები, ინდიკატორები და სხვ.) ურთიერთქმედების ეფექტს, განსასაზღვრავი კომპონენტის გარეშე. ცდის დაყენება მეთილნარინჯით გატიტრის ყველა შემთხვევაში (იგივე ეხება ყველა სხვა ინდიკატორს) არ არის საჭირო. ინდიკატორის ცდომილების აღრიცხვა აუცილებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის შედარება ინდიკატორის pT-თან გეიჩვენებს, რომ ინდიკატორის ფერის შესაბამისად ნამდვილად საჭიროა ჰარბი სამუშაო ხსნარი. ქვემოთ ნაჩვენები იქნება, რომ სოდის გატიტრის დროს მეთილნარინჯი იცვლის შეფერვას ეკვივალენტობის წერტილამდე, როდესაც ხსნარში კიდევ რჩება გაუტიტრავი სოდის რაღაც ნაწილი. ამ შემთხვევაში შესწორება ინდიკატორად საკონტროლო ცდის გზით არა თუ აგეცილებს შეცდომას, არამედ ვაზრდის მას.

*** თუ გატიტრებაზე დაიხარჯა სამუშაო ხსნარის მხოლოდ 25 მლ, ცდომილება პრიცენტებში იქნება:

$$\frac{0,5 \cdot 100}{25} = 2 \%.$$

სრულად ანალოგიური დასკვნები შეიძლება მივიღოთ სუსტი მჟავას ან სუსტი ფუძის მარილების გატიტრისათვის და სხვ. ამ შემთხვევებში ეკვივალენტობის წერტილში pH-ისა და ინდიკატორის pT-ს შედარებას ხშირად აგრეთვე მიეყვართ დასკვნამდე, რომ ინდიკატორი იცვლის ფერს მხოლოდ ტუტის ხსნარის რაღაც სიჭარბისას. ტუტის ეს ნაჭარბი, რომელიც გატიტრის ცდომილებას წარმოადგენს, შეიძლება, ისე როგორც წინა ცდების დროს, აღირიცხოს ექსპერიმენტულად საკონტროლო ცდის დახმარებით.

მაგალითის სახით განვიხილოთ ძმარმჟავას გატიტრა. ეკვივალენტობის წერტილში მიიღება ნატრიუმის აცეტატის 0,1M ხსნარი, რომლისთვისაც ვლებულობთ:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{a}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარ}}, = 7 + \frac{4,8}{2} + \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 7 + 2,4 - 0,5 = 8,9$$

ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალეინი (pT=9). თიმოლფტალეინის გამოყენებისას (pT=10) ეკვივალენტობის წერტილის მისაღწევად, ცხადია, საჭირო იქნება ტუტის რაღაც სიჭარბე, რაც შეიძლება აღირიცხოს ცდით და მხედველობაში იქნეს მიღებული ძმარმჟავას შემცველობის გაანგარიშებისას.

გატიტრის ცდომილების გამოთვლას შემდეგ შედეგებთან მიეყვართ: ინდიკატორის pT=10; ფერის შეცვლისათვის აუცილებელია ხსნარში ტუტე რეაქციის შექმნა. რომელიც შეესაბამება $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10 = 4$, ე. ი. $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$. მივიღებთ რა, რომ ტუტის საშუალო ხსნარის კონცენტრაცია $N_{\text{NaOH}} = 0,1N$ და ხსნარის მოცულობა გატიტრის ბოლის $V_{\text{ჩ}} = 10$ მლ, ეპოულობთ:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot V_{\text{ჩ}}}{N_{\text{NaOH}}} = \frac{10^{-4} \cdot 50}{10^{-1}} = 0,05 \text{ მლ}$$

თუ ავიღებთ ინდიკატორს pT=11-ით, ის შეიცვლის ფერს ჰიდროქსილ-იონების $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ კონცენტრაციისათვის. ამისათვის ჩვეულებრივ პირობებში საჭირო იქნება 0,5 მლ ტუტის საშუალო ხსნარის დამატება. ასეთი შეცდომა ძლიერ დიდია. ეს ანგარიში საფუძველია ისეთი დასკვნისა, რომელიც წინა დასკვნის ანალოგიურია: ჩვეულებრივ პირობებში ფუძემჟავური გატიტრისათვის არ შეიძლება გამოყენებულ იქნას ინდიკატორი, რომლის pT=10 (იხ. აგრეთვე § 72).

სუსტი მჟავას ან მისი მარილის არახრული გატიტრებით გამოწვეული შეცდომის განსაზღვრა. ზოგიერთ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის შედარებით ინდიკატორის pT-თან მივიღებთ დასკვნამდე, რომ გატიტრის ბოლოს რჩება გაუტიტრავი რაღაც რაოდენობის მჟავა ან მისი მარილი. შეცდომის გამოსათვლელად აუცილებელია განვიხილოთ გატიტრის რეაქციის განტოლება, გარდა ამისა, მოხერხებულია აგრეთვე pH-ის გამოთვლის გრაფიკული მეთოდით სარგებლობა.

გატიტრის ცდომილება* (გ. ც.) იზომება განსასაზღვრავი ნივთიერების გაუტიტრავი და გატიტრული ნაწილების კონცენტრაციების შეფარდებით. შეფარდებას გამოსახავენ წილადის სახით ან პროცენტებში (გ. ც. %).

* გატიტრის ცდომილება ეწოდება ნივთიერების გაუტიტრავი ნაწილის ფარდობას მის საერთო კონცენტრაციასთან. გატიტრის ცდომილება გამოიანგარიშება შემოთმავანილი გაანგარიშების მიხედვით არის მიახლოებითი. ეკვივალენტობის წერტილშიაქ. კი, მაგალითად, ძმარმჟავას ნატრიუმის აცეტატამდე გატიტრისას არის თავისუფალი ძმარმჟავას მოლეკულების რაღაც რაოდენობა მარილის ჰიდროლიზის შედეგად. მიუხედავად ამისა, გაანგარიშება სრულად დამაკმაყოფილებელ შედეგს იძლევა ინდიკატორის გამოყენების პირობების შეფასებისათვის.

სუსტი მჟავას მარილის გატიტრებისას რეაქციის განტოლება შემდეგი სახისაა: $A^- + H^+ = HA$. თუ მარილის რაღაც (A^-) რაოდენობა გაუტიტრავი რჩება, მაშინ გატიტრების ცდომილების მნიშვნელობას (მ ა რ ი ლ ის ც დ ო მ ი ლ ე ბ ა ს) ითვლიან ფორმულით:

$$g. \text{ ც.} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[A^-]}{[HA]}$$

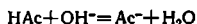
თუ სუსტ მჟავას ტიტრავენ, მაშინ რეაქციის განტოლების $HA + OH^- = A^- + H_2O$ შესაბამისად გატიტრების ცდომილება შემდეგნაირად გამოისახება (მ ე ა ვ უ რ ი ც დ ო მ ი ლ ე ბ ა):

$$g. \text{ ც.} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[HA]}{[A^-]}$$

ფარდობა $[A^-] : [HA]$ ან $[HA] : [A^-]$ დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე. გატიტრების ცდომილების გამოანგარიშებისათვის ჩვენ გვაინტერესებს ეს ფარდობა $pH = pT$ დროს.

ინდიკატორის მოცემული pT-ს დროს ადვილია გატიტრების ცდომილების განგარიშება შესაბამისი მჟავას დისოციაციის კონსტანტის გამოსახულებიდან.

მაგალითი 1. ვანეიზოლთ ძმარმჟავას გატიტრების პირობები. ძმარმჟავა აღნიშნოთ HAc და შევადგინოთ რეაქციის განტოლება:



ზემოთ (იხ. გვ. 376) გამოთვლილი იყო, რომ ეკვივალენტობის წერტილში 0,1 M ხსნარის გატიტრებისას $pH = 8,9$. ასეთ პირობებში უმჯობესია ფენოლფტალეინის გამოყენება. ფენოლფტალეინის გამოყენების შემთხვევაში აუცილებელია ბრძა ცდის დახმარებით იმ ჰარბი ტუტის აღრიცხვა, რომელიც ინდიკატორის ფერის შეცვალზე დაიხარჯა.

ასლა ვანეიზოლთ ლაქმუსის გამოყენების შესაძლებლობა, რომელიც, როგორც ცნობილია შეფერვას იცვლის ნეიტრალურ არეში ($pT = 7$). ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის ლაქმუსის pT-ს შედარება გეჩვენებს, რომ ეს ინდიკატორი იცვლის შეფერვას გატიტრების იმ მომენტში, როცა ხსნარში კიდევ იქნება რაღაც რაოდენობა გაუტიტრავი ძმარმჟავა (HAc, იხ. რეაქციის განტოლება). გატიტრების ცდომილების გამოანგარიშებისათვის იყენებენ ფორმულას:

$$g. \text{ ც.} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

დაეწეროთ ძმარმჟავას დისოციაციის მუდმივას გამოსახვა

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K_{HAc} = 2 \cdot 10^{-8}$$

ვისარგებლებთ რა ამ გამოსახულებით, გატიტრების ცდომილებისათვის შეიძლება დაეწეროთ:

$$g. \text{ ც.} = \frac{[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HAc}}$$

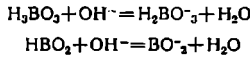
მოცემულ შემთხვევაში აუცილებელია გამოეთვალოთ ფარდობა $[HAc] : [Ac^-]$, წყალბად-იონთა იმ კონცენტრაციაზე, რომლის დროსაც აღებული ინდიკატორი იცვლის შეფერვას, ე. ი. როცა $[H^+] = 10^{-7} = 10^{-7}$. ამგვარად, ვღებულობთ:

$$g. \text{ ც.} = \frac{[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HAc}} = \frac{10^{-7}}{2 \cdot 10^{-8}} = 0,5 \cdot 10^{-2}$$

გატიტრების ცდომილების მნიშვნელობა პროცენტებში:

$$g. \text{ ც.} \% = 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 100 = 0,5.$$

მაგალითი 2. ვანეზილთ ბორის მჟავას კატიონების პირობები. რეაქციის განტოლება ასეთია:



pH-ის მნიშვნელობას ეკვივალენტობის წერტილში პოულობენ ფორმულით:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{a}2} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{a}2} = 7 + \frac{9,2}{2} - 0,5 = 11,1$$

გატიტერისათვის საჭირო იყო ისეთი ინდიკატორის გამოყენება, რომლის pT=11. მაგრამ წარმოქმნილი მარილი (NaBO₂) ძლიერ ჰიდროლიზებულია და ინდიკატორი pT>10 ანალოზის ჩვეულებრივ პირობებში უვარგისია*, ამიტომ ვანეზილთ ისეთი ინდიკატორის გამოყენების შემთხვევა, რომლის გატიტერის მაჩვენებელი ახლოსაა 10-თან, სახელდობრ თიმოლფტალეინი (pT=10). ინდიკატორის pH-ს და ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის შედარება გვიჩვენებს, რომ თიმოლფტალეინი იცვლის შეფერვას გატიტერის იმ მომენტში, როცა ხსნარში კიდევ იქნება გაუტიტრავი ბორის მჟავას რაღაც რაოდენობა. პირველი მაგალითის ანალოგიურად გამოვთვლით:

$$\text{გ. ც.} = \frac{[\text{HBO}_2]}{[\text{BO}_2^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HBO}_2}} = \frac{10^{-10}}{6 \cdot 10^{-10}} = \frac{1}{6} \approx 0,17.$$

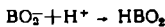
გატიტერის ცდომილება პროცენტებში დაახლოებით იქნება:

$$\text{გ. ც. \%} = 0,17 \cdot 100 = 17\%.$$

შედარებთ რა ამ შედეგებს წინა შედეგებთან (მიღებული იმ ინდიკატორისათვის, რომლის pT=11), მიუღივართ დასკვნაზე, რომ ამ ხერხით ჩვეულებრივ პირობებში ბორის მჟავას რაოდენობის განსაზღვრა დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით შეუძლებელია.

მათლად ბორის მჟავას განსაზღვრისათვის იყენებენ სპეციალურ პირობებს, სახელდობრ, ხსნარზე ამატებენ მანიტს, გლუკოზას, გლიცერინს ან ზოგიერთ სხვა ნივთიერებას (იხ. § 93). ბორის მჟავა წარმოქმნის გლიცერინთან ან სხვა მრავალატომიან სპირტთან კომპლექსურ მჟავას, რომელიც მნიშვნელოვნად ძლიერ ლისოციირდება. ამ კომპლექსური მჟავას გატიტერა შეიძლება ფენოლფტალეინით.

მაგალითი 3. ვანეზილთ ნატრიუმის მებაზობრატის გატიტერის პირობები. რეაქცია შემდეგი განტოლებით შეიძლება წარმოვიღგინოთ:



ზემოთ ნაჩვენები იყო (იხ. 374 გვ.), რომ ეკვივალენტობის წერტილში pH=5,1, ამიტომ ყველაზე შესაფერის ინდიკატორად ითვლება მეთილწითელი (pT 5): მეთილნარინჯის გამოყენების შემთხვევაში აუცილებელია, რომ ბრმა ცდის საშუალებით აღირიცხოს ინდიკატორის ფერის ცვლილებაზე დახარჯული სამუშაო ხსნარის მოცულობა.

ახლა ვანეზილთ გატიტერის ის ცდომილება, რომელიც მიიღება ფენოლფტალეინის (pT 9) გამოყენებისას. ცხადია, ეს ინდიკატორი შეიცვლის შეფერვას მაშინ, როცა ხსნარში დარჩება რაღაც რაოდენობა გაუტიტრავი BO₂⁻. გატიტერის ცდომილება ტოლი იქნება:

$$\text{გატიტერის ცდომილება} = \frac{\text{გაუტიტრავი}}{\text{გატიტრული}} = \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]}$$

გატიტერის ცდომილების გამოთვლა შეიძლება ბორის მჟავას ლისოციაციის კონსტანტის დახმარებით:

$$K_{\text{HBO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} = 6 \cdot 10^{-10}.$$

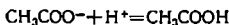
ფარობა [BO₂⁻] : [HBO₂] დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე; 9 pH დროს, როდესაც ფენოლფტალეინი შეფერვას იცვლის, ეკოულობთ:

$$\text{გატიტერის ცდომილება} = \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} = \frac{K_{\text{HBO}_2}}{[\text{H}^+]} = \frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-9}} = 0,6.$$

* იხ. § 72 და აგრეთვე 316 გვ.

ამ გვარად, გატიტრების ცდომილება დაახლოებით* 60%-ია. მაშასადამე, ფენოლტალეინი სრულიად უნარგისია ნატრიუმის მერტაბორატის გასატიტრავად; აუცილებელია მეთილწითელს ან მეთილნარინჯის გამოყენება.

მაგალითი 4. ვანეხილოთ ნატრიუმის აცეტატის მარილმჟავათი გატიტრების პირობები და შესაძლებლობა. რეაქტა მიდის შემდეგი განტოლებით:



გვევალენტობის წერტილში უნდა იყოს 0,1 N ძმარმჟავა, რომლისთვისაც გამოვიყულოთ:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{აჲ}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{აჲ}} = \frac{4,8}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,4 + 0,5 = 2,9.$$

მაგრამ ჩვეულებრივ პირობებში იმ ინდიკატორის გამოყენება, რომლის pT 3 დაუშვებელია (იხ. 375 გე.).

ვანეხილოთ გატიტრების უფრო ახლო მაჩვენებელიანი ინდიკატორის გამოყენების შესაძლებლობა, სახელდობრ, მეთილნარინჯის (pT 4). ცხადია, მეთილ-ნარინჯი შეიცვლის შეფერვას, როცა ხსნარში ჯერ კიდევ იქნება გაუტიტრავი ნატრიუმის აცეტატი. გატიტრების ცდომილებას გამოვთვლით ჩვეულებრივი წესით:

$$\text{გატიტრების ცდომილება} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრულ}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{[\text{H}^+]} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,2$$

ან

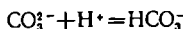
გატიტრების ცდომილება % ≈ 20 .

ამგვარად, შეუძლებელია ნატრიუმის აცეტატის მარილმჟავათი გატიტრება ჩვეულებრივ პირობებში დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით. ამ შემთხვევაში იყენებენ არაწყალხსნარებში გატიტრას (იხ. § 85).

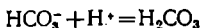
მრავალფუძიანი მჟავების და მათი მარილების გატიტრების ცდომილება. მრავალფუძიანი მჟავებისა და მათი მარილებისათვის გატიტრების ცდომილებათა გამოთვლა ზემოთ განხილული გამოთვლების სრულიად ანალოგიურია. მხოლოდ აუცილებელია მათი საფეხურებრივი გატიტრების გათვალისწინება. ამას გარდა, ზოგიერთი თავისებურება შეიმჩნევა მრავალფუძიანი მჟავების მჟავე მარილებამდე გატიტრებისას. ასე მაგალითად, თუ ტიტრავენ გოგირდოვან მჟავას ტუტით: NaHSO_3 -მდე და ამ დროს ხსნარში მცირე სიჭარბითაა კი შეიტანენ ტუტეს, ტუტე თავისუფალი სახით არ დარჩება, ის ირეაგირებს NaHSO_3 -თან საშუალო მარილის წარმოქმნით, ამ მარილის რაოდენობა გატიტრების ცდომილებაა.

მაგალითის სახით ვანეხილოთ ზოგადი ფორმით ნატრიუმის კარბონატის გატიტრება. ამ მარილის მარილმჟავათი (გატიტრება შეიძლება ჰიდროკარბონატამდე ან ნახშირმჟავამდე. რეაქციები (იონურ ფორმაში) გამოისახება განტოლებებით:

პირველი სტადია:



მეორე სტადია:



გატიტრების ცდომილების გამოანგარიშებისათვის სხვადასხვა შემთხვევებში დავწეროთ ნახშირის მჟავას დისოციაციის კონსტანტების გამოსახულება:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11}$$

* უფრო ზუსტად: გატიტრების ცდომილება % $= 0,6/1 + 0,6 = 40$ (იხ. შენიშვნა) 376 გვ.

განსჯისათვის სასარგებლოა შევადგინოთ ნახშირის მჟავასა და მისი მარილის შემცველ სისტემაში pH მნიშვნელობების გრაფიკი (იხ. ნახ. 78 და ცხრილი 12).

პირველად განვიხილოთ ნატრიუმის კარბონატის გატიტერა ნატრიუმის ჰიდროკარბონატამდე. ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის მნიშვნელობას ვპოულობთ ფორმულით (მეოთხე მარლი)

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

1. განვიხილოთ გატიტერა ფენოლფტალეინით (pT 9) ჩვეულებრივ პირობებში. ეკვივალენტობის წერტილში pH შედარება ინდიკატორის pT-სთან გვიჩვენებს, რომ ფენოლფტალეინი შეიცვლის შეფერვას რამდენადმე უფრო ტუტე არეში, ვიდრე ეკვივალენტობის წერტილში pH. ცხადია, გატიტერის ამ მომენტში ხსნარში დარჩება ნატრიუმის კარბონატის რაღაც რაოდენობა. ამგვარად გატიტერის ცდომილება ტოლია:

$$\text{გატიტერის ცდომილება} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

ფარდობა $[\text{CO}_3^{2-}] : [\text{HCO}_3^-]$ შეიძლება ვიპოვოთ ნახშირმჟავას დისოციაციის მეორე კონსტანტის გამოსახულებიდან (K_2 გამოსახულებაში ცვლადი CO_3^{2-} არ შედის). ჩვენთვის საინტერესოა $pH = pT = 9$ -ისათვის ეს ფარდობა უდრის:

$$\text{გატიტერის ცდომილება} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{6 \cdot 10^{-11}}{10^{-9}} = 6 \cdot 10^{-2}$$

გატიტერის ცდომილება პროცენტებში დაახლოებით შეადგენს

$$\text{გატიტერის ცდომილება } \% = 0,06 \cdot 100 = 6.$$

2. ინდიკატორად ავიღოთ ფენოლფტალეინის უფრო დიდი რაოდენობა; მაშინ შეფერვის მკვეთრი შესუსტება შესამჩნევი იქნება pH 8 დროს (იხ. § 81). ახლა ინდიკატორი შეიცვლის შეფერვას უფრო ნაკლებ ტუტე არეში, ვიდრე ჰიდროკარბონატის pH-ს შეესაბამება. მაშასადამე (იხ. გატიტერის მეორე სტადიის განტოლება), ხსნარში იქნება თავისუფალი ნახშირმჟავას რაღაც რაოდენობა („გადატიტრული ნაწილი“). ამგვარად, ამ შემთხვევაში გატიტერის ცდომილება ტოლია:

$$\text{გატიტერის ცდომილება} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

ფარდობას $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-]$ ვპოულობთ ნახშირის მჟავას დისოციაციის პირველი კონსტანტის გამოსახულებიდან (K_1 გამოსახულებაში $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ არ შედის).

წყალბად-იონთა იმ კონცენტრაციის დროს, $[\text{H}^+] = 10^{-pT} = 10^{-9}$, რომლის დროსაც ინდიკატორი ფერს იცვლის, ვპოულობთ:

$$\text{გატიტერის ცდომილება} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{10^{-9}}{3 \cdot 10^{-7}} \approx 0,03$$

ან %-ში გატიტერის ცდომილება $\% = 3$.

ამგვარად, გატიტერა 8 pH-მდე იძლევა რამდენადმე უკეთეს შედეგებს, ვიდრე წინა მაგალითში გვექონდა. ამასთან, როგორც გამოთვლის ორივე მაგალითიდან ჩანს, ნატრიუმის კარბონატის გატიტერა ჰიდროკარბონატამდე საკმაოდ მკირე სიზუსტით ხასიათდება.

განსხვავება დისოციაციის ორივე კონსტანტას შორის ($K_1 \neq K_2 = 5000$), სხვა მრავალფუძიანი მჟავას კონსტანტებთან შედარებით, საკმაოდ დიდია; მაგრამ ეს არ კმარა იმისათვის, რომ ეკვივალენტობის ახლო პირველ წერტილთან შესამჩნევი იყოს მრუდის მკვეთრი გადაღუნვა. ამის შედეგად მჟავე მარილის pH-ის მნიშვნელობიდან ინდიკატორის pT-ს უმნიშვნელო გადახრაც კი მნიშვნელოვან ცდომილებას იწვევს.

ზოგიერთი სხვა მრავალფუძიანი მჟავეების, როგორც მაგ.: მჟაუნმჟავას გატიტრება მჟავე მარილამდე პრაქტიკულად შეუძლებელია.

განხილული გატიტრების სიზუსტე შეიძლება რამდენადმე გაზარდონ „მოწმის“ გამოყენებით. ამ მიზნისათვის იღებენ საპეციალურად მომზადებულ ბუფერს 8,35 pH-ით, ან NaHCO_3 წმინდა პრეპარატის ახლად მომზადებულ* წყალხსნარს, რომელიც CO_2 -ს არ შეიცავს. ასეთ ხსნარს უმატებენ ფენოლფტალეინის ისეთივე რაოდენობით, რამდენიც დამატებული აქვს საკვლევე ხსნარს. უქანასკნელს ტიტრირებასთანამდე, სანამ ფენოლფტალეინის ძალიან სუსტი, „მოწმის“ თანაბარი შეფერვა არ დარჩება.

3. ნატრიუმის კარბონატის ნახშირმჟავამდე გატიტრება უფრო ზუსტ შედეგს იძლევა, ვიდრე ნატრიუმის ჰიდროკარბონატამდე გატიტრება.

ზემოთ განხილულის შესაბამისად ეკვივალენტობის წერტილისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{a}_2} = \frac{6,5}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} \approx 3,8.$$

მეთინარინჯი იცვლის შეფერვას pT 4-ის დროს, ე. ი. უფრო ნაკლებად მჟავე არეში, ვიდრე ეკვივალენტობის წერტილის pH. ამგვარად, ინდიკატორად მეთინარინჯის გამოყენებისას გატიტრება ბოლომდე არ მიჰყავთ, გაუტიტრავი HCO_3^- იონის მინარევის არსებობით გამოწვეული ცდომილება (pT=4 დროს) შეიძლება გაანგარიშებულ იქნას შემდეგნაირად:

$$\text{გატიტრების ცდომილება} = \frac{\text{გაუტიტრავი}}{\text{გატიტრავი}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{3 \cdot 10^{-7}}{10^{-4}} = 3 \cdot 10^{-3}$$

ან %-ში გატიტრების ცდომილების $\% = 0,3$.

ეს ცდომილება შეიძლება აღირიცხოს გატიტრების შედეგების გამოანგარიშებისას. უკეთესია, რომ შემდეგნაირად მოიქცნენ. მეთინარინჯის წითლად შეფერვის შემდეგ ხსნარს ატხელებენ ადუღებამდე, ამ დროს ხსნარს სცილდება გატიტრების შედეგად წარმოქმნილი ნახშირის ორჟანგი, ხოლო NaHCO_3 -ის მცირე ნაშთი გადადის Na_2CO_3 -ში.



გაცივების შემდეგ ხსნარს ყვითელი ფერი აქვს; ახლა გატიტრირებენ Na_2CO_3 -ის ნაშთს.

* შპრალი სახით პრეპარატი NaHCO_3 საკმაოდ კარგად ინახება, მაგრამ ხსნარში სწრაფად იწყებს დაშლას CO_2 -ის გამოყოფით.

** ზოგჯერ ბორაქსის გატიტრების ანალოგიურად (იხ. ზემოთ მაგალითი NaBO_2 და, აგრეთვე § 86) სოდის მეთინარინჯის თანაობით გატიტრებისას აყენებენ აგრეთვე ბრმა ცდას და აღრიცხავენ მარილმჟავას იმ რაოდენობას, რომელიც ინდიკატორის ფერის შეცვლაზე დაიხარჯა. მაგრამ მეთინარინჯის pT-ს შედარება ეკვივალენტობის წერტილის pH-თან გვიჩვენებს, რომ მოცემულ შემთხვევაში ინდიკატორი იცვლის ფერს არა კარბი მარილმჟავით, არამედ რაღაც რაოდენობა გაუტიტრირავი სოდის (ჰიდროკარბონატის) თანაობისას. ამგვარად ბრმა ცდა ამ შემთხვევაში სრულიად გაუმართლებელია და პირიქით უფრო აუარესებს შედეგებს.

მრავალი ნივთიერება გამხსნელის მიხედვით მკვეთრად იცვლის თავის ფუძე-მჟავურ თვისებებს, რაც მოცულობითი განსაზღვრების ზოგ ახალ შესაძლებლობებს ქმნის*.

მრავალ გამხსნელში ძლიერ იზრდება ცალკეული მჟავას დისოციაციის კონსტანტათა შორის განსხვავება. ასე მაგალითად, აცეტონში ($\text{CH}_3\text{-C=O}$ ზოგიერთი მჟავას ძალა და მათი განსაზღვრის პირობები იცვლება შემდეგნაირად.

მონოქლორმჟავას CH_2ClCOOH დისოციაციის კონსტანტა წყალხსნარებში ტოლია $K_{\text{CH}_2\text{ClCOOH}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$. ეს მჟავა მარილმჟავასთან ნარევიში შეიძლება განისაზღვროს (სხვადასხვა ინდიკატორის დახმარებით) ძლიერ არაზუსტად; გატიტრის ცდომილება 3%-ს აღემატება. ამასთან, მონოქლორმჟავას დისოციაციის კონსტანტა აცეტონში მცირდება და ეს მჟავა ხდება 10^7 -ჯერ უფრო სუსტი, ვიდრე მარილმჟავა. ამ პირობებში HCl -სა და CH_2ClCOOH -ის ნარევის ანალიზი იძლევა ძალიან ზუსტ შედეგებს.

ტრიქლორმჟავა CCl_3COOH წყალხსნარებში საკმაოდ ძლიერ მჟავად ითვლება ($K_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = 1,3 \cdot 10^{-1}$). ამ მჟავას მარილმჟავასთან ნარევიში თითოეულის ცალ-ცალკე განსაზღვრა შეუძლებელია. აცეტონში კი ტრიქლორმჟავა 1000-ჯერ სუსტი ხდება მარილმჟავასთან შედარებით და მჟავათა ნარევის ანალიზი შესაძლებელი ხდება.

წინა პარაგრაფის ერთ-ერთ მაგალითში ნაჩვენებია იყო, რომ ჩვეულებრივ პირობებში ნატრიუმის აცეტატის ზუსტი გატიტრვა შეუძლებელია. განთავისუფლებული მჟავამჟავა საკმაოდ ძლიერ დისოცირდება და იწვევს მეთილნარინჯისფერის შეცვლას დიდი ხნით აღრე ეკვივალენტობის წერტილამდე. გამხსნელად სპირტის ან აცეტონის გამოყენება საშუალებას იძლევა ნატრიუმის აცეტატის გატიტრის გასაუმჯობესებლად, იმიტომ, რომ ამ პირობებში ძლიერ მცირდება მჟავას დისოციაცია. ჩვეულებრივ იყენებენ აცეტონის (ან სპირტის) ნარევის წყალთან, რადგან უწყლო აცეტონში მრავალი მარილი ცუდად იხსნება. 30% წყლისა და 70% აცეტონის ნარევი შეიძლება ორგანული მჟავების თითქმის ყველა მარილის გატიტრვა მარილმჟავათი.

* об. И. А. Измайлов, ЖАХ, 4, вып. 5, 247—285, 1949; Зав. лаб. 20, 29, 1960.

მჟავებით და ფუძეებით გატიტრირის მანბალითები

§ 86. მჟავას სამუშაო გატიტრული ხსნარის მომზადება

მარილმჟავას ხსნარის მომზადება. გატიტრირისათვის შეიძლება მარილმჟავას, გოგირდმჟავას ან აზოტმჟავას გამოყენება. უფრო ხშირად სარგებლობენ მარილმჟავით. ის უფრო ძლიერი მჟავაა, ვიდრე გოგირდმჟავა და ინდიკატორის ფერის ცვლილება მარილმჟავას გამოყენებისას უფრო მკვეთრია.

თითქმის ყოველთვის პირველად ამზადებენ მარილმჟავას დაახლოებით 0,1N ხსნარს, ხოლო მის ზუსტ კონცენტრაციას შემდეგ დაადგენენ რომელიმე საწყისი ნივთიერების მიხედვით. მჟავას სამუშაო გატიტრული ხსნარის დამზადება კონცენტრირებული მჟავას აწონილი ან გაზომილი რაოდენობის გარკვეულ მოცულობამდე განზავებით არ შეიძლება. კონცენტრირებული მარილმჟავა, რომლის სიმკვრივე 1,19, შეიცავს დაახლოებით 37% ქლორწყალბადს, თუმცა კონცენტრაციის გაზომვა კუთრი წონის მიხედვით ზუსტი არ არის.

ხშირად ამზადებენ დაახლოებით 0,1 N ხსნარს კონცენტრირებული მჟავადან და შემდეგ ამ ხსნარის ნორმალობას დაადგენენ. მჟავას იმ რაოდენობას, რაც საჭიროა 1 ლ 0,1N ხსნარის მოსამზადებლად ანგარიშობენ ასე. მჟავა სიმკვრივით 1,19 წარმოადგენს დაახლოებით 37%-იანს, ე. ი. ასეთი მჟავას 100 გ 37 გ ქლორწყალბადია. მარილმჟავას გრამეკვივალენტი ტოლია 36,46, ამიტომ 1 ლ 0,1 N ხსნარის მოსამზადებლად საჭიროა 3,65 გ ქლორწყალბადის აღება. მაშასადამე:

$$\begin{aligned} 100\text{გ} & \text{---} 37 \text{ გ} & X & = \frac{100 \cdot 3,65}{38} \approx 10 \text{ გ}, \\ X & \text{---} 3,65 \end{aligned}$$

ე. ი. 3,65 გ HCl შეიცავს 10 გ მჟავა, რომლის სიმკვრივე 1,19.

კონცენტრირებული მჟავას გაზომვა უფრო მოხერხებულია, ვიდრე აწონა.

მოცულობის განსაზღვრისათვის ნაპოვნ წონას ყოფენ მჟავას სიმკვრივეზე:

$$V = \frac{P}{d} = \frac{10}{1,19} \approx 8 \text{ მლ}$$

ამგვარად, 1 ლ დაახლოებით 0,1 N მჟავას მოსამზადებლად ზომავენ მენზურით ან მზომი ცილინდრით 8 მლ კონცენტრირებულ მჟავას და აზავებენ წყლით 1 ლ-მდე.

არაწყალ ხსნარებში გატიტრირისათვის შეიძლება მომზადდეს მარილმჟავას აცეტონური ან ეთილენგლიკოლური ხსნარები. იყენებენ

აგრეთვე სხვა გამხსნელებსაც. ეთილენგლიკოლის სიბლანტის შესამცირებლად მას ჩვეულებრივ ურევენ ნორმალური ბუტილის (ან იზოპროპილის) სპირტთან მო-
ცულობითი თანაფარდობით 3 : 7 ან 1 : 1.

ჩვეულებრივი პრეპარატის, კონცენტრირებული მარილმჟავას 8—9 მლ ხსნიან ასეთ შერეულ გამხსნელში ან აცეტონის 70% წყალხსნარში და ამავე გამხსნელით მიიყვანენ 1 ლ-მდე. ასე ლებულობენ HCl დაახლოებით 0,1 N ხსნარს.

საწყისი ნივთიერებან ი. მარილმჟავას ხსნარის ტიტრის დასადგენად იყენებენ ბორაქსს, ნატრიუმის კარბონატს, ვერცხლისწყლის ენჯეს, ნატრიუმის ქვეიო-
დატს, ნატრიუმის ოქსალატს და სხვ. ქვემოთ დაწვრილებითაა განხილული პირ-
ველი ორი საწყისი ნივთიერების თვისებები.

ბორაქსი. ბორაქსის $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ მარილმჟავათი ნეიტრალიზა-
ციის დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



ბორაქსის, როგორც საწყისი ნივთიერების, უპირატესობა მდგომარეობს მის
მაღალ ექვივალენტურ წონაში: ბორაქსის გრამ-ექვივალენტი, როგორც რეაქციის
განტოლებიდან ჩანს, ტოლია:

$$\Theta = \frac{M \cdot B}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71.$$

ბორაქსის ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ ათწელაანი მარილი შენახვისას თანდათან კარგავს
კრისტალიზაციური წყლის ნაწილს და ასეთი გამოფიტული მარილის შედგენილობა არ შეესა-
ბამება კიმიურ ფორმულას. ამიტომ ბორაქსი უნდა გადაკრისტალდეს და ისე იქნას გამოყენებულ
მჟავას ნორმალობის დასადგენად. გადაკრისტალდება უნდა მოახდინონ 60°-ზე. უფრო მაღალი ტემ-
პერატურის დროს ხსნარიდან გამოიყოფა მარილი ხუთი მოლეკულა წყლით.

გადაკრისტალებისათვის 50 მლ წყალში აღუდებამდე გაცხელებით ხსნიან 23 გ ბორაქსს.
ცხელ ხსნარს ფილტრავენ, ფილტრატს აგროვებენ კონუსურ ჭიქაში. ცხელი ნაყერი ხსნარის გაცი-
ვებისას მისგან გამოკრისტალდება ათწელაანი ჰიდრატი $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. კრისტალიზაციის
დასაჩქარებლად ხსნარს გამუდმებით ურევენ მინის წყიროთ. ამ პირობებში ბორაქსი გამოიყოფა
ხსნარიდან ძალზე წერილი კრისტალების სახით. პირიქით ნელი გაციეებისას მიიღება დიდი კრის-
ტალები, რომლებიც ყოველთვის შეიცავენ ღედა ხსნარს და არ გამოდგებიან მჟავას ნორმალობის
დასადგენად.

ათწელაანი ბორაქსის წერილ ფხენილს ფილტრავენ, წურავენ ფილტრის ქაღალდის ფურც-
ლებს შორის და აშრობენ ჰაერზე. გამოშრობა დამთავრებულია, როცა ფხენილის შორევისას ცალ-
კეული კრისტალები არ მიეკრება მინის წყირს. შშრალ ფხენილს ინახავენ მიხეხილსაცობიან
ქილაში.

ნატრიუმის კარბონატი. მჟავას სამუშაო ხსნარის ნორმალობის
დასადგენად იყენებენ უწყლო სოდის Na_2CO_3 პრეპარატს.

სოდის ნაკლი ბორაქსთან შედარებით არის ნაკლები ექვივალენტური წონა,
რასთან დაკავშირებითაც იზრდება აწონის ფარდობითი ცდომილება. ამას გარდა,
უწყლო სოდა ჰიგროსკოპიულია და ამიტომ გამოყენების წინ აუცილებელია მისი
ვახუტება სინესტის მოსაშორებლად.

მარილმჟავას ხსნარის ნორმალობის დადგენა დადგენა ბორაქსის მიხედვით.
პირველად ამზადებენ ბორაქსის 0,1N ხსნარს. ამისათვის ანალიზურ სასწორზე
წონიან გადაკრისტალებული და გამომშრალი ათწელაანი მარილის საჭირო რაო-
დენობას. ჩვეულებრივ საკმარისია 250 მლ ხსნარი. ბორაქსის გრამ-ექვივალენტი
ტოლია 190, 71, ამიტომ 250 მლ-სათვის აღებულ უნდა იქნეს $\frac{190,71}{4 \cdot 10} = 4,7678$ გ.

* 60°-ზე 100 მლ წყალში ხსნიან 20 გ უწყლო ბორაქსს, ან დაახლოებით 46 გ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

მარილი. ბორაქსის ხსნადობა ოთახის ტემპერატურაზე დიდი არ არის და მარილის წონაჲ საკმაოდ ნელა იხსნება. გახსნის დასაჩქარებლად იღებენ ცხელ წყალს. მარილის წონაჲს გადაიტანენ 250—300 მლ მოცულობის ჭიქაში, ასხამენ მასში 150—160 მლ ცხელ წყალს და ბრუნვით მოძრაობით აურევენ ჭიქის შიგთავსს. წონაჲის სრულად გახსნის შემდეგ ხსნარს აციეებენ და ძაბრის საშუალებით გადაასხამენ 250 მლ საზომ კოლბაში. ჭიქას და ძაბრს რამდენჯერმე მოავლებენ წყალს, რასაც იმავე საზომ კოლბაში ასხამენ. შემდეგ ხსნარს მიიყვანენ წყლით კიდევ და ხსნარს კარგად აურევენ.

მეყავს ნორმალობის დასადგენად კონუსურ კოლებში პიპეტით ასხამენ ბორაქსის 25-მლ ხსნარს და მას 2—3 წვეთ ინდიკატორს უმატებენ. ინდიკატორს ამოარჩევენ იმ მოსაზრების საფუძველზე, რომელიც მოტანილი იყო (იხ. § 82 და § 84).

ეკვივალენტობის წერტილში ხსნარი უნდა შეიცავდეს მხოლოდ ნატრიუმის ქლორიდს და ბორის მეყავს, რომელიც განაპირობებს ხსნარის სუსტ მეყვე რეაქციას. pH მნიშვნელობა ეკვივალენტობის წერტილში შეიძლება გამოთვალეთ, თუ გამოვალთ ბორის მეყავს დისოციაციის კონსტანტიდან, ცნობილია, რომ სუსტი მეყავსათვის $pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_0$. გატიტრის ბოლოს ბორის მეყავს

კონცენტრაცია დაახლოებით 0,1 N-ის ტოლია, ხოლო $pK = 9,2$,

მაშასადამე,

$$pH = 4,6 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 4,6 + 0,5 = 5,1$$

გატიტრა უფრო ზუსტი იქნება იმ შემთხვევაში, თუ აღებული იქნება ინდიკატორი pT 5,1-ით, ან რაც შეიძლება ახლოს ამ მნიშვნელობასთან. მე-9 ცხრილიდან (გვ. 363) ჩანს, რომ ყველაზე უკეთ-მეტილწითელად გამოდგება, რადგანაც მისთვის $pT = 5$. შეიძლება აგრეთვე მეთილნარინჯის აღება, თუმცა ამ ინდიკატორის თანაობით გატიტრისას იხარჯება მარილმეყავს რალაც სიჭარბე, რაც შეიძლება აღრიცხულ იქნას ბრმა ცდის საშუალებით.

იმისათვის, რომ გაადვილდეს შეფერვის გადასვლის შემჩნევა, შეიძლება გატიტრა „მოწმის“ თანაობისას. „მოწმედ“ იღებენ მცირე რაოდენობა ბორაქსის ხსნარს და წყლით მიჰყავთ საკვლევი ხსნარის იმ მოცულობამდე, რომელიც მას გატიტრის ბოლოს აქვს ასეთი „მოწმით“ სარგებლობისას გატიტრას აწარმოებენ საკვლევი ხსნარში ნარინჯის ელფერის გამოჩენამდე, რაც აღვილი შესამჩნევია „მოწმის“ ყვითელ შეფერვასთან შედარებისას.

მეყავს ნორმალობას სწორად დადგენილად თვლიან, თუ სამი თანმიმდევრული გატიტრა უჩვენებს, რომ მათ შორის განსხევაება არ აღემატება 0,02—0,03 მლ. მაშინ მეყავს კონცენტრაციის გამოთვლისათვის იღებენ მიღებული შედეგების საშუალო არითმეტიკულს. როცა ინდიკატორად მეთილწითელს იყენებენ, მაშინ მარილმეყავს სამუშაო ხსნარის ნორმალობის გამოანგარიშებისათვის მხედველობაში ლებულობენ მეყავს მთელ დახარჯულ მოცულობას —

მეთილწითელის თანაობით გატიტრისას იხარჯება რამდენადმე მეტი მარილმეყავა (იხ. § 84), რადგან ეკვივალენტობის წერტილში ეს ინდიკატორი კიდევ არ იცვლის შეფერვას. მეთილნარინჯის წითელი ფერის მოლეკულური ფორმის წარმოქმნა შეიმჩნევა, ხსნარზე რალაც რაოდენობა ქარბი მარილმეყავს დამატებისას. მეყავს ამ რაოდენობის აღრიცხვა ბრმა ცდის საშუალებით აუცილებელია.

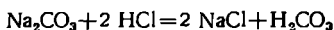
ყველაზე უფრო მარტივია ბრმა ცდის შემდეგნაირად ჩატარება: წინასწარ დაადგენენ 1 წვეთის მოცულობას მოცემული ბიურეტისათვის. ამ მიზნით ბიურეტიდან ნელა გაუშვებენ ხსნარის 20 ან 50 წვეთს, აღრიცხავენ მოცულობას და ყოფენ მას წვეთების რიცხვზე (წვეთის მოცულობა კარგონკანიაანი ბიურეტისათვის უნდა შეადგენდეს 0,03—0,04 მლ, მაგრამ არა უმეტეს 0,05 მლ). ახლა კიქაში იღებენ იმდენივე წყალს, რამდენიცაა ხსნარი კიქაში ბორაქსის გატიტრის დამთავრებისას. უმატებენ ხსნარს მეთილნარინჯის და (წვეთობით) მარილმჟავას, მანამ, სანამ ორივე კიქაში ერთნაირი შეფერვა არ მიიღება. ამ ბრმა ცდაზე უნდა დაინახოს მარილმჟავას ხსნარის არა უმეტეს 1—2 წვეთი.

ამგვარად ნაპოვნ მარილმჟავას მოცულობას, რაც ინდიკატორის ფერის შეცვლაზე დაიხარჯა, აკლებენ გატიტრებაზე დახარჯული მჟავას საერთო მოცულობიდან, ასე მაგალითად, თუ ბორაქსის გატიტრებაზე მეთილნარინჯის თანაობისას დახარჯულია 24,55 მლ, ბრმა ცდაზე—2 წვეთი და წვეთის მოცულობა 0,03 მლ-ს შეადგენს, მაშინ მარილმჟავას ნორმალობის გამოსათვლელად იღებენ მოცულობას:

$$V_{HCl} = 24,55 - 2 \cdot 0,03 = 24,49 \text{ მლ.}$$

მჟავას სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ინახავენ მიხეხილ ან რეზინის საცობიან კურკელში, მასზე დაწებებენ ეტიკეტს, რაზედაც უჩვენებენ მჟავას ნორმალობას, მისი დადგენის თარიღს, საწყის ნივთიერებას, რომლის მიხედვითაც დაადგინეს მჟავას კონცენტრაცია, ინდიკატორს და ბოლოს შემსრულებლის გვარს.

და დ გ ე ნ ა ნ ა ტ რ ი უ მ ი ს კ ა რ ბ ო ნ ა ტ ი ს მ ი ხ ე დ ე ი თ . რ ე ა ქ ი ა მ ი მ დ ი ნ ა რ ო ბ ი ს განტოლებით:



განტოლებიდან ჩანს, რომ Na_2CO_3 -ის ეკვივალენტი უდრის მისი მოლეკულური წონის ნახევარს. ამიტომ 1 ლ 0,1 N ხსნარი შეიცავს $\frac{\text{მოლ. წონა}}{2, 10} = 5,29 \text{ გ.}$

ნატრიუმის კარბონატს. წონაკვ გადაიტანენ 1 ლ საზომ კოლბაში, ხსნიან წყალში და ხსნარი მიჰყავთ კლემდე.

რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ ეკვივალენტობის წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარი და ნახშირის მჟავა. უკანასკნელი რაღაც ხარისხით იშლება წყლად და ნახშირორჟანგად, რომელიც ხსნარიდან ქოლდება, მაგრამ ნახშირმჟავას მნიშვნელოვანი ნაწილი რჩება ხსნარში და მას აძლევს სუსტ მჟავე რეაქციას. ნახშირმჟავას კონცენტრაცია ნაჭერ ხსნარში უდრის დაახლოებით $5 \cdot 10^{-2}$ მოლ/ლ; დისოციაციის პირველი კონსტანტა $K_1 = 10^{-6}$, ან $pK_1 = 6,5$. ამ მონაცემებიდან ანგარიშობენ pH ეკვივალენტობის წერტილში შემდეგი განტოლებით:

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_{Ca} = 3,3 + 0,65 = 3,95.$$

მაშასადამე, გატიტრისათვის უნდა გამოიყენონ ინდიკატორი გატიტრის მაჩვენებლით $pT = 4$. ყველაზე უკეთესია მეთილნარინჯი. მეთილწითელით სარგებლობა არ შეიძლება, რადგან ამ ინდიკატორის გატიტრის მაჩვენებელი უფრო ტუტე არეშია. მეთილნარინჯის თანაობისას გატიტრვა უნდა წარმოებდეს სუსტ მოწითალო შეფერვამდე (უფრო დაწვრილებით იხ. § 84).

სავსებით ზუსტად შეიძლება გატიტრის წარმოება, თუ განსაზღვრის დამთავ-

რების წინ ხსნარიდან დუღებით მოაცილებენ ნახშირორჟანგს. შემდეგ ხსნარს აცივენ და ამთაერებენ გატიტერას ინდიკატორის ფერის გადასვლამდე ყვითლიდან ნარინჯში.

მკვას ნორმალობის დასადგენად იღებენ კონუსურ კოლბაში ნატრიუმის კარბონატის 0,1 N ხსნარს 25 მლ, მას უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარინჯს და ხსნარს ტიტრირებენ ბიურეტრიდან მარილმჟავათი ნარინჯი-წითელი შეფერვის წარმოქმნამდე. ახლენენ არანაკლებ სამ პარალელურ გატიტერას და ნორმალობის გამოანგარიშებისათვის იღებენ სამი კარგად თანხვლენილი შედეგის საშუალოს.

მკვას ნორმალობის დადგენა ცალკეული წონაყების მიხედვით. მუშაობის უფრო ზუსტი ხერხი იმაში მდგომარეობს, რომ ყოველი პარალელური გატიტერისათვის იღებენ საწყისი ნივთიერების მცირე წონაყს და ხსნიან მას წყლის ნებისმიერ მოცულობაში (20—25 მლ). წონაყის სიდიდე უნდა იყოს ისეთი, რომ გატიტერაზე დაიხარჯოს დაახლოებით 25 მლ მკვავა, ე. ი. აღებული წონაყი უნდა შეესაბამებოდეს 0,1 N ხსნარის დაახლოებით 25 მლ.

მაშასადამე, თითოეული გატიტერისათვის უნდა აიწონოს საწყისი ნივთიერება:

$$B = 0,001 \text{ N } V \cdot \Theta = 0,001 \cdot 0,1 \cdot 25 \cdot \Theta = \frac{\Theta}{400} \text{ გ}$$

ნორმალობის დადგენა ცალკეული წონაყებით მეტ დროს მოითხოვს, მაგრამ ეს ხერხი უფრო ზუსტია და ამიტომ მას იყენებენ განსაკუთრებით საპასუხისმგებლო ანალიზების წარმოებისას.

მკვას არაწყალხსნარის ნორმალობის დადგენა. მკვას ნორმალობას ადგენენ ნატრიუმის კარბონატის ან ნატრიუმის ტუტის წყალხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს. გატიტერის ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება ზემოთ წყალხსნარებისათვის აღწერილისაგან.

საკონტროლო კითხვები

1. ქვემოთ მოტანილია ბორაქსის მარილმჟავათი გატიტერის შედეგები სხვადასხვა ინდიკატორით და რამდენადმე სხვადასხვა პირობებში. ამ შედეგებიდან რომელი უნდა მივიღოთ მხედველობაში საშუალო არითმეტიკულსა და მკვას ნორმალობის გამოანგარიშებისა? რატომ არ არის სწორი დადარჩენი შედეგები? რით უნდა აიხსნას უკანასკნელ სვეტში თითოეული სტრიქონის გადახრა?

ბორაქსის 0,1N ხსნარის 25 მლ გატიტერაზე დახარჯულია მარილმჟავა, მლ.:

ინდიკატორი	იღებენ ინდიკატ. 1 წე.			იღებენ ინდიკ. 10 წვეთს.
ფენოლფტალეინი	15,3	15,6	16,2	18,8
მეთილწითელი	26,2	26,4	26,2	26,7
მეთილნარინჯი	26,6	26,7	26,6	26,9

2. რა (დადებითი და უარყოფითი) შეცდომა დაიშვება, თუ მარილმჟავას ხსნარის ნორმალობის ბორაქსით დადგენისას დაშვებულ იქნა შემდეგი დარღვევები:

ა) ბორაქსი გადააკრისტალეს მდლდარე ხსნარიდან;

ბ) ბორაქსის წონაყის ცხელ წყალში გახსნის შემდეგ დაეიწყა დათხარება საზომი კოლების ჰდემდე განზავების წინ;

გ) ბორაქსის ხსნარის ჰდემდე განზავებისას უნებლიეთ მიუმატეს წყალი ჰდეს ზევით;

დ) კარგად გარეცხილი ბიურეტის შეესებებისას დაეიწყა მარილმჟავას პირველი პორციის გადაღრა.

3. შეიძლება თუ არა, რომ მარილმჟავას ნორმალობის სოდის მიხედვით დადგენისას აღებულ იქნას ფენოლწითელი ან ლაქმუსი? რომელი დასახლებული ინდიკატორის თანაობისას იქნება ნაკლები გატიტერის ცდომილება?

ტუტების სამუშაო ხსნარები. ჩვეულებრივ გატიტრისათვის იყენებენ ნატრიუმის ან კალიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარებს. ნატრიუმის ტუტის ხსნარი უფრო გამოსადეგია, რადგან კარბონატებისაგან თავისუფალი ნატრიუმის ტუტის მიღება უფრო ადვილია. ზოგჯერ სარგებლობენ ბარიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარით. ბარიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის გამოყენების უპირატესობა კალიუმის ან ნატრიუმის ტუტის ხსნარებთან შედარებით ის არის, რომ ბარიუმის ჰიდროქსიდი არ შეიცავს კარბონატების ნარევეს. ბარიუმის კარბონატი წყალში უხსნადია და ამიტომ ილექება. მაგრამ ბარიუმის ჰიდროქსიდის გამოყენება მოუხერხებელია იმ შემთხვევებში, როცა საანალიზო ხსნარი შეიცავს ისეთ მარილს, რომელიც ბარიუმ-იონთან ნალექს წარმოქმნის, მაგალითად, სულფატები და სხვა. ამას გარდა, ბარიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარიდან მისი ჰაერის ნახშირორჟანგთან რეაგირებისას თანდათან გამოიყოფა ბარიუმის ჰიდროქსიდი. ეს ნალექი გააქუჭყიანებს ბიურეტს და გაქედებს მის ონკანებს. ამავე მიზეზით ხსნარის ნორმალობა იცვლება და აუცილებელია დროდადრო მისი შემოწმება.

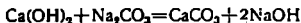
უფრო ხშირად ამზადებენ ნატრიუმის ტუტის 0,1 N ხსნარებს. ნატრიუმის ტუტეს არ აქვს საწყისი ნიეთიერების თვისებები: ის ჰიგროსკოპიულია და ადვილად რეაგირებს ჰაერის ნახშირორჟანგთან. ამიტომ NaOH ყოველთვის შეიცავს სხვადასხვა რაოდენობით სინესტეს და კარბონატებს. ამას გარდა, ნატრიუმის ტუტეში ხშირად არის სხვა მინარევები. მაგალითად, ქლორიდები, სულფატები და ა. შ. ამიტომ ამზადებენ ნატრიუმის ტუტის დაახლოებით 0,1 N ხსნარს, ხოლო ზუსტ კონცენტრაციას დაადგენენ საწყისი ნიეთიერების მიხედვით.

ნატრიუმის ტუტის ხსნარის კარბონატების მინარევი მრავალ შემთხვევაში ართულებს ვატიტრას, განსაკუთრებით ფენოლტრეფინის გამოყენებისას (უსუსტი შედეგის განსაზღვრისას).

კარბონატებისაგან თავისუფალი სამუშაო ხსნარის მოსამზადებლად არსებობს რამდენიმე ხერხი.

ერთი მათგანი ემყარება ნატრიუმის კარბონატის ნატრიუმის ტუტის* კონცენტრირებულ ხსნარში უხსნადობას. 50 გ ქუეყანა ნატრიუმის ტუტეს ძლიერი შორეული ხსნარით 50 მლ წყალში და ხსნარს ვადასხამენ მაღალ ცილინდრში, რომელსაც კარგად ხურავენ რეზინის საცობით. რამდენიმე წუთს შემდეგ Na_2CO_3 ილექება ცილინდრის ფსკერზე, ხოლო ნალექის ზემოთ ტუტის გამჭვირვალე ხსნარი არ შეიკავს ნატრიუმის კარბონატს. ამ ხსნარის საჭირო რაოდენობას ფრთხილად იღებენ პიპეტით და აზავენენ წყლით ისე, რომ მიიღონ დაახლოებით 0,1N ხსნარი.

კარბონატებისაგან თავისუფალი ტუტის ხსნარის მომზადების მეორე ხერხი შემდეგში მდგომარეობს: ამზადებენ ტუტის (NaOH ან KOH) დაახლოებით 0,1N ხსნარს და მასზე ამდებენ კალიუმის ჰიდროქსიდს ან ახლად განახურებ კალიუმის ენგს. კალიუმის ჰიდროქსიდი რეაგირებს კარბონატებთან, გარდაქმნის მათ ჰიდროქსიდებად და ამ დროს წარმოიქმნება კალიუმის კარბონატი:



კალიუმის ჰიდროქსიდი მკირდ ხსნადია წყალში, ჰარბი ნატრიუმის (ან კალიუმის) თანაობისას კალიუმის ჰიდროქსიდის ხსნადობა კიდევ უფრო მკირდება. ამგვარად ხსნარი შეწყლრვეისა და დაწლომის შემდეგ შეიცავს სუფთა ნატრიუმის ტუტეს, ხოლო ფსკერზე არის კალიუმის კარბონატი და ჰარბი კალიუმის ჰიდროქსიდი. 0,1N ხსნარის მოსამზადებლად ფრთხილად ვადასხამენ (ან პიპეტით აიღებენ) 100 მლ ხსნარს და 1 ლ-მდე ვაზავენენ.

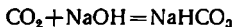
შედარებით ნაკლები კარბონატების შემცველი ნატრიუმის ტუტის ხსნარი შეიძლება შემდეგნაირად მომზადდეს: წონიან ტექნიკურ სასწორზე ნატრიუმის ტუტეს, რომელიც ნამდენდმე მეტია 0,1N ხსნარის დასამზადებლად საჭირო ტუტის რაოდენობაზე, ასე 1 ლ 0,1 N ხსნარისათვის იღებენ 4 გ მაგვირად 5—6 გ ნატრიუმის ტუტეს. აწონილ ნაქერს ათავსებენ ჰიქში და 2—3ქერ

* კალიუმის კარბონატი ხსნადია კალიუმის ტუტის კონცენტრირებულ ხსნარში და ამიტომ აღწერილი ხერხი გამოუსადეგარია KOH-ის სუფთა ხსნარის მოსამზადებლად.

სწრაფად აეღებენ წყლის მცირე პორციებს, რასაც გადაღრიან. დარჩენილ ნატრიუმის ტუტეს ხსნიან წყალში და ხსნარის მოცულობა მიჰყავთ 1 ლ-მდე. ეს ხერხი იმას ემყარება, რომ ნახშირორჟანგი რეაგირებს ნატრიუმის ტუტის მხოლოდ ზედაპირთან. სიღის თხელი ქერქი, რომელიც ნატრიუმის ტუტის ნაჭერს ზევიდან ფარავს, წყლით გაულებინას იხსნება.

ზოგჯერ ნატრიუმის ტუტის ხსნარს, რომელიც კარბონატების კელსაკ კი არ შეიცავს, ამზადებენ მეტალური ნატრიუმისაგან მასზე წყლის ორთქლის მოქმედებით დახურულ ჭურჭელში, ან პირველად ხსნიან მას უწყლო სპირტში, ხოლო შემდეგ ხსნარს აზავებენ CO_2 -საგან თავისუფალი წყლით.

მომზადების ნებისმიერი წესის დროს აუცილებელია ხსნარები განზავებულ იქნას წყლით, რომელიც CO_2 -ს რ შეიცავს. ახლად გადაღენილი გამოხდილი წყალი ხშირად შეიცავს გახსნილ ნახშირორჟანგს, რომელიც წარმოიქმნება კალციუმის (ან მაგნიუმის) ჰიდროკარბონატის დაშლით წყლის გამოსახდელ კუბში. დუღებისას ან ხანგრძლივი შენახვისას წყალი თანდათან კარგავს ნახშირორჟანგს, რაც ჰაერში ქროლდება და წონასწორული მდგომარეობის მიღწევის შემდეგ გახსნილი CO_2 -ის კონცენტრაცია არ აღემატება $1,5 \cdot 10^{-5}$ მოლ/ლ. შეედომია, დაკავშირებული, კარბონატების არსებობასთან ასეთ მცირე კონცენტრაციაში არის უმნიშვნელო და მას ჩვეულებრივ უგულებელყოფენ. იმ შემთხვევაში, როცა არ არიან დარწმუნებული გახსნილი CO_2 -ის არათანაობაში, აუცილებელია სპეციალური სინჯის აღება. 300—500 მლ წყალს უმატებენ 2—3 წუთი ფენოლფტალეინის და ხსნარს ტიტრირებენ ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარით ჯარდისფერ შეფერვამდე. ამ დროს მიღის რეაქცია:



გატიტრრაზე დახარჯული ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარის რაოდენობა არ უნდა აღემატებოდეს 0,2—0,3 მლ-ს. ამ შემთხვევაში ნატრიუმის კარბონატის შემცველობა ასეთი წყლით მომზადებულ ნატრიუმის ტუტის ხსნარში შეადგენს დაახლოებით 0,05%, რაც უმრავლეს შემთხვევაში შესამჩნევ გავლენას არ ახდენს ანალიზის შედეგებზე.

დიდი რაოდენობა ნახშირორჟანგის შემცველი წყალი წინასწარ უსათუოდ უნდა წამოღულდეს.

ნატრიუმის ტუტის სამუშაო ხსნარები შენახვისას დატულ უნდა იქნან ჰაერიდან ნახშირორჟანგის შეხებისაგან. ტუტის ხსნარების მუდმივი ხმარებისას უკეთესია ტუტიანი ჭურჭელი ბიურეტს შევუერთოთ ისე, რომ სრულად ავიცილოთ თავიდან ხსნარის შეხება ნახშირორჟანგის შემცველ ატმოსფეროსთან. ამისათვის ტუტიან ჭურჭელს ხურავენ ორნახვერტიანი საცობით; ერთ მათგანში სვამენ ქლორკალციუმის მილს ნატრიუმის კირით, მეორეში — მინის მილს ბიურეტთან შესაერთებლად. ბიურეტს ავსებენ ტუტით, გამოწოვენ ჰაერს რეზინის მილით, რომელიც შეერთებულია ბიურეტის გადამყვანთან. გადამყვანსა და რეზინის მილს შორის უერთებენ კიდევ ერთ ქლორკალციუმთან მილს, რომელიც ავსებულია ნატრიუმის კირით. მთელი მოწყობილობის საერთო სახე ნახშირორჟანგისაგან დასაცავად ანალოგიურია 22 ა ნახაზზე ნაჩვენებისა.

საწყისი ნივთიერებები. მთავარ და უფრო ხშირად გამოყენებულ საწყის ნივთიერებებს, ტუტეების ხსნარების ტიტრის დადგენისათვის წარმოადგენს მეთუნ-მეთა, ბენზოის მეთა, კალიუმის ჰიდროფტალატი, ქარვის მეთა. იშვიათად იყენებენ ზოგიერთ სხვა ნივთიერებებს, მაგალითად $\text{KH}(\text{J}\text{O}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

მ ე ა უ ნ მ ე ა ვ ა $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. მეთუნმეთა კრისტალდება ორ მოლეკულა წყალთან. მეთავს შენახვისას წყლის რალაც რაოდენობა მოსცილდება, და პრეპარატის შედგენილობა არ შეესაბამება გარკვეულ ქიმიურ ფორმულას. ამიტომ

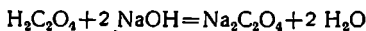
ნატრიუმის ტუტის ნორმალობას დაადგენენ ახლად გადაკრისტალებული მეთაუნ-მეთაუნს მიხედვით.

გადაკრისტალებისათვის ამზადებენ მეთაუნს ცხელ ნაქერ ხსნარს. ხსნარს, თუ საჭიროა, ფილტრავენ; ფილტრატს სწრაფად აცივებენ. გამოყოფილ კრისტალებს ფილტრავენ. რეცხავენ 1—2-ჯერ ცივი წყლით და გაწურავენ ფილტრის ქაღალდის ფურცლებს შორის. ნესტიან კრისტალებს დაყრიათ თხელი თენის სახით ფილტრის ქაღალდის ფურცელზე და აშრობენ ქაერზე. შშრალ მეთაუნს, რომლის წვირილი კრისტალები მორევის დროს მინის წვირის არ უნდა მიეკრას, ინახავენ მიხეხილ-სასობიან კერქელში.

მეთაუნმეთაუნს ხშირად შეიცავს მინარეებს, უმთავრესად კალციუმის მარილებს. ასეთ შემთხვევაში მეთაუნმეთაუნს აუცილებლად ხელახლა უნდა გადაკრისტალდეს მარილმეთაუნს ხსნარიდან. შემდეგ კლორიდების მოსაცილებლად მეთაუნს გადაკრისტალდებენ წყალხსნარიდან.

მეთაუნმეთაუნს, როგორც საწყისი ნივთიერების ნაყლი იმამში მდგომარეობს, რომ აუცილებელია მისი გულმოდგინედ გაწმენდა მინარეებისაგან და ნორმალობის დადგენამდე, წინასწარ განმეორებით გადაკრისტალდება ორწყლიანი ჰიდრატის მისაღებად.

ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალობის დადგენა. და დ გ ე ნ ა მ ე ა უ ნ - მ ე ა ე ა ს მ ი ხ ე დ ვ ი თ. რეაქცია მეთაუნმეთაუნსა და ნატრიუმის ტუტის შორის მიღის შემდეგი განტოლების მიხედვით:



მეთაუნმეთაუნს გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლეკულური წონის ნახევარს, ე. ი. $\frac{126,07}{2} = 63,04$. ხსნარის ნორმალობის დასადგენად საკმარისია მეთაუნს 0,1 N

ხსნარის 250 მლ. გადაკრისტალებული და გამოშრალი მეთაუნს წონაქს გადაიტანენ 250 მლ-იან საზომ კოლბაში, ხსნაინ ნახშირორჟანგისაგან განთავისუფლებულ წყალში, მიჰყავთ ხსნარის მოცულობა წყლით კვდმდე და კარვად აურევენ.

მეთაუნმეთაუნს წარმოადგენს სუსტ მეთაუნს ($K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$). სუსტი მეთაუნების გატიტრისას იღებენ სუსტ ინდიკატორს ($pT > 7$), მაგალითად, ფენოლფტალეინს. ეკვივალენტობის წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის ოქსალატი, რომელსაც როგორც სუსტი მეთაუნსა და ძლიერი ტუტის მარილს, ხსნარში ტუტე რეაქცია აქვს. ამ ხსნარის pH შეიძლება გამოვიანგარიშოთ განტოლებით:

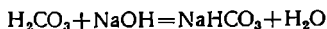
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{ნაი}}$$

მეთაუნმეთაუნსათვის $pK_2 = 4,2$. გატიტრის ბოლოს მარილის კონცენტრაცია 0,1 N მეთაუნსათი გატიტრის ბოლოს უდრის დაახლოებით $5 \cdot 10^{-2}$. ამიტომ.

$$pH = 7 + 2,1 - 0,65 = 8,45.$$

ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალეინი ($pT = 9$).

გატიტრვა ფენოლფტალეინის თანაობით შეიძლება იქნეს ზუსტი მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარი არ შეიცავს ნახშირორჟანგს. CO_2 -ის თანაობისას გატიტრვაზე იხარჯება ნატრიუმის ტუტის უფრო მეტი ხსნარი, ვიდრე მეთაუნმეთაუნს ეკვივალენტური რაოდენობაა. ინდიკატორის წითელი შეფერვა წარმოიქმნება მხოლოდ მის შემდეგ, რაც დამთავრდება რეაქცია:



ამიტომ მეთაუნმეთაუნს ხსნარის მოსამზადებლად იყენებენ CO_2 -გან თავისუფალ წყალს.

ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალობის განსაზღვრისათვის პიპეტით კონუსურ კოლბაში გადმოიღებენ მეთუნეშეაქვას 0,1N ხსნარის 25 ან 20 მლ, ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ ფენოლფტალეინს და ტიტრავენ ნატრიუმის ტუტით. მორევისას 1—2 წუთის განმავლობაში გაუქრობადი წითელი შეფერვის წარმოქმნამდე. აქედან 3—4 პარალელურ გატიტერას და ნორმალობის გამოანგარიშებისათვის იღებენ კარგად თანხვდენილი შედეგების სამუშაოს.

დაყენება მარილმჟავას სამუშაო გატიტრული ხსნარის მიხედვით. ეს ხერხი ნაკლებ ზუსტია, რადგან მუშაობისას შეიძლება მოხდეს ერთნიშნის შეცდომების შეკრება, რომლებიც დაშვებულა საწყისი ნივთიერების მიხედვით მარილმჟავას ნორმალობისა და ტუტის ნორმალობის მარილმჟავას მიხედვით დადგენისას. ამიტომ ასეთი გატიტრა მიზანშეწონილია მოახდინონ მხოლოდ ორივე სამუშაო გატიტრული ხსნარების ნორმალობის დადგენის სისწორის შესამოწმებლად.

მარილმჟავას მიხედვით ტუტის ხსნარის ნორმალობის დადგენისას გამოსადეგა ძლიერი და სუსტი ინდიკატორები. ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს ხდება pH დიდი ცვლილება, რომლის ზღვრებშიაც იმყოფება ძლიერი და სუსტი ინდიკატორების გატიტრის მაჩვენებლები. იმის გამო, რომ ტუტის ხსნარში ნატრიუმის კარბონატის მინარევა, უკეთესია გატიტრა მეთილნარინჯის თანაობისას.

ტუტის ნორმალობის დასადგენად მეთილნარინჯის თანაობისას 100 მლ-იან კონუსურ კოლბაში იღებენ პიპეტით 20 ან 25 მლ ნატრიუმის ტუტის ხსნარს. ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარინჯს და ტიტრავენ ბიურეტიდან მარილმჟავას სამუშაო ხსნარით ნარინჯის ფერის წარმოქმნამდე. გატიტრის ასეთი წესის დროს დაიშვება რაღაც შეცდომა, რადგან მარილმჟავას მცირე რაოდენობა იხარჯება ინდიკატორთან რეაქციაზე. ეს შეცდომა შეიძლება აღირიცხოს საკონტროლო ცდით.

საკონტროლო კითხვები

1. მეთუნეშეაქვას 0,1N ხსნარს ტიტრავენ ნატრიუმის ტუტის ხსნარით ინდიკატორ ფენოლფთლის (pT 8) თანაობისას.

რომელი ქვემოთ მოყვანილი ნივთიერება იქნება ხსნარში გატიტრის ბოლოს?

ა) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$; ბ) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaHC}_2\text{O}_4$; გ) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; დ) NaHC_2O_4 ;

ე) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaHC}_2\text{O}_4$?

2. ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალობის დასადგენად აღებული იყო ორწულიანი მეთუნეშეაქვას ოღნაე გამოფიტული პრეპარატი. ტუტის ხსნარი შემდეგ გამოიყენეს აზოტმჟავას ხსნარის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის. როგორი (დადებითი თუ უარყოფითი) შეცდომა დაიშვება ამ დროს?

3. ტუტის სამუშაო ხსნარი შეიცავს ნატრიუმის კარბონატის მცირე მინარევს. ეს ხსნარი გამოიყენეს მარილმჟავას ხსნარის ვასტიტრავად ინდიკატორების ფენოლფტალეინისა და მეთილნარინჯის თანაობისას. იქნება თუ არა ორივე შემთხვევაში გატიტრაზე დახარჯული ნატრიუმის ტუტის ხსნარის მოცულობა ერთნაირი? ასევე შედეგების სხვადასხვაობის მიზეზი. გატიტრის როგორი წესი უნდა იქნას გამოყენებული ორივე ინდიკატორით ერთნაირი შედეგების მისაღებად?

§ 88. Na_2CO_3 -ისა და NaHCO_3 -ის ბანსაზღვრა

Na_2CO_3 -ის განსაზღვრა. მიღების ხერხისა და სოდის პრეპარატის ხარისხის მიხედვით პრეპარატში სუფთა ნატრიუმის კარბონატის შემცველობა სხვადასხვანაირი შეიძლება იყოს. მთავარი მინარევებია ნატრიუმის ქლორიდი და სულფატი, ზოგჯერ ნატრიუმის ტუტე, მცირე რაოდენობით უსხანადი ნაშთი და სხვა. ამას გარდა უწყლო სოდა ძლიერ ჰიგროსკოპულია. სოდის პრეპარატის ხარისხი ვა-

ნისაზღვრება მასში სუფთა ნატრიუმის კარბონატის პროცენტული შემცველობით, Na_2CO_3 -ის შემცველობის განსაზღვრისათვის სოდას ხსნიან წყალში და ტიტრირებენ მარილმჟავას 0,1N ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას.

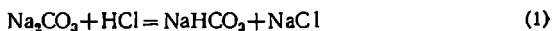
განსაზღვრის ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება ზემოთ აღწერილი სოდის მიხედვით მჟავას ნორმალობის დადგენისაგან. მიიღებენ რა მხედველობაში, რომ სოდის პრეპარატიან კურკელში სხვადასხვა ადგილზე სხვადასხვა რაოდენობით შეიძლება იქნეს სინესტე, უკეთესია ალებულ იქნას ერთი ღიდი წონაკი, მაგ. 2,0—2,5 გ. ვახსნიან წყალში, ხსნარს გატიტრირებენ 250 მლ საზომ კოლბაში, ხსნარის მოცულობას წყლით მიიყვანენ ქღმდე და შემდეგ პარალელური განსაზღვრებისათვის პიპეტით იღებენ 20 ან 25 მლ ხსნარს. ნატრიუმის კარბონატის პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{g \cdot 10}$$

სადაც N_{HCl} —მარილმჟავას ნორმალობა; V_{HCl} —გატიტრირაზე დახარჯული მარილმჟავას მოცულობა, მლ; $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ —ნატრიუმის კარბონატის ეკვივალენტი გ—წონაკი, გ.

არ უნდა დაევიწყოთ, რომ წონაკის სიდიდე, რომელიც ამ ფორმულაში შედის, ეხება ხსნარის იმ ნაწილს, რომელიც ალებულია განსაზღვრისათვის.

Na_2CO_3 -ის და NaHCO_3 -ის ნარევი განსაზღვრა. ამ განსაზღვრას ასრულებენ მაგალითად, ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ხარისხის შეფასებისას; რომელიც შეიძლება შეიცავდეს 1,5-დან 4,5%-მდე ნატრიუმის კარბონატს. მეთოდის პრინციპი დამყარებულია იმაზე, რომ რეაქცია ნატრიუმის კარბონატსა და მარილმჟავას შორის მიდის ორ სტადიად. პირველად მარილმჟავა „სანახევროდ“ ანეიტრალებს Na_2CO_3 რეაქციის მიხედვით:



შემდეგ წარმოქმნილი ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი რეაგირებს მარილმჟავასთან:



ამიტომ ორი ნახტომია სოდის მარილმჟავათი გატიტრირის მრუდზე, და რეაქცია ხასიათდება ეკვივალენტობის ორი წერტილით. ეკვივალენტობის პირველი წერტილი დგება იმის შემდეგ, რაც მთელი ნატრიუმის კარბონატი განეიტრალებულია მარილმჟავათი (1) განტოლების მიხედვით და ხსნარი შეიცავს მხოლოდ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს და ნატრიუმის ქლორიდს. pH. სიდიდე ეკვივალენტობის პირველ წერტილში შეადგენს:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

ეკვივალენტობის პირველ წერტილამდე გატიტრირისათვის ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალეინი.

ეკვივალენტობის მეორე წერტილი მიიღწევა იმის შემდეგ, რაც მთელი ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი განეიტრალებულია მარილმჟავათი (2) განტოლების მიხედვით. ხსნარი ეკვივალენტობის მეორე წერტილში შეიცავს ნატრიუმის ქლორიდს და ამასთანავე გაქვრებულია ნახშირორჟანგით. pH რიცხვითი მნიშვნელობა შეიძლება გამოთვლილ იქნას განტოლებიდან:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{CO}_2}$$

რადგან $\text{p}K_1 = 6,5$, ხოლო $C_{\text{CO}_2} = 5 \cdot 10^{-2}$, მაშინ $\text{pH} = 3,9$.

ექვევალენტობის მეორე წერტილამდე გატიტრისათვის ყველაზე უფრო შე-
საფერისი ინდიკატორია მეთილნარინჯი.

ამ ხერხის ძირითადი ნაკლი ექვევალენტობის პირველი წერტილის განსაზღვრის
სიძნელეა.

უკეთესი შედეგები მიიღება „მოწმის“ თანაობით გატიტრისას. „მოწმედ“
იყენებენ სუფთა NaHCO_3 -ის ახლად მოშხადებულ ხსნარს.

ანალიზის მსვლელობა. ანალიზისათვის იღებენ რამდენიმე წო-
ნაკს 0,2—0,25 გ და თითოეულს ხსნიან 25—30 მლ წყალში. შეიძლება აგრეთვე
აიღონ ერთი დიდი წონაკი — დაახლოებით 2 გ. მაშინ ყოველი გატიტრისათვის
პიპეტით იღებენ ხსნარის ნაწილს, რომელიც საზომ კოლბაში 200 ან 250 მლ არის
მიყვანილი. სწორი შედეგების მისაღებად ძალიან მნიშვნელოვანია წონაკის გახს-
ნისათვის CO_2 -საგან თავისუფალი წყლით სარგებლობა.

საანალიზო ხსნარს ათავსებენ 200 მლ-იან კონუსურ კოლბაში და უმატებენ
2—3 წვეთ ფენოლფტალეინს. მეორე კოლბაში ასხამენ 0,2—0,3 გ სუფთა ნატრი-
უმის პიდროკარბონატის ხსნარს 25—30 მლ წყალში და მას უმატებენ
ზუსტად იმავე რაოდენობა ინდიკატორს, რაც საკვლევ ხსნარს დაუმატეს. შემდეგ
მარილმჟავას ტიტრირებენ 0,1N ხსნარით, სანამ ფენოლფტალეინის შეფერვის ინ-
ტენსივობა ორივე ხსნარში სრულიად ერთნაირი არ გახდება.

მას შემდეგ, რაც ექვევალენტობის პირველი წერტილი მიღწეულია, ბიურეტზე
ათვლიან დახარჯული მჟავას მოცულობას. შემდეგ ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ
მეთილნარინჯს და აგრძელებენ გატიტრებას ინდიკატორის მოწითალო შეფერვა-
მდე. ახლა მეორედ ათვლიან ბიურეტზე.

ნიმუშში Na_2CO_3 და NaHCO_3 შემცველობას გამოიანგარიშებენ ასე: ვთქვათ
გატიტრებაზე ფენოლფტალეინის თანაობისას დახარჯულია მარილმჟავას 0,1N
ხსნარის V_1 მლ, ხოლო მჟავას საერთო რაოდენობა, რომელიც დახარჯულია მთელ
გატიტრებაზე (ფენოლფტალეინისა და მეთილნარინჯის თანაობისას) უდრის V_2 მლ.

მაშინ ნატრიუმის კარბონატის პროცენტული შემცველობა ტოლია:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{N \cdot V_1 \cdot \text{მნ}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{g \cdot 10}$$

სადაც N — მარილმჟავას ნორმალობა; V_1 — გატიტრებაზე დახარჯული მარილ-
მჟავას მოცულობა მლ; $\text{მნ}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ — ნატრიუმის კარბონატის გრამექვივალენტი;
g — წონაკი გ.

ზემოლ მოტანილი (1) განტოლების შესაბამისად Na_2CO_3 გრამ-ექვივალენტი-
ამ რეაქციაში ტოლია: $\text{მლ. წონა} = \frac{\text{მლ. წონა}}{1} = \text{მლ. წონა}$, ე. ი. 106 გ.

გატიტრებაზე დახარჯულია ($V_2 - V_1$) მლ მჟავა, მაგრამ მჟავას მთელი ეს რაოდ-
ენობა არ უნდა მივიღოთ ანგარიშში ანალიზის შედეგების გამოანგარიშებისას.
მართლაც, მარილმჟავას ($V_2 - V_1$) მლ დახარჯულია არა მარტო იმ NaHCO_3 გა-
ტიტრებაზე, რომელიც ნიმუშში პირველად იყო, არამედ ნატრიუმის კარბონატსა-
და მარილმჟავას ურთიერთმოქმედების (1) რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ-
 NaHCO_3 -ის განეიტრალებაზე. Na_2CO_3 -ის NaHCO_3 -მდე გატიტრებაზე დახარჯულ-
ია მჟავას V_1 მლ, მაშასადამე, მარილმჟავასა და ნატრიუმის კარბონატს შორის
რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი NaHCO_3 განეიტრალებაზე დახარჯული იყო
მარილმჟავას კიდევ ასეთი რაოდენობა, ე. ი. V_1 მლ. ამიტომ ნიმუშში პირველად
შემავალი NaHCO_3 -ის გატიტრებაზე დახარჯული მჟავას რაოდენობა ტოლია ($V_2 -$

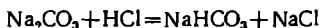
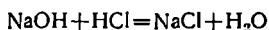
$-V_1) - V_1$, ე. ი. $V_2 - 2V_1$ მლ. ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ განტოლებით:

$$\text{NaHCO}_3 \% = \frac{N(V_2 - 2V_1) \cdot 9}{g \cdot 10}$$

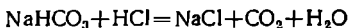
ზემოთ მოტანილი (2) განტოლებიდან ჩანს, რომ NaHCO_3 გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მოლეკულური წონისა.

§ 89. Na_2CO_3 -ისა და NaOH -ის ნარმეში განსაზღვრა

ამ განსაზღვრას მნიშვნელობა აქვს ნატრიუმის ტუტის პრეპარატის სისუფთავის შემოწმებისას და ზოგიერთ სხვა შემთხვევაში. ნატრიუმის ტუტისა და ნატრიუმის კარბონატის ნარევის მარილმჟავათი ფენოლფტალეინის თანაობით გატიტრებისას ნატრიუმის ტუტის მთელი და ნატრიუმის კარბონატის ნახევარი რაოდენობის განეიტრალდება ხდება:



ეკვივალენტობის წერტილი ხასიათდება ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის არსებობით და, მაშასადამე, ამ მომენტში ხსნარის pH ტოლია 8,35 (იხ. § 88). ეკვივალენტობის მეორე წერტილი დგება მის შემდეგ, რაც ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი განეიტრალდება მარილმჟავათი



ხსნარი ეკვივალენტობის მეორე წერტილში შეიცავს ნატრიუმის ქლორიდს და გაჯერებულია ნახშირორჟანგით; ასეთი ხსნარის pH ტოლია 3,9 (იხ. § 88), ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორი მეთილწარინჯია. ეკვივალენტობის პირველი წერტილი, როგორც Na_2CO_3 და NaHCO_3 ნარევის გატიტრების შემთხვევაში უკეთესია დადგენილ იქნას წმინდა ნატრიუმის კარბონატის ხსნარის „მოწმის“ თანაობისას.

ა ნ ა ლ ი ზ ი ს მ ს ვ ლ ე ლ ო ბ ა . საანალიზოდ იღებენ ნატრიუმის კარბონატის შემცველ ნატრიუმის ტუტის რამდენიმე წონაკს თითოეული 0,1—0,12 გ და წონაკებს ხსნიან 20—25 მლ CO_2 -ის მოსაშორებლად წინასწარ წამონადულებ წყალში. საანალიზო ხსნარს ათავსებენ კონუსურ კოლბაში და ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ ფენოლფტალეინს. შემორე ასეთივე კოლბაში ასხამენ 0,15—0,20 გ ნატრიუმის ქლორიდისა და მცირე რაოდენობა (0,01 გ) წმინდა ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ნარევის 20—25 მლ წყალხსნარს და უმატებენ 2—3 წვეთ ფენოლფტალეინს. შემდეგ საკვლევ ხსნარს ტიტრირებენ მარილმჟავას 0,1N ხსნარით მანამ, სანამ ფენოლფტალეინის შეფერვა ორივე კოლბაში ერთნაირი არ გახდება. ამის შემდეგ ბიურეტზე ათვლიან დახარჯული მჟავას რაოდენობას (V_1), შემდეგ ხსნარს კოლბაში უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილწარინჯს და აჯამებენ გატიტრებას ინდიკატორის მოწითალო შეფერვის მიღებამდე. ახლა ბიურეტზე იღებენ მეორე ანათვალს (V_2). ნატრიუმის ტუტისა და კარბონატის შემცველობას ნიმუშში ანგარიშობენ ასეთი მოსაზრებებიდან გამომდინარე. ტუტისა და ნახევარი ნატრიუმის კარბონატის გატიტრებაზე დახარჯულია 0,1N მარილმჟავას V_1 მლ, ხოლო მწვევე ტუტისა და მთელი ნატრიუმის კარბონატის გატიტრებაზე V_2 მლ HCl. მაშასადამე, ნახევარი Na_2CO_3 გატიტრებაზე დახარჯულია ($V_2 - V_1$) მლ HCl. მაშინ მხოლოდ ტუტის განსაზღვრაზე დახარჯულია $V_2 - 2(V_2 - V_1) = 2V_1 -$

— V_2 მლ HCl, ხოლო მთელი Na_2CO_3 გატიტრებაზე დაიხარჯა 2 ($V_2 - V_1$) მლ HCl.

ამიტომ მწვავე ტუტის პროცენტული შემცველობა ნიმუშში შეადგენს:

$$\text{NaOH \%} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M_{\text{NaOH}}}{g \cdot 10},$$

ხოლო Na_2CO_3 შემცველობა უდრის:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{g \cdot 10},$$

სადაც

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\text{მოლ. წონა}}{2} = \frac{106}{2} = 53.$$

საკონტროლო კითხვები

1. სოდის ტექნიკური პრეპარატის 20 მლ ხსნარის გატიტრებაზე დაიხარჯა მარილმჟავას 0,1N ხსნარის შემდეგი რაოდენობები:

ნიმუშის ნომრები	დახარჯულია ფენოლფტალეინით	დახარჯულია მეთილნარინჯით (მთლიანად)
1	10,5 მლ	12,5 მლ
2	10,5 "	20,5 "
3	10,5	21,0
4	10,5	30,5
5	10,5	31,5

რომელ ხსნარი შეიცავს კარბონატთან ერთად ნატრიუმის ტუტეს, და რომელი—ჰიდროკარბონატს? გამოთვალეთ კომპონენტების შემცველობა ცალკეულ ნიმუშში.

2. შეიძლება თუ არა სოდის პრეპარატში ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის მინარევის განსაზღვრა მწვავე ტუტის სამუშაო ხსნარით გატიტრებით?

3. გამოთვალეთ ნატრიუმის კარბონატის მარილმჟავაში გატიტრების ცდომილება ინდიკატორ ფენოლფტალეინის ($pT=9$) და მეთილწითელის ($pT=5,2$) თანაობისას. ახსენით რატომ არის ვანსაზღერის სიზუსტე ამ ორ შემთხვევაში სხვადასხვა?

§ 90. წყლის კარბონატული სიხისტის ბანსაზღვრა

წყლის სიხისტეს იწვევს კალციუმის და მავნიუმის ხსნადი მარილები. სიხისტე ორგვარია: კარბონატული და აკარბონატული.

კარბონატული სიხისტე დამოკიდებულია წყალში კალციუმისა და მავნიუმის ჰიდროკარბონატების არსებობაზე. ეს სიხისტე თითქმის მთლიანად სცილდება ხსნარის ადუღებამდე გაცხელებით. ამ დროს კალციუმის ჰიდროკარბონატი იშლება და ილექება კალციუმის კარბონატი*



არაკარბონატული სიხისტე გამოწვეულია კალციუმისა და მავნიუმის ქლორიდებისა და სულფატების არსებობით. ეს მარილები დუღებისას ხსნარში რჩებიან.

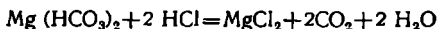
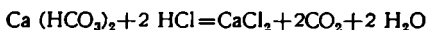
* მავნიუმის ჰიდროკარბონატიც აგრეთვე იშლება, მაგრამ წარმოქმნილი მავნიუმის კარბონატი შესამჩნევად ხსნადია წყალში (0,1 გ. 1 ლ.).

იმ შემთხვევაში, თუ გვინტერესებს კალციუმისა და მაგნიუმის გახსნილ მარილების შემცველობა ანიონის ბუნებისაგან დამოუკიდებლად—ლაპარაკობენ ეგრეთ წოდებული ს ა ე რ თ ო ს ი ხ ი ს ტ ი ს შესახებ.

წყლის სიხისტეს ადრე გამოსახედნენ გრალუსებში. სიხისტის გერმანული გრადუსი შეესაბამება 1 გ კალციუმის ეანგის არსებობას 100 ლ წყალში, ფრანგული—1 გ კალციუმის კარბონატის არსებობას 100 ლ წყალში.

სსრ კავშირში არსებული სტანდარტების მიხედვით წყლის სიხისტეს გამოსახადენ კალციუმისა და მაგნიუმის ხსნადი მარილების მილიგრამ-ექვივალენტებში, ე. ი. უჭვენებენ 1000-ზე გამრავლებულ ხსნარის ნორმალობას.

კარბონატული სიხისტის განსაზღვრა. კარბონატული სიხისტის განსაზღვრისათვის წყლის რაღაც მოცულობას ტიტრავენ მარილმჟავას სამუშაო ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქციები:



ეს ხერხი იმ ვარაუდს ემყარება, რომ წყალი არ შეიცავს სხვა მეტალების ჰიდროკარბონატებს, მაგ. ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს.

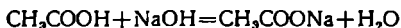
განსაზღვრისათვის პიპეტით ან საზომი ცილინდრით იღებენ 100 მლ საანალიზო წყალს, უმატებენ მას 2—3 წვეთ მეთილნარინჯს და შემდეგ ტიტრავენ მარილმჟავას 0,1N ხსნარით, სანამ ინდიკატორის შეფერვა ყვითლიდან ნარინჯში არ გადავა. კარბონატული სიხისტის მილიგრამ-ექვივალენტებში გამოსახვისათვის 1 ლ წყალში ანგარიშობენ ხსნარის ნორმალობას და ამრავლებენ 1000-ზე:

$$\text{სიხისტე} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{100} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 10 \text{ მგ. ეკვ.}$$

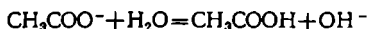
სადაც N_{HCl} — მარილმჟავას ხსნარის ნორმალობა; V_{HCl} — მარილმჟავას მოცულობა, რომელიც დახარჯულია 100 მლ საანალიზო წყლის განეიტრალებაზე.

§ 91. ძმარმჟავას განსაზღვრა. ნატრიუმის აცეტატის ბატტივრა არაწყალხსნარში

ძმარმჟავას წყალხსნარის გატიტვრა. ძმარმჟავას განსაზღვრა წარმოადგენს სუსტი მჟავეების ნატრიუმის ტუტის სამუშაო ხსნარით გატიტვრის ერთ-ერთ მაგალითს. ძმარმჟავასა და ტუტეს შორის რეაქცია მიდის შემდეგი განტოლების მიხედვით:



ექვივალენტობის წერტილში მიიღება ნატრიუმის აცეტატის ხსნარი. ეს მარილი განიცდის ჰიდროლიზს:



ამიტომ გატიტრულ ხსნარს სუსტი ტუტე რეაქცია აქვს; ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის გამოთვლა შეიძლება შემდეგი განტოლების მიხედვით:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მ.ა.}}$$

ძმარმჟავასათვის $\text{pK} = 4,8$. მარილის კონცენტრაცია გატიტვრის ბოლოს დაახლოებით 0,05N შეადგენს, მაშასადამე,

$$\text{pH} = 7 + 2,4 - 0,7 = 8,7$$

ამ გამოთვლიდან ჩანს, რომ გატიტრებისათვის უნდა აიღოს სუსტი ინდიკატორი, რომლის გატიტრის მაჩვენებელი ტოლია 8,7, ან ახლოს არის მასთან. ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალეინი.

თუ გატიტრისათვის იყენებენ კარბონატებისაგან თავისუფალ მწვავე ტუტის ხსნარს, მაშინ განსაზღვრა ადვილია, არ იწვევს სიძნელეს. მაგრამ ჩვეულებრივ მწვავე ტუტის ხსნარი შეიცავს რაღაც რაოდენობა კარბონატს, თანაც ეს რაოდენობა იზრდება დროთა განმავლობაში ჰაერიდან CO_2 -ის შთანთქმის გამო.

ნატრიუმის კარბონატის გატიტრის პირობების განხილვისას ნაჩვენები იყო, რომ განეიტრალებისას ფენოლფტალეინის თანაობით Na_2CO_3 რეაგირებს მკაფიოდ არასრულად. ამგვარად, თუ ტუტის სამუშაო ხსნარის ნორმალობას ადგენენ, ისე როგორც ჩვეულებრივ (HCl -ის ან $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის მიხედვით) მეთილნარინჯის თანაობისას, ხოლო შემდეგ ტუტის ამ ხსნარს იყენებენ სუსტი მკაფიოდ განსაზღვრისათვის ფენოლფტალეინით, მიიღება არასწორი შედეგები. ამ შეცდომის თავიდან ასაცილებლად იყენებენ სხვადასხვა მეთოდს. ყველაზე მარტივია უშუალოდ სუსტი მკაფიოდ გატიტრის წინ აიღოს პიპეტით 25 მლ მმარმკაფივას 0,1N ხსნარი და გატიტროს ის მოცემული მწვავე ტუტის სამუშაო ხსნარით ფენოლფტალეინის თანაობისას. ამ გატიტრის შედეგების საფუძველზე ითვლიან მწვავე ტუტის ხსნარის ნორმალობას (ფენოლფტალეინის მიხედვით); სუსტი მკაფიოდ შემცველობის გამოანგარიშებისათვის სარგებლობენ ნორმალობის ამ კოეფიციენტით.

ანალიზის მსვლელობა. მმარმკაფივას ხსნარი ჩვეულებრივ შეიცავს 80%-სა და მეტ CH_3COOH . ეგრეთ წოდებული ყინულოვანი მკაფიოდ წარმოადგენს წმინდა CH_3COOH , რომელშიაც წყლის შემცველობა 3—5% არ აღემატება.

განსაზღვრისათვის წონიან ანალიზურ სასწორზე ბიუქსს, რომელშიაც წინასწარ ასხამენ 5—10 მლ წყალს, შემდეგ მას ამატებენ 1—1,5 გ მმარმკაფივას და ხელახლა აწონიან. წონაყი გადააქეთ 250 მლ საზომ კოლბაში, ხსნიან წყალში და ხსნარი წყლით მიჰყავთ კლემდე. ასე ლებულობენ მკაფივას დაახლოებით 0,1N ხსნარს. საზომი კოლბიდან პიპეტით იღებენ 25 მლ ხსნარს, გადააქეთ კონუსურ კოლბაში, შემდეგ უმატებენ 2—3 წვეთ ფენოლფტალეინის და ტიტრირებენ ტუტის 0,1N ხსნარით, მდგრადი ვარდისფერი შეფერვის მიღებამდე. მმარმკაფივას პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \% = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 3 \cdot 100}{g \cdot 1000}$$

სადაც N_{NaOH} —ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალობა; V_{NaOH} —გატიტრებაზე დახარჯული მწვავე ტუტის ხსნარის მოცულობა მლ; 3—მმარმკაფივას გრამ-ეკვივალენტი; g —წონაყი, აღებული ერთ გატიტრებაზე, გ.

ნატრიუმის აცეტატის გატიტრება არაწყალხსნარში. როგორც აღნიშნული იყო § 85-ში, ნატრიუმის აცეტატისა და სუსტი ორგანული მკაფივების სხვა მარილების წყალხსნარში გატიტრება არ შეიძლება, რადგანაც ინდიკატორი ეკვივალენტობის წერტილამდე დიდი ხნით ადრე იცვლის შეფერვას. თუმცა არაწყალხსნარში მმარმკაფივა ხდება უფრო სუსტი და ნატრიუმის აცეტატის გატიტრება შესაძლებელი ხდება.

არაწყალხსნარებში გატიტრებას შემდეგნაირად ახდენენ: 0,2 გ ნატრიუმის აცეტატის შემცველ წყალხსნარს აორთქლებენ ფაიფურის ჯამში წყლის აბაზანაზე მშრალ ნაშთამდე. ამ უჯანასკნელს ხსნიან 20—25 მლ შერეულ გამხსნელში. ამისათვის 10 მლ ეთილენგლიკოლს ურევენ 15 მლ N ბუტილის სპირტთან. გახს-

ნისათვის შეიძლება აგრეთვე აცეტონის 70%-იანი წყალხსნარის გამოყენება. ამის შემდეგ მიღებულ ხსნარს ტიტრავენ მარილმჟავას ეთილენგლიკოლური ან აცეტონური ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას ყვეთელი ფერის ნარინჯისფერში გადასვლამდე. განსაზღვრის შედეგებს გამოითვლიან ჩვეულებრივი ხერხით.

საკონტროლო კითხვები

1. 25 მლ მჟარმჟავას ხსნარის გატიტრებაზე სხვადასხვა ინდიკატორის თანაობისას დახარჯულია ნატრიუმის ტუტის 0,1 N ხსნარის ქვემოთ დასახელებული რაოდენობანი. მოყვანილი შედეგებიდან რომელია სწორი? რატომ არ არის სწორი სხვა შედეგები?

ა) ინდიკატორი მეთილნარინჯი—8,3 მლ; გ) ინდიკატორი მეთილწითელი—12,7 მლ; ლა)-მუსი—23,2 მლ. დ) ფენოლფტალეინი—24,3 მლ; ე) თიმოლფტალეინი—24,8 მლ.

2. როგორ (დადებით თუ უარყოფით) შეცდომას იწვევს მჟარმჟავას ნატრიუმის ტუტით გატიტრვა ფენოლფტალეინის თანაობისას, თუ ტუტის ხსნარი კარბონატს შეიცავს და ამასთან, ტუტის ნორმალობა დადგენილია მარილმჟავას მიხედვით მეთილნარინჯის თანაობისას.

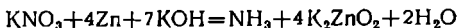
3. როგორ შეცდომას (სიდიდის რიგი) გამოიწვევს მჟარმჟავას მიმართ 10%-მდე ფენოლით გაჭუჭყიანებული მჟარმჟავას ტუტით გატიტრვა ფენოლფტალეინის თანაობისას?

4. გატიტრის მრუდების საერთო ხასიათის მხედველობაში მიღებით, აღნიშნავენ რომელ შემთხვევაშია მოსალოდნელი შედეგების მეტი დაცობა: 0,1 N თუ 0,01 N მჟარმჟავათი გატიტრისას.

§ 92. ამიაკის განსაზღვრა

ამ განსაზღვრას დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. მცენარეული და ცხოველური წარმოშობის ნივთიერების, აგრეთვე მრავალი ტექნიკური მასალის ანალიზის დროს, თითქმის ყოველთვის საჭიროა აზოტის განსაზღვრა. ამისათვის ორგანულ ნივთიერებას შლიან კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან გახურებით, ამ დროს აზოტსემცველი ნაერთები გადადის ამონიუმის მარილში $(NH_4)SO_4$. დაშლიან რა ამ მარილს, განსაზღვრავენ გამოყოფილ ამიაკს, რის შემდეგაც ანგარიშობენ აზოტის პროცენტულ შემცველობას საკვლევ სინჯში.

ნიტრატებისა და ნიტრიტების (სასუქების და ა.შ. ანალიზი) ანალიზის დროს მათ წინასწარ აღადგენენ ამიაკამდე, ხოლო შემდეგ, გამოვლენ რა მიღებული NH_3 -დან, ანგარიშობენ ნიტრატების ან ნიტრიტების შემცველობას. აღდგენას ჩვეულებრივ აწარმოებენ თუთიით ან თუთიის, სპილენძის და ალუმინის შენადნობით ტუტე არემი:



ამიაკის განსაზღვრას აწარმოებენ აგრეთვე ამონიუმის მარილების ანალიზის დროს მათი სიწმინდის ხარისხის დასადგენად და რიგ სხვა შემთხვევებში.

არსებობს ამონიუმის მარილებში ამიაკის განსაზღვრის რამდენიმე ხერხი. უფრო მეტად იყენებენ იმ ხერხს, რომლის დროსაც ამონიუმის მარილების შემცველ ხსნარს ამუშავებენ ჰარბი ტუტით. გამოყოფილ ამიაკს გადადენიან და შეაგროვებენ მარილმჟავას ან გოგირდმჟავას გატიტრულ სამუშაო ხსნარში. ამის შემდეგ მჟავას ნაშთს ტიტრავენ ტუტით. ეს ხერხი შეიძლება გამოყენებულ იქნას ყველა შემთხვევაში, მიუხედავად საკვლევ ხსნარში გარეშე მჟავების, ტუტეების, ამონიუმის და რკინის მარილებისა და ა. შ. თანაობისას. მაგრამ ამიაკის გადადენა საჭიროა გადასადენ ხელსაწყოში, რაც საკმაოდ დიდ დროს მოითხოვს. ამიტომ ამონიუმის მარილების ისეთი პრეპარატების ანალიზის დროს, რომლებიც თავისუფალ მჟავებსა და ამონიუმის მარილებს არ შეიცავენ, იყენებენ სხვა ხერხს.

ამონიუმის მარილს ამუშავებენ ჰარბი ნატრიუმის ტუტის სამუშაო ხსნარით

და გამოყოფილ ამიაკს აცილებენ დუღებით; შემდეგ დარჩენილ ნატრიუმის ტუტეს ტიტრირავენ მარილმჟავას სამუშაო ხსნარით.

დაბოლოს არსებობს ხერხი, რომელიც ემყარება ამონიუმის მარილების ფორმალდეჰიდთან CH_2O ურთიერთქმედებას:



რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ჰექსამეთილენტეტრამინი $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (უროტროპინი) და გამოიყოფა ეკვივალენტური რაოდენობით ძლიერი მჟავა, რომელსაც ტიტრირავენ ნატრიუმის ტუტის ხსნარით.

ამიაკის განსაზღვრა ამონიუმის მარილში. წონიან ანალიზურ სასწორზე ამონიუმის მარილის წონაკს ისეთი ანგარიშით, რომ მიღებულ იქნას 250 მლ დაახლოებით 0,1N ხსნარი. ასე მაგალითად, ამონიუმის სულფატის ანალიზის დროს.

რომლის გრამეკვივალენტი უდრის $\frac{\text{მოლ. წონა}}{2} = \frac{132,15}{2} = 66,08$, წონაკის სი-

დიდე დაახლოებით 1,6 გ წონაკი გადააქეთ 250 მლ-იან საზომ კოლბაში, ხსნიან წყალში და ხსნარის მოცულობა მიჰყავთ ჰდემდე. იღებენ კოლბიდან პიპეტით 25 მლ ხსნარს, გადააქეთ ჰიქაში და უმატებენ მას ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარის 50 მლ. ხსნარს ჰიქით აცხელებენ თითქმის ადუღებამდე და აგრძელებენ გაცხელებას ამიაკის სრულ აქროლებამდე. ამიაკის განდევნის სისრულის შემოწმებისათვის რამდენიმე ხსნის შემდეგ ორთქლში შეაქვთ წითელი ლაკმუსიანი ან ერთვალენტოვანი ვერცხლის წყლის ნიტრატის ხსნარით დასველებული ქაღალდი. თუ ამიაკი მთლიანად მოცილებულია, ლაკმუსიანი ქაღალდი არ უნდა გალურჯდეს (HgNO_2 -ით დასველებული ქაღალდი არ უნდა გაშავდეს). ამიაკის მთლიანად მოცილების შემდეგ ხსნარს აცივებენ და ტიტრირავენ მარილმჟავას 0,1N ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას. ამიაკის შემცველობას ამონიუმის მარილში ანგარიშობენ ფორმულით:

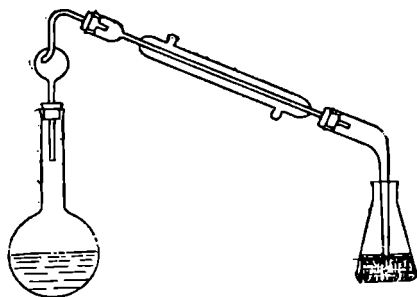
$$\text{NH}_3\% = \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})}{g \cdot 10} \cdot \vartheta_{\text{NH}_3}$$

სადაც N_{NaOH} და N_{HCl} — ნატრიუმის ტუტისა და მარილმჟავას ხსნარების ნორმალობა; V_{NaOH} და V_{HCl} — გატიტრებაზე დახარჯული ნატრიუმის ტუტისა და მარილმჟავას ხსნართა მოცულობა, მლ; ϑ — ამიაკის გრამეკვივალენტი; g — წონაკი, გ.

ამიაკის განსაზღვრა გადადენის მეთოდით. პირველ ყოვლისა, ააწყობენ ამიაკის გადასადენ ხელსაწყოს. ის შედგება მრგვალფსკერიანი გამოსახდელი კოლბის, მაცივარისა და მიმღებისაგან. კოლბას ხურავენ ნახვრეტისანი საცობით, რომელშიაც ჩასმულია მოხრილი მინის მილი კოლბის მაცივართან შესაერთებლად. მინის მილს შუაში აქვს გაფართოებული ნაწილი წვეთდამკერით. წვეთდამკერი იჭერს ნატრიუმის ტუტის შხეფებს, რომლებიც წვეთდამკერის გარეშე შეიძლება მოხვედრილიყვნენ ამიაკთან ერთად მიმღებში. მაცივარის ქვედა ბოლო შეერთებულია მინის ჩამოსაცმელთან, რომლის ბოლო ჩაშვებულია მიმღებში მოთავსებულ მჟავაში. მთელი დანადგარი ნაჩვენებია 82-ე ნახაზზე. სითხის უფრო თანაბარი დუღილისათვის კოლბაში ათავსებენ მინის ბურთულებს ან კაპილარებს*.

* პროცესის უფრო მშვიდად წარმართვისათვის შეიძლება აგრეთვე ამიაკის გადადენა წყლის ორთქლთან. ამისათვის გამოსახდელი კოლბის საცობში კიდევ ერთ ნახვრეტს აკეთებენ, მასში სვამენ მინის მილს, რომელიც კოლბის ფსკერამდე წვდება; მილის კარეთა ბოლოს მოღუნავენ და შეუერთებენ ორთქლის წარმოქმნელს. ამ წესით მუშაობისას გამოსახდელი კოლბის გახურება საკირო არ არის.

კოლბაში ასხამენ ამონიუმის მარილის საკვლევე ხსნარს, ხოლო მიმღებში— მარილმკვავას ან გოგირდმკვავას 0,1N ხსნარის 50 მლ. შემდეგ კოლბაში ჭარბად უმატებენ ნატრიუმის ტუტის ხსნარს, რომელიც საკმარისია ტუტე რეაქციის შესაქმნელად, სწრაფად ქსურავენ კოლბას საცობით და მაციერის ქვედა ბოლოზე მიერთებულ მინის ჩამოსაცმელს ჩაუშვებენ მიმღებში მოთავსებულ მკვავაში. ამის შემდეგ იწყებენ კოლბაში სითხის გახურებას. გადადენას აწარმოებენ მანამ, ვიდრე ხსნარის მოცულობის დაახლოებით 2/3 არ გადაიღენება მიმღებში. გადა-



ნახ. 82. დანადგარი ამიაკის გადაღნით განსაზღვრისათვის.

დენისას ყურადღებით უნდა ვაკვირდებოდეთ, რომ სითხე მუდამ დუღდეს და გაცხელება არ შესუსტდეს. წინააღმდეგ შემთხვევაში წნევის შემცირებისას კოლბაში, სითხე მიმღებიდან მაციერის გავლით შეიძლება მოხვდეს გადასადენ კოლბაში.

როდესაც გამოხდა დამთავრებულია, გაცხელების შეუწყვეტლად ამოიღებენ მიმღებიდან ჩამოსაცმელის ბოლოს და მოაველებენ მას გამოხდილ წყალს გარეცხი კოლბიდან. შემდეგ მკვავას ნაშთს მიმღებში ტიტრირავენ ნატრიუმის ტუტის-0,1N ხსნარით, მეთილნარინჯის თანაობისას. ამიაკის შემცველობას (x) გრამებში სინჯში ანგარიშობენ ფორმულით:

$$x = \frac{(N_{HCl} \cdot V_{HCl} - N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) \cdot M_{NH_3}}{100}$$

სადაც ყველა აღნიშვნა იგივეა, რაც 399 გვერდზე მოტანილ ფორმულაში.

საკონტროლო კითხვები

1. შეიძლება თუ არა ამიაკის განსაზღვრის ზემოთ აღწერილი ხერხის გამოყენებისას გადადენის მეთოდით მიმღებში მარილმკვავას ნაშთის გატიტრისათვის თენოლტაქოინის გამოყენება?

2. ქვემოთ ჩამოთვლილი ინდიკატორებიდან ამოირჩიეთ ამონიუმის პიდროჯანჯის მარილმკვავას ხსნარით გასატიტრავად ყველაზე უფრო შესაფერი ინდიკატორი. რატომ არ არის გამოსადეგი სხვა ინდიკატორი? რომელი ინდიკატორით სარგებლობის დროს იქნება გატიტრის შედეგებიდან ნაპოვნი ამონიუმის პიდროჯანჯის შემცველობა დაბალი და რომლის დროს მაღალი ნამდვილ შემცველობასთან შედარებით? ა) მეთილნარინჯი; ბ) ბრომფენოლლურჯი; გ) ბრომკრეზოლპურპური; დ) ნეიტრალური წითელი.

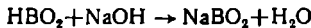
3. რომელი ქვემოთ მოყვანილი გამოსახულება ახასიათებს სწორად ამონიუმის ჰიდროქსიდის მარილმჟავითი გატიტრის დროს ეკვივალენტობის წერტილში კომპონენტთა კონცენტრაციების თანფარლობას.

ა) $[NH_4^+] = [H^+]$; ბ) $[NH_4OH] = [NH_4^+]$; გ) $[NH_4OH] = [H^+]$; დ) $[NH_4OH] = [NH_4^+] + [H^+]$?

§ 93. ბორის მჟავას ბანსაზღვრა

ბორი შედის მრავალი მთის ქანისა და მინერალის შედგენილობაში. ბორის ქან-გი (B_2O_3) სწორად შედის ზოგიერთი სპეციალური ხარისხის მინებში (მაგალითად, „პირექსი“ და სხვა) და სხვა მასალებში. ამ ნივთიერებების ანალიზის დროს ბორის ჩვეულებრივ საზღვრავენ მოცულობითი მეთოდით, კომპლექსური ბორგლიც-რინის მჟავას ნატრიუმის ტუტის ხსნარით გატიტრის გზით. ბორის მჟავას გან-საზღვრა საჭიროა აგრეთვე გასაყიდი პრეპარატის ხარისხის დასადგენად.

ბორის მჟავა წარმოადგენს ძალიან სუსტ ერთფუძიან მჟავას. დისოციაციის კონსტანტა $K = 5,7 \cdot 10^{-10}$, ან $pK = 9,2$. მჟავას ნატრიუმის ტუტით გატიტრის დროს წარმოიქმნება ნატრიუმის მეტაბორატი:



pH-ის მნიშვნელობა ეკვივალენტურ წერტილში შეიძლება გამოვთვალოთ ფორმულით

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK + \frac{1}{2} \lg C.$$

როცა $C \approx 0,1$

$$pH = 7 + 4,6 - 0,5 = 11,1.$$

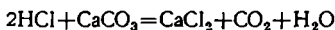
ეს შედეგი საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ დასკვნა, რომ წარმოქმნილი მა-რილი ძლიერ პიდროლიზებულია და გატიტრის მრუდი ხასიათდება სუსტი გადანა-ღუნით ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს. ინდიკატორები $pT = 11$ -ით არ გა-მოიყენება მოცულობით ანალიზში (იხ. § 72, 84), ამიტომ განსაზღვრას არასო-დეს არ ახდენენ ბორის მჟავას უშუალო გატიტრით ნატრიუმის ტუტის ხსნარით.

ბორის მჟავა რეაგირებს ზოგიერთ მრავალატომიან სპირტთან. ამ დროს წარ-მოიქმნება კომპლექსური ნაერთები, რომელთაც მჟავას თვისებები აქვს. მნიშ-ვნელოვნად მეტი დისოციაციის კონსტანტით, ვიდრე ბორის მჟავას დისოციაციის კონსტანტაა. ამნაირად მრავალატომიანი სპირტების ხსნარების შერევით ბორის მჟავასთან ამ უკანასკნელის დისოციაცია ძლიერდება და შესაძლებელი ხდება მისი პირდაპირი კატიტრება ნატრიუმის ტუტით ინდიკატორად ფენოლფტალეინის გა-მოყენებით. ჩვეულებრივ ამ მიზნისათვის იყენებენ გლუკოზას* ($C_6H_{12}O_6$). გლუ-კოზის ხსნარი უნდა იქნეს უფერული და ნეიტრალური. აუცილებლობის შემთხ-ვევაში ხსნარს ანეიტრალებენ ნატრიუმის ტუტით ფენოლფტალეინის მიხედვით.

გატიტრის დროს ინდიკატორის შეფერვის უფრო მკვეთრი გადასვლა ეკვი-ვალენტობის წერტილში იმ შემთხვევაში მიიღება, თუ ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარის ნაცულად აიღებენ უფრო კონცენტრირებულ ხსნარს, მაგალითად 0,5N.

* გლუკოზის ნაცულად უკეთესია ინვერსიულ შაქრის გამოყენება, რომელიც შეიცავს ფრუქ-ტოზას; უკანასკნელი ბორის მჟავასთან წარმოქმნის უფრო ძლიერ კომპლექსურ მჟავას. შეიძლება აგრეთვე მანიტის $C_6H_8(OH)_6$ ან გლიცერინის $C_3H_5(OH)_3$ გამოყენება.

ბორის მჟეავას სხვა მჟეაების არათანაობისას საზღვრავენ პირდაპირი გატიტრის გზით ნატრიუმის ტუტის ისეთი ხსნარით, რომელსაც წინასწარ დამატებული აქვს გლუკოზა, მაგრამ რთული მასალების ანალიზის დროს ხშირად საჭირო ხდება ბორის მჟეავას განსაზღვრა სხვა მჟეაების თანაობისას. მაგ. ბორის მჟეავას განსაზღვრისათვის მინაში შემდეგნაირად იქცევიან: მინის წონაკს ალღობენ სოდასთან და შენადნობს შლიან მარილმჟეავით. ამის შედეგად ლეზულობენ ხსნარს, რომელიც ბორის მჟეავასთან ერთად შეიცავს ქარბ მარილმჟეავას და ამას გარდა კოლოიდურ მდგომარეობაში სილიციუმის მჟეავას. ასეთ შემთხვევაში პირველად ანეიტრალეზენ მარილმჟეავას. ნეიტრალიზაცია მოხერხებულად წარმოებს, ხსნარზე ქარბი-კალციუმის კარბონატის დამატებით:



მარილმჟეავას განეიტრალეზის დამთავრების ნიშანია კალციუმის კარბონატის გახსნის შეწყვეტა. ხსნარს გაფილტვრით აშორებენ ქარბ CaCO_3 ; ფილტრატი შეიცავს მთელ ბორის მჟეავას და ის გაჯერებულია ნახშირორჟანგით. CO_2 -ის მოსაშორებლად ხსნარს ადუღებენ 15—20 წუთს, უკუშეიკვრით, შემდეგ აცივებენ და გლუკოზის დამატების შემდეგ ტიტრირავენ ნატრიუმის ტუტით. უფრო რთულ შემთხვევებში ბორის მჟეავას თავიდანვე გადაღენიან ბორის მჟეავას მეთილის ეთერის სახით, ხოლო შემდეგ ტიტრირავენ:

ანალიზის მსვლელობა. 5 გ ბორის მჟეავას ხსნიან 100—150 მლ. CO_2 -ის მოსაცილებლად წინასწარ ნადულარ ცხელ წყალში. შემდეგ ხსნარი გადააქვთ 250 მლ საზომ კოლბაში და გამოხდილი წყლით მიჰყავთ ქდემდე იღებენ პიპეტით 50 მლ ხსნარს, გადააქვთ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 4—5 წვეთ ფენოლფტალეინს და 20 მლ 20%-იან ფენოლფტალეინის მიხედვით განეიტრალეზებულ გლუკოზის ხსნარს და ტიტრირავენ ნატრიუმის ტუტის 0,5N ხსნარით წითელი შეფერვის წარმოქმნამდე. შემდეგ კიდევ უმატებენ გლუკოზის 10 მლ ხსნარს თან ხსნარი უფერულდება, მას ხელახლა ტიტრირავენ ტუტით შეფერვის წარმოქმნამდე. გლუკოზის დამატებას და ტიტრირას ნატრიუმის ტუტით აგრძელებენ მანამ, სანამ გლუკოზის მორიგი პორციით ინდიკატორი გაუფერულდება არ შეწყვეტს და ხსნარი წითელი ფერის არ დარჩება. ბორის მჟეავას პროცენტულ შემცველობას პრეპარატში ანგარიშობენ ფორმულით:

$$\text{H}_3\text{BO}_3\% = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \text{M}_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{g \cdot 10}$$

სადაც N_{NaOH} — ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალობა; V_{NaOH} — გატიტრარაზე დახარჯული ნატრიუმის ტუტის ხსნარის მოცულობა, მლ; $\text{M}_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ — ბორის მჟეავას გრამეკვივალენტი; g წონაკი, გ.

ბორის მჟეავას გრამეკვივალენტი უდრის მოლეკულურ წონას, ე. ი. 61,84.

საკონტროლო კითხვები

1. შეიძლება თუ არა ბორის მჟეავას განსაზღვრის ზემოთ აღწერილ მეთოდებში მარილმჟეავას გასანეიტრალეზად, ნაცვლად კალციუმის კარბონატისა, ნატრიუმის კარბონატით სარგებლობა, თუ ნეიტრალიზაციის ბოლო წერტილის დასადგენად ფენოლფტალეინს გამოიყენებთ.

§ 94. pH-ის ფოტომეტრიული განსაზღვრა

pH-ის ფოტომეტრიული განსაზღვრისათვის არსებობს რამდენიმე ხერხი. მათგან: ყველაზე უფრო მარტივი დამყარებულია ინდიკატორის მოლეკულური (მჟეაური) და იონური (მარილის) ფორმების თანაფარდობის გაზომვაზე საკვლევ ხსნარში.

(იხ. § 81). იყენებენ ამ ხერხის ორ ვარიანტს: ერთფერა და ორფერა ინდიკატორებით.

ერთფერა ინდიკატორებად იყენებენ ნიტროფენოლებს. მათი მოლეკულური ფორმა თითქმის უფერულია, ხოლო იონური ფორმა—ყვითელი. ერთფერა ინდიკატორების დასახელება, მათი pK-ს სიდიდე, pH-ის ფარგლები, რომელშიაც შეიმჩნევა შეფერვის ცვლილება და აგრეთვე სათადარიგო ხსნარების (წყალში) ჩვეულებრივ გამოყენებული კონცენტრაციები მოტანილია ქვემოთ:

ინდიკატორი	pK	შეფერვის გადასვლა pH-ის ინტერვალში	სათადარიგო ხსნარის კონცენტრაცია %
α-დინიტროფენოლი	4,06	2,8—4,4	0,05
γ-დინიტროფენოლი	5,15	4,0—5,4	0,02
n-ნიტროფენოლი	7,18	5,4—7,0	0,1
M-ნიტროფენოლი	8,33	6,8—8,4	0,03

ჩვეულებრივ პირველად საზღვრავენ ხსნარის pH-ის მიახლოებით მნიშვნელობას, რისთვისაც იყენებენ უნივერსალურ ინდიკატორს ხსნარის ან ხსნარით დასველებული და შემდეგ გამშრალი ქაღალდის სახით. უნივერსალური ინდიკატორი წარმოადგენს იმგვარად შერჩეული რამდენიმე ინდიკატორის ნარევს, რომ შეფერვა იცვლებოდეს pH-ის ფართო ინტერვალში. მაგალითად, 3-დან 11-მდე უნივერსალური ინდიკატორით მიღებული მონაცემების სიზუსტე pH-ის სკალის დაახლოებით ერთი ერთეულია.

pH-ის განსაზღვრა კოლორიმეტრიული გატიტრის მეთოდით. სინჯარაში ასხამენ 5 მლ საკვლევ ხსნარს და უმატებენ მას კარგი საწვეთურიდან ან პიპეტით 10 წვეთ ინდიკატორს. მეორე სინჯარაში ასხამენ ნატრიუმის ტუტის (ან სოდის) დაახლოებით 0,01N ხსნარის 5 მლ და ამავე საწვეთურიდან უმატებენ ინდიკატორს წვეთ-წვეთად მანამ, ვიდრე ორივე სინჯარაში შეფერვა ერთნაირი არ გახდება.

საკვლევხსნარიდან სინჯარაში ინდიკატორის დამატებული ხსნარის მხოლოდ ნაწილი გადავიდა იონურ (ყვითელ) ფორმაში. ამასთან ტუტე ხსნარში დამატებული ინდიკატორი მთლიანად გადადის იონურ ფორმაში. დაეუწვათ, მაგალითად, რომ ორავე სინჯარაში ერთნაირი შეფერვა მიიღება ტუტიან სინჯარაში 3 წვეთი ინდიკატორის დამატების შემდეგ. შეფერვათა ინტენსივობის ერთნაირობიდან შეიძლება დასკვნის გამოტანა, რომ ინდიკატორის იონური ფორმის კონცენტრაცია ორივე სინჯარაში ერთნაირია, რადგან შეფერვის ინტენსივობა დამოკიდებულია ინდიკატორის ანიონების რაოდენობაზე. მაშასადამე, საკვლევხსნარიდან სინჯარაში 10 წვეთი ინდიკატორის საერთო რაოდენობიდან იონურ ფორმაში იმყოფება 3 წვეთი, ე. ი. იმდენივე, რამდენიც ტუტიან სინჯარაში. ჩანს, დანარჩენი (7 წვეთი) ინდიკატორი იმყოფება მოლეკულურ ფორმაში.

ამიტომ

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{3}{7} \quad \text{და} \quad \text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{3}{7}$$

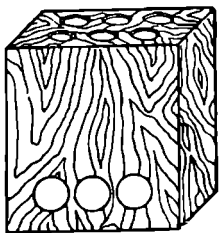
თუ განსაზღვრისათვის იღებდნენ, მაგალითად, ინდიკატორს M-ნიტროფენოლს (pK 8,33), მაშინ

$$\text{pH} = 8,33 + \lg \frac{3}{7} = 7,95.$$

ლაბორატორიებში, სადაც ხშირად უხდებათ pH განსაზღვრა, სარგებლობენ მისხაელისის სპეციალური ხელსაწყოთი, რომელშიაც შევსებულია სინჯარების კომპლექტით. ამ სინჯარებში ზემოთ აღნიშნულის შესაბამისად ინდიკატორის გამოთვ-

ლილი რაოდენობაა. თითოეული ინდიკატორის შეფერვა სინჯარაში შეესაბამება გარკვეულ pH.

სინჯარების წყობისა და სათადარიგო ხსნარების გარდა, ხელსაწყოში არის კომპარატორი (ნახ. 83). ამ მარტივ მოწყობილობას იყენებენ სხვადასხვა გამოკვლევებში, ამიტომ აუცილებელია მისი მოკლედ განხილვა.



ნახ. 83. კომპარატორი.

ერთფერი ინდიკატორებზე pH-ის განსაზღვრის კოლორიმეტრიულ მეთოდში კომპარატორით სარგებლობენ შეფერილი და სუსტად შემღვრეული ხსნარების გამოსაკვლევად. წინა მწკრივის შუა ბუდეში დგამენ საკვლევხსნარიან სინჯარას და უმატებენ ინდიკატორს. ქვედა გვერდითი ნახვრეტიდან შეიმჩნევა ოპტიკური ეფექტი, რაც გამოწვეულია, როგორც საკვლევი ხსნარის, და ინდიკატორის ურთიერთქმედებით, ისე საკვლევი ხსნარის სიმღვრივით. საკვლევი ხსნარიდან მარჯვნივ და მარცხნივ დგამენ სინჯარებს ეტალონით ან ტუტის ხსნარით, რომლებშიაც დამატებულია

ინდიკატორი. ქვედა გვერდითი ნახვრეტიდან ეტალონიან სინჯარებში შეიმჩნევა მხოლოდ ინდიკატორის ფერით გამოწვეული ეფექტი.

სიმღვრივით გამოწვეული სხვაობის კომპენსირებისათვის ეტალონების უკან დგამენ საკვლევხსნარიან სინჯარებს უინდიკატოროდ. თუ ანაღ დაეკვირდებით შეფერილობას, ქვედა გვერდითი ნახვრეტიდან, შევამჩნევთ, რომ ეტალონიან სინჯარაში ინდიკატორის ფერი ჯამდება ამ სინჯარის უკან მოთავსებულ სიმღვრივესთან. ამგვარად, ზდება სიმღვრივით ან სუსტი საკუთარი შეფერილობით გამოწვეული ხელისშემშლელი გავლენის გამორიცხვა. თუ სინჯარები სუსტად შეფერილია, მაშინ ინდიკატორდამატებული საკვლევხსნარიანი სინჯარის უკან ათავსებენ სუფთაწყლიან სინჯარას.

ამგვარად, განსაზღვრის მსვლელობა შემდეგია: პირველი რიგის შუა ბუდეში ათავსებენ სინჯარას საკვლევი ხსნარით, უმატებენ ინდიკატორს და ამ სინჯარის უკან ათავსებენ მეორე სინჯარას გამობდილი წყლით. წყლიანი სინჯარიდან მარცხნივ და მარჯვნივ ათავსებენ სინჯარებს საკვლევი ხსნარით, მაგრამ უინდიკატოროდ. წინა მწკრივში ათავსებენ ეტალონებს შედარებისათვის.

§ 95. ინდიკატორების (მთავათა ტინის) შეფარვის ბადასვლის ინტერვალის განსაზღვრა

ასეთი განსაზღვრა აუცილებელია ინდიკატორული თვისებების მქონე ახალი ორგანული ნივთიერებების შესწავლისას ან კიდევ ძველი ინდიკატორების იდენტიფიკაციისას. ამას გარდა, ამ ამოცანის შესრულება საშუალებას იძლევა გავეცნოთ ხსნარის pH-ის განსაზღვრის ბუფერული მეთოდის პრინციპს და ინდიკატორების თვისებებს. ქვემოთ აღწერილი მეთოდი გამოდგება ისეთი ინდიკატორებისათვის, რომელთა გადასვლის ინტერვალი 3—11 pH ზღვრებშია.

ჯერ ივებენ ინდიკატორს რომელ ჯგუფს, ძლიერს თუ სუსტს, მიეკუთვნება საკვლევი ინდიკატორი. ამისათვის კოლბებში, რომელთაგანაც პირველი შეიცავს ტუტის განზავებულ ხსნარს, მეორე — წყალს, ხოლო მესამე — განზავებულ

გოგირდმჟავას, აწვეთებენ ინდიკატორის რამდენიმე წვეთს და საზღვრავენ ყოველ კოლბაში ინდიკატორის ფერს. თუ ინდიკატორის ფერი მჟავე და ნეიტრალურ არეში ერთნაირია, მაგრამ განსხვავდება ტუტე არეში ინდიკატორის ფერისაგან, ე. ი. შეფერვის გადასვლა მდებარეობს ტუტე არეში, მაშინ, ცხადია, მოცემული ინდიკატორი სუსტია. პირიქით, იმ შემთხვევაში, როდესაც შეფერვა ტუტე და ნეიტრალურ არეში ერთნაირია, მაგრამ განსხვავდება მჟავე ხსნარში წარმოქმნილი შეფერვისაგან, ინდიკატორი მიეკუთვნება ძლიერი ინდიკატორების ჯგუფს. მუშაობის შემდგომი მსვლელობა დამოკიდებულია საკვლევი ინდიკატორის ბუნებაზე, ძლიერია ის თუ სუსტი.

ძლიერი ინდიკატორების შეფერვის გადასვლის ინტერვალის განსაზღვრისათვის იღებენ ერთნაირი მინისაგან დამზადებულ და ერთნაირი ტევადობის (50—100 მლ) სამ კიქას (ან კონუსურ კოლბებს). ორში პიპეტით ასხამენ 25 მლ 0,1N ძმარმჟავას ხსნარს და მესამეში ამონიუმის ჰიდროქსიდის 0,1N ხსნარის 25 მლ-ს. სამივე კიქაში უმატებენ საკვლევი ინდიკატორის 3 წვეთს. ცხადია, ძმარმჟავიან კიქებში ინდიკატორი იმყოფება მოლექულურ (მჟავურ) ფორმაში და ამონიუმის ჰიდროქსიდიან კიქაში იონურ (მარილის) ფორმაში. შემდეგ ძმარმჟავას ერთ კიქაში ტიტრირებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის 0,1N ხსნარით. სამუშაო ხსნარს ასხამენ ნელ-ნელა, მცირე ნაწილებით. ხსნარის ყოველი მორიგი ნაწილის დამატების შემდეგ ინდიკატორის შეფერვას სატიტრავ ხსნარში ადარებენ ინდიკატორის შეფერვასთან ძმარმჟავა ხსნარში. შეფერვის გადასვლის ინტერვალის საწყისად თვლიან იმ მომენტს, როდესაც ინდიკატორის ფერი ამ ორ კიქაში იქნება განსხვავებული. აუცილებელია, რომ ამ მომენტის დადგენის დროს ხსნარების მოცულობა ორივე კიქაში იყოს მიახლოებით ერთნაირი, ამისათვის „მოწმიან“ კიქაში უმატებენ წყლის საკირო რაოდენობას. ამის შემდეგ ჩაიწერენ გატიტრავზე დახარჯული ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის მილილიტრების რაოდენობას. დაეუშვათ, რომ ის 3,2 მლ ტოლია.

აგრძელებენ გატიტრებას და ახლა ინდიკატორის შეფერვას სატიტრავ ხსნარში უდარებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის შეფერვას კიქაში. შეფერვის გადასვლის ინტერვალის დამთავრებად თვლიან იმ მომენტს, როდესაც ინდიკატორის ფერი ორივე კიქაში გათანაბრდება და კვლავ ჩაიწერენ გატიტრავზე დახარჯული (ერთნაირი შეფერვის მიღებამდე) სამუშაო ხსნარის მილილიტრების რაოდენობას. დაეუშვათ, რომ ის 17,3 მლ ტოლია.

ამ მონაცემებიდან ანგარიშობენ pH ქვედა და ზედა ზღვარს, რომელთა შორისაც ინდიკატორის ფერის ცვლა ხდება. ინდიკატორმა დაიწყო ფერის შეცვლა მას შემდეგ, რაც 25 მლ ძმარმჟავას 0,1N ხსნარს დამატებული ჰქონდა 3,2 მლ ამონიუმის ჰიდროქსიდის 0,1N ხსნარი; მაშასადამე, ბუფერული ხსნარი შეიცავდა 25,0—3,2=21,8 მლ 0,1N ძმარმჟავას და 3,2 მლ 0,1N ამონიუმის აცეტატს. ხსნარის pH ანგარიშობენ განტოლებითა

$$pH = pK + \lg \frac{C_{\text{აა.}}}{C_{\text{ა.}}} = 4,8 + \lg \frac{3,2}{21,8} = 4,8 - 0,8 = 4,0.$$

ინდიკატორის შეფერვის ცვლილება დამთავრდა 17,3 მლ 0,1 N ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის დამატების შემდეგ. ბუფერული ხსნარის შედგენილობა ამ მომენტისათვის იქნება 25,0—17,3=7,7 მლ 0,1N ძმარმჟავა და 17,3 მლ 0,1N-ამონიუმის აცეტატი.

მაშასადამე,

$$\text{pH} = 4,8 + \lg \frac{17,3}{7,7} = 4,8 + 0,4 = 5,2.$$

ამგვარად, ინდიკატორის ფერის გადასვლის ინტერვალი მდებარეობს pH 4,0-დან 5,2-მდე.

სუსტი ინდიკატორის შეფერვის გადასვლის ინტერვალის დადგენას ახდენენ პირუკუ. იღებენ ორ კიქას NH_4OH -ის ხსნარით და ერთ კიქას ძმარმჟავას ხსნარით. ამონიუმის ჰიდროქანგის ხსნარს ტიტრავენ ძმარმჟავას ხსნარით. შეფერვის გადასვლის დასაწყისის „მოწმეს“ წარმოადგენს ამონიუმის ჰიდროქანგიანი კიქა. გადასვლის ბოლოს დაადგენენ სატიტრავ ხსნარში ინდიკატორის შეფერვის შეღარებით ძმარმჟავას 0,1N ხსნარში ინდიკატორის შეფერვასთან.

დაქანგვა-აღდგენის მეთოდები

§ 96. დაქანგვის კოტინციალი

მოცულობით ანალიზში ფართოდაა გამოყენებული ელემენტების ვალენტობის ცვლილებების პროცესები. Fe, Cr, Mn, Cu, Sn, Sb, U და სხვა მნიშვნელოვანი მეტალების, პალატენების, მთელი რიგი ანიონებისა და სხვა განსაზღვრები დამყარებულია დაქანგვა-აღდგენის რეაქციებზე. ეს რეაქციები გაცილებით უფრო რთულია, ვიდრე ფუძოვან-მჟაუური პროცესები. ჩვეულებრივ, ვალენტობის ცვლილებისას, იცვლება აგრეთვე მოცემული ელემენტის ფუძოვან-მჟაუური თვისებები. ამასთან დაკავშირებით, რეაქციებში იშვიათად ლეზულობს მონაწილეობას მხოლოდ ორი ნივთიერება — დამყანგავი და აღმდგენელი; ძალიან ხშირად წონასწორობის მნიშვნელოვანი კომპონენტია აგრეთვე მჟაუვ ან ფუძე. ვალენტობის ცვლილების პროცესის ქიმიზმი საკმაოდ რთულია. ხშირად დამყანგავის და აღმდგენლის ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება სხვადასხვა, ზოგჯერ ძალიან აქტიური, შუალედი ნაერთი, რის შედეგადაც აღიძვრება თანაური რეაქციები.

ზემოთ დასახელებული ფაქტორები, ხსნარის pH ვალენა და რეაქციის ქიმიზმის ზოგირთი სხვა თვისებებზე, დაწვრილებით განხილულია ქვემოთ. დაქანგვა-აღდგენის მეთოდში, რეაქციის საფუძველს, როგორც რთულ, ასევე მარტივი შემთხვევისათვის, წარმოადგენს ვალენტობის შეცვლა, რაც გაპირობებულია მოცემულ ატომებთან ან ატომთა ჯგუფებთან შეკავშირებული ელექტრონების რაოდენობის ცვლილებით. სქემატურად რეაქცია შეიძლება გამოვსახოთ განტოლებით:



ელემენტი (აგრეთვე იონი ან იონთა ჯგუფი) A, დაქანგვის გარკვეულ უმაღლეს ხარისხში აღებული ($A_{გაგ}$), ურთიერთქმედებს დაქანგვის რომელიღაც შედარებით დაბალ ხარისხში, ე. ი. აღდგენილ ფორმაში მყოფ B ელემენტთან ($B_{აღგ}$). ამ დროს ელემენტი A გადადის აღდგენილ ფორმაში ($A_{აღგ}$) და ელემენტი B — დაქანგულ ფორმაში ($B_{გაგ}$).

დაქანგვა-აღდგენის პროცესებზე და აგრეთვე სხვადასხვა პირობების გავლენით რეაქციის მიმართულების შეცვლაზე წარმოდგენათა განვითარებისათვის, ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს პროცესის ელექტრონულ-იონურ დახასიათებას. დაქანგვა-აღდგენის რეაქციებზე ელექტრონულ-იონურ წარმოდგენებს, რომლებიც დღეს საყოველთაოდაა აღიარებული, ფართოდ ავითარებდა პირველად ლ. ვ. პისარევესკი*.

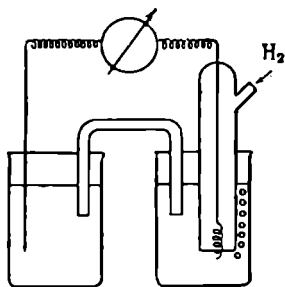
* А. И. Бродский, ЖОХ, 9, 86, 1939.

ელემენტებისა და მათი შენაერთების დაქანგვა-აღდგენის მრავალი პროცესი შეიძლება ჩავატაროთ ელექტროქიმიური გზით ცალკე A და ცალკე B ელემენტისათვის. ამასთან, $A_{\text{ფა}}$ იერთებს ელექტრონებს (კათოდური პროცესი) და გარდაიქმნება $A_{\text{აღ}}$ -ად. ელემენტ $B_{\text{აღ}}$ კი შეუძლია გასცეს ელექტრონები (ანოდური პროცესი) და გადავიდეს $B_{\text{ფა}}$ -ში. ამ დროს მიმდინარე ცალკეულ ელექტრონულ-იონური რეაქციები შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი განტოლებებით (A და B უკოეფიციენტოდ ვწერთ):



სადაც n — ელექტრონების რიცხვია.

პროცესების ელექტროქიმიური გზით ჩატარება საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ მორეაგირე კომპონენტების მეტად მნიშვნელოვანი მახასიათებლები. ასეთ მახასიათებელს, მაგალითად A ელემენტისათვის წარმოადგენს დაქანგვის უმაღლესი ხარისხის $A_{\text{ფა}}$ ელექტრონებისადმი სწრაფვის ენერგია. მისი გადასვ-



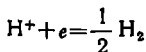
ნახ. 84. დაქანგვის პოტენციალის გასაზომი ზელსაწყოს სქემა.

ლისას გარკვეულ აღდგენილ ფორმაში $A_{\text{აღ}}$ დაქანგული ფორმის აღდგენილ ფორმაში გადასვლისას $A_{\text{ფა}}$ -სადმი ელექტრონების მიზიდულობის ინტენსივობა შეიძლება გავზომოთ და გამოვსახოთ დაქანგვის პოტენციალის სახით ვოლტებით. რაც უფრო დადებითია მისი სიდიდე, მით უფრო ძლიერ დაქანგავს წარმოადგენს $A_{\text{ფა}}$ და პირიქით.

ვალენტობის ცვლილებით მიმდინარე რეაქციებისათვის დაქანგვის პოტენციალს ისეთივე მნიშვნელობა აქვს, როგორც ნალექის წარმოქმნისა და გახსნის პროცესებისათვის ხსნადობის ნაშრავლს, ან ფუძოვან-შეაფურთხ პროცესებისათვის შეყვასა და ფუძის დისოციაციის მუდმივებს. ცხადია, რეაქცია (1) წავა-

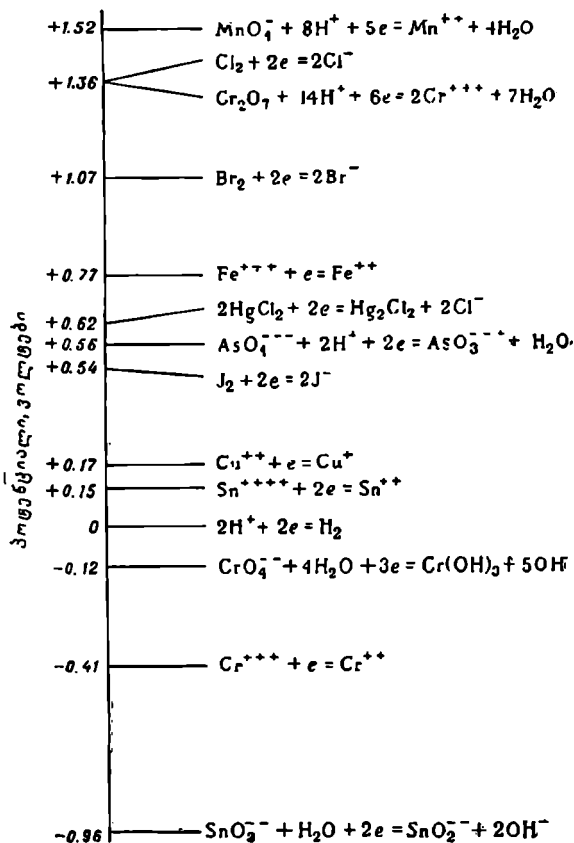
მარჯვნივ იმ შემთხვევაში, თუ $A_{\text{ფა}}$ უფრო ძლიერად იზიდავს ელექტრონებს, ვიდრე $B_{\text{ფა}}$.

დაქანგვის პოტენციალის სიდიდეს საზღვრავენ იმის მსგავსად, როგორც ეს აღწერილი იყო დამახულობის მწკრივში მეტალის ადგილის განსაზღვრის დროს (იხ. § 50). შეიძლება მომზადდეს ხსნარი, რომელიც შეიცავს მოცემული ელემენტის როგორც დაქანგულ, ისე აღდგენილ ფორმებს ($A_{\text{ფა}}$, $A_{\text{აღ}}$), ტოლი და საკმაოდ დიდი კონცენტრაციით, მაგალითად $1M$. მაშინ (2) პროცესი შეიძლება წავიდეს ორივე მიმართულებით და ელექტრონების შემოერთებით ან გაცემით გამოწვეული წონასწორობის რალაც გადახრა კონცენტრაციებს არსებითად არ შეცვლის. ასეთ ხსნარში უშვებენ პლატინის მეთულს და მას აერთებენ წყალბადის ელექტროდთან გალვანურ ელემენტში (ნახ. 84). წყალბადის ელექტროდის დაწერილობითი აღწერა ნახეთ § 50. წყალბადის ელექტროდზე შესაძლებელია პროცესი



* საკმაოდ კარგად შესწავლილი სისტემებისათვის პოტენციალს ზომავენ ისეთ ხსნარში, სადაც $A_{\text{ფა}}$ და $B_{\text{აღ}}$ ფორმების აქტივობა უდრის ერთს. აქტივობის შესახებ იხ. § 13.

წყალბადის ელექტროდის პოტენციალი, როცა წყალბად-იონების კონცენტრაცია უდრის 1N (უფრო სწორად წყალბად-იონების აქტივობა უდრის 1), როგორც ცნობილია, მიღებულია ნულის ტოლად. თუ დაეანგული ფორმა უფრო ძლიერად აკავშირებს ელექტრონებს, ვიდრე H^+ იონები, მაშინ გალვანურ ელემენტში ელექტრონების ნაკადი, პოტენციომეტრის გავლით, მიიმართება წყალბადის ელექ-



ნახ. 85. ზოგიერთი სისტემის დაენგვის პოტენციალის მწკრივი.

ტროდიდან საკვლევისაკენ. დენის მიმართულებად მიღებულია ელექტრონების მოძრაობის საწინააღმდეგო მიმართულება*, ამრიგად, საკვლევი ელექტროდი ამ:

* ელექტროდენი არის ელექტრონების გარკვეული მიმართულებით მოძრაობა. ამიტომ უმჯობესია დენის მიმართულებად მივიჩნიოთ არა ელექტრონების მოძრაობის საწინააღმდეგო მიმართულება, არამედ მათი მოძრაობის თანხედენილი. ქართული თარგმანის რედაქტორი (გ.ს.).

შემთხვევაში იქნება დადებითი. პოტენციალის ნიშანი* და მისი რიცხვითი მნიშვნელობა ვოლტებით ისაზღვრება პოტენციომეტრით. თუ ავიღებთ, როგორც აღნიშნული იყო 1M ხსნარს $A_{\text{ფ.}}$ და $A_{\text{დფ.}}$ მიმართ, მაშინ გაზომვა გვაძლევს ნორმალური დაქანგვის პოტენციალის სიდიდეს***, რომელსაც E_0 -ით აღნიშნავენ.

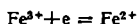
85-ე ნახაზზე მოცემულია დაქანგვის პოტენციალის მნიშვნელობა ზოგიერთი სისტემისათვის (დაძაბულობის რიგის ანალოგიურად—იხ. ნახ. 37, გვ. 232). ნახაზზე ნაჩვენებია დაქანგვის უმაღლესი და უმდაბლესი ფორმა და მოცემულია ნორმალური პოტენციალების სიდიდეები ვალენტობის ცვლილების დროს***.

თუ ვიცით $A_{\text{ფ.}}$, $A_{\text{დფ.}}$ და $B_{\text{ფ.}}$, $B_{\text{დფ.}}$ გადასვლების დაქანგვის პოტენციალები, როდესაც მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციები უდრის 1M (ან მყარი ფაზის თანაობისას, თუ წონასწორობის ერთ-ერთი კომპონენტი უხსნადია). შეიძლება გავითვალისწინოთ პროცესის მიმართულება. რიგ შემთხვევაში (იხ. ქვემოთ) შეიძლება პოტენციალი გამოვთვალოთ სხვა პირობებისათვის და, ამრიგად, გავითვალისწინოთ პირობების გავლენა პროცესის მსვლელობასა და მიმართულებაზე. ცხადია, თუ ყველა მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციები უდრის 1M, თითოეულ სისტემას, რომელიც ვრცელდება (ნახ. 85) მეორეზე უფრო მაღლა, შეუძლია წართვას ელექტრონები უკანასკნელს. ამგვარად, ყოველ სისტემას, რომელიც ზემოთაა მოთავსებული მასზე ქვემოთ მოთავსებული სისტემის მიმართ შეუძლია იყოს დამქანგავი****.

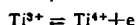
მ ა გ ა ლ ი თ ი. პროცესის მიმართულების საკითხი 1 M ხსნარებისათვის წყდება შესაბამისი ნორმალური პოტენციალების უბრალო შედარებით. ასე მაგალითად, იმის გასაგებად თუ რა მიმართულებით წაეა რეაქცია



ეპოულობთ შესაბამისი ცალკეული (ან ელექტრონულ-იონური) პროცესების ნორმალურ პოტენციალებს.



$$E_0' = +0,77 \text{ V};$$



$$E_0'' = +0,10 \text{ V};$$

აქედან ჩანს, რომ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ სისტემა უფრო ძლიერად იზიდავს ელექტრონებს, ვიდრე, $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ სისტემა. ამიტომ თუ შევადგენთ ვალანსურ ელემენტს 1M ხსნარებისაგან Fe^{3+} Fe^{2+} -თან (ერთ

* პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობა ვოლტებით ისაზღვრება პოტენციომეტრით, ზოლო პოტენციალის ნიშნის განსაზღვრა პოტენციომეტრით შეუძლებელია. ეფიქრობთ, რომ ეს გაუსწორებლად გაპარული კორექტურული შეცდომაა.

პოტენციალის ნიშანი პლუსი (+) თუ მინუსი (—) პირობითია, იგი დამოკიდებულია მასზე პოტენციალის ნიშნის რომელ სისტემას იზიარებს ესა თუ ის ავტორი—ლუისისა თუ ლუტერისას. ჯამწუხაროდ სადღისოდ პოტენციალის ნიშნის შესახებ არ არსებობს საერთაშორისო შეთანხმება, რაც ხშირად გაუგებრობას იწვევს, ზოგჯერ კი — უკრიოზსაც. ქართული თარგმანის რედაქტორი (გ. ს.).

** თუ პოტენციალი ექუთვნის ხსნარს, რომელშიაც $A_{\text{ფ.}}$ და $A_{\text{დფ.}}$ აქტიუბა უდრის ერთს, ლაპარაკობენ სტანდარტული დაქანგვის პოტენციალზე.

*** იმ შემთხვევაში, როცა რეაქციაში მონაწილეობას იღებს წყალბადის (მიდროქსილის) იონები, 85-ე ნახაზზე მოცემული პოტენციალების სიდიდეები განკუთვნილია ამ იონების 1 M კონცენტრაციებისათვის.

**** მაგრამ ეს იმას როდი ნიშნავს, რომ ზემოთ მოთავსებული სისტემის პოტენციალ უფრო მაღალია მის ქვემოთ მოთავსებულ სისტემის პოტენციალზე (ნახ. 85).

ნორმალურ პოტენციალთა ვერტიკალურ მწკრივში დადებითი პოტენციალების განლაგება წყალბადის ნორმალური პოტენციალის ზემოთ უდავოდ პირობითია, რადგან არსებობს და მიღებულია საწინააღმდეგო განლაგება—უარყოფითი პოტენციალებისა წყალბადისაზე ზემოთ, დადებითებისა კი—ქვემოთ. ქართული თარგმანის რედაქტორი (გ. ს.).

ნახევარელემენტი), და Ti^{4+}/Ti^{3+} -თან (მეორე ნახევარელემენტი), ელექტრონების ნაკადი წავა Ti^{4+}/Ti^{3+} სისტემიდან Fe^{2+}/Fe^{3+} სისტემისაკენ და პოტენციომეტრი გვიჩვენებს: 0,77—0,10 = 0,67 V. ამგვარად, სამვალენტოანი რკინის შეიძლება იყოს დამჟანგავი სამვალენტოანი ტიტანის მიმართ, მაშინ როცა ოთხვალენტოანი ტიტანი არ შეიძლება იყოს დამჟანგავი ორვალენტოანი რკინის მიმართ, ე. ი. რეაქცია (5) წავა მარჯვნივ.

რეაქციის მიმართულების გასაგებად დაეანგვა-ალდგენის პოტენციალების გამოყენების ზოგადი საკითხები და იგრეთვე დაეანგვა-ალდგენის რეაქციების წონასწორობის მუდმივასა და პოტენციალს შორის კავშირი, განხილულია თვისებითი ანალიზის კურსში*.

ქვემოთ ვიხილავთ საკითხებს, რომლებიც უფრო სპეციფიკურია რაოდენობითი ანალიზისათვის. უპირველეს ყოვლისა, მათ მიეკუთვნება გარემოს და კომპონენტების კონცენტრაციის გაელენა. ამისათვის შეიძლება ვისარგებლოთ პოტენციალისა და წონასწორობის მუდმივას შორის კავშირის განტოლებით. მაგრამ ხსენებული განტოლების გამოყენება საქმოდ რთულია. ამიტომ ცალკეულ ამოცანებს ამოხსნისას ქვემოთ გამოყენებულია მიახლოებითი გამოთვლის შედარებითი მარტივი ხერხი.

პოტენციალის დამოკიდებულება რეაქციის ხასიათზე, არესა და კონცენტრაციასზე. დაეანგვა-ალდგენის რეაქციის განხილვისას მხედველობაში უნდა გვქონდეს დაეანგვის პოტენციალის შემდეგი თავისებურება.

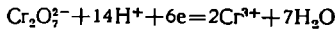
1. E_0 მნიშვნელობა ეკუთვნის არა ელემენტს, არამედ განსაზღვრულ სისტემას, ე. ი. ვალენტობის შეცვლის განსაზღვრულ რეაქციას. ამიტომ ელემენტებისათვის რომლებიც ორზე მეტ ვალენტურ ფორმაში არსებობს, მოცემულია პოტენციალის რამდენიმე მნიშვნელობა. ასე მაგ. (იხ. ნახ. 85) ქრომის ვალენტობის შეცვლას 6-დან 3-მდე ($Cr_2O_7^{2-}$ -ის გადასვლა Cr^{3+} -ში მყავე არეში), ახასიათებს ნორმალური პოტენციალის სიდიდე $E_0^1 = +1,36V$, ხოლო ვალენტობის შეცვლას 3-დან 2-მდე (ე. ი. წონასწორობისათვის $Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$) ნორმალური პოტენციალის სიდიდე $E_0^{2'} = -0,41V$ არ შეიძლება აგრეთვე ვილაპარაკოთ, მაგალითად, „რკინის დაეანგვის პოტენციალის“ გარკვეულ სიდიდეზე, რადგან რეაქციისათვის $Fe^{2+} + e = Fe^{3+}$ ნორმალური პოტენციალი $E_0^1 = +0,77V$, ხოლო რკინის გადასვლას ორვალენტოანიდან მეტალურში ($Fe^{2+} + 2e = Fe^0$) ახასიათებს სულ სხვა ნორმალური პოტენციალის მნიშვნელობა: $E_0^{2''} = -0,44V$; და ბოლოს შესაძლებელია სამვალენტოანი რკინის გადასვლა მეტალურში ($Fe^{3+} + 3e = Fe^0$) რომლისთვისაც დამახასიათებელი სიდიდეა $E_0^{3'''} = -0,04V$.

2. ნორმალური პოტენციალის მნიშვნელობა ეკუთვნის არეს გარკვეულ პირობებს. ასე მაგალითად, 85-ე ნახაზზე მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ჩვეულებრივ პირობებში (მყავე არეში) ორ და ოთხვალენტოან კალსას შორის წონასწორობისათვის ნორმალური პოტენციალს აქვს მნიშვნელობა $E_0^1 = +0,15V$. იგივე ვალენტური გადასვლა კალისათვის ტუტე არეში, როცა ჰიდროქსილ-იონების კონცენტრაცია არის 1M (ე. ი. სისტემა: სტანატი-სტანიტი), ხასიათდება უფრო უარყოფითი პოტენციალით: $E_0^{1''} = -0,96V$. ამრიგად, Na_2SnO_3 (ტუტე არეში) წარმოადგენს გაცილებით უფრო ძლიერ აღმდგენელს, ვიდრე Sn^{2+} მყავე არეში.

85-ე ნახაზზე მოცემულია ექვსვალენტოანი ქრომის სამვალენტოანში (და პირაქით**) გადასვლის ნორმალური პოტენციალი. ეს მნიშვნელობა მოცემულია რეაქციისათვის:

* Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. Курс химического качественного анализа. Госхимиздат, 1960, стр. 169 и след.

** როგორც აღნიშნული იყო, დაეანგვის პოტენციალი ასახავს, უმდაბლეს ვალენტურ ფორმასთან წონასწორობაში მყოფ უმაღლესი ვალენტური ფორმის, ელექტრონებისადმი სწრაფის ენერჯიას. ამრიგად, დაეანგვის პოტენციალის ნიშანი და სიდიდე არ არის დამოკიდებული რეაქციის განტოლების შედგენის ამა თუ იმ წესზე.



მნიშვნელობა $E_0^1 = 1,36 \text{ V}$ ეკუთვნის ყველა კომპონენტის, მათ შორის წყალბად-იონების, 1M კონცენტრაციებს. მაგრამ, როგორც რეაქციის ელექტრონული განტოლებიდან ჩანს, დაქანგვა-აღდგენის პროცესში მონაწილეობას ლე-ბულობს წყალბად-იონები და ამიტომ მათი კონცენტრაციის შეცვლა დიდ გავლენას ახდენს პოტენციალის მნიშვნელობაზე. მართლაც, იგივე ვალენტური გადასვლა ქრომისათვის (ექვსვალენტოვანიდან სამვალენტოვანამდე), ტუტე არეში, როცა ჰიდროქსიდ-იონების კონცენტრაცია არის 1M , დაქანგვის პოტენციალის გაცილებით უარყოფითი მნიშვნელობით ხასიათდება, სახელდობრ $E_0 = -0,12\text{V}$.

ამრიგად, ქრომატი (ან ბიქრომატი) შეევე არეში ძლიერი დამქანგავია; თუმცა უკვე სუსტ შეევე არეში იგი არ გამოყოფს მაგალითად იოდს, კალიუმის იოდიდის ხსნარიდან. ქრომის შებრუნებულ გადასვლისათვის სამვალენტოვანიდან ექვსვალენტოვანამდე, როგორც იმავე ელექტრონულ-იონური რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, საჭიროა წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირება, ე. ი. ტუტე არე ხელს უწყობს ქრომის დაქანგვას, თუ საჭიროა ქრომის დაქანგვა, რაც იმას ნიშნავს, რომ მან ითამაშოს აღმდგენლის როლი, ამისათვის საჭიროა უფრო უარყოფითი გავხადოთ მისი პოტენციალი. ამის მიღწევა შეიძლება წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებით.

დაქანგვის პოტენციალის სიდიდეზე, წყალბად-იონების კონცენტრაციის გარდა, გავლენას ახდენს აგრეთვე სხვა ფაქტორები, მაგალითად კომპლექსწარმოქმნა და ა. შ. ამიტომ საცნობარო ცხრილებში ნორმალური პოტენციალის მოძებნისას ყურადღება უნდა მიექცეოდ არა მარტო დასაქანგი ან აღსადგენი კომპონენტების ვალენტურ ფორმებს, არამედ აგრეთვე რეაქციის არეს. ცხრილებში მოტანილი ნორმალური პოტენციალის მნიშვნელობები ეკუთვნის მოცემულ ცალკეულ (ელექტრონულ-იონურ) რეაქციაში აღნიშნულ ყველა კომპონენტის 1M კონცენტრაციას (1g-იონი 1 ლ-ში).

3. დაქანგვის პოტენციალი აგრეთვე იცვლება კონცენტრაციების თანაფარდობის შეცვლით. ცხადია, რაც მეტია დაქანგული ფორმის შედარებით შემცველობა, იმდენად უფრო დადებითია სისტემის დაქანგვის პოტენციალი; და პირიქით, რაც მეტია აღდგენილი ფორმის კონცენტრაცია, იმდენად უფრო უარყოფითია სისტემის დაქანგვის პოტენციალი. დაქანგვის პოტენციალი, რომელიც ახასიათებს სისტემას სხვადასხვა ცვალებად პირობებში, აღინიშნება E_x -ით. E_x -სა და E_0 -ს შორის კავშირის გამოყვანა, შეიძლება თერმოდინამიკის კანონების საფუძველზე და გამოსახება ნერნსტის ფორმულით:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[A_{\text{აღ.}}]}{[A_{\text{დაგ.}}]} \quad (6)$$

სადაც E_x არის სისტემის ($A_{\text{აღ.}} + n\text{e} = A_{\text{დაგ.}}$) პოტენციალი მოცემულ კონკრეტულ პირობებში; E_0 — ნორმალური პოტენციალი; R — გაზის მუდმივა; T — აბსოლუტური ტემპერატურა; n — ელექტრონების რიცხვი მოცემულ ელექტრონულ-იონურ წონასწორობაში; F — ფარადის რიცხვი (96 500 კულონი).

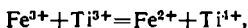
შესაბამისი მუდმივი სიდიდეების მნიშვნელობების ჩასმით (T -სათვის მიღებულია მნიშვნელობა $273 + 30$, ე. ი. 30° ასგრადუსიანი სკალის მიხედვით), და თუ ნატურალური ლოგარითმებიდან ათობით ლოგარითმებზე გადასვლისას გადაყვა-

ჩის კოეფიციენტს შეეიტანო, ზემოთ აღნიშნული განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$E_x = E'_0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[A_{\text{კა.}}]}{[A_{\text{დგ.}}]} \quad (7)$$

ამ ფორმულით სარგებლობენ დაქანვის პოტენციალზე მორეაგირე იონების კონცენტრაციის გავლენის გამოსათვლელად*.

1M კონცენტრაციების დროს ცხადია, $\lg \frac{1}{1} = 0$ და $E_x = E_0$. თუ მაგალითად, შევურევთ ერთმოლურ ხსნარებს Ti^{4+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} და Fe^{2+} იონების მიმართ მაშინ წავა რეაქცია



მართლაც, ცალკეული რეაქციის პოტენციალი ასე გამოისახება:

$$E'_x = E'_0 + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

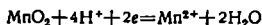
$$E''_x = E''_0 + 0,06 \lg \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = 0,10 + 0,06 \lg \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$$

1M კონცენტრაციების დროს $E'_x = E'_0 = +0,77V$ და $E''_x = E''_0 = 0,1V$. რეაქციის შედეგად სამვალენტოვანი რკინის კონცენტრაცია მცირდება, ხოლო ორვალენტოვანისა—იზრდება. ამრიგად, პირველი ელექტრონულ-იონური წონასწორობის ($Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$) პოტენციალი თანდათან მცირდება. მეორე ელექტრონულ-იონური წონასწორობის ($Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + e$), პოტენციალი კი პირიქით იზრდება, რადგან სამვალენტოვანი ტიტანი იხარჯება რკინის ალდგენაზე, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ოთხვალენტოვანი ტიტანი. ამრიგად, ურთიერთქმედების შედეგად ამ ორი ელექტრონულ-იონური პროცესის პოტენციალთა სხვაობა მცირდება. წონასწორობა დამყარდება კონცენტრაციების ისეთი შეფარდებისას, როდესაც ორივე პოტენციალი (E'_x და E''_x) ერთმანეთს გაუტოლდება. მოცემულ შემთხვევაში ეს მოხდება პოტენციალის შემდეგი მნიშვნელობისას:

$$E'_x = E''_x = \frac{E'_0 + E''_0}{2} = +0,44 \text{ v.}$$

* ზოგად შემთხვევაში, თუ მორეაგირე ნივთიერებები აღებულია ეკვივალენტური რაოდენობით, წონასწორობა მყარდება ისეთი კონცენტრაციების დროს, რომელიც უპასუხებს პოტენციალის შემდეგ მნიშვნელობას**.

* თუ ერთ-ერთი კომპონენტი უხსნალოა, მაშინ პოტენციალის მნიშვნელობა ეკუთვნის ნაჯერ მსნარს (მყარი ფაზის სიჭარბის დროს). ასეთ პირობებში მოცემული კომპონენტის კონცენტრაცია მუდმივია და ამიტომ არ შედის პოტენციალის გამოსახულებაში. ასე მაგალითად, რეაქციისათვის



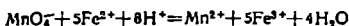
პოტენციალის გამოსახულებას აქვს ასეთი სახე:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}$$

** ამ განტოლების გამოყენება მოცემულია პოტენციომეტრიული ანალიზის სახელმძღვანელოებში.

$$E = \frac{bE'_0 + aE''_0}{a+b}$$

სადაც E'_0 და E''_0 დაეანგული და აღდგენილი სისტემების ნორმალური პოტენციალებია, ხოლო a და b რეაქციის განტოლებაში კოეფიციენტები დამაანგვეთან და აღმდგენელთან. ასე მაგ. რეაქციისთვის:

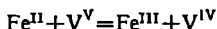


წინასწორობის მდგომარეობაში პოტენციალი ტოლია:

$$E = \frac{5 \cdot 1,52 + 1 \cdot 0,77}{5+1} = 1,39 \text{ v.}$$

გატიტერის მრუდები. დაეანგვა-აღდგენითი გატიტერის პროცესში მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციისა და პოტენციალის ცვლილებები შესწავლილია ექსპერიმენტულად და რიგ შემთხვევაში შესაძლებელია მათი გამოთვლანერსტის ფორმულის საფუძველზე.

გასატიტრ ხსნარში შეიძლება ჩაეუშვათ პლატინის ელექტროდი და ხსნარი ნახევრად შედგენილი ტიხრით შეეაერთოთ წყალბადის ნორმალურ ელექტროდთან ისე, როგორც ეს აღწერილია დაეანგვის პოტენციალის შესახებ საკითხის განხილვისას. გასატიტრ ხსნარში ჩაშვებული პლატინის ელექტროდს წყალბადის ელექტროდთან ერთად უერთებენ პოტენციომეტრს. გატიტერის პროცესში იცვლება დაეანგული და აღდგენილი ფორმების კონცენტრაციები და ამიტომ იცვლება სისტემის დაეანგვის პოტენციალიც. ასე მაგ.: ორვალენტოვანი რკინის (შემდგომ აღნიშნულია Fe^{II}) მარილის ხსნარის გატიტერისას, ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის (შემდგომ აღნიშნულია V^{V}); მარილის ხსნარით, წარმოიქმნება სამვალენტოვანი რკინის (Fe^{III}) და ოთხვალენტოვანი ვანადიუმის (V^{IV}) შესაბამისი შენაერთები). რეაქცია შეიძლება გამოვსახოთ სქემით:



ვინაიდან გატიტერის დასაწყისში აღმდგენელი დიდი რაოდენობითაა, ამიტომ სისტემის დაეანგვის პოტენციალი უფრო უარყოფითი იქნება. გატიტერის დროს სამვალენტოვანი რკინის კონცენტრაცია თანდათან მატულობს და ამიტომ ნერსტის ფორმულის თანახმად:

$$E_x = E'_0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$$

პოტენციალიც თანდათან უფრო დადებითი ხდება. ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად (როგორც გატიტერის სხვა შემთხვევაში, იხ. § 72) კონცენტრაცია მკვეთრად იცვლება, რადგან მცირე რაოდენობა V^{V} მიმატებისას იეანგება ნარჩენი Fe^{II} და შეფარდება $[\text{Fe}^{\text{III}}] : [\text{Fe}^{\text{II}}]$ მკვეთრად მატულობს, ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ პოტენციალი იცვლება — დასაწყისში უფრო მკვეთრად, შემდეგ კი — თანდათანობით. ეს გამოწვეულია იმით, რომ დასაწყისში წარმოიქმნება V^{V} შესამჩნევი ჰარბი რაოდენობა, რის გამოც შეფარდება $[\text{V}^{\text{V}}] : [\text{V}^{\text{IV}}]$ მკვეთრად მატულობს, რის გამოც პოტენციალი უფრო დადებითი ხდება:

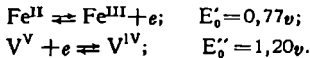
ამონიუმის ვანადატის ხსნარით 100 მლ 0,1 N FeSO₄ ხსნარის გატიტრება
10 N H₂SO₄ თანაობისას *

მიმატებულია 0,1N ამონიუმის ვანადატის ხსნარი მლ (გატიტრულია Fe ^{II} პროცენტობით)	სისტემის პოტენციალის განმსაზღვრელი იონების კონცენტრაციების შეფარდება	პოტენციალი $E_x = E_0 + 0,06 \lg \frac{[A_{ox.}]}{[A_{red.}]} v$;
0	$\frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} \approx \frac{0,01}{100} = 10^{-4}$	0,77+0,06 lg 10 ⁻⁴ =0,53
1	$\frac{[Fe^{II}]}{[Fe^{II}]} \approx \frac{1}{100} = 10^{-2}$	0,77+0,06 lg 10 ⁻² =0,65
9	$\frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} \approx \frac{9}{91} = 10^{-1}$	0,77+0,06 lg 10 ⁻¹ =0,71
50	$\frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} \approx \frac{50}{50} = 1$	0,77+0,06 lg 1=0,77
91	$\frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} \approx \frac{91}{9} = 10$	0,77+0,06 lg 10=0,83
99	$\frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} \approx \frac{99}{1} = 100$	0,77+0,06 lg 100=0,89
100	$\frac{[V^V]}{[V^{IV}]} = \frac{[Fe^{II}]}{[Fe^{III}]}$	$\frac{E_0' + E_0''}{2} = \frac{0,77+1,20}{2} = 0,99$
101	$\frac{[V^V]}{[V^{IV}]} \approx \frac{1}{100} = 10^{-2}$	1,20+0,06 lg 10 ⁻² =1,08
110	$\frac{[V^V]}{[V^{IV}]} \approx \frac{10}{100} = 10^{-1}$	1,20+0,06 lg 10 ⁻¹ =1,14

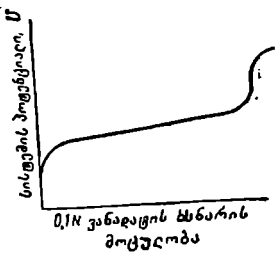
$$E_x' = E_0'' + 0,06 \lg \frac{[V^V]}{[V^{IV}]}$$

ამის შემდეგ V^V შემცველი ხსნარის სიჭარბით დამატებისას, V^V კონცენტრაცია უკვე არც ისე მკვეთრად იზრდება **.

განტოლებები და ცალკეული წერტილების გამოთვლის დეტალები, წყალბადიონების მუდმივი კონცენტრაციის დროს, მოცემულია მე-14 ცხრილში. გატიტრის დასაწყისში მიღებულია (პირობით), რომ ორვალენტოვანი რკინის მარილის ხსნარი, მინარევის სახით, შეიცავს 0,01% სამვალენტოვან რკინას. ნორმალური პოტენციალების მნიშვნელობებია:



ნახ. 86. ორვალენტოვანი რკინის მარილის 0,1N ხსნარის ვანადატით გატიტრის მრუდი.



გატიტრის მრუდის ზოგადი სახე მოცემულია 86-ე ნახაზზე.

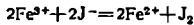
* 10 N H₂SO₄ არეში V^V/V^{IV} სისტემის ნორმალური პოტენციალი E₀'=1,2 v. იხ.: В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко. Ванاداتометрия, Металлургиядат, 1950.

** კონცენტრაციის ერთდამოკიდებელი გაზრდისათვის საჭიროა V^V—შემცველი ხსნარის სულ უფრო მეტი რაოდენობით დამატება; იხ. ანალიგიური მრუდები § 72.

§ 97. ხსნარის pH-ის ბავშვანა დაქანბვის კოტენციონალზე

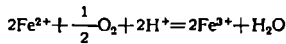
დაქანბვის პოტენციალი მჭიდრო კავშირშია მოცემული ელემენტის დამახასიათებელ თვისებებთან. ამასთან ერთად, დაქანბვა-აღდგენის რეაქციები ღიდადა დამოკიდებული ვარემოს პირობებზე, განსაკუთრებით კი ხსნარის pH-ზე.

საჭიროა განვსაზღვროთ, ვალენტობის ცვლილებასთან დაკავშირებულ რეაქციებზე ხსნარის მჟავიანობის გავლენის ორი მხარე. ზოგ შემთხვევაში პოტენციალი სხვაობა სავსებით საკმარისია რეაქციის განსაზღვრული მიმართულებით მიმდინარეობისათვის, მაგრამ მიუხედავად ამისა, პროცესი ნელა მიმდინარეობს. წყალბად-იონების კონცენტრაციის ცვლილება დიდ გავლენას ახდენს პროცესის სიჩქარეზე. ამ გავლენას რთული ხასიათი აქვს და არ არის უშუალოდ დაკავშირებული რეაქციის სივრთო ვანტოლებასთან. ასე მაგალითად, რეაქციის ვანტოლებაში



ისულ არ შედის წყალბად-იონები, მაგრამ რეაქცია ვაცილებით სწრაფად მიდის ხსნარის შემჟავებისას.

ვანტობლით ორვალენტოვანი რკინის დაქანბვის რეაქციას აქვს შემდეგი სახე:



ამ ვანტოლების მიხედვით წყალბად-იონების კონცენტრაციის ვაცილება იწყებს წონასწორობის ვადახრას მარჯვენა (ე. ი. საბოლოო ქაში ზრდის დაქანბული რკინის პროცენტულ შემცველობას). მაგრამ pH ველენას რეაქციის სიჩქარეზე აქვს სრულიად საწინააღმდეგო ხასიათი: ძლიერ შემჟავებულ ხსნარში რკინის დაქანბვა მიდის ძალიან ნელა. ამრიგად, სხვადასხვა კატალიზატორების (მათ შორის H^+ იონების) გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე აქვს თავისებური ხასიათი და ჩვეულებრივ არ არის უშუალოდ დაქანბვითი დაქანბვის პოტენციალის სიდიდესთან.

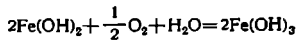
სხვა შემთხვევებში წყალბადის იონების კონცენტრაცია ხშირად უშუალო გავლენას ახდენს დაქანბვის პოტენციალზე და ამრიგად, განსაზღვრავს პროცესის მიმართულ ბუნებას. ცნობილია, მაგალითად, რომ კალიუმის პერმანგანატი ან კალიუმის ბიპრომატი მჟავე არეში კალიუმის ბრომიდიდან ვამოყოფს ბრომს, ტუტე არეში კი პირიქით, ბრომი (ნატრიუმის ჰიპობრომიტი, Cu^{2+} -ის როგორც კატალიზატორის თანაობისას) ვანგავს Mn^{2+} და Cr^{3+} იონებს პერმანგანატამდე და ქრომატამდე.

დაქანბვა-აღდგენის პროცესის მიმართულებაზე წყალბად-იონების კონცენტრაციის გავლენა სავრთოდ საკმაროდ რთულია**. ძირითადათ ეს გავლენა მდგომარეობს შემდეგში.

ვალენტობის ცვლილების ზოგვიერთი ელექტრონულ-იონური (ცალკეული) პროცესები არ არის დამოკიდებული (ან თითქმის არ არის დამოკიდებული) ხსნარის pH-ზე, რადგან წყალბად-იონები არ შედიან რეაქციის ვანტოლებაში. ასეთია, მაგალითად, პროცესები**.



* ტუტე ხსნარებში რეაქციის ვანტოლება იცვლება, რადგან წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდის ნალექი:

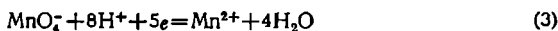


ჰიდროქსილიონების კონცენტრაციის ვაზრდისას წონასწორობა ვადახრება მარჯვენა $Fe(OH)_2$ -ის $Fe(OH)_3$ -თან შედარებით უფრო ნაკლები ხსნადობის ვამო.

** იხ. მაგალითად, Я. И. М и х а й л е н к о. Введение в химический анализ. Госхимиздат. 1933; А. К. Б а б к о, сборник научных работ Киевского политехнического института, № 7, стр. 3, 1936.

*** pH-ის მნიშვნელობის რაღაც ზღვრის შემდეგ მიმდინარეობს თანაური პროცესები, რომლებიც თხოულობენ რეაქციის ვანტოლების შესაბამისად შეცვლას. ასე მაგ. pH 3 დროს (1) სისტემაში წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდის ნალექი; pH=9-ის დროს (2) სისტემაში წარმოიქმნება H_2O შესაძენევი რაოდენობა. ტუტესში მხედველობაშია მიღებული pH-ის მხოლოდ ვანსაზღვრული ინტერვალა, რთოა ადგილი არა აქვს თანაურ პროცესებს.

მაგრამ დაეანგულ (ან ალდგენილ) ფორმაში მყოფი მრავალი ელემენტი ხსნარში არსებობს რთული (კომპლექსური) ქანგბადშემცველი იონების სახით. ასეთ შემთხვევაში ელექტრონულ-იონური რეაქცია, ჩვეულებრივად, მიმდინარეობს წყალბად-იონების უშუალო მონაწილეობით, მაგ.:



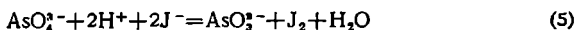
ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ პერმანგანატის ალდგენა არ არის დაკავშირებული მარტო 5 ელექტრონის შექმნასთან. ერთდროულად აქ მიმდინარეობს MnO_4^- რთული იონის დაშლა და წყლის მოლეკულების წარმოქმნა ქანგბადისა და წყალბადის იონებისაგან*. პროცესის ამ მხარეს დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის საერთო ენერგეტიკული დახასიათებისათვის. ასეთ შემთხვევაში დაეანგვის პოტენციალი დამოკიდებულია არა მარტო დაეანგული (MnO_4^-) და ალდგენილი (Mn^{2+}) ფორმების კონცენტრაციებზე, არამედ აგრეთვე წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (4)$$

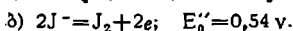
ხარისხი, რომელშიც შედის $[\text{H}^+]$ (4) განტოლების უკანასკნელ წევრში, განისაზღვრება (3) ელექტრონულ იონურ რეაქციაში წყალბად-იონებთან დასმული კოეფიციენტით.

ამრიგად, pH-ის შეცვლა ერთი ერთეულით იწვევს ლოგარითმის ნიშნის შემდეგ მდგარი წილადის მნიშვნელობის შეცვლას $10^{\pm 0,12}$ -ჯერ.

წყალბად-იონების კონცენტრაციის გავლენა დამახასიათებელია, მაგ., რეაქციისათვის, რომელზედაც დამყარებულია დარიშხანის იოდმეტრიული განსაზღვრა:



განვიხილოთ ორი ელექტრონულ-იონური რეაქცია:



ბ. სისტემის დაეანგვის პოტენციალი, საკმაოდ ფართო ზღვრებში არ არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე. ამასთან, ა რეაქციაში მიმდინარეობს არა მარტო ხუცეალენტოვანი დარიშხანის მიერ ორი ელექტრონის შექმნა; ერთდროულად აუცილებელია ნაწილობრივ დაშვალთ არსენატის რთული იონი; სახელდობრ, შევბოჭოთ ქანგბადის ერთი იონი, რისთვისაც საჭიროა დაეხარჯოთ ორი იონი წყალბადი. ამრიგად, ა რეაქციის განტოლებისათვის პოტენციალის გამოსახულებას აქვს სახე:

$$E'_x = E'_0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} \quad (6)$$

ყველა მორეაგირე კომპონენტების, მათ შორის წყალბად-იონების 1M კონცენტრაციის დროს გვაქვს:

$$E'_x = E'_0 + 0,03 \lg \frac{1 \cdot 1^2}{1} = E'_0 = 0,58 \text{ v.}$$

ეს პოტენციალი რამდენადმე უფრო დადებითია, ვიდრე ბ სისტემის პოტენციალი და ამიტომ ძლიერ მუყავე არეში ხუთეალენტოვანი დარიშხანი კალიუმის ი-

* შეიდეალენტოვანი მანგანუმის კავშირს ქანგბადთან აქვს კოვალენტური ხასიათი, ამიტომ ტერმინი „ქანგბადის იონები“ რამდენადმე პირობითია.

დიდიდან გამოყოფს იოდს. უფრო მაღალი მქავეიანობისას (6—10N HCl). გამოყოფილი იოდის რაოდენობის მიხედვით შეიძლება განვსაზღვროთ დარიშხანის მქავე.

მქავეიანობის შემცირებისას ა სისტემის პოტენციალი თანდათან მცირდება: ასე მაგ.: როცა $\text{pH} = 7$ და AsO_4^{3-} და AsO_3^{3-} კონცენტრაცია 1M (ან საერთოდ ერთმანეთის ტოლია), თუ (6) განტოლებაში ჩავსვამთ მნიშვნელობას

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7}$$

კოულობით

$$E'_x = E'_0 + \frac{0,06}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0,58 + 0,03 \lg (10^{-7})^2 = 0,58 - 0,42 = 0,16 \text{ v.}$$

ამრიგად, გარემოს შეცვლით ძლიერი მქავეიან ნეიტრალურამდე ა სისტემის დაქანგის პოტენციალი უფრო უარყოფითია 0,42V-ით*. ახლა: $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ სისტემის პოტენციალი გახდა ნაკლები, ვიდრე $J_2/2J^-$ სისტემისა. და, ამრიგად, იოდს შეუძლია დაქანგოს სამეალენტოვანი დარიშხანი ხუთვალენტოვანამდე. ამიტომ ნეიტრალურ (ან სუსტ ტუტე) არეში დარიშხანოვანი მქავეა და მისი მარილები შეიძლება გაუტიტროთ იოდის ხსნარით.

ხსნარის pH-ის გავლენის სხვა მაგალითები აგრეთვე დალექვისა და კომპლექს-წარმოქმნის რეაქციების გავლენა მოცემულია შესაბამისი განსაზღვრის მეთოდების განხილვისას.

§ 98. დაქანგვისა და ალდგენის შეუღლებული რეაქციები

ხშირ შემთხვევაში დაქანგვა-ალდგენის რეაქციები მიმდინარეობენ გაცილებით უფრო რთულად, ვიდრე ეს საერთო განტოლების მიხედვით გვეჩვენება. რეაქციის განტოლება ასახავს მხოლოდ საწყის ნივთიერებებს და საბოლოო პროდუქტებს, მაშინ როცა ვალენტობის შეცვლის პროცესში ხშირად წარმოიქმნება სხვადასხვა შუალედი პროდუქტები, რომელთაც აქვთ განსაკუთრებული თვისებები. ეს შუალედი პროდუქტები ხშირად არამდგრადია, სწრაფად გადადიან საბოლოო პროდუქტებში და არ ახდენენ გავლენას განსაზღვრაზე, თუ ხსნარში არ არსებობს გარეშე ნივთიერებები.

ორვალენტოვანი რკინის განსაზღვრის დროს პერმანგანატით, გოგირდმქავეს თანაობისას შედეგების გამოთვლისთვის არა აქვს მნიშვნელობა ზოგიერთი შუალედი შენაერთების წარმოქმნას; მნიშვნელოვანია ვიცოდეთ მხოლოდ რკინის და მანგანუმის საწყისი და საბოლოო ვალენტური მდგომარეობა. მდგომარეობა მკვეთრად იცვლება ზოგიერთი გარეშე ნივთიერების (მაგ. ქლორ-იონების) თანაობისას, რომლებიც მოცემულ პირობებში არ რეაგირებენ არც დამქანგავთან, არც ალმდგენელთან. არამდგრად შუალედ პროდუქტებს შეუძლიათ რიგ შემთხვევებში ურთიერთქმედება გარეშე ნივთიერებებთან (მაგ.: დაქანგვის ქლორ-იონები). ამრიგად, გარეშე ნივთიერება, რომელიც მოცემულ პირობებში ცალ-ცალკე რეაქციის ძირითად კომპონენტებთან თავისთავად არ რეაგირებს, ახლა აღმოჩნდება ვალენტობის ცვლილების პროცესში ჩაბმული. ასეთ პროცესებს დაქანგვა-ალდგენის შეუღლებული რეაქციები ეწოდებათ.

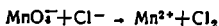
* ანალოგიურად შეგვიძლია გამოვთვალოთ, რომ pH-ის შეცვლით 0-დან 14-მდე (სხვა ერთნარი პირობების დროს) პოტენციალი იცვლება 0,84V-ით. ეს მნიშვნელობები დამახასიათებელია მრავალი პროცესისათვის, როცა ელექტრონული-იონურ განტოლებაში ელექტრონების რიცხვი წაღება-იონების რიცხვის ტოლია. თუ უჩანსკენელ პირობას არა აქვს ადგილი, ცვლილების სიღრმე იქნება სხვა, მაგრამ მისი ნიშანი დარჩება წინანდელი. ხსნარის pH-ის გაზრდით დაქანგვის პოტენციალი ყოველთვის უფრო უარყოფითი ხდება.

შეუღლებული რეაქციების განხილვისას ზოგჯერ სარგებლობენ ზოგიერთი სპეციალური ტერმინებით. ძირითად რეაქციას უწოდებენ პირველადს, ხოლო რეაქციას გარეშე ნივთიერების მონაწილეობით—მეორადს. ასე მაგ., (სქემატურად):

პირველადი რეაქცია:



მეორადი რეაქცია



ნივთიერებას, რომელიც ლებულობს მონაწილეობას ორივე პროცესში (მოცემულ მაგალითში MnO_2), უწოდება აქტორი. ნივთიერებას, რომელიც უშუალოდ მონაწილეობს აქტორთან და ამ რეაქციით „აინდეტირებს“ მეორად პროცესს, ეწოდება ინდექტორი. ნივთიერებას, რომელიც თავისთავად (მოცემულ პირობებში) არ რეაგირებს აქტორთან, მაგრამ ებმება მეორად რეაქციაში (ქლორის იონები), ეწოდება აქცეპტორი.

ეს ტერმინები რამდენადაც ამსუბუქებს პროცესის აღწერას, მაგრამ არ ააშკარავებს მის არსს. ასე მაგ.: ცხადია, მეორად რეაქციაში „აქტორი“ სულაც არ არის „აქტიური“ და „აქცეპტორთან“ რეაგირებს მხოლოდ ძირითადი პროცესის დროს წარმოქმნილი შუალედ პროდუქტი. ამგვარად, აღნიშნული ტერმინები პირობითია და არ აქვთ სახელწოდების შესაბამისი ფიზიკური არსი.

ზოგიერთ შემთხვევებში, მაგ. აზოტმჟეასა და მეტალურ თუთიას შორის რეაქციის დროს, აქტიური შუალედი პროდუქტები საკმაოდ ცნობილია. განზავებულ ხსნარებში, მეტალური თუთიის მოქმედებისას, შეიძლება NO_2^- -იონი რაოდენობრივად აღვადგინოთ ამიაკამდე (ან NO_2^- -იონებამდე). ამ დროს რეაქციის პროცესში ადგილი აქვს ზოგიერთი შუალედი პროდუქტების, როგორცაა აზოტის ორჟანგი (NO_2) ან აზოტოვანი მჟეა, წარმოქმნას*. მაგრამ პრაქტიკულად ამ შუალედი პროდუქტების წარმოქმნა არ ახდენს გავლენას რეაქციის მსვლელობაზე, რადგან ამ ნაერთების შემდგომი აღდგენისას მიიღება ამიაკი.

მდგომარეობა იცვლება ზოგიერთი გარეშე ნივთიერებების, მაგ. კალიუმის იოდიდის თანაობისას. ცნობილია, რომ განზავებულ ხსნარებში აზოტის მჟეა კალიუმის იოდიდთან არ გამოყოფს იოდს. მაგრამ თუ თუთიასა და აზოტმჟეას შორის მიმდინარეობს რეაქცია და ხსნარში არის კალიუმის იოდიდი, მაშინ ადგილი აქვს იოდის გამოყოფას. შუალედი პროდუქტები NO_2 და HNO_2 წარმოადგენენ უფრო ენერგიულ დამანავებებს, ვიდრე აზოტის მჟეა, და ამიტომ უანგავენ იოდის იონს. ეს შეუღლებული რეაქცია გამოიყენება NO_2^- -იონის აღმოსაჩენად თვისებით ანალიზში.

დაქანავა-აღდგენის დროს შუალედი პროდუქტების წარმოქმნას დიდი მნიშვნელობა აქვს სხვადასხვა ქიმიური რეაქციებისა და მრავალი სხვა მნიშვნელოვანი მოვლენების (ნელი უანგვა სხვადასხვა ბიოქიმიური პროცესების დროს, გაზის-ნარი საწვავის წვა ძრავებში და ა. შ.) დასახასიათებლად. საბჭოთა ბიოქიმიის ფუძემდებელმა აკად. ა. ნ. ბახმა** გვიჩვენა, რომ ცოცხალ ორგანიზმში უანგვით პროცესები დაკავშირებულია მრავალი ზეჟანგური ხასიათის შენაერთების წარმოქმნასთან. მრავალ აღმდგენელებზე უანგვადის მოქმედებით ის კი არ აღდგება უშუალოდ წყლამდე, ე. ი. O^{2-} -მდე, არამედ წარმოქმნის შუალედ საფეხურს—წყალბადის ზეჟანგს, რომელიც ძალიან აქტიური ნაერთია.

სხვადასხვა ტიპის დაქანავის შეუღლებული რეაქციები ფართოდ შეისწავლა შილოვმა***. ვრცელ ექსპერიმენტულ გამოკვლევებთან ერთად შილოვმა ღრმად განავითარა შეუღლებული რეაქციების თეორია, მოგვცა ძირითადი კლასიფიკაცია

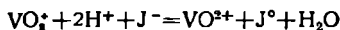
* Б. В. Некрасов, Курс общей химии. Госхимиздат, 1955, стр. 373.

** А. Н. Бах, Сборник избранных трудов, ОНТИ, 1937.

*** Н. А. Шилов. О сопряженных реакция окисления, 1905.

და ტერმინოლოგია, რომელიც გამოიყენება ამჟამადაც. შეუღლებული რეაქციები, სხვადასხვა აქტიური შუალედური საფეხურების წარმოქმნის გარდა, ზოგიერთ შემთხვევაში, დაკავშირებულია კომპლექსწარმოქმნასთან. ასე მაგალითად: ღვინის მყეპასთან კომპლექსში დაკავშირებული Fe^{2+} , Pt^{2+} და სხვა იონების დაჟანგვისას ხშირად შეიმჩნევა ღვინის მყეპას შეუღლებული დაჟანგვა, თუმცა ეს უკანასკნელი თავისთავად, იმავე პირობებში, არ იჟანგება მოცემული დამჟანგავით.

გარეშე ნივთიერებების ჩაბმა დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციებში დიდ ინტერესს იწვევს ვალენტობის ცვლილების პროცესის კინეზიმის შესასწავლად; კერძოდ, შესაძლებლობას გვაძლევს აღმოვაჩინოთ და შევისწავლოთ შუალედი პროდუქტების თვისებები. შეუღლებული რეაქციები რაოდენობით ანალიზში ჩვეულებრივად არასასურველ გავლენას ახდენენ და საჭიროა მის თავიდან ასაცილებლად ზომების მიღება. ასე მაგალითად: ხშირ შემთხვევაში წყალში გახსნილი ეანგბადი პრაქტიკულად არ ეანგავს ხსნარში არსებულ აღმდგენებს. ეანგბადი კალიუმის იოდიდის შემთავებული ხსნარიდან ძალიან ნელა გამოყოფს იოდს. იმ შემთხვევაში კი თუ ხსნარში, რომელშიც ეანგბადია გახსნილი, მიდის რეაქცია ხუთვალენტოვან ვანადიუმსა და კალიუმის იოდიდს შორის:



მაშინ გამოყოფილი იოდის რაოდენობა გაცილებით მეტია, ვიდრე ეს ვანადიუმის ეკვივალენტურ რაოდენობას შეესაბამება. სწორი შედეგები მიიღება თუ ნახშირორჟანგის წინასწარი ჩაბერვით მოვაცილებთ გახსნილ ეანგბადს. ორვალენტოვანი რკინის პერმანგანატით ვატიტერის დროს მარილმჟეა ხსნარში შეიმჩნევა ქლორონების შეუღლებული დაჟანგვა. პერმანგანატის განზავეებული ხსნარი ძალიან ნელა გამოყოფს ქლორს მარილმჟეადან. ამიტომ მრავალი ნივთიერება, მაგალითად, $SbCl_3$, $SnCl_2$ და სხვა, შეიძლება გავტიტროთ პერმანგანატით მარილმჟეათი შემთავებულ ხსნარში. მაგრამ ასეთ პირობებში ორვალენტოვანი რკინის ვატიტერის დროს იხარჩება მეტი პერმანგანატი, ვიდრე ეს უპასუხებს რკინის შემცველობას. რკინის* დაჟანგვის დროს წარმოქმნილი შუალედი პროდუქტები, ეანგაენ ქლორის იონებს და წარმოქმნილი ქლორი ნაწილობრივ ქროლდება. ამ მოვლენის თავიდან აცილება შეიძლება, თუ ხსნარში ჰარბად შევიტანოთ ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილებს. მანგანუმის იონების კონცენტრაციის გაზრდით პერმანგანატის დაჟანგვის პოტენციალი მცირდება:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

ამიტომ ორვალენტოვანი რკინის დაჟანგვა მიდის ნაკლებ ენერგიულად და აქტიური შუალედი ეანგის წარმოქმნის შესაძლებლობა მცირდება. გარდა ამისა, აქტიურ უმაღლეს ხარისხში დაჟანგული რკინა ალბათ უფრო სწრაფად რეაგირებს

* აქტიური შუალედი ნერთის შედგენილობა ზუსტად არაა დადგენილი; ვარაუდობენ ხუთვალენტოვანი რკინის ნერთის წარმოქმნას. ამ ვარაუდს საფუძვლად უდევს მანხობის შრომები (დაწერილებით ამის შესახებ ნახეთ ნ. ა. შილოვის წიგნი). ასე მაგალითად, თუ $K_2Cr_2O_7$ და KJ -ის ხსნარის ვაცივებულ ნარევი (შეუთავებლად ამ ხსნარში იოდი არ გამოყოფა) უმატებენ $FeSO_4$ -ის განსაზღვრულ რაოდენობას, ბიკრომეტი ეანგავს ორვალენტოვან რკინას და ერთდროულად გამოყოფა იოდიც (შეუღლებული დაჟანგვა). განსაზღვრულ პირობებში შემჩნეულია, რომ 1 გ-იან დაჟანგულ რკინაზე გამოყოფა 2 გ-ატომი იოდი. ამიტომ ვარაუდობენ, რომ რეაქციები მიდის შემდეგ სქემით:



Mn^{2+} იონთან, ვიდრე ქლორ-იონთან; წარმოქმნილი მანგანუმის უმაღლესი ვალენტური ფორმები ქლორისაგან განსხვავებით, არ ქროლდება და ენაგავს ხსნარში დარჩენილ ორვალენტოვან რკინას.

შუღლელზელი რეაქციების თეორიის სხვადასხვა საკითხებიდან მნიშვნელოვან ინტერესს იმსახურებს ზოგიერთი შუალედი ენაგველების მაღალი აქტივობა. ასე მაგ.: აზოტის მკავას აღდგენით მიღებული აზოტოვანი მკავა წარმოადგენს უფრო ენერგიულ დამენავს, ვიდრე აზოტის მკავა. წყალბადის ზეენავი (H_2O_2 ან O_2^- იონი) წარმოადგენს ენაგბადის აღდგენის პროდუქტს, მაგრამ H_2O_2 უფრო ძლიერი დამენავია, ვიდრე ენაგბადი. უფრო მეტიც, H_2O_2 შეიძლება იყოს აგრეთვე აღმდგენელიც ($O_2^{2-} = O_2 + 2e$); მკავე არეში პერმანგანატთან ურთიერთმკმედების დროს წყალბადის ზეენავი ეენავება ეენავბადამდე. ამკვე დროს წყალი, რომელიც წარმოადგენს ეენავბადის დენენავის დამალ საფეხურს, არ აღადგენს პერმენენავნატს. ამრიგად, H_2O_2 (ენენავბადის დენენავვის საშუალო ხარისხი) წარმოადგენს უფრო ძლიერ დამენენავს, ვიდრე უმაღლესი ხარისხი (O_2) და იმკვე დროს—უფრო ძლიერ აღმდგენელს, ვიდრე ეენავბადის სრული აღდგენის პროდუქტი (H_2O).

შუღლელ პროდუქტების მთელი რიგი თვისებური თვისებების ახსნა მდგომარეობს (სქემატურად) შემდეგში: გენიხილოთ ელემენტ A დენენავის სამ საფეხურზე: A_1 (დამალ საფეხური), A_2 (სამუღლესი) და A_3 (უმადლესი), ამასთან სხვადსხვა საფეხურები გენსხვავებთან ერთმანეთისაგან ეალენტობის ერთი ერთეულით. ეალენტობის შეცვლის პროცესის მუშაობა შეიძლება გემოქსნათო სიღლით E_n , ე. ი. პოტენცილის E (ინტენსივობის ფაქტორი) და ელექტრონების რიცხვის n (ტევადობის ფაქტორი) ნამრავლით. მოკმეულ შემთხვევაში შესაძლებელია შემდეგი პროცესები, რომელთათვის შემოვიღოთ პოტენცილის შესაბამისი აღნიშვნები:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_2 + e & E_{1-2} \\ A_2 &= A_3 + e & E_{2-3} \\ A_1 &= A_3 + 2e & E_{1-3} \end{aligned}$$

ცხადია, უენენავი პროცესის მუშაობა ტოლი უნდა იყოს პირველი ორი პროცესის მუშაობის ეამისა. ეიღებთ რა მხედველობაში, რომ მესამე პროცესში მონაწილეობას ეღებულობს ორი ელექტრონი, ეპოულიობთ:

$$E_{1-3} \cdot 2 = E_{1-2} + E_{2-3}$$

აქედან

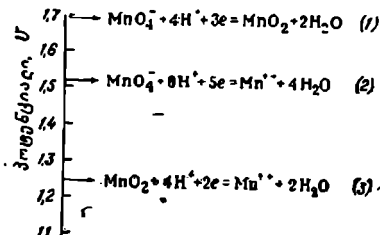
$$E_{1-3} = \frac{E_{1-2} + E_{2-3}}{2}$$

ამრიგად, დენენავის უმადლესიდან უმაღლეს საფეხურზე გადასვლის პოტენციალი E_{1-3} წარმოადგენს საშუალო სიღლიდს ორ პოტენცილის შორის. შესაძლებელია დსახებულელი სიღლიდების ორი თანმიმდევრობა:

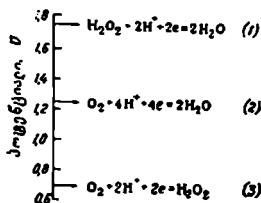
$$\begin{aligned} (ა) & E_{1-2} < E_{1-3} < E_{2-3}; \\ (ბ) & E_{1-2} > E_{1-3} > E_{2-3}; \end{aligned}$$

ორივე შემთხვევაში E_{1-3} სიღლიდს აქვს საშუალოს მნიშვნელობა.

პოტენცილების პირველი თანმიმდევრობის მაგალითად შეიძლება გენიხილოთ $Mn^{2+} = MnO_4^-$ სისტემის თვისებები (ეველა წონასწორობები მკავე არეში).



ნახ. 87. პოტენცილების თანმიმდევრობა დენენავ-აღდგენის სისტემებში MnO_4^-/MnO_2 (1); MnO_4^-/Mn^{2+} (2); MnO_2/Mn^{2+} (3);



ნახ. 88. პოტენცილების თანმიმდევრობა დენენავ-აღდგენის სისტემებში $H_2O_2 - 2H_2O$ (1); $O_2/2H_2O$ (2); O_2/H_2O_2 (3);

87-ზე ნახაზზე აღნიშნულია ცალკეული პროცესები (1, 2, 3) და პოტენციალის შესაბამისი მნიშვნელობები.

აქ უმაღლესი ელენტური ხარისხი (MnO_4^-) წარმოადგენს უფრო ძლიერ დამჟანავებს, ვიდრე საშუალო (MnO_2); უმდაბლესი ელენტური ხარისხი (Mn^{2+}) კი წარმოადგენს უფრო ძლიერ აღმდგენელს (იხ. ნახ. 87, 2, 3), ვიდრე საშუალო (იხ. ნახ. 87, 1). პოტენციალების ასეთი შეფარდება ცნობილმა მრავალი შემთხვევებისათვის.

შეიძლება ყუადღებო მიაქციოთ ზოგიერთ, ერთის შეხედვით უჩვეულო, მაგრამ სინამდვილეში, ჩვეულებრივ სისტემის თავისებურებას. მუხტების როცხვიდან და პროცესის საერთო მუშაობიდან გამომდინარე პერმანგანატის მიღება უფრო ადვილია მანგანუმის ორჯანგიდან, ვიდრე ორ-ელენტოვანი მანგანუმის მარილიდან, მაგრამ შესაბამისი დამჟანავების შერჩევისას კი პირიქით, ორ-ელენტოვანი მანგანუმის დაჟანგვა უფრო ადვილია, ვიდრე მანგანუმის ორჯანგისა. მანგანუმის იონების MnO_4^- -ად დასაჟანგვად საკმარისია $E_2=1,52$ V-ზე ცოტა უფრო დაღებიო პოტენციალის მინიჭება. მაშინ როცა მანგანუმის ორჯანგს დასაჟანგვად MnO_4^- -ად საჭიროა გაცილებით უფრო ძლიერი დამჟანგავი, რომლის ენგვის პოტენციალი უფრო დაღებიოა, ვიდრე $E_1=1,67$ V-ია. ეს გარემოება წარმოადგენს მანგანუმის პერმანგანატად დაჟანგვის დროს კატალიზატორის გამოყენების აუცილებლობის ერთ-ერთ მიზეზს. თუ არ დაუაჩქარებთ რეაქცია $Mn^{2+} + MnO_4^-$, მაშინ წარმოიქმნება მანგანუმის ორჯანგ და პერმანგანატამდე დაჟანგვაც გაძნელებდა.

ამ სისტემის მეორე თავისებურებანი მდგომარეობს შედეგში. მანგანუმის იონების დაჟანგვისათვის MnO_4^- -ად აუცილებელია ავილოთ ისეთი დამჟანგავი, რომელსაც $E_2=1,52$ V-ზე ოდნავ უფრო დაღებიო პოტენციალი აქვს, მაგალითად, 1,55 V. ამ დროს წარმოქმნილ უმაღლეს ელენტურ ხარისხს MnO_4^- მანგანუმის ორჯანგად აღდგენისას აქვს უფრო დაღებიო პოტენციალი ($E=1,67$ V), ვიდრე დამჟანგავს, რომელმაც გამოიწვია პერმანგანატის წარმოქმნა.

ახლა განვიხილოთ A_2 შუალედი ენგვის თვისება სიდიდეების მეორე თანმიმდევრობის დროს. $A_2 - A_1$ გადასვლისას საშუალო ხარისხი წარმოადგენს დამჟანგავს, მისთვის დამახასიათებელია პოტენციალის სიდიდე E_{1-2} , რომლის მნიშვნელობა უფრო დაღებიოა, ვიდრე უმაღლესი ხარისხის დაჟანგვის მნიშვნელობა, მიუხედავად იმისა, გადადის უმაღლესი ხარისხის საშუალოში (E_{2-3}), თუ უშუალოდ უმდაბლესში (E_{1-3}). საშუალო ხარისხი უმაღლესში გადასვლისას ($A_2 - A_3$) შეიძლება იყოს აღმდგენელი. აღმდგენელი შეიძლება იყოს აგრეთვე დაბალი, ე. ი. უფრო აღდგენილი ხარისხი, საშუალო ან უმაღლესში გადასვლისას. სხვადასხვა აღმდგენლებიდან უფრო ძლიერია ის, რომელსაც აქვს პოტენციალის უფრო უარყოფითი მნიშვნელობა. პოტენციალის მეორე თანმიმდევრობიდან ჩანს, რომ უმცირესი მნიშვნელობა აქვს E_{2-3} პოტენციალს. ამრიგად, მოყვამულ შემთხვევაში საშუალო ხარისხი წარმოადგენს უფრო ძლიერ აღმდგენელს, ვიდრე დაბალი. ამავე დროს როგორც ნაჩვენები იყო, საშუალო ხარისხი წარმოადგენს უფრო ძლიერ დამჟანგავს, ვიდრე უმაღლესი. პოტენციალების ეს თავისებურებები ხსნიან ისეთი ნაერთების თვისებებს, როგორცაა H_2O_2 , HNO_2 , $HBrO$ და ა. შ.*

განსახილველი (ბ) ქვეთის დაჟანგვა-აღდგენის დამახასიათებელ თავისებურებას წარმოადგენს დაჟანგვის საშუალო სიფხურის A_2 უმდგარადობა (დროში). ეს გაპირობებულია იმიო, რომ A_2 ერთ ნაწილს, A_1 -მდე აღდგენისას, შეუძლია დაჟანგოს მეორე ნაწილი A_2 -მდე. ცხადია, ასეთი პროცესისათვის აუცილებელია, რომ $E_{2-1} > E_{2-3}$, რასაც ადვილი აქვს (ბ) შემთხვევაში.

მესაგის სისტემების პოტენციალის განსაზღვრა, რომლის დროსაც ხდება აქტიური და უმდგარადი შუალედი ენგვების წარმოქმნა, ძნელია. მაგალითისათვის 88-ე ნახაზზე მოცემულია (მეექვმე არეში) პროცესის მახასიათებლები სისტემისათვის ენგბადი-წყალბადის ზეჟანგი-წყალი. მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ წყალბადის ზეჟანგი წარმოადგენს უფრო ძლიერ აღმდგენელს, ვიდრე ენგბადის დაჟანგვის დაბალი საფეხური — წყალი ($E_3 < E_2 < E_1$) და ამავე დროს H_2O_2 უფრო ძლიერი დამჟანგავია, ვიდრე დაჟანგვის უმაღლესი ხარისხი — თავისუფალი ენგბადი ($E_1 > E_2 > E_3$).

დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციის კინეტიკაში მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ზოგიერთი შუალედი ენგვების რადიკალების თვისებებს. რადიკალები ეწოდებათ მოლეკულებს ან იონებს, რომელთაც აქვთ არაგაწყვილებული ელექტრონები. ასეთი ნაწილაკები ხასიათდებიან მაღალი რეაქციის უნარიანობით და შეუძლიათ გადასცენ ელექტრონის აღგზნებული მდგომარეობა სხვა ნაწილაკებს, რის შედეგადაც აღიჭრება ქაქვერი რეაქცია**.

* იხ. ზემოთ დასახელებული ნ. ა. შილოვის მონოგრაფია.

** იხილეთ კრებული: „Образование и стабилизация свободных радикалов“, ИЛ, 1962.

§ 99. დაქანგვა-ალღბანის მეთოდში გამოყენებული ინდიკატორები

გატიტერის დროს, რომელიც დამყარებულია განსასაზღვრავი ნივთიერების დაქანგვის ან აღდგენის რეაქციებზე, იცვლება ხსნარის დაქანგვის პოტენციალი; განსაკუთრებით მკვეთრი ცვლილება შეიმჩნევა ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად. ამიტომ, თითქოს უკეთესი ინდიკატორები უნდა იყოს ნივთიერებები, რომლებიც ფერს იცვლიან ხსნარის განსაზღვრული დაქანგვის პოტენციალის დროს, მსგავსად ფუფე-შეაუერი გატიტერის დროს გამოყენებული ინდიკატორებისა, რომლებიც ფერს იცვლიან ხსნარის განსაზღვრულ pH-ზე.

ცნობილია ინდიკატორები, რომლებიც ფერს იცვლიან ხსნარის განსაზღვრული პოტენციალის დროს (იხ. ქვემოთ). მაგრამ ასეთი ინდიკატორების უმეტეს ნაწილს აქვთ მნიშვნელოვანი ნაკლი. ასე მაგალითად, ხსნარის pH-ის მნიშვნელობაზე დამოკიდებულებით ჩვეულებრივად იცვლება პოტენციალის მნიშვნელობაც, რომლის დროსაც შეიმჩნევა ინდიკატორის გადასვლა ერთი ფორმიდან მეორეში. ზოგჯერ ფერის ცვლილება ხდება საკმაოდ ნელა, ან წარმოიქმნება სხვადასხვა შუალედი შენაერთები.

მეორე მხრივ, ისეთი საკმაოდ გავრცელებული მეთოდებისათვის, როგორცაა პერმანგანატმეტრია, იოდმეტრია — გვაქვს მრავალი ნივთიერების განსაზღვრის კარგად დამუშავებული და შემოწმებული მსვლელობა. ამასთან, პირველ შემთხვევაში ინდიკატორი არ გამოიყენება, რადგან სამუშაო ხსნარი (პერმანგანატი) ინტენსიურადაა შეფერილი; მეორე შემთხვევაში კარგად ცნობილია სპეციალური მგრძნობიარე ინდიკატორის — სახამებლის გამოყენება. ჩამოთვლილ გარემოებასთან დაკავშირებით ვალენტობის შეცვლაზე დამყარებულ მეთოდებში იყენებენ რამდენიმე სხვადასხვა ტიპის ინდიკატორებს.

სპეციფიკური რეაქტივები, როგორც ინდიკატორები. ზოგიერთ მეთოდში ინდიკატორად იყენებენ ნივთიერებებს, რომლებიც წარმოადგენენ სპეციფიკურ რეაქტივებს. ამის გამო გატიტერის დამთავრებისას შეიმჩნევა სამუშაო ხსნარისათვის, ან მოცემული განსასაზღვრავი ნივთიერებისათვის დამახასიათებელი ფერის გაქრობა ან წარმოქმნა.

ამ ჭკუფს შეიძლება მივაკუთვნოთ კალიუმის პერმანგანატი, რომელიც ერთდროულად წარმოადგენს სამუშაო ხსნარს და ინდიკატორსაც, რადგან პერმანგანატიონების მტირე სიჭარბე, ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ, გვაძლევს ინტენსიურ შეფერვას.

იოდმეტრიაში (იოდის და თიოსულფატით გატიტერის დროს) გამოიყენება სახამებელი; ამ ინდიკატორის თავისებურებები დაწერილებით განიხილება § 111—112-ში. სამვალენტოვანი რკინის მარილების აღმდგენლის (მაგალითად, $TiCl_3$) სამუშაო ხსნარით გატიტერის დროს ინდიკატორად გამოიყენება კალიუმის როდანიდი, ამასთან ეკვივალენტობის წერტილში შეიმჩნევა ხსნარის გაუფერულება.

მოცემული ჭკუფის ინდიკატორებს აქვთ სპეციფიკური ხასიათი, ისინი არ გამოიყენებიან სხვა მეთოდებში, — მაგალითად, კალიუმის ბრომატით ან კალიუმის ბიქრომატით გატიტერის დროს. მიუხედავად ამისა, განსაზღვრული მეთოდის ზღვრებში ასეთი ინდიკატორები ძალიან მოსახერხებელია და გვაძლევს კარგ შედეგებს.

ინდიკატორები, რომლებიც ფერს იცვლიან ხსნარის დაქანგვის პოტენციალის მიხედვით. ამ ჭკუფის ინდიკატორების ძირითადი უპირატესობა ისაა, რომ მათი გამოყენება შეიძლება სხვადასხვა სამუშაო ხსნარებისათვის. ამრიგად, მოცემული განსასაზღვრავი ნივთიერების გატიტერისათვის პირობების მიხედვით შეიძლება შევარჩიოთ უფრო შესაფერისი სამუშაო ხსნარი (დამქანგავი ან აღმდგენელი). იმ

ვარაუდით, რომ რეაქცია მიმდინარეობდეს სტექიომეტრიულად და საკმაოდ სწრაფად. შესაძლებელია კიდევ პოტენციალების სხვადასხვა მნიშვნელობის მქონე რამდენიმე დამყანავის ან აღმდგენლის ნარევის დიფერენციალური გატიტრება.

ამ მიზნებისთვის მოწოდებული მრავალი ნივთიერებიდან პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს მხოლოდ რამდენიმე მათგანს. ძირითადი სიძნელე, როგორც აღნიშნული იყო, დაკავშირებულია ხსნარის pH-ის გავლენასთან და ფერის შეცვლის არასაკმარის სიჩქარესთან.

მოცემული ჯგუფის ინდიკატორები ხასიათდებიან სხვადასხვა შეფერილობის მქონე დაქანგული ($Ind_{ფა}$) და აღდგენილი ($Ind_{აღდგ}$) ფორმის წონასწორობით.



დაქანგვის პოტენციალისთვის შესაბამის გამოსახულებას აქვს სახე:

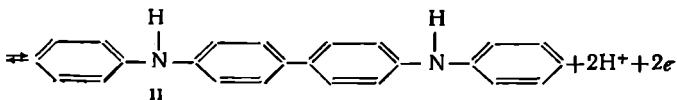
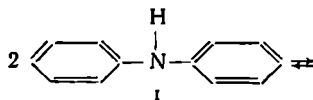
$$E_x = E_0 + \frac{0.06}{n} \lg \frac{[Ind_{ფა}]}{[Ind_{აღდგ}]} \quad (2)$$

გატიტრის დროს, მაშინ როცა ხსნარში არის განსასაზღვრავი ნივთიერებისა და სამუშაო ხსნართან რეაქციის პროდუქტების მნიშვნელოვანი რაოდენობა, ხსნარს მცირე რაოდენობით უმატებენ ინდიკატორს. ამრიგად, ხსნარის დაქანგვის პოტენციალი განისაზღვრება ამ ნივთიერებებით და ხსნარის პოტენციალის მიხედვით იცვლება ინდიკატორის წონასწორობის (1) მდგომარეობა.

დიფენილამინი. ეს ინდიკატორი თითქმის არ იხსნება წყალში. ამიტომ მის ხსნარს ამზადებენ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში. დიფენილამინი ხშირად გამოიყენება თვისებით ანალოზში აზოტის მქონე და სხვა დამყანავების აღმოჩენისათვის (კონცენტრირებული გოგირდმჟავას ან ფოსფორმჟავას არეში). დიფენილამინის დაქანგული ფორმა ინტენსიურადაა შეფერილი ლურჯ-იისფრად; აღდგენილი ფორმა უფეროა. პოტენციალი, რომლის დროსაც შეიმჩნევა დიფენილამინის ფერის მკვეთრი ცვლილება ტოლია $E_{ფა} = +0,76V$.

დიფენილამინის გამოყენების ძირითადი პირობაა ძლიერ მქონე არე (~1N); გარდა ამისა, საჭიროა ინდიკატორის მცირე რაოდენობით დამატება. დიფენილამინის დაქანგვისას ჯერ წარმოიქმნება უფერო პროდუქტი, რომელიც როგორც დიფენილამინი, მცირედ ხსნადია. შემდეგ ამ შუალედ პროდუქტს შეუძლია მოგვეცეს დიფენილამინის დაქანგულ ფორმასთან (რომელიც ლურჯ-იისფერია) მწვანე ფერის მცირე ინტენსივობის შეფერილობის ძნელად ხსნადი მოლეკულური ნაერთი. ამიტომ მნიშვნელოვანია, რომ დიფენილამინი იყოს მცირე რაოდენობით და დამყანავის უმნიშვნელო სიჭარბისას ინდიკატორი სწრაფად და მთლიანად გადავიდეს დაქანგულ (იისფერ) ფორმაში*.

* დიფენილამინზე (I) დამყანავების მოქმედებით პირველად წარმოიქმნება უფერო შენაერთი—დიფენილბენზიდინი (II), რომელსაც აგრეთვე იყენებენ როგორც ინდიკატორს:



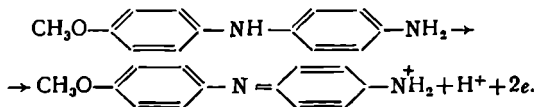
სუსტად შეფერილი მწვანე შენაერთის წარმოქმნა შეიძინევა აგრეთვე ძ ა ლ ი ა ნ ე ლ ი გატიტერისას.

დიფენილამინი გამოყენებულია კალიუმის ბიქრომატით, ამონიუმის ვანადატით (NH_4VO_3) და სხვა სამუშაო ხსნარებით სხვადასხვა ნივთიერების გატიტერის დროს. ის გამოიყენება აგრეთვე კალიუმის პერმანგანატის განზავებული ხსნარით გატიტერის დროს, როცა $KMnO_4$ -ის საკუთარი შეფერვა შეუმჩნეველია.

ფენილანტრანოლის მჟავა. ეს ნივთიერება წარმოადგენს დიფენილამინის ნაწარმს*. ხშირად სარგებლობენ მისი ხსნარით კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში; შეიძლება ინდიკატორი გავხსნათ აგრეთვე სოდის ხსნარში. აღდგენილი ფორმა უფეროა, დაჯანგული შეფერილია წითელ-იისფრად. ფერის მკვეთრი ცვლილება შეიძინევა $E_{ინდ} = +1,08V$ პოტენციალის დროს.

ეს ინდიკატორი მოწოდებულია კირსანოვის და ჩერკასოვის მიერ. მისი გამოყენება ფართოდ დაამუშავა სირაკოზსკიმ და სტეპინმა**. ამ ინდიკატორის გამოყენებით გატიტერის დროს ხსნარის ფერის ცვლილება უკეთესად ჩანს, ვიდრე დიფენილამინის გამოყენებისას.

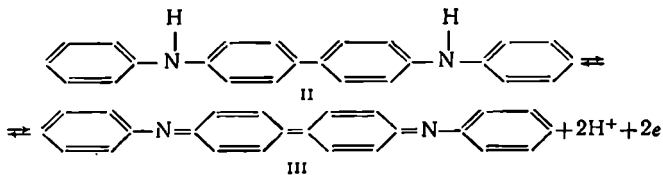
ვ ა რ ი ა მ ი ნ ი ს ლ უ რ ჯ ი. ინდიკატორის აღდგენილი ფორმა უფეროა. დაჯანგული შეფერილია ლურჯად. ინდიკატორის დაჯანგვა მიმდინარეობს შემდეგი განტოლების შესაბამისად:



ეს გადასვლა ხდება pH 2 და დაახლოებით 0,6V პოტენციალის დროს. pH-ის გაზრდით ფერის შეცვლის პოტენციალი უფრო უარყოფითი ხდება.

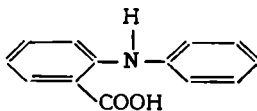
ამ ტიპის სხვა ინდიკატორების უმრავლესობიდან პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს ნეიტრალურ წითელს ($E_{ინდ} = 0,24v$), მეთილის ლურჯს ($E_{ინდ} = 0,53v$) და სხვა. გარდა ამისა, ცნობილია, ზოგიერთი შეფერილი არაორგანული ნაერთის.

შემდეგ დიფენილბენზიდინი იქანგება და გააძლევს დიფენილბენზიდინისფერს (III)



(III) შენაერთი დიფენილბენზიდინთან ნელო რეაქციის შედეგად, წარმოქმნის სუსტად შეფერილ მწვანე ფერის მოლექულურ ნაერთს.

* ფენილანტრანოლის მჟავას ფორმულაა



** А. В. Кирсанов и В. М. Черкасов. Зав. лаб. 5, 186, 1936; В. С. Сырокомский и В. В. Степни. Там же, стр. 144 და სხვ.; В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко, Ванадатометрия. Металлургияздат, 1950.

გამოყენება ჟანგვა-აღდგენის ინდიკატორად. ასე მაგ., სილიციუმმოლიბდენის მკა-
ვას $H_4Si(Mn_2O_7)_4$ აქვს სუსტი ყვითელი შეფერვა; ძლიერი აღმდგენლების, მაგ.
 $SnCl_2$, მოქმედებისას, წარმოიქმნება ინტენსიურად შეფერილი მოლიბდენის
ლურჯი. ეს ინდიკატორი გამოიყენება რკინის განსაზღვრისათვის შემდეგი
მეთოდით*.

სამვალენტოვან რკინას წინასწარ აღადგენენ ორქლორიანი კალის მცირე სი-
ჰარბით. ხსნარს უმატებენ სილიციუმმოლიბდენის მკაევას. ამ დროს წარმოიქმნე-
ბა ლურჯი შეფერვა. შემდეგ ნელ-ნელა უმატებენ კალიუმის ბიქრომატს ნარჩენი
ორქლორიანი კალის დასაყანგავად; მოლიბდენის ლურჯის შეფერვის გაქრობა და-
ჟანგვის დამთავრების მაჩვენებელია. შემდეგ ორვალენტოვან რკინას ტიტრავენ
კალიუმის ბიქრომატის სამუშაო ხსნარით ფენილანტრანოლის მკაევას, როგორც
ინდიკატორის თანაობისას.

შეუქცევადი ინდიკატორები. ზემოთ ჩამოთვლილი თითქმის ყველა ინდიკა-
ტორების ფერის შეცვლა ხდება შექცევადად; თუ დამქანგავის სიჰარბე იწვევს
შეფერვის წარმოქმნას, აღმდგენლის დამატება კი პირიქით, იწვევს შეფერილო-
ბის გაქრობას. ამ ინდიკატორებთან ერთად ერთგვარი, ძალიან შეზღუდული გა-
მოყენება აქვს საღებავებს, რომლებიც უფერულდება დამქანგავის სიჰარბის და-
მატებით, ამასთან ეს გადასვლა შეუქცევადია.

ასეთი ინდიკატორები ნაკლებად მოსახერხებელია სამუშაოდ. გატიტრის დროს
არასაკმარისი ნჯღრევისას ხსნარის ზოგიერთ ნაწილებში წარმოიქმნება დამქანგა-
ვის ადგილობრივი სიჰარბე, რომელიც იწვევს ინდიკატორის გაუფერულებას.
ხსნარის შემდგომი ნჯღრევისას დამქანგავის ადგილობრივი სიჰარბე ისპობა გან-
სასაზღვრავი ნივთიერების გაუტიტრავ ნაწილთან რეაქციის შედეგად. მაგრამ ინ-
დიკატორის შეფერილობა არ აღდგება და მუშაობის ჩვევების უქონლობისას ხში-
რად მიიღება არასწორი შედეგები.

შეუქცევადი ინდიკატორებით გატიტრის შემთხვევაში ხსნარის გაუფერუ-
ლება ჯერ კიდევ არ წარმოადგენს გატიტრის დამთავრების საიმედო ნიშანს. გაუ-
ფერულების შემდეგ საჭიროა მიუუმატოთ კიდევ ცოტა ინდიკატორი. თუ ხსნარში
სინამდვილეში არის დამქანგავის რაღაც სიჰარბე, მაშინ შეტანილი ინდიკატორი
იმ წაშს გაუფერულდება. თუ შეფერილობა იგივე დარჩა, აუცილებელია გატიტრ-
ის გაგრძელება.

შეუქცევად ინდიკატორებს პრაქტიკული გამოყენება აქვს მხოლოდ კალიუმის
ბრომატით გატიტრის დროს. ინდიკატორად ჩვეულებრივად იყენებენ მეთილ-
ნარინჯს ან მეთილწითელს. დასაწყისში, რადგან გატიტრვა მიმდინარეობს მკავე
არეში, ინდიკატორები შეფერილია წითლად; კალიუმის ბრომატის ხსნარის დამა-
ტებისას გამოყოფილი ბრომი მოქმედებს განსასაზღვრავ ნივთიერებასთან, რომ-
ლის დაჟანგვის შემდეგ შედის რეაქციაში ინდიკატორთან და შლის მას. ამ დროს
ბრომის ნაჰარბი აუფერულდება, ან სუსტ ყვითლად ფერავს ხსნარს.

§ 100. წინასწარი აღდგენის მეთოდები

დამქანგავებით და აღმდგენლებით გატიტრის პირობების ზოგადი დახა-
სიათება. ვალენტობის შეცვლაზე დამყარებული მეთოდების დროს, სამუშაო ტიტ-
რიან ხსნარებად იყენებენ სხვადასხვა დამქანგავებსა და აღმდგენლებს. პირველთ

* С. Ю. Файнберг и Т. В. Заглодина, Зав. лаб, 11, 381, 1945, Ю. И. Усатенко и П. А. Булахова. Там же, 14, 1420, 1948.

აქვთ საკმაოდ ფართო გამოყენება. აღმდგენლის სამუშაო ტიტრირანი ხსნარის დამზადება და განსაკუთრებით შენახვა, ჩვეულებრივ გახსნელებულია აღმდგენელი ნივთიერებების ჰაერის ქანგბადით დაჟანგვის გამო*. ცალკეულ შემთხვევებში იყენებენ სხვადასხვა მოწყობილობებს იმისათვის, რომ სათანადო საშუალო ხსნარში არ მოხვდეს ჰაერი; მაგრამ ეს მოწყობილობები ნაკლებად მოსახერხებელია მუშაობაში. დამჟანგავის სამუშაო ტიტრირანი ხსნარის გამოყენება გაცილებით ადვილი და მოსახერხებელია. ამ მიზნებისათვის მოცემულია მრავალი ნივთიერება, კალიუმის პერმანგანატი ($KMnO_4$), კალიუმის ბიქრომატი ($K_2Cr_2O_7$), კალიუმის ბრომატი ($KBrO_3$), იოდი, ნატრიუმის ჰიპოქლორიტი ($NaClO$), ამონიუმის ვანადატი (NH_4VO_3) და მრავალი სხვა.

კალიუმის პერმანგანატი წარმოადგენს ძალიან ძლიერ დამჟანგავს მკავე არეში. მიუხედავად ამისა, გამოცილებულია გვიჩვენებს, რომ არ შეიძლება შევიზღუდოთ შარტო ამ სამუშაო ხსნარის გამოყენებით. MnO_4^-/Mn^{2+} სისტემის მაღალი დაჟანგვის პოტენციალი (მკავე არეში) ზოგჯერ წარმოადგენს ნაკლს, რადგან ხელს უწყობს აქტიური შუალედი პროდუქტების წარმოქმნას, რის შედეგად აღიჭრება დაჟანგვის შეუღლებული რეაქციები. ამიტომ რივ შემთხვევებში კალიუმის პერმანგანატის მაგიერად მოსახერხებელია კალიუმის ბიქრომატის (ინდიკატორად გამოიყენება დიფენილამინი ან ფენილანტრანისის მკავე) ან ამონიუმის ვანადატის გამოყენება.

სხვა შემთხვევებში განსასაზღვრავ ნივთიერებასა და პერმანგანატი-იონს შორის რეაქცია არ მიდის სტეკიომეტრიულად. ასე მაგ.: მრავალ ორგანულ ნივთიერებასთან რეაქციებში პერმანგანატი ხანგრძლივი მოქმედების შედეგად ქანგავს მათ მთლიანად, მაგალითად, ნახშიროქსანგამდე და წყლამდე. მაგრამ რეაქცია მიდის საკმარისად ნელა და წარმოშობილ შუალედ სტადიებს არა აქვთ მკვეთრი საფხებური რივი ხასიათი. ამიტომ ზოგიერთი ორგანული ნაერთის განსაზღვრის დროს კალიუმის პერმანგანატის ნაკლებად ხმარობენ კალიუმის ბრომატს, იოლს ან სხვა დამჟანგავებს. ამ დამჟანგავებს აქვთ უფრო უარყოფითი პოტენციალი და დაჟანგვა არ მიდის ისე შორს, როგორც პერმანგანატის მოქმედებისას. მაგრამ ბრომი ან იოდი ურთიერთქმედებს საკმაოდ სწრაფად და ზუსტად სტეკიომეტრიული თანაფარდობით მრავალი ორგანული ნაერთის მოლექულებთან. ამრიგად, კონკრეტული პირობების მიხედვით სხვადასხვა დამჟანგავის გამოყენების აუცილებლობას განპირობებს მთელი რივი გარემოებანი.

როგორც აღნიშნული იყო, აღმდგენლის ტიტრირანი სამუშაო ხსნარების გამოყენება ნაკლებად მოსახერხებელია. მაგრამ დამჟანგავის სამუშაო ტიტრირანი ხსნარის გამოყენება, თავის მხრივ, მოითხოვს ზოგიერთ დამატებით პირობებს. დამჟანგავის სამუშაო ხსნარით გატიტრისათვის აუცილებელია, რომ განსასაზღვრავი ნივთიერება იყოს აღმდგენილ ფორმაში. ამასთან, როცა საანალიზოდ ვამზადებთ ნივთიერებას, ჩვეულებრივ მიიღება დაჟანგული ფორმა. ასე მაგალითად, სილიკატების დაშლის დროს, მანებისა და შენადნობების ხსნარში გადაყვანისას, საჭიროა მათი ჰაერზე შეღობა, ან აზოტის მკავეთი დამუშავება და ა.შ. ამრიგად, განსასაზღვრავი ელემენტი უმეტეს შემთხვევაში გადადის უმაღლეს ვალენტურ ფორმაში. ცხადია, გატიტრის წინ საჭიროა განსასაზღვრავი ელემენტი წინასწარ აღვადგინოთ რომელიღაც დაბალ ვალენტობამდე.

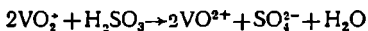
* ცალკეული შემთხვევებისათვის შემუშავებულია ჰაერზე მდგრადი აღმდგენლების სამუშაო ხსნარით გატიტრის მეთოდები. ასე მაგ.: მოწოდებულია სამვალენტოვან რკინის შარილის ხსნარის ასკობინის მკავეს (ეიტამინი C) ხსნარით გატიტრის მეთოდი (იხ. H. Flascka, H. Lawugge, Z. analyt. Chemie, 102, 170, 1951).

ცნობილია მრავალი საკმაოდ ძლიერი აღმდგენელი, მაგრამ შესაფერისი ნივთიერების შერჩევა და მათი გამოყენების პირობების დადგენა მოცულობით ანალიზში დაკავშირებულია მნიშვნელოვან სიძნელეებთან. ერთი და იგივე ელემენტის განსაზღვრის ცალკეული მეთოდები ხშირად განსხვავდებიან, სახელობრ, მისი წინასწარი აღდგენის პირობების შერჩევით, მაშინ როცა გატიტრება უმეტეს შემთხვევაში შეიძლება ჩატარდეს ნებისმიერი დამუხანგავის სამუშაო ხსნარით.

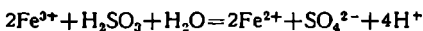
სიძნელეები გაპირობებულია იმით, რომ განსაზღვრულ ვალენტურ ფორმამდე აღდგენა საჭიროა ჩატარდეს რაოდენობრივად და გარდა ამისა, უნდა გვექონდეს შესაძლებლობა ადვილად და მთლიანად მოვიცილოთ აღმდგენლის სიჭარბე. უკანასკნელი გარემოება, ე. ი. აღმდგენლის სიჭარბის მოხერხებული და რაოდენობრივი აცილების სწრაფი აუცილებლობა (ისე რომ განსასაზღვრავი ნივთიერება არ დაიჟანგოს), განსაკუთრებულად ძლიერ აძნელებს მის შერჩევას.

მოკლედ განვიხილოთ წინასწარი აღდგენის ზოგიერთი მნიშვნელოვანი მეთოდები, რომელიც გამოყენებულია მოცულობის ანალიზში.

აქროლადი აღმდგენლები. რიგ შემთხვევაში აღმდგენლად იყენებენ გაზისებურ გოგირდოვან ანჰიდრიდს და აგრეთვე გოგირდოვანი მჟავასა და მისი მარილის ხსნარებს. ასე მაგ.: გოგირდოვანი მჟავა აღადგენს ხუთვალენტოვან ვანადიუმს ოთხვალენტოვნამდე:

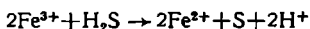


ის აღადგენს აგრეთვე სამვალენტოვან რკინას:



აღდგენის შემდეგ გოგირდოვანი ანჰიდრიდის ნარჩენს მჟავე ხსნარიდან იცილებენ დუღებით. ჩვეულებრივად ამ დროს ხსნარში ატარებენ ნახშირჟანგს, რომ გაადვილონ გოგირდის ორჟანგის მოცილება და ამავე დროს არ ჰქონდეს ადგილი განსასაზღვრავი ნივთიერების დაჟანგვას ჰაერის ჟანგბადით.

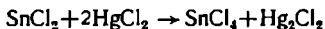
რკინის აღსადგენად ზოგჯერ გოგირდწყალბადსაც იყენებენ:



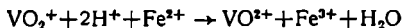
ჰარბ გოგირდწყალბადს აცილებენ ხსნარის აღუღებით. ამ ხერხს შეზღუდული გამოყენება აქვს, რადგან გოგირდწყალბადით მრავალი ელემენტი იღუქება; გარდა ამისა, გამოიყოფა გოგირდის ნალექი, რომელიც ხელს უშლის გატიტრას.

აღმდგენლების ხსნარები. წყალში ხსნადი ცნობილი აღმდგენლების უდიდესი უმრავლესობიდან აღნიშნული მიზნებისათვის გამოიყენება მხოლოდ ზოგიერთი მათგანი. არააქროლადი, წყალში კარგად ხსნადი აღმდგენლის სიჭარბის მოსაცილებლად საჭიროა ხსნარში შევიტანოთ შესაფერისი, ისეთი ზომიერი დამუხანგავი, რომელიც დაჟანგავდა ჰარბ აღმდგენელს და არ დაჟანგავდა განსასაზღვრავ ნივთიერებას. ამრიგად, შესაბამისი მეთოდები ხასიათდება სირთულეთ და შედარებით ნაკლები სიზუსტით, რადგან შესაძლოა სხვადასხვა შუალედი პროცესები, მათ შორის შეუღლებული რეაქციებიც.

მადნებში და სხვა ობიექტებში რკინის განსაზღვრის ერთ-ერთ გავრცელებულ მეთოდში სამვალენტოვანი რკინის წინასწარი აღდგენისათვის სარგებლობენ ორქლორიანი კალით. ჰარბ ორქლორიან კალას ჟანგავენ ქლორიანი ვერცხლისწყლის (სულემა) სიჭარბის დამატებით, რომელიც ჟანგავს Sn^{2+} , მაგრამ არ ჟანგავს ორვალენტოვანი რკინის იონებს; ვერცხლისწყლის ქლორიდსა და ორქლორიან კალას შორის რეაქციის შედეგად გამოიყოფა Hg_2Cl_2 ნალექი (კალომელი):



ამრიგად, აღმდგენლის სიჭარბე, არსებითად არ სცილდება და რადგან Hg_2Cl_2 ნალექი თუმცა წელა, მაგრამ მინც უტოთეროქმელებს პერმანგანატის იონებთან, მოსალოდნელია შეცდომა. რკინის გატიტერის დროს შეიმჩნევა ჭერ პერმანგანატ-იონის სწრაფი გაუფერულება და რკინის დაჟანგვის შემდეგ ხსნარი იფერება ჭარბი პერმანგანატი. ეს შეფერვა არასაკმარისად მდგრადია იმიტომ, რომ პერმანგანატი თანდათან უფერულდება კალომელით აღდგენის გამო. ამიტომ მეთოდი არასრულყოფილია, განსაკუთრებით მცირე რაოდენობა რკინის განსაზღვრისათვის. კარგი ჩვევების მიუხედავად ხანდახან შეიმჩნევა სისტემატური შეცდომები. ვანადიუმის განსაზღვრისათვის გამოიყენება შემდეგი ხერხი: ხსნარს, რომელიც შეიცავს ხუთვალენტოვან ვანადიუმს, ამუშაებენ ორვალენტოვანი რკინის ხსნარის ჭარბი რაოდენობით. ამ დროს ვანადიუმი აღსდგება ოთხვალენტოვანამდე:



ორვალენტოვანი რკინის ნარჩენს უანგვენ კალიუმის ან ამონიუმის პერსულფატი:



პერსულფატ-იონი ცოვდ უანგვენ მხოლოდ რკინას და არა ვანადიუმს. ოთხვალენტოვან ვანადიუმს კი შემდეგ წელ-წელა ტიტრავენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარით. სიროკომსკის და ჟუკოვას* მიერ რკინის წინასწარი აღდგენისათვის მოწოდებულია ორვალენტოვანი ქრომის შენაერთები, რომლებიც წარმოადგენენ ძლიერ აღმდგენლებს (რეაქტივისათვის $\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + e$ სიდიდე $E_0 = -0,4\text{V}$).

ორვალენტოვანი ქრომის მარილთა ხსნარები უმდგრადებია**, ამიტომ მათ ამზადებენ განსაზღვრის წინ, უმეტესად CrCl_2 ან $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ხსნარის ნჯლრევით თუთიის ამაღვამასთან ლურჯი ფერის ხსნარის მიღებამდე.

$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$ -ში ვადასაყვანად სამვალენტოვანი რკინის მარილის ხსნარს უმატებენ ორვალენტოვანი ქრომის მარილის ჭარბ ხსნარს. შემდეგ ხსნარს ანჯლრევენ 3—5 წუთის განმავლობაში ან აყოენებენ 10—15 წუთს. ამ დროს ორვალენტოვანი ქრომი მთლიანად იუანგება ჰერის უანგბადით, მაშინ როცა ორვალენტოვანი რკინა. ძლიერ მუავე ხსნარში, უანგბადის მიმართ საკმარისად მდგრადია. ორვალენტოვანი ქრომის დაჟანგვის შემდეგ ორვალენტოვან რკინას ტიტრავენ ამა თუ იმ დამუანგავით.

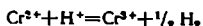
აღმდგენლად ორვალენტოვანი ქრომის გამოყენებას ის ნაყლი აქვს, რომ ქრომის მარილთა ხსნარები (ორ და სამვალენტოვანი) საკმაოდ შეფერილები არიან, ამიტომ ძნელია რკინის აღდგენის სისრულის და აგრეთვე რკინის გატიტერის დროს ეკვივალენტობის წერტილის დადგენა.

მნიშვნელოვანი რაოდენობა რკინის განსაზღვრისათვის მეტ ნაწილს აღდგენენ ორქლორიანი კალით. შემდეგ კი უმატებენ ორვალენტოვანი ქრომის მარილის ხსნარს და ამთავრებენ განსაზღვრას, როგორც ზემოთ იყო აღწერილი.

მეტალების თხევადი ამაღვამები. აღმდგენლების ეს სახეობა ძალიან მოსახერხებელია. განსაკუთრებით ერთეული ანალიზური განსაზღვრების ჩატარების დროს.

* В. С. Сырокомский и Жукова. Зав. лан., 11, № 5, 1935.

** ორვალენტოვანი ქრომის მარილთა მუავე ხსნარები წელა გამოყოფენ წყალბადს:



თხევადი ამაღამების დასაშზაღებლად 3—5 გ ბურბუშელას ან მეტალის პატარა ნაჭრებს ხსნიან 100 გ ვერცხლისწყალში*. მეტალის ჟანგის ფურჩის მოსაცილებლად, ასველებენ განზავებული მჟავით და აცხელებენ ვერცხლისწყალთან. ცნობილია ბისმუტის, ტყვიის, კადმიუმის, თუთიისა და სხვა მეტალების თხევადი ამაღამების გამოყენება. აღმდგენელს წარმოადგენს ვერცხლისწყალში გახსნილი მეტალი.

მეტალის გამოყენება ხშირად მოუხერხებელია რიგი მიზეზების გამო. ასე მაგალითად, სუფთა მეტალური თუთიის ნაჭრები აღადგენს ძალიან ნელა. თუ თუთიას გამოვიყენებთ წვრილმარცვლოვანი ან ფხვნილის სახით, მაშინ მეტალის უმეტესი ნაწილი იხარჩება მჟავასთან რეაქციაზე და ხდება წყალბადის გამოყოფა. ამრიგად, აღმდგენლის მნიშვნელოვანი ნაწილი იხარჩება თანამდებ პროცესზე; გარდა ამისა, ხსნარის მჟავიანობა მცირდება, რაც იწვევს ახალ თანაურ პროცესს, მაგალითად, აღსადგენი მეტალის მარილის ჰიდროლიზს. ამასთან ვერცხლისწყალში გახსნილი თუთია ძირითადად იხარჩება განსასაზღვრავი ნივთიერების აღდგენაზე და წყალბადის გამოყოფა ძალიან უმნიშვნელოა. ეს აიხსნება მეტალური ვერცხლისწყლის განსაკუთრებული თვისებებით, რომლებიც ნაწილობრივ განხილული იყო § 54-ში. წყალბადის ელექტროლიტური გამოყოფა ვერცხლისწყლის გლუვ ზედაპირზე დაკავშირებულია დიდ გადაძბვასთან.

თუთიის თხევადი ამაღამის შენახვისას ან მისი ნჯღრევისას მჟავასთან წყალბადი შეიძლება გამოიყოს აგრეთვე მხოლოდ ვერცხლისწყლის გლუვ ზედაპირზე, რადგან სისტემაში არ არის თუთიის ან სხვა მეტალის წვრილი ქრისტალები, რომლებიც მყარი მეტალის გახსნისას წარმოადგენენ წყალბადის ბუშტულების წარმოქმნის ცენტრებს. ამიტომ თუთიის თხევადი ამაღამა, მჟავას ხსნართან ნჯღრევისას, ძალიან ნელა გამოჰყოფს წყალბადს**.

ამაღამების სხვა უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ ნჯღრევის დროს რეაქციის უნარის მქონე ზედაპირი ძლიერ იზრდება და აღდგენა სწრაფად მიდის. ნჯღრევის შემდეგ კი ამაღამის წვეთები ადვილად ერთდება და ამიტომ ამაღამის მოცილება არ წარმოადგენს სიძნელეს.

ამაღამებით მოსახერხებელია გამოვიყენოთ ცალკეული განსაზღვრების ჩატარების დროს და თუ საბოროატორიაში გვჭირდება ერთდროულად დიდი რაოდენობა ერთნაირი ტიპის — ანალიზების შესრულება, მაშინ კოლბების ნჯღრევა ამაღამით დამქანცველია (მქანცეური საწჯღრეველას გამოყენება ნაკლებ მოსახერხებელია)***. ამიტომ მასობრივი ანალიზების დროს უმჯობესია გამოვიყენოთ რედუქტორები მყარი მეტალებით (იხ. ქვემოთ). ამ დროს განსაზღვრის შესაძლებლობა და რეაქციის პირობები, უმეტეს შემთხვევაში, იგივე რჩება, რაც თხევადი ამაღამების დროს. ამრიგად, განსაზღვრა ამაღამების გამოყენებით შეიძლება შევასრულოთ შესაბამისი მყარი მეტალების რედუქტორში.

თხევადი ამაღამების გამოყენება გვაძლევს ყარგ შედეგებს უმდაბლეს ვალენტურ ფორმებში რკინის, ვანადიუმის, მოლიბდენის, ურანის და სხვა მეტალების გადაყვანისას. სხვადასხვა ამაღამების (ან მყარი მეტალების) საშუალებით შეგვი-

* მეტალურ ვერცხლისწყალთან და ამაღამებთან მუშაობის დროს მხედველობაში უნდა მივიღოთ ვერცხლისწყლის მომწმალავი თვისებები.

** წყალბადის გამოყოფა ძლიერდება, თუ ვერცხლისწყლის ზედაპირი კუჭკუიანდება ხსნარდან მეტალური ანთიმონის ან დარიშხანის დალქვის გამო.

*** დიდი დრო იხარჩება როგორც კოლბების, ისე საცობების დამაგრებაზე; თუ საცობს მაგრად არ დავამაგრებთ, ის შეიძლება ამოავდოს წყალბადის წწევა, რასაც მისდევს ამაღამის გაშხეფება.

ძლია ისეთი ხსნარის ანალიზის ჩატარება, რომლის შემცველი ნივთიერებები პოტენციალის სხვადასხვა მნიშვნელობაზე აღდგებიან.

ასე მაგალითად, ფერომოლიბდენის ანალიზის დროს იქცევიან შემდეგნაირად. შენადნობი გადაყავთ ხსნარში. ამ დროს წარმოიქმნება სამვალენტოვანი რკინის და ექვსვალენტოვანი მოლიბდენის მარილები. ხსნარის ერთ ნაწილში ახდენენ ბისმუტის ამალგამით აღდგენას, ამასთან ორივე ისინი აღდგება ვალენტობის ერთი ერთეულით, ე. ი. მიიღება Fe^{2+} და MoV . ამ ხსნარის გატიტრებაზე იხარება დამუხანგავის სამუშაო ხსნარის რაღაც მოცულობა (V_1); ხსნარის მეორე ნაწილში აღდგენას აწარმოებენ თუთიის (ან კადმიუმის) ამალგამით, ამასთან მიიღება ორვალენტოვანი რკინის იონები და სამვალენტოვანი მოლიბდენის იონები. ახლა გატიტრებაზე იხარება სამუშაო ხსნარის (V_2) მოცულობა, უფრო მეტი, რადგან მოლიბდენი აღსდგა დაქანგვის უფრო დაბალ საფეხურამდე. ცხადია, სხვაობა ($V_2 - V_1$).

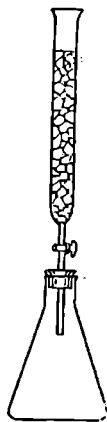
ეკვივალენტურია მოლიბდენის შემცველობისა (თუ მივიღებთ, რომ მოლიბდენის.

გრამ-ეკვივალენტი $M_{Mo} = \frac{ატ. წ.}{2}$); სხვაობა ($V_1 - \frac{V_2 - V_1}{2}$) რკინის რაოდენობის ეკვივალენტურია (აქ მიღებულია $M_{Fe} = ატ. წ.$).

მყარმეტალიანი რედუქტორების გამოყენება. ადრე ძალიან ხშირად სამვალენტოვანი რკინის აღსადგენად სარგებლობდნენ შემდეგი მეთოდით. მკავე ხსნარში შეჰქონდათ მეტალური თუთია (ან სხვა მეტალი) დიდი სიქარბით, მარცვლების სახით და სტოვებდნენ ხსნარს რკინის სრულ აღდგენამდე და შემდეგ კი თუთიის სრულ გახსნამდე. ასეთი წესის უხერხულობა აღნიშნული იყო 430 გვერდზე. პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს მეტალებით აღდგენას საპეციალურ ხელსაწყოებში — რედუქტორებში.

რედუქტორი (ნახ. 89) წარმოადგენს 20—25 სმ სიგრძისა და 1,5—2 სმ დიამეტრის მინის მილს. მილის ქვედა ბოლო შევიწროებულია და დართული აქვს მინის ონკანი. მილის ქვედა, შევიწროებულ ნაწილში ათავსებენ ცოტა მინის ბამბას და შემდეგ შესაბამისი მეტალის ფენას მარცვლების, ბურბუშვლის ან ღრუბლების სახით; უმრავლეს შემთხვევებში საკმარისია მეტალის ფენა ავილოთ დაახლოებით 10—12 სმ-ის სიმაღლის. რედუქტორში ასხამენ საკვლევ ხსნარს და ნელ-ნელა უშვებენ მეტალის ფენაში. ამ დროს ხსნარი, რომელშიაც ხდება ნაწილობრივი აღდგენა, ყოველთვის ხვდება მეტალის ახალ ზედაპირს* და ამის გამო აღდგენა ძალიან ჩქარდება. ამრიგად, შერჩეულ პირობებში მილიდან გამოდის ხსნარი, რომელიც მთლიანად შეიცავს აღდგენილ კომპონენტს.

რედუქტორში მეტალის ფენას რამდენიმეჯერ რეცხავენ განზავებული მკავეთი და მიღებულ ხსნარს მთლიანად ტიტრავენ დამუხანგავის ტიტრიათი ხსნარით. თუ რედუქტორი, მუშაობის შემდეგ რამდენიმე ხანს უმოქმედოდ რჩება, მაშინ მას რეცხავენ წყლით და მეტალის დამუხანგავის შესამცირებლად ხურავენ საცობით.



ნახ. 89. რედუქტორი მეტალებით აღდგენისათვის.

* ანალიტიკური პრინციპით სარგებლობენ იონგამცვლელებთან (იხ. § 17) და სხვა შემთხვევებში მუშაობის დროს.

რედუქტორში აღდგენისათვის იყენებენ სხვადასხვა მეტალებსა თუთიას, კადმიუმს. ტყვიას, ბისმუტს და სხვა[•]. ცნობილია, აგრეთვე, მეტალური ვერცხლის გამოყენება, რომელიც კარგად აღადგენს სამვალენტოვანი რკინის იონებს მარილმჟავა ხსნარში: ვერცხლი ამ დროს გარდაიქმნება ქლორიდად და ადვილად შეიძლება რეგენირდეს.

რედუქტორებს იყენებენ რკინის, მოლიბდენის, ურანის, ტიტანის, კალის და სხვა მეტალთა ვალენტობის დაბალ საფეხურამდე აღსადგენად. ამასთან, მეტალური ბისმუტი, რომელიც წარმოადგენს სუსტ აღმდგენელს, გოგირდმჟავა ხსნარში აღადგენს Fe^{II} , V^{V} , Mo^{IV} და W^{VI} ვალენტობის ერთი ერთეულით და არ რეაგირებს Ti^{IV} -სთან. მეტალური თუთია და კადმიუმი აღადგენენ ვალენტობის ერთი ერთეულით სამვალენტოვან რკინას და ოთხვალენტოვან ტიტანს და ვალენტობის სამი ერთეულით Mo^{VI} , W^{VI} და V^{V} ; ამრიგად, შესაძლებელია სხვადასხვა, დიფერენციალური განსაზღვრა ნარევეში. სილიკატში, რომელიც შეიცავს ტიტანს, რკინის განსაზღვრისათვის აუცილებელია ვისარგებლოთ ბისმუტის რედუქტორით, რადგან ამ დროს ტიტანი ხელს არ შეუშლის განსაზღვრას^{••}.

რედუქტორში ხსნარის გატარების სიჩქარე დამოკიდებულია აღმდგენლის და აღსადგენი მეტალის ხასიათსა და აღდგენის პირობებზე. უმეტეს შემთხვევებში შეგვიძლია შევარჩიოთ ისეთი პირობები, რომლის დროს 25 მლ 0,1N ხსნარი მთლიანად აღდგება 4—6 წუთის განმავლობაში. რედუქტორში გატარებისას აღდგენის ხარისხი შეიძლება იცვლებოდეს იმის მიხედვით, ალებულია მარილმჟავა თუ გოგირდმჟავა ხსნარი. ასე მაგ. მეტალური ბისმუტი მარილმჟავა ხსნარში წარმოადგენს უფრო ძლიერ აღმდგენელს. ეს განპირობებულია ბისმუტ-იონების შებოქვით კომპლექსურ მჟავაში $HBiCl_4$, რის შედეგად ბისმუტ-იონების კონცენტრაცია მცირდება და მისი დაჯანგვის პოტენციალი უფრო უარყოფითი ხდება.

ყველა შემთხვევაში მეტალებით და აგრეთვე მეტალების ამაღვამებით აღდგენისას დაუშვებელია აზოტმჟავას არსებობა. მცირე რაოდენობა NO_2 იონების არსებობაც კი იწვევს არასწორი შედეგების მიღებას, რადგან აზოტმჟავას მეტალებით აღდგენისას წარმოიქმნება აქტიური აზოტის ქანაგულები.

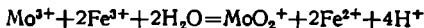
ვალენტობის დაბალ საფეხურამდე აღდგენისას მხედველობაში უნდა მივიღოთ ჰაერის ქანაგბადის მოქმედება. ორვალენტოვანი რკინა, ხუთვალენტოვანი მოლიბდენი, ოთხვალენტოვანი ვანადიუმი და ურანი ჰაერზე საკმარისად მდგრადია. ამ შემთხვევაში ჰაერის მოქმედების ასაცილებლად შეიძლება არ მივიღოთ ზომები. ურანის თუთიით ან კადმიუმით აღდგენის დროს ნაწილობრივ წარმოიქმნება სამვალენტოვანი ურანი; ჰაერზე ნჯღრევისას ეს უქანასკნელი გადადის U^{IV} ; ამრიგად, ჰაერის საპირობა აქ თითქმის აუცილებელია.

რიგ სხვა შემთხვევებში მიიღება განსაზღვრული ვალენტური ნაერთები, მაგრამ ისინი ადვილად იქანაგებიან ჰაერის ქანაგბადით. ამის თავიდან ასაცილებლად ყოლბას, რომელშიაც აგრარებდნენ ხსნარს, აღდგენის შემდეგ ავსებენ ნახშირორ-

[•] ზოგჯერ ზოგიერთ მათგანს (მაგ. თუთიას) ამაღვამებენ, რათა შეასუსტონ მჟავას მეტალებთან ურთიერთქმედებისას წყალბადის გამოყოფა და შეამცირონ მეტალის ხარჭი.

^{••} აღდგენის დაჩქარების აუცილებლობის დროს იყენებენ აქტივატორებს—მეტალთა მარილების დამატებებს, რომლებიც აღმდგენელს ზედაპირზე წარმოქმნიან გალვანურ წყვილს. ასე მაგალითად, აზოტმჟავა ვერცხლის კვალის შეტანით შეიძლება აღვადგინოთ 200 მლ-მდე ტიტანის ხსნარი (სამწირობალო ხსნარის მეთიანობისას) 1 წუთში (იხ. Е с н м у р а, Р)ХХ, 10047, 1956). აუცილებელია, რომ მეტალის ფენა დაფარული იყოს ხსნარით. ჰაერის მოხედრა იწვევს მთელ რიგ შეცდომებს, რომლებიდანაც შეიძლება დაეასახელო წყალბადის ზეიანგის წარმოქმნა, რომელიც შემდეგ ეანგავს აღდგენილ ხსნარს.

ქანგიო ზოგჯერ ხსნარს, რომელიც გამოედინება რედუქტორიდან, აგროვებენ კონუსურ კოლბაში, რომელშიც მოთავსებულია 10—15 მლ 20% რკინის შაბის ხსნარი. დაქანგვის უმდაბლეს საფეხურამდე აღდგენილი ელემენტი მაშინვე რეაგირებს სამვალენტოვანი რკინის იონებთან, მაგალითად,



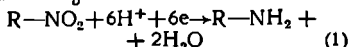
ამ დროს წარმოიქმნება ეკვივალენტური რაოდენობის ორვალენტოვანი რკინა; ორვალენტოვანი რკინის იონები, ისევე როგორც ხუთვალენტოვანი მოლიბდენის MoO_2^+ , საკმარისად მდგრადია ჰაერზე. მთლიან საკვლევ ხსნარის რედუქტორზე გატარებისას და რედუქტორის გარეცხვის შემდეგ მიღებულ მთელ ხსნარს ტიტრირებენ შესაბამისი დამქანგავით.

§ 101. აღმდგენლების სამუშაო ტიტრირანი ხსნარები

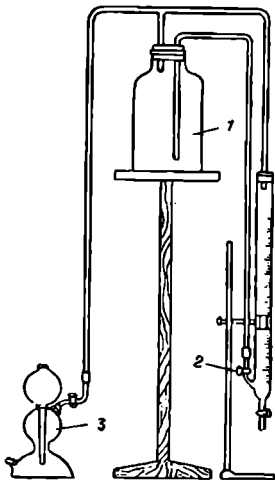
მრავალი ნივთიერება, რომელსაც აქვს დამქანგავის თვისება, შეიძლება განესაზღვროთ მოცულობითი მეთოდით აღმდგენლის სამუშაო ტიტრირანი ხსნარის გამოყენებით. ამ ტიპის ანალიზების დიდი ნაწილი შეიძლება ჩატარდეს იოდმეტრიულად (ჩანაცვლების მეთოდით). მაგრამ ზოგჯერ იოდმეტრიის გამოყენება მოუხერხებელია იოდის პრეპარატის სიძვირის გამო, ან იმიტომ, რომ იოდის იონი წარმოადგენს არც ისე ძლიერ აღმდგენელს და ა. შ. ამიტომ რიგ შემთხვევებში, სამუშაო ხსნარად იყენებენ ზოგიერთ ძლიერ აღმდგენელს.

ასეთი ხსნარების დამზადება, შენახვა და ამ აღმდგენლებით გატიტრება დაკავშირებულია რიგ ტექნიკურ სიძნელეებთან, ამიტომ მათ მხოლოდ განსაკუთრებული მიზნებისათვის იყენებენ. მიუხედავად ამისა, ცალკეულ შემთხვევებში ძლიერი აღმდგენლების სამუშაო ხსნარებით სარგებლობისას, შეიძლება ანალიზი შეევასრულოთ სწრაფად. ასე მაგ. მრავალი საღებავის განსაზღვრა დაფუძნებულია მათ რეაქციებზე ძლიერ აღმდგენლებთან, ამ დროს წარმოიქმნება უფერო ნაერთები.

აღმდგენლების სამუშაო ტიტრირანი ხსნარებს იყენებენ აგრეთვე რიგი ორგანული ნიტროშენაერთების განსაზღვრისათვის, ამ დროს წარმოიქმნება შესაბამისი ამინები



ძლიერი აღმდგენლების სამუშაო ტიტრირანი ხსნარებზე შემუშავის დროს იყენებენ სხვადასხვა ხელსაწყოებს, რადგან მათი შენახვისა და ამ ხსნარებით ბიურეტის გაყვებისას ჰაერზე ხსნარების ნორმალობა სწრაფად იცვლება. ერთ-ერთი ხელსაწყო, რომელსაც იყენებენ გატიტრისათვის, ჩაჩვენებია 90-ე ნახაზზე. სა-



ნახ. 90. ძლიერი აღმდგენლის ხსნარის შესანახი მოწყობილობა; 1—კურკელი სათადარიგო ხსნარით; 2—ონკაინი ბიურეტის და კურკლის შემაერთებელ სოფონზე; 3—კიპის აპარატი.

თადარიგო ხსნარი მოთავსებულია 1 კურკელში. სიფონის 2^o ონკანის გაღებით აესებენ ბიურეტს გვერდითი მილიდან. ადგილი ხსნარს ზემოთ კურკელში 1 და ბიურეტში ყოველთვის ვაცვებულია ნახშირის ორჟანგით ან წყალბადით. კიპის აპარატის ონკანი 3 ყოველთვის ღიაა და ხსნარის ხარჯის მიხედვით ინერტული გაზი ავსებს ხსნარის ზემოთ ადგილს.

ხელსაწყოს აწყობისას მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ მრავალი ძლიერი აღმდგენელი შლის რეზინს. აუცილებელია აგრეთვე ხსნარები შექმლებისდაგვარად შევინახოთ სიბნელეში.

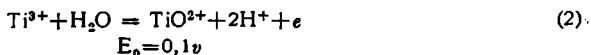
ძლიერი აღმდგენლების შენახვა და გადაზიდვა მოუხერხებელია, ამიტომ სათადარიგო ხსნარებს ამზადებენ ლაბორატორიებში. ამ დროს სარგებლობენ ელექტროლიტური აღმდგენლებით* ან ზემოთ აღწერილი (ნახ. § 100) რედუქტორებით, ამაღამებით და ა. შ. ხსნარების შენახვის ტექნიკური სიძნელეების გამო ზოგჯერ აღმდგენლის სამუშაო ხსნარს ამზადებენ ოთხვალენტოვანი ტიტანიდან, რომელიც ჰაერზე საკმაოდ მდგრადია. ამ მიზნისათვის შემდგენიარად იქცევიან**.

ჩვეულებრივ ბიურეტში გრძელი მინის წვირის ან მილის საშუალებით დებენ: ჯერ მინის ბამბის მცირე ფენას და შემდეგ მეტალური კადმიუმის ფენას (დაახლოებით 10 სმ სიმაღლეზე) წვირილი მარცვლების, ბურბუშელის ან ელექტროლიტური ბოჭკოსებური მეტალის სახით. ბიურეტში ასხავენ ოთხვალენტოვანი ტიტანის ტიტრიანს ხსნარს, რომელიც ვაივლის რა კადმიუმის ფენას, ასდგება, როგორც ჩვეულებრივ რედუქტორში. ამრიგად, ბიურეტიდან გამოედინება სამვალენტოვანი ტიტანის მარილის ხსნარი; მისი ნორმალობა ოთხვალენტოვანი ტიტანის მარილის ტიტრიანი ხსნარის ნორმალობის ტოლია. ანალოგიური ხელსაწყოები გამოიყენება სამვალენტოვანი ვანადიუმის ხსნარის მისაღებად ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მეტალური ბისმუტით აღდგენის გზით.

აღმდგენლების სამუშაო ხსნარებით გატიტრის დროს აუცილებელია საკვლევი ხსნარადან გახსნილი ჟანგბადის მოცილება, აგრეთვე გატიტრის დროს საკვლევი ხსნარიანი კურკლის ნახშირის ორჟანგით ვაცვება.

სხვადასხვა აღმდგენლების სამუშაო ტიტრიანი ხსნარიდან უფრო ხშირად იყენებენ სამვალენტოვანი ტიტანის სულფატის (ან ქლორიდის) ხსნარს, რომელიც სუსტად არის შეფერილი მწვანე-იისფრად.

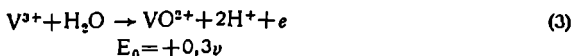
გატიტრის დროს წარმოიქმნება ოთხვალენტოვანი ტიტანი (უფერული), რომელიც ხსნარში იწყობება TiO^{2+} (ტიტანილი) იონის სახით:



სამვალენტოვანი ტიტანის მარილის ხსნარით ტიტრირებენ სამვალენტოვან რკინას. ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის როდანიდს. კარგადაა აგრეთვე დამუშავებული რიგი ნიტროშენაერთებისა და საღებავების განსაზღვრის მეთოდები. ცნობილია, სამვალენტოვანი ვანადიუმის გამოყენება, რომელიც გატიტრის ჩვეულებრივ პირობებში გადადის ოთხვალენტოვანში.

* Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955 (приготовление раствора соли трехвалентного титана); В. С. Сырохонский и Ю. В. Клименко. Ванاداتометрия. Металлургия, 1950 (приготовление раствора трехвалентного ванадия) и др.

** А. К. Бабко, зав. лаб. 6, 953, 1937.



ძლიერ აღმდგენლად ითვლება ორვალენტოვანი ქრომი:



მაგრამ ორვალენტოვანი ქრომის მარილების მყავე ხსნარების შენახვის დროს, თუნდაც უყანგბადო გარემოში, მიმდინარეობს ქრომის დაჟანგვა და წყალბადის გამოყოფა:



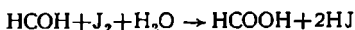
ამიტომ განსაზღვრული კონცენტრაციის სამუშაო ხსნარების დასამზადებლად ორვალენტოვან ქრომის მარილებს იშვიათად იყენებენ. უფრო ხშირად ორვალენტოვანი ქრომის შენაერთებს იყენებენ აღმდგენლად, რომელიც შეჰყავთ სიჭარბით და რომლის ნარჩენი იჟანგება ხსნარის ჰაერზე დაყოვნებისას (ნახ. § 100).

§ 102. რეაქციის სიჩქარე. ანალიზის კინეტიკური და კატალიზური მეთოდები

ცნობილია, რომ დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციები ხშირად გაცილებით რთულად მიდის, ვიდრე ეს ზოგადი ქიმიური განტოლებით გამოისახება. ვალენტური მდგომარეობის შეცვლით წარმოიქმნება სხვადასხვა შუალედი პროდუქტები, რომელთაც აქვთ თავისებური ჟანგვა-აღდგენითი თვისებები. განსაკუთრებით რთულია პროცესი მაშინ, როცა იონების ვალენტობა იცვლება ერთ ერთეულზე მეტად და როცა ხდება ატომების ვალენტურობა*. შუალედი პროდუქტების წარმოქმნა და მათი სხვადასხვა სიჩქარით დაშლის გამო, დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციებში დიდ როლს თამაშობს კატალიზატორები.

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდებში, რომელიც დამყარებულია დაჟანგვა-აღდგენით პროცესებზე, დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის სიჩქარეს. განვიხილოთ ორი მნიშვნელოვანი მომენტი: ა) დამჟანგავებისა და აღმდგენლების ხსნარების მდგრადობა და ბ) ანალიზის კინეტიკური და კატალიზური მეთოდები.

დამჟანგავების და აღმდგენლების ხსნარის მდგრადობა დროში. რაოდენობით ანალიზში ზოგიერთი დაჟანგვა-აღდგენის პროცესის შენელება თამაშობს როგორც დადებით, ისე უარყოფით როლს. ერთის მხრივ რეაქციის ნელი მიმდინარეობა ამნელებს გატიტრას. ასე მაგ. მეთუნმეთავე საკმარისად ნელა მოქმედებს პერმანგანატთან; ვაცხელება და კატალიზატორები — ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილები — აჩქარებენ რეაქციას და გატიტრა შესაძლებელი ხდება. ფორმალდეჰიდის პირდაპირი გატიტრა იოდიტ შეუძლებელია, რადგან რეაქციაა



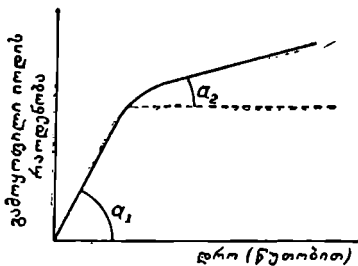
მიდის ძალიან ნელა. მის დასაჩქარებლად ფორმალდეჰიდის ხსნარს უმატებენ ჰარბი იოდის ხსნარს და ქმნიან ტუტე არეს (ნარჩენის მეთოდი). რამდენიმე წნის შემდეგ ხსნარს ამჟავებენ და იოდის ნარჩენს ტიტრირებენ თიოსულფატით.

დამჟანგავის შერჩევასას საკმარისი არ არის ვიცოდეთ მისი დაჟანგვა-აღდგენის პოტენციალი. თუ ასე ვიმსჯელებთ, პოტენციალის მიხედვით კალიუმის ბი-

* Ю. А. К л я ч к о, С. А. Ш а п и р о. Курс химического качественного анализа, Госхимиздат, 1960, стр. 194.

ქრომატი მკავე არეში უფრო ძლიერი დამყანგავია, ვიდრე ბრომატი. მიუხედავად ამისა, ბრომატი რეაგირებს ზოგიერთ, განსაკუთრებით ორგანულ შენაერთებთან (ფენოლებთან და სხვა), ვაცილებით სწრაფად, ვიდრე ბიქრომატი.

მეორეს მხრივ, დაქანგვა-აღდგენის რეაქციების მცირე სიჩქარე ზოგჯერ დადებით როლს თამაშობს. პერმანგანატის ხსნარის პოტენციალი მკავე არეში უფრო დადებითია, ვიდრე წყლის პოტენციალი გარდაქმნაში $O^{2-} \rightarrow 1/2O_2$. მაგრამ ეს გარდაქმნა მიმდინარეობს ძალიან ნელა და მხოლოდ ამიტომ პერმანგანატის ხსნარი მდგრადია მკავე ხსნარებში.



ნახ. 91. ორი დამყანგავის ნარევის კინეტიკური მრუდი.

წყალბადის ზეჟანგის არსებობა შესაძლებელია მხოლოდ იმიტომ, რომ ის ძალიან ნელა იქანგვა-აღდგება ქანგებადამდე და წყლამდე.

ხსნარში სულფიტი საკმარისად სწრაფად იქანგება ჰაერზე სულფატამდე. დაქანგვა ძალიან ჩქარდება სხვადასხვა კატალიზატორების, მათ შორის სპილენძის კვალით, რომელიც ხშირად მოიპოვება გამოხდილ წყალში. ამიტომ ზოგიერთი ნივთიერებები, რომლებიც აკავშირებენ სპილენძს კომპლექს-

ში (მაგ. ეთილენდიამინტეტრააქტატი) ზრდის სულფიტის ხსნარის მდგრადობას, რაც გამოყენებულია ანალიზში.

კინეტიკური და კატალიზური მეთოდები. ამ ახალ დარგში ჭერ კიდევ არ არის დადგენილი ნომენკლატურა. ზოგჯერ გვხვდება ასეთი დასახელება ქრონომეტრული ანალიზი, ტემპომეტრული ანალიზი, კატალიზური მეთოდები და სხვა. მიზანშეწონილია განვასხვავოთ მეთოდების ორი ჯგუფი.

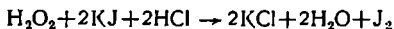
ს ა კ უ თ რ ი ვ კ ი ნ ე ტ ი კ უ რ ი მ ე თ ო დ ე ბ ი. საზღვრავენ დამყანგავის ან აღმდგენლის კონცენტრაციას, რომელიც ნელა რეაგირებს შესაბამის ნივთიერებასთან ხსნარში. განსაზღვრა დამყარებულია რეაქციის სიჩქარის გაზომვაზე. ურევენ საკვლევ და სამუშაო ხსნარს, უკანასკნელს იღებენ სიჭარბით. დროის განსაზღვრული შუალედის შემდეგ საზღვრავენ რეაქციის პროდუქტის ან რეაქციაში შესული სამუშაო ხსნარის რაოდენობას. ადგენენ გრაფიკს, აბსცისის ღერძზე გადაზომავენ დროს და ორდინატის ღერძზე განსაზღვრის შედეგს. მრუდის დახრის კუთხის მიხედვით შეიძლება გამოვითვალოთ განსასაზღვრავი კომპონენტის რაოდენობა. რეაქციის ეფექტის დამოკიდებულებას განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაციასთან ადგენენ ექსპერიმენტულად, ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარების საშუალებით.

უფრო მნიშვნელოვანია ამ მეთოდის გამოყენება ორი კომპონენტის განსაზღვრისათვის ნარევეში — ასე მაგ. წყალბადის ზეჟანგისა და ორგანული ზეჟანგების ნარევის ანალიზისას საკვლევ ხსნარს უმატებენ იოდთან კალიუმს და დროის ტოლ შუალედებში იოდის რაოდენობას ზომავენ ფოტომეტრიულად. აგებენ გრაფიკს ზემოთ მოყვანილი წესით. ლებულობენ მრუდს, რომელიც ხასიათდება სხვადასხვა დახრის ორი მონაკვეთით* (ნახ. 91). α_1 და α_2 კუთხის სიდიდის მიხედვით შეიძ-

* B. Salzman, N. Gilbert. *Analyt. Chem.*, 31, 1914, 1959.

ლება გამოეთვალათ ცალკეული კომპონენტების შემცველობა, რადგან კუთხის ტანგენსები შესაბამისად პროპორციულია კომპონენტების შემცველობისა.

კ ა ტ ა ლ ი ზ უ რ ი მ ე თ ო დ ე ბ ი. რეაქციის სიჩქარის გაზომვაზე დამყარებული მეთოდები, განსაკუთრებით ფართოდ გამოიყენება მიკრორაოდენობა კატალიზატორების განსასაზღვრავად. ამ მეთოდების ძირითადი უპირატესობა მათი მალალი მგრძობიარობაა. კატალიზატორის მცირე რაოდენობა აიძულებს მნიშვნელოვანი რაოდენობით შევიდნენ რეაქციაში მორეაგირე ნივთიერებები, რომლებსაც შეუძლიათ, მაგალითად, მოგვეცენ რეაქციის შეფერილი პროდუქტები. ასე მაგალითად, წყალბადის ზეჟანგი ნელა რეაგირებს იოდიან კალიუმთან



რეაქცია გაცილებით ჩქარდება კატალიზატორის, მაგ. მოლიბდატის კვალის თანამყოფობაში. იოდის რაოდენობა, რომელიც t დროის განმავლობაში გამოიყოფა, დამოკიდებულია მოლიბდატის, წყალბადის ზეჟანგის და იოდიანი კალიუმის კონცენტრაციაზე (სხვა მუდმივი პირობების დროს). რეაქციის სიჩქარის დიფერენციალურ განტოლებას აქვს სახე:

$$\frac{d[\text{J}_2]}{dt} = A[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{J}^-]^2$$

აქ A კატალიზური კოეფიციენტი, რომელიც ოპტიმალურ პირობებში ტოლია $\sim 10^8$.

განტოლებიდან ჩანს, რომ თუ ყველა კომპონენტის ხსნარები ერთმოლარულია, მაშინ ერთი გრამ-იონი მოლიბდატი ერთი წუთის განმავლობაში გამოიწვევს 10^8 მოლი იოდის გამოყოფას. მაშინ, როცა უამისოდ ამ დროის განმავლობაში იყოფა ძალიან ცოტა იოდი. ეს ადასტურებს მოცემული მეთოდის უფრო მალალ მგრძობიარობას. მოლიბდენით განსაზღვრის ჩვეულებრივ მეთოდებთან შედარებით, სადაც მოლიბდენის რაოდენობასა და რეაქციის პროდუქტის რაოდენობას შორის არსებობს მხოლოდ მარტივი სტექიომეტრიული შეფარდება.

ყველა კატალიზურ მეთოდში ჩვეულებრივად სარგებლობენ ემპირიული საკალიბრაო მრუდით: აუცილებელია მკაცრად დავიცვათ მუშაობის პირობების უცვლელობა, კერძოდ ცდები ჩავატაროთ თერმოსტატში. დაკვირვებისათვის ძირითადად იყენებენ შემდეგ ხერხებს.

1. მკაცრად განსაზღვრული დროის მონაკვეთის, მაგ. 10 წუთის შემდეგ, სწრაფად საზღვრავენ რეაქციის პროდუქტის რაოდენობას (უფრო ხშირად ამას აკეთებენ ფოტომეტრიულად).

2. რეაქციას ატარებენ ოპტიკური სიმკვრივით მკაცრად დადგენილი მნიშვნელობის მიღწევამდე და ზომავენ ამისათვის საჭირო დროს (აქედან მეთოდის სახელი ქრონომეტრული).

3. დროის სხვადასხვა მონაკვეთების შემდეგ საზღვრავენ რეაქციის პროდუქტის რაოდენობას (ან ერთ-ერთი მორეაგირე ნივთიერების ნარჩენს) და ავებენ დროისა და რეაქციის ეფექტის დამოკიდებულების გრაფიკს. მრუდის დახრის კუთხის მიხედვით ანგარიშობენ კატალიზატორის კონცენტრაციას.

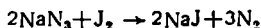
ლიტერატურაში აღწერილია ორმოცზე მეტი სხვადასხვა იონების განსაზღვრის კატალიზური (კინეტიკური) მეთოდი. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ 10^{-2} გ ა მ ა მ დ ე და უფრო ნაკლები რაოდენობა*. ყველაზე მეტად კატალი-

* К. Б. Я ц и м и р с к и й, Кинетические методы анализа, Изд-во „Химия“. 1967.

ზური რეაქცია ცნობილია სპილენძისათვის, რომელიც აჩქარებს რეაქციას წყალბადის ზეჟანგსა და მრავალ ორგანულ ნაერთს შორის, რკინის მარილებსა და თიოსულფატს შორის, სამვალენტოვანი რკინის ალდგენის რეაქციას როდნის იონებით და სხვ.

რეაქციის სიჩქარეზე გარეშე ელემენტების გავლენის საკითხი ნაკლებადაა შესწავლილი. ამიტომ ახლა კატალიზური (კინეტიკური) მეთოდები ძირითადად გამოიყენება ისეთი მასალების ან ხსნარების ანალიზში, რომლებიც არ შეიცავენ გარეშე ელემენტების მნიშვნელოვან რაოდენობას, რომლებსაც შეუძლიათ აგრეთვე დააჩქარონ მოცემული რეაქცია ან სხვა გზით იქონიონ მასზე გავლენა. თუ მასალის ანალიზს ატარებენ რთული კატალიზური მეთოდით, მაშინ საჭიროა წინასწარ გამოვეყოთ განსასაზღვრავი კომპონენტი, დიდი ნაწილი გარეშე ელემენტებისაგან.

მეტალებში სულფიდის განსაზღვრისათვის* წონაკს, დამუხარების არათანაობისას, ხსნიან მარილის მკაფაში, გოგირდის მკაფაში ან სხვა მკაფაში. გამოყოფილ წყალბადს და გოგირდწყალბადს ატარებენ ტუტის ხსნარში. ანალიზისათვის სარგებლობენ ხსნარით შთანმთქმელი ჭურჭლიდან. რეაქტივად იყენებენ ნატრიუმის აზიდისა და იოდის ნარევეს, კალიუმის იოდიდის თანამყოფობაში. რეაქცია მიმდინარეობს განტოლებით:



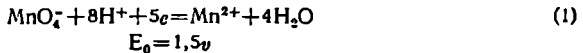
მაგრამ რეაქციის სიჩქარე ჩვეულებრივ პირობებში იმდენად მცირეა, რომ ძალიან მცირე კონცენტრაციის იოდის ხსნარის შეფერილობაც კი არ სუსტდება საკმარისად დიდხანს. სულფიდების და გოგირდის ზოგიერთი ნაერთის თანამყოფობაში, სიჩქარე მკვეთრად იზრდება. აზიდისა და J_2 -ის ნარევეს უმატებენ სულფიდის საანალიზო ხსნარს და 10 წუთის შემდეგ საზღვრავენ იოდის კონცენტრაციის შემცირებას. ამ დროის განმავლობაში ერთი გრამ-იონი სულფიდი აკატალიზებს დაახლოებით 100 გრამმოლ აზიდსა და 50 გრამმოლ იოდს შორის ურთიერთქმედებას. წინასწარ დადგენილი საკალიბრო გრაფიკის მიხედვით ითვლიან სულფიდის რაოდენობას და აქედან კი გოგირდის რაოდენობას საკვლევე მეტალში. ამ მეთოდით ერთ გრამ მეტალში შეიძლება განვსაზღვროთ გოგირდი 10^{-4} -დან 10^{-6} პროცენტამდე.

* А. К. Бабко, Л. В. Маркова, Зав. лаб. №6, 1283, 1959.

პერმანგანატით ბატიტმრა (პერმანგანატმეტრია)

§ 103. კალიუმის პერმანგანატის საშუალო ტიტრინი
ხსნარის დამზადება

ძლიერ მკავე არეში პერმანგანატ-იონი უნდაეს მრავალ ნივთიერებას და თეი-
თონ აღსდგება ორალენტოვანი მანგანუმის იონამდე:



პერმანგანატის ძალიან დადებითი დამქანგავი პოტენციალის გამო მისი გამო-
ყენება შეიძლება თითქმის ყველა ნივთიერების გასატიტრავად, რომლებსაც და-
ყანგვის უნარი აქვთ.

პერმანგანატით გატიტრის ძირითადი პირობაა გარემოს მაღალი მქავიანობა.
დაყანგვის პოტენციალი დიდადა დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე, რაც ჩანს გან-
ტოლებიდან:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (2)$$

ამიტომ განსაზღვრისათვის საჭირო მქავას რაოდენობის გამოთვლა რეაქციის სტე-
ქიომეტრიული განტოლების მიხედვით არ შეიძლება. თუ ხსნარს დავუმატებთ
მხოლოდ განტოლების მიხედვით გამოთვლილ მქავას რაოდენობას, მაშინ გატიტე-
რის ბოლოს, რეაქციაზე მქავას ხარჯის გამო, წყალბად-იონების კონცენტრაცია
ძალიან შემცირდება. ეს იწვევს პოტენციალის შემცირებას და აგრეთვე თა-
ნამდე პროცესს — გამოიყოფა მანგანუმის ორქანგის ნალექი (იხ. ქვემოთ გან-
ტოლება (3)). ამიტომ აუცილებელია, რომ ხსნარი იყოს მქავას მიმართ 1N.

უფრო ხშირად შემქავებისათვის იყენებენ გლავირდმქავას. მარილმქავა ამ მიზ-
ნისათვის ნაკლებად გამოსაყენებელია, რადგან ამ დროს მოსალოდნელია ქლორ-
იონების დაყანგვა პერმანგანატით ან ძირითადი რეაქციის დროს წარმოქმნილი
სხვადასხვა შუალედი უანგულებით. ამიტომ მარილმქავა ხსნარებს იყენებენ მხო-
ლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ეს აუცილებელია საანალოზო მასალის ხსნარში გადა-
საყვანად. აზოტმქავა, განსაკუთრებით აზოტის უანგულების შინარეების შემ-
ცველი, არ გამოიყენება, რადგან მას შეუძლია გამოიწვიოს მთელი რიგი თანამდე
პროცესები.

სუსტ მჟავე, ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში გატიტრის ბოლოს აღიძვრება თანამდე პროცესი. პერმანგანატის ანიონები რეაგირებენ ადრე წარმოქმნილი ორვალენტოვანი მანგანუმის კატიონებთან და Mn^{2+} უნდა გვენ MnO_2 -მდე:



ეს რეაქცია გამოიყენება ორვალენტოვანი მანგანუმის განსაზღვრისათვის; ამ მიზნისათვის ქმნიან დაახლოებით ნეიტრალურ არეს. სხვა ნივთიერების განსაზღვრის დროს ხსნარის არასაკმარისი მჟავიანობის შემთხვევაში ამ რეაქციას ზოგჯერ შეეღობებთან მივყავართ, რადგან ეკვივალენტობის წერტილი მკვეთრად არ შეიძინება.

პერმანგანატი გატიტრის დროს ჩვეულებრივ ინდიკატორს არ იყენებენ, რადგან რეაქტივის საკუთარი შეფერვა საკმარის ინტენსიურია. ძალიან განზავებული ხსნარებით (0,01 N და უფრო სუსტი) გატიტრისას ზოგჯერ ინდიკატორად იყენებენ დიფენილამინს ან თენილანტრანოლის მჟავას.

როგორც რეაქციის განტოლებიდან (1) ჩანს, კალიუმის პერმანგანატის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მოლეკულური წონის მეხუთედი ნაწილისა, ე. ი. $\frac{158}{5} = 31,6$ გ ჩვეულებრივად სარგებლობენ 0,1N ხსნარებით; 1 ლიტრი 0,1N ხსნარის დასამზადებლად იღებენ კალიუმის პერმანგანატის 3,16 გ.

კალიუმის პერმანგანატი არ ხასიათდება საწყისი ნივთიერების თვისებებით; ის წმირად შეიცავს მცირე რაოდენობით სხვადასხვა მინარევეს, რომელთაგან მთავარია მანგანუმის ორჟანგი, რომელიც წარმოიქმნება პერმანგანატის აღდგენისას. კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის კონცენტრაცია დაზადების შემდეგ რიგი მიზეზების გამო ერთხანს ნელა იცვლება. ამიტომ ზუსტად მოცემული კონცენტრაციის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს ჩვეულებრივად არ ამზადებენ უშუალოდ ზუსტი წონაყიდან; ხსნარის ნორმალობას ადგენენ რომელიმე საწყისი ნივთიერების საშუალებით.

ხსნარის დასამზადებლად საჭიროა ავილოთ ახლად გადადენილი გამოხდილი წყალი. ნაღვამ გამოხდილ წყალში ზედება ორგანულ ნივთიერებების (მტვერი და სხვა) მინარევეები, რომლებიც იქნაგებიან პერმანგანატიდან იწვევს ხსნარის კონცენტრაციის შემცირებას. გარდა ამისა, მანგანუმის ორჟანგი, რომელიც წარმოიქმნება პერმანგანატის ორგანული ნივთიერებებით აღდგენის შედეგად, კატალიზურად აჩქარებს პერმანგანატის თავისთავად დაშლას უნდადის გამლყოფით. ამიტომ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის დასამზადებლად უმჯობესია გამოხდილი წყალი მეორედ გადავდენოთ და გადადენის წინ დავუმატოთ ცრტა პერმანგანატი და ტუტე. ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია იმ შემთხვევაში, როდესაც პერმანგანატის ხსნარს ვამზადებთ სუფთა პერმანგანატის წონაყიდან ან სტანდარტიტიტიდან. თუ ორჯერ გამოხდილი წყლით არ ვისარგებლებთ, ამ შემთხვევაში საჭიროა ხსნარი ერთხანს დავაყოვნოთ ორგანული ნივთიერებების დასაყანგად და ამის შემდეგ მტერისაგან თავისუფალ ოთახში მინის ფილტრზე გაფილტვრით დავაცილოთ მანგანუმის ორჟანგის ნალექი. ქალაღის ფილტრის გამოყენება არ შეიძლება, რადგან კალიუმის პერმანგანატი ამ დროს ნაწილობრივ აღსდგება.

კალიუმის პერმანგანატის ხსნარები საჭიროა დავიცვათ მათში მტერის მოხვედრისაგან.

ლაბორატორიებში, სადაც სისტემატურად ხმარობენ კალიუმის პერმანგანატის საშუაო ტიტრიან ხსნარს, მას ინახავენ მუქ ბოთლში, რომელიც ბიურეტთან სიფონითაა შეერთებული. ამ შემთხვევაში ბოთლს ახურავენ კარგ კორპის ან რეზინის

საცობს ორი ზერელით. ერთ ზერელში ატარებენ მინის სიფონს, რომელიც დაკავშირებულია ბიურეტთან, ხოლო მეორეში დგამენ U-ს მაკვარ მილს, რომელიც გავსებულია ბამბით და იცავს ხსნარს მტერის მოხვედრისაგან.

კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის შენახვა არ შეიძლება სინათლეზე და განსაკუთრებით უნდა დავიცვათ მზის პირდაპირი სხივების მოქმედებისაგან, რადგან სინათლის გავლენით ხდება აღდგენა. უმჯობესია სამუშაო ხსნარი შევინახოთ მუქი მინის ქურქელში. ყველა ამ სიფრთხილის დაცვით შენახული 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნარი მდგრადია და მისი კონცენტრაცია იცვლება ძალიან ნელა. მიუხედავად ამისა, დროდადრო ხსნარის ნორმალობა უნდა შევამოწმოთ რომელიმე საწყისი ნივთიერებით.

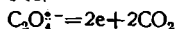
უფრო განზავებული ხსნარები, მაგ. 0,01N გაცილებით ნაკლებად მდგრადია და მათი დიდხანს შენახვა არ შეიძლება. 0,01N ხსნარით ვატიტერის საჭიროების შემთხვევაში მას ამზადებენ უშუალოდ განსაზღვრის წინ 0,1N ხსნარიდან მისი განზავებით.

დაახლოებით 0,1N ხსნარის დასამზადებლად ტექნიკურ სასწორზე წონიან 3,16 გ $KMnO_4$ -ს, გადააქვთ ლიტრიან გამზომ კოლბაში და ხსნიან 300—400 მლ გამოხდილ წყალში. გახსნა მიმდინარეობს საკმაოდ ნელა, ამიტომ მას აჩქარებენ კარგი წვრილით. გახსნის დამთავრების დადგენა ძნელია, რადგან კალიუმის პერმანგანატის კრისტალები არ ჩანს იისფერ-წითლად შეფერილ ხსნარში. სრული გახსნის შემდეგ ხსნარს აზავებენ ჰელმდე გამოხდილი წყლით და კარგად ურევენ.

საწყისი ნივთიერებები. პერმანგანატის ხსნარით ნორმალობის დასადგენად იყენებენ მეთუნმეთავს, ნატრიუმის ოქსალატს, დარიშხანის სამქანგს, გოგირდმქავა რკინა ამონიუმს და სხვა ნივთიერებებს. ჩამოთვლილ ნივთიერებებიდან უფრო ხშირად იყენებენ პირველ ორს.

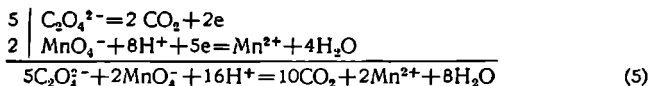
მეთუნმეთავა და ნატრიუმის ოქსალატი. მეთუნმეთავს, როგორც საწყისი ნივთიერების, თვისება განხილული იყო ფუძოვან-მეთავური ვატიტერისათვის ხსნარების დამზადების დროს (§ 87). მეთუნმეთავს ძირითადი ნაყო მდგომარეობს იმაში, რომ ის იფიტება კრისტალიზაციური წყლის თანდათან დაკარგვის გამო, და ამიტომ აუცილებელია მისი გადაკრისტლება. ამ მზრივ $KMnO_4$ -ის ტიტრის დასადგენად გაცილებით უკეთესი საწყისი ნივთიერებაა ნატრიუმის ოქსალატი; $Na_2C_2O_4$ -დან მეთვე არეში წარმოიქმნება ეკვივალენტური რაოდენობა მეთუნმეთავა.

ნატრიუმის ოქსალატი $Na_2C_2O_4$ არ შეიცავს კრისტალიზაციურ წყალს და თითქმის არაპიკროსკოპიულია. სუფთა მარილი ადვილად შეიძლება მივიღოთ ვადაკრისტალებით და 110° — 115° გამოშრობით. მას ინახავენ დახურულ ქურქელში და ხსნარის მომზადების წინ გამოაშრობენ 105° C-ზე პიკროსკოპიული ტენის კვალის მოსაცილებლად. ნატრიუმის ოქსალატის ხსნარები სინათლეზე ნელა იშლებიან და ნაწილობრივ შლიან მინას (ამასთან წარმოიქმნება კალიუმის ოქსალატი). ამიტომ ნატრიუმის ოქსალატის სათადარიგო ხსნარების მომზადება არ არის საჭირო. ნატრიუმის ოქსალატის (ან მეთუნმეთავს) დაჟანგვის რეაქცია მიმდინარეობს განტოლების მიხედვით:

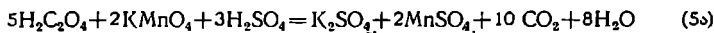


განტოლებიდან ჩანს, რომ მეთუნმეთავს იონი CO_2 -მდე დაჟანგვისას კარგავს ორ ელექტრონს, ცხადია, ნატრიუმის ოქსალატის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლუკულური წონის ნახევარს ე. ი. $\frac{134,014}{2} = 67,007$ და 1 ლ ზუსტად 0,1 N ხსნარი შეიცავს 6,7007 გ ნატრიუმის ოქსალატს.

$KMnO_4$ ნორმალობის დადგენა მჟაუნმჟავას ან ნატრიუმის ოქსალატის მიხედვით. პერმანგანატით მჟაუნმჟავას დაქანვის რეაქცია მიმდინარეობს განტოვებით:



აბ



მაგრამ ეს განტოლება გამოსახავს რეაქციის მხოლოდ ჭამურ შედეგს. სინამდვილეში დაქანვის პროცესი მიმდინარეობს გაცილებით რთულად.

კალოუმის პერმანგანატსა და მჟაუნმჟავას შორის ურთიერთქმედება წარმოადგენს ისეთ პროცესს, რომელიც მიმდინარეობს შუალედი შენაერთების წარმოქმნით, ამასთან ასეთი უფრო რთული გზა, თურმე უფრო „მოკლე“. პერმანგანატის ანიონები მჟაუნმჟავას ანიონებთან უშუალოდ ურთიერთქმედებენ ძალიან ნელა. თუ კალოუმის პერმანგანატის ხსნარს გავათავისუფლებთ შეწონილი მანგანუმის ორჯანვის კვალიდან, რომელიც ჩვეულებრივად იმყოფება ამ ხსნარში, მაშინ მჟაუნმჟავასთან რეაქცია ძალიან ნელა მიდის გაცხელებითაც კი.

პერმანგანატი სწრაფად რეაგირებს ორჯალენტოვან მანგანუმთან და წარმოქმნის შუალედ ენგეულებს (მანგანუმის ორჯანს ან სამჯალენტოვანი მანგანუმის კომპლექსურ შენაერთებს ფტორ- და მჟაუნმჟავა იონებთან და სხვა). ასეთი შუალედი ენგეულები რიგ შემთხვევაში, განსაკუთრებით გაცხელებისას, გამოყოფილია ინდივიდუალური შენაერთების სახით.

ამრიგად, პერმანგანატსა და მჟაუნმჟავას შორის ურთიერთქმედება შეიძლება წაიღეს ორი გზით, რომლებიც სქემატურად შეიძლება გამოვსახოთ ამგვარად:

1. ძირითადი რეაქცია (ძალიან ნელა):



2. რეაქციები შუალედი შენაერთების მონაწილეობით (სწრაფი)

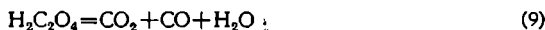


საბოლოო პროდუქტები ორივე შემთხვევაში ერთი და იგივეა, ამიტომ შუალედი შენაერთის წარმოქმნა არ აისახება გატიტრების შედეგებზე. მაგრამ პროცესის რთული ხასიათი განაპირობებს რიგ დამახასიათებელ თავისებურებებს. ასე მაგ. კალოუმის პერმანგანატის ხსნარის პირველი წვეთები ძალიან ნელა უფერულდება, ხოლო შემდეგ, წარმოქმნილი ორჯალენტოვანი მანგანუმის რაოდენობის ზრდასთან ერთად, რეაქცია მნიშვნელოვნად ჩქარდება.

რეაქციის დაჩქარება შეიძლება თავიდანვე, თუ ხსნარს მიუვამატებთ ცოტა ორჯალენტოვანი მანგანუმის მარილს. რეაქციის განტოლების (5) შესაბამისად ორჯალენტოვანი მანგანუმის იონები რაღაც ხარისხით უნდა იწყებდნენ წონასწორობის გაღაბრას მარცხნივ. მაგრამ ამას არა აქვს შესაძრწვევი უარყოფითი გავლენა მჟავე არეში პერმანგანატ-იონების ორჯალენტოვან მანგანუმში გადასვლისა დაქანვის მაღალი პოტენციალის გამო.

როგორც აღნიშნული იყო (§ 97), წონასწორობის მდგომარეობაზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენას შეიძლება სხვა ხასიათი ჰქონდეს, ეღრე იგივე ფაქტორების გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე. ორჯალენტოვანი მანგანუმის იონები რამდენაღმე გაღაბრის წონასწორობას მარცხნივ, მაგრამ ძალიან ძლიერად ზრდიან (5) რეაქციის სიჩქარეს შუალედი რეაქციების (7) და (8) განტოლების შესაბამისად.

კალოუმის პერმანგანატის ტიტრის დასადგენად მას უმატებენ $70^\circ - 80^\circ$ -მდე გაცხელებულ მჟაუნმჟავას ხსნარზე, ხსნარი არ უნდა გავაცხელოთ ადულებამდე, რადგან მჟაუნმჟავა ნაწილობრივ შეიძლება დაიშალოს:



გარდა ამისა, ადულებისას მიმდინარეობს თვით პერმანგანატის ნაწილობრივი დაშლა ენგებადის გამოყოფით. მჟაუნმჟავას ცხელი ხსნარი უმჯობესია მოვამზადოთ

ცივი მკვავს ხსნარზე აღულებული წყლის დამატებით ან ამ ხსნარის გაცხელებით წყლის აბაზანაზე. ქურაზე ხსნარის გაცხელებისას წყალი ორთქლდება და კოლბის კედლებზე, ხსნარისა და ჰაერის საზღვარზე ზოგჯერ წარმოიქმნება მშრალი მკაუნ-მკაუვს ფენა, რომელიც შეიძლება დაიშალოს კოლბის ზედა ნაწილის ცხელი ჰაერით გადახურების შედეგად.

მკაუნმკაუვს ცხელ ხსნარს გატიტერის წინ უმატებენ 10—15 მლ განზავებულ (1 : 4) გოგირდმკაუვს. მკაუვიანობის უკმარობისას მიდის შუალედი პროცესი—გამოიყოფა მანგანუმის ორჟანგის ნალექი [ნახ. ზემოდ რეაქცია (3)].

გატიტერის დროს ჰერ უმატებენ რამდენიმე წვეთ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს და უცდიან სანამ ხსნარი გაუფერულდება. სამუშაო ხსნარის შემდეგი ულუფების აღდგენა მიდის უკვე სწრაფად. გატიტერის დამთავრებას საზღვრავენ უქრობადი ვარდისფერის წარმოქმნით. ამ მომენტში დამატებულია უკვე სამუშაო ხსნარის რაღაც უმინშენელო სიკრებე, რომელიც საჭიროების შემთხვევაში შეიძლება განვსაზღვროთ ბრმა ცდით. ამისათვის კოლბაში იღებენ გამოხდილ წყალს, რომლის მოცულობა გატიტრული ხსნარის საბოლოო მოცულობის ტოლია, და უმატებენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს ისეთი რაოდენობით, რომ ვარდისფერის ინტენსივობა ორივე ხსნარებში ერთნაირი იყოს. კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის რაოდენობას, რომელიც დაუუმატეთ წყალს, ასეთი საკონტროლო ცდის ჩასატარებლად, დააკლებენ გატიტერაზე დახარჯულ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის რაოდენობას.

საკონტროლო კითხვები

აღებულია 25 მლ 0,1 N მკაუნმკაუვს ხსნარი, დამატებულია 15 მლ გოგირდის მკაუა (1 : 4); რამდენიმე წვეთ 0,1N პერმანგანატის ხსნარის მიმატების შემდეგ ხსნარი შეფერვა წითელი-სფერად. რა უნდა ვაკეთოთ, რომ გატიტერა ჩატარდეს ნორმალურად?

§ 104. რკინის ბანსაზღვრა

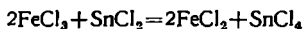
რკინის განსაზღვრის ზოგადი დახასიათება მოყვანილია § 40. სანვალენტოვანი რკინის მოცულობითი განსაზღვრის დროს ზოგჯერ იყენებენ იოდმეტრიულ მეთოდს. ეს მეთოდი დამყარებულია სანვალენტოვანი რკინით კალიუმის იოდიდის ხსნარადან იოდის გამოყოფაზე და გამოყოფილი იოდის გატიტერაზე ნატრიუმის თიოსულფატით. კალიუმის იოდიდის შედარებითი სიძვირის გამო მეთოდს შეზღუდული გამოყენება აქვს მასობრივი ანალიზებისათვის.

კარგი შედეგები მიიღება აგრეთვე სხვადასხვა რედუქტორების (იხ. § 100 და 109) გამოყენების დროს. ამ შემთხვევაში აუცილებელია მხედველობაში მივიღოთ, რომ მრავალ ბუნებრივ მასალაში რკინასთან ერთად არის ტიტანიც. ტიტანის არათანაობისას შეიძლება გამოიყენოთ თუთიის, კადმიუმის და სხვა რედუქტორები, მაგრამ მეტალების უმრავლესობა აღადგენს ტიტანსაც. ამიტომ ტიტანის თანაობისას რკინის აღსადგენად საჭიროა ვისარგებლოთ მეტალით, რომელსაც აქვს უფრო უარყოფითი დჟანგვის პოტენციალი, ვიდრე რკინას, მაგრამ უფრო დღებებითი, ვიდრე ტიტანს (სმუვლანტოვანში გადასეღისას). ყველაზე უფრო ხელმისაწვდომ და საკმარისად შესწავლილ აღმდგენელს ამ მიზნებისათვის წარმოადგენს მეტალური ბისმუტი. ბისმუტის რედუქტორის საშუალებით რკინის აღდგენის შემდეგ ხსნარს ტიტრავენ კალიუმის პერმანგანატის ან კალიუმის ბიქრომატის ხსნარით.

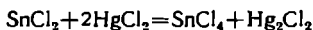
ნაკლებად ზუსტი, მაგრამ საკმარის გავრცელებულია ქვემოთ აღწერილი მეთოდი, რომელიც დამყარებულია კალის ქლორიდით რკინის აღდგენაზე, რის შემ-

დგე კალის ქლორიდის სიჭარბეს უნაგავენ სულემით, ხოლო ორვალენტოვან რკინას $KMnO_4$ ან $K_2Cr_2O_7$ სხნარით. მეთოდი შემუშავებული იყო ისეთი რკინის მადნების საანალიზოდ, რომლებიც მწელად იხსნებიან სხვადასხვა მუყავეებში, მაგრამ სწრაფად გადადიან სხნარში მარილმუყაეასა და კალის ქლორიდთან გაცხელებით. ეს მნიშვნელოვნად აჩქარებს ანალიზს და გვაძლევს შესაძლებლობას რიგ შემთხვევებში თავიდან ავიცილოთ შელლობა. სხვა შემთხვევებში, მაგ. ალუმინის და სხვა შენადნობების ანალიზის დროს, რომლებიც რკინას შეიცავენ, აგრეთვე სილიკატური მასალის (თიხის, ბოქსიტების და სხვა), ანალიზის დროს, გაცილებით მოხერხებულია ვისარგებლოთ რკინის განსაზღვრის სხვა ხერხებით, რომლებიც გაცილებით ზუსტ შედეგებს გვაძლევენ. დაწვრილებით განვიხილოთ კალის ქლორიდით რკინის აღდგენაზე დამყარებული მეთოდები.

მეთოდის სქემა. სამვალენტოვანი რკინის მარილმუყაეა ხსნარს უმატებენ კალის ქლორიდის ხსნარს მცირე სიჭარბით:

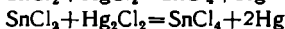
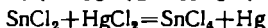


ჭარბი კალის ქლორიდი აუცილებელია გატიტრის წინ დავუანგოთ, რადგან კალიუმის პერმანგანატი დაიხარჯება არა მარტო ორვალენტოვანი რკინის, არამედ კალის ქლორიდის დაუანგვანზეც. კალის ქლორიდს უნაგავენ ორქლორიანი ვერცხლისწყლის (სულემა) ხსნარით:



ამ დროს გამოიყოფა კალიუმის (Hg_2Cl_2) ნალექი, რომელიც მხოლოდ ძალიან ნელა რეაგირებს პერმანგანატთან. ასეთი სახით მომზადებულ რკინის ქლორიდის ცივ ხსნარს ტიტრავენ $KMnO_4$ სამუშაო ხსნარით ვარდისფერი შეფერვის მიღებამდე.

ორქლორიანი კალით სამვალენტოვანი რკინის აღდგენისას საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ ორქლორიანი კალის სიჭარბე იყოს ძალიან მცირე—არა უმეტეს 2—3 წვეთისა. დიდი სიჭარბის დროს ორქლორიანი კალა აღადგენს სულემას და აგრეთვე კალიუმელს მეტალურ ვერცხლისწყლამდე:

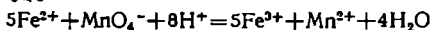


ვერცხლისწყალი გამოიყოფა ძალიან წვრილად დანაწილებული წვეთების სახით და ასეთი სახით ის ადვილად იუანგება კალიუმის პერმანგანატით.

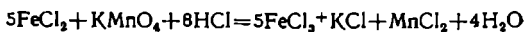
იმისათვის, რომ შესაძლებელი იყოს იმ მომენტის დადგენა, როცა ორქლორიანი კალა დამატებულია საჭმარისი რაოდენობით, საჭიროა სამქლორიანი რკინის ხსნარი აღდგენის წინ გავაცხელოთ ადუღებამდე. ეს იწვევს ყვითელი ფერის ინტენსივობის მნიშვნელოვნად გაძლიერებას, რაც გამოწვეულია რკინის ქლორიდული კომპლექსის დისოციაციის შემცირებით. რკინის სრული აღდგენის ნიშანია ხსნარის ყვითელი შეფერილობის გაქრობა, რაც ადვილი შესამჩნევია ცხელ ხსნარზე 1—2 წვეთი ორქლორიანი კალის ხსნარის ჭარბად დამატებით.

გატიტრის წინ საჭიროა ხსნარი გავაციოთ და რამდენჯერმე განვაზავოთ ცივი გამოხდილი წყლით. ცხელ ხსნარში შესაძლებელია მარილმუყაეას დაუანგვა კალიუმის პერმანგანატით.

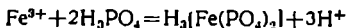
პერმანგანატით ორვალენტოვანი რკინის იონების დაუანგვა მიდის შემდეგ განტოლების მიხედვით:



ან

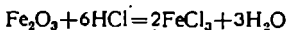


გატიტერის დროს ხსნარში წარმოიქმნება სამვალენტოვანი რკინის სულ უფრო მეტი რაოდენობა, რომელიც მარილმჟავა არეში შეფერილია ყვითლად; ამიტომ ეკვივალენტობის წერტილში აღინიშნება ფერის გადასვლა ყვითლიდან ვარდისფერში. ეს გადასვლა არც ისე ადვილი შესამჩნევია თვალთ. ფერის გადასვლის სიმკვეთრის გასაღებლად ხსნარს გატიტერის წინ უმატებენ ფოსფორის მჟავას, რომელიც სამვალენტოვანი რკინის იონებთან წარმოქმნის უფერულ კომპლექსურ შენაერთს:



ორვალენტოვანი რკინის გატიტერა უმჯობესია ჩავატაროთ გოგირდმჟავა ხსნარში, რადგან ამ დროს არ მიმდინარეობს არავითარი შუალედი რეაქციები, მაგრამ როგორც აღნიშნული იყო, რკინის მადნები, რომლებიც წარმოადგენენ რკინის სხვადასხვა ეანგეულებს, გაცილებით ადვილად იხსნებიან მარილმჟავაში, ვიდრე გოგირდმჟავაში. მარილმჟავა ხსნარში გატიტერა რთულდება მარილმჟავას დაჟანგვის შეუღლებული რეაქციით (იხ. § 98). აქტიური შუალედი ეანგეულები, რომლებიც წარმოიქმნებიან პერმანგანატისა და ორვალენტოვანი რკინის რეაქციის შედეგად, ნაწილობრივ ეანგავენ მარილმჟავას ქლორამდე. ქლორის ნაწილი გამოიყოფა ხსნარიდან გაზის სახით. ამის შედეგად პერმანგანატი იხარჯება მეტი, ვიდრე ეს საჭიროა ორვალენტოვანი რკინის დასაჟანგავად და განსაზღვრის შედეგები მიიღება გადიდებული. მარილმჟავას შეუღლებული დაჟანგვა არ შეიმჩნევა იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარი შეიცავს Mn^{2+} იონების მნიშვნელოვან სიჭარბეს.

ნიმუშის დაშლა და ხელისშემშლელი ელემენტების მოცილება. რკინის მადნების ანალიზის დროს უფრო სწორად გამოიყენება პერმანგანატით გატიტერა ნიმუშის დაშლის მეთოდები უკვე განვიხილეთ რკინის წონითი მეთოდით განსაზღვრის დროს (§ 39); ისინი თითქმის ყოველთვის მდგომარეობს კონცენტრირებულ მარილის მჟავათი ნიმუშის დამუშავებაში:



იმისათვის, რომ გახსნა დაეჩქარა, ხსნარს ამატებენ ცოტა ორქლორიან კალას; ორქლორიანი კალა აღატენს სამვალენტოვან რკინას, რის შედეგად Fe^{3+} კონცენტრაცია მცირდება და რეაქციის წონასწორობი მდგომარეობა გადაიხრება მარჯვნივ. გაუხსნელ სილიკატურ ნარჩენს ფილტრავენ და საჭიროების შემთხვევაში (თუ ის შეიცავს რკინას, რაც ჩანს ნარჩენის მუქი ფერით) წარმოებენ დამატებით დამუშავებას (შეღობას) როგორც აღწერილია 129-ე პარაგრაფში.

მიღებულ მარილმჟავა ხსნარში უშუალოდ საზღვრავენ რკინას. ძალიან იშვიათად, რომ საქმე გვექონდეს ხელისშემშლელ ელემენტებთან და დაგვეჭირდეს მათი მოცილება. ასეთ ელემენტებს მიეკუთვნება ვანადიუმი, მოლიბდენი და ვოლფრამი, რომლებიც ზოგჯერ შეიძლება იყვნენ მცირე რაოდენობით რკინის მადანში; ორქლორიანი კალით რკინის აღდგენის დროს ეს ელემენტებიც აღდგებიან დაჟანგვის დაბალ ხარისხამდე, და იტიტრებიან პერმანგანატით. მათი თანაობისას ანალიზი რთულდება და რკინის განსაზღვრისათვის იძულებული ვართ მივმართოთ სხვა მეთოდებს ან შევიტანოთ რიგი დამატებითი ოპერაციები, რომლებიც დაწერილებით განიხილება ანალიზის სპეციალურ კურსებში.

სხვადასხვა მასალის გახსნისას ზოგჯერ გვიხდება დაუემატოთ აზოტის მჟავა, ამ დროს ხსნარში შეიძლება დარჩეს აზოტის ეანგეულები, რაც იწვევს შუალედი პროცესებს; აზოტის ეანგეულები კატალიზურად აჩქარებენ რკინის დაჟანგვას ჰაერის ეანგებადით და ა. შ. ამ გარემოებას მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე რკინის განსაზღვრის სხვა მეთოდებშიც (იოდმეტრიული ან რედუქტორის გამოყენებით).

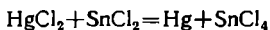
ამიტომ იმ შემთხვევაში, როცა დაშლისათვის გამოიყენება აზოტის მქევა, აზოტის ქანგეულებს გულდასმით აცილებენ განზავებული ხსნარის დუღებით. უფრო საიმედოა აზოტის მქევის სრული მოცილება ქარბ მარილმქევისთან ან გოგირდმქევისთან ხსნარის ამოშრობით.

ანალიზის მსვლელობა. წონაკის გახსნა. წვრილად დაფხვიერებულ მადნის წონაკს იღებენ ისეთი ანგარიშით, რომ მიიღონ დაახლოებით 100 მლ 0,1N რკინის მარილის ხსნარი; მაგ. თუ მადანი შეიცავს დაახლოებით 50% რკინის ქანგს, წონიან ანალიზურ სასწორზე 1,5 გ მადანს, წონაკი გადააქვთ 250—300 მლ-იან ტევადობის ჭიქაში; უმატებენ 15—20 მლ კონცენტრირებულ მარილის მქევის და ჭიქას შიგთავსით აცხელებენ ქურაზე, სანამ მის ძირზე არ დარჩება მხოლოდ უმნიშვნელო თეთრი მონაცრისფრო ნარჩენი (სილიციუმის მქევა და სხვა).

გახსნის დროს ჭიქა დახურული უნდა იყოს საათის მინით. გახსნის დასაჩქარებლად ჭიქაში უმატებენ ორქლორიანი კალის ხსნარს. წონაკის დაშლის დამთავრების შემდეგ ხდიან საათის მინას, ავლებენ წყალს და ასხამენ ჭიქის შიგთავსს გაუხსნელ ნარჩენთან ერთად 100 მლ-იან საზომ კოლბაში; ჭიქის ძირს და კედლებს გულდასმით რეცხავენ წყლით, ჩანარეცხ წყალს აგროვებენ იმავე საზომ კოლბაში. ხსნარს კოლბაში, ვაცივების შემდეგ, კდმდე შეავსებენ წყლით და კარგად აურევენ. თითოეული გატიტრისათვის იღებენ პიპეტით 20 ან 25 მლ ხსნარს.

ა ღ ღ გ ე ნ ა. 25 მლ სამქლორიანი რკინის მარილმქევა ხსნარი გადააქვთ კონუსურ კოლბაში და აცხელებენ თითქმის ადუღებამდე. შემდეგ წვეთობით უმატებენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს ვარდისფერი შეფერილობის ან ქლორის მქეფით სუნის მიღებამდე*.

ცხელ ხსნარს წვეთობით უმატებენ ორქლორიანი კალის ხსნარს. ამ მიზნისათვის მოსახერხებელია ბიურეტით სარგებლობა. ორქლორიან კალას** უმატებენ, სანამ მადნის ხსნარი კოლბაში არ გახდება სრულიად უფერული, და ზედმეტად კიდევ 1—2 წვეთს. ყვითელი ფერის შეფერილობის გაქრობა კარგად შეიმჩნევა თეთრი ქაღალდის ფურცლის ფონზე. კოლბას ხსნარით აცივებენ (ოქსაინის ქვეშ) და შემდეგ უმატებენ 10 მლ 5%-იან სულემის ხსნარს. ხსნარი საჭიროა დავასხათ სწრაფად, რადგან ნელი დასხმისას შეიძლება წარმოიქმნას ორქლორიანი კალის დიდი შეფარდებითი სიქარბე და გამოიყოს მეტალური ვერცხლისწყალი:



მეტალური ვერცხლისწყალი კი სწრაფად რეაგირებს პერმანგანატთან.

კარგად ჩატარებული აღდგენის შემთხვევაში გამოიყოფა კალიუმელის აბრე-შუმისნაირი თეთრი ფერის ნალექი. თუ აღდგენა მოხდა მეტალურ ვერცხლისწყლამდე, რაც მოსალოდნელია ორქლორიანი კალის დიდი სიქარბის შემთხვევაში, მაშინ განსაზღვრისათვის აუცილებელია ავიღოთ სამქლორიანი რკინის ახალი ულუფა და გავიმეოროთ აღდგენა. გაფუჭებულ ნიმუშს, მეტალური ვერცხლისწყლის ნალექით, გადაღვრიან. ასევე იქცევიან, თუ სულემის ხსნარის დამატებისას

* ამას იმიტომ აყეთებენ, რომ დაევაწვთ ორგანული ნივთიერება, რომელიც ხშირად მოიპოვება მადანში.

** ორქლორიანი კალის ხსნარს აზხადებენ ასე: 100—150 გრ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ხსნიან ვაცივებით 1 ლ განზავებულ (1 : 2) მარილის მქევაში. ხსნარს ინახავენ დახურულ კერკელში. ქაერით დაეანგვის თავიდან ასაცილებლად კურკლის ძირზე ათავსებენ მეტალური კალის მარცვლებს.

არ წარმოიქმნა არაკეთილი ნალექი (დამატებული ყოფილა ორქლორიანი კალის არასაკმარისი რაოდენობა).

გ ა ტ ი ტ ვ რ ა. ხსნარს, რომელიც შეიცავს ორვალენტოვან რკინას, უმატებენ 10—15 მლ დამკველ ნარევეს* და აზაებენ 2—3-ჯერ ცივი გამობლილი წყლით. ცივი ხსნარს, ნელა, კარგი ნჯღრევისას, ტიტრირებენ 0,1 N $KMnO_4$ -ის ხსნარით ერთი წუთის განმავლობაში, უკრობადი ვარდისფერი შეფერილობის მიღებამდე. ფერის შემდგომ გაქრობას (რალაღ დროის გავლის შემდეგ) არ აქცევენ ყურადღებას, რადგან ეს აიხსნება კალიუმის პერმანგანატის ნელი აღდგენით კალიუმის ნალექით.

ა ნ ა ლ ი ზ ი ს შ ე დ ე გ ე ბ ი ს გ ა მ ო თ ვ ლ ა. მადანში რკინის (ან რკინის უანგის) პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით

$$\% Fe = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot \mathcal{F}_{Fe}}{g \cdot 10}$$

სალაღ N_{KMnO_4} არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა; V_{KMnO_4} — კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობა, რომელიც დაიხარჯა გატიტრებაზე, მლ \mathcal{F}_{Fe} — რკინის გრამ-ეკვივალენტი, g — მდნის წონაყი გასატიტრად აღებული ხსნარის ალიკვოტურ ნაწილში, გ.

პერმანგანატთან რეაქციაში რკინის გრამ-ეკვივალენტი უდრის ატომურ წონას, რადგან დაუანგვისას მიმდინარეობს ვალენტობის შეცვლა ერთი ერთეულით; რკინის უანგის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლეკულური წონის ნახევარს.

ს ა კ ო ნ ტ რ ო ლ ო კ ი თ ხ ვ ე ბ ი

1. საშვალენტოვანი რკინის ხსნარს დაუმატეს ორქლორიანი კალა; ქლორიანი ვერცხლისწყლის შემდგომი დამატებისას ადგილი აქვს ქვემოთ დასახელებულ ვეტიტს. რომელი უდღე უნდა ჩავთვალოთ სწორად და რატომ არ გამოდგება მუშაობისათვის სხვა შედეგები? ა) არაკეთილი ნალექი არ წარმოიქმნება; ბ) გამოყოფა შავი ნალექი; გ) გამოყოფა ნაცრისფერი ნალექი; დ) გამოყოფა თეთრი ნალექი.

2. ხსნარს გატიტრების შემდეგ აქვს ქლორის სუნი. დამკველი ნარევის რომელი კომპონენტი უნდა დაეუმატოთ, შეტი რაოდენობით განმეორებითი გატიტრებისას?

3. გატიტრებისას ხსნარი იღებს ყუთელ ელფერს, თუმცა ქლორის სუნი არ აქვს. დამკველი ნარევის რომელი კომპონენტი უნდა დაეუმატოთ.

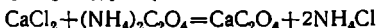
4. ლაბორატორიაში არა გვაქვს შხად ორქლორიანი კალას ხსნარი; შეიძლება თუ არა შევეცალოთ ის სხვა აღმდგენლით, მაგალითად დაეუმატოთ ჰიდროქსილამინი?

5. ლაბორატორიაში არა გვაქვს შხად ქლორიანი ვერცხლისწყლის ხსნარი; შეიძლება თუ არა ის შევეცალოთ ვერცხლისწყლის ნიტრატით (II)? შეიძლება თუ არა ის შევეცალოთ ვერცხლისწყლის უანგის ხსნარით მარილმუცავში?

6. პერმანგანატი გატიტრების დამთარებიდან 5—6 წუთის შემდეგ ხსნარი გაუფერულდა. საკიროა თუ არა გატიტრების გაგრძელება?

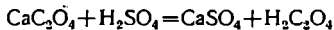
§ 105. კ ა ლ ც ი უ მ ი ს ბ ა ნ ს ა ზ ლ მ რ ა

მეთოდის სქემა. კალციუმის იონს ლექავენ მეთუნმეთაყას ან ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, როგორც აღწერილია § 41-შია

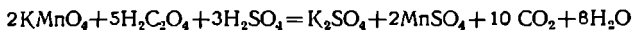


* დამკველი ნარევის (ციმერმან-რინგარდის ნარევი) დამზადებისათვის 70 გ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ხსნან 500 მლ წყალში, ხსნარს უმატებენ 125 მლ კონც. გოგირდმეთაყას და 125 მლ 85% ფოსფორის მეთაყას, რის შემდეგ აზაებენ წყლით 1 ლმდე. ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილისა და ფოსფორის მეთაყას გავლენა განხილული იყო ადრე. გოგირდმეთაყას უმატებენ ფოსფორმეთაყას კალის ძნელად ხსნადი ნალექის წარმოქმნის თავიდან ასაცილებლად.

კალციუმის ოქსალატის ნალექს, გაფილტვრის და გარეცხვის შემდეგ ხსნიან ცხელ განზავებულ გოგირდის მჟავაში, ამ დროს გამოიყოფა კალციუმის ეკვივალენტური მჟაუნმჟავას რაოდენობა



მჟაუნმჟავას ტიტრაცია კალიუმის პერმანგანატით:



კალციუმის დალექვის მეთოდიც არაფრით არ განსხვავდება § 41-ში აღწერილისაგან. განსხვავება მხოლოდ ნალექის ჩარეცხვაში. წონითი განსაზღვრის დროს კალციუმის ოქსალატის ნალექს რეცხავენ, მისი ხსნადობის შესამცირებლად 1% ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით. ამონიუმის ოქსალატის სიჭარბე, რომლითაც დასველებულია ნალექი, ადვილად სცილდება შემდგომი გახურებით და არ უშლის ხელს განსაზღვრას.

მოცულობითი მეთოდის გამოყენების შემთხვევაში ამონიუმის ოქსალატის ხსნარი, რომლითაც დასველებულია ფილტრი და ნალექი, უკანასკნელის გოგირდმჟავაში გახსნისას გაიტიტრება აგრეთვე პერმანგანატით. ამის გამო განსაზღვრის შედეგი მიიღება გადიდებული. სწორი შედეგის მიღებისათვის ნალექს რეცხავენ არა ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, არამედ ცივი წყლით. აუცილებელია მხედველობაში გვექონდეს, რომ კალციუმის ოქსალატი საგრძნობლად იხსნება ცივი წყალშიც კი და ამიტომ ნალექის დიდხანს რეცხვა არ შეიძლება. ფილტრზე ნალექის ძირითადი მისის გადატანის შემდეგ საკმარისია ნალექიანი ფილტრი ავაკსოთ წყლით 5—6-ჯერ.

ზოგჯერ კალციუმის დალექვისათვის სარგებლობენ მჟაუნმჟავას ან ამონიუმის ოქსალატის ტიტრირების ხსნარით; ამ შემთხვევაში ტიტრაცია კალციუმის ოქსალატის დალექვის შემდეგ ხსნარში დარჩენილ მჟაუნმჟავას ანიონების სიჭარბეს. კალციუმის რაოდენობას გამოთვლიან სხვაობით, ერთის მხრივ კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ხსნარის მოცულობასა, რომელიც იხარჯება იმ რაოდენობა მჟაუნმჟავას გასატიტრავად, რომელიც დამატებული იყო დალექვისათვის და მეორეს მხრივ კალიუმის პერმანგანატის იმ ხსნარის მოცულობას შორის, რომელიც იხარჯება ფილტრატის გატიტრებაზე კალციუმის ოქსალატის დალექვის შემდეგ. უფრო ზუსტია გატიტრება პირველი ხერხით.

ანალიზის მსვლელობა. უმჯობესია, თუ კალციუმის მარილის რაოდენობა ხსნარში დაახლოებით უდრის გრამ-ეკვივალენტის 1/400 ნაწილს; ამ შემთხვევაში გატიტრებაზე იხარჯება 25 მლ-მდე 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნარი.

კალციუმის მარილის მჟავე ხსნარს უმატებენ 5—6 მლ 1N მჟაუნმჟავას და ნარევეს აცხელებენ ადულებამდე. ნარევეს უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილორანჯს და ლექავენ კალციუმის ოქსალატს ამონიუმის ტუტის ხსნარის ნელ-ნელა დამატებით, სანამ ინდიკატორის ფერი წითლიდან არ გადავა ყვითელში. იმის შემდეგ, როცა ნალექი მოგროვდება ჰიქის ძირზე (დაახლოებით 1 საათის შემდეგ), გამჭვირვალე ხსნარს ფილტრაცენ მკვრივ ფილტრზე და ნალექს ჰიქაში რეცხავენ დეკანტაციით 2—3-ჯერ ცივი წყლით. შემდეგ ნალექი გადააქვთ ფილტრზე და ჰიქის კედლებს და ძირს 1—2-ჯერ მოავლებენ წყალს, ამასთან აუცილებელი არ არის, რომ ნალექი რაოდენობრივად გადავიტანოთ ფილტრზე. კალციუმის ოქსალატს რეცხავენ ფილტრზე 5—6-ჯერ ცივი წყლის მცირე ულუფებით. შემდეგ ძაბრს დაწრიან ჰიქაზე და ჩამორეცხავენ ნალექის ძირითად ნაწილს ფილტრიდან ჰიქაში, რომელიც მოვახდინეთ დალექვა.

ძაბრს ამაგრებენ ქიქაზე და ფილტრზე ასხამენ რამდენიმეჯერ 5—10 მილი-
ლიტრობით ცხელ განზავებულ (1 : 5) გოგირდის მჟეას. ფილტრატს აგროვებენ
იმავე ნალექიან ქიქაში, შემდეგ ქიქის შიგთავსს ვულდასმით ანჭლრევენ და აცხე-
ლებენ გახსნამდე. ცხელ ხსნარს ტიტრირებენ 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნა-
რით, უქრობად ვარდისფერის მიღებამდე.

გატიტრის ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება მჟაუნმჟეას მიზედვით კალიუ-
მის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობის დადგენის ადრე აღწერილი მეთოდისაგან.
კალციუმის რაოდენობას გრამებში (x) გამოთვლიან ფორმულის მიხედვითა

$$x = N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot 0,001 \cdot \mathcal{M}_{Ca}$$

სადაც N_{KMnO_4} -არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა; V_{KMnO_4} —
გატიტრაზე დახარჯული მანგანუმჟეა კალიუმის ხსნარის მოცულობა მლ-ში;
 \mathcal{M}_{Ca} — კალციუმის გრამ-ეკვივალენტი.

მჟაუნმჟეას რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ნალექის გახსნის დროს, კალ-
ციუმის რაოდენობის ეკვივალენტურია. მჟაუნმჟეას გრამ-ეკვივალენტი მოლეკუ-
ლური წონის ნახევრის ტოლია.

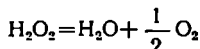
საკონტროლო კითხვები

1. შეიძლება თუ არა პერმანგანატმეტრიული განსაზღვრისას კალციუმის ოქსალატის ნალე-
ქის გასახსნელად გოგირდმჟეას ნაცლად გამოიყენონ მარლმჟეა, აზოტმჟეა ან ფოსფორმჟეა?
პასუხი განმარტეთ.

2. კალციუმის განსაზღვრისათვის მისი მარილის წყალხსნარს დაუმატეს ამონიუმის ოქსალა-
ტის ტიტრინი ხსნარ. კალციუმის ოქსალატის დალექვის შემდეგ გაფილტრეს, ფილტრატი შეამ-
თვეეს მჟარმჟეათი და გატიტრეს კალიუმის პერმანგანატის ხსნარით. რა შეცდომაა დაშვებული?
რატომ ირ იქნება სწორი ანალოზის შედეგები აღწერილი მეთოდით?

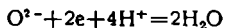
§ 106. წყალბადის ზეჟანგის ბანსაზღვრა

წყალბადის ზეჟანგის გასაყიდი პრეპარატი (პერჰიდროლი) შეიცავს 30%-მდე
 H_2O_2 ; პრეპარატის ხარისხი განისაზღვრება წყალბადის ზეჟანგის პროცენტული
შემცველობით. დროთა განმავლობაში წყალბადის ზეჟანგი თანდათანობით იშ-
ლება ჟანგბადის გამოყოფითა

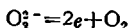


ეს დაშლა მნიშვნელოვნად ნელდება ეგრეთ წოდებული სტაბილიზატორების
თანაობისას. სტაბილიზატორად უმეტეს შემთხვევებში იყენებენ სალიცილის მჟა-
ვას ან ნატრიუმის პიროსულფატს, რომლებსაც მცირე რაოდენობით უმატებენ
წყალბადის ზეჟანგის ხსნარს. მაგრამ ხანგრძლივი შენახვისას, სტაბილიზატორე-
ბის ყოფნის დროსაც კი, წყალბადის ზეჟანგი თანდათანობით იშლება და წყალბა-
დის ზეჟანგის შემცველობა მცირდება. ამიტომ რეაქტივის ხარისხის შესამოწმებ-
ლად საჭიროა განვსაზღვროთ წყალბადის ზეჟანგის პროცენტული შემცველობა.

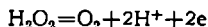
მეთოდის სქემა. წყალბადის ზეჟანგს ახასიათებს ერთდროულად დამჟანგავის
და აღმდგენლის თვისებები. ეს აიხსნება იმით, რომ ჟანგბადის ვალენტობა წყალ-
ბადის ზეჟანგში წარმოადგენს შუალედურს, H_2O და O_2 -ში მის ვალენტობას შო-
რის. როდესაც წყალბადის ზეჟანგი წარმოადგენს დამჟანგავს, ჟანგბად-იონი იერ-
თებს ორ ელექტრონს, მაგალითად რეაქციის მიხედვითა



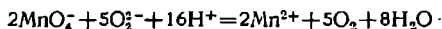
პირიქით, მოქმედებს რა, როგორც აღმდგენელი, ეანგბად-იონი გასცემს თავის-
ელექტრონებს და წარმოიქმნება ელემენტარული ეანგბადი:



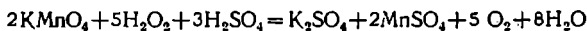
ა6



წყალბადის ზეჟანგის დაჟანგვა-აღდგენითი თვისებები განხილული იყო § 98-
ში. წყალბადის ზეჟანგის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის შეიძლება გამოვი-
ყენოთ მისი როგორც ეანგბადით, ისე აღდგენითი თვისებები. წყალბადის ზეჟან-
გის განსაზღვრის პერმანგანატმეტრიული მეთოდი მდგომარეობს მის დაჟანგვაში-
თავისუფალ ეანგბადამდე, ე. ი. აქ გამოიყენება წყალბადის ზეჟანგის, როგორც
აღმდგენლის თვისება. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი განტოლების მი-
ხედვითა



ა6



ანალიზის მხედველობა. წყალბადის ზეჟანგის წონაკს იღებენ იმ ვარაუდით,
რომ მივიღოთ 100 მლ დაახლოებით 0,1N ხსნარი. რეაქციის განტოლებიდან
ჩანს, რომ წყალბადის ზეჟანგის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლეკულური წონის
ნახევარს, ე. ი. $\frac{34 \cdot 016}{2} = 17,01$; ცხადია, 100 მლ 0,1N ხსნარი უნდა შეიცავ-

დეს $\frac{17}{10 \cdot 10} = 0,17$ გ წყალბადის ზეჟანგს. პერპიდროლი შეიცავს დაახლოებით-

30% წყალბადის ზეჟანგს, ამიტომ ანალიზისათვის უნდა ავწონოთ $\frac{0,17 \cdot 100}{30} \approx$

$\approx 0,6$ გ პრეპარატი.

წონაკს იღებენ ანალიზურ სასწორზე ჩვეულებრივი სიზუსტით. ჭერ წონიან-
ცარიელ ბიუქსს, ხოლო შემდეგ ასხამენ შიგ 0,5—0,6 მლ პერპიდროლს და ისევ
წონიან. ამის შემდეგ ბიუქსში ასხამენ 15—20 მლ წყალს, ხსნარი რაოდენობრი-
ვად გადააქვთ 100 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში, ავსებენ ჰდემდე გამოხდილი
წყლით და კოლბის შიგთავსს გულდასმით ანჭლრევენ.

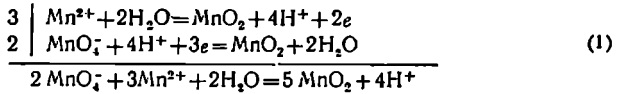
განსაზღვრისათვის იღებენ პიპეტით 20 ან 25 მლ ხსნარს. გადააქვთ კონუსურ
კოლბაში, უმატებენ 10—15 მლ განზავებულ (1 ± 4) გოგირდმჟავას და კოლბის
შიგთავსს ტიტრავენ (გაუცხებლელად) კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ხსნა-
რით უქრობადი ვარდისფერი შეფერილობის წარმოქმნამდე. გატიტვრას იმეორე-
ბენ კიდევ 1—2-ჯერ, როგორც ჩვეულებრივად, გამოთვლების დროს მხედველო-
ბაში იღებენ გატიტვრისათვის აღებული წონაკის შესაბამის ნაწილს. წყალბადის
ზეჟანგის პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$\% H_2O_2 = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot 3H_2O_2}{g \cdot 10}$$

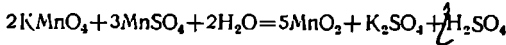
სადაც N_{KMnO_4} — არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა;
 V_{KMnO_4} — გატიტვრაზე დახარჯული კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცუ-
ლობა, მლ $3H_2O_2$ — წყალბადის ზეჟანგის გრამ-ეკვივალენტი; g — წონაკი, გ.

§ 107. მანგანუმის ბანსაზღვრა

მეთოდის სქემა. ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილები იყენება ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე ხსნარში პერმანგანატით მანგანუმის ორქანგამდე, ამასთან პერმანგანატიც აღსდგება აგრეთვე მანგანუმის ორქანგამდე:

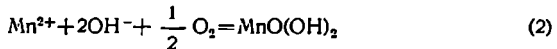


ან



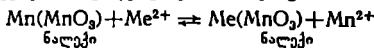
მანგანუმის ორქანგი გატიტერის დროს გამოიყოფა მურა ფერის ნალექის სახით. ეს იწვევს ზოგიერთ სიძნელეებს გატიტერის დამთავრების განსაზღვრისათვის და ითხოვს მუშაობის განსაკუთრებულ ტექნიკას (იხ. ქვემოთ).

რეაქცია პერმანგანატსა და ორვალენტოვან მანგანუმს შორის მიდის უკვე სუსტ ტუტე არეში. რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ წონასწორობის სრული გადახრისათვის მარჯვნივ აუცილებელია შევამციროთ წყალბად-იონების კონცენტრაცია. მაგრამ ტუტე არეში აღიძვრება შუალედი რეაქცია, სახელდობრ — წარმოიქმნება მანგანუმის ქვეყანგის ჰიდრატი, რომელიც ადვილად იყენება ჰაერის ეანგებადით:

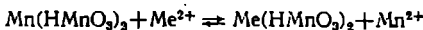


ამრიგად, თუ ხსნარს დავემატებთ ტუტეს, მაშინ ორვალენტოვანი მანგანუმის ნაწილი იყენება არა პერმანგანატით, არამედ ჰაერის ეანგებადით და გატიტერის შედეგები არ იქნება სწორი. გატიტერისათვის გაცილებით ხელსაყრელი არეა, როდესაც ხსნარს აქვს pH დაახლოებით 5 ან 6. ასეთ პირობებში წყალბად-იონებს კონცენტრაცია საკმარისად შემცირებულია იმისათვის, რომ (1) რეაქციის წონასწორობა გადავხაროთ მარჯვნივ და ამავე დროს ჰიდროქსილ-იონების კონცენტრაცია არ არის ჯერ კიდევ საკმარისი, რომ შესამჩნევად წავიდეს (2) რეაქცია.

ამ მეთოდით მანგანუმის განსაზღვრის მეორე მნიშვნელოვანი თავისებურებაა შემდეგი. რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი მანგანუმის ორქანგის ნალექს აქვს მკაფური ხასიათი*. ამიტომ მანგანუმის ორქანგს შეუძლია ნაწილობრივ მოგვეცეს მარილები ზოგიერთ ფუძეებთან ან, ყოველ შემთხვევაში, შესამჩნევად ადსორბიროს სხვადასხვა ფუძეების კატიონები. თუ ხსნარში ძირითადად მოიპოვება ორვალენტოვანი მანგანუმის კატიონები (გატიტერის დასაწყისში), მაშინ ისინი მნიშვნელოვანი ხარისხით იბოკებიან მანგანუმის ორქანგით და მასთან ერთად გადადიან ნალექში. ნალექის მიერ წაატეხული ორვალენტოვანი მანგანუმის და ეანგვა პერმანგანატით მიდის ძალიან ნელა და გატიტერის ბოლო არ არის მკვეთრი. იმისათვის, რომ ორვალენტოვანი მანგანუმის იონები მოვაცილოთ ნალექს და გადავიყვანოთ ხსნარში, საჭიროა ხსნარში შევიყვანოთ სხვა კატიონები, რომლებიც გამოაძევენ ორვალენტოვანი მანგანუმის იონებს



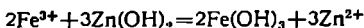
ან



* ხაზი რომ ვაუხვით მანგანუმის ორქანგის ამ თვისებას, მის ფორმულას ხანდახან წერენ მკაფის სახით H_2MnO_3 .

ამ მიზნისათვის გასინჯული კატიონებიდან ყველაზე კარგ შედეგს გვაძლევს Zn^{2+} , ამიტომ პერმანგანატით მანგანუმის იონების გატიტრისას ხსნარში უნდა იყოს თუთიის იონები; ამ შემთხვევაში შეფერილობის შეცვლა ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად უფრო მკვეთრად შეიმჩნევა და შედეგები სწორი მიიღება. განხილული მეთოდის ორი დამახასიათებელი თვისება გვიჩვენებს, რომ მანგანუმის იონების პერმანგანატით გატიტრისას აუცილებელია შევამციროთ წყალბად-იონების კონცენტრაცია და ხსნარში შევიყვანოთ თუთიის იონები. ამ მოთხოვნის შესრულება უმჯობესია ერთდროულად; ამ მიზნისათვის შეაეე ხსნარს გატიტრის წინ უმატებენ თუთიის ქანკს.

განხილული მეთოდი ხშირად გამოიყენება მანგანუმის განსაზღვრისათვის, შენდნობებში, მდნებში და წიღებში, სადაც ჩვეულებრივად დიდი რაოდენობით შედის რკინა. თუთიის ქანგი ლექავს რკინის იონებს, ამასთან ხსნარში ჩნდება თუთიის იონები, რომლებიც საჭიროა ნალექის მიერ აღსორბირებული მანგანუმის იონების გამოსაქეებლად:

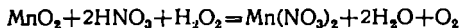


გატიტრას ჩვეულებრივად აწარმოებენ რკინის ჰიდროქანგის ნალექის გაუფილტრავად. თუ მანგანუმს ტიტრირებენ რკინის მარილების და თავისუფალი შეკვების არათანობისას, ხსნარში შეიძლება შევიტანოთ ძალიან ცოტა თუთიის ქანგი (ან შეიძლება სულ არ შევიტანოთ), რადგან გატიტრა მიმდინარეობს ძალიან განზავებულ ხსნარებში. მაგრამ საჭიროა დაეუმატოთ თუთიის ხსნადი მარილი, მაგ. თუთიის სულფატი ან ქლორიდი.

ნეიტრალურ ხსნარებში მანგანუმის განსაზღვრას პერმანგანატის ხსნარის საშუალებით უფრო ხშირად მიმართავენ მანგანუმით მდიდარ მანგანუმის მდნებში. მანგანუმის მინერალები ჩვეულებრივად წარმოადგენენ მანგანუმის სხვადასხვა ქანგეულებს; მაგ. პიროლუზიტი წარმოადგენს მანგანუმის ორქანგს; მანგანუმის ქანგეულების გარდა მდნები შეიცავს კიდევ სილიკატებს რალაც რაოდენობით და სხვა მინერალების მინარეებებს. მანგანუმის მინერალების გასახსნელად მდნებს ამუშავებენ კონცენტრირებულ მარილის შეკათით:



ზოგჯერ გამოიყენება აგრეთვე აზოტის შეკათასა და წყალბადის ზექანგის ნარევი:



გახსნის შემდეგ აუცილებელია (პირველ შემთხვევაში) ქლორის ან (მეორე შემთხვევაში) წყალბადის ზექანგის სრული მოცილება.

ანალიზის მსვლელობა. წონაკის გახსნა. მდნის წონაკს იღებენ იმ ვარდით, რომ მივილოთ 100 მლ დაახლოებით 0,1N ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილის ხსნარი, ე. ი. დაახლოებით 0,01 გრამ-ეკვივალენტი. მანგანუმის ორქანგის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მოლეკულური წონის ნახევრისა, ე. ი. $\frac{86.96}{2}$ —

—43,47. თუ მდანი შეიცავს 50%-მდე მანგანუმის ორქანგს, მაშინ წონაკის სიდიდე უნდა იყოს დაახლოებით 1 გ.

წონაკი გადაქვთ 250—300 მლ ტვეადობის ჰიქაში და უმატებენ 15—20 მლ კონცენტრირებულ მარილის შეკათს. ჰიქას დაახურავენ საათის მინას და აცხელებენ ჰერაზე მდნის სრულ დამლმდე და ქლორის მოცილებამდე. გაუხსნელი ნაშთი

არ უნდა იყოს მუქი ფერის, რაც ნიშანია იმისა, რომ ნაშთი შეიძლება შეიცავდეს რალაც რაოდენობით მანგანუმს*.

ხსნარი გაუხსნელ თეთრ ნაშთთან ერთად გადააქეთ 100 მლ ტევადობის სა-ზომ კოლბაში. ჭიქას ავლებენ გამოხდილ წყალს და ჩაბრეცხ წყალს აგროვებენ იმავე კოლბაში. სითხე ჭიქაში მიჰყავთ ჭედმელ წყლით და კოლბის შიგთავსს გულ-დასმით ანჭლრევენ. ყოველ გატიტერაზე პიპეტით იღებენ 20—25 მლ ხსნარს.

ხ ს ნ ა რ ი ს მ ო მ ზ ა დ ე ბ ა გ ა ს ა ტ ი ტ რ ა ვ ა დ . 20 მლ ორვა-
ლენტოვანი მანგანუმის მკავე ხსნარს, რომელიც შეიცავს 0,05—0,1 გ მანგანუმს,
ათავსებენ 400—500 მლ ტევადობის კონუსურ კოლბაში. ხსნარს წვეთ-წვეთობით
უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქანგს (ან ნატრიუმის კარბონატის ხსნარს) სიმღ-
რივის წარმოქმნამდე, რომელიც არ ქრება ნჭლრევით. ეს წარმოადგენს იმის ნი-
შანს, რომ თავისუფალი მკავე განვითარებულია. სიმღრივეს ხსნიან რამდენიმე
წვეთ მარილის მკავეში, წინააღმდეგ შემთხვევაში მანგანუმის ნაწილი შეიძლება
აღმოჩნდეს ნალექში ქვეყანგის ჰიდრატის სახით, რომელიც ადვილად იყანგება
ჰერის ეანგბადით. გამჭვირვალე ხსნარს უმატებენ წყალში ამღვრულ თუთიის
ეანგს, ვიდრე ZnO არ შეწყვეტს გახსნას და კოლბის ძირზე არ დარჩება ZnO-ს
თეთრი ნალექი.

თუთიის ეანგით ნეიტრალიზაციის დროს თითქმის ყოველთვის ხდება მოწითა-
ლო მურა ფერის რკინის ჰიდროქანგის ნალექის წარმოქმნა, რადგან მანგანუმის
მადანი ჩვეულებრივად მეტ-ნაკლები რაოდენობით შეიცავს რკინას.

გ ა ტ ი ტ ვ რ ა . როგორც (1) განტოლებიდან ჩანს, რეაქციის შედეგად წარ-
მოიქმნება მანგანუმის ორეანგი, რომელიც გამოიყოფა შავი-მურა ფერის ნალე-
ქის სახით. ამ პირობებში ჩვეულებრივი წესით გატიტერა შეუძლებელია, რადგან
ძნელია პერმანგანატის სიჭარბით გამოწვეული შეფერილობის წარმოქმნის შემჩ-
ნევა. ამიტომ პერმანგანატის ყოველი ულუფის დამატების შემდეგ საჭიროა რალაც
დროით დაყოვნება, სანამ მანგანუმის ორეანგი არ დაილექება და ნალექს ზემოთ
არ გამოჩნდება შეფერილობა. თუ ჩვეულებრივად გავტიტრავთ, ე. ი. ნელა, წვე-
თობით, ეს ძალიან დიდ დროს მოითხოვს. ამიტომ საკვლევი ხსნარის ერთ ნაწილს
ტიტრავენ მიაზლოებით, რისთვისაც პერმანგანატს უმატებენ 1—2 მილილიტრი-
ანი ულუფებით. საკვლევი ხსნარის მეორე ნაწილის გატიტერისათვის კი კალიუმის
პერმანგანატის სამუშაო ხსნარის საჭირო რაოდენობას უმატებენ უშუალო, თითქმის
მთლიანად და უქანასკნელ 1—2 მლ ნელა, წვეთობით**. გაცხელებით მანგანუმის
ორეანგი კოაგულირდება უფრო სწრაფად. გარდა ამისა, დაკვირვება ადვილდება
იმით, რომ ეკვივალენტობის წერტილის მაზლობლად, როცა მანგანუმის იონების
კონცენტრაცია საგრძნობლად მცირდება, მანგანუმის ორეანგის ნალექი, მორევის
შედეგად, საკმაოდ, კარგად კოაგულირდება. მიუხედავად ამისა, ნალექს დიდი მო-
ცულობა უჭირავს და ამიტომ გატიტერის წინ საკვლევი ხსნარს აზავებენ წყლით.

* ამ შემთხვევაში ნაშთს გაფილტვრით აცილებენ, ახურებენ და ალღობენ სოდასთან პლაც-
ნის ტრეგლში. შენალობს შლიან მარილის მკავეთ და მიღებულ ხსნარს უმატებენ ძირითადს.

** ამის ნაცლად ზოგჯერ შემდეგ ხერხს მიმართავენ. საანალოზოდ აზომილ საკვლევი ხსნარის
მცირე ნაწილს $\left(\text{დაახლოებით } \frac{1}{5} \right)$ გადაიტანენ სუფთა სინჯარაში ან სხვა ჭიქაში. იწყებენ ხსნარის

ძირითადი ნაწილის გატიტერას პერმანგანატის დიდი ულუფებით. როცა ასეთი გატიტერისას მივ-
ლებთ კალიუმის პერმანგანატის შესამჩნევ სიჭარბეს, საკვლევი ხსნარს სინჯარიდან უმატებენ ვადა-
ტანილ ნაწილს და გატიტერას აგრძელებენ ნელა, წვეთობით.

მსგავს ხერხს იყენებენ აგრეთვე სხვა შემთხვევებში, განსაკუთრებით კი, როცა საკვლევი
ხსნარი გვაქვს ვანსაზღვრულ რაოდენობით.

გატიტერის ტექნიკა ასეთია: საანალიზოდ მომზადებული ხსნარს ანზავებენ ადლებული წყლით 250—300 მლ-მდე და იწყებენ გატიტერას. კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ყოველი ახალი ულუფის დამატების შემდეგ კოლბის ტრიალით ძლიერად ანჯღრევენ მის შიგთავსს. შემდეგ აცილიან, სანამ წარმოქმნილი მანგანუმის ორჟანგის მურა ფერის ნალექი ცოტა არ დაილექება და აკვირდებიან სითხის ფერის ნალექის ზემოთ.

რაც უფრო ვუახლოვდებით ეკვივალენტობის წერტილს, მანგანუმის ორჟანგის კოლოიდური ხსნარის კოაგულაცია სულ უფრო ჩქარა მიმდინარეობს და მანგანუმის ორჟანგი მკვრივი ნალექის სახით გროვდება კოლბის ფსკერზე. ხსნარი, ნალექის ზემოთ ხდება სულ უფრო ნაკლებად მღვრიე და ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს სრულიად გამჭვირვალეა. გატიტერა დამთავრებულად ითვლება, როცა ნალექის ზემოთ გამჭვირვალე ხსნარი შეიფერება სუსტ, მაგრამ მკაფიო მოიისფრო ვარდისფრად. გატიტერის დროს ყურადღება უნდა მიექციოთ, რომ სითხე კოლბაში თითქმის ადლებამდე იყოს გაცხელებული. უფრო მოხერხებულია ხსნარის დაწმენდის დროს კოლბა დავადგათ წყლის აბაზანაზე (ან ჩავადგათ ცხელ წყალში). საქიროების შემთხვევაში კოლბას დგამენ ცხელ ქურაზე. ქურაზე გაცხელება უნდა ვაწარმოოთ ძალიან ნელა, რადგან ნალექი კოლბის ფსკერზე ადვილად გადახურდება, რაც ხშირად იწვევს მოულოდნელ ბიძგებს და კოლბიდან ხსნარის ამოშხეფებასაც კი. ამიტომ ქურაზე გაცხელებისას, სითხეს კოლბაში სულ მუდამ ანჯღრევენ.

ხსნარის პირველი ულუფის გატიტერის დროს, როგორც ნათქვამი იყო, მიიღება მხოლოდ საორიენტაციო შედეგი 1 ან 2 მლ-ის სიზუსტით. დავუშვათ, რომ 22 მლ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მიმატების შემდეგ ნალექს ზემოთ მოთავსებული გამჭვირვალე ხსნარი იყო კიდევ უფრო, ხოლო 1 მლ-ის დამატების შემდეგ შეიფერა მოიისფრო ვარდისფრად, მაშინ ხსნარის მეორე ულუფის გატიტერის დროს მას უმატებენ 22 მლ კალიუმის პერმანგანატს ერთბაშად, რის შემდეგ სამუშაო ხსნარის შემდგომ დამატებას აგრძელებენ წვეთობით. კალიუმის პერმანგანატის ყოველი წვეთის დამატების შემდეგ სითხეს ენერგიულად ანჯღრევენ და აცილიან, სანამ ნალექი ხელახლა არ მოგროვდება კოლბის ფსკერზე. შემდეგ აკვირდებიან ნალექის ზემოთ არსებული ხსნარის შეფერილობას.

მიღებული შედეგი რომ ზუსტი იყოს, გატიტერას იმეორებენ კიდევ ერთხელ და იღებენ საშუალოს ორი (ან სამი) კარგად თანმთხვევადი პარალელური განსაზღვრიდან.

ანალიზის შედეგების გამოთვლა. შედეგების გამოთვლის დროს მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა დადგენილი იყო მჟაუნმჟავაზე. ამ რეაქციის დროს პერმანგანატი აღსდგება ორ ეკვივალენტობამდე და კალიუმის პერმანგანატის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მოლეკულური წონის $\frac{1}{5}$, ხოლო ორვალენტოვანი მანგანუმის გატიტერისას პერმანგანატი აღსდგება მანგანუმის ორჟანგამდე და, ცხადია, კალიუმის პერმანგანატის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლეკულური წონის $\frac{1}{5}$. ამიტომ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა, მანგანუმის განსაზღვრის შემთხვევაში შეადგენს მჟაუნმჟავას მიხედვით დადგენილი ნორმალობის $\frac{3}{5}$ -ს. ამრიგად, თუ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობას, რომელიც დადგენილია მჟაუნმჟავას მიხედვით აღვნიშნავთ N_0 და იმავე პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობას Mn^{2+} რეაქციის მიხედვით N_x -ით, მაშინ:

$$N_x = \frac{3}{5} N_0.$$

სხვანაირად განხილული რეაქციის მიმართ 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის დასამზადებლად საჭირო იყო აველო კრისტალური კალიუმის პერმანგანატის მეტი რაოდენობა (გრამმოლეკულის $1/3$). რადგა სინამდვილეში აღებული იყო ნაკლები რაოდენობა (გრამმოლეკულის $1/3$) ამ ხსნარის ნორმალობა გამოისახება ნაკლები რიცხვით. ცხადია, ანალიზის შედეგების გამოსათვლელად საჭიროა შეაუნმეავეს მიხედვით დადგენილი კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა გაემარაგოთ. კოეფიციენტზე $\frac{3}{5} = 0,6 \cdot$ მაშინ:

$$\% M_n = \frac{0,6 \cdot N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_n}{g \cdot 10}$$

სადაც N_{KMnO_4} არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა; V_{KMnO_4} — გატიტრებულ დახარჯული კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობა, მლ; M_n — მანგანუმის გრამ-ეკვივალენტი; g — მდნის წონაჟი გასატიტრად აღებული ხსნარის ალიკვოტურ ნაწილში, გ.

ორვალენტოვანი მანგანუმი გატიტრის დროს იქანგება ოთხვალენტოვანამდე, ამიტომ

$$M_n = \frac{A_{Mn}}{2},$$

სადაც A_{Mn} — არის მანგანუმის ატომური წონა.

საკონტროლო კითხვები

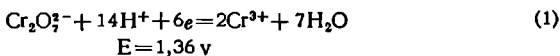
1. დაგვიწერეთ ორვალენტოვან მანგანუმსა და პერმანგანატს შორის რეაქციის განტოლება. აგვიხსენით სწორი გატიტრისათვის რატომია საჭირო ხსნარის pH-ის გაზრდა.
2. როგორი შეცდომა (დადებითი თუ უარყოფითი) მიიღება, თუ პერმანგანატი მანგანუმის გატიტრის დროს pH გაზრდის მიზნით დაეუმატებთ ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარს?
3. ქვემოთ ჩამოთვლილ რომელ შემთხვევაშია მიზანშეწონილი თუთიის ეანვის მაგვირად ავიღოთ თუთიის სულფატი; აგვიხსენით ასეთი შეცვლა რატომ არ არის სწორი სხვა შემთხვევებში? ა) მანგანუმის მარილის ნეიტრალური ხსნარის გატიტრა; ბ) მანგანუმის მარილის შეავე ხსნარის გატიტრა; გ) მანგანუმის გატიტრა შეავეში თუქის გახსნის შემდეგ.
4. შეიძლება თუ არა მანგანუმის გატიტრა ალუმინის მარილების თანაობისას? ქრომის მარილების? რკინის მარილების? კალციუმის მარილების? დიდი რაოდენობა ქლორიდების თანაობისას?

**ბიჰრომატიტო, ბრომატიტო და ვანადატიტო ბატიტმერა.
თხევეალი ამაღგამებრისა და რედუქტორებრის
ბამოყენება**

§ 108. ბიჰრომატიტო, ბრომატიტოა და ვანადატიტო ბატიტმერის
მეთოდებრის ზოგადი დახასიათება

როგორც აღნიშნული იყო (იხ. § 103) პერმანგანატის დიდი უანგვითი პოტენ-
ციალი ზოგჯერ ნაკლად შეიძლება ჩაითვალოს, რადგან რეაქციები ზოგიერთ
შემთხვევაში არ მიემართება ერთი სტეჰიომეტრიული განტოლებით. ამიტომ სა-
მუშაო ხსნარებად ზშირად სხვა დამეანგავებსაც იყენებენ. მათგან უფრო გავრცე-
ლებულია და მოხერხებული ბიჰრომატი, ვანადატი და ბრომატი.

ბიჰრომატით გატიტვრა. $K_2Cr_2O_7$ -ის სამუშაო ხსნარს ჩვეულებრივ ამზადებენ
სუფთა პრეპარატის ზუსტი წონაყის გამოყენებით. ხსნარი შენახვისას კარგი მდგრა-
დობით ხასიათდება. სხვადასხვა ნივთიერების გატიტვრისას ხდება აღდგენა სამ-
ვალენტოვან კრომამდე:



წარმოქმნილი სამვალენტოვანი კრომის მარილები ხსნარს მწვანედ შეფერავს
(ზოგჯერ ტემპერატურისა და სხვა პირობების მიხედვით — იისფრად). ამიტომ,
მიუხედავად ბიჰრომატის იონების ინტენსიური შეფერვისა, აუცილებელია ინდი-
კატორის გამოყენება, ინდიკატორად ჩვეულებრივ დიფენილამინს ან ფენილანტ-
რანილმეჟავას იყენებენ.

ბიჰრომატ-იონების უანგვითი პოტენციალი ძლიერაა დამოკიდებული ხსნარის
მჟეიანობაზე. (1) განტოლების შესაბამისად შეიძლება დაიწეროს:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \quad (2)$$

ამიტომ ბიჰრომატით გატიტვრა აუცილებელია წარმოებდეს ძლიერ მჟეიე არე-
ში, გატიტვრის დროს ხსნარი წყალბადის იონების მიმართ უნდა იყოს დაახლოე-
ბით 1N.

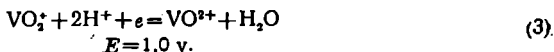
კალიუმის ბიჰრომატის სამუშაო ხსნარით შეიძლება თითქმის ყველა იმ ნივთიე-
რების განსაზღვრა, რომელთაც საზღვრავენ კალიუმის პერმანგანატი. გამონა-

კლის წარმოდგენს ისეთი შემთხვევები, როცა აუცილებელია ძლიერ დიდი უანგ-
ვითი პოტენციალის გამოყენება, როგორც მაგალითად, ოთხვალენტოვანი ვანა-
დიუმის, წყალბადის ზეჟანგის, ნიტრიტებისა და სხვათა გატიტერის დროს. კა-
ლიუმის ბიქრომატით გატიტერას (ქრომატმეტრიას) იყენებენ სამვალენტოვანი
რკინის ვანსაზღერისათვის, მისი აღდგენის შემდეგ. კალიუმის ბიქრომატით გა-
ტიტერის დროს სხვადასხვანაირი აქტიური შუალედი პროდუქტების წარმოქმნას
არ ამჩნევენ ან მათ უფრო ნაკლები მნიშვნელობა აქვს, ვიდრე პერმანგანატით
მუშაობის დროს.

გატიტერა ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მარილების ხსნარებით. ხუთვალენ-
ტოვანი ვანადიუმის ნაერთები წარმოდგენს დამყანავებს, ამასთან ვანადიუმი შეი-
ძლება აღდგეს სხვადასხვა (4,3 და 2) ვალენტობამდე, ეს გარემოება ერთგვარ უხერ-
ხულობას ქმნის, რადგანაც ყოველთვის აუცილებელია მხედველობაში იქნეს მი-
ღებული ზუსტად განსაზღვრული პირობები.

ყველაზე უფრო მარტივი იქნება აღმდგენლის ხსნარი გატიტრონ მანამდე, ვიდრე
ხსნარში ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მცირე სიჭარბეს არ მიიღებენ. ამ
დროს, გატიტერის საწყის სტადიებში, შესაძლებელია ორი და სამვალენტოვანი
ვანადიუმის ნაერთების წარმოქმნა, მაგრამ ისინი ირეაგირებენ ხუთვალენტოვანი
ვანადიუმის ხსნართან ოთხვალენტოვანი ვანადიუმის ნაერთების წარმოქმნით. თუ
გატიტერის დროს ინდიკატორად ფენილანტრანოლის მკვავს იყენებენ, მაშინ მისი
შეფერვის ცვლილებას შეამჩნევენ როდესაც ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის კვა-
ლი წონასწორობაში იქნება ოთხვალენტოვანთან.

ვანადიუმის მარილები ხსნარში სხვადასხვა კომპლექსური იონების სახითაა,
ასე მაგალითად, ხუთვალენტოვანი ვანადიუმი წარმოქმნის ვანადილის VO_2^+ მა-
რილებს, აგრეთვე პოლიიონის $V_3O_9^{3+}$ ნაერთებს და სხვ. (ხსნარის მკვავიანობისა
და ანიონური შედგენილობის მიხედვით), ამიტომ აღდგენის რეაქციის განტოლება
მხოლოდ მიახლოებითაა:



(გოგირდმკვავის მიმართ 0,5N ხსნარში).

ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მარილის ხსნარებით გატიტერის მეთოდები
დამუშავებულია უმთავრესად ვ. ს. სირაკოშკის მიერ თანამშრომლებთან ერთად*.
დამყანავის სამუშაო ხსნარად იყენებენ ხუთვალენტოვან ვანადიუმს, ხოლო აღმ-
დგენლის სამუშაო ხსნარად — სამვალენტოვანს. ვანადიუმის სხვადასხვა ვალენ-
ტობის ნაერთთ ტიტერაზე დამყარებული მეთოდების გამოყენება გაერთიანე-
ბულია ვანადატმეტრიის სახელწოდებით.

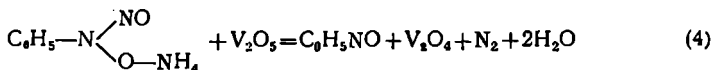
სისტემის $V^V + e = V^{IV}$ დაქანავის პოტენციალი უფრო მცირეა, ვიდრე აღრე
აღწერილი დამყანავებისა. ხშირად საჭიროა პოტენციალის გადიდება. ამას აღ-
წევენ ხსნარის მკვავიანობის გაზრდით. ასე, 5N გოგირდმკვავის ხსნარში სისტემის
(3) პოტენციალი უდრის 1,1 v**.

* В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко. Ванاداتометрия, Металур-
гиздат, 1950.

** ვ. ს. სირაკოშკი და ი. ვ. კლიმენკო პოტენციალის დამოკიდებულებას
ხსნარის მკვავიანობაზე თელოან ვანადატმეტრიის მნიშვნელოვან თავისებურებად და მის უპირა-
ტესობად სხვა მეთოდებთან შედარებით. ამასთან, მეტი წილი სხვა დამყანავების უანგვის პო-
ტენციალი ძლიერაა დამოკიდებული არც მკვავიანობაზე, სისტემის V^V/V^{IV} პოტენციალის მტორე,
მნიშვნელობა უფრო მეთოდის ნაკლია. ვანადატმეტრიაში სამუშაოთა ღირსება მდგომარეობს ვ-

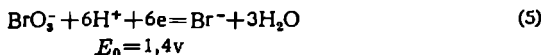
სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ჩვეულებრივ ამზადებენ ქიმიურად წმინდა პრეპარატის ამონიუმის ვანადატის NH_4VO_3 ზუსტი წონაკიდან. წონაკს ხსნიან წყალში, შემდეგ ხსნარს უმატებენ ქარბ გოგირდმჟავას (იმ ანგარიშით, რომ საბოლოო მოცულობაში გოგირდმჟავა 6N იყოს) და აზაებენ წყლით საზომ კოლაში. ხსნარი შენახვისას საცხებით მდგრადია. ამონიუმის ვანადატის მჟავე ხსნარით გატიტრის გამოყენება შეიძლება იმ განსაზღვრებისათვის, რომლებიც სრულდება კალიუმის ბიქრომატით (და პირიქით). უფრო სპეციფიკური მნიშვნელობა აქვს ზოგიერთი ორგანული ნერთისა და აგრეთვე ისეთი წყება მეტალების განსაზღვრას, რომლებიც ილექება ისეთი ორგანული რეაქტივებით, როგორცაა კუპფერონი, დიმეთილგლიოქსიმი და სხვ.

23-ე პარაგრაფში აღნიშნული იყო, რომ მჟავე ხსნარში კუპფერონი ლექავს რკინას, ტიტანს, ცირკონიუმს და სხვ. ნალექებს ჩვეულებრივ ახურებენ და წონიან ჟანგულების სახით. ამის ნაცულად შეიძლება ნალექის გაფილტვრით გამოყოფა, გარეცხვა და დამუშავება ქარბი ამონიუმის ვანადატის სამუშაო ხსნარით. კუპფერონი, რომელიც ადრე ამა თუ იმ კატიონით იყო შეკავშირებული, გახურებისას იქანგება ხუთვალენტოვანი ვანადიუმით. რეაქცია მიდის შემდეგი განტოლების მიხედვით*.

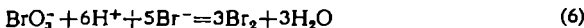


შემდეგ ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის ნაშთს ტიტრირებენ ორვალენტოვანი რკინის მარილით ფენილანტრანოლმჟავას თანაობისას.

ბრომატით გატიტრვა (ბრომატმეტრია). $KBrO_3$ მჟავე ხსნარში საკმაოდ ძლიერი დამჟანგავია. ბრომატ-იონის აღდგენის ელექტრონულ-იონური რეაქცია შეიძლება წარმოვიდგინოთ განტოლებით:



მოყვანილი რეაქცია სქემატურია და ნორმალური პოტენციალი — გამოთვლილი სიდიდეა. საკმაოდ მჟავე ხსნარში ბრომატ- და ბრომიდ-იონებს შორის (5) წონასწორობა შეუძლებელია, რადგან ისინი ურთიერთქმედებენ და გამოიყოფა ელემენტარული ბრომი:



ამგვარად, დამჟანგავს არსებითად ბრომი წარმოადგენს, რომლის პოტენციალი გაცილებით უფრო მცირეა, ვიდრე ბრომატისა:



საბოლოო პროდუქტია ბრომ-იონი: ამგვარად, განტოლების შედგენისა და სტექიომეტრიული გაანგარიშებისათვის შეიძლება (5) რეაქციის სქემით სარგებ-

* ელენტონების შეცვლაზე დამყარებული მეთოდ წყება მეთოდების გამოყენებაში. ამ მეთოდების უკანასკნელი ეტაპი — გატიტრვა — ჩვეულებრივ შეიძლება შესრულდეს იქნეს სხვა სამუშაო ხსნარებით (პერმანგანატით, ბიქრომატით).

* რეაქცია სინამდვილეში უფრო რთულია და კუპფერონის დაქანგავზე დახარჯული ვანადიუმის რაოდენობა ძლიერად დამოკიდებული რეაქციის შესრულების პირობებზე. ამიტომ მეთოდი გამოისადგება გარკვეული რეცეპტის მხოლოდ ზუსტად დაცვისას.

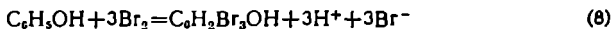
ლობა. კალიუმის ბრომატის ეკვივალენტი უდრის $\frac{2 \cdot \sqrt{6}}{6}$, იმის მიუხე-

დავად, გამოიანგარიშებენ მას (5) განტოლების მიხედვით, თუ მხედველობაში მიიღებენ პროცესის საფეხურებრივ მსვლელობას (6 და 7 განტოლება).

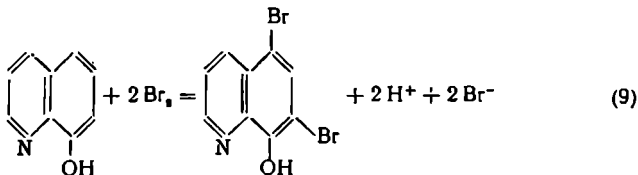
სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ჩვეულებრივ ამზადებენ კალიუმის ბრომატის $KBrO_3$ -ის წმინდა პრეპარატის ზუსტი წონაიდან. საკირო შემთხვევაში ხსნარის ნორმალობას ადგენენ იოდმეტრიული მეთოდით. ხსნარი მდგრადია შენახვისას. ხშირად ხსნარის მომზადებისას მას უმატებენ ქარბ კალიუმის ბრომიდს, რათა მთავე ხსნარში ტიტრის დროს გაადვილდეს ბრომის გამოყოფა [იხ. (6) განტო-
ლება].

კალიუმის ბრომატს ზოგჯერ იყენებენ სამეალენტოვანი დარიშხანისა და სტი-
ბიუმის ვასატიტრავად, ვანსაკუთრებით, როცა ისინი მიიღება გადაღენის შემდეგ
ძლიერ მარილმყავა ხსნარში აქროლადი ქლორიდების სახით (იხ. § 26).

მაგრამ უფრო დამახასიათებელია კალიუმის ბრომატის გამოყენება [KBr -ის
სიქარბისას იხ. (6) განტოლება] მთელი რიგი ორგანული ნაერთების (ფენოლებისა
და სხვ.) განსაზღვრისათვის. ეს ნაერთები რეაგირებენ აგრეთვე სხვა დამქანგავებ-
თან, მაგრამ ურთიერთქმედება ჩვეულებრივ დაკავშირებულია მთელ რიგ თანამ-
დე პროცესებთან და დახარჯული რეაქტივის რაოდენობის მიხედვით არ ხერხდება
ნიეთიერების შემცველობის განსაზღვრა. ამასთან, ბევრი ორგანული ნაერთის
ბრომირება მიმდინარეობს განსაზღვრული სტეკიომეტრიული განტოლებით და სა-
კმაო სისწრაფით. ასე მაგალითად, ფენოლის განსაზღვრა დამყარებულია ტრი-
ბრომფენოლის წარმოქმნაზე:



ამავე ტიპის რეაქცია ფართოდაა გამოყენებული იმ კატიონების განსაზღვრი-
სათვის, რომლებიც ილექება ოქსიქინოლინით (იხ. § 23). ოქსიქინოლინატის გა-
რეცხილ ნალექს ხსნიან მარილმყავაში და გამოყოფილ ოქსიქინოლინს ტიტრავენ
(KBr -ის თანაობისას) ბრომატის ხსნარით. ოქსიქინოლინი რეაგირებს ოთხ ატომ
ბრომთან:



ინდიკატორად იყენებენ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს. შეფერვის შეუქ-
ცველობის გამო (იხ. § 99) გატიტრვა საკიროებს ერთგვარ ჩვევებს. ამიტომ
ზოგჯერ უმატებენ $KBrO_3$ -ის ტიტრიან ხსნარს გარკვეული სიქარბით, ამ დროს
გამოიყოფა ბრომი, შემდეგ ბრომის ნაშთს საზღვრავენ იოდმეტრიული მეთოდით.

§ 109. ბიპრომატიმ გატიტრვა (ჰრომატმეტრია)

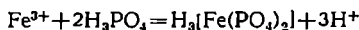
კალიუმის ბიპრომატის სამუშაო ხსნარის მომზადება. კალიუმის ბიპრომატის
შინარეებისაგან განთავისუფლებისათვის მას გადააკრისტალებენ, მიღებულ პრე-
პარატს აწრობენ საწრობ კარადაში 130° -ზე და ინახავენ დახურულ ქილაში. გამომ-
შრალი მარილი ჰიგროსკოპიული არ არის და მისი უშუალოდ გამოყენება შესაძ-
ლებელია სამუშაო ხსნარის მოსამზადებლად.

$K_2Cr_2O_7$ -ის თითოეული მოლეკულა აღდგენის დროს იერბებს 6 ელექტრონს. ამიტომ ბიკრომატის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მისი მოლეკულური წონის $1/6$ -ს, ე. ი. $\frac{294,22}{6} = 49,04$. $0,1N$ სხსნარის მოსამზადებლად ანალიზურ სასწორზე წონიან $4,9040$ გ $K_2Cr_2O_7$ -ს, წონაკს ხსნიან წყალში და ხსნარს აზავენ 1 ლ-მდე*.

კალიუმის ბიკრომატის გამოყენება კალიუმის პერმანგანატის მსგავსად შესაძლებელია სხვადასხვა აღმდგენლების განსაზღვრისათვის. განვიხილოთ სამვალენტოვანი რკინის განსაზღვრის მეთოდი წინასწარ მისი აღდგენის შემდეგ თხევადი ამაღვამით ან რედუქტორში.

ინდიკატორები. ინდიკატორად იყენებენ დიფენილამინს ან ფენილანტრანინლმჟავას** და სხვ. ეს ინდიკატორები ჰარბი კალიუმის ბიკრომატით იყენება და წარმოქმნის მურა-იისფერ პროდუქტებს. დამყანგავ-აღმდგენელი ინდიკატორების დაწვრილებითი დახასიათება და დაყანგვის ქიმიზმი განხილულია § 99.

სამვალენტოვანი რკინის ორვალენტოვნამდე დაყანგვის პოტენციალი ($E_0 = 0,77$ v) საკმაოდ ახლოსაა დიფენილამინის ვადასელის პოტენციალთან ($E_{0ფე} = 0,76$ v). ამიტომ დიფენილამინი ნაწილობრივ იყენება სამვალენტოვანი რკინით. ეს რეაქცია ნელა მიდის, მიუხედავად ამისა, დიფენილამინის შეფერვა წარმოიქმნება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე, რადგან გატიტრისას სამვალენტოვანი რკინის იონების კონცენტრაცია სულ უფრო მეტად იზრდება. ამის თავიდან ასაცილებლად ხსნარს გატიტრის წინ უმატებენ H_3PO_4 ; იგი სამვალენტოვანი რკინის იონებთან წარმოქმნის კომპლექსურ ნერთს:



ამის გამო სამვალენტოვანი რკინის თავისუფალი იონების კონცენტრაცია მცირდება და დიფენილამინის დაყანგვა არ ხდება.

ფენილანტრანინლმჟავას ვადასელის ეანგვითი პოტენციალი ($E_0 \approx 1$ v) ვაცილებით უფრო დადებითია, ვიდრე სამვალენტოვანი რკინის პოტენციალი: ამიტომ ფენილანტრანინლმჟავას ინდიკატორად გამოყენებისას ფოსფორმჟავას დამატება საჭირო არ არის.

თხევადი ამაღვამების გამოყენება. ნივთიერების საანალიზოდ მომზადების შემდეგ, უფრო ხშირად გვიხდება ხსნარში სამვალენტოვანი რკინის განსაზღვრა, რაც მის წინასწარ აღდგენასთანაა დაკავშირებული. ამისათვის შეიძლება ნებისმიერი მეთოდის გამოყენება, მაგალითად $SnCl_2$ -ის ხსნარით სარგებლობა (იხ. § 104). ქვემოთ დაწვრილებითაა აღწერილი აღდგენა მეტალის ამაღვამით (იხ. აგრეთვე § 100).

სამვალენტოვანი რკინა ადვილად აღდგება თუთიის, ტყვის, კადმიუმის ბისმუტისა და სხვა ამაღვამით.

თუთიის (აგრეთვე კადმიუმისა და სხვა მეტალების) ამაღვამას ამზადებენ შემდეგნაირად. ელექტროქურაზე დებენ ფოფურის სამკუთხედს და მასზე დგამენ ფოფურის ქაშს. ქაში ასხამენ $100-130$ გ მეტალურ ვერცხლსწყალს ($8-10$ მლ) და უმატებენ $10-20$ მლ ($1:5$) განზავებულ მარილმჟავას, ეს საჭიროა ეანგეულების აჰის გასახსნელად, რომელიც ჩვეულებრივ ფარავს გასახს-

* $K_2Cr_2O_7$ -ის ნეიტრალური ხსნარის შემცველი ბიურეტი რამდენიმე ხნის შემდეგ ჭუჭყიანდება, ბიურეტის შიგა გვერდები აღარ სველდება და ხსნარი ცალკეულ წვეთებით ევრის მათ. მოცულობის ათვლაში რომ შეიკლომა ავიცილოთ, ამისათვის საჭიროა ბიურეტის დროდადრო გასუფთავება ან შექნიურად (ყავრისით), ან ტუტის კონცენტრირებული ხსნარით.

** ინდიკატორს ამზადებენ 1 გ ნივთიერების 100 მლ კონცენტრირებულ გოჯირდმჟავაში გახსნით. ფენილანტრანინლმჟავას გახსნა, ამას გარდა, შესაძლებელია ტუტის ან სოდის ხსნარში.

ნელ მეტალს. შემდეგ შეაქეთ 3 გ მარცლოვანი მეტალური თუთია (ან სხვა მეტალი), ქაში მოთავსებულ ნარეკს აცხელებენ და ურევენ მინის წყარით. რამდენიმე ხნის შემდეგ (5—10 წუთი) მეტალი იხსნება ვერცხლისწყალში*. იმის შემდეგ, რაც გახსნა დამთავრდება, თხევად ამაღამას გადაასახენ სქელეფლებიან შუშაში, რომელსაც კარგად მორგებული რეზინის საცობი აქვს (საცობი 2/3-ზე უნდა იყოს ჩასული შუშის ყელში). ამაღამის მოსაცილებლად მარილმუქავასან სარგებლობენ გამოყოფი ძაბრით.

ელემენტის აღდგენისა და აღდგენის დამთავრების შემდეგ ამაღამის მოსაცილებლად მუშაობის პირობების მიხედვით იყენებენ სამ სხვადასხვა ხერხს:

1. გაზომილი მოცულობის საკვლეე ხსნარს ანჭორევენ ამაღამასთან სპეციალურ ხელსაწყოში ან გამოყოფ ძაბრში. აღდგენის შემდეგ ამაღამას გადმოსახამენ და იმავე ხელსაწყოში ტიტრავენ საკვლეე ხსნარს.

2. საკვლეევი ხსნარის მოცულობის გაუზომლად შეაქეთ მისი რომელიდაც რაოდენობა რეზინის საცობიან მშრალ შუშაში და მას უმატებენ ამაღამას, აგრეთვე შეიძლება შუშასა და ამაღამას წინასწარ გაველოს საკვლეევი ხსნარი. აღდგენის შემდეგ აიღებენ ხსნარის გარკვეულ მოცულობას, ვადაიტანენ საზომ კოლბაში და ტიტრავენ.

3. გაზომილი მოცულობის საკვლეე ხსნარს ანჭორევენ ამაღამასთან ერთად ვიწრო შუშაში ან კარგად მორგებულ საცობიან ცილინდრში. აღდგენის შემდეგ შუშაში ასხამენ 10—30 მლ ოთხქლორიან ნახშირბადს. ეს ნივთიერება წყალში არ იხსნება. მისი კუთრი წონა უდრის 1,6. ამგვარად, ოთხქლორიანი ნახშირბადის ფენა აცალკევებს ამაღამასა და წყლის ფენას. ამის შემდეგ, ფრთხილი მორევის შემდეგ, ტიტრავენ საკვლეე ხსნარს.

ამაღამებთან მუშაობისას ყველა შემთხვევაში აუცილებელია შუშებისათვის კარგი საცობების შერჩევა. ამას გარდა, ნჭრევის დროს, რაც ჩვეულებრივ 5—10 წუთს გრძელდება, დროგამოშვებით საჭიროა საცობის მოხსნა და წყალბადის გამოშვება. წყალბადის გამოყოფა ზოგჯერ ძლიერდება, განსაკუთრებით, თუ ხსნარში არის დარიშხანის, სტიბიუმისა და სხვა მეტალების მინარევები, რომლებიც აღდგება, მაგრამ ვერცხლისწყალში არ იხსნება და წარმოქმნის წერილ ფხენილს. ამ ფხენილის ზედაპირზე იწყებს გამოყოფას წყალბადი. წნევის მომატების გამო ნჭრევის დროს შეიძლება მოხდეს ხსნარისა და ვერცხლისწყლის გაშხეფება. ვერცხლისწყლის ორთქლი წამლავს ჰაერს შენობაში. ამიტომ ნჭრევის დროს საცობი მაგრად უნდა დაეხუროს. დროგამოშვებით შუშის ნჭრევას შეწყვეტენ, შემდეგ ამოწევენ საცობს, რათა შეამცირონ წნევა შუშაში და ხელახლა აგრძელებენ ნჭრევას.

რედუქტორის გამოყენება. რედუქტორების ზოგადი დახასიათება მოცემულია მე-100 პარაგრაფში. რედუქტორს ავსებენ მეტალური კადმიუმით, ნიკელით ან ბისმუტით და საკვლეე ხსნარს აღსადგენად ატარებენ მეტალის ფენაში.

რედუქტორის შესავსები კადმიუმის მიღება კარგად ხერხდება კადმიუმის სულფატის კონცენტრირებულ (20—30%-იანი) ხსნარის ელექტროლიზით 3—6 A დენის ძალის გამოყენებით. ანოდული იღებენ პლატინას ან უკეთესია, მეტალური კადმიუმის ფირფიტას, ათოდელ შეიძლება მეტალური პლატინის, რკინის და სხვ. აღება. დენის საკმარისი სიმკვრივის დროს მეტალური კადმიუმი მიიღება რბილი ბოჭკოს სახით, რაც ძლიერ მოხერხებულია მუშაობისათვის. ამგვარადვე შეიძლება მეტალური თუთიის მიღება, მაგრამ თუთიის ბოჭკოები უფრო უხეშია.

* ხშირად ვახსნისა და ვაცივების შემდეგ მიიღება მცირე რაოდენობით მყარი თუთიის ამაღამა, მას ინახვენ ცალკე ბიუქსში ან სინჯარაში და იყენებენ ამაღამის ახალი ულუფის მოსამზადებლად იმის მიხედვით, რაც ვერცხლისწყალში ვახსნილი თუთია დიხარევა ალდგენის.

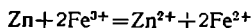
თუთის, კადმიუმისა და ტყვიის ალბა შეიძლება აგრეთვე ბურბუშელას ან საშუალო ზომის, მაგრამ არამსხვილი (დაახლოებით 2—3 მმ დიამეტრის) მარცვლების სახით. მეტალური ბისმუტი-ძალიან მსხვრევადია, ამიტომ ბისმუტის რედუქტორის მოსამზადებლად მეტალს ჩვეულებრივ აწერილობანებენ როდნში და შემდეგ ცრიან ორ საცერში ისე, რომ აირჩეს მარცვლების საშუალო ფრაქცია 2—3 მმ დიამეტრით.

რედუქტორის ასახებლად შეიძლება აგრეთვე აღებულ იქნას მარცვლოვანი თუთია. აღდგენისას თუთიის ნაწილი იხარჯება მეთაქთან რეაქციაზე. იმისათვის, რომ შენეიდეს მეთაქში გახსნა, თუთია უნდა დაიფაროს ამაღამით. ამისათვის თუთიის მარცვლებს მცირე ხნით ჩაყრიან $HgCl_2$ -ის 1%-იან ან $Hg(NO_3)_2$ -ის განზავებული აზოტმეთაქით შემთავებულ ხსნარში. შემდეგ თუთიას რეცხავენ წყლით და ათავსებენ რედუქტორში.

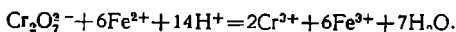
რედუქტორში მეტალის ჩაწყობისას მეტალის ნაწილაკები ძლიერ არ უნდა შეამქიდრონ. თუმცა ყურადღება უნდა მიექცეს, რომ ბურბუშელებს ან მარცვლებს შორის არ დარჩეს დიდი ნაპრალები, ასეთ ნაპრალებში ხსნარის ნაწილა შეიძლება გაიაროს ისე, რომ ვერ მოასწროს აღდგენა. მეტალს რედუქტორში ინახავენ წყლის ფენის ქვეშ. ძალიან მნიშვნელოვანია, რომ აღდგენის დროს მეტალ არ შეეხოს ჰაერს. ამიტომ სითხე რედუქტორიდან მთლიანად არ უნდა გადაღვარონ არამედ თანდათან დაუმატონ ხსნარი ან გამრეცხი სითხე მეტალის ფენის ღონის ცოტა მალა. მეტალის ფენა რედუქტორში უნდა იყოს არა ნაკლებ 6—8 სმ.

რკინის განსაზღვრა. მე თ ო დ ი ს ს ქ ე მ ა. მადანში რკინის განსაზღვრისას წონაკის გახსნასა და ხსნარის მომზადებას აწარმოებენ ისე, როგორც ეს § 104-შია აღწერილი. პარალელური განსაზღვრებისათვის საზომი კოლბიდან იღებენ პიპეტით ორ-სამ ნაწილ ხსნარს.

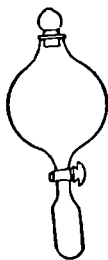
სამვალენტოვან რკინას აღადგენენ რედუქტორში ან ამაღამით. თუთიით აღდგენის დროს ხდება რეაქცია:



შემდეგ ორვალენტოვან რკინას ტიტრირებენ ბიქრომატით გარე ან შიგა ინდიკატორით:



ან ა ლ ი ზ ი ს მ ს გ ლ ე ლ ო ბ ა. ა მ ა ლ გ ა მ ი თ ა ლ დ გ ე ნ ა. ამაღამიან შუშას გამოავლებენ პირველად მცირე რაოდენობებით რკინის (III) ქლორიდის განსასაზღვრავად მომზადებულ ხსნარს. ყოველი გამოვლენის შემდეგ ხსნარს კი არ გადაღვრიან ნიჟარაში, არამედ წინასწარ ასხამენ ჯამში ან კიქაში (დასაწლომად), რადგან მოსალოდნელია ვერცხლისწყლის დაკარგვა. შემდეგ ამაღამიან შუშაში ასხამენ დაახლოებით 60—70 მლ საკვლევ ხსნარს, ხურავენ შუშას რეზინის საცობით და 5—10 წუთის განმავლობაში ძლიერ ანჯღრევენ. ამის შემდეგ იღებენ 2—3 მლ ხსნარს სამვალენტოვანი რკინის იონების თანაობაზე შესამოწმებლად.



ნახ. 92. ამაღამიან კოლბი.

აღდგენა დამთავრებულად ითვლება, თუ ხსნარის აღებულ სინჯზე ამონიუმის როდანიდის დამატებისას არ წარმოიქმნება წითელი შეფერვა. შემდეგ შუშიდან პიპეტით იღებენ მიღებული ხსნარის ნაწილს და გადააქვთ კონუსურ კოლბაში გასატიტრავად.

აღდგენისათვის შეიძლება აგრეთვე სარგებლობა სპეციალური ხელსაწყოთი—ამალგამატორით (ნახ. 92). ხელსაწყოს ქვედა ნაწილი, ონკანის ქვეშ, განკუთვნილია აღდგენის დამთავრებისთანავე ამაღამის ჩასასხმელად. ამალგამატორთან მუშაობის წესი შემდეგია. ხელსაწყოს ქვედა გაფართოებულ ნაწილს ავსებენ ამაღამით, შემდეგ ხურავენ ონკანს და ჰარბ ამაღამას გადაასხამენ ზედა ნახვრეტი-

დან. ამის შემდეგ ასხამენ ხელსაწყოში პიპეტით გაზომილი მოცულობის (მაგალითად, 50 მლ) რკინის (III) ქლორიდის ხსნარს, ახურავენ საცობს, ალებენ ონკანს და გადაბარუნებენ ამალგამატორს. ამ დროს ამალგამა გადაისხმება ხელსაწყოს სფეროსებურ ნაწილში, სადაც მოთავსებულია საკვლევი ხსნარი; კეტავენ ონკანს და ხსნარს ამალგამასთან ერთად ენერგიულად ანჭრევენ, ეიდრე აღდგენა სრულიად არ დამთავრდება. ვალეებენ ონკანს, ამასთანავე ამალგამა ხელსაწყოს ქვედა ნაწილს აავსებს და ხელახლა დაკეტავენ ონკანს. ხელსაწყოს ზედა ნაწილში მოექცევა ორვალენტოვანი რკინის მარილის ხსნარი. მოხდიან საცობს, მოავლებენ მას წყალს ისე, რომ ის ამალგამატორში ჩაღინდეს, რის შემდეგ ხსნარს ტიტრავენ უშუალოდ ხელსაწყოში.

ა ლ დ გ ე ნ ა რ ე ლ ე უ ქ ტ ო რ შ ი. პირველად მეტალს რედუქტორში რეცხავენ 75—100 მლ განზავებელი (5%-იანი) გოგირდმჟავათი, ამ ხსნარს გადაღვრიან, შემდეგ რედუქტორის ქვეშ დგამენ 200—250 მლ მოცულობის კონუსურ კოლბას, რედუქტორში კი ასხამენ გაზომილ გარკვეული მოცულობის პიპეტით რკინის (III) ქლორიდის ხსნარს და ნელ-ნელა წვეთ-წვეთობით ონკანიდან გამოუმევენ ხსნარს ისე, რომ აღდგენა ვაგრძელდეს არა ნაკლებ 2—3 წუთისა. ამის შემდეგ მეტალს რედუქტორში რეცხავენ რამდენჯერმე განზავებელი (5%-იანი) გოგირდმჟავას მკირე ნაწილებით, გარეცხვაზე უნდა დაიხარჯოს დაახლოებით 100 მლ მჟავა. ნარეცხ წყალს ამატებენ ძირითად ხსნარს. რედუქტორი გამოყენებისა და მჟავათი გარეცხვის შემდეგ საჭიროა კარგად გაირეცხოს წყლით, შენახვისას მეტალის კოროზიის შესამცირებლად.

გ ა ტ ი ტ ვ რ ა. რკინის (II) ქლორიდის ხსნარს უმატებენ 5—10 მლ ფოსფორმჟავას, 2—3 წვეთ დიფენილამინის და ნარეცხ ტიტრავენ კალიუმის ბიქრომატის 0,1N ხსნარით მოიისფრო-ლურჯი შეფერვის წარმოქმნამდე.

§ 110. ბრომატით ბატიტმრა (ბრომატმეტრია)

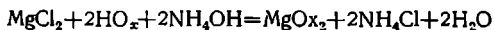
$KBrO_3$ -ის ხსნარის გამოყენების ზოგადი დახასიათება (იხ. § 108)

კალიუმის ბრომატის სამუშაო ხსნარის მომზადება. კალიუმის ბრომატის მინარეებისაგან გაწმენდა წყალხსნარიდან მისი ვადაკრისტალებით ადვილია. ვადაკრისტალებულ მარილს 100—150°-ზე აშრობენ საშრობ კარადაში 2—3 საათის განმავლობაში და დახურულ შუშაში ინახავენ.

458 გვერდზე ნაჩვენები რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ ბრომატის აღდგენისას ხდება ექვსი ელექტრონის შეერთება. ბრომატის მოლეკულაში დადებითად დამუხტული ხუთვალენტოვანი ბრომი აღდგება უარყოფითად დამუხტულ ბრომიდ-იონამდე. აღმდგენლების გატიტვისას რეაგირებს თავისუფალი ბრომი რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ 1 გრამ-მოლეკულა ბრომატი იწვევს 6 გრამ-ატომი ბრომის წარმოქმნას. ამგვარად, ორივე შემთხვევაში $KBrO_3$ -ის გრამ-ექვივალენტი უდრის მისი მოლეკულური წონის ერთ მეექვსედს, ე. ი. 27,836 გ. 1 ლ 0,1 N ხსნარი შეიცავს 2,7836 გ კალიუმის ბრომატს.

მაგნიუმის ოქსიქინოლინატის ბრომატმეტრიული განსაზღვრა. ოქსიქინოლინის, როგორც ორგანული დამლექავის, თვისებები დაწერილებით იხ. § 23 და აგრეთვე ალუმინის განსაზღვრის მეთოდის აღწერის დროს—§ 47.

მაგნიუმში, ალუმინის მსგავსად, რეაგირებს ოქსიქინოლინთან



აქ HOX — ოქსიქინოლინის მოლეკულაა.

მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატი მომწვანო-ყვითელი ფერის კრისტალური ნალექია, რომელიც 4 მოლექულა წყალს შეიცავს. 105° -ზე გაშრობისას ნალექი კარგავს ორ მოლექულა წყალს, ხოლო $130-140^{\circ}$ -ზე მისი სრული გაუწყლოება ხდება. მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატის დალექვისათვის საჭიროა ტუტე არე (pH 9,5—12,7). დალექვას აწარმოებენ მაგნიუმის ამიაკურ ხსნარზე ოქსიჰინოლინის დამატებით, ან პირიქით. მაგნიუმის იონებისა და კარბი ოქსიჰინოლინის შემცველი მკვავე ხსნარის ამიაკით განეიტრალებით. ორივე შემთხვევაში მაგნიუმის მარილის ხსნარს საჭიროა დალექვის წინ დამატოს ამონიუმის ქლორიდი, რათა არ წარმოიქმნას მაგნიუმის ჰიდროქსანგი.

ოქსიჰინოლინით დალექვას იყენებენ მაგნიუმის განსაზღვრისათვის ალუმინის და რკინის თანაობისას მათი წინასწარი დაცილების გარეშე და აგრეთვე მაგნიუმის განსაზღვრისათვის კალციუმის თანაობისას. პირველ შემთხვევაში მაგნიუმს ლექავს ოქსიჰინოლინით ტარტრატების შემცველ ტუტე (NaOH) ხსნარიდან. რკინა და ალუმინი ტუტე ხსნარში ნატრიუმის ტარტრატთან წარმოქმნის მდგრად კომპლექსურ ნაერთებს, რომელთა ხსნარიდან მათ ოქსიჰინოლინი ვერ დალექავს. კალციუმისაგან დაცილება დამყარებულია კალციუმის ოქსიჰინოლინატის შედარებით უკეთ ხსნადობაზე ცხელ ამიაკურ ხსნარში, მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატი კი ამ პირობებში არ იხსნება. უკანასკნელ მეთოდს არ აქვს განსაკუთრებული უპირატესობა კალციუმისა და მაგნიუმის დაცილების ჩვეულებრივ მეთოდთან შედარებით, რადგან ამ დროს ორჯერადი დალექვაა საჭირო. ერთჯერადი დალექვის დროს მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატი ყოველთვის შეიცავს კალციუმის ოქსიჰინოლინატის რალაც რაოდენობას.

ბრომატმეტრიული გატიტვრით მაგნიუმის განსაზღვრის ოქსიჰინოლინური მეთოდის მთავარ ღირსებას ფოსფატურ მეთოდთან შედარებით (იხ. § 43) წარმოადგენს ანალიზის სისწრაფე და განსაზღვრის სიზუსტე. 43-ე პარაგრაფში აღნიშნული იყო, თუ რა ძნელია $MgNH_4PO_4$ -ის წმინდა ნალექის მიღება, რომელიც თავისი შედგენილობით ქიმიურ ფორმულას შეესაბამება და აგრეთვე ის გართულებები, რაც წონითი ფორმის $Mg_2P_2O_7$ -ის მიღებასთანაა დაკავშირებული. ოქსიჰინოლინური მეთოდით განსაზღვრის სწორად შესრულებისას ზემოთ აღნიშნული ნაკლოვანებები გამოირიცხელია. § 47-ში ნაჩვენები იყო, რომ მეტალთა ოქსიჰინოლინატების დალექვისას თითქმის არაა შემჩნეული თანდალექვისა და აღსორბეტიის მოვლენა. დალექვისას ადვილია წმინდა ნალექის მიღება, რომლის შედგენილობა შეესაბამება ქიმიურ ფორმულას, ხოლო განსაზღვრის ბრომატმეტრიული დასრულებისას მოხსნილია ნალექის წონით ფორმაში გადაყვანასთან დაკავშირებული სიძნელებები.

რეაქციის ტოლობის შესაბამისად (დაწვრილებით გაანგარიშების შესახებ იხ. გვ. 465) ბრომატის 0,1N ხსნარის 1 მლ ეკვივალენტურია 0,3 მგ მაგნიუმისა. ასეთი თანაფარდობა უზრუნველყოფს მაგნიუმის განსაზღვრის სიზუსტეს 0,03 მგ-მდე, ისეთ შემთხვევაშიც კი, როცა ბიურეტზე ათვლას 0,1 მლ-ის სიზუსტით ახდენენ. ეს მნიშვნელოვნად კარბობს ჩვეულებრივი წონითი განსაზღვრის სიზუსტეს.

მაგნიუმის განსაზღვრა წმინდა მარილის ხსნარში. ანალიზის მსვლელობა. დალექვა და გაფილტვრა. 100—150 მლ ხსნარს, რომელიც არ შეიცავს 10 მგ-ზე მეტ მაგნიუმს, უმატებენ 1—2 გ ამონიუმის ქლორიდს, ხოლო მისი ვახსნის შემდეგ 5—10 მლ ამონიუმის ჰიდროქსანგს. თუ ამის შემდეგ მაგნიუმის ჰიდროქსანგის ამორფული ნალექი წარმოიქმნა, მაშინ საჭიროა ამონიუმის ქლორიდის დამატება, სანამ ხსნარი სრულიად გამჭვირვალე არ გახდება.

შილებულ ამოკერ ხსნარს აცხელებენ 60—70°-მდე და მაგნიუმს ლექავენ ოქსიჰინოლინის 2%-იანი სპირტხსნარის მკირე სიჭარბით. 1 მგ მაგნიუმის დასა-
 ლექავად საჭიროა დაახლოებით 12 მგ ოქსიჰინოლინი (ეკვივალენტური რაოდენო-
 ბა), ე. ი. დაახლოებით 0,6 მლ ოქსიჰინოლინის 2%-იანი ხსნარი. დამლექავის
 რაღაც საჭარბის უზრუნველსაყოფად საკმარისია ყოველ 1 მგ მაგნიუმზე
 მოდიოდეს ოქსიჰინოლინის 2%-იანი ხსნარის 1 მლ, თუ ხსნარში მაგნიუმის მიზ-
 ნობებითი შემცველობა უცნობია, ოქსიჰინოლინის უმატებენ მანამ, ვიდრე ნალე-
 ქის ზემოთ ხსნარი არ გაყვითლდება, რაც გამოწვეულია ინტენსიურად შეფერილი
 ამონიუმის ოქსიჰინოლინატის წარმოქმნით.

ოქსიჰინოლინის ხსნარის დამატების შემდეგ ხსნარს ნალექთან ერთად აცხე-
 ლებენ დუღილის დაწყებამდე, შემდეგ იციდან სანამ ნალექი კიქის ფსკერზე
 მოიყრის თავს. ცხელ ხსნარს დეკანტაციით ფილტრავენ არამკერე ქაღალდის
 ფილტრში. ნალექს ფილტრზე და კიქაშიც რეცხავენ მკირეოლენი ამოკის შე-
 მცველი ცხელი წყლით, სანამ ნარეცხი წყალი სრულიად უფერული არ გა-
 ხდება.

ნ ა ლ ე ქ ი ს გ ა ხ ს ნ ა დ ა გ ა ტ ი ტ ვ რ ა. მაგნიუმის ოქსიჰინოლინა-
 ტის ნალექს ფილტრზე ხსნიან 2 N მარილმჟავაში და ხსნარს აგროვებენ იმ კიქა-
 ში ან კოლბაში, სადაც დალექა აწარმოეს. ნალექის სრული გახსნის შემდეგ ფილტრს
 რეცხავენ 6—7ჯერ 2N მარილმჟავათი. განარეცხ სითხეს იმავე კიქაში აგრო-
 ვებენ. ხსნარს უმატებენ 1 გ კალიუმის ბრომიდს და მისი გახსნის შემდეგ, 2—3
 წვეთ მეთილნარინჯს (ან მეთილწითელს); ტიტრავენ $KBrO_3$ -ის 0,1 N ხსნარით,
 თან კარგად მოურევინ ხსნარს კიქაში. გატიტრის პროცესში ინდიკატორის წი-
 თელი ფერი თანდათან ბაცდება და ბოლოს თითქმის სრულიად შეუმჩნეველი
 ხდება. მაშინ უმატებენ კიდევ 1—2 წვეთ ინდიკატორს და აგრძელებენ გატიტრას,
 სანამ ხსნარი სრულიად არ გაუფერულდება და ინდიკატორის ახლად დამატებუ-
 ლი წვეთიც ბრომატის დაუმატებლად ფერს არ დაკარგავს.

არასაკმარისი ჩვევის შემთხვევაში უკეთესია გატიტრვა წმინდა ყვითელი შე-
 ფერვის მიღებამდე, რასაც ბრომის რაღაც სიჭარბე (1—2 მლ) აპირობებს. ასეთ
 შემთხვევაში ბრომის ნაჭარბის განსაზღვრისათვის უმატებენ KJ -ის 10%-იანი
 ხსნარის 5 მლ-ს. ზოგჯერ კალიუმის იოდიდის დამატების დროს, განსაკუთრებით
 მაგნიუმისა და გამოყოფილი იოდის დიდი რაოდენობის შემთხვევაში გამოიყოფა
 ყავისფერი ნალექი, რაც იოდისა და დიბრომოქსიჰინოლინის არამდგრად ნაერთს
 წარმოადგენს. ამ ნალექს ყურადღებას არ აქცევენ, რადგან ის ადვილად იხსნება
 მომდევნო გატიტრის დროს.

ნალექიან ხსნარს ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის 0,1N ხსნარით ყავის-
 ფერი ნალექის გახსნამდე. ამის შემდეგ ხსნარში შეაქვთ 2—3 მლ სახამებელი და
 აგრძელებენ გატიტრას ლურჯი შეფერვის გაქრობამდე. ამ დროს გატიტრის ბო-
 ლო ძალიან კარგი შესამჩნევია.

ა ნ ა ლ ი ზ ი ს შ ე დ ე გ ე ბ ი ს გ ა მ ო ა ნ გ ა რ ი შ ე ბ ა. მაგნიუმის რა-
 ოდენობის (x) გამოთვლას გრამებით აწარმოებენ შემდეგი ფორმულის მიხედვით

$$x = (N_{KBrO_3} V_{KBrO_3} - N_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}) \cdot 0,001 \cdot M_M$$

სადაც N_{KBrO_3} და $N_{Na_2S_2O_3}$ კალიუმის ბრომატისა და ნატრიუმის თიოსულფა-
 ტის ხსნარების ნორმალობაა; V_{KBrO_3} და $V_{Na_2S_2O_3}$ გატიტრაზე დახარჯული
 კალიუმის ბრომატისა და ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარების მოცულობაა, მლ;
 M_M მაგნიუმის გრამ-ეკვივალენტია.

მაგნიუმის გრამ-ეკვივალენტის სიდიდეს ანგარიშობენ შემდეგი მოსაზრებების მიხედვით. მაგნიუმის თითოეული ატომი უერთდება ოქსიქინოლინის ორ მოლეკულას. თითოეული მოლეკულა ოქსიქინოლინი, თავის მხრივ, ბრომის ოთხი ატომის ეკვივალენტურია, როგორც ეს ოქსიქინოლინის ბრომირების რეაქციის განტოლებიდან ჩანს (იხ. გვ. 459). მაშასადამე, მაგნიუმის ერთი ატომი ბრომის რვა ატომის ეკვივალენტურია და ამიტომ მაგნიუმის გრამ-ეკვივალენტი ამ რეაქციაში უდრის ატომური წონის ერთ მეოთხედ ნაწილს, ე. ი. $\frac{24}{8}=3$. ამგვარად, $KBrO_3$ -ის 0,1N ხსნარის 1 მლ 0,3 მგ მაგნიუმის ეკვივალენტურია.

იოდითა და თიოსულფატით გატიტრება (იოდმეტრია)

§ 111. მეთოდის საერთო დახასიათება

იოდის გამოყოფაზე ან შთანქმავზე დამყარებულ მეთოდებს ჟანგვა-აღდგენის სხვა მეთოდთა შორის განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს. იოდმეტრიის თავისებურებანი უმთავრესად განპირობებულია დაბალი ჟანგვითი პოტენციალით იოდის იოდიდში გადასვლისას, ამ რეაქციის კარგი შექცევადობით, აგრეთვე მეტად სუსტი დამოკიდებულებით კომპლექსწარმოქმნელთა თანაობასა და ხსნარის pH-ზე. ეს გარემოება რეაქციის ისეთი პირობების შერჩევის საშუალებას იძლევა, რომლებიც უფრო ხელსაყრელი იქნება განსასაზღვრავი ნივთიერებისათვის. დაწვრილებით განვიხილოთ იოდმეტრიის ეს თავისებურებანი.

ყველა იოდმეტრიული განსაზღვრისათვის დამახასიათებელია დაჟანგვა-აღდგენის წონასწორობა:



ამ სისტემის ჟანგვით პოტენციალს შუალედი ადგილი უჭირავს ტიპიურ ძლიერ აღმდგენელთა და ძლიერ დამჟანგავთა პოტენციალის მნიშვნელობებს შორის (იხ. ნახ. 85 § 96). ამიტომ იოდმეტრიულ მეთოდებს იყენებენ, როგორც აღმდგენელთა, ისე დამჟანგავთა განსაზღვრისას.

ძლიერ აღმდგენლებს, როგორცაა კალის (II) ქლორიდი, ნატრიუმის არსენიტი და სხვა, საზღვრავენ პირდაპირი გატიტრით იოდის საშუალო ხსნარით, იმის მსგავსად, როგორც ეს ხდება პერმანგანატის ბიქრომატისა და სხვა დამჟანგავთა გამოყენებისას. იოდის ვადასვლა იოდიდში არ არის დაკავშირებული დაჟანგვის რაიმე შუალედური პროდუქტების წარმოქმნასთან, ამიტომ სხვადასხვა თანამდე პროცესი იშვიათად შეინიშნება. თუ ხსნარიდან ჰაერი გამოდევნილია, გატიტრება ჩვეულებრივ უფრო ზუსტად მიმდინარეობს, ვიდრე სხვა მეთოდების გამოყენებისას.

უფრო სუსტი აღმდგენლების გატიტრება იოდით, როგორცაა ერთვალენტოვანი სპილენძის ან ორვალენტოვანი რკინის მარილები, ჩვეულებრივ პირობებში, არ შეიძლება. თუმცა ასეთი სისტემების პოტენციალი შეიძლება დავწიოთ გატიტრამდე ხსნარში შესაფერისი კომპლექსწარმოქმნელის შეტანით (პიროფოსფატი, ლეინის მჟავას ანიონები და სხვა.), შემდეგ კი ვავტიტროთ იოდის ხსნარით.

კარგადაა დამუშავებული აგრეთვე იოდმეტრიული მეთოდები რიგ მეტალთა განსაზღვრისათვის ისეთ ფხვნილებში, რომლებიც ნაწილობრივ მეტალთა ჟანგს

შეიცავს (მაგალითად, ცინკის მტვერი). ამ შემთხვევაში და აგრეთვე ზოგიერთი ორგანული შენაერთის იოდმეტრიული განსაზღვრისას რეაქცია შედარებით ნელა მიმდინარეობს, ამიტომ ხშირად განსაზღვრას ახდენენ ნარჩენების მეთოდით. ნივთიერების წონაკს (მაგ. ცინკის მტვერს) ამუშავენ იოდის ტიტრიაში ხსნარის გარკვეული სიჭარბით, ხოლო რეაქციის დამთავრების შემდეგ, ტიტრავენ რეაქციაში შეუსვლელ იოდს ნატრიუმის თიოსულფატის ან ნატრიუმის არსენიტის სა-მუშაო ხსნარით.

ამავე სამუშაო ხსნარებს იყენებენ იმ ელემენტთა განსაზღვრისას, რომლებიც დაქანგვის უმაღლეს ხარისხში იმყოფება, თუ შესაბამისი პროცესების უანგვითი პოტენციალი უფრო დადებითია, ვიდრე ზემოთ მოყვანილი $J_2 + 2e = 2J^-$ - წონას-წორობისათვის.

განსაზღვრას ახდენენ ჩანაცვლების* მეთოდით შემდეგნაირად: დამქანგვის ხსნარს ამატებენ ჰარბ კალიუმის იოდიდს, რის შედეგად გამოიყოფა დამქან-გვის ეკვივალენტური რაოდენობის იოდი. მას ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულ-ფატის ან არსენიტის ხსნარით. ამ ხერხით ადგენენ პერმანგანატის, ბიქრომატის, ბრომატისა და სხვა ხსნართა ნორმალობას, საზღვრავენ თავისუფალ ჰალოგენებს, მათ უანგბადოვან მკაეებს და შესაბამის მარილებს, აგრეთვე სამვალენტოვან რკი-ნას, ხუთვალენტოვან ვანადიუმს და ა. შ.

(1) განტოლებიდან ჩანს, რომ იოდმეტრიული მეთოდის ძირითადი რეაქციის პოტენციალი არ არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე; მხოლოდ ტუტე არეში (როდესაც $pH > 8$ ან 9) აღიძვრება ანიონის (JO^-) წარმოქმნის თანაური პროცესი სხვადასხვა კომპლექსწარმოქმნელი (პიროფოსფატი, ფტორიდი და სხვ.) აგრე-თვე არ ახდენს გავლენას იოდის პოტენციალის სიდიდეზე მაშინ, როცა მრავალი სხვა დაქანგვა-აღდგენის სისტემის პოტენციალი ძლიერ დამოკიდებულია ხსნა-რის pH-სა და სხვა პირობებზე. ეს თავისებურებანი აფართოებს იოდმეტრიუ-ლი განსაზღვრების შესაძლებლობებს. გარემოს პირობებს შეარჩევენ მხოლოდ განსაზღვრავი ნივთიერებების თვისებების მიხედვით. ამ მეთოდით შესა-ძლებელია რამდენიმე დამქანგვისა და აღმდგენლის დიფერენციალური გან-საზღვრა.

ნარევეში, რომელიც შეიცავს სამ და ხუთვალენტოვანი დარიშხანის შენაერთებს, შეიძლება იოდმეტრიული მეთოდით განისაზღვროს თითოეული მათგანი. ძლიერ მკაეე არეში, კალიუმის იოდიდის თანაობისას ხუთვალენტოვანი დარიშხანი გამო-ყოფს ეკვივალენტური რაოდენობის იოდს, რომელსაც ტიტრავენ ნატრიუმის თიო-სულფატის სამუშაო ხსნარით. ხსნარის მეორე სინჯში, ნეიტრალურ არეში ტიტრა-ვენ სამვალენტოვან დარიშხანს იოდის სამუშაო ხსნარით.

სპილენძის** არსენიტის ანალოზისას, როგორც სპილენძს, ისე დარიშხანს იოდ-მეტრიულად საზღვრავენ. მკაეე არეში სპილენძი ურთიერთმოქმედებს კალიუმის იოდიდთან, ეკვივალენტური რაოდენობის იოდის გამოყოფით, რომელსაც ტიტ-რავენ ნატრიუმის თიოსულფატით. ხსნარის მეორე სინჯში სპილენძი კომპლექს-ნაერთში ვადაყავთ ნატრიუმის ტარტრატით, ხოლო AsO_2^- ანიონს იოდის სა-მუშაო ხსნარით ტიტრავენ.

* კალიუმის იოდით ან თიოსულფატებით პირდაპირი გატიტრა შეუძლებელია, რადგან იოდ-მეტრიაში იყენებენ სპეციფიკურ ინდიკატორს—სახამებელს, რომელიც მგრძნობიარეა იოდის და არა კალიუმის იოდიდისა და სხვა აღმდგენლების მიმართ.

** სპილენძის არსენიტს ზოგიერთი დანამატით სხვადასხვა სახელწოდებით იყენებენ, როგორც ინსექტიციდს.

დაბოლოს, შესაძლებელია ძლიერი მჟავებისა და აგრეთვე სუსტ ფუძეთა ძლიერ ჰიდროლიზებული მარილების (ალუმინის ქლორიდის და სხვა) იოდმეტრიული განსაზღვრა. იგი დამყარებულია რეაქციასზე:



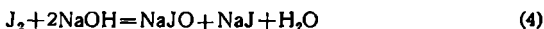
იოდმეტრიის ნაჩვენები თავისებურებანი განაპირობებს ამ მეთოდის დიდ მნიშვნელობას. იოდმეტრიის ფართო გამოყენებას მასობრივი ანალიზებისას ზღუდავს იოდისა და კალიუმის იოდიდის საკმაოდ მაღალი ლირებულება. ამიტომ საჭიროა იოდის შენაერთების ნარჩენთა შეგროვება და მათი აღდგენა*. იოდის ხარჯის შესამციკრებლად და აგრეთვე ნეთიერებების მცირე რაოდენობის განსაზღვრის აუცილებლობისას სარგებლობენ 0,05N ან 0,01N ხსნარებითაუ კი.

სამუშაო ხსნარები. იოდმეტრიის მთავარი სამუშაო ხსნარებია იოდისა და ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარები. იოდი წყალში მცირედ ხსნადია, ამიტომ მას ხსნიან კალიუმის იოდიდის ხსნარში; ამ დროს წარმოიქმნება პოლიოდიდი:



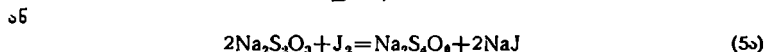
აღმდგენლის მიხედვით, იოდით გატიტვრა შეიძლება წარმოებდეს როგორც მჟავე, ისე ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე არეში. ასე მაგალითად, ორვალენტოვან კალას ჩვეულებრივ ტიტრავენ მჟავე არეში, ზოლო სამვალენტოვან დარიშხანს— ნეიტრალურთან ახლო არეში. ასეთ არეში გატიტვრის აუცილებლობის შემთხვევაში, საკვლევ ხსნარს უნდა დაემატოს ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი, ნატრიუმის ტარტრატი, პიროფოსფატი ან სხვა მარილები**.

ძლიერ ტუტე არეში იოდით გატიტვრა შეუძლებელია, როდესაც $\text{pH} > 9$ და უფრო მეტიც, შესამჩნევად მიმდინარეობს რეაქცია:



ამ დროს იოდის ეკვივალენტური რაოდენობით წარმოიქმნება ნატრიუმის ჰიპოიტი. იგი საკმაოდ ძლიერი დამყანგავია და მისი წარმოქმნა ხელს არ უშლის თვით იოდის რეაქციას განსასაზღვრავ აღმდგენელთან***. მაგრამ სახამებელი არ იძლევა ნატრიუმის ჰიპოიტიტთან შეფერვას და ამიტომ ამ შენაერთის წარმოქმნა გატიტვრას შეუძლებელს ხდის.

სხვადასხვა დამყანგავთა იოდმეტრიული განსაზღვრისათვის მათ ამუშაებენ კალიუმის იოდიდით, რის შემდეგ გამოყოფილ იოდს ტიტრავენ. ამ დროს სამუშაო ხსნარად ჩვეულებრივ იყენებენ ნატრიუმის თიოსულფატს, რომელიც გადადის ტეტრათიონატშია



* იოდის ნარჩენების აღდგენის შესახებ იხილეთ Ю. В. Карякин И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.

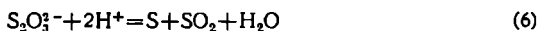
** ამონიუმის ჰიდროკარბონატის დამატება დაუშვებელია, რადგან ამ დროს წარმოიქმნება სხვადასხვა თანამდგ პროცესი, მათ რიცხვში შეიძლება გამოიყოს აზოტის იოდდი.

*** ზოგჯერ ამ დროს ნაწილობრივ სხვა ნაერთებიც წარმოიქმნება. ზოგიერთ ორგანულ ნეთიერებათა ანალიზისას დაეანგვას, პირიქით, ტუტე არეში ატარებენ, მაგრამ ნარჩენი იოდის გატიტვრის წინ ხსნარს ამჟავებენ.

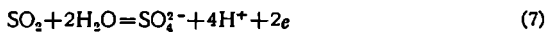
ნატრიუმის თიოსულფატის ძირითადი უპირატესობა, რაც განსაკუთრებით საგულსხმოა იოდის თვისებებთან დაკავშირებით, იმაშია, რომ როგორც (5) განტოლებებიდან ჩანს, ნატრიუმის თიოსულფატის ენჯვის პოტენციალი ტეტრათიონატში გადასვლისას არ არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე. ამგვარად, იოდმეტრიის ორივე ძირითადი ხსნარის გამოყენება, სხვა მეთოდში ხმარებული უმრავლესი ხსნარებისაგან განსხვავებით, შეიძლება წყალბად-იონთა კონცენტრაციის ცვლილების ფართო ზღვრებში — ძლიერ მჟავე არიდან ტუტე არემდე (pH 9). ეს საშუალებას იძლევა სხვადასხვა ნივთიერებათა განსაზღვრისას, მათ თვისებებზე დამოკიდებით, შევქმნათ საუკეთესო ხელისშემწყოები პირობები.

ნატრიუმის თიოსულფატი საკმაოდ ძლიერი აღმდგენელია. მაგრამ მისი ხსნარი კარგად ინახება; სხვა მრავალი აღმდგენლისაგან განსხვავებით თიოსულფატის დაენჯვა ჰაერის ენჯვადით ნელა მიმდინარეობს.

ნატრიუმის თიოსულფატს ბევრი უარყოფითი თვისება აქვს. მათგან მთავარია ის, რომ იგი მჟავების მოქმედებით იშლება:



სუსტი მჟავები, როგორცაა ნახშირმჟავა, ნატრიუმის თიოსულფატს ნელ-ნელა შლის, ამიტომ თიოსულფატის ხსნარის დამზადებისას იყენებენ CO_2 -ისაგან თავისუფალ წყალს. (6) რეაქციის შედეგად გამოყოფილი გოგირდოვანი ანჰიდრიდით აგრეთვე შეიძლება აღმდგენლად გამოდგეს.



მაგრამ (7) განტოლებიდან ჩანს, რომ გოგირდოვანი ანჰიდრიდის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია $\vartheta = \frac{\text{მოლ. წ.}}{2}$ (იხ. განტ. 6) მაშინ, როდესაც შესაბამისი რაოდენობა

ნატრიუმის თიოსულფატის გრამ-ეკვივალენტი, (5) განტოლების თანახმად, ტოლია $\vartheta Na_2S_2O_3 = \text{მოლ. წ.}$

$Na_2S_2O_3$ -ის სხვა უარყოფითი მხარეებისა და თავისებურებიდან მნიშვნელობა აქვს შემდეგს. ხსნარის შენახვისას მასში ვარდება და მრავლდება ზოგიერთი სახის ბაქტერიები, რომლებიც იწვევს ნატრიუმის თიოსულფატის დაშლას. გარდა ამისა, ნატრიუმის თიოსულფატი ყოველთვის არ იქანება, მხოლოდ ნატრიუმის ტეტრათიონატამდე. დამქანავთა დიდი ნაწილი (იოდისა და მცირე რაოდენობა სხვა დამქანავების გარდა) ენჯავს ნატრიუმის თიოსულფატს პოლითიომჟავებამდე ან გოგირდმჟავამდე კი. ამიტომ ნატრიუმის თიოსულფატის გამოყენება არ არის მოხერხებული პერმანგანატის, ბიკრომატისა და მათ მსგავს დამქანავთა პირდაპირი გატიტრისათვის; ყოველთვის ამ უკანასკნელთ ჯერ კალიუმის იოდით ამუშავებენ, ხოლო შემდეგ გამოყოფილ იოდს ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით. მუშაობის დროს ნატრიუმის თიოსულფატის ზემოთ აღნიშნული თავისებურებანი აუცილებლად მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული, თუმცა შესაფერი პირობების შერჩევისას ისინი გავლენას არ ახდენენ. თიოსულფატის მჟავებით დაშლა [განტოლება (6)] საკმაოდ ნელა მიმდინარეობს, ხოლო იოდთან ურთიერთქმედება [განტოლება (5a)] — ძალზე ჩქარა. თუ მჟავე არეში იოდის გატიტრისას ხსნარს ცუდად ურევენ*, მაშინ ხსნარის რაღაც ნაწილში

* მაკალთად, ერთბაშად უმატებენ რამდენიმე მილილიტრ $Na_2S_2O_3$ -ის ხსნარს და მხოლოდ ამის შემდეგ ურევენ.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ბოჭავს მთელ იოდს, ხოლო თავისუფალი $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ნარჩენი მკვავათ იშლება, თუმცა მუშაობაში გარკვეული გამოცდილების მიღებისას, ასეთი შეცდომები აღარ ხდება.

ზემოთ ნახსენები იყო, რომ იოდის ტუტე ხსნარებში წარმოიქმნება NaJO . ნატრიუმის ჰიპოიტიტი ეხსნება თიოსულფატს არა $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -მდე, არამედ სხვა პოლითიომკვავას მარილებამდე. ამიტომ (და აგრეთვე სახამებლის თვისებებთან დაკავშირებით) იოდმეტრიულ განსაზღვრებს აწარმოებენ მკვავე, ნეიტრალურ ან, უკიდურეს შემთხვევაში, სუსტ ტუტე არეში (pH არაუმალღეს 8-ისა ან 9-ისა).

იოდმეტრიაში დამხმარე ხსნარად (გაურკვეველი ნორმალობის) ხშირად იყენებენ კალიუმის იოდიდის ხსნარს. ეს ხსნარი, განსაკუთრებით სინათლეზე, სწრაფად შთანთქავს ჰაერის ეხსნებადს, რის შედეგადაც ხსნარში წარმოიქმნება KJO (ან KJO_2); KJ -ის მკვავე ხსნარებიდან აგრეთვე სწრაფად გამოიყოფა იოდი. მშრალი სახით პრეპარატი კარგად ინახება. ამიტომ იოდმეტრიული განსაზღვრისას სარგებლობენ ან მშრალი პრეპარატებით ან KJ -ის ახლადდამზადებული ხსნარით.

სახამებელი. სახამებელი წყალში არ იხსნება და მას იყენებენ კოლოიდური ხსნარის სახით, რომელიც მიიღება შეწონილ მდგომარეობაში მყოფი სახამებლის ადუღებამდე გაცხელებით. სახამებლის, როგორც ინდიკატორის თვისებები, ნაწილობრივ განხილულია ზემოთ (იხ. § 99). სახამებლის მგრძობიარობა იოდის წყალხსნარებისადმი შედარებით მცირეა, მაგრამ ვასატიტრ ხსნარში KJ -ის თანაობისას — მკვეთრად დიდდება. ამგვარად, ინტენსიური ლურჯი ფერის ადსორბციული შენაერთი წარმოიქმნება პოლიიოდიდ-იონის I_3^- -ის თანაობისას.

იოდის სახამებელი—გრეთ წოდებულ ჩართის* ნაერთთა წარმომადგენელია. სახამებელს გიგანტური ჭაქური მოლეკულები აქვს ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) შედგენილობით. სხვადასხვა ფაქტორების მოქმედებით იგი იშლება შედარებით მცირე ნაწილებად — დექსტრინებად. დექსტრინების შენაერთები იოდთან შესწავილია რენტგენოგრაფიულად. იოდის ატომები განლაგებულია დექსტრინის რგოლებისაგან შემდგარი სპირალის შიგნით (ლერჰის ვასწერივ) იოდის მოლეკულა ძლიერ „დაწნეხილია“ და ატომებს შორის მანძილ შეადგენს 3,06 Å, ნაცვლად ნორმალურისა 2,66 Å. მანძილის ვარდა შესაბამება ძლიერ აღჯნებულ მდგომარეობას, რის შედეგადაც „იოდიანი სახამებელი“ სინათლეს შთანთქავს, რამდენიმე ათასჯერ უფრო ძლიერად, ვიდრე იოდის ორთქლი 340°-ზე.

სახამებელს შეუძლია ნაწილობრივ ალაღვინოს ზოგიერთი დამკვავე, რომელიც იოდმეტრიულად ისაზღვრება. ამიტომ, მრავალ ინდიკატორთაგან განსხვავებით, სახამებელი ხსნარში შეაქვთ მხოლოდ გატიტერის ბოლოს, როდესაც იოდის დიდი რაოდენობა უკვე გატიტრულია. ეს აუცილებელია აგრეთვე მეორე მიზეზის გამოც: ზოგჯერ სახამებლის ხსნარში დიდრონი შენადელებია, რომლებიც იოდთან დიდი ხნის ურთიერთმოქმედების შემდეგ საკმაოდ ნელა უფერულდებიან თიოსულფატით. სახამებლის შეტანა ხსნარში გატიტერის დამთავრების წინ უმრავლეს შემთხვევაში არ წარმოადგენს დიდ სიძნელეს, რადგან იოდის ხსნარები საკმაოდ ინტენსიურადაა შეფერილი. ცხადია, იოდის სამუშაო ხსნარით აღმდგენელთა გატიტერისას (მაგ. SnCl_2) სახამებელს უმატებენ გატიტერის დაწყების წინ.

სახამებლის მგრძობიარობა გაცხელებით მცირდება. სახამებლის ხსნარს ობის გაჩენისა და ბაქტერიების დაშლისაგან დასაცავად უმატებენ მცირე რაოდენობით ვერცხლისწყლის იოდის.

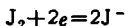
* იხ. Ф. К. р. а м е р. Соединения включения, ИЛ, 1958

სახამებლის გარდა, ხშირად იყენებენ სხვა ინდიკატორებსაც, მაგ., წყალში შეურევად ორგანულ გამხსნელებს, რომლებიც წყალხსნარებიდან ნაწილობრივ აექსტრაგირებენ იოდს იისფერი ხსნარების წარმოქმნით. ასეთ გამხსნელებად იყენებენ ქლოროფორმს (წყალზე მძიმე), ბენზოლს (წყალზე მსუბუქი) და სხვა. გატიტრისას აუცილებელია ინტენსიური მორევა, რომ წყლიან და უწყლო ფაზას შორის მუდმივად მყარდებოდეს წონასწორობა. გატიტრის დროს იოდის თანდათან შეზღუდვის მიხედვით, ის გადადის არაწყალფაზიდან, უკანასკნელის შეფერვა მცირდება და ბოლოს ეკვივალენტობის წერტილში ქრება. ასეთი ინდიკატორების გამოყენება ხელსაყრელია, მაგალითად, ძლიერ შეყვე არეში, როდესაც სახამებელი ფერის არამკვეთარ გადასვლას იძლევა.

§ 112. სამუშაო ხსნარების მომზადება

იოდმეტრიულ მეთოდში იყენებენ ორ სამუშაო ხსნარს: იოდის ხსნარს, რომელსაც ხმარობენ აღმდგენელთა განსაზღვრისათვის და ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარს, რომელსაც ხმარობენ დამქანავათა განსაზღვრავად.

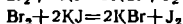
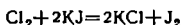
იოდის სამუშაო ხსნარის დამზადება. იოდის აღდგენა მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციით:



განტოლებიდან ჩანს, რომ ყოველი მოლეკულა იოდი იერთებს $2e$; აქედან გამომდინარე იოდის გრამ-ეკვივალენტი ატომური წონის, ე. ი. 126,91-ის ტოლია. 1 ლ 0,1N ხსნარის დასამზადებლად იღებენ 12,7 გ იოდს.

რეაქცია იოდსა და ზოგიერთ აღმდგენელს შორის საკმაოდ მგრძობიარეა, ამიტომ ხშირად იყენებენ 0,05 ან 0,02N ხსნარებს (სასწავლო ამოცანის შესასრულებლად საკმარისია სამუშაო ხსნარის 250 მლ).

კრისტალური იოდი ჩვეულებრივ სხვადასხვა მინარევითაა გაქუქიანებული და სამუშაო ხსნარის დასამზადებლად უშუალოდ წონაიდან გამოუსადეგარია. მაგრამ თუ მას გავასუფთავებთ აქროლებით*, მაშინ პრეპარატი საწყის ნივთიერებად გამოდგება იოდის გასასუფთავებლად ჭერგარესენ კრისტალებს მცირეოდენი კალიუმის იოდიდში და კალციუმის ეანგში. ამ ოპერაციის მონანი იმაში მდგომარეობს, რომ იოდი გაათავისუფლონ ქლორისა და ბრომის მინარევისაგან, რომლებიც ხშირადაა იოდში. რეაქცია ისე მიმდინარეობს



ამ რეაქციის შედეგად ქლორისა და ბრომის მინარევები კავშირდებიან არააქროლად ნაერთში-კალციუმის ეანგი იხმარება იოდში შემავალი ტენის მოსაცილებლად და გოგირდმკავას მინარევის შესაბოჰავად. იოდის, KJ და CaO-ს ნარევის ათავსებენ ჭიქაში, რომელსაც ახურავენ მშრალი საათის მინა ან ცივი წყლით სავსე კრისტალოზატორი. ჭიქას ათავსებენ ქურაზე; გახურებისას იოდი აქროლდება და კრისტალების სახით კონდენსირდება საათის მინის ცივ ზედაპირზე. სუფთა იოდს, პროდარო აცილებენ მინიდან და ვანაგრძობენ ახალი ულუფის აქროლებას. გადადენილ იოდს იხსავენ კალციუმის ქლორიდან ექსტრაქტორში.)

იოდი წყალში ცუდად ხსნადია, ამიტომ იოდის სამუშაო ხსნარს ამზადებენ KJ-ის ხსნარის გამოყენებით. კალიუმის იოდიდი იოდის წონასთან შედარებით, სამჯერ მეტი რაოდენობით უნდა იქნეს აღებული. სუფთა იოდი აქროლადია, ამიტომ ანალიზურ სასწორზე ძნელია ზუსტი წონაყის აღება.

* იოდის ორთქლის დრეკადობა ტოლია 760 მმ ვერც. სვეტ. ლღობის უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე იოდის ლღობის ტემპერატურაა, იოდის გადაყვანა შეიძლება თხევად მდგომარეობაში მხოლოდ გარკვეული წყვიის ქვეშ. მყარი ნივთიერების აქროლებას (თხევადი ფაზის წარმოქმნის გარეშე) სუბლიმაცია ეწოდება.

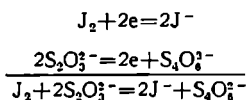
აწონის შეცდომების თავიდან აცილების მიზნით, ბიუქსში მცირე რაოდენობა წყალში ხსნიან კალიუმის იოდიდს, რომელსაც იღებენ სამჭერ მეტი რაოდენობით. როდესაც ხსნარი მიიღებს ჰაერის ტემპერატურას (KJ-ის გახსნისას ხსნარი ცივდება), ბიუქსს ახურავენ სახურავს და წონიან მას ანალიზურ სასწორზე. ტექნიკურ სასწორზე (საათის მინაზე) წონიან საკირო რაოდენობით აქროლებულ მშრალ იოდს და გადააქვთ ბიუქსში, რომელშიც KJ-ის ხსნარია მოთავსებული. კალიუმის იოდიდის კონცენტრირებულ ხსნარში იოდი სწრაფად იხსნება. მისი აქროლადობა ხსნარში გაცილებით მცირეა, ვიდრე მყარ მდგომარეობაში. ბიუქსს ხურავენ და კვლავ წონიან ანალიზურ სასწორზე. იოდის ზუსტ წონაკს იგებენ ორი აწონის სხვაობით. კალიუმის იოდიდში გახსნილ იოდს ბიუქსიდან ძაბრის საშუალებით გადაასხამენ საზომ კოლბაში, ბიუქსს გულმოდგინედ რეცხავენ წყლით და ნარეცხი წყლით შეავესებენ კოლბას ჰლემდე. ხსნარის ნორმალობას იგებენ აღებული წონაკის გაყოფით 0,001 გრამ-ეკვივალენტზე და ხსნარის მოცულობაზე.

$$N = \frac{g}{0,001 \vartheta \cdot V}$$

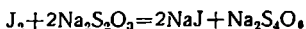
სადაც N — იოდის ხსნარის ნორმალობა; g — იოდის წონაკი გ-ში; ϑ — იოდის გრამ-ეკვივალენტი; V — ხსნარის მოცულობა მლ-ში.

თუ იოდის სამუშაო ხსნარი მზადდება გაუსუფთავებელი პრეპარატიდან, მაშინ ხსნარის ნორმალობას დაადგენენ რომელიმე საწყისი ნივთიერებით.

ნატრიუმის თიოსულფატის სამუშაო ხსნარის დამზადება $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. რეაქცია იოდსა და ნატრიუმის თიოსულფატს შორის მიმდინარეობს შემდეგი განტოლებით:



ან



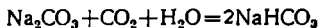
თიოსულფატის იოდით დაეანგვისას წარმოიქმნება ნატრიუმის ტეტრათიონატი $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. როგორც განტოლებიდან ჩანს, ორი მოლეკულა $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ურთიერთქმედებს იოდის ორი ატომი (ან ორი $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ დაეანგვისას გასტუმს 2e). მაშასადამე, ნატრიუმის თიოსულფატის გრამ-ეკვივალენტი იოდთან რეაქციაში $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ მოლეკულური წონის ტოლია. გრამ-ეკვივალენტის გამოთვლისას აუცილებელია მხედველობაში მივიღოთ, რომ მარილი 5 მოლეკულა კრისტალიზაციურ წყალს შეიცავს.

მშრალი მარილი შენახვისას თანდათან იფიტება და კარგავს კრისტალიზაციურ წყალს. ახლად დამზადებული ხსნარი პირველ ხსნარებში თიოსულფატის დაშლის შედეგად ნელა იცვლის ტიტრს. ამიტომ ჩვეულებრივ აზადებენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის მიაზლოებით 0,1N ხსნარს და ნორმალობას ადგენენ სხვა საწყისი ნივთიერებით. რადგანაც $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის დაშლა ძირითადად პირველ დღეებში მიმდინარეობს, უმჯობესია ნორმალობის დადგენა ხსნარის მოზადებიდან 8—10 დღის შემდეგ. ნატრიუმის თიოსულფატის მდგრადობასა და თვისებებზე იხ. § 111.

იმისათვის, რომ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის დაშლა H_2CO_3 -ით თავიდან ავიცილოთ, მარილს ხსნიან CO_2 -საგან. თავისუფალ წყალში. წყალს ადღებენ რამდენიმე ხანს და შემდეგ აციებენ და მასთან მას იცავენ ჰაერის CO_2 -ისაგან ქლორკალციუმის მი-

ლით, რომელიც შევსებულია ნატრიუმის კირით. ამავ გზით იცავენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარებს შენახვისას ჰაერის ზეგავლენისაგან.

CO_2 -ის მანე მოქმედება მნიშვნელოვნად შემცირდება, თუ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარს მცირე რაოდენობით Na_2CO_3 -ს მივუმატებთ; ნატრიუმის კარბონატი CO_2 -თან წარმოქმნის ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს, რომელსაც სუსტი ტუტე რეაქცია აქვს:



თიოსულფატის დაშლა და აგრეთვე ჰაერის ქანგბადის დაქანგვა მნიშვნელოვნად ჩქარდება ძალზე მცირე რაოდენობა სპილენძის თანაობისას, რომელიც მოქმედებს როგორც კატალიზატორი. სპილენძის მინარევი ზოგჯერ თვით გამოხდილ წყალშია (მაგალითად, მაკივარში მოკალური ფენის მოცილებისას). ამიტომ წყალი, რომელიც გამოიყენება $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ხსნარის დასამზადებლად, უმჯობესია წინასწარ გამოიხადოს მინის მაკივრის გამოყენებით.

რადგანაც სინათლისა და მზის სხივების პირდაპირი მოქმედებით მნიშვნელოვნად ჩქარდება ხსნარის დაშლის პროცესები, ამიტომ თიოსულფატის სამუშაო ხსნარს ინახავენ მუქ ჭურჭელში.

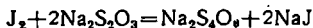
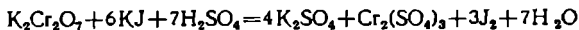
ინდიკატორი. ხსნარის მოსამზადებლად 2 გრამ სახამებელს გასრესენ მცირე რაოდენობა წყალში თხელ ფაფისებურ მდგომარეობამდე და ჩაახამენ მას ერთ ლიტრ მდულარე გამოხდილ წყალში. დღლებას აგრძელებენ ორ-სამ წუთს და შემდეგ გამჭვირვალე ხსნარს აცივებენ. ხსნარი გამჭვირვალე უნდა იყოს და არ უნდა შეიცავდეს სახამებლის პატარა გუნდებს. სახამებლის ხსნარის მდგრადობა მცირეა. რამდენიმე ხნის შემდეგ მასში წარმოიქმნება ობი, შედეგდებიანი და ის გამოსაყენებლად უვარგისი ხდება.

სახამებლის ხსნარის მდგრადობის გადიდების მიზნით მიმართავენ სტერილიზაციის სხვადასხვა ხერხს, მიკროორგანიზმებისაგან დასაცავად. ერთი ამ ხერხთაგანი მდგომარეობს იმაში, რომ სახამებლის წყალში გასრესისას უმატებენ მცირე რაოდენობით ვერცხლისწყლის იოდის. მეორე წესით სტერილიზაციას ახდენენ მიღებული ხსნარის ორ-სამ საათიანი გაცხელებით წყლის აბაზანაზე; სახამებლის ხსნარს ინახავენ კარგად თავდაცულ ჭურჭელში. ამ გზით მიღებული სტერილიზებული ხსნარები დიდი ხნის განმავლობაში ინახება.

სწორად დამზადებული სახამებლის ხსნარი, 0,1N იოდის ხსნარის წვეთთან უნდა იძლეოდეს სუფთა ლურჯ შეფერვას. იმ შემთხვევაში, თუ სახამებლის ხსნარი წითელ-იისფერ შეფერვას იძლევა, ამ ხსნარით სარგებლობა არ შეიძლება, იგი უნდა გამოიცივლოს.

ტემპერატურის გაზრდით იოდსახამებლის რეაქციის მგრძნობიარობა ძალზე ეცემა, ამიტომ ამ ინდიკატორს იყენებენ მხოლოდ ცივი ხსნარების ვატიტაციისას.

სამუშაო ხსნარების ნორმალობის დადგენა. თიოსულფატის ხსნარის ნორმალობის დადგენა კალიუმის ბიქრომატით. ეს ხერხი დამყარებულია რეაქციებზე:



კალიუმის ბიქრომატსა და კალიუმის იოდის შორის რეაქციის შედეგად დამქანგავის ეკვივალენტური რაოდენობით გამოიყოფა იოდი, რომელსაც შემდეგ ტიტრირებენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ით. მაშასადამე, თიოსულფატის დახარჯული რაოდენობა

აღებული $K_2Cr_2O_7$ -ის რაოდენობის ეკვივალენტურია. $Na_2S_2O_3$ კონცენტრაციას პოულობენ გატიტრის მონაცემებიდან

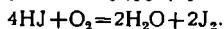
$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

სადაც: $N_{Na_2S_2O_3}$ და $N_{K_2Cr_2O_7}$ ნატრიუმის თიოსულფატისა და კალიუმის ბიქრომატის ხსნარების ნორმალობაა, $V_{K_2Cr_2O_7}$ აღებული კალიუმის ბიქრომატის ხსნარის მოცულობა მლ;

$V_{Na_2S_2O_3}$ გატიტრარზე დახარჯული ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის მოცულობა, მლ.

რეაქციისთვის იღებენ სამ-ოთხჯერ ჰარბ კალიუმის იოდიდს იმ რაოდენობასთან შეფარდებით, რომელაც საჭიროა $K_2Cr_2O_7$ -ის აღსადგენად. ეს სიქარბე საჭიროა რეაქციის შედეგად გამოყოფილი თავისუფალი იოდის გასახსნელად. წინააღმდეგ შემთხვევაში იოდი გამოიყოფა მყარი სახით და ძალზე ნელა იმოქმედებს ნატრიუმის თიოსულფატთან. KJ სიქარბე აუცილებელია აგრეთვე იოდის აქროლადობის შესამკირებლად. გასატიტრად ჩვეულებრივ იღებენ 25 მლ. 0,05 N $K_2Cr_2O_7$ -ის ხსნარს. კალიუმის იოდიდის ეკვივალენტური რაოდენობა შეადგენს აგრეთვე 25 მლ. 0,05N KJ -ის ხსნარს, ან $25 \cdot 0,05 \cdot 0,166 = 0,2$ გ, ხოლო ოთხჯერ ნაქარბი — $0,2 \cdot 4 = 0,8$ გ.

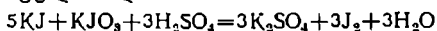
მ ე ა ე ი ა ნ ო ბ ი ს გ ა ე ლ ე ნ ა. კალიუმის ბიქრომატის KJ დაქანგვისათვის საჭიროა თავისუფალი მჟეავას არსებობა (იხ. რეაქციის განტოლება). ხსნარის მჟეავიანობას არსებითი მნიშვნელობა აქვს ზუსტი შედეგების მისაღებად. მჟეავას ნაკლებობისას დაქანგვის რეაქცია შედარებით ნელა მიმდინარეობს და გატიტრის დამთარებების შემდეგ შეინიშნება მკირეოდენი იოდის დამატებითი გამოყოფა. მეტად მაღალი მჟეავიანობაც მენებელია, რადგანაც ხელს უწყობს HJ -ის დაქანგვას ჰაერის ეანგბადით, რის შედეგად გამოიყოფა ელემენტარული იოდი



ეს რეაქცია ნაკლებად მჟეავე ხსნარებშიც მიმდინარეობს, მაგრამ მისი სიქარბე მჟეავიანობის გაზრდით მნიშვნელოვანად მატულობს. KJ -ის ჰაერის ეანგბადით დაქანგვის თავიდან ასაცილებლად საჭიროა გატიტრა დაეიწყოს ხსნარების შერრევის შემდეგ მალე. ეს მოთხოვნა უნდა შესრულდეს იმიტომაც, რომ ხანგრძლივი დაყოვნებისას აქროლების შედეგად იქარგება იოდის მნიშვნელოვანი ნაწილი.

ცდებით დადგენილია, რომ ოპტიმალური მჟეავიანობა, რომლის დროსაც სწრაფად მიმდინარეობს კალიუმის იოდიდის დაქანგვა კალიუმის ბიქრომატით, მაგრამ ამასთან ჰაერის ეანგბადის გავლენით ჭერ კიდევ არ გამოიყოფა იოდი—შეესაბამება დაახლოებით 15—20 მლ განზავებულ (1:5) გოგირდმჟეავას 50—100 მლ ხსნარის საერთო მოცულობაზე. საჭიროა გვახსოვდეს, რომ კონცენტრირებული გოგირდმჟეავა დამქანგავს წარმოადგენს და კალიუმის იოდიდთან გამოყოფს თავისუფალ იოდს; ამიტომ ხსნარში KJ -ის დამატებამდე მაგარი H_2SO_4 უნდა გაზავდეს. გოგირდის მჟეავას ნაცვლად შეიძლება მარბილმჟეავას გამოყენება.

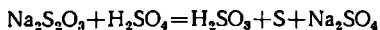
კალიუმის იოდიდი ზოგჯერ მკირე რაოდენობით KJO_3 -ის მინარევეს შეიცავს. ამ შემთხვევაში კალიუმის იოდიდის ხსნარების შემქაეებისას გამოიყოფა მკირე რაოდენობის თავისუფალი იოდი.



იმის ნიშანი, რომ კალიუმის იოდიდი შეიცავს KJO_3 , არის შემქაეების შემდეგ ხსნარის გაყვითლება. კალიუმის იოდიდის ყვითელ ხსნარს წინასწარ აუფერულე-

ბენ 0,01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარის წვეთ-წვეთობით დამატებით ყვითელი შეფერვის გაქრობამდე (ნატრიუმის თიოსულფატის ჰარბად დამატების გარეშე). $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ის ხსნარს უმატებენ მხოლოდ ამგვარად გაუფერულებული კალიუმის იოდიდის ხსნარს, რომელიც არ შეიცავს თავისუფალ იოდს.

მორევის მნიშვნელობა. გატიტერისას საჭიროა ხსნარის ინტენსიური მორევა. წინააღმდეგ შემთხვევაში, ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის დიდი ულუფის სწრაფად მიმატებისას ხსნარის ცალკეულ ნაწილებში შეიძლება შეიქმნეს $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ადვილობრივი სიჭარბე. მიუხედავად იმისა, რომ ჯერ კიდევ მთელი იოდი გატიტრული არ არის, ამას მიყვევართ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის მკაფათი დაშლამდე გოგირდის გამოყოფით და გოგირდოვანი მკაფასა და Na_2SO_4 -ის წარმოშობით.



კარგი მორევისას ამ რეაქციას არასოდეს არ ექნება ადგილი, რადგანაც იოდისა და ნატრიუმის თიოსულფატის ურთიერთქმედების სიჩქარე მნიშვნელოვნად მეტია, ვიდრე $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის მკაფასთან ურთიერთქმედების სიჩქარე.

ინდიკატორის გამოყენება. ხანგრძლივი ურთიერთქმედების დროს დიდი კონცენტრაციისას იოდი ნაწილობრივ ეანგავს სახამებელს. ამიტომ გასატიტრ ხსნარზე ინდიკატორს არ უმატებენ მყისვე გატიტერის დაწყებისას, იოდის დიდი სიჭარბე ადვილად შესამჩნევია ხსნარის მურა ფერით. მხოლოდ მაშინ, როდესაც იოდის კონცენტრაცია იმდენად შემცირდება, რომ ძნელდება თვალით მისი შემჩნევა, უმატებენ ინდიკატორს და გატიტერას ამთავრებენ. გატიტერის ბოლოს შეიმჩნევა ლურჯის შეფერვის მწვანეში გადასვლა. იმისათვის რომ სამვალენტოვანი ქრომის მწვანე შეფერვის ინტენსივობა შემცირდეს და გატიტერის ბოლოს დაკვირვება უფრო ადვილი გახდეს, გატიტერის წინ ხსნარს ორჯერ აზავებენ გამოხდილი წყლით.

მუშაობის ტექნიკა. განხილული პირობების მხედველობაში მიღების შემდეგ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარის ნორმალობის დადგენა კალიუმის ბიქრომატით შემდეგნაირად მიმდინარეობს. კოლბაში 20—30 მლ წყალში ხსნიან 3,2 გ. KJ (რადენობა, რომელიც საჭიროა ოთხი განსაზღვრის ჩასატარებლად 0,05N ხსნარით). მიღებულ ხსნარს უმატებენ 60 მლ განზავებულ (1 : 5) გოგირდმკაფასს. თუ ამ დროს KJ-ის ხსნარი გაყვითლდა, პიპეტით წვეთობით ფრთხილად უმატებენ მას განზავებულ (დაახლოებით 0,01N) ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარს გაუფერულებამდე. ხსნარს აზავებენ დაახლოებით 100 მლ-მდე და ყოველი განსაზღვრისათვის საზომი ცილინდრით იღებენ 25 მლ.

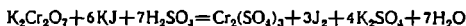
კონუსურ კიჭაში ასხამენ 25 მლ უფერო შემკავებულ კალიუმის იოდიდის ხსნარს და მას უმატებენ პიპეტით 25 მლ კალიუმის ბიქრომატის ხსნარს. კოლბის შიგთავსს კარგად ურევენ და მას ახურავენ საათის მინას. 2—3 წუთის შემდეგ აზავებენ ტოლი მოცულობა წყლით და ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის სამუშაო ხსნარით კოლბაში სითხის განუწყვეტელი მორევის პირობებში. გატიტერისას მუქი მურა ხსნარი თანდათან ბაცდება და ბოლოს მოყვითალო მწვანე შეფერვას იღებს. ამის შემდეგ უმატებენ 2—3 მლ სახამებლის ხსნარს და აგრძელებენ გატიტერას. სახამებლის დამატების შემდეგ ხსნარი მუქ-ლურჯად შეიფერება. გატიტერისას ლურჯი შეფერვის ინტენსივობა თანდათან სუსტდება და ეკვივალენტობის წერტილთან შეინიშნება ფერის შეცვლა სუსტი ლურჯიდან მწვანემდე. ეკვივალენტობის წერტილში შეფერვის გადასვლა შესამჩნევად მკვეთრად მიმდინარეობს და ამ მომენტის დაკვირვება არავითარ სიმნელებთან არ არის დაკავშირებული.

ზოგჯერ 10—15 წუთის შემდეგ გატიტრული ხსნარი კვლავ ლურჯდება, რასაც არ უნდა მიეკუთვნოს ყურადღება, რადგან ხსნარის გალურჯებას იწვევს მკაფი ხსნარში მყოფი კალიუმის იოდიდის ჰაერის ენგბადით ნელი დაყანგვა.

იოდის ხსნარის ნორმალობის დადგენა $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის საშუალო ხსნარით. იოდის ხსნარის 25 მლ ათავსებენ კონუსურ კოლბაში და ტიტრირებენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით ჯერ უინდიკატოროდ, მოყვითალო-ჩალისფერის მიღებამდე, შემდეგ შეაქტე 2—3 მლ სახამებლის ხსნარი და აგრძელებენ გატიტრებას სრულ გაუფერულებამდე.

საკონტროლო კითხვები

1. უჩვენეთ ორი ძირითადი მიზეზი, რომლის გამოც არ შეიძლება უშუალოდ კალიუმის ბიკრომატის თიოსულფატით გატიტრება.
2. მიზანშეწონილია თუ არა ბიკრომატით თიოსულფატის ტიტრის დადგენისას გოგირდმკაფის შეცვლა ძმარმკაფით?
3. 0,2N კალიუმის ბიკრომატის ხსნარს დაუმატეს გოგირდმკაფას და კალიუმის იოდიდის საშუალოდ კარბი რაოდენობა. ხსნარის ინტენსიური შეფერვის გამო ჯერ ტიტრირებდნენ თიოსულფატის ხსნარის ხუთ-ხუთი მილილიტრით, როდესაც შეფერვა უფრო ბაცი გახდა, ხსნარი განაზავეს, დაუმატეს სახამებელი და ნელა განუწყვეტელი მორევისას, უმატებდნენ თიოსულფატს შავ-ლურჯი შეფერვის ღია რუხ-მწვანეში გადასვლამდე. ხსნარი გატიტრების შემდეგ ამღერეული დარჩა. რაში იყო დაშვებული შეცდომა?
4. რეაქციის განტოლება ბიკრომატსა და იოდის შორის გამოისახება ტოლობით:



ქვემოთ მოყვანილ ბიკრომატის ეკვივალენტის საყარადლო გამოსათვლელი განტოლებებიდან რომელია სწორი?

- ა) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{2}$ (ბიკრომატის მოლეკულაში შედის ქრომის ორი ატომი);
- ბ) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{4}$ (რეაქციის შედეგად მიიღება კალიუმის სულფატის 4 გ-მოლო);
- გ) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{6}$ (რეაქციის შედეგად გამოიყოფა იოდის 6 გრამ-ატომი);
- დ) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{12}$ (რეაქციაში მონაწილეობას იღებს ექვსეკვივალენტოანი ქრომის ორი გრამ-ატომი);
- ე) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{14}$ (რეაქციაში მონაწილეობას იღებს წყალბადის 14 გრამ-ატომი).

§ 113. სპილენძის იოდმეტრიული განსაზღვრა

სპილენძის განსაზღვრის ერთ-ერთ ზუსტ მეთოდს წარმოადგენს იოდმეტრიული მეთოდი. ამ მხრივ პირველობას იგი მხოლოდ ელექტროლიტურ მეთოდს უთმობს, თუმცა მას ელექტროლიტურ მეთოდთან შედარებით ის უპირატესობა აქვს, რომ მაგ. იოდმეტრიული განსაზღვრა შეიძლება ჩატარდეს მთელი რიგი ელემენტების თანაობისას, რომლებიც კათოდზე ილექტიბიან სპილენძთან ერთად ან ხელს უშლიან მის განსაზღვრას. გარდა ამისა, იოდმეტრიული მეთოდი მნიშვნელოვნად უფრო ჩქარია ელექტროლიტურზე.

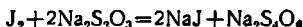
მეთოდის პრინციპი. ორვალენტოვანი სპილენძის სუსტ მჟავე ხსნარზე კალიუმის იოდიდის დამატებისას მიმდინარეობს რეაქცია:



ან



რეაქციის შედეგად გამოიყოფა ელემენტური იოდი და წარმოიქმნება CuJ -ის ნალექი. გამოყოფილი იოდის რაოდენობა ორვალენტოვანი სპილენძის რაოდენობის ეკვივალენტურია. შემდეგ იოდს ტიტრირებენ ნატრიუმის თიოსულფატით



სინჯში სპილენძის შემცველობას გამოითვლიან ნატრიუმის თიოსულფატის სა-მუშაო ხსნარის მოცულობის მიხედვით, რომელიც დაიხარჯა გამოყოფილი იოდის გატიტრებაზე.

სისტემის Cu^{2+}/Cu ნორმალური პოტენციალი შეადგენს $E'_0 = 0,16v$, ხოლო $J_2/2J^-$ სისტემის ნორმალური პოტენციალი $E'_0 = 0,53v$. ამ სიდიდეთა შედარებიდან ჩანს, რომ იოდს უფრო დადებითი ქანგვითი პოტენციალი აქვს, ვიდრე ორვალენტოვან სპილენძს და უფრო ძლიერი დამჟანგავია. ამიტომ, დამატებით პროცესებს რომ არ ჰქონდეს ადგილი, (1) რეაქციის წონასწორობა უნდა გადაიხაროს მარცხნივ, ე. ი. იოდს შეეძლოს ერთვალენტოვანის სპილენძის იონი დაქანგოს. წონასწორობის გადახრა მარჯვნივ აიხსნება იმით, რომ რეაქციის შედეგად მიიღება მცირედ ხსნადი ერთვალენტოვანი სპილენძის იოდიდი. ამასთან დაკავშირებით ერთვალენტოვანი სპილენძის იონების კონცენტრაცია ძალზე მცირდება, ორვალენტოვანი სპილენძის კონცენტრაციასთან შედარებით. დაქანგული და აღდგენილი ფორმების კონცენტრაციების შეფარდების შეცვლა, მოცემულ შემთხვევაში $[Cu^{2+}]$ და $[Cu^+]$ იწვევს სისტემის ქანგვითი პოტენციალის შეცვლას.

რეაქციის დასაწყისში პოტენციალის მნიშვნელობა შეიძლება განისაზღვროს შემდეგი მოსაზრებით. პოტენციალის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე გამოისახება განტოლებით.

$$E'_x = E'_0 + 0,06 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

დავუშვათ, რომ ორვალენტოვანი სპილენძის იონების საწყისი კონცენტრაცია $[Cu^{2+}] = 10^{-1}$ და ხსნარს დამატებული აქვს იმდენი KJ , რომ მისი კონცენტრაცია აგრეთვე ტოლია $0,1N$. თუ წარმოიქმნა რაღაც მცირე რაოდენობის CuJ -ის ნალექი, მაშინ ერთვალენტოვანი სპილენძის იონების კონცენტრაციის გამოთვლა ნაჭერ CuJ -ის ხსნარში, $0,1N$ KJ -ის ხსნარის თანაობისას, შეიძლება ნალექის ხსნადობის ნამრავლიდან;

$$L_{PCuJ} = [Cu^+] [J^-] = 10^{-12}$$

აქედან

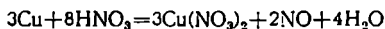
$$[Cu^+] = \frac{L_{PCuJ}}{[J^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11}$$

$$E'_x = 0,16 + 0,06 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-11}} = 0,16 + 0,60 = 0,76 \text{ v}.$$

ამგვარად, ერთვალენტოვანი სპილენძის იონების შებოქვა CuI მცირედ ხსნად. ნაერთში იწვევს $[\text{Cu}^+]$ კონცენტრაციის მკვეთრად შემცირებას, რაც $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ სისტემის ქანგვით პოტენციალს უფრო დადებითს ხდის $E'_x = 0,76$ სიდიდემდე. ეს სიდიდე უფრო დადებითია, ვიდრე იოდის ქანგვით პოტენციალის სიდიდე: (იოდის იოდ-იონში გადასვლისას), ამიტომ CuSO_4 და KI შორის რეაქცია პრაქტიკულად ბოლომდე მიდის მარცხნიდან მარჯვნივ.

ხსნარის მჟავიანობა არ უნდა იყოს ძალზე მაღალი, რადგანაც მაღალი მჟავიანობისას იოდ-იონი შესაძრწნევად იქანგება ჰაერის ქანგბადით, ხოლო მეტად დაბალი მჟავიანობისას (1) რეაქცია ძლიერ ნელდება და ხშირად გაუფერულებიდან რამდენიმე ხნის გავლის შემდეგ კვლავ იწყება იოდის გამოყოფა. მოსახერხებელია ხსნარში ძმარმჟავა გარემოს შექმნა ნატრიუმის ან ამონიუმის აცეტატის დამატებით, მაშინ ხსნარის pH იქნება 4,5—5,0.

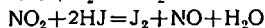
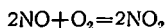
სინჯის დაშლა და ხელისშემშლელი ელემენტების მოშორება. იოდმეტრიული მეთოდის გამოყენება შეიძლება სპილენძის გასასაზღვრავად სხვადასხვაგვარ მასალებში, რომელთაგან მთავარია მადნები და შენადნობები. როგორც ერთ, ისე მეორე შემთხვევაში უფრო ხშირად სინჯს ამუშავებენ აზოტის მჟავათი, ამასთან მეტალური სპილენძი, ან მისი უხსნადი ქანგეულები და აგრეთვე მარილები გადადის ხსნარში.



ან



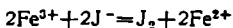
სპილენძის იოდმეტრიულ განსაზღვრას ხელს უშლის ის იონები და ნაერთები, რომლებიც ურთიერთქმედებენ KI -თან თავისუფალი იოდის გამოყოფით, ან თვით იქანგებიან თავისუფალი იოდით. მათ რიცხვს ეკუთვნის აზოტის ქანგეულები, რომლებიც ყოველთვის მიიღებიან წონაკის აზოტმჟავაში გახსნისას



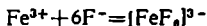
აზოტის ქანგი სწრაფად იქანგება ჰაერის ქანგბადით, ხოლო NO_2 თავის მხრივ ქანგავს იოდ-იონს. ამგვარად, NO წარმოადგენს ნაერთს, რომელიც კატალიზურად აჩქარებს რეაქციას იოდისა და ჰაერის ქანგბადს შორის; მცირე რაოდენობით NO -ს თანყოფნაც კი იწვევს იოდის გამოყოფას, ამიტომ აუცილებელია სერიოზული ყურადღება მიექცეს აზოტის ქანგეულების მთლიანად მოცილებას. მათი მოცილებისთვის საჭიროა ხსნარი ბეჭითად ვადულროთ. უკეთესია, თუ აზოტმჟავას სრულიად მოეცილებთ აზოტმჟავიანი ხსნარის ამოშრობით გოგირდმჟავასთან ერთად, გოგირდმჟავას თეთრი, მძიმე ბოლის წარმოქმნამდე. საჭიროა შემოწმება HNO_3 -ის სრულ მოცილებაზე (გოგირდმჟავას ორთქლში მისი დიფენილამინით შემოწმება). დადებითი რეაქციის შემთხვევაში ხსნარს გაცივების შემდეგ ფრთხილად აზავებენ წყლით და იმეორებენ ამოშრობას.

* $\text{Cu}^{2+} + \text{J}^- + e = \text{CuI}$ რეაქციისთვის ქანგვით პოტენციალი შეიძლება მოიძებნოს უშუალოდ ნორმალურ პოტენციალთა ცხრილებში. იხ. მაგ. Ю. Ю. Плурье, «Справочник по аналитической химии», Госхимиздат, М. 1962 г.

სამვალენტოვანი რკინის მარილები აგრეთვე რეაგირებენ კალიუმის იოდით-თან იოდის გამოყოფით.



თუ რკინის რაოდენობა დიდია, აუცილებელია მისი წინასწარ მოცილება. მცირე რაოდენობა რკინის შემთხვევაში კი ხსნარს უმატებენ NaF. NaF სამვალენტოვანი რკინის იონთან წარმოქმნის კომპლექსნაერთს



ამ დროს სამვალენტოვანი რკინის იონთა კონცენტრაცია იმდენად მცირდება, რომ სისტემის $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ პოტენციალი, $\text{I}_2/2\text{I}^-$ სისტემის პოტენციალზე ნაკლები ხდება და იოდის დაჯანგვა არ ხდება*.

ხუთვალენტოვანი დარიშხანი და ანთიმონი უანგავენ იოდს, მაგრამ ეს რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ ძლიერ მჟავებში. სპილენძს კი ტიტრირებენ სუსტ მჟავებში (pH 4—5), ამიტომ დარიშხანის და ანთიმონის თანაობას ანგარიშს არ უწევენ.

სამვალენტოვანი დარიშხანი და ანთიმონი სუსტ მჟავებში თავისუფალი იოდით იქანგებიან ხუთვალენტოვნად და ამიტომ ხელს უშლიან სპილენძის განსაზღვრას. მაგრამ მათი თანაობა ხსნარში სპილენძის განსაზღვრისას შედარებით იშვიათია, რადგანაც სინჯის წინასწარი დამუშავება ხდება აზოტმჟავით. ამ დროს ანთიმონი გამოიყოფა უხსნადი ანთიმონის მჟავას სახით, ხოლო სამვალენტოვანი დარიშხანი იქანგება დარიშხანმჟავად.

ანალიზის მსვლელობა. წონაკის გახსნა. სპილენძის შენადნობისა და სუფთა სპილენძის ანალიზისას შემდგენიარად იქცევიან. ანალიზურ სასწორზე წონიან წონაკს იმ ანგარიშით, რომ გატიტრებაზე იხარჯებოდეს დაახლოებით 25 მლ 0,05N ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარი. ამ შემთხვევაში სუფთა სპილენძის რაოდენობა (g) წონაკში ტოლი იქნება.

$$g = N \cdot V \cdot 0,0019 = 0,05 \cdot 25 \cdot 0,06354 \approx 0,08 \text{ გ.}$$

რეაქციის განტოლების თანახმად სპილენძის გრამ-ეკვივალენტი მისი ატომური წონის ტოლია. შენადნობში სპილენძის პროცენტული შემცველობა ჩვეულებრივ ცნობილია და ანალიზისათვის საჭირო წონაკის გაანგარიშება სავსებით შესაძლებელია. ასე მაგალითად, თითბერის ანალიზისათვის, რომელიც 50—60% სპილენძს შეიცავს, საჭიროა დაახლოებით 0,2 გ სინჯის აღება.

წონაკი ვადააქვთ 300 მლ ტევადობის კიქაში, უმატებენ 5—10 მლ წყალს, ამდენივე კონცენტრირებულ HNO_3 -ს და კიქას საათის მინით ხურავენ. მძაფრი რეაქციის დამთავრების შემდეგ, კიქის შიგთავსს აცხელებენ წონაკის გახსნამდე.

შემდეგ** საათის მინას წყლით რეცხავენ, უმატებენ 5 მლ განზავებულ H_2SO_4 -ს და ამრობენ ქურაზე H_2SO_4 -ის თეთრი ბოლის წარმოქმნამდე. ორთქლში შეაქვთ მინის წყირი, რომელიც დასველებულია დიფენილამინის ხსნარით კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში. თუ დიფენილამინი გალურჯდა, კიქას აციებენ, ფრთხი-

* რკინის იონების ნატრიუმის ფტორიდით შეკავშირებისას, აუცილებელია ხსნარის მჟავიანობა არ იყოს 1N ნაკლები, წინააღმდეგ შემთხვევაში ნაპოვნი Cu რაოდენობა ფაქტიურთან შედარებით მნიშვნელოვნად ნაკლები იქნება.

იხ. W. Crowell. *Analyt. Chem.*, 11, 160, 1939.

** თუ საანალიზო მასალა შეიცავს სტიბიუმს (და კალს) საჭიროა მეტასტიბიუმის (და მეტა-კალს) მჟავების ნალექის წინასწარი მოცილება გაფილტვრით.

ლად უმატებენ მცირე რაოდენობით წყალს და იმეორებენ ამოშრობას, აზოტმეკავას სრულ მოცილებამდე (სინჯი დიფენილამინით). ჰქიის შიგთავსს აციევენ, აზავებენ წყლით და კვლავ აცხელებენ უწყლო CuSO_4 -ის სრულ გახსნამდე.

ხ ს ნ ა რ ი ს მ ო მ ზ ა დ ე ბ ა და გ ა ტ ი ტ ვ რ ა. CuSO_4 -ის ხსნარს, რომელიც დაახლოებით 0,1 გ სპილენძს შეიცავს, ანეიტრალებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით ლურჯი ფერის სპილენძის კომპლექსური ამიაკატის წარმოქმნამდე. ლურჯად შეფერილ ხსნარს უმატებენ მმარმეკავას ჯერ ინტენსიური ლურჯი შეფერვის გაქრობამდე და შემდეგ კიდევ 3—4 მლ 80%-იან მმარმეკავას ხსნარს აციევენ ოთახის ტემპერატურამდე და უმატებენ 0,1—0,2 გ ნატრიუმის ფტორიდს ან ნატრიუმის პიროფოსფატს. შემდეგ ხსნიან 3—4 გ KJ მცირე რაოდენობა წყალში და მიღებულ ხსნარს უმატებენ სპილენძის აცეტატის ხსნარს.

ჰქიის შიგთავსს კარგად ურევენ* და 2—3 წუთის შემდეგ გამოყოფილ იოდს ტიტრირავენ 0,05 N ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით.

როდესაც ნარევის მურა შეფერვა შეიცვლება მოყვითალო-ჩალისფერით, ხსნარს უმატებენ 2—3 მლ სახამებლის ხსნარს და გატიტრვას აგრძელებენ, სანამ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის ერთი წვეთის შეტანა არ გამოიწვევს ხსნარის შეფერვის ცვლილებას შავ-ლურჯიდან მოყვითალო-თეთრამდე.

ექვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ ხსნარი გამჟებირვალე არ გახდება. წარმოქმნილი CuI ნალექი მას მოყვითალო-თეთრ შეფერვას აძლევს.

გატიტრვრაზე დახარჯული $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარის მოცულობის მიხედვით გამოითვლიან წონაქმი სპილენძის %-ულ შემცველობას.

$$\% \text{Cu} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Cu}}}{g \cdot 10}$$

ზღადაც $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის ნორმალობა;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის მოცულობა მლ-ში, რომელიც დაიხარჯა გატიტრვრაზე;

M_{Cu} სპილენძის გრამ-ექვივალენტი;

g — წონაქი, გ.

არ არის სავალდებულო მმარმეკავას გამოყენება; ბევრ რეცეპტში მმარმეკავას წაცვლად რეკომენდებულია H_2SO_4 -ის გამოყენება. თუმცა მომუშავის გამოუცდლობის შემთხვევაში ხშირად ძლიერი მკავე არე იქმნება, რაც იოდის გამოყოფას იწვევს. ეს აიხსნება As^{3+} და Fe^{3+} -ის მოქმედებით, ვინაიდან ამ უკანასკნელის ფტორიდული კომპლექსი ძლიერი მკავეებით იშლება. ამიტომ FOCT-ის მოთხოვნაა— გამოყენებულ იქნეს სწორედ მმარმეკავა. შესაძლებელია აგრეთვე სპილენძის და განსაკუთრებით აზოტის ეანგველების კატალიზური მოქმედება ჰაერის ეანგბადსა და იოდის შორის მიმდინარე რეაქციაზე. ამიტომ საჭიროა დიდი ყურადღება მიექცეს ტექსტში აღნიშნულ მითითებებს, რომლებიც ითვალისწინებენ აზოტის მკავეს და აზოტის ეანგველების მოცილებას და აგრეთვე შესაძლებლობის ფარგლებში ჰაერის ეანგბადთან ხანგრძლივ შეხების თავიდან აცილებას KJ-ის დამატების შემდეგ.

* იმისათვის რომ მთლიანად აიცილონ KJ-ის დავანგვის შესაძლებლობა ჰაერის ეანგბადით და მიღწეონ ზუსტ შედეგებს, უმჯობესია გატიტრვა აწარმოონ ნახშირმეკავას ატმოსფეროში. ამისათვის სპილენძის მმარმეკავა ხსნარში KJ-ის დამატებამდე ატარებენ ნახშირორქანს მანამ, სანამ კოლბის თავთან მიტანილი ასანთი არ ჩაქრება. ამის ნაცვლად შეიძლება მკავე ხსნარს დაემატოს 1—1,5 გ. ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი.

საკონტროლო კითხვები

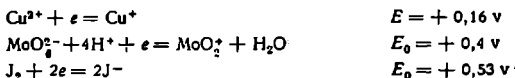
1. ქვემოთ ჩამოთვლილ მინარევთაგან რომელი უშლის ხელს სპილენძის იოდმეტრიულ განსაზღვრას; რაში გამოიხატება ხელშეშველი მოქმედება, თითოეული ცალკეული შემთხვევისათვის: ა) $Fe_2(SO_4)_3$; ბ) NO ; გ) $AsCl_3$; დ) $Bi_2(SO_4)_3$; ე) $PbSO_4$.

თუ დასახელებულ მინარევები მცირე რაოდენობითაა, მათი გიყენა შეიძლება აცილებულ იქნას; ჩამოთვლილ ხერხთაგან რომელი უფრო რაციონალურია, რომ გამოიყენოთ თითოეულ დასახელებულ მინარევის ხელისშეშველი მოქმედების ასაცილებლად.

- ა) წინასწარი დალევა ამიკით და ნალექის გაფილტვრით მოცილება;
- ბ) შეჯიანობის დაწვევა pH 4-მდე;
- გ) ხსნარის წინასწარი აღღვება;
- დ) ნატრიუმის ფტორიდის დამატება;
- ე) ნატრიუმის აცეტატის დამატება.

2. სპილენძის იოდმეტრიული განსაზღვრისათვის თითბერის წონაჟი გახსნეს აზოტმეჟავაში. განაზღვეს წყლით, დაუმატეს კალუმის იოდით და გატიტრეს თიოსულფატით. შედეგი არასწორი აღმოჩნდა. რომელი ოპერაცია იქნა გამოტოვებული?

3. ქვემოთ ჩამოწერილა რეაქციები და მათი შესაბამისი ნორმალური პოტენციალები: ახსენით რატომ ისაზღვრება სპილენძი იოდმეტრიულად ადვილად, მაშინ როდესაც მოლობენი (VI)-გამოყოფს იოდს მხოლოდ მისი გამოხდისას ძლიერ მჟავე ხსნარების დუღილით?



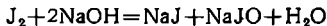
§ 114. დარიშხანის იოდმეტრიული განსაზღვრა

იოდმეტრიული მეთოდი გამოიყენება აგრეთვე სამვალენტოვანი და ხუთვალენტოვანი დარიშხანის განსასაზღვრავად (იხ. § 97 და § 111). ხუთვალენტოვანი დარიშხანის განსაზღვრა ემყარება ძლიერ მჟავე ხსნარში დარიშხანის მჟავას ალდეჟანზე KJ -ით, ეკვივალენტური რაოდენობით იოდის გამოყოფაზე, რომელიც შემდეგ იტიტრება თიოსულფატით. პირიქით სუსტ ტუტე ხსნარებში დარიშხანოვანი მჟავა ადვილად იყანგება თავისუფალი იოდით. ამაზეა დამყარებული მისი იოდმეტრიული განსაზღვრა. განვიხილოთ დაწვრილებით არსენიტების განსაზღვრის იოდმეტრიული მეთოდი.

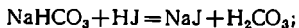
მეთოდის პრინციპი. არსენიტსა და იოდს შორის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი განტოლებით



ძლიერ ტუტე ხსნარებში დაჟანგვა უფრო ადვილად მიმდინარეობს, მაგრამ იოდი ურთიერთქმედებს ტუტესთან.



როდესაც დარიშხანოვანი მჟავას დაჟანგვა დამთავრდება, იოდის ნაჭარბი არ მოგვეცემს სახამებელთან შეფერვას, რადგანაც იოდი რეაქციაში შევა $NaOH$ -თან. ამიტომ რეაქციის (1) შედეგად გამოყოფილი მჟავას გასანიტრალეზებად უმჯობესია ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი გამოვიყენოთ.



მჟავე ნახშირმჟავა ნატრიუმის ხსნარის pH ტოლია

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

HJ და $NaHCO_3$ -ის ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ბუფერული ნარევი ($H_2CO_3 + NaHCO_3$), რომლის pH დაახლოებით 6 ან 7-ის ტოლია.

ანალიზის მსვლელობა. სამვალენტოვანი დარიშხანის მარილის ხსნარს ასხამენ მკვას ან ტუტეს სუსტ მკვავე რეაქციაშიდე ფენოლფტალეინის მიხედვით. უმატებენ 1 გრამ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს და მისი განხნის შემდეგ 2—3 მლ სახამებელს. მიღებულ ხსნარს ტიტრავენ იოდის 0,1N ხსნარით, გაუქრობელი ლურჯი შეფერვის მიღებამდე. გატიტრის ბოლოს დარიშხანოვან მკვასა და იოდს შორის რეაქცია ნელდება, რის გამოც ლურჯი შეფერვა ჯერ კიდევ ეკვივალენტობის წერტილამდე წარმოიქმნება. მაგრამ მკირე ხნის შემდეგ შეფერვა ქრება. ამიტომ გატიტრვა უნდა წარმოებდეს შენჯღრევის პირობებში გაუქრობელი შეფერვის მიღებამდე, რაც დარიშხანოვანი მკვას სრული დაქანგვის მაჩვენებელია.

საკონტროლო კითხვები

1. ნატრიუმის არსენიტი NaAsO_2 შეიცავს ერთ ატომ ერთვალენტოვან ნატრიუმს, 2 ატომ ორვალენტოვან ქანგბადს, 1 ატომ სამვალენტოვან დარიშხანს, რომელიც იქანგება ხუთვალენტოვანამდე. რას უდრის არსენიტის გრამ-ეკვივალენტი იოდმეტრიული განსაზღვრისას?

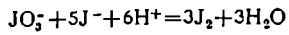
ა) $\frac{\text{მოლ. წონა}}{1}$; ბ) $\frac{\text{მოლ. წონა}}{2}$; გ) $\frac{\text{მოლ. წონა}}{3}$; დ) $\frac{\text{მოლ. წონა}}{4}$; ე) $\frac{\text{მოლ. წონა}}{5}$?

2. ქვემოთ ჩამოთვლილ pH მნიშვნელობებიდან რომელი ოპტიმალური არსენიტის იოდთ გატიტრისას? pH-ის სხვა მნიშვნელობებს შემთხვევებში როგორი შეცდომა შეიძლება წარმოიქმნას? ა) $\text{pH}=0$; ბ) $\text{pH}=8$; გ) $\text{pH}=10$; დ) $\text{pH}=12$.

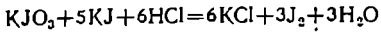
3. არსენიტის გატიტრისას იოდთ ერთ-ერთმა ქიმიოსმა ხსნარი გაცხელა (რეაქციის დაჩქარებისათვის), მეორე არ აცხელედა. პირველმა ქიმიოსმა გატიტრვაზე დახარჯა 15,5 მლ იოდი, მეორემ 16,3 მლ. რომელი შედეგია უფრო სწორი?

§ 115. მშავების იოდმეტრიული განსაზღვრა

მეთოდის პრინციპი. კალიუმის იოდიდსა და კალიუმის იოდატის ნეიტრალური ხსნარები ერთმანეთთან არ ურთიერთქმედებენ, მაგრამ თუ ამ ხსნართა ნარევეს ძლიერ მკვას დავუმატებთ, მაშინ JO_3^- ანიონი ქანგავს J^- ანიონებს თავისუფალი იოდის გამოყოფით. რეაქცია მიმდინარეობს განტოლებით:



ან



გამოყოფილი იოდის რაოდენობა მიმატებული მკვას რაოდენობის ეკვივალენტურია; ყოველ გრამ-ეკვივალენტ მკვასზე მოდის 1 გრამ-ეკვივალენტი იოდი. გამოყოფილ იოდს ტიტრავენ 0,1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარით; გატიტრვაზე დახარჯული სამუშაო ხსნარის მოცულობის მიხედვით გამოითვლიან მკვას რაოდენობას. ქვეშირი ურთიერთმომქმედ ნივთიერებათა ქანგვის პოტენციალებსა და ხსნარის pH-ს შორის შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად.

ელექტრონულ-იონური რეაქციის განტოლებას ასეთი სახე აქვს:

$$\begin{aligned} \text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e &= \text{J}^0 + 3\text{H}_2\text{O} & E'_0 &= 1,2 \text{ v,} \\ \text{J}^- &= \text{J}^0 + e & E'_0 &= 0,53 \text{ v.} \end{aligned}$$

სისტემის იოდატ-იოდის ქანგვის პოტენციალი ძლიერად დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე. ეს დამოკიდებულება გამოისახება განტოლებით

$$E'_x = E'_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{JO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{J}^0]}$$

წონასწორობის ზოგადი დახასიათებისათვის შეიძლება მივიღოთ, რომ JO_2^- , J^- და თავისუფალი იოდის კონცენტრაცია მიახლოებით მუდმივი და ერთნაირია (მაგალითად 0,1N), წყალბად-იონთა კონცენტრაცია კი ფართო ზღვრებში იცვლება. ცხადია, რომ თუ $[\text{H}^+] = 1\text{N}$ (და $[\text{JO}_2^-] = [\text{J}^0]$), განტოლების მეორე წევრი ნულის ტოლი გახდება, რადგან

$$\lg \frac{[\text{JO}_2^-][\text{H}^+]^6}{[\text{J}^0]} = \lg 1 = 0,$$

და, ამრიგად, $E'_x = E'_0 = 1,2\text{v}$. მაშასადამე, როცა შევეს კონცენტრაცია 1N, იოდატ-იოდის სისტემის ენდგეით პოტენციალი ($E'_x = 1,2\text{v}$) შედარებით უფრო დადებითი იქნება, ვიდრე იოდიდ-იოდის სისტემისა $E'_x = 0,53\text{v}$ და იოდატი გამოყოფს იოდს კალიუმის იოდიდიდან. შევეს დახარჯვასთან ერთად წყალბად-იონთა კონცენტრაცია მცირდება, ამიტომ იოდატის პოტენციალიც გაუარყოფითდება. როცა ეს უკანასკნელი პოტენციალი (E'_x) იოდიდ-იოდის სისტემის პოტენციალის (0,53v) ტოლი გახდება, მაშინ იოდი შეწყვეტს გამოყოფას. შეიძლება გამოვთვალოთ წყალბად-იონთა კონცენტრაცია იმ მომენტისათვის, როცა შეწყდება იოდის გამოყოფა:

$$\begin{aligned} E'_x = 0,53 &= 1,2 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{JO}_2^-][\text{H}^+]^6}{[\text{J}^0]} = 1,2 + \frac{0,06}{5} \lg [\text{H}^+]^6 = \\ &= 1,2 + \frac{0,06 \cdot 6}{5} \lg [\text{H}^+] \end{aligned}$$

აქედან

$$\lg [\text{H}^+] = \frac{(0,53 - 1,2) \cdot 5}{0,06 \cdot 6} = - \frac{0,67 \cdot 5}{0,36} \approx -9.$$

ამრიგად, იოდატი შეწყვეტს კალიუმის იოდიდიდან იოდის გამოყოფას, როდესაც $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 9$.

უფრო რთული განტოლების გამოყენების მაგალითად შეიძლება შემდეგი განგარიშების მოტანა. პოტენციალისა და წონასწორობის კონსტანტას შორის კავშირის განტოლების მიხედვით გვაქვს*

$$\lg K_{\text{ნო6}} = \frac{n(E'_0 - E'_x)}{0,059} = \frac{5(1,2 - 0,53)}{0,059} = 57.$$

ამრიგად,

$$K_{\text{ნო6}} = \frac{[\text{J}_2]^3}{[\text{JO}_2^-][\text{J}^-]^5[\text{H}^+]^6} = 10^{57}$$

ანალიზის პირობებში შეიძლება მივიღოთ, რომ პრაქტიკულად იოდის გამოყოფის შეწყვეტას პასუხობს იოდის კონცენტრაცია $[\text{J}_2] \approx 10^{-6}$, ხოლო სხვა კომპონენტების კონცენტრაცია ახლოსაა შემდეგ მნიშვნელობებთან:

$$[\text{J}^-] = 10^{-2} \quad \text{და} \quad [\text{JO}_2^-] = 10^{-2}$$

აქედან შეიძლება გამოთვლა:

$$[\text{H}^+]^6 = \frac{[\text{J}_2]^3}{[\text{JO}_2^-][\text{J}^-]^5 \cdot K_{\text{ნო6}}} = \frac{(10^{-6})^3}{10^{-2} \cdot (10^{-2})^5 \cdot 10^{57}} = \frac{10^{-18}}{10^{45}} = 10^{-63},$$

* Ю. А. К л я ч к о, С. А. Ш а п и р о. Курс химического качественного анализа Госхимиздат, 1960, стр. 184.

$$[H^+] = \sqrt[6]{10^{-63}} = 10^{-10.5} \text{ ან } \text{pH} = 10,5.$$

რეაქციის მექანიზმი უფრო რთულია, ამიტომ ორივე გაანგარიშება მიახლოებითია; პრაქტიკულად იოდი აღარ გამოიყოფა უკვე $\text{pH} \geq 7$.

მევათა განსაზღვრის იოდმეტრიული მეთოდი საშუალებას გვაძლევს დავადგინოთ კავშირი მოცულობითი ანალიზის ორ მეთოდს შორის — ნეტრალიზაციისა და იოდმეტრიის მეთოდებს შორის.

იოდმეტრიულ მეთოდს იყენებენ ძლიერი მეაქების გოგირდის, მარილის და აზოტის მეაქების რაოდენობითი განსაზღვრისათვის. სუსტ მეაქათა ხსნარებში წყალბად-იონთა კონცენტრაცია მცირეა და რეაქცია ნელა მიმდინარეობს.

ანალიზის მსვლელობა. ცხანდა, კალიუმის იოდიდისა და კალიუმის იოდატის ალბა საჭიროა ჰარბად მეაქას ნაგარაუდევ რაოდენობასთან შედარებით. მოხერხებულია თითოეულის განსაზღვრისათვის მეაქას ისეთი რაოდენობით ალბა, რომელიც შეესაბამება 0,05N ხსნარის 25 მლ-ს.

რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ KJO_3 -ის გრამ-ეკვივალენტი მოლეკულური წონის $\frac{1}{6}$ -ის ტოლია. ამგვარად, KJO_3 -ის რაოდენობა, რომელიც საჭიროა ერთი გატიტრისათვის (ე. ი. 25 მლ 0,05N ხსნარზე) ტოლია

$$g' = N \quad V \quad 0,001 \cdot \vartheta = 0,05 \cdot 25 \cdot 0,036 \approx 0,05 \text{ გ.}$$

იმისათვის, რომ უზრუნველყოთ KJO_3 -ის სიჭარბე, ყოველ განსაზღვრაზე მას იღებენ დაახლოებით 0,1—0,15 გ-ს. კალიუმის იოდიდის გრამ-ეკვივალენტი მოლეკულ რეაქციაში მოლეკულური წონის $\frac{1}{6}$ -ის ტოლია. რადგანაც რეაქციაში 5 გ მოლ KJ -ზე გამოიყოფა 6 გ-ათომი იოდი, ამიტომ 25 გ 0,05N ხსნარზე საჭიროა ავილოთ

$$g' = N \quad V \quad 0,001 \cdot \vartheta = 0,05 \cdot 25 \cdot 0,14 \approx 0,18 \text{ გ KJ}$$

კალიუმის იოდიდის ნაჭარბი მნიშვნელოვნად მეტი უნდა იყოს, ვიდრე KJO_3 -ისა, რადგანაც კალიუმის იოდიდის გარკვეული რაოდენობა საჭიროა გამოყოფილი იოდის გასახსნელად. ჩვეულებრივ იღებენ სამჯერ მეტს, ე. ი. დაახლოებით 0,5 გ KJ .

განსაზღვრას შემდგენიარად აწარმოებენ. 0,2 გ KJO_3 და 1 გ KJ (ორი პარალელური განსაზღვრისათვის) ხსნიან მცირე რაოდენობა წყალში. ხშირად იოდის გამოყოფის გამო სუსტი ყვითელი ფერის ხსნარი მიიღება. იოდი მიიღება კალიუმის იოდატში მინარევის სახით მყოფი $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -ის მოქმედებით. მაშინ ხსნარს წვეთ-წვეთობით უმატებენ (0,01N) ნატრიუმის თიოსულფატის განზავებულ ხსნარს ყვითელი შეფერვის გაქრობამდე. უფრო ხსნარზე ამატებენ საანალიზო მეაქას, კარგად ურევენ კოლბის შიგთავსს და გამოყოფილ იოდს ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით ტიტრირებენ. მას შემდეგ, რაც იოდის ყვითელი შეფერვა შესუსტდება და ჩალისფერი გახდება, უმატებენ 2—3 მლ სახამებლის ხსნარს და აგრძელებენ გატიტრას ლურჯი შეფერვის გაქრობამდე.

ანალიზის შედეგების გაანგარიშებისას საჭიროა გვახსოვდეს, რომ ერთფუძიანი მეაქას გრამ-ეკვივალენტი მოლეკულური წონის ტოლია.

საკონტროლო კითხვები

1. შეიძლება თუ არა იოდატის განსასაზღვრად გამოვიყენოთ რეაქცია იოდატსა და იოდიდს შორის, თუ ავიღებთ მჟეაესა და კალიუმის იოდიდის ნაჭარბს? შეიძლება თუ არა იგივე რეაქცია გამოვიყენოთ იოდიდის განსასაზღვრად, თუ ავიღებთ იოდატისა და მჟეაეს ნაჭარბს, და შემდეგ გამოყოფილ იოდს ვავტიტრავთ თიოსულფატით?

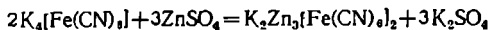
2. მჟეაეს განსასაზღვრად კარბადაა აღებული იოდატი და უცნობი კონცენტრაციის მქონე იოდიდის ხსნარი. ხსნართა შერევის შემდეგ გამოიყო შავი-მურა ფერის ნალექი. რატომ უნდა მომხდარიყო ეს?

დალექვისა და კომპლექსწარმოქმნის მეთოდები

§ 116. დალექვისა და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების საერთო დახასიათება

როგორც უკვე იყო ნაჩვენები (§ 71), დალექვისა და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციებს პირდაპირი გატიტრის დროს შედარებით იშვიათად იყენებენ. ნალექების წარმოქმნისას ხშირად ამჩნევენ ადსორბციის მოვლენებს, რაც ხელს უშლის ეკვივალენტობის წერტილის ზუსტ დადგენას. წარმოქმნილი ნალექი აძნელებს დაკვირვებას ინდიკატორის შეფერვაზე. უფრო ხშირად იყენებენ ვერცხლის მარილებით გატიტრას (არგენტუმეტრია). ამ მეთოდით ისაზღვრება ანიონების მთელი რიგი.

იყენებენ აგრეთვე დალექვის რეაქციას, რომლის დროსაც ეკვივალენტობის წერტილში ხდება ხსნარზე ვახვავა-ალდჟენის პოტენციალის ცვლილება. ასე მაგალითად, თუთიის განსაზღვრა დამყარებულია შემდეგ რეაქციაზე.



კალიუმის ჰექსაციანოფერატის სამუშაო ხსნარს უმატებენ მცირე რაოდენობით $K_3[Fe(CN)_6]$; ეს მარილი წარმოადგენს დამყარავს და მყავე არეში იწვევს დიფენილამინის შეფერვას. გატიტრის დასაწყისში თუთიის მარილის სიჭარბისას, ორივე ანიონი $[Fe(CN)_6]^{4-}$ და $[Fe(CN)_6]^{3-}$ იმყოფება ნალექის სახით, შენაერთი $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ შესამჩნევად ნაკლებად ხსნადა, ვიდრე შესაბამისი ანიონის $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ნაერთი, ამიტომ $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ იონების კონცენტრაცია თა ფარდობა ხსნარში ნალექის ზემოთ მატულობს, რაც ქანვეით პოტენციალს უფრო დაღებითს ხდის. ნერნსტის ფორმულის შესაბამისად,

$$E_x = E_0 + 0,06 \lg \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

გატიტრის დროს სისტემის ქანვეითი პოტენციალი კიდევ უფრო იზრდება, რადგანაც $[Fe(CN)_6]^{4-}$ იონები ხსნარიდან გამოაქევენ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ იონებს თუთიის უფრო ხსნადი მარილებიდან. ამგვარად, გატიტრის პროცესში დიფენილამინის შეფერვა ძლიერდება. მაგრამ ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევისთანავე ხსნარში წარმოიქმნება რეაქტივის იონების $[Fe(CN)_6]^{4-}$ რალაც სიჭარბე. ნერნსტის ფორმულის თანახმად, ქანვეითი პოტენციალის სიდიდე უფრო უარყოფითი ხდება და დიფენილამინი უფერულდება.

კომპლექსნაერთთა წარმოქმნის რეაქციები შედარებით ნაკლებად შესწავლილია. გარდა ამისა, ამ რეაქციების გამოყენება პირდაპირი გატიტრის დროს აწყდება ზოგიერთ სპეციფიკურ სიძნელებებს. ხსნარში კომპლექსწარმოქმნის მრავალი რეაქცია მიმდინარეობს საფეხურებრივად და ხშირად არ ხერხდება ცალკეულ საფეხურებს შორის ზღვრის დადგენა. კომპლექსურ ნაერთებს ფართოდ იყენებენ იმისათვის, რომ თავიდან აიცილონ ცალკეული იონების მავნე გავლენა ანალიზის სხვადასხვა მეთოდში, და საკმაოდ იშვიათად, პირდაპირი გატიტრისთვის: პირდაპირი გატიტრის მეთოდებიდან საჭიროა, უპირველეს ყოვლისა, აღინიშნოს სხვადასხვა მეტალთა კატიონების განსაზღვრის მეთოდები, დამყარებული ეთილენდიამინტეტრამარმეჯავს ან სხვა, „კომპლექს-იონების“ გამოყენებაზე (იხ. § 121). ამის გარდა, ზოგიერთი მეტალების (თუთია, ნიკელი და სხვა) განსაზღვრისათვის პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს კალიუმის ციანიდის ხსნარის გამოყენებას. ინდიკატორად იყენებენ, მაგალითად, ვერცხლის იოდიდის კოლოიდურ ხსნარს; კალიუმის ციანიდის სიჭარბისას ვერცხლის იოდიდი გადადის ხსნარში იმის გამო, რომ ვერცხლის იონები შეკავშირდება ხსნად ციანიდურ კომპლექსში $K[Ag(CN)_2]$. ხშირად ქლორ-იონების შემცველობას საზღვრავენ ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლის მარილებით გატიტრის გზით. რამდენადმე განსაკუთრებულად გილს იჭერს მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია მარტივ და კომპლექსური ფტორიდების წარმოქმნაზე ან დაშლაზე.

§ 117. ბატიტრა ვერცხლის მარილებით (დალმეჰის მეთოდი)

ძნელადხსნადი ვერცხლის მარილების წარმოქმნაზე დამყარებული რეაქციებო დასაწყისში გამოყენებული იყო ვერცხლის განსაზღვრისათვის; ამ მეთოდებით ახლაც სარგებლობენ ვერცხლის პროცენტული შედგენილობის დასადგენად შენადნობებში (სინჯური ანალიზი) და მდნების ანალიზის დროს. მაგრამ უფრო ფართოდ გამოიყენება ის სხვადასხვა ანიონების განსაზღვრისათვის, განსაკუთრებით კი ბუნებრივი და ტექნიკური წყლის ანალიზის დროს. ზოგიერთი ანიონები ვერცხლთან იძლევა შეფერილ ნალექებს, ამის გამო ძნელდება შეფერვის ცვლილებაზე დაკვირვება. უფრო მოხერხებულია გატიტრა ნაშთის მიხედვით. ასე მაგალითად, ფოსფატების, იოდიდების, არსენატებისა და სხვათა განსაზღვრისას, გამოსაკვლევ ხსნარს ამუშავებენ, სამუშაო გატიტრული ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის ნაჭარბით; ნალექს გამოყოფენ და შემდეგ ჰარბ ვერცხლის ნაშთს ტიტრავენ სხვა სამუშაო ხსნარით, მაგალითად, ამონიუმის როდანიდით.

განვიხილოთ ქლორიდების გატიტრის ზოგიერთი მეთოდი. ამა თუ იმ მეთოდის შერჩევა უმთავრესად დამოკიდებულია საკვლევ ხსნარში წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე და მასში სხვა ისეთი იონების არსებობაზე, რომლებიც ვერცხლით ილექება.

ქლორიდების გატიტრა ნეიტრალურ არეში (მორის მეთოდი). განსაზღვრა დამყარებულია ვერცხლის ქლორიდის ნალექის წარმოქმნაზე. ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატს K_2CrO_4 , რომელიც ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ ჰარბ ვერცხლის იონებთან იძლევა აპურისფერ-წითელ ნალექს Ag_2CrO_4 , ვერცხლის ქრომატი, როგორც სუსტი მეჯავს მარილი. იხსნება წყალბად-იონების კონცენტრაციის გადიდებისას. ამიტომ მეთოდს უმთავრესად იყენებენ ქლორიდების გატიტრისათვის. მეჯვე ხსნარები შეიძლება წინასწარ განეიტრალდეს ტუტით ფენოლფტალეინის თანაობისას და შემდეგ დაემატოს განზავებული ძმარმეჯავა ინდიკატორის ფერის გაქრობამდე.

მეთოდის გამოყენება არ შეიძლება მთელი რიგი სხვა ანიონების თანაობისას (მაგალითად, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} და ა. შ.), რომლებიც ნეიტრალურ ხსნარში, რეაგირებენ ვერცხლის იონებთან. ბუნებრივ წყლებში ქლორიონის განსაზღვრისათვის ხშირად ინდიკატორად იყენებენ K_2CrO_4 , თუმცა ვერცხლის ნიტრატის სიძვირის გამო ამ მეთოდის ნაკლებად, ხშირად იყენებენ ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატით $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ გატიტრებას (იხ. § 119).

ინდიკატორის საჭირო კონცენტრაცია შეიძლება გამოთვალეთ შემდეგნაირად. ეკვივალენტობის წერტილში ვერცხლისა და ქლორის იონების კონცენტრაცია უნდა იყოს თანაბარი. მაშასადამე,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{L_{\text{P}_{\text{AgCl}}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

ამ პირობებში ვერცხლის ქრომატის ნალექის წარმოსაქმნელად საჭიროა, რომ CrO_4^{2-} იონების კონცენტრაცია ტოლი იყოს

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{L_{\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 0,01\text{N.}$$

ჩვეულებრივ უმატებენ კალიუმის ქრომატის ნაჭერი ხსნარის 1—2 წვეთს, რაც დაახლოებით აქ მოტანილ კონცენტრაციას შეესაბამება.

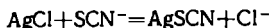
ქლორიდების გატიტრება მკაფიო არეში (ფოლგარდის მეთოდი). ქლორიდების მკაფიო (ან ტუტე) ხსნარები შეიძლება წინასწარ განეიტრალდეს და განისაზღვროს ქლორიდები ისე, როგორც ეს ნაჩვენებია ზემოთ. მაგრამ ხსნარის ზუსტი განეიტრალება ყოველთვის მოსახერხებელი არ არის, კერძოდ, ალუმინის, რკინისა და სხვათა მარილების თანაობისას. ამის გარდა, საკვლევი ხსნარში ქლორიდებთან ერთად შეიძლება იმყოფებოდეს სხვა ანიონები (მაგალითად CO_3^{2-}), რომლებიც აგრეთვე ილექება ვერცხლის იონით. ამისათვის ზოგჯერ ქლორიონების შემცველობის განსაზღვრა საჭიროა ჩატარდეს მკაფიო ხსნარებში.

განსაზღვრას ნარჩენების მეთოდით ატარებენ, საკვლევი ხსნარზე ამატებენ ვერცხლის ნიტრატის სამუშაო გატიტრულ ხსნარს და შემდეგ ჰარბ ვერცხლის ნიტრატს ტიტრაცი კალიუმის (ან ამონიუმის) როდანიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ რკინის ნიტრატს ან რკინის შაბის ხსნარს. ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ ხსნარში მიიღება როდანიდ-იონების სიჭარბე, რომელიც სამკვლევროვანი რკინის იონებთან იძლევა წითლად შეფერილ კომპლექს-იონს $[\text{Fe CNS}]^{2+}$.

ვერცხლის ქლორიდის ნალექის თანაობისას ვერცხლის ნიტრატის ნარჩენის გატიტრება კალიუმის როდანიდით რამდენადმე გაძნელებულია. ხსნადობის ნამრავლის შესაბამისი სიდიდეების შედარება

$$L_{\text{P}_{\text{AgCl}}} = 10^{-10} \quad \text{და} \quad L_{\text{P}_{\text{AgSCN}}} = 10^{-12}$$

გვიჩვენებს, რომ ვერცხლის როდანიდის ხსნადობა ნაკლებია, ამიტომ ჰარბი როდანიდ-იონები, მართალია ნელა, მაგრამ მაინც შედის რეაქციაში ვერცხლის ქლორიდის ნალექთან



გატიტრების ბოლოს ჰარბი როდანიდ-იონები რკინის იონებთან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსს. ეს შეფერვა ზოგჯერ არამდგრადია და შენჯღრევისას ქრება, რადგან ვერცხლის როდანიდის ნალექი ჩვეულებრივ გარკვეულ რაოდენობა აღსორბირებულ ვერცხლის იონებს შეიცავს. ამიტომ საჭიროა გატიტრება წარმოებდეს მდგრადი შეფერვის მიღებამდე. თუმცა ამავე დროს, შეიძლება მიმდინარეობ-

დეს ზემოთ აღნიშნულ როდანიდის იონსა და ვერცხლის ქლორიდის ნალექს შორის ურთიერთქმედება. ამგვარად, ძნელია ზუსტად ეკვივალენტობის წერტილის დადგენა. შეცდომების თავიდან ასაცილებლად შეიძლება ვერცხლის ქლორიდის ნალექის მოცილება წინასწარი გაფილტვრით, ხოლო შემდეგ ფილტრატის გატიტვრა ჩანარებს წყალთან ერთად; ტიტრაცენ კალიუმის როდანიდის ხსნარით.

გაცილებით მარტივია შემდეგი ხერხი. როდანიდით გატიტვრის წინ ხსნარს უმატებენ 1—2 მლ ოთხქლორიან ნახშირბადს (ან ქლოროფორმს). ეს მძიმე გამხსნელი (წყალთან შეურევალი) ასველებს ვერცხლის ქლორიდის ნალექის ზედაპირს და ხელს უშლის ნალექის ურთიერთქმედებას როდანიდ-იონებთან.

გატიტვრა აღსორბციული ინდიკატორებით. აღსორბციული პროცესების განხილვის დროს (იხ. § 16) ნაჩვენებია იყო, რომ ნალექი ჩვეულებრივ უფრო აღსორბირებს საერთო (ერთსახელიან) იონებს, რომლებიც მოცემულ პირობებში იშვიათებიან ჰარბად. ქლორ-იონების გატიტვრისას ვერცხლის მარილის ხსნარით ვერცხლის ქლორიდის ნალექის ნაწილაკები დატივრთულია უარყოფითად მანამდე, სანამ ხსნარში ქლორ-იონების სიჭარბეა. ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს ნალექის ნაწილაკები ვაცემს აღსორბირებულ ქლორ-იონებს, ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ აღსორბირებს ვერცხლის იონებს და იტივრთება დადებითად. ნალექის ნაწილაკების მუხტის ცვლილება ძლიერ გავლენას ახდენს ხსნარში არსებული სხვა ნივთიერებების იონების აღსორბირებაზე.

ზოგიერთი ორგანული საღებავი ნალექის ზედაპირზე მათი აღსორბირების შემდეგ მკვეთრად იცვლის შეფერვას. ასე მაგალითად, თუ ქლორიდები იტიტრება ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით ფლუორესცინის თანაობისას, შეიმჩნევა შემდეგი. როცა ხსნარში ნალექი არ არის, ფლუორესცინს აქვს ყვითელ-მომწვანო შეფერვა და არ იცვლება ის ქლორიდების ან ვერცხლის იონების ცალ-ცალკე შეტანით. მანამდე, სანამ გატიტვრის დროს ხსნარში არსებობს ქლორ-იონების სიჭარბე, ფლუორესცინი ასევე არ იცვლის შეფერვას. ფლუორესცინი მკავე ხასიათის ნაერთია და წარმოქმნის შეფერილ ანიონებს, რომლებიც არ აღსორბირდება ნალექის უარყოფითად დამუხტულ ნაწილაკებზე. ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ, Ag⁺ იონების აღსორბირების შედეგად, ნალექი იძენს დადებით მუხტს; ეს იწვევს საღებავის აღსორბციას, რის გამოც ნალექის ზედაპირი იფერება მკვეთრ ვარდისფერად.

საჭიროა დამატოს ინდიკატორის რაც შეიძლება მკირე რაოდენობა, წინააღმდეგ შემთხვევაში ხსნარში რჩება ბევრი არააღსორბირებული ინდიკატორი და ამიტომ ფერის გადასვლა მნიშვნელოვნად არამკვეთრია.

ფლუორესცინის თანაობისას გატიტვრა საჭიროა ჩატარდეს ნეიტრალურ ხსნარში, რადგანაც წყალბად-იონების კონცენტრაციის გაზრდისას მკირდება ფლუორესცინის დისოციაცია და, ამგვარად, სუსტდება მისი ანიონების აღსორბცია.

ზოგიერთი სხვა საღებავის (კერძოდ ფუძოვანი ხასიათის ნაერთების) გამოყენება შეიძლება მკავე არეში გატიტვრისას.

აღსორბციული ინდიკატორი შეიძლება გამოეყენოს იოდიდების განსაზღვრისათვის ქლორიდ-იონების თანაობისას, და აგრეთვე, გატიტვრის ისეთ მეთოდებში, რომლებიც დამყარებულია სხვა ნალექების, კერძოდ ტყვიის უხსნადი მარილების წარმოქმნაზე. ცნობილია, აგრეთვე შერეული აღსორბციული ინდიკატორების გამოყენება. ↷

§ 118. ვერცხლის მარილების, კალიუმის ან ამონიუმის
როდანიდის ხსნარებით გატიტრების მარალნიშები

გატიტრა ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით. ვერცხლის ნიტრატის სამუშაო ხსნარის მომზადება. ვერცხლის ნიტრატი შეიცავს რაღაც რაოდენობა მინარევეს (0,25%-მდე) ზოგჯერ $AgNO_3$ -ის პრეპარატებს აქვს მუქი ფერი მათში მეტალური ვერცხლის არსებობის გამო, რომელიც წარმოიქმნება ვერცხლის ნიტრატის სინათლეზე აღდგენით. უშუალოდ წონაკიდან ზუსტი კონცენტრაციის ხსნარის მოსამზადებლად, შეიძლება გამოვიყენოთ გადაკრისტალბული და $200-210^{\circ}$ -ზე გამომშრალი პრეპარატი. უმრავლეს შემთხვევაში ამჟობინებენ ვერცხლის ნიტრატის მიახლოებითი კონცენტრაციის ხსნარის დამზადებას და შემდეგ მისი ნორმალობის დადგენას საწყისი ნივთიერების ხსნარით.

ჩვეულებრივ იყენებენ 0,05 N ნორმალურ სამუშაო ხსნარს. ვერცხლის ნიტრატის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მისი მოლეკულური წონისა, ე. ი. 169,89.

ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს ინახავენ მუქი ფერის მინის ქურქელში.

საწყისი ნივთიერებები. ვერცხლის ნიტრატის ნორმალობას ადგენენ ნატრიუმის ან კალიუმის ქლორიდის ხსნარით. ნატრიუმის ქლორიდს წინასწარ ასუფთავენ მინარევეებისაგან გადაკრისტალბით, მარილმყავას თანაობისას; გარეცხილ ნატრიუმის ქლორიდს ამრობენ $500-600^{\circ}$ და გამშრალი მარილისაგან ამზადებენ 0,05N ხსნარს. ნატრიუმის ქლორიდის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მოლეკულური წონის და ამიტომ 1 ლ 0,05N ხსნარი შეიცავს $\frac{58,45}{20} = 2,9225$ გ მარილს. წონა

ნაკი გადააქვთ საზომ კოლბაში, ხსნიან წყალში, აზავენ ჰდემდე და კარგად ურევენ.

არ არის აუცილებელი სახელდობრ 2,9225 გ აწონა. შეიძლება წონაკი აღებული იყოს გამოთვლილის ახლოს, მაგრამ აწონა აუცილებელია მილიგრამის მეთოდის სიზუსტით.

ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატის 5%-იან (ან ნაჯერ) ხსნარს.

სამუშაო ხსნარის ნორმალობის დადგენა. კონუსურ კოლბაში პიპეტით იღებენ 20 ან 25 მლ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარს, უმატებენ 1—2 მლ 5%-იან ინდიკატორს—კალიუმის ქრომატს. ნატრიუმის ქლორიდს ბიურეტიდან მცირე ნაწილებით უმატებენ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს. თითოეული ნაწილი სამუშაო ხსნარის დამატების შემდეგ კოლბაში სითხეს ძლიერ ანჯღრევენ. ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს ვერცხლის ქლორიდის ნალექი კოაგულირდება და ნალექის ზემოთ მღვრივ ხსნარი გამჭვირვალე გახდება. ამ მომენტიდან სამუშაო ხსნარს უმატებენ ნელა წვეთ-წვეთობით, მუდმივი მორყევით. ეკვივალენტობის წერტილში შეიმჩნევა ხსნარის ყვითელი შეფერვის გადასვლა მოწითალოში, ვერცხლის ქრომატის შეფერილი ნალექის წარმოქმნის გამო.

გატიტრულ ხსნარს იტოვებენ როგორც „მოწმეს“ და გატიტრას იმეორებენ ხელშეორედ. ხელშეორედ გატიტრისას გასატიტრი ხსნარის შეფერვის შედარება „მოწმის“ შეფერვასთან აადვილებს ეკვივალენტობის წერტილის ზუსტ დადგენას. განსხვავება ორ პარალელურ განსაზღვრას შორის არ უნდა აღემატებოდეს 0,04—0,05 მლ.

ვერცხლის ნიტრატის მცირე რაოდენობა იხარჯება რეაქციაზე კალიუმის ქრომატთან. ზუსტი მუშაობის დროს საჭიროა შესაბამისი შესწორების შეტანა, რომლის დასადგენად იყენებენ ბრმა ცდას. ჩვეულებრივ ამაზე იხარჯება სამუშაო

ხსნარის 1—1/2 წვეთი. შესაბამისი მოცულობა აუცილებელია გამოაკლდეს გატიტრავზე დახარჯულ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის მოცულობას*.

ორი პარალელური გატიტრებიდან იღებენ საშუალოს და გამოთვლიან ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის ნორმალობას

სადაც

$$N_{AgNO_3} = \frac{N_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{V_{AgNO_3}}$$

N_{NaCl} , N_{AgNO_3} — ნიტრიუმის ქლორიდის და ვერცხლის ნიტრატის ხსნარების ნორმალობა; V_{NaCl} და V_{AgNO_3} — გატიტრავზე დახარჯული ნიტრიუმის ქლორიდისა და ვერცხლის ნიტრატის ხსნარების მოცულობა მლ-ით.

ქლორიდების განსაზღვრა მორის მიხედვით. ამ განსაზღვრის ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება $AgNO_3$ -ის ხსნარის ნორმალობის დადგენის ტექნიკისაგან. ნეთიერების წონაკს ხსნიან წყალში და ტიტრავენ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატს. საჭიროა, რომ საანალიზო ხსნარის რეაქცია იყოს ნეიტრალური ან სუსტი ტუტე (pH6,6—10,0)-თავისუფალი მჟავას არსებობა ხელს უშლის გატიტრებას, რადგანაც ვერცხლის ქრომატის წითელი ნალექი მჟავაში ხსნადია, რაც ხელს უშლის ეკვივალენტობის წერტილის დადგენას. გატიტრების წინ მჟავე ხსნარს ანეიტრალებენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის დამატებით.

გატიტრებას ხელს უშლის აგრეთვე გარეშე იონის არსებობა. ასე მაგალითად, შეფერილი კატიონები (Ni^{2+} , CO^{2+} , Cu^{2+}) ხელს უშლის ეკვივალენტობის წერტილში ფერის ცვლილებაზე დაკვირვებას; ბარიუმისა და ტყვიის კატიონები ხელს უშლის იმით, რომ ინდიკატორთან წარმოქმნის ქრომატების უხსნად ნალექებს; ჰიდროლიზის გამო რკინისა და ალუმინის მარილები მჟავე რეაქციას იძლევა. გატიტრებას ხელს უშლის PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , SCN^- და სხვა ანიონი, რომლებიც ვერცხლის იონთან წარმოქმნის წყალში უხსნად ნალექებს, ან ხსნად კომპლექსურ ნაერთებს.

მორის მეთოდით შეიძლება არა მარტო ქლორიდების, არამედ ბრომიდების განსაზღვრაც. მეთოდი უვარგისია იოდიდების და როდანიდების გასატიტრად, რადგანაც ვერცხლის როდანიდი და იოდიდი ადსორბირებს კალიუმის ქრომატს და აძნელებს საკმაოდ ზუსტად ეკვივალენტობის წერტილის დადგენას.

ქლორიდების განსაზღვრა ადსორბციული ინდიკატორებით. ინდიკატორად იყენებენ 0,1%-იან ფლუორესცენინის ხსნარს 70%-იან სპირტში. შესრულების ტექნიკა ისეთივეა, როგორც წინა შემთხვევაში. 20—25 მლ ქლორიდის ნეიტრალურ, ან სუსტ ტუტე საანალიზო ხსნარის უმატებენ რამდენიმე წვეთ ინდიკატორს და მუდმივი მორვეისას ტიტრავენ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით. ეკვივალენტობის წერტილთან მიახლოების ნიშანს წარმოადგენს ვერცხლის ქლორიდის ნალექის კოაგულაცია, რის გამოც მღვრიე ხსნარი ნალექის ზემოთ გამკვირვალე ხდება. ეკვივალენტობის წერტილში თეთრი ნალექის ზედაპირზე ადსორბირდება ფლუორესცენინის იონები, რის გამოც ნალექი წითლად შეიფერება.

* გატიტრული ხსნარის კოლმიდან ნიჟარაში გადაღვრა არ შეიძლება, საჭიროა ჩაისხას სპეციალურ კურკელში. ვერცხლი წარმოადგენს ძვირფას მეტალს და ამიტომ ვერცხლის უხსნად მარილები სავალდებულოა ჩაბარდეს შემდეგი რეგენერაციისათვის.

გატიტერა საჭიროა გაბნეულ სინათლეზე წარმოებდეს. მზის პირდაპირი შუქის დროს ვერცხლის ქლორიდის ნალექი მალე შავდება, და ეკვივალენტობის წერტილი აღინიშნება არამკვეთრად.

ფლუორესცენით გატიტერა არ შეიძლება მკაფიო არეში. წყალბად-იონების კონცენტრაციის გაზრდისას ფლუორესცენის დისოციაციის ხარისხი მცირდება და იმდენად უმნიშვნელო ხდება, რომ იგი არ აღსაორბირდება ნალექის ზედაპირზე. თავისუფალი ტუტის თანაობა ხელს უშლის განსაზღვრას, რადგან გატიტერის პროცესში წარმოიქმნება ვერცხლის ყანგის მურა ფერის ნალექი. გატიტერას ხელს უშლის ყველა ის იონები, რომლებიც ჩამოთვლილი იყო მორის მეთოდის აღწერისას, Ba^{2+} და Pb^{2+} გამოკლებით.

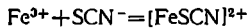
დიქლორფლუორესცენი წარმოადგენს უფრო ძლიერ მკაფას, ვიდრე ფლუორესცენი. დიქლორფლუორესცენით გატიტერისას ინდიკატორის ანიონის აღსაორბი და ეკვივალენტობის წერტილში ნალექის შეფერვა ხდება წყალბად-იონების უფრო მაღალი კონცენტრაციის პირობებში ($pH=4$ -მდე). ეს საშუალებას აძლევს ქლორიდები განისაზღვროს ალუმინის, რკინის, თუთიის და სხვა მარილების თანაობისას.

ფლუორესცენით და დიქლორფლუორესცენით შეიძლება სარგებლობა აგრეთვე ბრომიდების, იოდიდების და როდანიდების განსაზღვრის დროს. მხოლოდ ამ შემთხვევაში უმჯობესია ეოზინით სარგებლობა, რადგან ეს ინდიკატორი იძლევა შეფერვის უფრო მკვეთრ გადასვლას და მისი გამოყენება შეიძლება წყალბად-იონების კონცენტრაციის უფრო ფართო ინტერვალში ($pH 3-10$).

კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდის ხსნარით გატიტერა. მკაფიო ხსნარში კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდის დროს საჭიროა ორი საშუალო გატიტრული ხსნარი, ვერცხლის ნიტრატის და კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდი. ვერცხლის ნიტრატის გატიტრული ხსნარის მომზადება აღწერილია 491 გვერდზე. კალიუმის (ან ამონიუმის) როდანიდს საწყის ნივთიერებად არ გამოიყენებენ მათი ჰიდროსკოპიულობის გამო. ამიტომ ჭერ ამზადებენ მიახლოებითი კონცენტრაციის როდანიდის ხსნარს. ამონიუმის როდანიდის გრამ-ეკვივალენტი მოლეკულური წონის ტოლია. მისი ნორმალობა მყარდება ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის მიხედვით.

ინდიკატორად გამოიყენებენ რკინა-ამონიუმის შაბის ნაჯერ ხსნარს. 42 გ შაბს უმატებენ 3—5 მლ კონცენტრირებულ აზოტმკაფას და ხსნიან 100 მლ ცივ წყალში. რკინის მარილების ჰიდროლიზის თავიდან აცილების მიზნით საანალიზო ხსნარს გატიტერის წინ უმატებენ 5—6 მლ 6N აზოტმკაფას ხსნარს. თითოეულ გატიტერაზე უმატებენ 2—3 მლ ინდიკატორს.

ს ა მ უ შ ა ო ხ ს ნ ა რ ი ს ნ ო რ მ ა ლ ო ბ ი ს დ ა დ გ ე ნ ა: 0,5N ვერცხლის ნიტრატის საშუალო ხსნარიდან ჰიპოტი ილებენ 20—25 მლ ხსნარს, ათავსებენ კონუსურ კოლაში, უმატებენ 2 მლ ინდიკატორს და 5 მლ 6N აზოტმკაფას ხსნარს, შემდეგ ბიურეტიდან ნელა, მცირე ნაწილებით და მუდმივი მორყეით უმატებენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარს. გატიტერის დასასრულს ხდება ვერცხლის როდანიდის კოლოიდური ხსნარის კოაგულაცია და ნალექის ზემოთ მღვრიე ხსნარი გაჭვირვალე ხდება. ნალექის ზედაპირი ადსორბირებს რალაც რაოდენობა ვერცხლის იონებს და რკინის როდანიდის შეფერვა გამოჩნდება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე. მაგრამ ეს შეფერვა ქრება, რადგან ვერცხლის იონები თანდათან ურთიერთქმედებს როდანიდთან. გატიტერას ამთავრებენ მის შემდეგ, როცა ენერგიული ნჯრევის პირობებში მიიღება რკინის როდანიდთან ყვეისფერი-მოვარდისფრო მდგრადი შეფერილობა.



ვერცხლის განსაზღვრა შენადნობში. შენადნობს ხსნიან აზოტმეავეში და მიღებულ ხსნარს ტიტრირებენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ რკინა-ამონიუმის შაბს. გატიტრების ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება NH_4SCN სამუშაო ხსნარის ნორმალობის დადგენის ტექნიკისაგან.

შენადნობის წონაკს იმ ვარაუდით იღებენ, რომ შეიძლება ჩატარებული იყოს რამდენიმე (2—3) პარალელური გატიტრება და თითოეულ გატიტრებაზე იხარჯებოდეს ამონიუმის როდანიდის დაახლოებით 25 მლ, ე. ი. რომ შენადნობის გახსნის შემდეგ მიღებული იყოს დაახლოებით 100 მლ 0,05N ვერცხლის ნიტრატის ხსნარი. 100 მლ 0,05N ხსნარი ეკვივალენტურია 5 მლ 1N ხსნარის. ვერცხლის რაოდენობა 5 მლ 1N ხსნარში ტოლია $\frac{107 \cdot 880 \cdot 5}{1000} \approx 0,5$ გ. დაეუშვათ, რომ შე-

ნადნობში ვერცხლის საორიენტაციო შემცველობა ცნობილია და ტოლია 50%, მაშინ წონაკის რაოდენობა უნდა შეადგენდეს 1 გ.

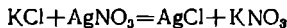
ანალიზურ სასწორზე აწონილი წონაკი გადააქეთ ჰიქაში, უმატებენ 10—15 მლ განზავებულ (1:1) აზოტმეავეს და მაშინვე ხურავენ ჰიქას საათის მინით. გასახსნელად აუცილებელია ისეთი აზოტმეავე, რომელიც არ შეიცავს ქლორიდებს. წინააღმდეგ შემთხვევაში წარმოიქმნება ვერცხლის ქლორიდი. წონაკის გახსნის შემდეგ ხსნარს აღულებენ აზოტის ქანგულების სრულ მოშორებამდე. ეს საჭიროა გაკეთდეს, რადგან სხვანაირად გატიტრების პროცესში კალიუმის როდანიდის ნაწილი აზოტმეავეთი იქანება და გატიტრებაზე სამუშაო ხსნარის ღიდი რაოდენობა დაიხარჯება. გარდა ამისა, აზოტოვანმეავე როდანიდისაგან განსხვავებით წარმოქმნის წითლად შეფერილ შენაერთს, რომლის შეფერვა ხელს უშლის გატიტრებას. აზოტის ქანგულების მოშორების შემდეგ ხსნარი გადააქეთ 100 მლ საზომ კოლბაში, ჰიქას გულდასმით გამოავლებენ წყალს, კოლბაში ხსნარს მიიყვანენ ქდემდე და კარგად აურევენ. კოლბიდან 25 მლ-იანი პიპეტის საშუალებით იღებენ ხსნარს, გადააქეთ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 2—3 მლ ინდიკატორს და ტიტრირებენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარით მდგრად მოყავისფრო-წითელ შეფერვამდე, რომელიც არ ქრება შენჯღრევისას. გატიტრებას იმორებენ კიდევ 1—2 ჰერ.

გამოთვლისათვის იღებენ კარგად თანმთხვევადი პარალელური განსაზღვრებიდან საშუალოს. შენადნობში ვერცხლის პროცენტულ შემცველობას გამოთვლიან ფორმულით

$$\% \text{Ag} = \frac{N_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot \mathcal{M}_{\text{Ag}}}{g \cdot 10}$$

სადაც $N_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ — ამონიუმის როდანიდის ხსნარის ნორმალობა; $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ — გატიტრებაზე დახარჯული ამონიუმის როდანიდის ხსნარის მოცულობა მლ-ით; \mathcal{M}_{Ag} — ვერცხლის გრამ-ეკვივალენტი; g — წონაკი გ-ით ხსნარის იმ მოცულობისა, რომელიც აღებული იყო გატიტრებისათვის.

ქლორიდების განსაზღვრა. მეთოდის სქემა. ქლორიდის მქავე ხსნარს უმატებენ ვერცხლის ნიტრატის ჰარბ რაოდენობას



კალიუმის ქლორიდთან რეაქციაში შეუსვლელ ვერცხლის ნიტრატს შემდეგ ტიტრირებენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ რკინა-ამონიუმის შაბს.

განსაზღვრის პირობები. ვერცხლის როდანიდისა და ქლორიდის ნალექთა ხსნადობის შეფარდებათა მნიშვნელობა განხილულია წინა პარაგრაფში.

ზუსტი გატიტრვა შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მიღებულია ზომები ვერცხლის ქლორიდსა და ქარბ როდანიდს შორის რეაქციის შესანელებლად, ან მისი თავიდან ასაცილებლად. ეს შეიძლება მიღწეული იქნას რამდენიმე წესით. ყველაზე უმჯობესია ქარბი ვერცხლის ნიტრატის როდანიდით გატიტრვის წინ ვერცხლის ქლორიდის ნალექის გაფილტვრით მოცილება.

ამის ნაცვლად, ვერცხლის ქლორიდის ნალექის გაფილტვრის მოუცილებლად, გატიტრვის წინ ხსნარს უმატებენ რომელიმე წყალში შეურევად ორგანულ გამხსნელს, მაგალითად, CCl_4 . ვერცხლის ქლორიდის ნალექი გროვდება ორი სითხის გამყოფ ზედაპირზე და ამ დროს რეაქცია ნალექსა და ქარბ როდანიდს შორის იმდენად ნელდება, რომ ეკვივალენტობის წერტილში ფერის გადასვლა მკვეთრი ხდება.

შეიძლება აგრეთვე ვერცხლის ქლორიდის ნალექი წინასწარ წამოვადულოთ. მაშინ ნალექი დიდ კოშტებად შეიკვრება და ამონიუმის როდანიდთან ასეთი ნალექის ურთიერთქმედების სიჩქარე მნიშვნელოვნად მცირდება.

ნარჩენების მეთოდით გატიტრვა გამოსადეგია არა მხოლოდ მყავე არეში ქლორიდების განსაზღვრისათვის, არამედ ბრომიდებისა და იოდიდებისათვისაც. ვერცხლის ბრომიდის ხსნალობა ისეთივეა როგორც ვერცხლის როდანიდის, ვერცხლის იოდიდის კი უფრო ნაკლებად ხსნადია. ამიტომ იოდიდებისა და ბრომიდების განსაზღვრისას არ არის საჭირო ვერცხლის მარილების გაფილტვრა; ქარბი ვერცხლის ნიტრატი ამონიუმის როდანიდით იტიტრება ბრომიდებისა და იოდიდების თანაობისას. იოდიდების გატიტრვის დროს მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ სამვალენტოვანი რკინის მარილები ქანგავს იოდიდებს, თავისუფალი იოდის გამოყოფით. ამისათვის ინდიკატორი შეაქვთ მხოლოდ იოდიდის დალექვისას და ქარბი ვერცხლის ნიტრატის დამატების შემდეგ.

ხ ს ნ ა დ ი ქ ლ ო რ ი დ ი ს გ ა ნ ს ა ზ ლ ვ რ ი ს მ ს ვ ლ ე ლ ო ბ ა .
ქლორიდის წონაკს იღებენ იმ ანგარიშით, რომ მიიღონ დაახლოებით 25—50 მლ 0,05 N ხსნარი.

ქლორიდსა და 5—10 მლ 6N აზოტმკვავს შემცველ ხსნარზე ბიურეტიდან ქარბად უმატებენ ვერცხლის ნიტრატის გატიტრულ ხსნარს და ნარევს ძლიერ ანჯღრევენ. საჭიროა ვერცხლის ნიტრატის იმდენი სიჭარბით შეტანა, რომ მის მომდევნო გატიტრვაზე იხარჯებოდეს ამონიუმის როდანიდის ხსნარის არა ნაკლებ 10—15 მლ. წინააღმდეგ შემთხვევაში შესამჩნევი იქნება განსაზღვრის ცდომილება, რომელსაც იწვევს ბიურეტის მიხედვით მოცულობის ათვლა. შემდეგ ვერცხლის ნიტრატის ნალექს გაფილტვრით ამორებენ ან როდანიდსა და ნალექს შორის რეაქციის თავიდან ასაცილებლად ღებულობენ სხვა ზომებს.

ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს ტიტრავენ კალიუმის, ან ამონიუმის როდანიდის ხსნარით. ქლორიდების წონით შემცველობას (გ) გამოთვლიან ფორმულით:

$$g = (N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} - N_{NH_4SCN} V_{NH_4SCN}) \frac{3Cl}{1000}$$

სადაც N_{AgNO_3} და N_{NH_4SCN} — ვერცხლის ნიტრატისა და ამონიუმის როდანიდის ნორმალუობებია; V_{AgNO_3} და V_{NH_4SCN} — გატიტრვაზე დახარჯული ვერცხლის ნიტრატისა და ამონიუმის როდანიდის ხსნარის მოცულობები, მლ.; $3Cl$ — ქლორიონის გრამ-ეკვივალენტი.

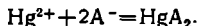
საკონსტრუქციო პიტიხვები

1. ვერცხლის იონები წარმოქმნიან შეფერილ ნალექებს იოდის ანიონთან (ყეთელი ფერის) და სულფიდთან (შავი ფერის). შეიძლება თუ არა მორის მეთოდში კალიუმის ქრომატი შეიცვალოს კალიუმის იოდით, ან ნატრიუმის სულფიდით?

2. ქვემოთ ჩამოთვლილ ანიონებიდან რომლებია ხელის შემშლელი ფოლგარდის მეთოდით ქლორის განსაზღვრის დროს? ა) PO_4^{3-} ; ბ) F^- ; გ) S^{2-} ; დ) CO_3^{2-} ; ე) $C_2O_4^{2-}$. ახსენით მიზეზი.

§ 119. ორვალენტოვანი ვერცხლის წყლის მარილების ბატიტვრა

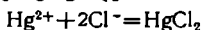
ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლის მარილების უმრავლესობა (ციანიდი, როდანიდი და სხვა) კომპლექსური ხასიათის შენაერთებს წარმოადგენს და ძალზე მცირედ დისოცირდება. ასეთი არადისოცირებული მოლეკულების წარმოქმნა საფუძველს წარმოადგენს შესაბამისი ანიონების განსაზღვრისათვის შემდეგი რეაქციის მიხედვით



სამუშაო ხსნარად გამოიყენება $Hg(NO_3)_2$, ან $Hg(ClO_4)_2$. ვერცხლისწყლის მარილები საწამლავეია, ამიტომ საჭიროა მუშაობისას გარკვეული სიფრთხილე; კერძოდ, საჭიროა ჩამკვტ რეზინისმილიანი და მინის ბურთულიანი (ან წყირიანი) ბიურეტი საარგებლობა; მინის ონკანები ზოგჯერ მცირე რაოდენობით უშვებენ ხსნარს და ვერცხლისწყლის მარილი შეიძლება მომუშავის ხელებს მოხედეს.

ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლით გატიტვრა (მერკურიმეტრია) ფართოდ გამოიყენება ბუნებრივ და ტექნიკურ წყლებში ქლორ-იონების განსაზღვრისათვის. თუ შევადარებთ ანალოგიურ მეთოდთან, რომელიც დამყარებულია ვერცხლის უხსნადი მარილების წარმოქმნაზე, ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლით გატიტვრა არ საჭიროებს ვერცხლის ძვირფასი პრეპარატის ხარჯვას; გარდა ამისა, განსაზღვრა სრულდება მყავე არეში პირდაპირი გატიტვრით და არა ნარჩენების მეთოდით.

თუ ქლორიდის ხსნარს თანდათანობით დაუვშატებთ ორვალენტოვან ვერცხლისწყლის ნიტრატის სამუშაო ხსნარს, მაშინ ვერცხლისწყლის იონები (Hg^{2+}) ჯერ დაუკავშირდება ქლორიდებს პრაქტიკულად არადისოცირებული სულემის მოლეკულის წარმოქმნით. თუ შუალედურ პროცესებს გამოვტოვებთ, რეაქცია შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი განტოლებით:



ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ ხსნარში გამოჩნდება Hg^{2+} -იონის რაოდენობა, რომლის აღმოჩენა შეიძლება შესაფერისი რეაქტივით. ინდიკატორად გამოიყენებენ ა) ნატრიუმის ნიტროპრუსიდს $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$, რომელიც ვერცხლისწყლის იონთან წარმოქმნის თეთრ ნალექს; ბ) დიფენილკარბაზონს, რომელიც ვერცხლისწყლის იონებთან ეკვივალენტობის წერტილში წარმოქმნის ინტენსიურ ლურჯად შეფერილ ნალექს*. დიფენილკარბაზონის გამოყენება უფრო მოსახერხებელია**. ძალზე მცირე რაოდენობა ქლორიდების განსაზღვრისას, ხსნარს ვერცხლისწყლის ქლორიდის დისოციაციის შემცირებისათვის უმატებენ სპირტს; ინდიკატორად იყენებენ დიფენილკარბაზონს.

* დიფენილკარბაზონის ფორმულაა $O = C \begin{cases} NH - NHC_6H_5 \\ N = NC_6H_5 \end{cases}$ ვერცხლისწყლის იონი ორ

მოლეკულა რეაქტივში ჩაანაცლებს იმინოჯგუფის ორ წყალბადის ატომს.

** გარდა ამისა, ინდიკატორად მოწოდებულია β ნიტროზო-α-ნაფტოლი (იხ. A. M. Ky лн-дерг. И. С. Мустафин. Заб. лаб., 17, 412 1951).

ანალოგიური მეთოდები გამოიყენება ზოგიერთი სხვა ანიონების გასატიტრავად და აგრეთვე ვერცხლისწყლის დისოცირებული მარილების განსაზღვრისათვის. ამ დროს ზოგჯერ იყენებენ სხვა ინდიკატორებს; ასე მაგალითად, როდანიდების განსაზღვრისათვის ინდიკატორად იყენებენ სამეალენტოვან რკინის ნიტრატს.

სამუშაო ხსნარები. იყენებენ 0,1 N ვერცხლისწყლის ნიტრატის ხსნარს. ტექნიკურ სასწორზე წონიან $17 \text{ გ Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$. წონაჟი გადაქვთ 1 ლ ტე-

ვადობის საზომ კოლბაში, უმატებენ მიახლოებით 2 მლ კონცენტრირებულ აზოტმეივას (ვერცხლისწყლის მარილის ჰიდროლიზის თავიდან ასაცილებლად) და მცირე რაოდენობა წყალს. მარილის სრული გახსნის შემდეგ ხსნარი წყლით აყუთვთ ჰდემდე და კარგად აურევენ. ვერცხლისწყლის მარილის ნორმალობას ადგენენ 0,1N ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ დიფენილკარბაზონის 2%-იან სპირტხსნარს.

ვერცხლისწყლის მარილის ხსნარის ნორმალობის დასადგენად, ჰიპოტიტ იღებენ 20 მლ ნატრიუმის ქლორიდის 0,1N ხსნარს, ასხამენ კონუსისებურ კოლბაში და მას აზავებენ წყლით 80—100 მლ, უმატებენ 5 წვეთ ინდიკატორის ხსნარს და 4 მლ 0,2N აზოტმეივას. ამის შემდეგ ტიტრავენ ვერცხლისწყლის ნიტრატით მოიისფრო-ლურჯ შეფერვამდე. საჭიროა ზემოთ ნაჩვენები ხსნარის მკაფიანობის დაცვა (pH უნდა იყოს 1,5—2-ის ფარგლებში), რადგანაც მაღალი მკაფიანობის დროს შეფერვა წარმოიქმნება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ. ხოლო არასაკმარისი მკაფიანობის დროს ეკვივალენტობის წერტილი დგება გაცილებით უფრო ადრე.

ქლორიდების განსაზღვრა. 100 მლ ნეიტრალური ქლორიდის ხსნარს უმატებენ 4 მლ 0,2N აზოტმეივას, 5 წვეთ ინდიკატორს და ნარევეს ტიტრავენ ვერცხლისწყლის მარილის ხსნარით ლურჯ-იისფერის მიღებამდე. მეთოდი გამოსადეგია აგრეთვე ბრომიდების განსაზღვრისათვის, მხოლოდ ამ შემთხვევაში ხსნარის მკაფიანობა უნდა შეადგენდეს 0,15—0,20N.

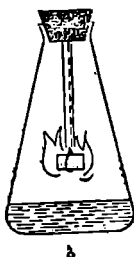
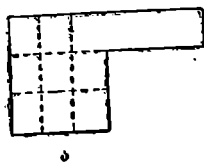
§ 120. ქლორის განსაზღვრა ორბანულ ნაერთებში

ორგანული ნერთების უმრავლესობა, რომელთა შემადგენლობაში ქლორი შედის, ამ უქანასენელს შეიცავს არა იონოგენული ფორმით. ამიტომ საჭიროა ორგანული ნეთიერებების წინასწარ დაშლა და ქლორის იონურ მდგომარეობაში გადაყენა. ამისთვის არსებობს სხვადასხვა მეთოდი; ნეთიერების გახურება აზოტმეივასთან ერთად შელლობილ მილში (კარიუსის მეთოდი), ნეთიერების შელლობა მეტალურ კალიუმთან ან მაგნიუმთან, ნატრიუმის ზეჟანგის მოქმედება ნიკელის ყუმბარაში და სხვა.

უქანასენელ დროს მოწოდებულია* ახალი, მეტად სადა ხერხი, რომელიც მდგომარეობს ორგანული ნეთიერების ჟანგბადის ატმოსფეროში დაწვაში პლატინის კატალიზატორის თანაობისას. იქვეიან შემდეგნაირად: 8—10 მგ საანალიზო სინჯს დაყრიან უნაქრო ფილტრის ქალაღზე, რომელსაც ისეთი ფორმა აქვს, როგორც ნახ. 93 ა-ზეა ნაჩვენები. შემდეგ ფილტრის ქალაღს კეკავენ კონვერტის სახით წყვეტილი ზაზის მიხედვით (იხ. ნახაზი 93ა), ისე რომ ნეთიერების წონაჟი იყოს შუაში, ქალაღის გავრძელებული ნაწილი ამ დროს რჩება დაუხვეველი ზოლის სახით. კონვერტს ათავსებენ პლატინის მავთულის მარყუჟში, რომელიც მირჩილულია რეზინის საცობზე გამაგრებულ მინის მილში.

* W. Schöniger. Mikrochim. acta, 123 (1955); 899 (1956), J. Horaček Chem. Listy, 23, 6 (1959); X. Я. Куц, Л. А. Липп. ЖАХ, 21, 1103 (1966).

კონუსისებრ კოლბაში ასხამენ 10 მლ 2N მწვავე ნატრიუმის ხსნარს და 4—5 წვეთ პერპირროლს და კოლბას ბალონიდან ავსებენ ეანგბადით. შეუხვეველ ფილტრის ქაღალდის ბოლოს აანთებენ, მინის მილი, რომელსაც წონაკი აქვს მიმაგრებული, შეაქვთ კოლბაში და ამ უკანასკნელს მაგრად უტოებენ საცობს (ნახ. 93 ბ). ეანგბადის ატმოსფეროში ფილტრის ქაღალდი წონაკით სწრაფად იწვის, წვის პროდუქტები, რომლებიც მინერალურ ფორმაში მთელ ქლორს შეიცავს, შთანთქმება მწვავე ნატრიუმის ხსნარით, კოლბის 5—10 წუთით შენჯღრევისას. ამის შემდეგ მოხდა საცობს და კოლბის კედლებს ჩარეცხვენ გამოხდილი წყლით. მიღებულ ხსნარში ახლად შეიძლება ქლორის განსაზღვრა.



ნახ. 93. ქალოგენების განსაზღვრა ორგანულ ნაერთებში.

- ა. წონაკის შესახვევი ქაღალდის ფორმა;
- ბ. სინჯის დაწვა ეანგბადის ატმოსფეროში.

პროდუქტები, რომლებიც მინერალურ ფორმაში მთელ ქლორს შეიცავს, შთანთქმება მწვავე ნატრიუმის ხსნარით, კოლბის 5—10 წუთით შენჯღრევისას. ამის შემდეგ მოხდა საცობს და კოლბის კედლებს ჩარეცხვენ გამოხდილი წყლით. მიღებულ ხსნარში ახლად შეიძლება ქლორის განსაზღვრა. მერკურიმეტრიულად, ფოლგარდის და სხვა მეთოდებით. პირველ შემთხვევაში კოლბაში ასხამენ დაახლოებით 10 მლ აზოტმეყავს 2 N ხსნარს იმ ანგარიშით, რომ ხსნარის pH მიახლოებით მიიყვანენ ორამდე. (სინჯი ინდიკატორული ქაღალდით). ხსნარს აღულებენ 2—3 წუთს.

აცივებენ, აზავებენ წყლით 100 მლ-მდე, უმატებენ 5 წვეთ 2%-იან დიფენილ-კარბაზონის სპირტხსნარს და ტიტრავენ ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატის 0,01N ხსნარით იისფერ-ლურჯ შეფერვამდე. ფოლგარდის მეთოდით განსაზღვრის დასამთავრებლად წვის პროდუქტების შთანთქმის შედეგად მიღებულ ხსნარს ამჟავებენ 10—15 მლ 6N აზოტმეყავს ხსნარით, უმატებენ 10 მლ 0,01N ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს და ამ უკანასკნელის ნაქარბს ტიტრავენ ამონიუმის როდანდის 0,01N ხსნარით ისე, როგორც ეს აღწერილია § 118.

აღწერილი მეთოდი გამოსადეგია აგრეთვე ბრომისა და გოგირდის განსაზღვრისათვის, გოგირდი ნივთიერების დაწვის შემდეგ, წვის პროდუქტების წყლის შთანთქმისა და წყალბადის ზეჟანგის მოქმედებით გარდაიქმნება H_2SO_4 -ად.

§ 121. ფტორმეტრია

ფტორის თავისებური ქიმიური თვისება და მისი მრავალი ნერთის დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აპირობებს მთელი რიგი მეთოდების განვითარებას, რომლებიც დამყარებულია უხსნადი კომპლექსური ნერთების წარმოქმნაზე ან დამლაზე. ცნობილია, რომ ფტორის იონები წყალხსნარებში წარმოქმნის მდგრად კომპლექსურ (ზოგჯერ უხსნად) ნერთებს ალუმინთან, რკინასთან, სილიციუმთან, ცირკონიუმთან), ურანთან, ტიტანთან და სხვა ელემენტებთან. ზოგიერთი ნერთები (მაგალითად, ალუმინის ფტორიდი) წყალში ხსნადია, მაგრამ ძლიერ მკირედლისოცირდება და და თითქმის არ განიცდის ჰიდროლიზს. ფტორის ნერთების ამ თვისებებს ფართოდ იყენებენ ქიმიურ ანალიზში მთელი რიგი ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრისათვის და აგრეთვე ფტორის განსაზღვრისათვის*. იმ მე-

* იხ. შრომები ი. ტანანაევისა თანამშრომლებთან ერთად: Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI) стр. 89, 1951, ЖАХ, 2, 93, 1947; ЖОХ, 8, 1120, 1938 და სხვ. იხილეთ აგრეთვე Н. А. Тананаев, Объемный анализ. ГОНТИ, 1939, Л. М. Дубинков, И. Ф. Тихомиров, Зав. лаб. 12, 773, 1947.

თოდებისათვის, რომლებიც დამყარებულია ფტორის ნერთების წარმოქმნაზე ან დაშლაზე, დამახასიათებელია რეაქციების შემდეგი ჯგუფები.

ძნელად ხსნადი ფტორიდების დალექვა. უფრო ადრე ფტორის განსაზღვრისათვის დალექვნიან მას კალციუმის ფტორიდის სახით. მაგრამ ეს ნაღვე შესაძინებელია ხსნადი ($LP_{CaF_2} = 4 \cdot 10^{-11}$); როგორც ცნობილია, კალციუმის იონების კონცენტრაციის შემქმნა, ფტორ-იონების პრაქტიკულად სრული დალექვისათვის, შეუძლებელია. ამას გარდა, კალციუმის ფტორიდის ნაღვე, სუსტ მჟავე და ნეიტრალურ ხსნარებში წარმოქმნის კოლოიდურ ხსნარებს და ამისათვის ძლიერ ცუდად დასაშორებელია გაფილტვრით, ხოლო ტუტე ხსნარებში მასთან ერთად ჩვეულებრივ ილექება $CaCO_3$. ფტორ-იონების წონით და მოცულობითი განსაზღვრისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს დალექვას ორმაგი მარილის სახით $PbFCl$. ეს ნერთი მიიღება კარგად გასაფილტრი ნაღვეის სახით. თუ ხსნად ფტორიდებს დაამუშავენებენ ქარბი ტყვიის ქლორიდის ნაჭერი ხსნარით (ან ტყვიის ნიტრატისა და ქლორიდის ნარევით). $PbFCl$ ნაღვეს რეცხვენ და წონიან ან საზღვრავენ მოცულობითი მეთოდით, მაგალითად $PbFCl$ -ის ნაღვეში შეკავშირებული ქლორ-იონების ვერცხლის ნიტრატით ვატიტრირით. გარდა ჩამოთვლილი ნერთებისა, ძალიან ძნელად ხსნადია ბევრი იშვიათ მიწათა მეტალების ფტორიდები.

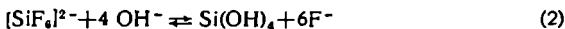
ფტორის ძნელად ხსნადი კომპლექსური ნერთების წარმოქმნა. რეაქციების ამ ჯგუფიდან უფრო დიდი მნიშვნელობა აქვს კრიოლიტის $Na_3[AlF_6]$ ტიპის ნერთების წარმოქმნას; ანალოგიურ ძნელად ხსნად კომპლექსებს წარმოქმნის სამეალენტოვანი რკინის და ასევე ქრომის იონები. ამ ნერთებს იყენებენ ჩამოთვლილი ელემენტების დასაცილებლად, და აგრეთვე, მათი წონითი და მოცულობითი ანალიზური განსაზღვრისათვის. უკანასკნელ შემთხვევაში მხედველობაში უნდა გვქონდეს, რომ ნაღვეის შედგენილობა ჩვეულებრივ პირობებში ზუსტად არ უპასუხებს მოყვანილ ფორმულას, სახელდობრ ფტორის მოცულობა მასში მცირეა ($2AlF_3 \cdot 5NaF$); კრიოლიტი $Na_3(AlF_6)$ მდგრადია მხოლოდ მაშინ, როცა ხსნარში ნატრიუმის ფტორიდის გარკვეული სიჭარბეა.

მცირედ დისოცირებული ხსნადი ნერთების წარმოქმნა. ზოგიერთი ფტორიდი წყალში კარგად ხსნადია, მაგრამ ძალიან მცირედ დისოცირდება. ამისათვის შესაძლებელია მთელი რიგი განსაზღვრების ჩატარება, რომლებიც დამყარებულია ასეთი მარილების წარმოქმნაზე. ასე მაგალითად, ამონიუმის ნიტრატის ან ქლორიდის ხსნარს, ჰიდროლოზის გამო აქვს მჟავე რეაქცია მეთილწითლის მიხედვით. ასეთი ხსნარი შეიძლება ვატიტრიროს ნატრიუმის ფტორიდის სამუშაო ხსნარით. ამ დროს წარმოიქმნება მცირედ დისოცირებული ალუმინის ფტორიდი:



ამრიგად, ეკვივალენტობის წერტილში შეიმჩნევა მეთილწითელის ფერის გადასვლა. ანალოგიურ რეაქციას იყენებენ ფტორის განსაზღვრისათვის. ფტორის განსაზღვრის მთელი რიგი მეთოდები დამყარებულია მცირედ დისოცირებული თარიუმის ან ცირკონიუმის (ThF_4 ან ZnF_2) ნერთების წარმოქმნაზე. ინდიკატორად იყენებენ ალიზარინს (ალიზარინსულფომეკავას ნატრიუმის მარილი), რომელიც წარმოადგენს ძლიერ მგრძობობიარე რეაქტივს თარიუმისა და ცირკონიუმისათვის, წარმოქმნის რა მათთან წითელ-იისფრად შეფერილ ნერთებს. ნატრიუმის ფტორიდის საკვლევ ხსნარს ტიტრირავენ თარიუმის ან ცირკონიუმის ნიტრატის სამუშაო ხსნარით, სუსტ მჟავე არეში. უმთავრესად ამ მეთოდს იყენებენ ბუნებრივ წყლებსა და სხვადასხვა მასალებში მცირე რაოდენობა ფტორის განსაზღვრისათვის.

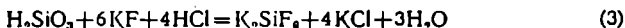
კომპლექსური ფტორიდების ფუძოვან-მჟავური რეაქციები. ამ ჯგუფის რეაქციებიდან უფრო მნიშვნელოვანია შემდეგი:



ამ რეაქციას იყენებენ სხვადასხვა მეტალის (Na, K, Ba, Mg და სხვა) სილიციუმ-ფტორიდების პირდაპირი გატიტრებისათვის, რომლებიც ინმარება ინსექტიცილებად და სხვა მიზნებისათვის. შემდეგ, ამ რეაქციას სხვადასხვა ფორმით აგრეთვე იყენებენ სილიციუმმკვას განსაზღვრისათვის.

ასე მაგალითად, კალიუმის ფტორიდის მკვას ხსნარით დამუშავებისას შესაძლებელია სილიციუმმკვას გადაყვანა ძნელად ხსნად კალიუმის სილიციუმფტორიდში (K_2SiF_6). კალიუმის ფტორიდის სიჭარბის დროს ოთახის ტემპერატურაზე სილიციუმის ფტორიდი ტუტესთან არ რეაგირებს; ამიტომ შეიძლება თავისუფალი მკვას ნარჩენების განეიტრალება. ამის შემდეგ ხსნარს აზავებენ წყლით, აცხელებენ და ტიტრავენ ტუტით.

მეორე მეთოდს იყენებენ სილიკატის ანალიზის დროს, სილიციუმმკვას გამოყოფისა, გაფილტვრით მოშორებისა და ნალექის გარეცხვის შემდეგ. სილიციუმმკვას ნალექს, რომელიც არ შეიცავს გარეშე მკვასებს, ამუშავებენ კალიუმის ფტორიდის ნაჭარბით და მარილმკვასს სამუშაო ხსნარის განსაზღვრული ნაჭარბით. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



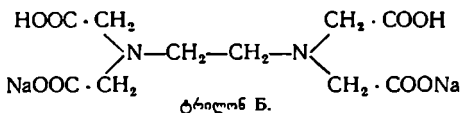
მკვას ნაშთს ტიტრავენ ტუტით; K_2SiF_6 სრული დალექვისათვის საჭიროა კალიუმის ფტორიდის ნაჭარბი.

§ 122. კომპლექსონების გამოყენება

ქიმიურ ანალიზსა და ტექნიკის სხვადასხვა დარგში უკანასკნელი 10—15 წლის განმავლობაში ფართოდ იყენებენ ორგანული რეაქტივების ახალ ჯგუფს, რომლებიც ხშირად გაერთიანებულია საერთო სახელწოდებით: „კომპლექსონები“. კომპლექსონები იმინოდამარმკვას წარმოებულეობა:



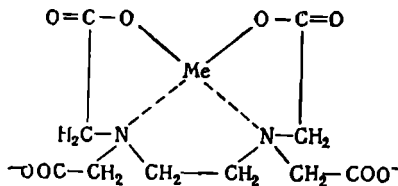
უფრო მეტად შესწავლილია ეთილენდიამინტეტრამარმკვას გამოყენება (საყოველთაოდ მიღებული შემოკლება EDTA). თავისუფალი მკვას წყალში მცირედ ხსნადია, ამისათვის ჩვეულებრივ იყენებენ მის ორჩანაცვლებულ ნატრიუმის მარილს, რომელსაც უწოდებენ ტრილონ B-ს (აქედანაა ზოგჯერ ტერმინი ტრილონმეტრია), ან კომპლექსონ III-ს



მრავალ მეტალს უნარი აქვს ჩანაცვლოს EDTA-ს კარბოქსილის ჯგუფის წყალბადი და ამავე დროს კოორდინაციულად შეუერთდეს ამონოჯგუფის აზოტს. წარმოიქმნება ძლიერ მდგრადი ხუთწევრიანი ბირთვის მქონე კომპლექსური ნა-

* NH ჯგუფს უწოდებენ იმინოჯგუფს.

ერთი. ორვალენტოვანი მეტალის კომპლექსების აგებულება სქემატურად შეიძლება გამოისახოს ასეთი ფორმულით



სამვალენტოვანი მეტალები შეიკრავს კიდევ ერთ რგოლს კარბოქსილის ჯგუფით.

ანალიზის მიზნებისათვის მნიშვნელოვანია ის, რომ EDTA-ს კომპლექსები ტუტე მიწათა მეტალებთან (ბერილიუმის გარდა), ალუმინთან, რკინასთან, თუთიასთან, სპილენძთან, იშვიათ მიწათა მეტალებთან, ცირკონიუმთან და სხვა მრავალ ელემენტთან, ძლიერ მდგრად კომპლექსებს იძლევა. მნიშვნელოვანია აგრეთვე ის, რომ სხვადასხვა მეტალთან და სხვადასხვანაირ პირობებში წარმოიქმნება ყოველთვის მკაცრად განსაზღვრული შედგენილობის კომპლექსები, სახელობრ ისეთები, რომლებშიაც მეტალისა და ადენდის შეფარდება ტოლია 1:1. ეს მკვეთრად ასხევეებს EDTA-ს კომპლექსწარმომქმნელების უმრავლესობისაგან მეტალებისათვის. შედეგად EDTA-ს გამოყენებამ მოგვცა მოცულობითი ანალიზის მეთოდების ცალკე ჯგუფი; ამჟამად თითქმის ყველა მეტალის განსაზღვრისათვის დამუშავებულია მეთოდები EDTA-ს და სხვა კომპლექსონების გამოყენებით*.

კომპლექსონმეტრიაში გამოყენებული ინდიკატორები. კომპლექსონების ძვირფასმა თვისებებმა განაპირობა ახალი ინდიკატორების გამოამუშავება მეტალების განსაზღვრისათვის. ამჟამად ცნობილია მრავალი ნიეთიერება, რომლებიც ვარგისია ეკვივალენტობის წერტილის დასადგენად. კომპლექსონმეტრიაში არჩევენ ინდიკატორების ორ ჯგუფს.

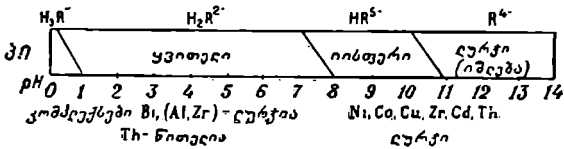
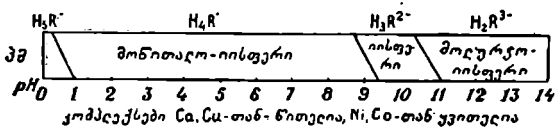
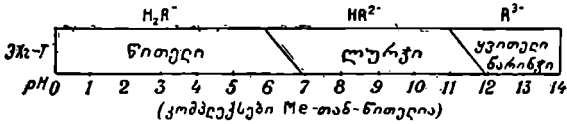
ა. ს პ ე ც ი ფ ი კ უ რ ი ინ დ ი კ ა ტ ო რ ე ბ ი, რომლებიც რეაგირებენ მხოლოდ ზოგიერთ მეტალთან. ასე მაგალითად Fe^{3+} შეიძლება გატიტროს EDTA-თი, როდესაც $\text{pH}=2$, ისეთი ინდიკატორების გამოყენებით, რომლებიც Fe^{3+} იძლევა შეფერილ ნაერთებს (სალიცილატს, როდანიდს, და სხვა), სულფოსალიცილმჟავას ინდიკატორად გამოყენების დროს ხსნარის შეფერვა წითელ-იისფერია, რაც დამახასიათებელია რკინის სულფოსალიცილური კომპლექსისათვის. EDTA შეიკავშირებს რკინას და გატიტრის ბოლოს იისფერი ქრება, რჩება მხოლოდ რკინის EDTA-სთან კომპლექსის სუსტი ყვითელი ფერი. გატიტრვა უკეთესად მიმდინარეობს შემთბარ ხსნარებში.

ბ. მ ე ტ ა ლ ქ რ ო მ უ ლ ი ინ დ ი კ ა ტ ო რ ე ბ ი — ორგანული ნიეთიერებებია. უმეტესად თვითონ არიან შეფერილნი და სხვადასხვა მეტალებთან წარმოქმნიან აგრეთვე შეფერილ ნაერთებს. წონასწორობა ხსნარში საკმაოდ რთუ-

* P. П р ш и б и л. Комплексоны. ИЛ, 1955; С. И. Синякова, ЖАХ, 10, 139, 1955. К. Б. Яцимирский Зав. лаб. 21, 1149, 1955; Комплексометрия Перевод статей Г. Шварценбаха и Р. Пршибила. Госхимиздат, 1958. 1958 წლამდე ამ მეთოდის შესახებ იყო დაბეჭდილი 950 შრომა.

ლია. როგორც წესი, ეს ინდიკატორები მრავალფუნქციანი შეეგებიან. ისინი განსაზღვრავს მეტალებთან წარმოქმნის სხვადასხვა ფერის შედეგს და სრულ მარილებს, რომლებიც ერთმანეთისაგან შეფერვით განსხვავდება. მეტალთა ზოგიერთი კომპლექსი შეფერვას იცვლის აგრეთვე pH-ის განსაზღვრულ ინტერვალში.

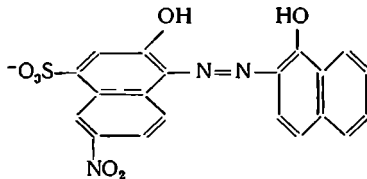
ნახ. 94 ნაჩვენებია მეტალქრომინდიკატორების ფერის ცვლილება სხვადასხვა pH-ზე და აგრეთვე აღნიშნულია ზოგიერთი კომპლექსის ფერი.



ნახ. 94. მეტალქრომინდიკატორების შეფერილობა და მათი კომპლექსები მეტალებთან (ქმ—T-ერიოქრომზეი, კმ—პურპურის შედეგი; პი—პირო-კატეხინ-იისფერი).

მრავალი მეტალქრომული ინდიკატორი წყალხსნარებში შენახვისას არ არის მდგრადი, ამიტომ ხშირად საჭიროა ხსნარების მოშუადება ხმარების წინ. მოხერხებულია აგრეთვე ამ ინდიკატორების ხმარება ნატრიუმის ქლორიდთან ან ნიტრატთან მშრალი ნარევის სახით 1-100 თანაფარდობით; ნარევის კარგად აფხვიერებენ როდინში და გატიტერის წინ მას მკირე რაოდენობით ყრიან საანალიზო ხსნარში.

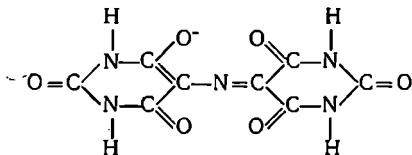
ერიოქრომზეი T (შემოკლებით ექმ.) — აზოსაღებია ორი ფენოლის ჯგუფით ქრომოფორული აზოჯგუფის მახლობლად:



იხმარება მეტალების გასატიტრად, როდესაც pH 7—11-ის ინტერვალშია. ამ ინტერვალში ის თვითონ ლურჯია, მაგრამ მრავალ მეტალთან, მაგნიუმთან, კალ-

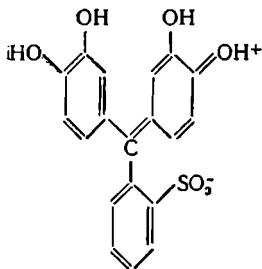
ციუმთან, მანგანუმთან, თუთიასთან, ტყვიასთან, ალუმინთან, ნიკელთან, სპილენძთან და სხვა — წარმოქმნის წითელი ფერის კომპლექსებს. როდესაც pH მეტია 12-ზე, გადადის მოყვითალო-ნარიჩისფერ კომპლექსში, ამიტომ მისი წითელი ფერში გადასვლა სხვადასხვა მეტალების მოქმედებით ცუდად შესამჩნევია.

მ უ რ ე ქ ს ი დ ი — პურპურმეავეს ამონიუმის მარილია (შემოკლებით მპ). როდესაც pH > 9-ზე შეფერილია ლურჯ-იისფრად, ხოლო თუ pH < 9-ზე წითელ-იისფრად. პურპურმეავეს კომპლექსები მეტალებთან შეფერილი არის



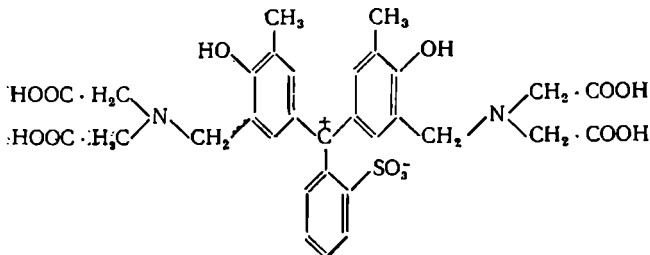
წითლიდან ყვითლად, რის გამოც ამ კომპლექსების თანაობისას pH < 9 დროს პურპურმეავე ინდიკატორად მოუხერხებელია; ამ ინდიკატორებით სარგებლობენ ასუსტ ან ძლიერ ტუტე არეში.

პ ი რ ა კ ა ტ ე ხ ი ნ უ რ ი ი ი ს ფ ე რ ი (შემოკლებით პი)



შეფერვას იცვლის გარემოს pH-ის მიხედვით, ისე როგორც ნაჩვენებია ნახ. 94. ამას გარდა, მაგალითად თორიუმთან ტუტე არეში წარმოქმნის ლურჯ კომპლექსს, ხოლო მჟავე არეში — წითელი ფერის კომპლექსს.

ქ ს ი ლ ე ნ უ რ ი ნ ა რ ი ნ ჯ ი (შემოკლებით ქნ) — ტრიფენილმეთანის საღებავის გვერდით ჯაჭვებში შეიცავს იმინოლიაიცეტატის ჯგუფებს, წარმოადგენს ცხრაფუძიან მჟავას



მისი ტაუტომერული ფორმების წონასწორობა საკმაოდ რთულია. მაგრამ ინდიკატორის ამ ფორმების ფერი მცირედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან და pH-ის ფარ-

თო ინტერვალში აქვს ყვითელი ფერი, ხოლო მათ მეტალებთან კომპლექსებს—
 წითელი. ჩვეულებრივ მას იყენებენ მკავე არეში გასატიტრად. ასე მაგალითად—
 1—2 N მარილმკავე ან გოგირდმკავე არეში აღნიშნული ინდიკატორით შეიძლება
 ციკონიუმის გატიტრება. ამასთან უმრავლესობა მეტალების თანაობა ხელს არ
 უშლის გატიტრას. ამ ინდიკატორს ხშირად იყენებენ აგრეთვე თორიუმის, ბის-
 მუტის, სკანდიუმის, ლანთანის, ტყვიის, თუთიის, კადმიუმის, ვერცხლისწყლისა
 და სხვათა გასატიტრად.

მეტალთა მარილების გატიტრვა. თითქმის ყველა მეტალი ისაზღვრება ტრილონ-
 B-ით. ციკონიუმი, ბისმუტი და სხვა მალალვალენტოვანი იონები წარმოქმნის
 მდგრად კომპლექსებს ტრილონ B-სთან და იტიტრება მკავე არეში. ზოგიერთი
 იონი, მაგალითად ალუმინი, საკმაოდ ნელა რეაგირებს EDTA-თან, ამიტომ მათ
 ტიტრაციას ნაშთების წესით, ე. ი. ხსნარს აჯერებენ EDTA-ს გატიტრული ხსნარის
 ნაპარბით და გარკვეულ პირობებში ტიტრაციას EDTA-ს ნაშთს, მაგალითად, თუ-
 თიის მარილით. თუთია, ნიკელი, ტყვია და სხვა ორვალენტოვანი იონები წარ-
 მოქმნიან ნაკლებად მდგრად კომპლექსებს და ისინი იტიტრებიან მხოლოდ სუსტ
 მკავე არეში. კიდევ უფრო ნაკლებად მდგრად კომპლექსებს წარმოქმნის კალციუ-
 მი და მაგნიუმი, რომლებიც ტუტე არეში იტიტრებიან. კალციუმის და მაგნიუ-
 მის გასატიტრავად იყენებენ ბუფერულ ნარევეს, რომელიც მომზადებულია ამო-
 ნიუმის ჰიდროქსიდისა და ამონიუმის ქლორიდისაგან.

მჟავიანობის გავლენა. როგორც ფორმულიდან ჩანს, EDTA — ოთხფუნქციანი
 მკავეა. მისი საფეხურებრივ დისოციაციის მუდმივები პასუხობს pK შემდეგ მნი-
 შვნელობებს 2,0; 2,7; 6,2; 10,3; მუდმივთა ნამრავლი ხასიათდება pK საერთო
 მნიშვნელობით 21,2. კომპლექსში მეტალის კატიონები ანაცვლებს რეაქტივის
 კარბოქსილის ჯგუფების ორ ან მეტ წყალბადის იონს.

ამიტომ წყალბად-იონთა კონცენტრაციას ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს
 EDTA-თი გატიტრის დროს.

მეტალების EDTA-სთან კომპლექსების სიმტკიცე გამოისახება დისოციაციის
 კონსტანტით:

$$K_{კომ} = \frac{[Me^{n+}][Y^{4-}]}{[MeY^{n-4}]}$$

სადაც Y⁴⁻ EDTA-ს ანიონია. pK_{კომ} ზოგიერთი მეტალისათვის აქვს შემ-
 დეგი მნიშვნელობები:

მაგნიუმი	8,7	ვერცხლისწყალი (II)	21,8
კალციუმი	10,7	ალუმინი	16,1
მანგანუმი	13,8	რკინა (III)	25,1
კობალტი	16,3	ლანთანი	15,5
სპილენძი	18,8	ლუტეციუმი	19,8
თუთია	16,5	ინდიუმი	24,9
კადმიუმი	16,5	თორიუმი	23,2

გატიტრის პირობების დადგენისას მხედველობაში ღებულობენ მთელ რიგ
 მოთხოვნებს. ეკვივალენტობის წერტილში მეტალი პრაქტიკულად მთლიანად,
 მაგალითად 99,9%-ით უნდა იყოს შეკავშირებული კომპლექსში; მეტალის შეკავ-
 შირებას ხელს უწყობს ხსნარის pH-ის გადიდება. თუმცა არ შეიძლება pH ძლიერ
 გადიდება. წინააღმდეგ შემთხვევაში, ჯერ კიდევ გატიტრის წინ გამოიყოფა მე-
 ტალის ჰიდროქსიდის ნალექი. ინდიკატორმა შერჩეულ pH-ის დროს უნდა წარმო-
 ქმნას კომპლექსი მოცემულ მეტალთან, მაგრამ ეს კომპლექსი არ უნდა იყოს უფ-

რო მდგრადი, ვიდრე მოცემული მეტალის კომპლექსი EDTA-თან. წინააღმდეგ შემთხვევაში ხდება ინდიკატორის „ბლოკირება“ და იგი არ იცვლის ფერს ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს.

გამოთვლის მაგალითისათვის განვიხილოთ რკინის გატიტრის პირობები. ძლიერ მჟავე არეში (pH 1), გამოვალთ რა EDTA-ს $pK_{საერთო}$ -დან, შეიძლება გავინჯარიშოთ მისი თავისუფალი იონების კონცენტრაცია. მივიღოთ, რომ რკინის გატიტრის შემდეგ ხსნარში რჩება EDTA 0,1N ხსნარის უარბი რაოდენობა 0,1 მლ 100 მლ მოცულობაში. ეს შეესაბამება 10^{-4} მოლ-ლიტრ კონცენტრაციას. აღვნიშნავთ რა EDTA მოლეკულას H_4Y , ვიპოვიოთ

$$[Y^{4-}] = \frac{K_{საერთ} [H_4Y]}{[H^+]^4} = \frac{10^{-21.2} \cdot 10^{-4}}{(10^{-1})^4} = 10^{-21.2}.$$

ამგვარად, EDTA-ს თავისუფალი იონების კონცენტრაცია ძალზე მცირეა, მოცემულ პირობებში შეიძლება მხოლოდ იმ მეტალების გატიტრება, რომლებიც EDTA-თან ძლიერ მდგრად კომპლექსებს წარმოქმნიან. მაგალითად, რკინის კომპლექსისათვის გვაქვს (იხ. ზემოთ): $pK_{კომპ.} = 25,1$. აქედან

$$\frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}]} = \frac{[Y^{4-}]}{K_{FeY^-}} = \frac{10^{-21.2}}{10^{-25.1}} \approx 10^4,$$

ე. ი. პრაქტიკულად მთელი რკინა (შეფარდებით $10^4 : 1$) შეკავშირებული იქნება EDTA-სთან, მიუხედავად ძლიერი მჟავე არისა.

ალუმინისათვის $pK_{კომპლ.} = 16,1$. ანალოგიური გამოთვლა გვიჩვენებს, რომ კომპლექსში შეკავშირებულ ალუმინის შეფარდება ალუმინის თავისუფალ იონთან Al^{3+} იქნება 10^{-8} . მაშასადამე, ამ პირობებში ალუმინი EDTA-თი არ გატიტრდება და ხელს არ შეუშლის რკინის გატიტრებას.

რ ა მ დ ე ნ ი მ ე კ ა ტ ი ო ნ ის გ ა ნ ს ა ზ ლ ე რ ა მ ა თ ი ე რ თ ა დ თ ა ნ ა ო ბ ის ა ს. მთავარი მეთოდები, რომლებიც გამოიყენება ნარევეში რამდენიმე კატიონის განსაზღვრისათვის შემდეგია:

1. ხ ს ნ ა რ ის მ ჟ ა ვ ე ი ა ნ ო ბ ის რ ე გ უ ლ ი რ ე ბ ა. ზემოთ აღნიშნული იყო, რომ მრავალვალენტოვანი იონები EDTA-სთან წარმოქმნიან ძალზე მდგრად კომპლექსებს. ამიტომ ცირკონიუმი შეიძლება გატიტროს თითქმის ყველა ელემენტის თანაობისას 2N მარილმჟავას არეში; რკინა, ბისმუტი და თორიუმი, თუ pH 2—3 ნებისმიერი ორგანოვალენტოვანი ელემენტების თანაობისას; თუთია, კადმიუმი, ტყეია და სხვა, თუ pH=7 კალციუმისა და მაგნიუმის თანაობისას და ა. შ..

ნარევეში კალციუმის და მაგნიუმის გატიტრისათვის იყენებენ მაგნიუმის ჰიდროქსიდის მცირე ხსნალობას. მაგნიუმის კომპლექსი EDTA-სთან მწვავე ტუტის მოქმედებით იშლება მაგნიუმის ჰიდროქსიდის გამოყოფით, მაშინ კალციუმის კომპლექსი EDTA-სთან მდგრადია, კალციუმის ჰიდროქსიდის წყალში უკეთ ხსნალობის გამო. ამიტომ ასე იქცევიან, როდესაც pH 10 (ამოკუტი ბუფერის არეში) ტიტრირებენ კალციუმისა და მაგნიუმის ჯამს. საცვლელი ხსნარის მეორე ნაწილს უმატებენ მწვავე ტუტეს (რომელიც კარბონატს არ შეიცავს) და მაგნიუმის ჰიდროქსიდის დალეკვის შემდეგ ტიტრირებენ კალციუმს.

2. შ ე მ ნ ი ლ ბ ა ვ ს ა შ უ ა ლ ე ბ ა თ ა გ ა მ ო ყ ე ნ ე ბ ა. ამ პრინციპზე დამყარებული გატიტრის მეთოდები გამომდინარეობს იქედან, რომ მეტალის ან მეტალების ჯგუფი შემნილბავ ნივთიერებასთან შეკავშირდება უფრო მდგრად კომპლექსში, ვიდრე EDTA-სთან ან დაილეკება და ა.შ. ასე მაგალითად, ალუმინი და ტიტანი ხელს უშლის იშვიათ მიწათა და ტუტე მიწათა ელემენტების გატიტრებას. მაგრამ Al და Ti შეიძლება შეინილბოს პიროკატეხინთან მდგრადი

კომპლექსის წარმოქმნით (უფრო ხშირად იყენებენ პიროკატეხინის სულფო-წარმოებულს — ტაირონს). იშვიათ მიწათა ელემენტები, აგრეთვე ინდიუმი და ტყვია შეიძლება გაიტვიტოს თუთიის, სპილენძის, კადმიუმის, კობალტის და სხვა მეტალის თანაობისას, თუ ამ უკანასკნელებს დაეკავშირებთ კალიუმის ციანიდთან მდგრად კომპლექსში. თუთიის, კადმიუმის და სხვა მეტალების გატიტვრას ხელს უშლის ვერცხლისწყალი (II). იგი შეიძლება ადვილად შეინიღბოს იოდით.

ზოგჯერ მიმართავენ შენიღბვის რეაქციის გამოყენების სხვა ხერხს. ასე მაგალითად, თუთიისა და კადმიუმის ნარევეში ჯერ გატიტრავენ ორივე მეტალის ჯამს. შემდეგ შეაქვთ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამატი. იგი არ შლის თუთიის კომპლექსს EDTA-სთან, მაგრამ მთლიანად შლის კადმიუმის კომპლექსს EDTA-სთან და კადმიუმი გადაჰყავს დიეთილდითიოკარბამატის ნალექში, რის შედეგადაც თავისუფლდება კადმიუმის ეკვივალენტური რაოდენობის EDTA. გამოყოფილ EDTA-ს ტიტრავენ თუთიის მარილის სამუშაო ხსნარით.

შენიღბვის გარდა, იყენებენ ხელშემშლელი იონების მოშორების ჩვეულებრივ ხერხებს დალექვით, ან ექსტრაქციით, ხოლო დაცილების შემდეგ საზღვრავენ ცალკეულ კომპონენტებს EDTA-თი გატიტვრით.

EDTA და იმინოდიმარამეაყას სხვა წარმოებულებს ფართოდ იყენებენ არა მარტო გატიტვრისათვის, არამედ მეტალების ანალიზისა და დაცილების სხვა მეთოდებში. კერძოდ, როგორც შენიღბავ საშუალებას დალექვისა და ექსტრაქციის სხვადასხვა პროცესებში, და აგრეთვე, იონგაცვლითი ფისების მიერ შთანთქმული იონების გამოტანისათვის.

წყლის საერთო ხისხის განსაზღვრა. საკლევ ხსნარს ტიტრავენ ნატრიუმის პალმიტინატით („პიდროლოზური გატიტრა“), ან ამუშავენ ნატრიუმის ტუტისა და ნატრიუმის კარბონატის კარბი გატიტრული ნარევეთ, რის შედეგადაც ხსნარს აცილებენ CaCO_3 -ისა და Mg(OH)_2 ნალექებისაგან და ტუტე სამუშაო ხსნარს ნაქარბს ტიტრავენ მეთაით.

ორივე ამ მეთოდით მუშაობის დროს საჭიროა წინასწარ საანალიზო წყლის ზუსტი განეიტრალება. წინასწარი განეიტრალების და გატიტვრის ცდომილება განსაკუთრებით ძლიერ ემჩნევა მცირე ხისხის მქონე წყლის ანალიზის დროს, კერძოდ, ორთქლის ქვაბების ევებისათვის გამოყენებულ ვაქუნილი წყლის ანალიზის დროს.

კომპლექსონით გატიტვრის დროს ხსნარში შეჰყავთ ტუტე ბუფერული ხსნარის ნაქარბი და წინასწარი განეიტრალება საჭირო აღარ არის; განეიტრალებით გამოწვეულ ცდომილება აცილებულია თავიდან. გარდა ამისა, ტრილონ B ხსნარით პირდაპირი გატიტრა ვაცილებით სწრაფი და მოხერხებულია.

ორთქლის ქვაბების ევებისათვის ხშირად სარგებლობენ კონდენსატით (ან ისეთი წყლებით, რომლებიც გაწმენდილია იონგაცვლითი მასების საშუალებით), მხოლოდ მცირედენ ბუნებრივი, გაუსუფთავებელი წყლის დამატებით. ასეთი წყალი ხასიათდება მცირე ხისხით. გარდა ამისა, კონდენსატი, რომელიც გაივლის მაცივრისა და სხვა სისტემების თითბერის მილებში, ხშირად ქუქუიანდება სპილენძის, თუთიისა და სხვა კატიონებით. ვინაიდან სპილენძი და სხვა კატიონები წარმოქმნის, აგრეთვე, კომპლექსს ტრილონ B-სთან და ბოჰავს ინდიკატორს, ამიტომ კალციუმისა და მაგნიუმის განსაზღვრისათვის საჭიროა მძიმე მეტალების გაუღენის თავიდან აცილება. ჩვეულებრივ ამას აღწევენ ხსნარში მცირე ოდენობით ნატრიუმის სულფიდის შეტანით*.

ინდიკატორად გამოიყენება რომელიმე საღებავთაგანი, რომელიც კალციუმთან შეფერილ კომპლექსს** წარმოქმნის, მაგალითად, ერიოქრომპეი T. ტუტე არეში ეს ინდიკატორი შეფერილია ღურჯად, კალციუმთან კი წარმოქმნის ღინისფერ წითლად შეფერილ ხსნად კომპლექსს.

* სხვადასხვა სახის სიკვამე წყლის ანალიზის დაწვრილებითი პირობები აღწერილია ინსტრუქციაში, რომელიც თან ახლავს „წყლის ხისხის განსაზღვრავი რეაქტივების ნაყრებს“ — იხ. აგრეთვე Д. А. Савиновский, Т. Б. Стопкель, Е. М. Якимец, ЖАХ, 8, 163, 1953, Ю. Ю. Лурье, З. В. Николаева, Зав. лаб. 17, 1071, 1951.

** დასახელებულ რეაქტივთა ნაყრებში სამი ინდიკატორია.

ანალიზის მსვლელობა. განსაზღვრისათვის იღებენ იმდენ წყალს, რომ კალციუმის და მაგნიუმის რაოდენობა შემდგომში დაგეგმულ არ აღემატებოდეს 0,5 მგ-ს, ამასთან 1 მლ 0,1N ტრილონ B ხსნარი შეესაბამება 0,1 მგ-ს; მაშასადამე, ანალიზისათვის მოხერხებულია წყლის აღება ისეთი რაოდენობით, რომ გატიტრება იხარჯებოდეს ტრილონ B-ს 0,1N ხსნარის დაახლოებით 5 მლ.

გამოსაყვანი წყლის ნიმუშს აზაებენ გამოხილი წყლით დაახლოებით 100 მლმდე და უმატებენ 4 მლ ტუტე ბუფერულ ხსნარს. ამ უკანასკნელს ამზადებენ შემდეგნაირად, 100 მლ 20%-იანი NH_4Cl და 100 მლ 20% ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარებს შეურევენ და გამოხილი წყლით 1 ლ-მდე მიიყვანენ. ბუფერული ხსნარის დამატების შემდეგ წვეთ-წვეთობით უმატებენ ინდიკატორის ხსნარს (ერიოქრომშავი—T) ხსნარის შესამჩნევ, მაგრამ არა ძალზე მეტ წითელ ლენისფერ შეფერვამდე. ამის შემდეგ ტრილონ B-ს ტიტრევენ სამუშაო ხსნარით ლურჯ-მომწვანო ელფერში გადასვლამდე.

ტრილონ B-ს ხსნარს ამზადებენ პრეპარატის ზუსტი წონაკიდან. ტრილონ B დაკრისტალბულია ორ მოლეკულა წყალთან, ე. ი. მისი ფორმულაა (იხ. ზემოთ) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; მისი გვერდულ-ტრეტი წონა ტოლია მოლეკულური წონის ნახევრისა*.

კალციუმის და მაგნიუმის შემცველობას (ჯამს) გამოთვლიან ჩვეულებრივი ხერხით. 1 ლტარი წყლის სიხისტეს მილიგრამ-გვერდულ-ტრეტი (H) გამოთვლიან შემდეგი ფორმულით:

$$H = \frac{N \cdot V \cdot 100}{V_x}$$

სადაც: V — გატიტრება დახარჯული ტრილონის სამუშაო ხსნარის მოცულობაა მლ-ით; V_x — განსაზღვრისათვის აღებული წყლის მოცულობა, მლ-ით.

* ტრილონ B-ს სამუშაო ხსნარის ტიტრს ადგენენ კალციუმის მარილის ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარით.

**ეკვივალენტობის წერტილის დადგენის
ელექტროქიმიური და ოპტიკური (აბარატურული)
მეთოდები. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის მეთოდი**

§ 123. ელექტროქიმიური მეთოდები

წინა თავებში აღწერილია მოცულობითი ანალიზისათვის სხვადასხვა ტიპის რეაქტივების გამოყენება. ამასთან ეკვივალენტური წერტილის დასადგენად იყენებენ ფერად ინდიკატორებს, ე. ი. ნივთიერებებს, რომლებიც შესაფერის პირობებში, ეკვივალენტობის წერტილის ანლოს იცვლიან თავიანთ შეფერილობას. უმეტეს შემთხვევაში ფერადი ინდიკატორები ძალზე მოხერხებულია და იძლევიან სრულიად დამაკმაყოფილებელ შედეგებს. მაგრამ ზოგჯერ ფერადი ინდიკატორის გამოყენება შეუძლებელია, მაგალითად, შეფერილი ან მღვრიე ხსნარების გატიტრის დროს. სხვა შემთხვევაში, მაგალითად, ძალზე განზავებული ხსნარების გატიტრის დროს ფერადი ინდიკატორების გამოყენებით. დაბოლოს მთელი რიგი რეაქტივებისათვის ინდიკატორის შერჩევა გაძნელებულია. არ შეიძლება განსაზღვრა საკმაო სიზუსტით წარმოებდეს.

ამ გარემოებასთან დაკავშირებით ეკვივალენტობის წერტილის განსაზღვრისათვის დამუშავებულია მთელი რიგი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. ამასთან გატიტრა სრულდება ჩვეულებრივი ხერხით, მხოლოდ ფერადი ინდიკატორის მაგიერ გამოიყენება ესა თუ ის ხელსაწყო, რომელიც ეკვივალენტობის წერტილის დადგენის საშუალებას იძლევა. ეკვივალენტობის წერტილის განსაზღვრის ზოგიერთი ასეთი მეთოდი მოკლე აღწერილია ქვემოთ.

რაოდენობითი ანალიზის ელექტროქიმიური მეთოდები შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად (იხ. § 5). პირველი ჯგუფის მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია რეაქციის პროდუქტის გაზომვაზე; მიეკუთვნება ელემენტის დაყოფის ელექტროწონითი და ელექტროქიმიური მეთოდები. ეს მეთოდები დაწვრილებით განხილულია მე-9 და მე-10 თავში. ამ ჯგუფთანვე მჭიდროდ დაკავშირებულია (მეთოდისათვის დამოკიდებულებით) კულონმეტრიული და პოლაროგრაფიული ანალიზი (იხ. თავი II). თუმცა მათ უჭირავთ განსაკუთრებული მდგომარეობა. პრაქტიკული თვალსაზრისით ელექტროწონითი ანალიზი განსაკუთრებით წარმატებით გამოიყენება, უმთავრესად მრავალი ფერადი მეტალის განსაზღვრისათვის, ანალიზის პოლაროგრაფიული მეთოდი კი — ამავე მეტალების მცირე კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის; დაახლოებით ასეთივე შეფარდებაშია ერთმანეთთან წო-

ნითი და კოლორიმეტრიული მეთოდები, რომლებსაც იყენებენ თითქმის ყველა ელემენტის დიდი (წონითი ანალიზი) ან მცირე (კოლორიმეტრიული ანალიზი) რაოდენობის განსაზღვრისათვის.

ელექტროქიმიური წონითი მეთოდების გარდა განიხილვენ მეთოდების მეორე ჯგუფს — მოცულობით ელექტროქიმიურ მეთოდებს. ამ მეთოდებით გატიტრის დროს ყურადღებას აქცევენ არა ინდიკატორის ფერის ცვლილებას, არამედ ხსნარის ელექტროქიმიური თვისებების ცვლილებას: მის ჟანგვით პოტენციალს (პოტენციომეტრიული გატიტრა), ან ელექტროგამტარობას (კონდუქტომეტრიული გატიტრა), ან პოლაროგრაფიულ დენის ძალას (ამპერმეტრიული გატიტრა).

და ბოლოს, მეთოდების მესამე ჯგუფი დამყარებულია თვით განსასაზღვრავი ნივთიერების (ზოგჯერ ქიმიური რეაქციის გარეშე) ელექტროქიმიურ თვისებებზე. ასე მაგალითად, საკვლევი ხსნარში შეიძლება ჩაეუშვათ წყალბადის ელექტროდი (იხ. § 50) და უშუალოდ პოტენციომეტრის ჩვენებით, გატიტრის გარეშე, შეიძლება წყალბად-იონთა კონცენტრაციის (ან pH) უშუალო განსაზღვრა. მსგავსი მეთოდები, დამყარებული პოტენციალის ცვლილებაზე, ცნობილია პოტენციომეტრის სახელწოდებით. პოტენციომეტრიული გატიტრა წარმოადგენს პოტენციომეტრის (ან პოტენციომეტრიული ანალიზის) ნაწილს.

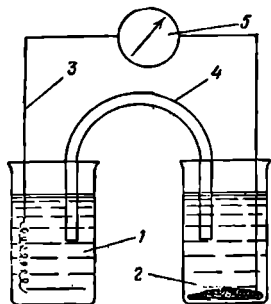
ზუსტად ასევე იყენებენ კონდუქტომეტრიულ მეთოდს. კონდუქტომეტრიული გატიტრის გარდა, იყენებენ ხსნარის ელექტროგამტარობის უშუალო გაზომვას. ელექტროგამტარობის (გატიტრის გარეშე) ცვლილებების გაზომვით შეიძლება მსჯელობა ამა თუ იმ ელექტროლიტის შემცველობაზე, წყლის შემცველობაზე კონცენტრირებულ მჟავებში და ა.შ.

დასახელებულ მეთოდებს დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს წარმოების კონტროლის ავტომატიზაციისათვის. პოტენციალის ან ელექტროგამტარობის გასაზომად ელექტროდების მოთავსება შეიძლება უშუალოდ საწარმოს ხელსაწყოებში. გამზომი ხელსაწყოები კი შეიძლება გამოტანილი იყოს ტექნოლოგიური პროცესების მართვის პუნქტებში. პოტენციალების ან ელგამტარობის გასაზომი ხელსაწყო შეერთებულია სარეგისტრაციო აპარატთან, და ამრიგად, აწარმოებენ ხსნარის კონცენტრაციის ცვლილების განუწყვეტელ გაზომვას პროცესის მსვლელობის დროს.

ეს ელექტროქიმიური მეთოდები უშუალოდ მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს არ ეკუთვნის, თუმცა მიზანშეწონილია მათი ერთდროულად განხილვა, მეორე ჯგუფის მეთოდებთან ერთად.

ელექტრომეტრიული ანუ პოტენციომეტრიული გატიტრა. ჭურჭელში 1 (ნახ. 95) მოთავსებულ საკვლევი ხსნარში ჩაუშვებენ შესაბამისი მეტალის მავთულს (ინდიკატორულ ელექტროდს); ასე მაგალითად, ვერცხლის მარილების გატიტრის დროს იყენებენ ვერცხლის მავთულს. ჟანგვა-აღდგენითი გატიტრის დროს იყენებენ პლატინას. საკვლევი ხსნარიან ჭურჭელს, ნახევრადგამტარი ტიხრის საშუალებით ან მილით 4, რომელიც შეესებულია ელექტროლიტის ხსნარით, აერთებენ სხვა ჭურჭელთან 2. ამ ჭურჭელში იმყოფება სხვა ნივთიერების ხსნარი, რომლის კონცენტრაცია მუშაობის დროს არ იცვლება. უფრო ხშირად იყენებენ ძნელად ხსნადი ერთვალენტოვანი ვერცხლისწყლის მარილებს (მაგალითად, Hg_2Cl_2 ან Hg_2SO_4). ასეთი ჭურჭლის ფსკერზე ასხამენ ვერცხლისწყალს, რომელიც ამავე დროს წარმოადგენს ელექტროდს.

ამ ელექტროდს უწოდებენ სტანდარტულ ან შესადარებელ ელექტროდს, რადგანაც მუშაობის დროს მისი პოტენციალი არ იცვლება, იმ დროს, როდესაც ჰურკელ 1-ში 3 ელექტროდის პოტენციალი მკვეთრად იცვლება გატიტრის დროს კონცენტრაციის შეცვლის შედეგად. 1 და 2 ჰურკლები ხსნარებითა და ელექტროდებით, რომლებიც შეერთებულია ნახევრადგამტარი ტიხრით, წარმოადგენს გალვანურ ელემენტს. ამ ელემენტის ემ იზომება სპეციალური ხელსაწყოთა საშუალებით პოტენციომეტრით 5. მე-2 ჰურკელში კონცენტრაცია არ იცვლება; მაშასადამე, გალვანური ელემენტის ელექტრომომძრაებელი ძალის ცვლილება განპირობებულია 1 ჰურკელში მიმდინარე პროცესებით. ამასთან დაკავშირებით საკვლევ ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდს (3) უწოდებენ ინდიკატორულ ელექტროდს.



თუ ჰურკელში ჩაუშვებთ ვერცხლის მავთულს და ჩაეხსნამთ $AgNO_3$ ხსნარს, მაშინ მავთული ამ სისტემაში იძენს დადებით მუხტს. დადებითი მუხტი გაპირობებულია ხსნარში Ag^+ იონების არსებობით, რომლებიც იზიდავენ ელექტრონებს და გარდაიქმნებიან მეტალურ ვერცხლად:

$Ag^+ + e = Ag_{sp}$

ნახ. 95. პოტენციომეტრიული გატიტრის ჰურკლის სქემა: 1 — ჰურკელი გამოსავლელი ხსნარით; 2 — სტანდარტული ელექტროდი; 3 — ინდიკატორული ელექტროდი; 4 — შემპირებული მილი; 5 — პოტენციომეტრი.

გატიტრის დასაწყისში იონთა კონცენტრაცია ნელა მცირდება, ხოლო ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს ხდება კონცენტრაციის მკვეთრი ცვლილება, ეს კი იწვევს ძაბვის მკვეთრ ცვლილებას აღწერილ გალვანურ ელემენტში. ამრიგად, დაძაბულობის ნახტომი (პოტენციალის ნახტომი) წარმოადგენს ეკვივალენტობის წერტილის მაჩვენებელს.

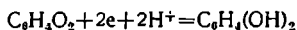
პოტენციომეტრიული გატიტრის ტექნიკა და მეთოდოლოგია კარგად არის დამუშავებული, რადგანაც პოტენციომეტრიის დიდი მნიშვნელობა აქვს, ანალიზური ქიმიის კვლევის საქმეში და მეცნიერების მთელ რიგ დარგებში.

პოტენციომეტრიული გატიტრა მოცულობითი ანალიზში გამოიყენება შედარებით იშვიათად. ფერადი ინდიკატორების გამოყენების შესაძლებლობა მნიშვნელობას უკარგავს რთული აპარატების გამოყენებას ეკვივალენტობის წერტილის დადგენისათვის. პოტენციომეტრიულ გატიტრას იყენებენ ანალიზის იმ შემთხვევაში, როცა ხსნარი შეფერილია ან შეიცავს ნალექს. პოტენციომეტრიულ გატიტრას იყენებენ, აგრეთვე, როცა აუცილებელია ნარევეში ორი ან მეტი კომპონენტის განსაზღვრა. ასე მაგალითად, ანალიზის ჩვეულებრივ მეთოდებში ნატრიუმის იონი და ქლორიდის ნარევეში მათი განსაზღვრა მოითხოვს საკმაოდ დიდ დროს: პოტენციომეტრიულად ადვილად შეიძლება ანალიზის ჩატარება ასეთ ნარევეში მისი გატიტრისას ვერცხლის ნიტრატის ერთი და იგივე ხსნარით, რადგანაც ამ დროს შეიძლება პოტენციალის ორი ცალკეული ნახტომი. ასევე შეიძლება რამდენიმე დამყენავის და აღმდგენლის ნარევის ანალიზი და სხვა.

პოტენციომეტრიულ გატიტერას ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის მუდმივას, მისი ხასიათის და აგრეთვე, ექვივალენტობის წერტილთან ახლოს ნივთიერებათა კონცენტრაციის ცვლილებების შესასწავლად. ამასთან დაკავშირებით პოტენციომეტრიულ გატიტერას ხშირად იყენებენ ფერადი ინდიკატორების სწორად შერჩევისათვის.

პოტენციომეტრიულ მეთოდს დიდი მნიშვნელობა აქვს წყალბად-იონების კონცენტრაციის (ხსნარის pH) დადგენისათვის. წყალბადის ელექტროდს გარდა (იხ. § 50) ამ მიზნებისათვის შემუშავებულია მრავალი სხვა ელექტროდი, რომელთა შორის უფრო გავრცელებულია ქინჰიდრონისა და მინის ელექტროდი.

ქ ი ნ ჰ ი დ რ ო ნ ი — ქინონისა და ჰიდროქინონის მოლეკულური ნაერთია. დაქანვულ და აღდგენილ ფორმას შორის წონასწორობა გამოისახება ტოლობით:



ამ წყვილის უნაკვეთი პოტენციალი დამოკიდებულია ხსნარში წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე. საკვლევ ხსნარში pH გასაზომად უმატებენ მცირე რაოდენობა ქინჰიდრონს, ჩადებენ პლატინის ელექტროდს და ზომავენ მის პოტენციალს. ხსნარის წყალბად-იონების კონცენტრაციასა და პლატინის ელექტროდს შორის კავშირი გამოისახება ტოლობით

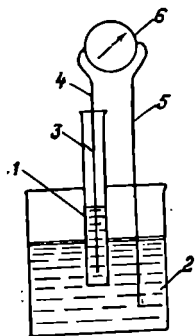
$$E = E_0 + 0,06 \lg [H^+]$$

წ მინის ელექტროდის მოქმედება დამყარებულია იმაზე, რომ მინის თხელ კედელსა და წყალხსნარს შორის წარმოიქმნება პოტენციალთა სხვაობა, რომლის სიდიდე დამოკიდებულია წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე ხსნარში. მინის ელექტროდი წარმოადგენს სპეციალურ აღვილობადი მინის თხელკედლიან მემბრანას, რომელიც მიჩრილულია მინის მიღზე. მიღში ასხამენ წყალბად-იონთა ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარს და მიღს ჩაუშვებენ საკვლევ ხსნარში. შიგნით და გარეთ ხსნარში შეჰყავთ ორი შესაღარებელი ელექტროდი და საზღვრავენ. პოტენციალთა სხვაობას მათ შორის. ამ სხვაობის სიდიდე ისაზღვრება ხსნარის წყალბად-იონთა კონცენტრაციით.

მინის ელექტროდი სქემატურად გამოსახულია ნახ. 96-ზე. მისი უპირატესობა ქინჰიდრონის ელექტროდთან შედარებით ის არის, რომ აღნიშნული ელექტროდით შესაძლებელია pH-ის განსაზღვრა ტუტე ხსნარებში. იგი აგრეთვე მდგრადია დამყანავეების მიმართ. წარმოების კონტროლის დროს ხშირად სარგებლობენ არა პოტენციომეტრიული გატიტერის მეთოდით, არამედ უშუალოდ ზომავენ ელექტროდის (გატიტერის გარეშე) პოტენციალს. ელექტროდს ათავსებენ ამა თუ იმ აპარატში, სადაც მიმდინარეობს ტექნოლოგიური პროცესი და პოტენციალის გაზომვით პოულობენ ხსნარის pH-ის მნიშვნელობას. ამ მეთოდს იყენებენ განუწყვეტელი ავტომატური კონტროლისათვის შაქრის, საფეიქრო და წარმოების სხვა დარგში.

კონდუქტომეტრიული გატიტერა. მეავეებისა და ფუძეების გატიტერისას, აგრეთვე ისეთი გატიტერისას, როცა აღვილი აქვს ნალექების წარმოქმნას, აგრეთვე მთელ რიგ სხვა შემთხვევებში ხდება ელექტროლიტის საერთო კონცენტრაციის ცვლილება. ეს კი იწვევს ხსნარის ელექტროგამტარობის ცვლილებას. გატიტერის მონაცემების საფუძველზე აგებენ გრაფიკს. აბსცისთა ღერძზე გადაზომავენ, სამუშაო გატიტრული ხსნარის მილილიტრების რაოდენობას, ხოლო ორდინატთა ღერძზე — ხსნარის ელექტროგამტარობას. ტიტრირავენ სამუშაო ხსნარის თანაბ-

რი ულუფებით და ყოველთვის აღნიშნავენ მის ელექტროგამტარობას. დაკვირვების შედეგი გადააქვთ გრაფიკზე წერტილის სახით და შემდეგ წერტილებს აერთებენ ხაზით. ლებულობენ აბსცისთა ღერძისადმი სხვადასხვა კუთხით დახრილ ორ მრუდს, რომლებიც ახლოს არიან სწორთან. ხაზების გადაკვეთის წერტილი შეესაბამება ეკვივალენტობის წერტილს.



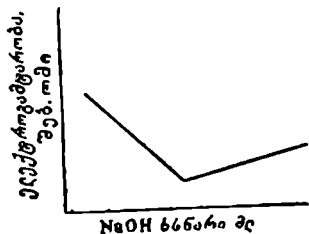
ნახ. 96. მინის ელექტროლის სქემა:

- 1—სწრაფი კონცენტრაციის ხსნარი, 2—გამოსაყვლელი ხსნარი,
- 3—მინის ელექტროდი,
- 4, 5—შესადარებელი ელექტროდი,
- 6—პოტენციომეტრი.

ელექტროგამტარობას. ამ პირობებში ძნელია ელექტროგამტარობის მცირე ცვლილების შემჩნევა, რომელსაც ადგილი აქვს გატიტრისას.

ძლიერ განზაებულ ქმეაგებისა და ფუძეების გატიტრის დროს და აგრეთვე ზოგიერთ დალეკვის რეაქციაში კონდუქტომეტრიულ მეთოდს აქვს უპირატესობანი სხვა მეთოდებთან შედარებით. ეს მეთოდი გამოიყენება, აგრეთვე შეფერილი და მღვრიე ხსნარების გატიტრის დროს.

უფრო ფართოდ გამოიყენება კონდუქტომეტრიული მეთოდი გატიტრის გარეშე. ზოგიერთ შემთხვევაში უშუალოდ, ხსნარის ელექტროგამტარობის გაზომვით შეიძლება განისაზღვროს ელექტროლიტის კონცენტრაცია (სხვა ელექტროლიტების არათანაობისას). მსგავსი საშუალებით შეიძლება, მაგალითად, განისაზღვროს გოგირდისა და ძმარმეავეს შემცველობა მათ კონცენტრირებულ ხსნარებში. უწყლო H_2SO_4 (და ასევე CH_3COOH) თითქმის არ ატარებს დენს; ელექტროგამტარობა ძლიერ იზრდება წყლის შემცველობასთან დაკავშირებით. გამოიყენებულა აგრეთვე მეთოდები, რომლებიც დაკავშირებულია ქიმიურ რეაქციებთან. ასე მაგალითად, ლუმელის გაზებში CO_2 -ის განუწყვეტელი განსაზღვრისათვის, გაზს ატარებენ $BaCO_3$ -ის სუსპენზიის



ნახ. 97. ელექტროგამტარობის ცვლილება გატიტრის დროს.

მცველობა მათ კონცენტრირებულ ხსნარებში. უწყლო H_2SO_4 (და ასევე CH_3COOH) თითქმის არ ატარებს დენს; ელექტროგამტარობა ძლიერ იზრდება წყლის შემცველობასთან დაკავშირებით. გამოიყენებულა აგრეთვე მეთოდები, რომლებიც დაკავშირებულია ქიმიურ რეაქციებთან. ასე მაგალითად, ლუმელის გაზებში CO_2 -ის განუწყვეტელი განსაზღვრისათვის, გაზს ატარებენ $BaCO_3$ -ის სუსპენზიის

ზსნარში. ბარიუმის კარბონატი მცირედ ხსნაღია, მხოლოდ წყალხსნარებში CO_2 -ის შოქმეღებით წარმოიქმნება საკმაოდ კარგად ხსნადი ბარიუმის ჰიდროკარბონატი



წონასწორული მღგომარეობა ლემელის გაზში დამოკიდებულია CO_2 -ის რაოდენობაზე, ე. ი. CO_2 -ის პარციალურ წნევაზე. ხსნარის ელექტროგამტარობის ცვლილება კი დამოკიდებულია $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ -ის კონცენტრაციის ცვლილებაზე. ამრიგად, უშუალოდ ხსნარის ელექტროგამტარობით ხელსაწყოს დაყალიბება საშუალებას იძლევა თვალი ვადვენოთ ლემელის გაზში CO_2 -ის შემცველობას.

გაზების ავტომატური ანალიზის დროს იყენებენ აგრეთვე თერმოკონდუქტომეტრიულ მეთოდს. ამ შემთხვევაში ზომავენ გამავალ გაზში მოთავსებული გახურებული პლატინის მავთულის ელექტროგამტარობას. გაზის შედგენილობასთან დამოკიდებულებით იცვლება მისი თბოგამტარობა. თბოგამტარობის ცვლილება იწყვეს გახურებული მავთულის ტემპერატურის ცვლილებას, ხოლო ტემპერატურის ცვლილებით იცვლება პლატინის ელექტროგამტარობა.

მაღალსიხშირული გატიტვრა. უკანასკნელ წლებში განვითარდა კონდუქტომეტრიის ახალი დარგ—დენის მაღალ სიხშირეზე გატიტვრა*. ჩვეულებრივ კონდუქტომეტრიულ მეთოდთან შედარებით, სადაც გამოყენებულია მცირე სიხშირის ცვალებადი დენი, მაღალსიხშირული გატიტვის დროს იყენებენ მაღალი სიხშირის დენს — ათეულათასი ჰერციდან ასეულ მეგაჰერცამდე.

მაღალსიხშირული გატიტვის მთავარი უპირატესობა ის არის, რომ შესაძლებელია ელექტროდების მოთავსება ჭურჭლის გარეთ და არ არის საჭირო მისი ხსნარში ჩაშვება. დაბალი სიხშირის ცვალებადი დენი არ ვადის მინის ჭურჭლის კედელში მისი დიდი წინააღმდეგობის გამო. დენის სიხშირის ვადიდებით წინააღმდეგობა მცირდება. თუ ეს სიხშირე საკმაოდ დღია, ჭურჭლის კედელსა და ხსნარს შორის იწყება დენის ვავლა. როგორც ჩვეულებრივ კონდუქტომეტრიული გატიტვის დროს, დენის ძალა დამოკიდებულია ხსნარის ელექტროგამტარობაზე, რომელიც იცვლება გატიტვის დროს ელექტროლიტის კონცენტრაციის ცვლილებასთან დაკავშირებით.

მაღალსიხშირული და ჩვეულებრივი კონდუქტომეტრიული გატიტვის მრუდების საერთო სახე დაახლოებით ერთნაირია. ორივე შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილს პოულობენ ელექტროგამტარობის მინიმუმით. მაღალსიხშირული გატიტვის გამოყენება ხელსაყრელია ხსნარებში ისეთი ნივთიერებების განსაზღვრისათვის, რომლებიც შვიცავს მყარ შეწონილ ნაწილაკებს, ფისებს, პლასტმასებს და სხვა, დენის ცუდად გამტარ და ელექტროდების გამაქუქვიანებელ ნივთიერებებს. გაქუქვიანებული ელექტროდები დენის გატარებას წყვეტენ, რის გამოც ხსნარის ელექტროგამტარობის ზუსტი ვაზომვა ძნელდება, ან უშუალებელი ხდება. მაღალი სიხშირის დენის ვავლის დროს კი ხელს არ უშლის, რადგან ელექტროდები ვანლაგებულია ჭურჭლის გარეთა კედელზე.

ამპერმეტრიული გატიტვრა. ეს მეთოდი დაკავშირებულია პოლაროგრაფიული მეთოდის პრინციპებთან (იხ. თავი 11).

ვერცხლისწყლის წვეთურ კათოდსა და ვერცხლისწყლის დიდ ანოდს შორის მყარდება ძაბვა, რომელიც სრულიად საკმარისია კათოდზე ამა თუ იმ მეტალის, მა-

* იხ. В. А. Заринский, Д. И. Кошкин, ЖАХ, 929, 1954, 10, 111, 1955; В. А. Заринский, И. Р. Мандельберг, Зав. лаб. 22, 262, 1956.

გალითად, ტყვიის გამოსაყოფად. მაგრამ თუ ტყვია ხსნარში არ არის (ან ძლიერ მცირეა), ელექტროლიზს ადვილი არ ექნება და გალვანომეტრი დენის არარსებობას უჩვენებს. დენი გაივლის მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ხსნარში გაჩნდება ტყვიის იონი*.

მთელი რიგი ანიონების, მაგალითად PO_4^{3-} განსაზღვრისათვის, გამოსაყვლევ ხსნარს ასხამენ 266 გვერდზე აღწერილ საელექტროლიზო ჭურჭელში და პოლუსებზე მოსდებენ საჭირო ძაბვას. ზემოთ ნათქვამის თანახმად, დენი დასაწყისში არ გადის. ნეიტრალურ ხსნარს ტიტრაცენ ტყვიის ნიტრატით და აკვირდებიან: გადის თუ არა დენი საელექტროლიზო ჭურჭელში. დასაწყისში ტყვია რეაგირებს ფოსფატთან ტყვიის ფოსფატის წარმოქმნით. ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ ხსნარში წარმოიქმნება ტყვიის იონის სიჭარბე. ეს შეიმჩნევა გალვანომეტრის ისრის გადახრით, რადგან ტყვიის იონის წარმოქმნისას იწყება ხსნარის ელექტროლიზი.

ამპერმეტრულ გატიტრას ხშირად იყენებენ ანიონების განსაზღვრისათვის. პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე კატიონების განსაზღვრას დალექვის მეთოდით ორგანული რეაქტივების გამოყენებისას. ასე მაგალითად, კუპფერონის ხსნარით ტიტრაცენ ტიტანს, ცირკონიუმს. ოქსიჰინოლინის ხსნარით—კალიუმს, თუთიას და ალუმინს. ამას გარდა, ცნობილია კატიონების განსაზღვრის მეთოდები კომპლექსომეტრიული გატიტრით.

ამპერმეტრული გატიტრისას ხშირად ვერცხლისწყლის წვეთური ელექტროდის ნაცვლად იყენებენ პლატინის მყარ მიკროელექტროდს; დენის ძალის გადიდებისა და განსაზღვრის მგრძობიარობის გაზრდის მიზნით ზოგჯერ ელექტროდის ბრუნვას აწარმოებენ სპეციალური მოტორით. გატიტრისათვის მშრალი ელექტროდის გამოყენება ხელსაწყოს ძლიერ ამარტივებს და ადვილ ხელმისაწვდომს ხდის ნაკლებ მოწყობილი ლაბორატორიებისათვისაც კი. ამპერმეტრული გატიტვრა გამოყენებულია შედარებით დიდი კონცენტრაციის ნივთიერებისათვის; სადაც პოლაროგრაფიული მეთოდი არ იძლევა საჭირო სიზუსტეს.

§ 124. ფოტოტურბიდიმეტრიული გატიტვრა

დალექვის მეთოდის საერთო დახასიათებისას (§ 116) აღნიშნული იყო, რომ აქ ხმარებული რეაქციები ნაკლებად გამოიყენება მოცულობით ანალიზში. მთავარი მიზეზი ასეთი შეზღუდულობისა მდგომარეობს დალექვის მრავალი რეაქციებისთვის შესაფერისი ინდიკატორების უქონლობაში. მთელი რიგი მკვლევარების მიერ** შესწავლილია დალექვის რეაქციების გამოყენების შესაძლებლობა, მოცულობით ანალიზში, სადაც ეკვივალენტობის წერტილი გატიტრის პროცესში განისაზღვრება შემდგომევის ხარისხით.

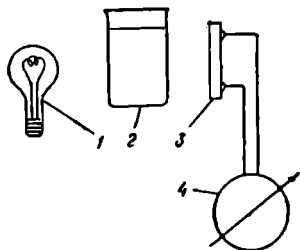
ამ ხერხით გატიტრის დროს აგებენ გრაფიკს. აბსცისთა ღერძზე გადაიზომება დამატებული გატიტრული ხსნარის მოცულობა, ხოლო ორდინატების ღერძზე—შემდგომევის ხარისხის ესა თუ ის მახასიათებელი (იხ. ქვემოთ). გატიტრის დროს მიღებულ გაზომვის შედეგებს აღნიშნავენ წერტილებით, ხოლო შემდეგ წერტილებს შეაერთებენ ხაზით. მიღებული მრუდი ხასიათდება ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს მეტ-ნაკლები მკვეთრი გარდატეხით.

* სხვა უფრო ადვილად გამოსაყოფი მეტალის არათანაობისას.

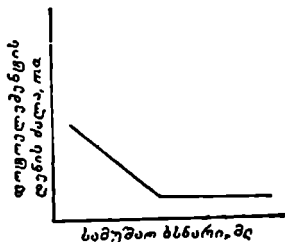
** М. Л. Челелевский и др., Зав. лаб. 11, 498, 769, 1945 და სხვ.; Ю. Ю. Лурье, Э. М. Таль, იქვე გვ. 504 და 788; И. В. Тананаяв, ЖАХ, 3, 31, 1948, 4, 67, 212 1949; 5, 82, 1950; Б. Е. Резник, Г. Л. Федорова. Там же,, 3, 92, 1948, აგრეთვე სხვა შრომება.

თუ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარს დავუმატებთ ვერცხლის ნიტრატს, ხსნარი შემღვრევა ვერცხლის ქლორიდის წარმოქმნის გამო. სიმღვრივე მატულობს მანამ, სანამ ვერცხლის ნიტრატის ეკვივალენტური რაოდენობა არ იქნება დამატებული. ამის შემდეგ ნალექი პრაქტიკულად აღარ წარმოიქმნება და ხსნარის შემღვრევის ხასიათი თითქმის მუდმივი რჩება.

სიმღვრივის ინტენსივობა შეიძლება განისაზღვროს ორი ხერხით. ორივე შემთხვევაში მოხერხებულია გამოვიყენოთ ფოტოელემენტი — ხელსაწყო, რომელიც იძლევა სხედასხვა დენის ძალას, რაც დამოკიდებულია მათი განათების ინტენსივობაზე. ერთი ხერხით საკვლევ ხსნარს დგამენ დენის წყაროსა და ფოტოელემენტს შორის (ნახ. 98). ამ შემთხვევაში, გატიტრის დროს წარმოქმნილი სიმ-

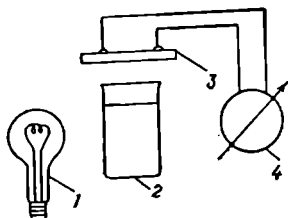


ნახ. 98. ფოტოტურბიდიმეტრიულ გატიტრებაში გამოყენებული ხელსაწყოების სქემა: 1—ნათურა; 2—გამოსაკვლევი ხსნარი; 3—ფოტოელემენტი; 4—გალვანომეტრი.



ნახ. 99. დენის ძალის ცვლილება ფოტოტურბიდიმეტრიული გატიტრის დროს.

ღვრივის გამო, ფოტოელემენტის განათება სუსტდება, რის შესაბამისად სუსტდება აგრეთვე ფოტოელემენტის დენის ძალა. ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ ხსნარის სიმღვრივე და მამასადამე, დენის ძალა რჩება მუდმივი (იხ. გატიტრის მრუდი, ნახ. 98). ამ მეთოდს ეწოდება ფოტოტურბიდიმეტრიული გატიტრის მეთოდი.



ნახ. 100. ფოტონეფლომეტრიულ გატიტრებაში გამოყენებული ხელსაწყოების სქემა: 1—ნათურა, 2—გამოსაკვლევი ხსნარი, 3—ფოტოელემენტი, 4—გალვანომეტრი.



ნახ. 101. ფოტოელემენტის დენის ძალის ცვლილება ფოტონეფლომეტრიული გატიტრის დროს.

მეორე ხერხით ფოტოელემენტს დგამენ საკვლევ ხსნარში გამავალი სინათლის სხივის პერპენდიკულარულად (ნახ. 100). ხსნარში სიმღვრივის არწარმოქმნის შემთხვევაში ფოტოელემენტს არ ხვდება სინათლე, და ამრიგად, დასაწყისში გალ-

ვანომეტრის ისარი არ გადაიხრება. სიმღერის გამოჩენასთან ერთად ხსნარის ნაწილაკები განაბნევენ სინათლეს, რომელიც ხვდება ფოტოელემენტზე და გალვანომეტრზე და ისარი გადაიხრება. დენის ძალა დიდდება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე, რის შემდეგ რჩება მუდმივი (იხ. გატიტერის მრუდი, ნახ. 101).

ასეთ ხერხს ეწოდება ფოტონეფლომეტრიული გატიტერა. ორივე მეთოდის გამოყენება შეიძლება დალექვის მეთოდებზე დამყარებულ სხვადასხვა განსაზღვრებებში. ორივე განხილულ შემთხვევაში სერიოზული სიძნელე დაკავშირებულია ზენაჭერი ხსნარის წარმოქმნასთან და აგრეთვე ელექტროლიტის გაყვანასთან ნალექის ნაწილაკების მარცვლის სიდიდებზე.

ზენაჭერი ხსნარების წარმოქმნის გამო სამუშაო გატიტრული ხსნარების დამატებისას ნალექი სწრაფად არ წარმოიქმნება და ამიტომ შემღვრევის ინტენსივობის ცვლილება ჩამორჩება კონცენტრაციის ცვლილებას (გატიტერის მრუდის შესაბამისად). თუ ეკვივალენტობის წერტილში (და აგრეთვე სხვა წერტილებშიც) შეწყვეტილი იქნება სამუშაო ხსნარის დამატება, მაშინ შემღვრევის ხარისხი განაგრძობს მომატებას. ეს გარემოება აძნელებს მეთოდის გამოყენებას კრისტალური ნალექების წარმოქმნის შემთხვევაში (მაგალითად, BaSO_4 , MgNH_4PO_4), რომლებსათვისაც დამახასიათებელია ზენაჭერი ხსნარების წარმოქმნა. ამის გარდა, ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს ხშირად იცვლება ნაწილაკის მუხტი (იხ. მე-3 თავი). ამის შედეგად იცვლება ნაწილაკების სიდიდე და რიცხვი, რაც ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს იწვევს შემღვრევის ხარისხის სხვადასხვანაირ მერყეობას. ეს გარემოება განსაკუთრებით შესამჩნევია ამორფულ ნალექებში, რომლებსაც ძლიერ განვითარებული ზედაპირი აქვს.

ტურბიდიმეტრიული და ფოტონეფლომეტრიული გატიტერის მეთოდებს მნიშვნელობა აქვს დალექვის პროცესის შესასწავლად და აგრეთვე ზოგიერთ ანალიზურ განსაზღვრაში.

§ 125. ავტომატური გატიტრვა

საქარხნო და საწარმოო ლაბორატორიებში ხშირად საჭიროა მრავალი სინჯის ერთნაირი ტიპის სერიის გატიტრვა. ეს ზრდის გატიტერის პროცესის ავტომატიზაციის შესაძლებლობას, რომელიც მოხერხებულად შეუთავსდება ეკვივალენტობის წერტილის დადგენის ზემოთ განხილულ ერთ-ერთ ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდს.

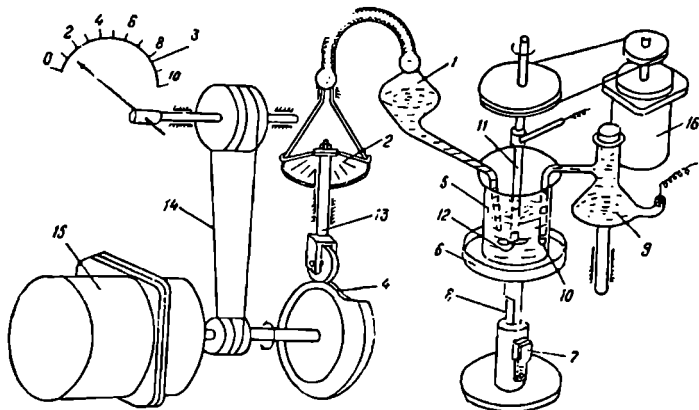
ნახ. 102. ნაჩვენებია ერთ-ერთი ასეთი ტიტრატორის* სქემა, რომელიც გამოყენებულია ამპერმეტრიული, პოტენციომეტრიული, ფოტომეტრიული და სხვა მეთოდებით გატიტერისას.

განვიხილოთ პოტენციომეტრიული მეთოდით ეკვივალენტობის წერტილის დასადგენად ტიტრატორის გამოყენება.

პიპეტიდან (1) მასთან ჰერმეტიკულად მიერთებული მოქნილი მემბრანის (2) მეშვეობით გასატიტრი ხსნარი ხვდება საანალიზო ხსნარიან კიჭაში (5). მემბრანა გადაინაცვლებს ზევით საბიძგელათი, რომელიც შეერთებულია მუშტურათი (4) და ღვედური გადაცემის (14) საშუალებით ელექტროდრავასთან (15). ეს უკანასკნელი იმავე ღვედური გადაცემით სინქრონულად გადაინაცვლებს სკალაზე (3) ისარს, რომელიც აღნიშნავს გატიტრვაზე დახარჯული ხსნარის მოცულობას.

* იხ. Г. И. Блях, Ю. В. Горелкинский, И. Г. Гринман, А. Я. Соколова, Б. Н. Шуляр. Зав. лаб., 20, 1426, 1960.

საანალიზო ხსნარში ჩაშვებულია ინდიკატორული ელექტროდი (12), რომელიც რეაგირებს გასატიტრაცი იონების კონცენტრაციაზე ხსნარში და სტანდარტული ელექტროდი (9), რომელიც ხსნართან დაკავშირებულია ფილტრით (10). გამტარები ელექტროდებიდან შეერთებულია ელექტრულ სქემასთან (ნაჩვენები არ არის), რომელიც აწყობილია ნახევრადგამტარებზე. ელექტრული სქემა რეალეს სისტემით ელექტროძრავას რთავს იმ მომენტში, როცა ინდიკატორული ელექ-



ნახ. 102. ავტომატური ტიტრაციის სქემა.

1—ბიჰეტი, 2—მოქნილი მემბრანა, 3—ვატიტრაზე დახარჯული ხსნარის ასათეული სკალა, 4—მუშტა, 5—ჭიქა გასატიტრი ხსნარისათვის, 6—პატარა მაგიდა, 7, 8—ზამბარა და ცილინდრული ლეროს ლაჯი და მაგიდის გადასაწვეად ვერტიკალურ მდგომარეობაში დასამაჯებლად, 9—სტანდარტული ელექტროდი, 10—სტანდარტული ელექტროდის მინის ფილტრი, 11—სარეველა, 12—პლათინის ელექტროდი, 13—მემბრანის საბიძგლა, 14—ლევდური გადაცემა, 15—ელექტროძრავა, 16—სარეველას ელექტროძრავა.

ტროდის პოტენციალი აღწევს ექსპერიმენტატორისაგან წინასწარ დადგენილ სიდიდეს, რაც ახასიათებს გასატიტრი იონების კონცენტრაციას ეკვივალენტობის წერტილში.

ტიტრატორი შეიძლება აგრეთვე გამოიყენონ კოლორიმეტრიული, ან ნეფელომეტრიული ვატიტრისათვის, ამ შემთხვევაში იყენებენ ფოტოელემენტებს. როცა ეკვივალენტობის წერტილისათვის დამახასიათებელი ინდიკატორის შეფერვა მიიღება. ფოტოელემენტის დენი ლებულობს გარკვეულ სიდიდეს, რომლის დროსაც რეალე წყვეტს ელექტროძრავას მუშაობასა და გასატიტრი ხსნარის დამატებას.

მ ე ს ა მ ე ნ ა წ ი ლ ი

გაზთა და ჩთულ მესალათა ანალიზი

გაზთა ანალიზი

§ 126. გაზთა ანალიზის მეთოდების ზოგადი დანაწინათება

გაზთა და ანალიზის შედეგად მიღებულ გაზოვანი ნივთიერებების ანალიზი განაპირობებს მუშაობის განსაკუთრებულ ტექნიკას, რაც ორ გაზს შორის გამოყოფი ზედაპირის უქონლობით არის გამოწვეული. სავსებით ცხადია, რომ თხევადი და მყარი ნივთიერებების ანალიზის ხერხებისაგან განსხვავებით, გაზთა ანალიზის დროს ნიმუშის შერჩევა და ანალიზის მსვლელობა (მსგავსი რეაქციების გამოყენების დროსაც კი) მოითხოვს განსაკუთრებულ მიდგომას. ეს მდგომარეობა კი განაპირობებს გაზთა ანალიზის და მასთან დაკავშირებული საკითხების გამოყოფას რაოდენობითი ანალიზის ცალკეულ მეთოდებად.

ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე ძალიან ცოტა ნივთიერებებია გაზოვან მდგომარეობაში, რის გამოც გაზთა ანალიზის მეთოდებიც მცირერიცხოვანია. მიუხედავად ამისა, მთელი რიგი მნიშვნელოვანი განსაზღვრები დაკავშირებულია გაზთა ანალიზის მეთოდიკასთან (წვის შედეგად მიღებული გაზების, ბუნებრივი გაზების ანალიზი და ა. შ.), ამიტომაც გაზთა ანალიზის შედეგები საკმაოდ ზუსტად არის დამუშავებული.

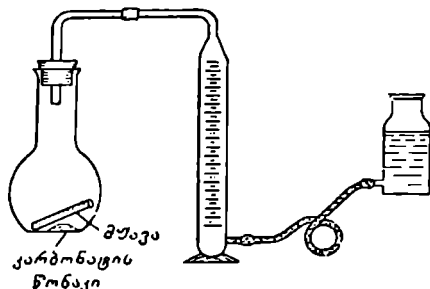
გაზთა ანალიზის მთელ რიგ მეთოდებს შორის საჭიროა განვასხვავოთ გაზების ანალიზი* და გაზმოცულობითი მეთოდები.

გაზების ანალიზი წარმოადგენს გაზთა ნარევიში ცალკეული კომპონენტების განსაზღვრას. გაზმოცულობითი მეთოდები ან გაზვალუმეტრია მიეკუთვნება, კერძოდ, რაოდენობითი ანალიზის პირველ ჯგუფს (იხ. § 5), ანუ მეთოდებს, რომლებიც ემყარება რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის გაზომვას. გაზმოცულობით მეთოდს უწოდებენ რაოდენობითი ანალიზის მეთოდს, რომლის დროსაც განსასაზღვრავი კომპონენტი გადაყავთ გაზოვან ნაერთში, რის შემდეგაც ზომავენ რეაქციის შედეგად მიღებულ გაზოვანი პროდუქტის მოცულობას.

ასე, მაგალითად, კარბონატებში ნაშირმქეავს (დაკავშირებული) შემცველობის განსასაზღვრავად იქცევიან შემდეგნაირად: კარბონატის წონაკს ათავსებენ კოლბაში სინჯარის გვერდით, რომელშიც მქეავა ჩასხმული (ნახ. 103). გაზის მოცულობის გასაზომად კოლბას უერთებენ ბიურეტს. ხელსაწყოს აწყობის

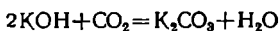
* გაზთა ანალიზისათვის ფართოდ გამოიყენება ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკური მეთოდები, რომელთა ნაწილი განხილულია § 4-ში.

შემდეგ საანალიზო კარბონატზე სინჯარიდან ასხამენ მჟეავას, რის შედეგადაც გამოიყოფა ნახშირორჟანგი. გაზების მოცულობის ცვლილებას ზომავენ ბიურეტის საშუალებით. იციან რა გამოყოფილი CO_2 მოცულობა, ტემპერატურა და წნევა, საანალიზო ნიმუშში გამოთვლიან კარბონატის შემცველობას. ერთ-ერთი ყველაზე მეტად გავრცელებული გაზმოცულობითი მეთოდი, სახელდობრ ფოლადში ნახშირბადის განსაზღვრა დაწვრილებითაა აღწერილი § 128.



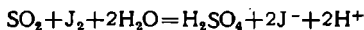
ნახ. 103. გაზმოცულობითი მეთოდით ნახშირორჟანგის განსაზღვრაჲი ხელსაწყო.

გ ა ზ ე ბ ი ს ა ნ ა ლ ი ზ ი ს ა თ ე ი ს იუენებენ მეთოდების სამივე ჯგუფს, რომლებიც განხილული იყო რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციის დროს. გაზთა ნარევის ცალკეული კომპონენტების განსაზღვრისათვის ზოგჯერ იუენებენ მეთოდებს, რომლებიც ემყარება რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის გაზომვას. ასე მაგალითად: გაზთა ნარევეში CO_2 -ის შემცველობას ზოგჯერ საზღვრავენ შემდეგნაირად: გაზის გარკვეულ მოცულობას ატარებენ წინასწარ აწონილ, მწვავე ტუტის შემცველ მშთანთქმელში. რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ნახშირმჟეავას მარილი:



წარმოქმნილი წყალიც მშთანთქმება შესაბამისი ნივთიერებით, მაგალითად, კალციუმის ეანგიტით. რეაქციის პროდუქტს წონიან (მშთანთქმელ ხელსაწყოსთან ერთად) და გამოთვლიან ნახშირორჟანგის შემცველობას. იუენებენ აგრეთვე გაზთა ნარევეში შემავალი ამა თუ იმ კომპონენტის განსაზღვრის კოლორიმეტრიულ მეთოდებსაც.

საკმაოდ ხშირად გაზთა ანალიზისათვის იუენებენ მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს, დამყარებულს რეაქტივის იმ რაოდენობის გაზომვაზე, რომელიც იხარჯება ნარევის გარკვეულ კომპონენტთან ურთიერთქმედების დროს. ასე მაგ. გაზთა ნარევეში SO_2 -ის შემცველობის განსაზღვრისათვის იქცევიან შემდეგნაირად: გაზის გარკვეულ მოცულობას ატარებენ იოდის ტიტრიან ხსნარში, ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია



ამის შემდეგ დარჩენილ იოდის ნაშთს ტიტრირავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით.

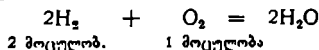
გაზთა ანალიზისათვის ყველაზე მნიშვნელოვანი და სპეციფიკურია მესამე ჯგუფის მეთოდები. ამ დროს გამოყენებულია გაზთა დამახასიათებელი თვისება—

უნარი დაიკავონ რაც შეიძლება მეტი მოცულობა. თუ ქიმიურ რეაქციაში, გაზთა ნარევის ერთი ან რამდენიმე კომპონენტი მონაწილეობს, როგორც წესი, იცვლება მთელი საანალიზო გაზთა ნარევის მოცულობა. განსაზღვრავი კომპონენტის შემცველობას გამოთვლიან საანალიზო გაზთა ნარევის მოცულობის ცვლილების მიხედვით.

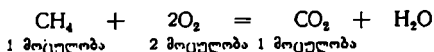
საერთოდ გაზთა ანალიზისათვის სპეციფიკური მეთოდები იყოფა ორ ჯგუფად: შთანთქმის ან აბსორბციის და დაწვის მეთოდებად. შთანთქმითი მეთოდის დროს გაზის გარკვეული მოცულობა შეხებაში მოჰყავთ შესაბამის მშთანთქმელთან, რომელიც რეაგირებს გაზის ნარევის გარკვეულ შემადგენელ ნაწილთან და შთანთქავს მას. ამის შემდეგ ზომავენ დარჩენილი გაზის მოცულობას და მოცულობათა სხვაობის მიხედვით საზღვრავენ შთანთქმული კომპონენტის შემცველობას ნარევეში*.

ანალიზის ასეთი მეთოდები ძლიერ ხშირად გამოიყენება. ისინი დაწვრილებით არის აღწერილი ქვემოთ.

ზოგიერთი გაზისათვის შესაფერისი მშთანთქმელი ძნელი შესარჩევია. ასეთ შემთხვევებში ხშირად იყენებენ დაწვის მეთოდს. მაგალითად, წყალბადის შემცველობის განსაზღვრისათვის გაზს ურევენ საკმაოდ კარბი რაოდენობის ჰაერთან ან უანგბადთან და წვავენ, ატარებენ რა გახურებულ მილში, სადაც მოთავსებულია კატალიზატორი (პლატინა და სხვა). წვის შედეგად მიღებული წყალი კონდენსირდება და ამრიგად, ყოველი 2 სმ³ წყალბადი იწვევს გაზთა ნარევის მოცულობის 3 სმ³-ით შემცირებას.



წვის მეთოდით მეთანის განსაზღვრისას ხდება შემდეგი რეაქცია:

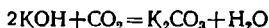


ამრიგად, მეთანის 1 სმ³ იწვევს გაზთა ნარევის 2 სმ³-ით შემცირებას. ამასთან ერთად წარმოიქმნება 1 სმ³ CO₂, რომელსაც ზომავენ შთანთქმის მეთოდით. წვისა და შთანთქმის მეთოდების კომბინირებით შეიძლება ნარევეში მეთანისა და წყალბადის შემცველობის განსაზღვრა და ა. შ.

§ 127. ქიმიური შთანთქმის გაზანალიზატორებში

საწვავის სრული დაწვის კონტროლისათვის ლუმელის გაზების ნარევეში შედარებით ხშირად უხდებათ CO₂, CO და O₂-ის განსაზღვრა. განსაზღვრას აწარმოებენ შთანთქმის მეთოდით ქიმიური შთანთქმის სხვადასხვა გაზანალიზატორებში.

O₂, CO₂ და CO შთანთქმისთვის საჭირო ხსნარები. მშთანთქმელი ხსნარების დასამზადებლად გამოიყენება სხვადასხვა ნივთიერებები, რომელთაც ამა თუ იმ გაზთან ქიმიურ რეაქციაში შესვლის უნარი აქვთ. ნახშირორჟანგის კარგი მშთანთქმელია მწვავე კალიუმის კონცენტრირებული (30—35%) ხსნარი, რომელიც CO₂-თან რეაგირებს რეაქციის მიხედვით:



მწვავე ნატრიუმს ამ მიზნისათვის არ იყენებენ, ვინაიდან რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი სოდა არ იხსნება კონცენტრირებულ NaOH-ის ხსნარში. ნალექი

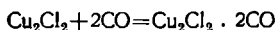
* გაზთა კრომატოგრაფიის შესახებ იხილეთ § 18.

გაქედან აპარატის ონკანებს და კაპილარულ მილებს, რაც ძლიერ ართულებს მუშაობას და აუცილებელი ხდება მშთანთქმელი ხსნარების გამოცვლა.

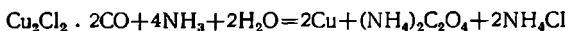
ყანგბადის შთანთქმისათვის იყენებენ ყვითელ ფოსფორს, ქრომის ქლორიდს (CrCl_3), ერთვალენტოვანი სპილენძის ამიაკალურ ხსნარს, რკინის ქვეყანგის მარილის ტუტე ხსნარს ჰარბი ლეინის მკევა ნატრიუმის თანაობისას, თიოგოგირდმკევა ნატრიუმის $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, პიროგალოლის ტუტე ხსნარს და მთელ რიგ სხვა ნივთიერებებს. ყველაზე ხშირად იყენებენ პიროგალოლის ტუტე ხსნარს.

პიროგალოლის ხსნარის დასამზადებლად 40 გ პრეპარატს ხსნიან 200 მლ წყალში, ცალკე ამზადებენ ხსნარს, რომლის 80 მლ წყალში 120 გ KOH -ია გახსნილი. აპარატის მშთანთქმელი მილების შეხებამდე ახდენენ ამ ორი ხსნარის შერევას, ვინაიდან პიროგალოლის ტუტეანი ხსნარის შენახვის დროს სწრაფად ხდება მისი დაქანგვა ჰაერის ყანგბადით და ხსნარის მშთანთქმელი უნარის მკეუთრი დაკემა.

ნახშირორყანგის შთანთქმას ახდენენ ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდის ამიაკალური ხსნარით. ამ დროს წარმოიქმნება მიერთების პროდუქტი



შემდეგში ეს ნივთიერება (NH_3 -ის სიჰარბისას) მეტალური სპილენძის გამოყოფით გარდაიქმნება მკეაუნმკეავას მარილად



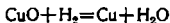
მშთანთქმელის დასამზადებლად 200 გ ერთვალენტოვანი სპილენძის (I) ქლორიდს Cu_2Cl_2 -ხსნიან 750 მლ ამონიუმის ქლორიდის ხსნარში, რომელიც 250 გ NH_4Cl შეიცავს. მიღებულ ხსნარის თითოეულ 3 მოცულობაზე უმატებენ 1 მოცულობა ამონიუმის ჰიდროყანგს (ხ. წ. 0,91)-ხსნარში ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდ ყანგბადა ჰაერის ყანგბადით. ხსნარის შენახვისას დაყანგვის თავიდან აცილების მიზნით მასში ათავსებენ სპილენძის ხეიას ან ფოლგას.

მშთანთქმელებში გაზთა ნარევის გატარების დროს საჰიროა გარკვეული თანმიმდევრობის დაკევა, რათა გაზის მოცულობის შემციარების მიხედვით შეგვეძლოს ნარევიში თითოეული კომპონენტის რაოდენობის დადგენა. თუ, მაგალითად CO_2 -ის, CO -ის და O_2 -ის ნარევის გავატარებთ პიროგალოლის ტუტეან ხსნარში, რომელიც რეაგირებს არამარტო ყანგბადთან, არამედ ნახშირორყანგთანაც, მაშინ ნარევის მოცულობის შემციარება შეესაბამება ორივე გაზის ჰამურ მოცულობას (CO_2 და O_2). ასეთი თანმიმდევრობითი შთანთქმის დროს თითოეული გაზის შემციარების განსაზღვრა შეუძლებელია აგრეთვე, თუ ჰირველ მშთანთქმელად აღებენ ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდის ამიაკალურ ხსნარს, ვინაიდან ასეთი ხსნარი ერთდროულად შთანთქავს სამივე გაზს.

აღვილი შესამჩნევიია, რომ ზემოთ მოყვანილ მაგალითებში შთანთქმის თანმიმდევრობა მხოლოდ ერთადერთი შეიძლება იყოს. თავიდან გაზის ნარევი აუცილებელია გატარდეს KOH -ის ხსნარში, რომელიც რეაგირებს მხოლოდ ნახშირყანგთან. ამ შემთხვევაში მოცულობის შემციარება შეესაბამება ნარევიში CO_2 -ის რაოდენობას. შემდეგ CO_2 -დან თავისუფალ ნარევის ატარებენ პიროგალოლის ტუტეან ხსნარში; ამ დროს ხდება ყანგბადის შთანთქმა. ანალიზს ამთავრებენ დარჩენილი გაზის გატარებით ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდის ამიაკალურ ხსნარში, რომელიც ურთიერთმკეედებს CO -თან. გაზთა ნარევის სამივე მშთანთქმელში გატარების შემდეგ ნარევის მოცულობა ნულამდე არ მციარდება, ვინაიდან ლემელის გაზები შეიცავს აზოტს, ხშირად წყალბადასაც, რომლებიც არ რეაგირებენ არც ერთ ზემოთხსენებულ მშთანთქმელებთან.

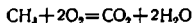
ნახშირწყალბადების და წყალბადის განხაზღვრა. მრავალკომპონენტთან გაზთა ნარევებში რომლებიც გარდა CO_2 , CO და O_2 -ისა, შეიცავენ აგრეთვე ნაქერ და უქერ ნახშირწყალბადებს (მაგ. მეთანს, ეთილენს) და წყალბადს, ანალიზის დროს შემდეგნაირად იქცევიან: უქერი ნახშირწყალბადების შთანთქმისათვის იყენებენ ბრომიტ გაქერებულ კალიუმის ბრომიდის ხსნარს. ასეთ ხსნარში გაზთა ნარევის გატარების დროს ხდება უქერი ნახშირწყალბადების ბრომირება თხევადი ბრომწყარმობებულების წარმოქმნით, მაგ.: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

წყალბადს საზღვრავენ გაზის მოცულობის შემცირებით სპილენძის ენგით აესებულ, 270°C გახურებულ მილში გატარებისას. ამ დროს ხდება შემდეგი რეაქცია



და გაზთა ნარევის მოცულობა მცირდება მასში წყალბადის შემცველობის პროპორციულად.

ნაქერი ნახშირწყალბადების (მეთანის და სხვა) განსაზღვრისათვის სარგებლობენ წვის მეთოდით. გაზთა ნარევის, რომელიც რჩება CO , CO_2 , O_2 , C_nH_{2n} და H_2 -ის მოშორების შემდეგ, ჭარბად ურევენ ჰაერს და გადააქვთ საწვევ კურკელში, რომელშიც გახურებული პლატინის ხეია მოთავსებული. ამ დროს ნახშირწყალბადები დაიწვება. მეთანის წვის რეაქცია გამოიხატება ასე:

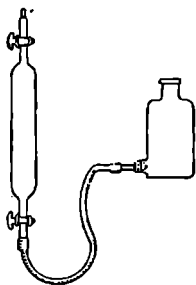


რეაქციის დროს გამოყოფილ ნახშირორჟანგს შთანთქავენ ტუტის ხსნარით, რის შემდეგაც მოცულობის ცელიუმის მიხედვით გამოთვლიან ნარევი მეთანის შემცველობას.

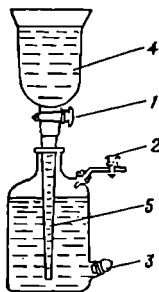
შთანთქმის თანმიმდევრობა ასეთია: ისევე როგორც ლუმელის გაზთა ანალიზის დროს ამ შემთხვევაშიც პირველად ტუტის ხსნარით შთანთქმება CO_2 , ბრომის ხსნარით—უქერი ნახშირწყალბადები, პიროგალლის ხსნარით—ენგბადი და სპილენძის ქვეყანგის ამიაკალური ხსნარით—ნახშირორჟანგი. ამის შემდეგ სპილენძის ენგთან რეაქციის მიხედვით საზღვრავენ წყალბადს და ბოლოს ნაქერ ნახშირწყალბადებს—დაწვით.

გაზების ნიმუშის აღება და შენახვა. გაზის ნიმუშს ანალიზისათვის იღებენ გაზის პიპეტში ან გაზომეტრში.

გაზის პიპეტი წარმოადგენს კურკელს, რომელსაც ორივე ბოლოში აქვს მინის ონკანები (ნახ. 104). ერთ ონკანს უერთებენ წყლით ავსებულ გამათანაბრებელ



ნახ. 104. გაზის პიპეტი გამათანაბრებელი შუშის კურკელთ.



ნახ. 105. გაზომეტრი: 1, 2—ონკანები; 3—ტუბუსის საცობი წყლის გადმოსაღერელად; 4—ძაბრი; 5—მილი.

შტანგლასს. პიპეტს ავსებენ წყლით, აღებენ ორივე ონკანს და გამათანაბრებელ პიპეტს სწვევენ ზევით მანამ, სანამ წყალი არ დაიწყებს გადასვლას ზედა კილიდან. ამის შემდეგ ონკანებს კეტავენ. პიპეტის ავსება შეიძლება ნებისმიერი სხვა წესითაც.

ვაზის ნიმუშის აღების დროს პიპეტის ზედა ონკანს კაპილარული მილის საშუალებით უერთებენ ჭურჭელს, სადაც მოთავსებულია საცვლედი ვაზი, რის შემდეგ აღებენ ქვედა ონკანს; წყალი გადმოიღვრება, ვაზი კი შეიწოვება პიპეტში.

ვაზომეტრით სარგებლობის დროს (ნახ. 105), უპირველეს ყოვლისა, ვაზომეტრს ავსებენ წყლით, რისთვისაც წყალს ასხამენ (4) ძაბრში და აღებენ (1) და (2) ონკანებს. (5) მილის საშუალებით წყალი შედის ვაზომეტრში, ხოლო პაერი გამოდის (2) ონკანიდან. ავსების შემდეგ საჭიროა ვაზომეტრის ისე დახრა, რომ პაერი გამოვიდეს (2) ონკანის ზედა სივრიდან (ამის ნაკვალავი შეიძლება მალა ავიწიოთ (4) ძაბრი). მას შემდეგ, რაც ვაზომეტრი მთლიანად აივსება წყლით და წყალი იწყებს გადმოსვლას (2) ონკანიდან, კეტავენ (1) და (2) ონკანებს. ვაზის ნიმუშის აღებისათვის (2) ონკანს კაპილარული მილით უერთებენ ჭურჭელს, რომელშიც საცვლედი ვაზია, ხსნიან (2) ონკანს და (3) საცობს. წყალი იწყებს ქვემოდაც გადმოღვრას, ხოლო ვაზი შეიწოვება ვაზომეტრის შიგნით (2) ონკანის საშუალებით. ყოველივე ამის შემდეგ (2) ონკანს და (3) საცობს კეტავენ.

ხელსაწყოები ვაზის ნარევის ანალიზისათვის. სხვადასხვა ტექნიკური გაზების ნარევის (საკეცხლის ვაზის, საკერძის ვაზი და ა. შ.) ქიმიური ანალიზისათვის გამოიყენება ბევრი სხვადასხვა ხელსაწყო. ხელსაწყოების უმეტესობა შეიცავს შემდეგ დეტალებს: 1) დამწნევე შტანგლასს; 2) გამზომ ბიურეტს; 3) მშთანთქმელ ჭურჭელს; 4) სხვადასხვა სისტემის ონკანებს. გარდა ამისა, ზოგიერთ ხელსაწყოს აქვს ვაზის ფეთქებადი შემადგენელი ნაწილების დასაწვავი მოწყობილობა.

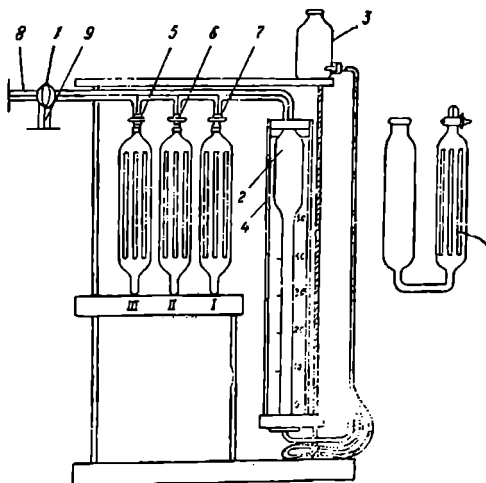
გამზომი ბიურეტი იხმარება ვაზის ნიმუშის გარკვეული მოცულობის მშთანთქმელად და ამა თუ იმ კომპონენტის მშთანთქმის შემდეგ ვაზის მოცულობის გასაზომად (აგრეთვე დაწვის შემდეგაც). ანალიზის დროს ვაზისთვის მუდმივი ტემპერატურის შესანარჩუნებლად გამზომ ბიურეტს ჩვეულებრივ ათავსებენ წყლიან ფართო ცილინდრში (წყლის პერანგი). მშთანთქმელ ჭურჭლებს აქვთ სხვადასხვაგვარი ფორმა, რომელიც გეაგონებს ორმაგ პიპეტს, რის გამოც ხანდახან მათ მშთანთქმელ პიპეტებს უწოდებენ, თუმცა მათ მოცულობის გასაზომად არ ხმარობენ. დასაწვავი ხელსაწყო უფრო ხშირად წარმოადგენს კვარცის წვრილმილს, რომელიც ავსებულია მოპლათინებული აზბესტით. ამ მილს ახურებენ და მასში ატარებენ ვაზთა ნარევეს, რომელიც შეიცავს საწვავ კომპონენტებს და უანგბადს, მოპლათინებულ აზბესტზე ნარევის გავლის დროს ხდება სრული წვა.

ა პ ა რ ა ტ ი IX—1. აპარატი LX-1* წარმოადგენს ქიმიური მშთანთქმის მარტივ და გავრცელებულ გაზანალიზატორს CO_2 , C_2 და CO ვანსასაზღვრავად (ნახ. 106). ის შედგება სამი მშთანთქმელი ჭურჭლისაგან (პიპეტებისაგან) I, II, III, შვერილებისაგან სამი ჩვეულებრივი ონკანით 5, 6, 7 და ერთი სამსვლიანი ონკანით 1 და გამზომი ბიურეტისაგან 2, რომელსაც აქვს გამათანაბრებელი შტანგლასი 3. გამზომი ბიურეტი მოთავსებულია წყლის გარსაცმში 4. ხელსაწყოს ყველა ნაწილი თავმოყრილია ხის ყუთში, რომელიც ორივე მხრიდან იკეტება გამოსაწვეი კარებით.

თითოეული მშთანთქმელი ჭურჭელი შედგება ორი ერთმანეთთან შეერთებული მინის ცილინდრისაგან (მეორე ცილინდრი მოთავსებულია პირველის უკან და ნახაზზე არ ჩანს. მშთანთქმელი პიპეტი ნაჩვენებია ნახ. 106-ზე ცალკე, მარჯვნივ). პირველ ცილინდრს ზემოთ აქვს ონკანი, რომლის საშუალებითაც ის უერთდება

* IX—ანლიზნავს ქიმიური გაზანალიზატორს. ხელსაწყო წარმოადგენს გაუქობესებულ ორ სის აპარატს, რისთვისაც მას ორსის აპარატსაც ეძახიან.

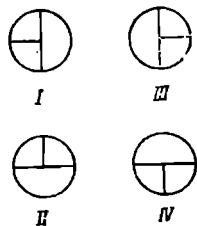
სავარცხელს და გამზომ ბიურეტს. ამ ცილინდრის შიგნით არის მინის მილუბის კონა, რომელთა დანიშნულებაა გაზარდონ შეხების ზედაპირი გაზსა და მშთანქმელ სითხეს შორის, რომელსაც ჭურჭელში ასხამენ ისეთი ანგარიშით, რომ ის საკმარისი იყოს ერთი ცილინდრის ასავსებად და ამავე დროს მშთანქმელის მცო-



ნახ. 106. ქიმიური შთანქმელის GX-1 გაზანალიზატორი; I, II, III მშთანქმელი ჭურჭლები, 1—სამსვლელი ონკანი, 2—გამზომი ბიურეტი, 3—გამათანაბრებელი შტანგლასი, 4—ბიურეტის წყლიანი გარსაქვი, 5, 6, 7—ონკანები, 8—მილი, რომელიც აერთებს გამზომ ბიურეტს გაზის სინჯებიან გაზმეტრთან; 9—მილი, რომელიც აერთებს გამზომ ბიურეტს გარემო ატმოსფეროსთან.

რე რაოდენობა რჩებოდეს მეორე ცილინდრში; ასე ხდება მაშინ, თუ ორივე ცილინდრში ხსნარების დონე ონკანის გახსნის დროს იქნება ჭურჭლის ნახევრის ზემოთ.

მშთანქმელი ჭურჭელი შეერთებულია ხელსაწყოს სავარცხელთან მოკლე, მსხვილკედლებიანი, რბილი რეზინის მილით, რომლის შიგა დიამეტრი საკმაოდ დიდია, რაც ზრდის დანადგარის მუხენე სივრცეს, რომელშიც შეიძლება დარჩეს ჰაერი, ან ადრე ჩატარებული ანალიზის შედეგად დარჩენილი გაზი. ამის გამო აუცილებელია თვალყურით ვაძევნოთ, რომ შემაერთებული მინის მილუბის დიამეტრი იყოს ერთნაირი ზომის და მათი ბოლოები მჭიდროდ ეკვროდნენ ერთმანეთს.



ნახ. 107. აპარატ GX-1 სამსვლელი ონკანის სქემა.

სამსვლელი ონკანი (ნახ. 107) აგებულია ისეთნაირად, რომ შესაბამის მდგომარეობაში შესაძლებელი იყოს გამზომი ბიურეტის შეერთება გაზომეტრთან, ატმოსფეროსთან ან ბიურეტის მთლიანად გამორთვა და დანადგარის შიდა ნაწილ-

ბის იზოლირება. I მდგომარეობაში ონკანი დაკეტილია და დანადგარის შიდა ნაწილი მთლიანად იზოლირებულია. II მდგომარეობაში ონკანი აერთებს გამზომ ბიურეტს 2 (ნახ. 106) 8 მილის საშუალებით გაზომეტრთან, რომელშიც გაზის ნიმუშია მოთავსებული. III მდგომარეობაში გამზომი ბიურეტი შეერთებულია 9 მილით გარე ატმოსფეროსთან, და ბოლოს, IV მდგომარეობაში ბიურეტი ერთდროულად შეერთებულია გარე ატმოსფეროსთან და გაზომეტრთან.

ხ ე ლ ს ა წ ყ ო ს ს ა მ უ შ ა ო დ მ ო მ ზ ა დ ე ბ ა . ხელსაწყოს სამუშაოდ შემდეგნაირად ამზადებენ. პირველად ავსებენ სამივე მშთანთქმელ ჰიპეტის ისე, რომ ხსნარმა აავსოს წინამდებარე ცილინდრები. ამისათვის სამსელიან ონკანს აყენებენ III მდგომარეობაში (ბიურეტი შეერთებულია გარე ატმოსფეროსთან) და, გამათანაბრებელი შტანგლასის მალა აწევით ავსებენ ბიურეტს წყლით ზედა დანაყოფამდე. ამის შემდეგ სამსელიან ონკანს აყენებენ პირველ მდგომარეობაში (ბიურეტი მთლიანად იზოლირებულია) და მშთანთქმელი 1 ჭურჭლის ონკანის 7 ვალვების დროს ნელ-ნელა დაბლა სწევენ გამათანაბრებელ შტანგლასს*. ამ დროს ბიურეტი შეერთებული იქნება მშთანთქმელი 1 ჭურჭელთან; წყლის დონე ბიურეტში ეშვება დაბლა, ხოლო 1 ჭურჭელში მშთანთქმელი სითხე იწოვება წინამდებარე ცილინდრში.

აუცილებელია, თვალყური ვადევნოთ იმ გარემოებას, რომ ონკანზე არ მოხედეს მშთანთქმელი სითხე, რომელსაც შეუძლია ტუტის მოქმედების შედეგად ამოკამოს ონკანი. მშთანთქმელი სითხე არ უნდა მოხედეს აგრეთვე ონკანის საშუალებით სავარცხელში, ვინაიდან, ასეთ შემთხვევაში გაზთა ნარევის კომპონენტები მშთანთქმებიან ჯერ კიდევ ნიმუშის აღების დროს.

სითხის დონე აუცილებლად უნდა დაუყენოთ ონკანზე უფრო დაბლა, დონეს აღნიშნავენ მინის მილზე რაიმე ნიშნით (ხანდახან ნიშანს უკეთებენ ხელსაწყოს დამზადების დროს). შემდგომი მუშაობის დროს ყოველთვის საჭიროა სითხის დონის დაყენება ამ ნიშნაკის გასწვრივ. ამის შემდეგ კეტავენ 1 ჭურჭლის ონკანს, ბიურეტს სამსელიანი ონკანით აერთებენ ატმოსფეროსთან (III მდგომარეობა) და ხელახლა ავსებენ წყლით, სწევენ რა ზევით გამათანაბრებელ ჭურჭელს. ყოველივე ამის შემდეგ აღწერილი წესით მშთანთქმელი სითხე ვადაპყავთ II და III ჭურჭელში, აგრეთვე წინამდებარე ცილინდრში.

ონკანები კარგად უნდა „იჭერდნენ“ და ხსნარების დონე ჭურჭლებში არ უნდა იწევდეს დაბლა. თუ 5—10 წუთის განმავლობაში დონის დაწევა არ შეიმჩნევა, მაშინ ხელსაწყო მუშაობისათვის მზადაა და შეიძლება ანალიზის დაწყება. წინააღმდეგ შემთხვევაში შეიძლება შევამოწმოთ ჰერმეტიულობა ჰიპეტისა და სავარცხელის შეერთების ადგილას, ამოვიღოთ ონკანი და ხელახლა წავუსვათ ვაზელინი ან უკეთესია ვაკუუმის ზეთი (§ 30).

ა ნ ა ლ ი ზ ი ს . მ ს ე ლ ე ო ბ ა . ანალიზისათვის აერთებენ საანალიზო გაზის შემცველ გაზჰიპეტს ან გაზმეტრს, მილთან 8 (ნახ. 106) სქელკედლიანი რეზინის მილით და აღებენ გაზმეტრის ონკანს. გამზომ ბიურეტში წყლის დონე უნდა იდგეს ზედა (მეასედ) დანაყოფზე. სავარცხლის მილში მყოფი ჰაერი ან სხვა გაზი, რომელიც სითხის შეწოვის დროს შეცვლის გაზების კონცენტრაციას საკვლევ ნარევეში და ანალიზის შედეგები არასწორი იქნება. ამის გამო აუცილებელია შემაერთებელი მილების გარეცხვა საანალიზო ნარევით და ჰაერის განდევნა.

* სარგებლობენ აგრეთვე შემდეგი წესით. გამათანაბრებელ ჭურჭელს ერთბაშად აყენებენ ქვედა მდგომარეობაში, შემაერთებელ რეზინის მილს კი უკერძნ თითებს. თითების ნელ-ნელა მოშვებით შესაძლებელია თანაბრად საჭიროების მიხედვით ვამოძრაოთ სითხე.

ამისათვის, გამათანაბრებელ ჭურჭელს ცოტა დაბლა სწევენ, და სამყელა ონკანს აყენებენ II მდგომარეობაში (ნახ. 107), სავარცხელში და ბიურეტში ავროვებენ შცირე რაოდენობით (10—15 მლ) ნარევეს. ამის შემდეგ სამსვლიანი ონკანი გადაყავთ III მდგომარეობაში და გამათანაბრებელი ჭურჭლის მაღლა აწევით მოგროვილ ნარევეს აძვევებენ ბიურეტიდან. ასეთ გარეცხვას იმეორებენ 2—3-ჯერ.

ამის შემდეგ გამზომ ბიურეტს ხელმეორედ უერთებენ გაზმეტრს (ონკანი II მდგომარეობაშია) და გამათანაბრებელი ჭურჭლის დაბლა დაწევით ბიურეტს ავსებენ გაზთა ნარევით, იღებენ 100 მლ-ზე ცოტათი მეტს (წყლის ღონე ბიურეტში უნდა იდგეს ნულოვან დანაყოფზე დაბლა). სამსვლიანი ონკანი გადაყავთ I მდგომარეობაში (ბიურეტი იზოლირებულია), გამათანაბრებელ შტანგლასს სწევენ ზევით, რათა გაზი რამდენადმე შეკუმშონ ბიურეტში და ასწიონ წყლის ღონე დაახლოებით მეხუთე-მეშვიდე დანაყოფამდე. შემდეგ გამათანაბრებელი შტანგლასის შემებერთებელ რეზინის მილს უჭერენ თითებით, დგამენ შტანგლასს მაგიდაზე ფრთხილად, უშვებენ თითებს ისე, რომ შეკუმშულმა გაზმა გამოდევნოს წყალი ბიურეტის ზუსტად ნულოვან დანაყოფამდე. ხელახლა უჭერენ მილს თითებს და ბიურეტში გაზის წნევას ათანაბრებენ ატმოსფერულ წნევასთან, გადაყავთ რა ერთიჯწამით სამსვლიანი ონკანი III მდგომარეობაში და სწრაფად უკანვე აბრუნებენ I მდგომარეობაში. ამის შემდეგ ხელს უშვებენ მილს და გაზის ნარევი, რომლის მოცულობა ბიურეტში უდრის 100 მლ, ჭურჭელში იმყოფება უკვე ატმოსფერული წნევის ქვეშ. ბიურეტში და გამათანაბრებელ შტანგლასში წყლის ერთნაირი ღონის შემთხვევაში წყალი უნდა იდგეს ნულოვანი დანაყოფის გასწვრივ.

CO₂-ის შთანთქმველად გამათანაბრებელ ჭურჭელს სწევენ მაღლა და აღებენ I ჭურჭლის 7 ონკანს, რომელშიც კალიუმის ტუტის ხსნარია მოთავსებული. ბიურეტიდან მთელი გაზი გადაყავთ ჭურჭელში, რის შემდეგაც დაბლა სწევენ გამათანაბრებელ შტანგლასს მანამდე, სანამ, მშთანთქმელი სითხის ღონე ჭურჭელში არ აიწვეს ონკანის ქვეშ გაყვებულ ნიშნაკამდე და კეტავენ ონკანს. გამათანაბრებელ ჭურჭელს დგამენ ისეთ მდგომარეობაში, რომ წყლის ღონე ჭურჭელში და ბიურეტში იყოს ერთნაირი და იღებენ ანათვალს სკალაზე. ამის შემდეგ იმეორებენ გაზის გადაყვანას I ჭურჭელში და პირუკუ, და ხელმეორედ იღებენ ანათვალს. შთანთქმას ამთავრებენ მაშინ, როდესაც ჭურჭელში გაზის განმეორებით გადაყვანისა და კვლავ უკანვე ბიურეტში გადმოყვანის შემდეგ ანათვალ მუდმივი რჩება.

ასეთივე წესით შთანთქავენ ქანგბადს, გადაიყვანენ რა გაზს პიროგალოლის ტუტიანი ხსნარით II ჭურჭელში. გაზის გადაყვანა ჭურჭელში და პირუკუ უნდა კეთდებოდეს ნელა და უფრო მეტჯერ, ვიდრე ეს ხდება CO₂-ის განსაზღვრის დროს, ვინაიდან ქანგბადის შთანთქმის რეაქცია მიმდინარეობს ნაკლები სისწრაფით, ტუტით CO₂-ის შთანთქმის რეაქციასთან შედარებით.

ქანგბადის მთლიანად შთანთქმის შემდეგ გაზის ნარჩენი რამდენჯერმე გადაყავთ III ჭურჭელში, რომელშიც სპილენძის ქლორიდის ამიაკალური ხსნარია მოთავსებული.

სხვადასხვა მშთანთქმელებით შთანთქმის დროს გაზის მოცულობის შემცირების მიხედვით ანგარიშობენ გაზთა ნარევის კომპონენტების შემცველობას.

ნარევის რაოდენობრივ შედგენილობას გამოსახავენ მოცულობით პროცენტებში. ასე, მაგ., თუ გაზთა ნარევის საწყისი მოცულობა უდრიდა 100 მლ და კა-

ლიუმის ტუტის ხსნარში გატარების შემდეგ შემცირდა 75 მლ-მდე. მაშინ ნახშირორჟანგის გაზის პროცენტული შემცველობა უდრის:

$$\text{CO}_2\% = \frac{25 \cdot 100}{100} = 25.$$

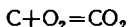
ცნობილია, რომ გაზის მოცულობა დიდად არის დამოკიდებული წნევისა და ტემპერატურაზე, თუმცა ამ შემთხვევაში ამ გარემოებას არა აქვს მნიშვნელობა, რადგანაც წნევისა და ტემპერატურის ცვლილებით ერთნაირი ხარისხით იცვლება არა მარტო ნარევის საერთო მოცულობა, არამედ ცალკე შემადგენელი კომპონენტების მოცულობაც. ამის გამო ნარევის რაოდენობრივი შედგენილობა გამოსახული მოცულობით პროცენტებში, არ არის დამოკიდებული წნევისა და ტემპერატურაზე. აუცილებელია ყურადღება მივაქციოთ მხოლოდ იმ გარემოებას, რომ სამივე გაზის შთანთქმის პროცესში ტემპერატურა და წნევა რჩებოდეს მუდმივი. ჩვეულებრივ ეს მოთხოვნა ყოველთვის დაკმაყოფილებულია, თუ ანალიზი სრულდება დროის მცირე მონაკვეთში და ნარევის შემადგენელი გაზების შთანთქმას შორის არ გადის დროის საკმარისი მონაკვეთი.

გ ა ზ ა ნ ა ლ ი ზ ა ტ ო რ ი В Т И. ხელსაწყო ГХ-1 იხმარება გაზთა ნარევი მხოლოდ ნახშირორჟანგის, ნახშირჟანგის და ჟანგბადის განსასაზღვრავად. როდესაც აუცილებელია მეტი რაოდენობით კომპონენტების განსაზღვრა, ხშირად ხმარობენ სხვა სისტემის გაზანალიზატორებს; კერძოდ ფართოდ გავრცელებულ ВТИ—1* გაზანალიზატორს. უკანასკნელი აღჭურვილია ბრომიანი ხსნარის შემცველი დამატებითი ჰურკლით უჯერი ნახშირწყალბადების შთანთქმისათვის, აგრეთვე აქვს დასაწვავი ჰურკელი—ნაჯერი ნახშირწყალბადების განსაზღვრისათვის და სპილენძის ჟანგზე წყალბადის დასაწვავი ხელსაწყო.

§ 128. ნახშირბადის განსაზღვრა გაზმოცულობითი მეთოდით* თუჯსა და ფოლადში

ნახშირბადის განსაზღვრას დიდი მნიშვნელობა აქვს ფოლადისა და თუჯის ხარისხის დასადგენად. მისი განსაზღვრა სისტემატურად წარმოებს ყველა მეტალურგიული და მანქანათმშენებელი ქარხნის საქარხნო და საამქროების ლაბორატორიებში.

მეთოდის პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს: ახდენენ წონაკის დაწვას მაღალ ტემპერატურაზე ჟანგბადის ნაკადში და საზღვრავენ ნახშირორჟანგის მოცულობას, რომელიც გამოიყოფა ნახშირბადის დაწვის შედეგად**.



თუჯი შეიცავს ნახშირბადს, როგორც ელემენტური (თავისუფალი), ისე შეკავშირებული ფორმით; პირიქით, ფოლადში ნახშირბადის დიდი რაოდენობა იმყოფება შეკავშირებული სახით: რკინის, ქრომის და სხვა ელემენტების კარბიდების სახით. წონაკის დაწვის დროს ხდება როგორც ელემენტური, ისე კარბიდული

* ხელსაწყო კონსტრუირებულია საკავშირო თბოტექნიკური ინსტიტუტის მიერ. გაზანალიზატორ ВТИ-ზე მუშაობის ტექნიკის დაწვრილებით აღწერა მოცემულია წიგნებში: Н. И. Л у л о в а. Анализ многокомпонентных газовых смесей на приборе ВТИ. Госхимиздат, 1949. А. Н. Б л а ж е н о в а, А. А. Ильинская, Ф. М. Раппорт. Анализ газов в химической промышленности. Госхимиздат, 1954.

** აპარატისა და ტექნიკის დაწვრილებით აღწერა იხილეთ ნაშრომში: А. М. Д ы м о в. Технический анализ руд и металлов. Металлургия, 1949.

ნახშირბადის დაწვა, და მიღებული ნახშირორჟანგის მოცულობა ახასიათებს ყველა ფორმის ნახშირბადის საერთო შემცველობას.

გაზთა ნარევის, რომელიც მიღებულია დაწვის შემდეგ, ატარებენ მწვავე კალიუმის ხსნარში და მოცულობის შემცირების მიხედვით მსჯელობენ ნახშირბადის რაოდენობაზე. გაზის მოცულობის მიხედვით გამოთვლიან მის წონას, აქედან განსაზღვრავენ ფოლადში ნახშირბადის შემცველობას. გაანგარიშება დამყარებულია იმაზე, რომ გაზის 1 გ-მოლი ავოგადროს კანონის თანახმად 0°C და 760 მმ წნევის დროს იკავებს 22,4 ლ მოცულობას. ტემპერატურისა და წნევის შეცვლასთან ერთად ეს თანაფარდობაც იცვლება, და მაშასადამე, მოცულობის გაზომვასთან ერთად აუცილებელია მხედველობაში მივიღოთ ტემპერატურაც და წნევაც. ნახშირორჟანგის მოცულობის დაყვანა ნორმალურ პირობებზე ხდება ცნობილი ტოლობის მიხედვით:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}.$$

მუშაობის დაჩქარების მიზნით გამზომ ბიურეტს აყალიბრებენ ისე, რომ თითოეული დანაყოფი 1 გ წონაკის შემთხვევაში შეესაბამებოდეს 0,005 ან 0,01% ნახშირბადს 20°C ტემპერატურისა და 760 მმ წნევის დროს. პროცენტული შემცველობის ნაპოვნ სიდიდეში შეაქვთ შესწორება ტემპერატურაზე და გაზის წნევაზე, რაც ნორმალური პირობებიდან გადახრით არის გამოწვეული. იმისათვის, რომ ყოველი განსაზღვრის დროს არ აწარმოონ გამოთვლები ზემოთ მოყვანილი ფორმულის მიხედვით, ჩვეულებრივ სარგებლობენ წინასწარ შედგენილი ცხრილებით, რომლებშიც მითითებულია შესწორებები სხვადასხვა ტემპერატურისა და წნევის მიხედვით.

რთულ მასალათა ანალიზი

მეტალების, მათი შენადნობების, მადნების და სილიკატების ანალიზი საკმაოდ რთულია და ცალკეულ შემთხვევებში მოითხოვს სპეციფიკური მეთოდების გამოყენებას, რომლის დროსაც ითვალისწინებენ ნივთიერებათა სხვადასხვა თავისებურებებს. საანალიზო ნივთიერებების განსნასთან დაკავშირებით ზოგჯერ ეხვდებით მნიშვნელოვან სიძნელეებს. ანალიზის მეთოდის შერჩევის დროს ითვალისწინებენ აგრეთვე მასალათა ძირითადი კომპონენტების და სხვა შინარეების გავლენას. რთულ მასალათა ანალიზის დროს იყენებენ ანალიზის სხვადასხვა მეთოდს: წონითს, მოცულობითს, კოლორიმეტრიულსა და სხვა. რთული მასალების ანალიზისათვის არსებობს სპეციალური სახელმძღვანელოები (იხ. დანართი I).

მეტალთა შენადნობის ანალიზი უმარტივესი მაგალითის სახით § 129-ში განხილულია სტიბიუმის, კალისა და ტყვიის განსაზღვრა ტიპოგრაფიულ შენადნობებში, ხოლო მომდევნო პარაგრაფებში — სილიკატის ანალიზი.

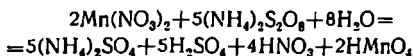
შენადნობები შესაძლებელია გაიყოს ორ დიდ ჯგუფად: ერთ მათგანს მიეკუთვნება რკინის შენადნობები (შავი შენადნობები), მეორეს კი — დანარჩენ მეტალთა შენადნობები (ფერადი შენადნობები).

რკინის შენადნობების მთავარი წარმომადგენელია თუჯი და ფოლადი. მარტივი თუჯისა და ფოლადის ანალიზის დროს, ჩვეულებრივ საზღვრავენ ნახშირბადის, სილიციუმის, გოგირდის, ფოსფორის და მინერალის შემცველობას. გარკვეული ტექნიკური თვისებების მიცემის მიზნით, რკინის შენადნობში შეჰყავთ მალევირებელი კომპონენტები, რომელთაგან ყველაზე ხშირად უხდებოდა ნიკელისა და ქრომის განსაზღვრა (აგრეთვე ვანადიუმის, სპილენძის, ტიტანის, მოლიბდენისა და სხვა).

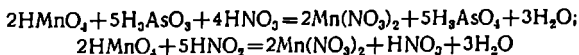
ამ ელემენტთაგან ზოგიერთების განსაზღვრის წესები ადრე იყო დაწერილებით განხილული. წვით ნახშირბადის განსაზღვრა აღწერილია § 128-ში. ფოსფორის განსაზღვრისათვის თუჯს ან ფოლადს ხსნიან აზოტმკვავაში და მიღებულ აზოტმკავა ხსნარში ფოსფატ-იონს ლექავენ მოლიბდენის ხსნარით.

სილიციუმის განსაზღვრისათვის შენადნობის წონაქს ხსნიან აზოტისა და გოგირდმკვავას ნარევეში. სილიციუმი, რომელიც ფოლადში უმთავრესად რკინის სილიციდის $FeSi$ -ის სახითაა, გადადის სილიციუმმკვავაში, შემდეგ ხსნარის H_2SiO_3 -ის უხსნად ფორმაში გადაყვანის მიზნით, გოგირდმკვავას აორთქლებენ თეთრი ბოლის გამოყოფამდე, აზავენ წყლით და ფილტრავენ სილიციუმმკვავას. განსაზღვრას აწარმოებენ, როგორც ეს აღწერილია § 130-ში.

მცირე რაოდენობით (1%-მდე) მანგანუმის შემცველობის დროს განსაზღვრას ასრულებენ კოლორიმეტრიული მეთოდით. მანგანუმის დიდი რაოდენობით შემცველობისას კი სარგებლობენ ეგრეთ წოდებულ დარიშხან-ნიტრიტული (ან არსენატული) მეთოდით. ამ მეთოდის პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს: ფოლადს ან თუჯს ხსნიან სამი მჟავას ფოსფორის, გოგირდისა და აზოტმჟავას ნარევეში. ორვალენტოვან მანგანუმს ეანგავენ ამონიუმის პერსულფატის ხსნარით, კატალიზატორ ვერცხლის მარილის თანაობისას. ამ პირობებში დაქანვეის დროს მიიღება მანგანუმის მჟავა

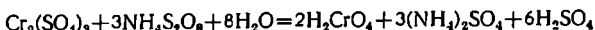


შემდეგ ხსნარს აციეებენ, ვერცხლის იონებს ლექავენ ნატრიუმქლორიდის ხსნარით და მანგანუმმჟავას ტიტრავენ არსენიტნიტრიტის ხსნარით, რომელიც თავის მხრივ წარმოადგენს ნატრიუმის არსენიტისა და კალიუმის ნიტრიტის ნეიტრალური ხსნარების ნარევეს. კალიუმის ნიტრიტს უმატებენ იმისათვის, რომ მანგანუმმჟავას აღდგენის რეაქცია მიმდინარეობდეს სტექიომეტრიულად, ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილის მიღებამდე. თუ გატიტრებას აწარმოებენ მარტო არსენიტის ხსნარით, გატიტრებისას წარმოიქმნება სამ- და ოთხვალენტოვანი მანგანუმის იონები, რაც აძნელებს ეკვივალენტობის წერტილის დადგენას. არსენიტნიტრიტის ხსნარისა და მანგანუმმჟავას შორის ურთიერთქმედება შემდეგი რეაქციის მიხედვით მიმდინარეობს:

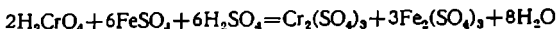


ნიკელის განსაზღვრა ფოლადებში აღწერილია § 46-ში.

ქრომის განსაზღვრისათვის ხშირად იყენებენ ეგრეთ წოდებულ ვერცხლის-პერსულფატურ მეთოდს. მეთოდის პრინციპი მდგომარეობს სამვალენტოვანი ქრომის ამონიუმის პერსულფატის ხსნარით დაქანვევაში, კატალიზატორის ვერცხლის იონის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი განტოლების თანახმად:



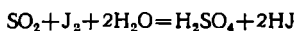
ამ დროს მანგანუმიც იქანება მანგანუმმჟავამდე, რომელსაც აღადგენენ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნართან დუღილით; ამის შემდეგ ხსნარს უმატებენ რკინის (II) სულფატის ტიტრიანი ხსნარის განსაზღვრულ ჰარბ რაოდენობას



სამუშაო ხსნარის ჰარბ რაოდენობას ტიტრავენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარით, მკრთალ ვარდისფერ შეფერვამდე.

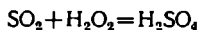
ამ განსაზღვრისათვის ფოლადს ხსნიან გოგირდისა და ფოსფორმჟავას ნარევეში და რკინას ეანგავენ აზოტმჟავათი, ამონიუმის ზეგოგირდმჟავას დამატებამდე.

გოგირდის განსაზღვრისათვის ყველაზე საიმედოა დაწვის მეთოდის გამოყენება. შენადნობის წონაკს წვავენ მილისებრ ლუმელში ეანგბადის ნაკადში 1300°—1400°C. გოგირდი იქანება გოგირდოვან ანჰიდრიდამდე, ლუმელიდან გამოსულ გაზს ატარებენ იოდის ტიტრიანი ხსნარში. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



იოდის დახარჯული რაოდენობის მიხედვით გამოთვლიან გოგირდის პროცენტულ შემცველობას.

წარმოქმნილი SO_2 -ის განსაზღვრის მეორე ვარიანტი დამყარებულია ხსნარის წყალბადის ზეჟანგით დაჟანგვაზე



ქარბ H_2O_2 -ს შლიან დუღილით, ხოლო წარმოქმნილ გოგირდმჟავას ტიტრაციონ ტუტის ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას.

§ 129. შპრაღი შენადნობის ანალიზი

ფერადი შენადნობებიდან განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს სპილენძის შენადნობებს (თითბერი, ბრინჯაო). ამ შენადნობების მთავარი შემადგენელი ნაწილების განსაზღვრა აღწერილი იყო წინა პარაგრაფებში. სპილენძს და ტყვიას უფრო ხშირად ელექტროლიტურად საზღვრავენ, როგორც ეს მითითებულია § 56—57-ში. კალას განსაზღვრისათვის ჩვეულებრივ სარგებლობენ იოდმეტრიული მეთოდით, რომელიც დაწერილებითაა აღწერილი ქვემოთ. კალას განსაზღვრისათვის სპილენძის შენადნობს ანალიზისათვის შემდეგნაირად ამზადებენ: წონაკს ხსნიან აზოტისა და მარილმჟავას ნარევიში, კალას სპილენძს აშორებენ ამონიუმის ჰიდროჟენით ორჯერადი დალექვით, რკინის ქლორიდის (კოლექტორი) თანაობისას. რკინისა და კალას (და სხვა) ჰიდროჟენების ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში, ოთხვალენტოვან კალას აღადგენენ ორვალენტოვნამდე რომელიმე მეტალით (რკინით, ტყვიით და სხვა) და ტიტრაციონ იოდის სამუშაო ხსნარით.

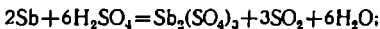
ფოსფორის განსაზღვრისათვის შენადნობს ხსნიან აზოტმჟავაში და მიღებული ხსნარიდან მოღობდენის სითხით ლექავენ ფოსფატ-იონს. კალას თანაობისას, შენადნობის აზოტმჟავაში გახსნისას კალას არსებობის დროს წარმოიქმნება კალას მჟავა, რომელიც ხსნარიდან აადსორბირებს ფოსფორმჟავას (იხ. § 44 %). მაშინ შენადნობის აზოტმჟავა ხსნარს წინასწარ რამდენჯერმე ამოაშრობენ მშრალ ნაშთამდე, ყოველთვის ამატებენ რა მარილმჟავას კალას მეტი რაოდენობის მოსაცილებლად აქროლადი ორვალენტოვანი კალას ქლორიდის სახით; შემდეგ ცნობილი ხერხით ლექავენ ფოსფატ-იონს.

ტიპოგრაფიული შენადნობის ანალიზი. ტიპოგრაფიული შენადნობის მთავარი შემადგენელი ნაწილებია ტყვია, სტიბიუმი და კალა. გარდა ამ ელემენტებისა, შენადნობი შეიცავს გარკვეული რაოდენობით სპილენძს და მინარევების სახით თუთიასა და ალუმინს. შენადნობის დანიშნულების მიხედვით ძირითადი შემადგენელი ნაწილების შემცველობა საქმაოდ დიდ ზღვრებში მერყეობს. ასე მაგალითად, სხვადასხვა მარკის ტიპოგრაფიული შენადნობი შეიცავს კალას 2—7%, სტიბიუმს 14—23% და 70—80% ტყვიას.

სტიბიუმი შენადნობს აძლევს სიმკვრივეს, კალა—სიბლანტეს; შრიფტის გადადნობის დროს ხდება კალას თანდათანობითი გამოწვა და ფოლადში მისი შემცველობის შემცირება, ამასთან დაკავშირებით უარესდება შრიფტის მექანიკური თვისებები და სასურველი ხარისხის მეტალის მიღებისათვის გადადნობის დროს საჭირო ხდება გარკვეული რაოდენობის მეტალური კალას დამატება. ამის გამო ტიპოგრაფიული შენადნობის ვარგისიანობის შეფასების მიზნით უდიდესი მნიშვნელობა აქვს კალასა და სტიბიუმის განსაზღვრას. ჩვეულებრივ საზღვრავენ ტყვიის პროცენტულ შემცველობასაც. სხვა შემადგენელ ნაწილებს ნაკლები მნიშვნელობა აქვს, ამიტომ მათ ყოველთვის არ საზღვრავენ. 5255—50 სახელმწიფო სტანდარტის თანახმად მოგვეყავს ტიპოგრაფიულ შენადნობში კალას, სტიბიუმისა და ტყვიის განსაზღვრის მეთოდიკა.

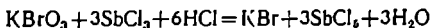
მეთოდის სქემა. სტიბიუმისა და კალას განსაზღვრას ახდენენ ერთი და იმავე წონაჲიდან, ხოლო ტყვიის განსაზღვრისათვის იღებენ ცალკე წონაკს.

კალასა და სტიბიუმის განსაზღვრისათვის წონაკს ხსნიან ცხელ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში, რომელიც ამ პირობებში დამჟანგველია. კალა იჟანგება ოთხვალენტოვნად, სტიბიუმი — სამვალენტოვნად, რაც იძლევა სტიბიუმის შემცველობის განსაზღვრის საშუალებას დამჟანგავის სამუშაო ხსნარით გატიტვრით. რეაქციები, რომლებიც შენაღობის გახსნის დროს ხდება, ასე გამოისახება:



კალასა და სტიბიუმის სულფატების ხსნარის წყლით განზავებისას ისინი მნიშვნელოვნად ჰიდროლიზდება, ძნელად ხსნადი ფუძე სულფატების წარმოქმნით, რომლებიც ნაწილობრივ იძლევიან ნალექს ან კოლოიდურ ხსნარს. ნაწილი კი წარიტაცება ტყვიის სულფატის ნალექით. ამ სიძნელეების თავიდან აცილების მიზნით ხსნარს განზავების შემდეგ მარილმჟავათი ამუშავებენ, ვინაიდან სამვალენტოვანი სტიბიუმისა და ოთხვალენტოვანი კალას ქლორიდი (SbCl_3 და SnCl_4) მათი კომპლექსური ხასიათის გამო, ნაკლებად ვანიცდის ჰიდროლიზს.

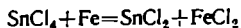
მიღებულ ხსნარში სტიბიუმს საზღვრავენ კალუმის ბრომატის ხსნარით გატიტვრით.



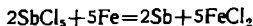
ინდიკატორად იყენებენ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს (იხ. § 99).

ტყვიის სულფატი ადნობრივებს სამვალენტოვანი სტიბიუმის მცირე რაოდენობას, ამიტომაც სტიბიუმის ქლორიდის მთელი რაოდენობა არ იტიტრება კალუმის ბრომატის ხსნარით. სწორი შედეგის მისაღებად ნალექს გაფილტვრით ამორებენ გატიტრულ ხსნარს, ტყვიის სულფატს აცხელებენ მარილმჟავასთან და მიღებულ ხსნარს დამატებით ტიტრავენ კალუმის ბრომატის ხსნარით.

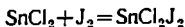
სტიბიუმის გატიტვრის შემდეგ ხსნარს იყენებენ კალას განსაზღვრისათვის. კალას (IV) აღადგენენ მეტალური რკინით* კალა (II)-მდე.



ამ დროს სტიბიუმი აღდგება მეტალურ მდგომარეობამდე:



მეტალური სტიბიუმის ნალექს აცილებენ გაფილტვრით, ფილტრატში კი ორვალენტოვან კალას ტიტრავენ იოდის ხსნარით.



ეკვივალენტობის წერტილს აღგენენ ინდიკატორ სახამებლის ხსნარის საშუალებით. ორვალენტოვანი კალას ჰაერის ჟანგბადით დაჟანგვის თავიდან აცილების მიზნით აღდგენასა და გატიტვრას ახდენენ ნახშირორჟანგის არეში.

ტყვიის განსაზღვრისათვის იღებენ ცალკე წონაკს, რომელსაც ხსნიან აზოტისა და ლინის მჟავას ნარევეში. ლინის მჟავა ოთხვალენტოვან კალასა და ხუთვალენტ-

* აღდგენისათვის იყენებენ აგრეთვე მეტალურ ნიკელს მავთელის ან ფირფიტის სახით, მეტალურ ტყვას და ზოგჯერ სხვა მეტალსაც.

ტოვან სტიბიუმთან წარმოქმნის მდგრად კომპლექსურ შენაერთებს, რითაც კალა და სტიბიუმი რჩებიან ხსნარში. მიღებულ ხსნარს ამატებენ გოგირდმჟავას, ტყვიის სულფატის ნალექს აცილებენ გაფილტვრით და განსაზღვრას ამთავრებენ წონითი. მეთოდით.

ანალიზის მსვლელობა. სტიბიუმის განსაზღვრა. 1გ შენადნობს ნაქობის ან ბურბუშელას სახით ათავსებენ კონუსისებრ კოლბაში, ამატებენ 15 მლ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას, კოლბას ხურავენ ძაბრით და ნარევეს აცხელებენ ადუღებამდე ამწოვ კარადაში. ნარევეს აცხელებენ შენადნობის მთლიან დაშლამდე, რასაც ტყვიის სულფატის ნალექის თეთრ ფონზე * ცალკეული შავი მარცვლების გაქრობა ადასტურებს. გოგირდოვანი გაზის მოსაცილებლად კიდევ აცხელებენ 15 წუთს, აციევენ, ფრთხილად ამატებენ 100 მლ წყალს და 10 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, აცხელებენ 70° C-მდე და სტიბიუმს ტიტრირებენ 0,1N KBrO₃ ხსნარით, 2—3 წვეთი 1%-იანი მეთილნარინჯის ხსნარის თანობისას.

გატიტრებას ამთავრებენ ინდიკატორის ვარდისფერის დაკარგვის მომენტში დადგენილი ეკვივალენტობის წერტილის შესამოწმებლად გატიტრულ ხსნარს კვლავ უმატებენ მეთილნარინჯის 2—3 წვეთს; ვარდისფერი არ უნდა გაქრეს ერთბაშად. შეფერილობის სწრაფად გაქრობა მოწმობს ბრომატის დიდ სიჭარბეს.

გატიტრების დამთავრების შემდეგ ნალექი დაწდება, ფრთხილად დეკანტაციით ამორებენ ნალექიდან ხსნარს, რომელიც გადააქვთ 750 მლ მოცულობის კონუსისებრ კოლბაში. ტყვიის სულფატის ნალექს 2—3-ჯერ რეცხავენ დეკანტაციით, რისთვისაც იყენებენ თბილი წყლის რაც შეიძლება მცირე რაოდენობას. მიღებულ ჩანარეცხ წყალს უერთებენ კოლბაში მოთავსებულ ძირითად ხსნარს. ტყვიის სულფატის ნალექს უმატებენ 40 მლ განზავებულ 1 : 1 მარილმჟავას და კოლბაში მოთავსებულ ნალექს აცხელებენ ნალექის სრულ გახსნამდე. ცხელ ხსნარს უმატებენ 30 მლ წყალს, 1%-იან მეთილნარინჯის ხსნარის 2—3 წვეთს. ნალექიდან გამოწველი სტიბიუმს ტიტრირებენ. გატიტრებას ამთავრებენ 0,1 N KBrO₃-ის ხსნარით. შენადნობში სტიბიუმის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულითა:

$$\%Sb = \frac{N_{KBrO_3} \cdot V_{KBrO_3} \cdot \mathcal{M}_{Sb}}{g \cdot 10}$$

სადაც N_{KBrO_3} ხსნარის ნორმალობაა; V_{KBrO_3} — ხსნარის რაოდენობა მლ, რომელიც იხარჯება გატიტრებაზე, \mathcal{M}_{Sb} — სტიბიუმის გრამეკვივალენტი, რომელიც უდრის 121,76 : 2 = 60,88 (121,76 — სტიბიუმის ატომური წონაა).

პროცენტული შემცველობის გამოსანგარიშებლად სახელმწიფო სტანდარტში მოყვანილია ამდენადმე სხვა სახის ამარტივებული ფორმულა:

$$x = \frac{a \cdot T \cdot 100}{g}$$

აქ a გატიტრებაზე დაბარებული ბრომატის ხსნარის მლ რაოდენობაა. T — ბრომატის ხსნარის ტიტრის სტიბიუმის მიხედვით, ე. ი. სტიბიუმის რაოდენობა გრამებში, რომელიც შეესაბამება მოცემულ კონცენტრაციის ბრომატის სამუშაო ხსნარის 1 მილიტრს; g — წონაი.

ორივე ფორმულის დაპირისპირებით ადვილი შესაძენვეია, რომ

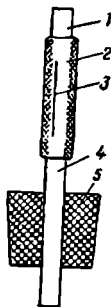
$$N = T_{KBrO_3} \cdot 0,001 \cdot \mathcal{M}_{Sb}$$

სტიბიუმის განსაზღვრისათვის ბრომატის ერთი და იმავე ხსნარის ხანგრძლივად გამოყენების შემთხვევაში უკეთესია T -ს მნიშვნელობის წინასწარი გამოთვლა, რაც ამარტივებს პროცენტული შემცველობის გაანგარიშებას.

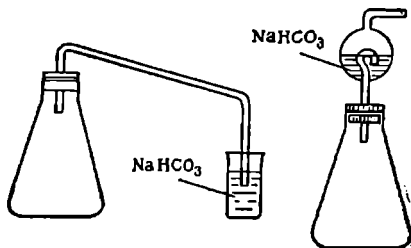
* ზოგჯერ ტყვიის სულფატის ნალექი არ იყოფა ხსნად $Pb(HSO_4)_2$ -ის წარმოქმნის გამო. ამ შემთხვევაში ნალექი გამოიყოფა ხსნარის წყლით განზავების შემდეგ.

კ ა ლ ა ს გ ა ნ ს ა ზ ლ ე რ ა. კალას განსაზღვრისათვის იღებენ ხსნარს: ტყეის სულფატის ჩანარეცხ წყალთან ერთად, უმატებენ განზავებულ (1 : 1) 50 მლ მარილმყავას, რბილი რკინის მავთულის ნაჭრებს* (მავთული სისქე, 0,5 მმ, სიგრძე დაახლოებით 65 სმ). მავთულის ნაწილს (50 სმ-მდე) სპირალის მსგავსად ახვევენ (მავთულს წინასწარ ახვევენ 1 სმ დიამეტრის მინის მილზე), ხოლო მავთულს ბოლოდან 15 სმ-ზე გადაღუნავენ სწორი კუთხით. მოღუნული ბოლო კოლბის ყელამდე აღწევს. კოლბას ახურავენ საცობს სარკველით ან სხვა მოწყობილობით, რომელიც კოლბაში არ უშვებს ჰაერს.

სარკველი (სურ. 108) აგებულია შემდეგნაირად: თხელკედლიან რეზინის მილის ერთ ბოლოს უკეთებენ მინის მილს, ხოლო მეორე ბოლოს მთლიანად ხურავენ.



ნახ. 108. სარკველი, რომელიც ხელსაწყოში არ უშვებს ჰაერს; 1—მინის წიკრი; 2—რეზინის მილი; 3—კრილი; 4—მინის მილი; 5—საცობი.



ნახ. 109. ატმოსფეროში ნახშირორჟანგის აღდგენისათვის საჭირო დანადგარი.

მინის წიკრის საშუალებით ან უკერძო მომჭერს. რეზინის მილს სიგრძეზე უკეთებენ 2—3 სმ-ის კრილს. მინის მილს ათავსებენ რეზინის საცობის ნახვრეტში, რომლითაც ხურავენ კოლბის ყელს.

კალას ქლორიდის შეავე ხსნარის რკინის მავთულთან ერთად გატყელების დროს წყალბადის ჰარბად გამოყოფისა და ჰაერის გაფართოების გამო, კოლბაში წნევა მატებლობს; ამ დროს რეზინის მილის კრილიდან გაზის ნაჭარბი გარეთ გამოდის. მიუხედავად იმისა, რომ ამ დროს კოლბის შიგნით წნევა მცირდება, გარეთა ჰაერს მაინც არ შეუძლია მასში შესვლა, რადგანაც რეზინის დრეკადობის გამო კრილის ადგილზე მილის კედლები ერთიმეორეს მჭიდროდ ეკვრიან, რითაც უზრუნველყოფენ საკმარის ჰერმეტიკობას.

ასეთი მომჭერის გამოყენების დროს, კალას ქლორიდის აღდგენა მნიშვნელოვნად ჩქარდება, ვინაიდან აღარ ხდება ორეალენტოვანი კალას შექცევადი დაქანგვა ჰაერის ყანგბადით.

* თუ მავთული მაგარია, საჭიროა 2—3 წუთით მისა გახურება ალზე ან ლუმელში და შემდეგ კოლბაში მოთავსება.

რამდენადმე უფრო რთულია, მაგრამ მოხერხებული და საიმედოა მრავალი სხვადასხვა მოწყობილობანი, რომლებშიც გამოყოფილი ორთქლი და გაზი გაივლის NaHCO_3 -ის ხსნარში, ხოლო კოლბაში წნევის შემცირების დროს ეს ხსნარი შეიწოვება. CO_2 -ის გამოყოფის შედეგად წნევა თანაბარი ხდება. ასეთი ხელსაწყოების მოწყობილობა ნათლად ჩანს ნახ. 109-ზე.

მომჭერიანი საცობით ან სხვა მოწყობილობით აღჭურვილ თავდახურულ კოლბას აცხელებენ ქურაზე გაზის მსხვილი ბუშტების გამოყოფის დაწყებამდე. ამის შემდეგ 20—25 წუთის განმავლობაში კოლბას ახურებენ თითქმის აღულებამდე. გამოყოფილი მეტალური სპილენძისა და სტიბიუმის მოსაშორებლად ცხელ ხსნარს ფილტრავენ ბამბაში, კონუსისებრ 750 მლ ტევადობის კოლბაში. ბამბას რეცხავენ 5%-იანი მარილმჟავას ცხელი ხსნარით. ფილტრატს უმატებენ 50 მლ განზავებულ (1 : 1) მარილმჟავას; ხელშეორედ უშვებენ მასში რკინის სპირალს, ხურავენ კოლბას მომჭერიანი საცობით და კვლავ აცხელებენ 20—25 წუთის განმავლობაში. რკინის მავთულთან ხელახლა გაცხელება აუცილებელია, რათა უზრუნველყოთ კალას ქლორიდის სრული აღდგენა, ვინაიდან გაფილტვრის დროს ორვალენტოვანი კალის ნაწილი იქანება. ამის შემდეგ კოლბას მოხსნიან საცობს, ხსნარს აზავენ ნახშირორჟანგით გაჭერებული 100 მლ ცივი წყლით და ფრთხილად, დახრილად, კოლბის კედელზე ჩაყოლებით აგდებენ მარმარილოს ნატეხებს. რის შემდეგ კოლბას კვლავ ახურავენ საცობს. კოლბას აცივებენ წყლის ნაკადით, ხსნიან მომჭერიან საცობს და რკინის ხეიას, ხეიას რეცხავენ წყლით, ასხამენ კოლბაში 1 მლ სახამებლის ხსნარს და ტიტრავენ ორვალენტოვანი კალის 0,2N იოდის ხსნარით — ლურჯი ფერის მიღებამდე. გატიტრებაზე დახარჯული იოდის ხსნარის მილილიტრების რაოდენობის მიხედვით ანგარიშობენ შენადნობში კალის პროცენტულ შემცველობას.

ტყვიის განსაზღვრა. 1 გ შენადნობს გაცხელებით ხსნიან 3 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავასა და 50% 10 მლ ღვინის მჟავას ნარევიში. წონაკის სრული გახსნის შემდეგ, მიღებულ ხსნარს აზავენ 120 მლ წყლით. უმატებენ 4 მლ განზავებულ (1 : 1) გოგირდმჟავას, აცხელებენ აღულებამდე და ნალექს აყოვენებენ 12 საათის განმავლობაში.

გაფილტვრას და ყველა მომდევნო ოპერაციებს აწარმოებენ, როგორც ეს აღწერილია § 45-ში.

§ 130. სილიკატის ანალიზი

სილიკატის შემოკლებული ანალიზის დროს ჩვეულებრივ საზღვრავენ: გახურების დროს დანაჯარგს, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , SO_3 ; და ტუტე მეტალთა ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) ეანგეულების ჯამს. ზოგჯერ ტუტე მეტალებს არ საზღვრავენ, არამედ არკვევენ მათ მიახლოებით შემცველობას, ყველა დანარჩენი ეანგეულების პროცენტული შემცველობის ჯამის 100%-დან გამოკლებით.

სილიკატის სრული ანალიზის დროს გახურების დანაჯარგის ნაცვლად საზღვრავენ ქიმიურად შეკავშირებული H_2O და CO_2 შემცველობას; ტუტე მეტალების (კალიუმისა და ნატრიუმის) შემცველობას კი საზღვრავენ ცალ-ცალკე. ამას გარდა საზღვრავენ FeO -ს, აგრეთვე MnO და P_2O_5 -ის რაოდენობას. ზოგჯერ აუცილებელი ხდება რიგი ელემენტების განსაზღვრა, რომლებიც მნიშვნელოვანი რაოდენობით იშვიათად გვხვდება; მაგ.: ZrO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , NiO , CaO , BaO , SrO , BeO , CuO , F , Cl , B_2O_3 და სხვა.

განვიხილოთ სილიკატის შემოკლებული ანალიზის მსვლელობა.

ნიმუშის მომზადება. ანალიზისათვის იღებენ მნიშვნელოვანი რაოდენობის ნიმუშს, წონით 200—300 გ ან მეტს. პირველ რიგში, აუცილებელია მასალის გაფხვიერება.

ამისათვის დიდ ნაქერს ღებენ სველ სუფთა ქაღალდის ფურცელზე და ჩაქუჩით ამტვრევენ უფრო წვრილ ნატეხებად. შემდგომ გაფხვიერებას აწარმოებენ რკინის ან ფოლადის — და ბოლოს ფაიფურის როდინში. როდესაც მთელ ნიმუშს გადააქცევენ უხეშ ფხვნილად, იღებენ ლაბორატორიულ ნიმუშს. დაწვრილმანებულ სინჯს კონუსისებური ფორმით ყრიან ქაღალდზე, რომელსაც ზევიდან აქერენ მუყაოს ფურცელს და ღებულობენ მრგვალ „ლავასს“. წრის შუაგულიდან დანით ან შპადელით გაჰყავთ ორი ურთიერთპერპენდიკულარული ხაზი, რომელთაც წყრე იყოფა 4 სექტორად („ქეარტირება“). იღებენ ორ მოპირდაპირე სექტორს, ნარჩენს კი* ხელახლა აძლევენ კონუსისებრ ფორმას და იმეორებენ ზემოთ აღწერილ ოპერაციას. ქეარტირებით ნიმუშის ასეთ შემციობას აგრძელებენ მანამ, ვიდრე ნაშთი არ გახდება დაახლოებით 10—15 გ. მიღებულ ლაბორატორიულ სინჯს ათავსებენ სუფთა, მშრალ შუშის ჭურჭელში და ხურავენ საცობით.

თუ სინჯი საკმარისად არ არის გაფხვიერებული, მაშინ მოსალოდნელია შედეგების დროს მრავალი სილიკატის საკმაოდ ძნელად დაშლა, ამიტომ შემდგომი ანალიზისათვის სინჯს გულმოდგინედ აფხვიერებენ აგატის როდინში, წმინდა ფხვნილის მიღებამდე. როდინში ათავსებენ 0,2—0,3 გ სილიკატს და ფილთაქვის ტრიალით აფხვიერებენ სინჯს ისე, რომ ორ თითს შუა მისი გასრვისას არ იკრძნობოდეს წვრილი ნაწილაკები. მიღებულ ფხვნილს როდინიდან ყრიან ბიუქსში, როდინში კი აფხვიერებენ შემდეგ ნაწილს 0,2—0,3 გ რაოდენობით. ანალიზისათვის საჭიროა გეჰონდეს წვრილად დაფხვიერებული კარგად არეული 5—6 გ სინჯი.

ბიუქსს ფხვნილთან ერთად დგამენ საშრობ კარადაში და სინჯს აშრობენ 105—110° C, 1¹/₂—2 საათის განმავლობაში. გაშრობის დროს ბიუქსის სახურავს ნაპირზე ადებენ, წყლის ორთქლის თავისუფლად ამოსასვლელად.

ზოგჯერ საჭირო ხდება ჰიგროსკოპიული წყლის შემცველობის განსაზღვრა; ამ შემთხვევაში ბიუქსს სინჯით წონიან გამოშრობამდე და გამოშრობის შემდეგ; წონათა შორის სხვაობით იგებენ წყლის რაოდენობას, რასაც გამოხატავენ აღებულ წონაკის მიმართ პროცენტებში.

მრავალი ნიმუშის პერზე შენახვის დროს ხდება ჰიგროსკოპიული ტენის შემცველობის ცვლილება; ამ გარემოებით განპირობებული შეცდომების თავიდან ასაცილებლად შემდგომი ანალიზისათვის იღებენ 105—110° C-ზე გამოშრალ ნიმუშს.

ზოგჯერ ანალიზისათვის ნიმუშს პირდაპირ გაფხვიერების შემდეგ ღებულობენ. ამ შემთხვევაში ცალკეულ სინჯში საზღვრავენ ჰიგროსკოპიული ტენის შემცველობას, რასაც ყველა შემდგომი განსაზღვრისას ღებულობენ მხედველობაში, ვინაიდან შედეგები მშრალი ნივთიერების მიმართ პროცენტებში უნდა იყოს გამოსახული.

* ზოგჯერ, განსაკუთრებით მაშინ, როცა სილიკატი ძნელად ფხვიერდება და შედარებით მსხვილმარცვლოვანი მასალის მეოთხედებად დაყოფა უხდებთ, აუცილებელია არჩეული ნაწილები (ორი მეოთხედი) დამატებით გაფხვიერონ, გაყრიან საცერში და მხოლოდ ამის შემდეგ მოახდინონ ხელახლა მეოთხედებად დაყოფა. საცერში გაუსვლელი ნიმუშის ნაწილი ხელახლა უნდა დაწვრილმანონ და გაყრის შემდეგ შეუერთონ ძირითად მასას. საწარმოო პირობებში, მასალის თვისებები: მიხედვით (სიმაგრე, ნიმუშში ცალკეული შემადგენელი ნაწილების თანაბრად დაწვრილება და სხვა) წესდება ნიმუშის აღების სპეციალური წესები დაწვრილმანების წესისა და საცრის ნასვრეტების ჩვენებით და ა. შ. ამისათვის იუნებენ აგრეთვე მექანიკურ სამსხერველებსა და სინჯამლებლებს.

მაგალითად, თუ SiO_2 (და სხვა კომპონენტების) განსაზღვრისათვის აღებულია ნიმუშის წონა კი 0,9734 გ. რაოდენობით, რომელიც 2,5% ჰიგროსკოპიულ ტენს შეიცავს, თვლიან, რომ SiO_2 (და სხვა) განსაზღვრისათვის აღებულია შპრალი ნივთიერება:

$$0,9734 - (0,9734 \times 0,025) = 0,9734 - 0,0243 = 0,9491 \text{ გ.}$$

ვახურებითი დანაკარგის განსაზღვრა. ასეთი განსაზღვრის ტექნიკა აღწერილია § 48-ში. თიხის და მისი მსგავსი ნიმუშების ანალიზის დროს ვახურებისას დანაკარგის რიცხობრივი სიდიდე წარმოდგენას იძლევა ქიმიურად შეკავშირებული წყლის რაოდენობაზე. კარბონატული ნიმუშების ანალიზის დროს ვახურებისას დანაკარგი საშუალებას იძლევა ვიმსჯელოთ სინჯში ნახშირორჟანგის პროცენტული შემცველობის შესახებ.

თუ სილიკატი შეიცავს მნიშვნელოვანი რაოდენობით რკინის ან მანგანუმის ქვეანგს, მაშინ ვახურების დროს ხდება ამ ელემენტების დაჟანგვა და ზოგ შემთხვევებში წონის შემცირების ნაცვლად შემოიხრება წონის ვაღდება: სილიკატები, დიდი რაოდენობით სილიკატურ გოგირდს შეიცავენ, ვახურებისას კარგავენ SO_3 -ს, რის გამოც სინჯის წონა მცირდება.

ყველა მსგავს შემთხვევებში ვახურებისას დანაკარგი არ ახასიათებს წყლის ანა ნახშირორჟანგის შიახლობით შემცველობასაც კი, ამიტომაც ამ კომპონენტების განსაზღვრისათვის საჭიროა მივმართოთ ანალიზის პირდაპირ მეთოდებს. წყლისა და CO_2 -ის განსაზღვრის პირდაპირი მეთოდები აღწერილია § 84-ში.

სილიკატის შეღობა. სილიკატის დასაშლელად, ესე იგი მის გადასაყვანად მჟავაში ხსნად შენეერთად იყენებენ სხვადასხვა ხერხებს. თუ საჭიროა სილიციუმ-მჟავას სხვა ჟანგეულებთან ერთად განსაზღვრა, მაშინ სილიკატს ჩვეულებრივ ალ-ლობენ Na_2CO_3 -თან, ან სხვა ნივთიერებებთან. ყველაზე უფრო ხშირად ტუტე მლღობელებთან*. იმ შემთხვევაში, როდესაც აუცილებელი არ არის სილიციუმ-მჟავას განსაზღვრა და საჭიროა მხოლოდ მეტალთა ჟანგეულებისა და სხვა ელემენტების (მაგ. მანგანუმის, ტიტანის, რკინის ქვეანგის, ტუტე მეტალების, ფოსფორის და სხვა) შემცველობის განსაზღვრა, ხშირად იყენებენ ფტორწყალბადმჟავათი დაშლას. უკანასკნელი მეთოდი აღწერილია ცალკე ტუტე მეტალთა განსაზღვრისათვის დაკავშირებით.

უფრო ხშირად საჭიროა განსაზღვროს სილიციუმის მჟავა; ამ დროს სილიკატს ალლობენ Na_2CO_3 -თან ან KNaCO_3 -თან. ზოგიერთი მინერალი ცუდად იშლება ტუტე მეტალების კარბონატებთან შეღობის დროს, ეს ხდება მაგალითად, ცირკონიუმის, ტიტანის, ალუმინის და სხვა ჟანგეულების დიდი რაოდენობით შემცველობისას. ასეთ შემთხვევებში მლღობებელ იყენებენ სხვა ნივთიერებებს, ნატრიუმის კარბონატისა და ბორაქსის ნარევის, შეღობას ახდენენ კალიუმის პიროსულფატთან და სხვა ნივთიერებებთან.

სოდასთან (ან KNaCO_3) შეღობას აწარმოებენ პლატინის ტიგელში. თუ გამოსაკვლევი სილიკატი შეიცავს სულფიდებს ან მეტალის ნაწილაკებს (როგორც, მაგალითად წიდაში) და სხვა, მაშინ ტიგელის დაზიანების თავიდან ასაცილებლად საჭიროა გარკვეული ზომების მიღება. ასეთ შემთხვევებში ყველაზე ადვილია ჰაერით თავისუფალი შეხების პირობებში ფაიფურის ტიგელში სინჯის წონაყის წინასწარი ვახურება.

ზოგჯერ იყენებენ შეღობას ნატრიუმის კარბონატთან და კალიუმის ნიტრატის მცირე რაოდენობასთან, რაც ნაკლებ მოსახერხებელია, რადგანაც შემჩნეულია პლატინის ტიგელის წონაში საგრძნობი დაკლება.

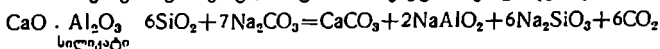
* ერთ-ერთი ასეთი მლღობა კალიუმ-ნატრიუმკარბონატი, რომელიც სილიკატის ანალიზისათვის სპეციალურად მზადდება. ამიტომ KNaCO_3 -ის პრეპარატები, როგორც წესი, უფრო სუფთაა, ვიდრე Na_2CO_3 -ისა.

მომეუშავემ, რომელიც სილიკატის შეღობას აწარმოებს, მუშაობის დაწყების წინ ერთხელ კიდევ უნდა გადაიკითხოს პლატინასთან მუშაობის წესები (იხ. § 32).

შეღობისათვის მზადება. სილიციუმმეფავს, რკინის ქანგულების, ტიტანის, ალუმინის, კალციუმის, მაგნიუმის, აგრეთვე სულფატის განსაზღვრას აწარმოებენ ერთი საერთო წონაქიდან, ამისათვის საათის მინაზე წონიან 1,0000 გ* ვაფხვიერებულ, გამომშრალ ნიმუშს, შემდეგ ტექნიკურ სასწორზე — 6 გ ვაუწყლოებულ სოდას ან კალიუმ-ნატრიუმკარბონატს (K_2CO_3 -ის და Na_2CO_3 -ის ნარევი). აწონილი სოდის მცირე რაოდენობას პლატინის ტიგელში ყრიან ისე, რომ ტიგელის ფსკერი სოდის თხელი ფენით დაიფაროს. სილიკატის წონაქი საათის მინიდან ტიგელში გადააქეთ და ფუნჯით აცილებენ მინაზე დარჩენილ სილიკატის ცალკეულ მარცკლებს. ფხვნილის უკანასკნელი კვალის მოცილების მიზნით მინას ამოაელებენ სოდაში; სოდას მცირე ნაწილებად ყრიან მინაზე და ფუნჯით გადააქეთ ტიგელში.

ტიგელში ათავსებენ სულ 5 გ სოდას, რის შემდეგ მთელ მასას კარგად ურევენ მინის წყარით. წყირს ავლებენ დარჩენილ სოდაში, რომელსაც შეღობისათვის გამზადებულ ნარევეს აყრიან ზემოდან თხელი ფენის სახით.

შეღობა. ტიგელს აფარებენ სახურავს და ფრთხილად ახურებენ გაზის ან ბენზინის სანთურაზე; ტიგელს დროდადრო სახურავს ხდიან, რათა თვალყური ადევნონ მასში მოთავსებულ მასას. ლობობას თან ახლავს დიდი რაოდენობით ნახშირორჟანგის გამოყოფა, რაც ჩანს რეაქციის განტოლებიდან



გამლღვალი მასის გახურება საჭიროა ეაწარმოოთ დიდი სიფრთხილით, ვინაიდან CO_2 ძლიერი გამოყოფის გამო მოსალოდნელია მისი ამოწევა ზევით და ტიგელის სახურავზე მიკვრა, ან ნაწილობრივ გარეთ გადმოღვრა. შეღობის დროს დანაკარგების თავიდან აცილების მიზნით სარგებლობენ შემდეგი ხერხით. სანთურას ისე დგამენ, რომ ალი ეხებოდეს ტიგელის გვერდს და ფსკერის მხოლოდ ნაწილს. ამ დროს ნარევი იწყებს მხოლოდ ერთი მხრიდან ლობობას. მასის ამობერვა საერთოდ არ ხდება. თუ გაილღვალი მასა ძლიერად ამოიწევეს ზევით, ქურას რამდენიმე წამით აცილებენ ისე, რომ ტიგელში მასის გაცივება და გამყარება არ მოხდეს. რამდენიმე ხნის შემდეგ როდესაც შეწყდება ნახშირორჟანგის ინტენსიური გამოყოფა, ალს მისწევენ ტიგელის ფსკერთან და აძლიერებენ გახურებას. ლობობის პროცესის დაწყებას ყურადღებით უნდა ვადევნოთ თვალყური და გამლღვალი მასის ძლიერი ამობერვის შემთხვევაში დაუყოვნებლივ გამოვაცალოთ ალი. როდესაც შეწყდება ნახშირორჟანგის გამოყოფა და ნარევი იწყებს მშვიდად ლობობას, აგრძელებენ ძლიერ გახურებას 10—15 წუთის განმავლობაში. შეღობის დამთავრების დროს გამლღვალი მასიდან სრულებით არ უნდა იყოფოდეს CO_2 ბუშტულები და არ უნდა ჩანდეს სილიკატის დაუშლელი ნაწილაკები.

შენალლობის ტიგელიდან გამოტანა. გაუარვარებულ ტიგელს გამლღვალი მასით არ შეიძლება ცივ წყალში ჩაუშვათ ისე, როგორც ამას ზოგჯერ გვირჩევენ** ანდა შენალლობის სწრაფად გაცივების მიზნით სხვა წესების გამოყენება,

* მუშაობაში ვარკვეული ჩვევის მიღების შემდეგ, საკმარისია 0,5000 გ აღება; ამ შემთხვევაში მნიშვნელოვნად ჩქარდება ყველაზე გრძელი ოპერაციები—ტიგელიდან შენალლობის გამოტანა, დაშლა, აორთქლება და სილიციუმმეფავს გაფილტვრა.

** ასეთი წესით მუშაობა ლაბორატორიაში დასაშვებია იყო იმ დროს, როდესაც სილიკატის ანალიზი ძალიან იშვიათად კეთდებოდა.

რომლებიც არ ითვალისწინებენ ტიგელის კედლებზე შენადნობის თანაბრად განაწილების აუცილებლობას (იხ. ქვევით). პლატინის გაფართოების კოეფიციენტი გაცილებით მეტია, ვიდრე მინისმაგვარი შემლღვლი მასის გაფართოების კოეფიციენტი. სწრაფი გაცივების დროს ტიგელის ქვედა ნაწილში ჩნდება მინის მსგავსი მასის მკერები ნაწილაკები, რომელიც პლატინას შეხების ადგილზე არ აღევს შეკუმშვის საშუალებას. ამავე დროს შენალობის დონის ზევით პლატინა იკუმშება, რის შედეგად, რამდენჯერმე ასეთი ოპერაციის გამეორების შემდეგ, ტიგელი განიცდის დეფორმაციას და ხშირად ნაპარასაც კი იკეთებს. ამიტომ ძლიერ მნიშვნელოვანია ტიგელის კედლებზე გაცივების წინ შენალობი მასის თანაბრად განაწილება. ამას გარდა, შენალობის ტიგელიდან წყლით გამოტანის დროს აუცილებელია ძალიან ფრთხილად ვაჭერდეთ წყირით ტიგელზე მიკრულ შენალობის ნაწილაკებს: საჭიროა შენალობის გახსნა ვაწარმოთ გაცხელებით, მკევაში დამუშავებით და ა. შ.

ყველაზე უმჯობესია მოვიქცეთ შემდეგნაირად: შენალობის დამთავრების შემდეგ ნათურას გასწევენ გვერდზე, ტიგელს ახლიან სახურავს, აიღებენ პლატინის ბოლოებიანი მაშით და გადახრიან სხვადასხვა მხარეზე ან ატრიალებენ ისე, რომ გამყარებისას შენალობმა თანაბარი ფენით დაფაროს ტიგელის კედლის ზედაპირი. მასის გამაგრების შემდეგ ტიგელს დგამენ სამკუთხედში; გაცივებისას შენალობი სკდება და ტიგელიდან ადვილად გამოდის.

იმ შემთხვევაში თუ შენალობი არ დასკდა, ცივ ტიგელს ხელახლა ახურებენ ცოტა ხნით ნათურაზე, ვიდრე პლატინა არ მიიღებს მუქ წითელ ფერს. ამავე დროს ტიგელში გამაგრებული მასა არ უნდა გალღვეს. ამ დროს შენალობი ჩვეულებრივ ადვილად შორდება კედლებს და მის ფსკერს.

იმისათვის, რომ კიდევ უფრო გააღვილდეს შენალობის დასკდომა და გამოტანა, მისი გაცივების შემდეგ ტიგელში ასხამენ ცოტა რაოდენობით ცხელ წყალს და ახურებენ ნელ ცეცხლზე. ტიგელიდან შენალობი გადააქვთ ფაიფურის ჯამზე. ამისათვის მინისთავიანი*, ან გლუვზედაპირიანი წყირით ფრთხილად მოაცილიან ტიგელის კედლებიდან არამჭიდროდ მიკრულ მაგარ მასას. ზოგჯერ შენალობის ცალკეული მკირე ნაწილაკები ძალიან მჭიდროდაა მიკრული პლატინის ზედაპირზე და ძნელად სცილდება მინის წყირით. ამ შემთხვევაში ტიგელში ასხამენ განზავებულ (1 : 1) მარილმკეავს და მკირე ხნით აყოვნებენ. შენალობის ნარჩენების დაშლის შემდეგ მკეავა გადააქვთ ფაიფურის ჯამზე, რომელშიაც მოთავსებულია სილიკატის მთავარი მასა. ტიგელს შიგნიდან და გარედან გულმოდგინედ ჩარეცხავენ ცხელი წყლით.

ხშირად შენალობის დროს ტიგელის სახურავზე ხდება გამლღვლი მასის შხეფები. ამიტომაც საჭიროა სახურავის ყურადღებით შემოწმება და სილიკატის მოცილება მარილმკეავაში ამოვლებული თავმილდობილი მინის წყირით. სახურავს რეცხავენ ჩამრეცხ კოლბაში მოთავსებული ცხელი წყლით.

სილიციუმმკეავას გამოყოფა და განსაზღვრა. სილიკატის ანალიზში სილიციუმმკეავას გამოყოფა ერთ-ერთი ყველაზე მეტად საპასუხისმგებლო ოპერაციაა. სოდასთან შენალობისა და გამოტუტვის შემდეგ შენალობს ამუშავებენ მარილმკეავათი ფაიფურის ჯამზე, რომელსაც საათის მინას აფარებენ. ამ დროს სილიციუმმკეავას მეტი ნაწილი ჩვეულებრივ რჩება კოლოიდური ხსნარის სახით. სილი-

* მინისთავიანი წყირის დასამზადებლად იღებენ დამეტრით 4—8 მმ და სიგრძით 7—8 სმ მინის ჯოხს, რომლის ერთ ბოლოს აბრტყელებენ ქურაზე გახურებით, გახურებულ ბოლოს აბრტყელებენ ტიგელის სახურავზე ან მეტალურ ფირფიტაზე დაჭერით.

ციუმმკვავას უხსნად მდგომარეობაში გადასაყვანად მკავე ხსნარს აორთქლებენ გა-
შრობამდე; ამრიგად, მშრალ ნაშთში მიიღება სილიციუმმკვავას გელის და მეტალთა
ქლორიდების ნარევი. მშრალი ნაშთის წყლითა და მარილმკვავათი დამუშავებისას,
ქლორიდები გადადის ხსნარში, ხოლო სილიციუმმკვავას გელი ჩჩება ნალექში.

სილიციუმმკვავას გელის გამოყოფა მოითხოვს მუშაობის გარკვეულ პირობებს:
შუქმლებელია სწრაფი გახურება ელექტროქურაზე, რადგანაც მოსალოდნელია
ხსნარსა და ნალექთან ერთად ამოშხვებება. ამის გამო აორთქლებას აწარმოებენ
ფაიფურის ჯამში წყლის აბაზანაზე. არასრული აორთქლების დროს სილიციუმმკვავა
მთლიანად არ გადადის გელის მდგომარეობაში. წარმოქმნილი ლორწოვანი ნალექი
ფილტრის ქაღალდის ფორებს ასეებს და გაფილტვრა ძალიან ნელა წარმოებს, ზოგ-
ჯერ კი სრულიადც წყდება*.

შეცდომებს განსაკუთრებით მაშინ აქვს ადგილი, როდესაც მშრალი ნაშთის
ხანგრძლივად ამოშრობას ახდენენ არა წყლის აბაზანაზე, არამედ უფრო მაღალ
ტემპერატურაზე. მრავალმუხტიანი კატიონების ქლორიდები (Fe^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+}
და სხვა) ამ დროს განიციდნან ჰიდროლოზს და წარმოქმნიან ძნელად ხსნად ფუძე
მარილებს. ამვე დროს სილიციუმმკვავას გელი, წყლის ორთქლის თანაობისას
ნაწილობრივ აძეგებს მარილმკვავას ტუტე მეტალთა ქლორიდებიდან და წარმოქ-
მნის ხსნად სილიკატებს. ამრიგად, სილიციუმმკვავას ნაწილი გადადის ხსნად მდგო-
მარეობაში, ხოლო მეტალების ნაწილი — უხსნად მდგომარეობაში. ამით შეიძ-
ლება სილიციუმმკვავას განსაზღვრის დროს მოხდეს შეცდომების კომპენსირება.
მაგრამ, მიუხედავად ამისა, ანალიზი საერთოდ არაზუსტი იქნება.

ძლიერ მკავე ხსნარში სილიციუმმკვავას კოაგულაცია მნიშვნელოვნად უმჯო-
ბესდება ელატინის თანაობისას (იხ. § 16). ამას გარდა, ელატინის თანაობისას
მიღებული სილიციუმმკვავას ნალექი გაცილებით სწრაფად იფილტრება და კარ-
გადაც ირეცხება; ნალექი შეიცავს ნაკლებ მინარევეებს.

ქვემოთ დაწვრილებითაა აღწერილი მუშაობის ტექნიკა.

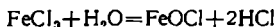
შ ე ნ ა დ ნ ო ბ ი ს დ ა შ ლ ა. ფაიფურის ჯამს, რომელშიაც ტიგლიდან
გადმორთილი შენალოდია, აფარებენ საათის დიდ მინას და მას ფრთხილად ას-
ხამენ 10—15 მლ კონცენტრირებულ მარილმკვავას. საათის მინის აუღებლად ურე-
ვენ ჯამში მინის წკირით და აყოენებენ, ვიდრე არ შეწყდება ნახშირორთქანვის მძა-
ფრად გამოყოფა. ამის შემდეგ იღებენ საათის მინას, ჩარეცხავენ მას გამრეცხი
კოლბიდან წყლის ნაკადით და შენალოდის ცალკეულ ნაწილაკებს, რომლებიც
მარილმკვავას მოქმედებით არ არის დაშლილი, სრესენ მინის თავიანი წკირის სა-
შუალებით. მხედველობაშია მისაღები ის გარემოება, რომ დამატებული მარილ-
მკვავას რაოდენობა საკმარისი უნდა იყოს შენალოდის დასაშლელად და ქარბი
ნატრიუმის კარბონატის გასანეიტრალებლად. თუ მკავე ცოტაა მიმატებული, რა-
საც ადასტურებს შენალოდის დაუშლელი მსხვილი ნაწილაკების არსებობა (აგ-
რეთვე ლაკმუსის ქაღალდი), მაშინ საჭიროა კიდევ დაემატოს რამდენიმე მილი-
ლიტრი მარილმკვავა.

ნ ა შ თ ი ს ა ო რ თ ქ ლ ე ბ ა დ ა ა მ ო შ რ ო ბ ა. ხსნარიან ჯამს და-
ადგამენ წყლის აბაზანაზე და აორთქლებენ** გაშრობამდე. მშრალ ნაშთს ფრთხი-

* აორთქლების დროს სილიციუმმკვავას გელი ნაწილობრივ (არამთლიანად) კარგავს წყალს.
სილიციუმმკვავას გელი, რომლის ერთი მოლუკულა SiO_2 შეიცავს 10 მოლუკულამდე წყალს, უკვე
ფხვიერდება. ხანგრძლივად გამოშრობის შემდეგ სილიციუმის მკვავას გელი მაინც შეიცავს წყალს
(1 მოლ SiO_2 -ზე დაახლოებით რჩება 0,1—0,2 მოლ წყალი).

** თუ მხედველობაში აქვთ ელატინის გამოყენება სილიციუმმკვავას კოაგულაციის გაუმჯო-
ბესების მიზნით. შეიძლება დაემაყოფილდნენ ოდნავ ტენიანი ნაშთის მიღებით და არ გაავარქვონ.
ამოშრობა, როგორც ეს აღწერილია ტექსტში.

ლად სრესენ მინისთავიანი წყირით წმინდა ფხენილის მიღებამდე; სილიციუმ-მეყავს გელის უხსნად მდგომარეობაში უფრო სრულად გადასასვლელად, შეიძლება მშრალი ნაშთი კიდევ გამოეაშროთ 10—15 წუთის განმავლობაში თბილ ელექტროქურაზე. უნდა გაითვალისწინოთ, რომ მეტისმეტად მაღალ ტემპერატურაზე ხანგრძლივი გამოშრობა იწვევს რკინის, ალუმინის, ტიტანის ძნელად ხსნადი მარილების წარმოქმნას.



შემდგომი დამუშავებით ფუძე მარილები რჩება სილიციუმმეყავს ნალექთან ერთად.

გ ა ხ ს ნ ა და გ ა ფ ი ლ ტ ვ რ ა. ნაშთის გამოშრობის შემდეგ ჯამს აციკებენ, მშრალ ფხენილს ამუშავებენ 10—15 მლ კონცენტრირებული მარილმეყავით. უკეთესია, თუ მშრალ ნაშთს დავუმატებთ ევლათინის 2%-იანი ხსნარის 2—3 მლ და 15—20 მლ კონცენტრირებულ მარილმეყავს. ევლათინის გამოყენების შემთხვევაში ანალოზის შემდგომი მსველელობა არ იცვლება, სილიციუმმეყავს ნალექის ხარისხი კი მნიშვნელოვნად უმჯობესდება.

მარილმეყავით დამუშავებულ ნაშთს აყოენებენ 10—15 წუთით, რათა უხსნადი ფუძე მარილები რაც შეიძლება სრულად გადავიდეს ხსნად საშუალო მარილებად. შემდეგ, ჯამზე ასხამენ 50 მლ-მდე ცხელ წყალს, მასას კარგად ურევენ მინისთავიანი წყირით და ფილტრავენ.

ხსნარიდან სილიციუმმეყავს ნალექის მოსაშორებლად იღებენ არა მკიდრო ფილტრს (თეთრი ლენტ); ფილტრატს აგროვებენ 250 მლ ტვეადობის* საზომ კოლბაში. ფილტრზე სილიციუმმეყავს ნალექს რეცხავენ ცხელი 1—2%-იანი მარილმეყავით მანამ, ვიდრე არ გაქრება ყვითელი შეფერვა, რომელიც განპირობებულია რკინის ქლორიდის არსებობით, ე. ი. მანამ, ვიდრე ნალექი და ფილტრი მთლიანად არ გათეთრდება. შემდეგ მარილმეყავს ჩარეცხავენ ცხელი წყლით; წინააღმდეგ შემთხვევაში მარილმეყავით დასველებული ფილტრი გაშრობის შემდეგ მოქუცის დროს ადვილად ტყდება. ამის გამო ნალექიანი ფილტრის ტიველში მთავსებისას მიიღება დანაკარგები.

გ ა მ უ რ ე ბ ა. ფილტრს, რომელზედაც მოთავსებულია გარეცხილი ნალექი, აშრობენ საშრობ კარადაში და შემდეგ ათავსებენ აწონილ ფაიფურის ან პლატინის ტიველში. ტიველის შერჩევა დამოკიდებულია ანალოზის დანიშნულებაზე. რიგითი ანალოზების დროს ჩვეულებრივ იყენებენ ფაიფურის ტიველებს; თუ საჭიროა დიდი სიზუსტით შედეგების მიღება და ნალექის შემოწმება სისუფთავეზე (ფტორმეყავაში დამუშავებით), მაშინ ნალექს ახურებენ პლატინის ტიველში.

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ს ნალექს ახურებენ ელექტროლუმენლში ან ბენზინის სანთურაზე. ლუმენლის ტემპერატურა (800—900° C) არ არის საკმარისი $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის სრული გაუწყლოებისთვის და ამიტომ ლუმენლში გაუწყლოების შემდეგ გახურებას ყოველთვის ამთავრებენ სანთურაზე 1000—1050°-ზე. ჩვეულებრივ საკმარისია

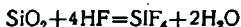
* ზეით მითითებული იყო რომ ერთჯერადი აორთქლება, განსაკუთრებით ევლათინის გამოყენების გარეშე ვერ ახდენს სილიციუმმეყავს სრულად გამოყოფას. ამიტომ, ზშირად, განსაკუთრებით სპანსუსისმგებლო ანალოზის დროს, ფილტრატს გადასახმენ ფაიფურის ჯამში და განვიორტებით აორთქლებენ სიმშრალემდე, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის ნაშთის გამოყოფამდე. მშრალ ნაშთს ხელახლად აშრობენ ქურაზე, ასევე ბენ მარილმეყავით, ხსნიან ცხელ წყალში, ხსნარს ფილტრავენ 250 მლ ტვეადობის საზომ კოლბაში სხვა ფილტრის საშუალებით. სილიციუმმეყავს განსაზღვრისათვის ორივე ფილტრს (ნალექის ძირითად ნაწილთან და იმ ნაშთთან, რომელიც პირველი აორთქლების დროს არ გამოიყო) აერთებენ და ახურებენ ერთად.

სანთურაზე ნალექის გახურება 10—15 წუთის განმავლობაში. როგორც ყოველთვის წონით ანალიზში, პირველი აწონის შემდეგ აუცილებლად უნდა დაეწმუნდეთ მუდმივი წონის მიღებაში განმეორებითი გახურებით და აწონით.

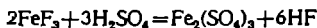
SiO_2 -ის განსაზღვრა გადადენის საშუალებით. SiO_2 -ის ნალექი, როგორი ზედმიწევნითი ბეჭითი მუშაობითაც არ უნდა იყოს მიღებული, ყოველთვის შეიცავს Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 მეტალთა ერთნახევარი ჟანგეულების რაღაც რაოდენობას (ხშირად 0,5—1%-მდე), რაც აიხსნება რკინის, ალუმინის, ტიტანის, ქლორიდების ჰიდროლიზით, რომელიც ხდება სილიციუმქავეას ამოშრობის დროს, მის უხსნად მდგომარეობაში გადასაყვანად. ფუძე მარილების მეტი ნაწილი იხსნება მშრალი ნაშთის მარილმქავეაში დასველებით. თუმცა მათი ერთგვარი რაოდენობა ყოველთვის რჩება SiO_2 $n\text{H}_2\text{O}$ ნალექთან ერთად. ზუსტი ანალიზების ჩატარების დროს ეს ტუტემიწათა ჟანგეულები, რომლებიც მიჰყვებიან ნალექს, საჭიროა გადავიყვანოთ ხსნარში და შევეერთოთ ფიტრატს.

ამას გარდა, სილიციუმქავეას განსაზღვრისას სწორი შედეგის მიღებისათვის წონაში აუცილებელია შესაბამისი შესწორების შეტანა მინარევეებზე.

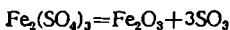
ამისათვის გახურებულ და აწონილ SiO_2 -ის ნალექს, რომელიც პლატინის ტიგელშია, ამატებენ 1—2 მლ წყალს, რამდენიმე წვეთ განზავებულ (1:2) გოგირდმქავეას და ბოლოს, SiO_2 რაოდენობის მიხედვით 2-დან 10 მლ-მდე ფტორწყალბადმქავეას. ტიგელს ათავსებენ აზბესტის ბადით დაფარულ ქურაზე და მასში მოთავსებულ ნარევეს აორთქლებენ სიმშრალემდე, ამ დროს ხდება რეაქცია:



ოთხფტორიანი სილიციუმი ორთქლდება გაზის სახით, ხოლო რკინის, ალუმინის და ტიტანის ფტორიდის მარილები გოგირდმქავეასთან აორთქლებისას გადაიქცევიან სულფატებად:



შემდეგ ტიგელს რამდენიმე წუთით სანთურაზე ახურებენ; ამ დროს სულფატები გარდაიქმნებიან ჟანგეულებად:



ტიგელს აციეებენ და წონიან ნალექის ფტორწყალბადმქავეაში დამუშავებამდე დადამუშავების შემდეგ წონათა შორის სხვაობა, ცხადია, სუფთა სილიციუმის ორჯანგის წონას წარმოადგენს.

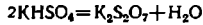
ერთნახევარი ჟანგეულები კამის განსაზღვრა. ერთნახევარი ჟანგეულები განსაზღვრავს ერთნახევარი ჟანგეულები, რომლებიც სილიციუმის მოშორების შემდეგ ტიგელში რჩებიან, გადაყავთ ხსნარში გოგირდმქავეალოუმის მქავე მარილთან შევლობით*.

ამისათვის ტიგელში ათავსებენ დაახლოებით 0,5 გ KHSO_4 -ს და ფრთხილად ახურებენ შუქ-წითელ ფერად გავარვარებამდის, იქამდე, რომ მქავე გოგირდმქავეა კალიუმი ვალდევს და გმჭვირვალე სითხედ იქცეს. ტიგელს აჩერებენ ამ ტემ-

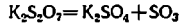
* სილიციუმის ანალიზის დროს ზოგჯერ საჭირო ხდება გოგირდის (სულფატების, სულფიდების და სხვა) საერთო შემცველობის განსაზღვრა. ასეთ შემთხვევაში, რასაც ვერაულოა, არ შეიძლება ნაშთის KHSO_4 -თან შევლობა და ძირითად ხსნართან შეერთება. ამ შემთხვევაში, ნაშთს შევლობებენ 0,5 გ სოდასთან (ან KNaCO_3), ხსნიან მარილმქავეაში და მხოლოდ ამის შემდეგ უერთებენ ძირითად ხსნარს. სოდასთან შევლობა უკეთესია მოვხდინოთ იმ შემთხვევაში, როცა ატარებენ დიდი რაოდენობა კალციუმის შემცველი სილიციუმის ანალიზს, რადგანაც KHSO_4 -თან შევლობის დროს შეიძლება კალციუმის ნაწილი დაეარგოს CaSO_4 -ის დალექვის გამო.

პერატურაზე რამდენიმე წუთს, შემდეგ აცივებენ, გამოაქვთ შენალობი და ხსნიან განზავებულ გოგირდმჟავაში; მიღებულ ხსნარს უერთებენ ძირითად ფილტრატს.

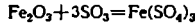
შეღობის დროს მჟავე კალუმის ჰიდროსულფატი გარდაიქმნება ჯერ პიროგოგირდმჟავა კალუმად



მაღალ ტემპერატურაზე იშლება გოგირდის ანჰიდრიდის გამოყოფით



გოგირდის ანჰიდრიდი თავის მხრივ ურთიერთქმედებს ერთნახევარ ჟანგულებთან; ამ დროს წარმოიქმნება ხსნადი გოგირდმჟავა მარილები:



შენალობს ხსნიან განზავებულ მჟავაში ჰიდროლოზის თავიდან აცილების მიზნით.

ერთნახევარი ჟანგულეების განსაზღვრა. SiO_2 -ის მოშორების შემდეგ ფილტრატს აზავებენ წყლით 250 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში ნიშნაკამდის და კარგად ურევენ. ერთნახევარი ჟანგულების (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) ჯამის განსაზღვრისათვის პიკეტით ამოიღებენ 100 მლ ფილტრატს კიჩაში*. ხსნარს ამონიუმის ჰიდროქსიდის მცირე ნაკარბთან აცხელებენ ადულეზამდე დალექვენ რკინის, ალუმინის და ტიტანის ჰიდროქსიდებს.

საჭიროა მხედველობაში ვიქონიოთ, რომ ამონიუმის ჰიდროქსიდის დიდი სიკარბე საზიანოა, რადგანაც იგი იწვევს ალუმინის ჰიდროქსიდის ნაწილობრივ გახსნას (ალუმინატის ან კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნით). ამას გარდა, ამიაკში კარბონატის მინარევის არსებობის გამო, ნალექში შეიძლება გადავიდეს კალციუმის მცირე რაოდენობა. ამიტომ ჰიდრატების დალექვის წინ სილიკატების ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს და შემდეგ ამონიუმის ჰიდროქსიდს, ვიდრე ინდიკატორის წითელი შეფერვა არ გადავა ყვითელში. შემდგომ დალექვის ტექნიკა არაფრით არ განირჩევა § 40 აღწერილისაგან**.

ჰიდროქსიდების ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ ცხელი წყლით, უკეთესია ამონიუმის ნიტრატის 1—2%-იანი ხსნარით გარეცხვა. ნალექს აშრობენ ფილტრატან ერთად, ახურებენ და წონიან.

* ზეით (იხ. სქოლიო 540 გვერდზე) ნაჩვენები იყო, რომ მუშაობის დროს ერთგვარი ჩვევის მიღების შემდეგ იღებენ 0,5 გ წონაკს, რადგანაც ის მნიშვნელოვნად აჩქარებს სილიციუმის გამოყოფას. ასეთი წონაკის შემთხვევაში ერთნახევარი ჟანგულების (აგრეთვე Ca^{2+} და Mg^{2+}) განსაზღვრისათვის უკეთესია საერთო 250 მლ მოცულობიდან რამდენადმე 100 მლ-ზე მეტის აღება (მაგალითად 150 მლ). ზოგჯერ ამ მიზნისათვის SiO_2 -ის განსაზღვრის შემდეგ (საზომ კოლბაში გადატანის გარეშე) დარჩენილ ფილტრატს მთლიანად იღებენ. შემდგომში რკინისა და ტიტანის განსაზღვრისათვის ერთნახევარი ჟანგულების გახურებულ და აწონილ ნალექს ალღობენ KHSO_4 -თან და გადაჰყავთ ხსნარში. ტიტანს საზღვრადენ კოლორიმეტრიულად წყალბადის ზეჯანგთან შეფერილობის მიხედვით, ამის შემდეგ ხსნარის დელით შლანგს წყალბადის ზეჯანგს და რკინას საზღვრადენ კოლორიმეტრიულად ან მოცულობითი მეთოდით.

ზოგჯერ იქცევიან სხვანაირად: სილიციუმისა და განსაზღვრის შემდეგ დარჩენილ ფილტრატს გადაჰყავთ 100 მლ საზომ კოლბაში, იღებენ 50 ან 75 მლ ხსნარს ერთნახევარი ჟანგულეების ჯამის განსაზღვრისათვის, ხოლო დარჩენილ ხსნარს კი იყენებენ ტიტანისა და რკინის განსაზღვრისათვის.

** თუ სილიკატი შეიცავს მანგანუმს მნიშვნელოვანი რაოდენობით (1—2%), მაშინ საჭიროა მისი დალექვა ერთნახევარ ჟანგულეებთან ერთად, რისთვისაც ამონიუმის ჰიდროქსიდით დალექვის დროს ხსნარში შეჰყავთ კალუმის პერსულფატი ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

ალუმინის ჰიდროქსიდის გაუწყლოებისათვის საჭიროა უფრო მაღალი ტემპერატურა, ვიდრე რკინის ჰიდროქსიდისათვის. ამის გამო ერთნახევარი ენგულეები საჭიროა 1000—1150° C ვავახურით.

გავარეარებული ალუმინის ენგი ძალზე ჰიგროსკოპიულია. ალუმინის ენგის ჰიგროსკოპიულობასთან დაკავშირებული შეცდომის თავიდან აცილების მიზნით ერთნახევარ ენგულეებთან ტივლს აცივებენ ექსიკატორში, რომელშიც მოთავსებულია გამომწვარი კალციუმის ენგი, ან უცილურეს შემთხვევაში გაუწყლოებული კალციუმის სულფატი. ამ მიზნისათვის არავითარ შემთხვევაში არ შეიძლება ექსიკატორში მოვათავსოთ კალციუმის ქლორიდი*.

მუდმივი წონის შესამოწმებლად განმეორებითი აწონა უნდა მოხდეს სწრაფად, რისთვისაც სასწორის მარჯვენა ჯამზე წინასწარ უნდა დაიწყოთ საჭირო რაოდენობის წვრილსაწონები. მუდმივი წონამდე მიყვანილი ნალექის წონა წარმოადგენს ერთნახევარი ენგულეების (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) რაოდენობას.

რკინის და ტიტანის განსაზღვრა. ხ ს ნ ა რ ი ს მ მ ზ ა დ ე ბ ა . რკინის დიდი რაოდენობის შემცველობის დროს (1—2% მეტი) რედუქტორში მისი ამაღლებით** ან კალის ქლორიდით აღდგენის შემდეგ, როგორც ეს აღწერილია § 104 და 109-ში, რკინას საზღვრავენ კალიუმის პერმანგანატის ან კალიუმის ბიქრომატის ხსნარით გატიტრით. რკინის მცირე რაოდენობით შემცველობისას კი, ჩვეულებრივ სარგებლობენ კოლორიმეტრიული მეთოდით, რომელიც დაწერილებითაა აღწერილი § 66-ში.

რკინის კოლორიმეტრიული მეთოდით განსაზღვრის დროს ქლორიდების დიდი კონცენტრაცია არ არის სასურველი, ვინაიდან ქლორიდებს რკინა გადაჰყავს კომპლექსში და ამცირებს რკინის როდანიდული კომპლექსის შეფერვის ინტენსივობას. მარილმჟავა ხსნარების კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას სწორი შედეგების მიღებისათვის ორივე, საკვლე და სტანდარტულ ხსნარში საჭიროა ქლორიდებისა და გარეშე მარილების ერთნაირი კონცენტრაციის შექმნა. ამასთანავე სილიკატის ანალოზის დროს ერთნაირი პირობების შექმნა ძნელია, რადგანაც მარილმჟავას რაოდენობა, რომელსაც სილიკატს უმატებენ დასაშლელად, ნებისმიერია და ზუსტ რაოდენობას ვერ იცავენ. ამიტომ რკინის კოლორიმეტრიული განსაზღვრა უკეთესია ჩატარდეს აზოტმჟავა ხსნარში.

ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს რკინის თანაობისას უფრო ხელსაყრელია აზოტმჟავა ან გოვირდმჟავა ხსნარი. მარილმჟავა ხსნარში სამეალებენტოვანი რკინის იონები შეფერილია ყვითლად, რომელიც ხელს უშლის ზეჟანგის ნაერთის ყვითელ შეფერვაზე დაკვირვებას, რომლის ინტენსივობის მიხედვით წარმოებს ტიტანის განსაზღვრა. პირიქით, რკინის ნიტრატი ქლორიდთან შედარებით ნაკლებადაა შეფერილი და მცირე კონცენტრაციის დროს მიიღება უფერული ხსნარი.

ამ მოსაზრებიდან გამომდინარე, სილიკატის მარილმჟავა ხსნარი რკინისა და ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრის წინ გადაჰყავთ აზოტმჟავა არეში. ამისათვის შემდეგნაირად იქცევიან. საზომი კოლბიდან, რომელშიაც სილიციუმ-მჟავას განსაზღვრის შემდეგ დარჩენილი ფილტრატია, პიპეტით იღებენ 50 მლ

* ალუმინის ენგულე უფრო ძლიერ შთანთქავს ტენს, ვიდრე კალციუმის ქლორიდი (იხ. § 119).

** რკინის აღდგენისათვის ტიტანის თანაობისას უნდა გამოიყენონ ბისმუტის რედუქტორი ან ამაღლება, უფრო ენერგიული აღდგენლები (კადმიუმი, თუთია) აღადგენენ არა მარტო რკინას, არამედ ტიტანსაც. რკინის იოდმეტრიული განსაზღვრისას, აგრეთვე კალს ქლორიდით მისი აღდგენის დროს არა აქვს მნიშვნელობა ტიტანის თანაობას.

ხსნარს და რკინის, ტიტანის და ალუმინის ჰიდროქსიდებს ლექავენ ამონიუმის ტუტით, ისე როგორც ეს აღწერილია ერთნახევარი ჟანგულების ჯამის განსაზღვრის დროს. ნალექს რამდენჯერმე რეცხავენ ცხელი წყლით და ფილტრზევე ხსნიან 25 მლ 2N აზოტმჟავაში. ხსნარს აგროვებენ 100 მლ საზომ კოლბაში (ან საზომ ცილინდრში); ნალექის გახსნის შემდეგ ფილტრს რამდენჯერმე რეცხავენ განზავებული აზოტმჟავით*.

ხსნარს საზომ კოლბაში ავსებენ ჰლემდე წყლით, კარგად ურევენ, შემდეგ ნახევარს იღებენ რკინის, ხოლო მეორე ნახევარს ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის** (რკინისა და ტიტანის მცირე რაოდენობის დროს ხსნარი შეიძლება საზომი ცილინდრით გაეყვით ორ ნაწილად).

რ კ ი ნ ის გ ა ნ ს ა ზ ლ ვ რ ა. რკინის განსაზღვრისათვის აზოტმჟავა ხსნარის 50 მლ ჰიპოტიტად გადააქვთ საკოლორიმეტრო ცილინდრში და უმატებენ კალიუმის როდანიდის 10%-იანი ხსნარის 5 მლ. მეორე ასეთივე ცილინდრში ასხამენ 0,5N მარილმჟავას. 50 მლ და კალიუმის როდანიდის 10%-იანი ხსნარის 5 მლ, ბიურეტიდან ამატებენ რკინამონიუმის შაბის სტანდარტულ ხსნარს, მანამდე ვიდრე ორივე ცილინდრში შეფერილობა არ გათანაბრდება. კოლორიმეტრიული განსაზღვრის ტექნიკა დაწერილებითაა აღწერილი § 66-ში.

ტ ი ტ ა ნ ის გ ა ნ ს ა ზ ლ ვ რ ა. ტიტანის განსაზღვრისათვის აზოტმჟავა ხსნარის 50 მლ გადააქვთ საკოლორიმეტრიო ცილინდრში, მეორე ასეთივე ცილინდრში ასხამენ 0,5N აზოტმჟავას ხსნარის 50 მლ, შემდეგ ორივე ცილინდრში უმატებენ რამდენიმე წვეთ წყალბადის ზეჟანგს. ცილინდრში, რომელშიაც აზოტმჟავაა, ბიურეტიდან ასხამენ ტიტანის სულფატის სტანდარტულ ხსნარს, მანამდე, ვიდრე ყვითელი შეფერვის ინტენსივობა ორივე ცილინდრში ერთნაირი არ გახდება.

რკინისა და ტიტანის რაოდენობის გამოანგარიშების დროს საჭიროა მხედველობაში იქნეს მიღებული, რომ თითოეული ამ ელემენტის განსაზღვრის დროს აღებულია წონაქის მეთაფი ნაწილი. ერთნახევარი ჟანგულების შემცველობის საერთო რაოდენობა, რომელიც მიღებულია წონითი ანალიზით, აკლებენ რკინისა და ტიტანის ჟანგულების შემცველობას (პროცენტებში). მიღებული ხსნაობა წარმოადგენს სილიკატში ალუმინის ჟანგის შემცველობას.

კ ა ლ ც ი უ მ ის გ ა ნ ს ა ზ ლ ვ რ ა. რკინის, ალუმინის და ტიტანის ჰიდროქსიდების მორეების შემდეგ დარჩენილ ფილტრაში საზღვრავენ კალციუმს. ხსნარი შეიცავს ამონიუმის ჰიდროქსიდის ერთგვარ ნაქარბს და აქვს ტუტე რეაქცია, ხოლო კალციუმის ოქსალატის დალექვისათვის კი უმჯობესია მჟავე ხსნარით სარგებლობა. დაწერილებით ამის შესახებ იხ. § 42. ამისათვის ამიაკალურ ფილტრატს უმატებენ 1—2 წვეთ მეთილნარინჯს, წვეთ-წვეთობით კონცენტრირებულ მარილმჟავას წითელი შეფერვის მიღებამდე და კიდევ მცირეოდენ ნაქარბს (10—15 წვეთს). ხსნარს აცხელებენ ადუღებამდე და ამიაკალურ არეში მჟაუნმჟავათი ლექავენ კალციუმს (იხ. § 42). კალციუმის ოქსალატის ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ რამდენჯერმე ცივი წყლით, განსაზღვრას ამთავრებენ მოცულობითი მეთოდით, ნალექის გახსნით გოგირდმჟავაში და მიღებულ ხსნარს ტიტრავენ კალციუმის პერმანგანატის ხსნარით (იხ. § 105).

* ზოგჯერ ტიტანისა და რკინის განსაზღვრისათვის იყენებენ ერთნახევარი ჟანგულების გაზურბულ და აწონილ ნალექს, რომელსაც ალბომენ $KHSO_4$ -თან, გადააქვთ ხსნარში და შემდგომში იქცევიან ისე, როგორც ეს აღწერილია ზემოთ.

** შეიძლება აგრეთვე ორივე განსაზღვრის შესრულება ერთ ხსნარში: ჯერ საზღვრავენ ტიტანს, ხსნარს ადუღებენ და ვაციების შემდეგ საზღვრავენ რკინას (იხ. შენიშვნა 50 გვ.).

მაგნიუმის განსაზღვრა. კალციუმის ოქსალატის დალექვის შემდეგ დარჩენილ ფილტრატს იყენებენ მაგნიუმის განსაზღვრისათვის. ფილტრატს*, თუ საჭიროა, აორთქლებენ 100—120 მლ-მდე, ამჟავებენ მარილმჟავათი და მაგნიუმს ლექავენ $MgNH_4PO_4$ -ის სახით. საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ, რომ ხსნარი დიდი რაოდენობით შეიცავს ამონიუმის მარილებს, რომელთა თანაობისას შეუძლებელია მაგნიუმ-ამონიუმფოსფატის ნალექის სუფთა სახით მიღება. ზუსტი შედეგების მისაღებად ნალექს ფილტრავენ, ხსნიან მარილმჟავაში და ხელახლა ლექავენ ნატრიუმის ჰიდროფოსფატის ხსნარის მცირე რაოდენობის დამატებით. მაგნიუმის განსაზღვრის მეთოდიკა დაწერილებით აღწერილია § 43.

გოგირდის განსაზღვრა. სილიკატი შეიძლება შეიცავდეს სულფიდურ ან სულფატურ გოგირდს. ჩვეულებრივ გოგირდის საერთო შემცველობა სილიკატებში დიდი არ არის და წონაყის სიდასთან შედარების დროს იყენება ჰაერის ეანგბადით სულფატურ გოგირდამდე. თუ ვარაუდობენ, რომ სილიკატი შეიცავს დიდი რაოდენობით სულფიდურ გოგირდს, მაშინ შედგება აწარმოებენ KNO_3 -თან ან $KClO_3$ -ის მცირე რაოდენობასთან, რაც ორვალენტოვან გოგირდს ეანგავს ექვსვალენტოვანად.

შენალობის მჟავათი დაშლის და სილიციუმმჟავას მოშორების შემდეგ გოგირდი SO_4^{2-} იონების სახით მთლიანად რჩება ფილტრატში და შეიძლება გამოყოფილ იქნას ბარიუმის ქლორიდის ხსნარის დამატებით. თუმცა, როგორც § 41-ში იყო აღნიშნული, სულფატის განსაზღვრა ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით დალექვის დროს არ იძლევა ზუსტ შედეგებს სამვალენტოვანი რკინის (და ალუმინის) იონების დიდი რაოდენობით თანაობისას, ვინაიდან ეს იონები მიჰყვებიან ბარიუმის სულფატის ნალექს. ამიტომ, ვიდრე ბარიუმის დალექვას შევუდგებოდეთ, საჭიროა წინასწარ მოაშორონ ერთნახევარი ეანგეულები.

ამისათვის SiO_2 მოშორების შემდეგ დარჩენილი ფილტრატის 50 მლ (ან მეტი) გადააქვთ ჰიქსში, რკინის, ალუმინის და ტიტანის ჰიდროქსიდებს ლექავენ ამონიუმის ტუტის უმნიშვნელო სიჭარბის დამატებით. ნალექს ფილტრავენ და რამდენჯერმე რეცხავენ ცხელი წყლით. დალექვისა და გაფილტვრის დროს საჭიროა დაიცვან საერთო წესები, რომლებიც დადგენილია ამორფული ნალექების მიღებისათვის. ფილტრატს, რომელსაც აქვს ტუტე რეაქცია, ამჟავებენ მარილმჟავათი და სულფატს ლექავენ ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით. განსაზღვრის ტექნიკა დაწერილებითაა მოცემული § 41.

§ 131. ტუტე მმტალმბის განსაზღვრა სილიკატებში

ტუტე მმტალმბს საზღვრავენ ცალკე წონაყიდან, ვინაიდან ძირითადი კომპონენტების განსაზღვრისათვის სილიკატის დაშლა წარმოებს ნატრიუმის კარბონატთან ან $KNaCO_3$ -თან ერთად შედგობით. ამის გამო SiO_2 მოშორების შემდეგ, ხსნარი დიდი რაოდენობით შეიცავს ნატრიუმისა და კალიუმის მარილებს. მოვიყვანთ სილიკატებში ტუტე მმტალმბის განსაზღვრის ზოგიერთი მეთოდის აღწერას.

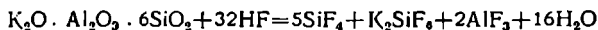
ფტორწყალბადის და გოგირდის მჟავებით დაშლა. უძველესი დროიდან ცნობილი ერთ-ერთი მეთოდი (ბერკელიუსის მეთოდი) მდგომარეობს შემდეგში: სი-

* თუ ხსნარში მანგანუმი და ერთნახევარი ეანგეულების დალექვის დროს მიღებული არ არის საჭირო ზომები (იხ. შენიშვნა წინა გვ.), მანგანუმის მეტი ნაწილი დაოლქება მაგნიუმთან ერთად. ამ შემთხვევაში $Mg_2P_2O_7$ ნალექი საჭიროა გაიხსნას კონცენტრირებულ აზოტმჟავაში და მანგანუმი ვანისაზღვრის კოლორიმეტრიულად.

ლიკატს შლიან ფტორწყალბადის და გოგირდის მკვებებით და აორთქლებენ. ამ დროს სილიციუმი შორდება — SiF_4 სახით; სულფატების ნაშთი კი გადაჰყავთ ხსნარში. ალუმინის, რკინის და ტიტანის ჰიდროქსიდებს, აგრეთვე კალციუმის კარბონატს, ლეჰვენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის და ამონიუმის კარბონატის ხსნარების ნარევი.

გაცილებით რთულია მაგნიუმის მოშორება, რადგანაც ამისათვის აუცილებელია წინასწარ ამონიუმის მარილების მოშორება ხსნარის აორთქლებით და მშრალი ნაშთის გახურებით. ამის შემდეგ, ბარიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარით ლეჰვენ მაგნიუმს და ამორებენ ტუტე მეთალებიდან. უფრო მოხერხებულია დალექვა ამონიუმის კარბონატის სპირტიანი ხსნარით. მაგნიუმის კარბონატის ნალექს ფილტრავენ, ფილტრატს აორთქლებენ, ახურებენ და წონიან ტუტე მეთალების სულფატებს. ქვევით დაწვრილებითაა აღწერილი ამ მეთოდით ანალიზის მიმდინარეობა.

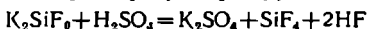
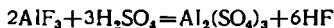
პლატინის ჯამზე 0,5—1,0 გ სილიკატს უმატებენ გოგირდისა და ფტორწყალბადის მკვებებს, აცხელებენ წყლის აბაზანაზე ნალექის მთლიან გახსნამდე. ამ დროს სილიკატის შემცველი სილიციუმმკვება რეაგირებს ფტორწყალბადმკვებასთან და წარმოქმნის ოთხფტორიან სილიციუმს, რომელიც შემდგომი გახურებით ქროლდება, ხოლო მეთალთა ეანგეულები გარდაიქმნებიან ფტორიდებად. მაგალითად:



ანლა

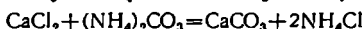
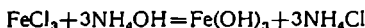


იმის შემდეგ, რაც სილიკატი მთლიანად დაიშლება, ხსნარს აორთქლებენ გოგირდმკვებას სქელი თეთრი ბოლის გაჩენამდე. ამ დროს ქროლდება ჰარბი ფტორწყალბადმკვება, ხოლო ფტორწყალბადმკვებას ყველა მარილი გარდაიქმნება გოგირდმკვებას მარილად:



მშრალ ნაშთს ამატებენ მარილმკვებას და ახურებენ უწყლო გოგირდმკვება მარილების მთლიან გახსნამდე. მიღებული ხსნარი შეიცავს სილიკატის შედგენილობაში შემავალ ყველა მეთალს გოგირდმკვება და მარილმკვება მარილების სახით. საჭიროების შემთხვევაში ამ ხსნარის გამოყენება შესაძლებელია რკინის, ტიტანის, კალციუმის, მაგნიუმის ფუძე ეანგეულების ჯამის განსაზღვრისათვის ზემოთ აღწერილი ჩვეულებრივი მეთოდებით, ფილტრატში კი მაგნიუმის მოშორების შემდეგ უნდა განისაზღვროს ტუტე მეთალები.

ფტორწყალბადის და გოგირდის მკვებათი დაშლის შემდეგ, ტუტე მეთალების განსაზღვრისათვის საჭიროა თავიდანვე მოვაშროთ რკინის, ალუმინის, ტიტანის, კალციუმის და მაგნიუმის მარილები. პირველი ოთხი ელემენტის მარილების მოსაშორებლად ხსნარს აცხელებენ ადუღებამდე და უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდისა და ამონიუმის კარბონატის ხსნარების ნარევს. ამ დროს წარმოიქმნება ნალექი, რომელიც შედგება რკინის, ალუმინის და ტიტანის ჰიდროქსიდებისა და კალიუმის კარბონატისაგან

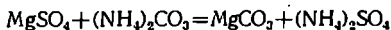


ნალექს ფილტრავენ და რეცხავენ წყლით. ფილტრატი შეიცავს ამონიუმის, ტუტე მეთალების და მაგნიუმის მარილებს, რადგანაც უქანასენელი არ ილექება

ამონიუმის კარბონატით, ამონიუმის მარილების თანაობისას. ვარდა ამისა, ფილტრატში გადადის აგრეთვე კალციუმის მარილების მცირე რაოდენობა.

თუ სილიკატი დიდი რაოდენობით შეიცავს ერთნახევარ მეტალთა ეანგეულებს, მაშინ ჰიდროქანგების ნალექი წარიტაცებს ტუტე მეტალთა მარილების რაღაც რაოდენობას. ამ შემთხვევაში, ჰიდროქანგების ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში და ხელახლა აწარმოებენ NH_4OH და $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ნარევით დალექვას, ხოლო მეორედ დალექვის შემდეგ მიღებულ ფილტრატს უერთებენ ძირითად ხსნარს, რომელიც შეიცავს ტუტე მეტალთა და მაგნიუმის მარილებს. ვინაიდან მაგნიუმის დასალექად საჭიროა, უწინარეს ყოვლისა, ამონიუმის მარილების მოშორება, ხსნარს აორთქლებენ სიმშრალემდე და მშრალ ნაშთს ფრთხილად ახურებენ. გახურება უნდა აწარმოონ დიდი სიფრთხილით, რადგანაც ზოგიერთი კრისტალური შეიცავს დედა ხსნარს, რომლის აორთქლების დროს ხდება კრისტალების დასკდომა, რის გამოც შესაძლოა მაგნიუმის ნაწილობრივი დაკარგვა. ნაშთს გახურების შემდეგ ხსნიან მცირე რაოდენობა წყალში, ფილტრავენ, რითაც აცილებენ გაუხსნელ ნაწილაკებს (მაგნიუმის ფუძე მარილებს, ნახშირბადს, რომლებიც წარმოიქმნებიან ორგანული მინარევეების გახურების დროს და სხვა).

ფილტრატს, რომელიც შეიცავს ტუტე მეტალების და მაგნიუმის სულფატებს, უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქანგის და ამონიუმის კარბონატის სპირტხსნარის ნარევს.* ამ დროს გამოიყოფა მაგნიუმის კარბონატის ნალექი, რომელიც სპირტის თანაობისას არ იხსნება ჰარბი ამონიუმის მარილის თანაობისასაც კი:



მაგნიუმის კარბონატს ფილტრავენ, ფილტრატს ამატებენ მცირე რაოდენობით გოგირდმჟავას, ხსნარს აორთქლებენ სიმშრალემდე და გახურებით აშორებენ ამონიუმის მარილებს. ნაშთი შეიცავს ნატრიუმისა და კალციუმის სულფატებს. ჯამს გოგირდმჟავა მარილებით წონიან, ნარჩენს ხსნიან წყალში; სწორი მუშაობის პირობებში ის მთლიანად უნდა გაიხსნას. ჯამს კარგად რეცხავენ, ახურებენ და ხელახლა წონიან. მიღებული ორი წონაკის სხვაობით პოულობენ ნატრიუმისა და კალციუმის სულფატების წონით რაოდენობას. გამოითვლიან ნატრიუმის ეანგის (Na_2O) წონას. პირობითად თვლიან, რომ ნაშთი შედგება მხოლოდ ნატრიუმის სულფატისგან.

კალციუმის დიდი რაოდენობით შემცველობის სილიკატების ანალიზის დროს სულფატების ნარჩენში საჭიროა კალციუმისა და ნატრიუმის ცალ-ცალკე განსაზღვრა, თუნდაც ერთ-ერთი მათგანისა, ხოლო შემდეგ სხვაობით ანგარიშობენ მეორეს. კალციუმისა და ნატრიუმის ეანგეულების ცალკე განსაზღვრის მეთოდის აღწერა მოყვანილია ქვემოთ.

ფტორწყალბადითა და გოგირდმჟავათი დაშლის შემდეგ ტუტე მეტალთა განსაზღვრა შოითხოვს ბევრ დროს. განსაკუთრებით ძნელია თავი აეარიდოთ დანაკარგებს ამონიუმის მარილების მოშორების დროს. ბევრი ოპერაციის ჩატარებას შოითხოვს მაგნიუმის მოშორება. ამ ნაკლოვანებათა გამო ამ მეთოდს შედარებით იშვიათად იყენებენ. ფტორწყალბადისა და გოგირდის მჟავებით დაშლის მეთოდი უფრო ხშირად არის გამოყენებული ცალკეული კომპონენტების განსაზღვრისათვის (მაგნიუმი, ფოსფორი, იშვიათ მიწათა ელემენტები და სხვა).

* ამ ხსნარის მოზადებისთვის 180 მლ კონცენტრირებული ამონიუმის ჰიდროქანგის, 800 მლ წყლის და 900 მლ ეთლის სპირტის ნარევს აყარებენ მყარი სუფთა ამონიუმის კარბონატით და რამდენიმე საათის შემდეგ გაფილტრით აცილებენ ჰარბ მარილებს და მინახევენს.

სილიკატის დაშლა კალციუმის უანგისა და ქლორიდის ნარევით (სმიტის მეთოდით). სილიკატების დასაშლელად იყენებენ შველობას ან სხვადასხვა უანგულუბთან შეცხოებას ტყვიის უანგთან, კალციუმის უანგთან და სხვა. ყველაზე ადვილია კალციუმის უანგთან შეცხოება. ამ დროს მიიღება ძალიან ძნელად დნობადი სილიკატები (აგრეთვე ალუმინატები და სხვა) და რეაქტია მყარ ფაზაში ნელა მიმდინარეობს. ამიტომ „ფლუსის“ სახით შეაქვთ კალციუმის ქლორიდი. იღებენ კალციუმის უანგისა და კალციუმის ქლორიდის ნარევეს (წონით 4 : 1). ხშირად ამ ნარევის ნაცვლად იყენებენ აგრეთვე კალციუმის კარბონატისა და ამონიუმის ქლორიდის ნარევეს (შეფარდება დაახლოებით 8 : 1), ასეთი ნარევის სუსტად გახურების დროს ხდება რეაქცია:

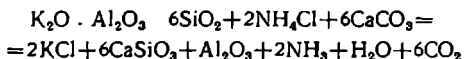


ნარევის გახურებისას მიღებული კალციუმის ქლორიდი (ლობის ტემპ.: 774°C) წარმოქმნის ერთგვარი რაოდენობის თხევად ფაზას, რის გამოც კალციუმის უანგით სილიკატის დაშლა ჩქარდება.

შეცხოვის შემდეგ მასას ამუშავებენ ცხელი წყლით, რის შემდეგაც ხსნარში გადადის ტუტე მეტალების და კალციუმის ქლორიდები. ამ მეთოდის არსებითი უპირატესობა წინა მეთოდთან შედარებით იმაში მდგომარეობს, რომ მანგანუმი არ გადადის ხსნარში. ვინაიდან კალციუმის ჰიდროუანგით იღეკება MgO-ს სახით. ტუტე მეტალებიდან კალციუმის მოშორება ვაცილებით ადვილია, ვიდრე მაგნიუმის მოშორება.

განხილული მეთოდის ნაკლი გაპირობებულია ტუტე მეტალების ქლორიდების მნიშვნელოვანი აქროლებით, რასაც სილიკატის დაშლის დროს შეუძლია გამოიწვიოს ერთგვარი დანაკარგი. დანაკარგის თავიდან აცილების მიზნით საჭიროა შეცხოვის დროს ტიგელის ისე გახურება, რომ მისი ზედა ნაწილი და სახურავი შედარებით ნაკლებად ხურდებოდეს.

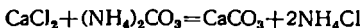
რეაქციები, რომლებიც მიმდინარეობს შეცხოვის დროს, შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად: მაგალითად, კალციუმის მინდერის შპატის შეცხოვის დროს ტუტე მეტალები გარდაიქმნება ქლორიდებად, სილიციუმმჭევა კალციუმის კარბონატთან წარმოქმნის კალციუმის სილიკატს, დანარჩენი მეტალები გამოიყოფიან უანგულუბის სახით.



ამონიუმის ქლორიდის ჰარბი რაოდენობა ურთიერთქმედებს კალციუმის კარბონატთან და წარმოქმნის კალციუმის ქლორიდს. კალციუმის კარბონატის ნაჰარბი გახურების დროს იშლება კალციუმის უანგის წარმოქმნით

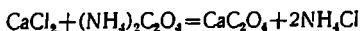


შემდეგ შეცხოვილ მასას ამუშავებენ წყლით და ფილტრავენ. ხსნარში გადადის ტუტე მეტალების ქლორიდები, კალციუმის ქლორიდი და კალციუმის ჰიდროუანგი. ხსნარიდან ლექავენ კალციუმს ამონიუმის კარბონატით

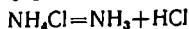
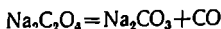


ფილტრავი შეიცავს ტუტე მეტალების ქლორიდებს და კალციუმის მარილების კვალს, ვინაიდან ამონიუმის კარბონატით კალციუმის დალექვა, ამონიუმის მარილების თანაობისას რაოდენობრივად არ ხდება. ფილტრავს აორთქლებენ

მშრალ ნაშთამდე, გახურებით აშორებენ ამონიუმის მარილებს, ნაშთს ხსნიან წყალში და კალციუმის უკანასკნელ კვალს ლექავენ მეთაუნმეთა ამონიუმითა



ფილტრატს ხელახლა აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე და ახურებენ, ამ დროს ოქსალატები გარდაიქმნებიან კარბონატებად, ამონიუმის მარილების კარბი რაოდენობა კი იშლება:



ნაშთს ასველებენ მარილმჟავას რამდენიმე წვეთით და ხელახლა ახურებენ.

მშრალ ნაშთს, რომელიც წარმოადგენს კალიუმისა და ნატრიუმის ქლორიდებს წონიან; ნაშთის წონის მიხედვით გამოთვლიან ტუტე მეტალთა ჟანგულუბის შემცველობას.

ანალიზის მიმდინარეობა. სილიკატი საჭიროა გაფხვიერდეს ძალიან წვრილ ფხვნილად, ვინაიდან მისი NH_4Cl და CaCO_3 -თან გახურების დროს ხდება არა შელლობა, არამედ მხოლოდ შეცობა და ამიტომაც მორეაგირე ნივთიერებათა სრული ურთიერთქმედება და განსაზღვრის სისწორე დამოკიდებულია მასალის გაფხვიერების ხარისხზე. შეცობას აწარმოებენ სპეციალურ ვიწრო და მალალ პლატინის ტიგელში. ტიგელის ძირს ფარავენ კალციუმის კარბონატის ფენით, იღებენ სილიკატის წონაკს (0,5 ან 1 გ), გადააქვთ პატარა ჯამში და ურევენ იმავე რაოდენობის ამონიუმის ქლორიდს, რის შემდეგაც შეაქვთ 6—8-ჯერადი რაოდენობით კალციუმის კარბონატი, ურევენ მინის ან მინისთავიანი წყლით. ნარევი გადააქვთ პლატინის ტიგელში, ფუნჯით აშორებენ წვრილ ნამკეცებს და ზევიდან ფარავენ კალციუმის კარბონატის ფენით (0,5 გ), წინასწარ ავლებენ რა ამ ფხვნილში მინის წყირს და ჯამს, რომელშიაც მზადდება ნარევი.

ტიგელს დგამენ აზბესტის ფურცელზე გამოქრილ ხვრელში ისე, რომ მისი მესამედი აზბესტის ხვრელის ზემოთ დარჩეს. ამას აყვითებენ იმისათვის, რომ არ იქნეს ტუტე მეტალების ქლორიდების ერთგვარი დანაჟარგი, რადგანაც ტიგელის ქვედა ნაწილის მალალ ტემპერატურამდე გახურების დროს ისინი ქროლდებიან. ტიგელს ახურავენ სახურავს და 10—15 წუთის განმავლობაში მის ქვედა ნაწილს ნათურის ალზე ახურებენ მუქ-წითელ ვარვარებამდე, შემდეგ კი ძლიერად — ერთი საათის განმავლობაში. შეცობილი მასა გაცივების შემდეგ გადააქვთ ფაფურის ჯამზე და ასხამენ ცხელ წყალს. ტიგელის კედლებზე მიწებებულ მკვრივ ნაწილაკებს აცილებენ მინის წყირით და კარგად რეცხავენ ცხელი წყლით.

ჯამში მაგარ მასას მინის წყირით სრესენ მანამდე, ვიდრე ის არ გადაიქცევა წმინდა ფხვნილად. ჯამში მოთავსებულ მასას კარგად ურევენ და აყვინებენ, ვიდრე ნალექი არ დაწდება ძირზე; გამჭვირვალე ხსნარს ფილტრავენ და აგროვებენ სუფთა ჰიქაში. ჯამზე დარჩენილ ნაშთს ასხამენ 50 მლ ცხელ წყალს, ურევენ და მიღებულ ხსნარს კი ფილტრავენ დეკანტაციით. ასეთ გარეცხვას იმეორებენ 2—3-ჯერ. ფილტრზე მოხვედრილი ნალექის მცირე ნაწილს რეცხავენ ცხელი წყლით. სილიკატის მთლიანად დაშლის შემოწმების მიზნით, ნალექს ჯამზე ამუშავენ მარილმჟავით. სწორი მუშაობის პირობებში ნალექი მთლიანად უნდა გაიხსნას. შესაძლოა გამოიყოს ამორფული სილიციუმმჟავას მხოლოდ მცირე რაოდენობა. ფილტრატს აცხელებენ აღულებამდე, ამონიუმის კარბონატისა და ამონიუმის ჰიდროჟანგის ნარევის დამატებით ლექავენ კალციუმის კარბონატს. კალციუმის კარბონატის კრისტალების გამსხვილებისათვის ხსნარს რამდენიმე ხნის განმავ-

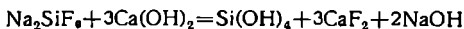
ლობაში აცხელებენ, ნალექს ფილტრავენ და რამდენჯერმე რეცხავენ ცხელი წყლით. კალციუმის კარბონატი დალექვის დროს წარიტაცებს ტუტე მეტალთა ქლორიდების მცირე რაოდენობას. ამიტომ ძალზე საპასუხისმგებლო ანალიზების ჩატარების დროს ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში და იმეორებენ დალექვას ამონიუმის ჰიდროქანგიტა და ამონიუმის კარბონატით.

ფილტრატს (ან გაერთიანებულ ფილტრატებს CaCO_3 განმეორებითი დალექვის შემთხვევაში) პლატინის ჯამში წყლის აბაზანაზე აორთქლებენ სიმშრალემდე და ფრთხილად ახურებენ ამონიუმის მარილების მოსაშორებლად. ეს ოპერაცია დანაკარგის თავიდან აცილების მიზნით უნდა შესრულდეს ძალიან ფრთხილად. ყველაზე უკეთესია მშრალნაშთიანი ჯამი მოვათავსოთ შტატივის რგოლზე, ქვევიდან კი რამდენიმე სმ დაცილებით — ელექტროქურა, ისეთნაირად რომ გახურებისას ჯამიდან იყოფოდეს მხოლოდ სუსტი თეთრი ბოლი და ჯამის ზედაპირზე ტემპერატურა არ აღემატებოდეს $250-300^\circ \text{C}$. მშრალი ნაშთის მთავარი მასის აქროლების შემდეგ აძლიერებენ გახურებას. ბოლოს ჯამს ახურებენ რამდენიმე წუთის განმავლობაში მუქ წითელ ვარვარებამდე. არ არის მიზანშეწონილი ტემპერატურის $750-800^\circ \text{C}$ ზევით აწევა, რადგანაც ამ დროს შეიძლება მოხდეს ტუტე მეტალთა ქლორიდების ნაწილობრივი აორთქლება.

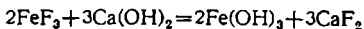
მშრალ ნაშთს ხსნიან მცირე რაოდენობის ცხელ წყალში და კალციუმის კვალს ლექავენ ამონიუმის ოქსალატისა და ამონიუმის ჰიდროქანგის ხსნარის დამატებით. CaC_2O_4 -ის ნალექს რამდენიმე საათის შემდეგ ფილტრავენ, 5-6-ჯერ რეცხავენ ამონიუმის ოქსალატის 1%-იანი ხსნარის 10-15 მლ. ფილტრატს აორთქლებენ სიმშრალემდე პლატინის ჯამში და გახურებით აცილებენ ამონიუმის მარილებს. ნაშთს ასველებენ განზავებული მარილმჟავას რამდენიმე წვეთით, ხსნარს აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე, კალიუმისა და ნატრიუმის ქლორიდებს ახურებენ ნაპრალების წარმოქმნის შეწყვეტამდე. ნალექს აციებენ და წონიან.

ტუტე მეტალთა ჯამის განსაზღვრის კირიანი მეთოდი. ზემოთ აღწერილი მეთოდებით მუშაობა საკმაოდ ხანგრძლივია. დიდი დრო იხარჯება ამონიუმის მარილების რამდენჯერმე მოსაშორებლად, რადგანაც მათი არსებობა ხელს უშლის კალციუმისა და მაგნიუმის რაოდენობრივად დაცილებას. გაცილებით ჩქარა შეიძლება შეეასრულოთ განსაზღვრა შემდეგი წესით*.

სილიკატს შლიან ფტორწყალბადმჟავათი (გოგირდმჟავას დამატების გარეშე). სიმშრალემდე აორთქლების დროს სილიციუმის მეტი წილი შორდება SiF_4 -ის სახით; ტუტე მეტალები რჩება ფტორწყალბად-სილიციუმის მარილების, დანარჩენი კი ფტორიდების სახით. ნაშთს ამუშაებენ წყლითა და კალციუმის ჰიდროქანგით. ამ დროს ტუტე მეტალთა ფტორწყალბადსილიციუმმჟავას მარილები ვარდნიან ჰიდროქანგებლად:

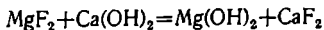


ალუმინის ფტორიდი, რკინა და სხვა მეტალთა ფტორიდები ილექებიან ყანგულთა უხსნადი ჰიდრატების სახით:



* А. К. Б а б к о. Сборник трудов Института строительных материалов. Киев. 1930, А. К. Б а б к о. Е. В. Р о м а н и ш и н а, Зав. лаб. 10, 1417, 1950.

მაგნიუმის ფტორიდი მცირედ ხსნაღია წყალში ($LpMgF_2 = 6 \cdot 10^{-4}$), თუმცა მაგნიუმის ჰიდროქანი კიდევ უფრო ნაკლებად იხსნება ($LpMg(OH)_2 = 10^{-12}$) ამიტომ მაგნიუმი წარმოქმნის ჰიდროქანგს:



ამრიგად, მას შემდეგ, რაც ნაშთს დაამუშავებენ კალციუმის ჰიდროქანგის ჰარბი რაოდენობით, ხსნარში რჩება მხოლოდ ტუტე მეტალთა ჰიდროქანგები და მცირე რაოდენობით კალციუმის ჰიდროქანი $[Ca(OH)_2]$ -ის ხსნადობა შეადგენს 0,02 გმოლ/ლ).

კალციუმის კარბონატის მცირე ნაღეჰს ფილტრავენ, ფილტრატში საზღვრავენ ტუტე მეტალებს. ამ განსაზღვრის შესრულება შეიძლება მოცულობითი მეთოდით, რისთვისაც ხსნარს ტიტრავენ მარიღმეჰვათი მეთიღნარინჰის თანაობისას, წონითი მეთოდით განსაზღვრის დროს კი ხსნარს შეამეჰაეებენ მარიღმეჰვათი, აორთჰლებენ სიღმრალემდე და წონიან ტუტე მეტალთა ჰლორიღებს*.

ანალიზის მიღინარეობა. 0,5 გ წმინდად დასრული სიღეჰკატი ვაღაჰქეთ პღატინის ჰაშიში, ამატებენ 5—6 მღ ფტორწყანღღმეჰეჰას, ურევენ ჰაშიში პღატინის შპაღლით ან მვეთულით და აორთჰლებენ წყლის აბაზანაზე სიღმრალემდე. მშრალ ნაშთს ამატებენ 30—50 მღ წყალს და აცხელებენ, ურევენ კარგად და ნაღეჰს სრეგენ შპაღლით. ხსნარს უმატებენ ფენოღფტალეინის რამღენიღმე წვეთს და მცირე რაოდენობით შეჰჰქეთ ანღადგავარეგებული კალციუმის ეჰნგი**.

კალციუმის ეჰნგს მანამ უმატებენ, ვიდრე მორევის დროს არ მიიღება ფენოღფტალეინის მღგრადი შეფერვა***. ამის შემდეგ კიდევ უმატებენ 0,5 გ კალციუმის ეჰნგს და აყოენებენ წყლის აბაზანაზე 1—1½ საათს. ხსნარს დროდადრო კარგად ანჰლრევენ ჰარბ კალციუმის ეჰნგთან.

1—1½ საათის შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ მსხვიღფორებიან ფილტრში და ნაღეჰს რეცხავენ ცხელი წყლით, ან კიდევ უჰეთესია გარეცხვა წყლით, რომელიც შეიკავს მცირე რაოდენობით კალციუმის ჰიდროქანგს. ფილტრატში ატარებენ ნახშირორჰანგს ფენოღფტალეინის შესამჩნევე გაუფერუღებამდე. ამ დროს წარმოიქმნება ტუტე მეტალთა და კალციუმის კარბონატთა მეჰვე მარიღები. კალციუმის მთღიანად დაღეჰვისათვის ხსნარი უნდა ვაღუღოთ ფენოღფტალეინის მჰვეთრი შეფერიღობის ხელმეორედ გამოჩენამდე. აღუღებისას მეჰვე ნახშირმეჰვა კალციუმი იშღება.



ხსნარის გაცივების შემდეგ კალციუმის კარბონატის მცირე ნაღეჰს ფილტრავენ და რეცხავენ ცივი წყლით. ფილტრატს, რომელიც შეიკავს კალციუმის და ნატრიუმის კარბონატებს, ტიტრავენ მარიღმეჰვათი მეთიღნარინჰის თანაობისას. აღნიშნუღის შესაბამისად, ზუსტი შეღეგების მიღებისათვის საჰიროა მეთიღნარინ-

* თუ სიღეჰკატებში იყო სულფატები, მაშინ გამოშრობის შემდეგ ნაშთში NaCl-ის ნაცღად იქნება NH_4SO_4 -ის ნაწიღი, ამიტომ სულფატების არსებობის დროს უფრო მოხერხებულია ტუტე მეტალების გარღჰმნა სულფატებამდე, მცირე რაოდენობა გოგირღმეჰეჰასთან აორთჰლებისა და გახურების საშუაღებით. სიღტის მეთოდით განსაზღვრის დროს ($CaO + CaCl_2$ ნარეღთან შესობა) სულფატებიც ტუტე მეტალბის ნაშთში ვაღღან, ამიტომ საანალიზო მასალაში სულფატების არსებობის დროს აუციღებღაა ტუტე მეტალბიღ ვაღღეჰეჰანო სულფატებში.

** ჰერზე გაჩერებისას კალციუმის ეჰნგი ან ჰიდროქანი თანღთანობით გარღჰქმნება კარბონატად, რომელიც არ ლეჰეჰს მაგნიუმს და ჰღღიან ნეღა რეჰეგრებს სხვა ფტორიღებთან.

*** ტუტე რეჰჰკიღის მიღწევის შემდეგ ხსნარი შეიძლება ვაღღეჰანოთ პღატინის ჰამიღან ფიღფრის ან მინის ჰეჰჰში, ისე რომ პღატინის ჰამი გამოეენებულ იქნას სხვა სამუშაოებისათვის.

ჯის წითელი შეფერილობის წარმოქმნის შემდეგ, ხსნარი ადუღონ ნახშირორჟანგის მოსაშორებლად, ხოლო გაცივების შემდეგ დაამთავრონ გატიტვრა.

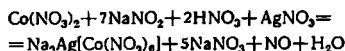
ტუტე მეტალთა ჯამის წონით განსაზღვრის დროს ხსნარს (Na_2CO_3 და K_2CO_3) ამუშავებენ ქარბი მარილმჟავათი, აორთქლებენ და ოდნავ ახურებენ მშრალ ნაშთს, რომელიც შედგება ნატრიუმისა და კალიუმის ქლორიდების ნარევისაგან.

კობალტნიტრით კალიუმის განსაზღვრა. იმ შემთხვევაში, როცა საჭიროა არა მარტო ტუტე მეტალთა ჟანგეულების ჯამის განსაზღვრა, არამედ თითოეული მათგანის ცალკე განსაზღვრაც, მაშინ ქლორიდების ნაშთს ხსნიან წყალში და კალიუმს ან ნატრიუმს ლეჟავენ შესაბამისი რეაქტივით. მეორე ტუტე მეტალს საზღვრავენ სხვაობის მიხედვით.

კალიუმის დასალეჟავად შეიძლება ვისარგებლოთ K_2PtCl_6 პლატინაქლორწყალბადმჟავათი, ან ნატრიუმის პექსანიტროკობალტიტით — $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. პირველი რეაქტივი ძვირია და შედარებით ძნელი საშოვნელი; ამიტომ კალიუმს უფრო ხშირად ლეჟავენ $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ან $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ სახით. უკეთესია კალიუმის დალეჟვა ვერცხლის ორმაგი მარილის სახით, რადგან ეს ნალექი ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -ის ნალექი. ეს წესი შეიძლება გამოვიყენოთ მხოლოდ კალიუმისა და ნატრიუმის სულფატების ჯამის განსაზღვრის შემდეგ, რადგანაც ქლორიდების თანაობისას წარმოიქმნება AgCl -ის ნალექი.

გარკვეული შედგენილობის ორმაგი მარილების ნალექის მიღება ძნელია; ჩვეულებრივ ყოველთვის ილეჟება ორმაგი მარილების $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ და $\text{KAg}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ნარევი, ამასთანავე კალიუმის რაოდენობისა და დასალექი პირობების მიხედვით ქარბობს ერთი ან მეორე მარილი. ამიტომ დალეჟვის დროს აუცილებელია გარკვეული პირობების მკაცრად დაცვა. მიღებული ნალექის წონის მიხედვით, კალიუმის რაოდენობის გამოსაანგარიშებლად სარგებლობენ ემპირიული გადამყვანი ფაქტორით.

რეაქტივს დასალეჟავად ამზადებენ (ი. ვ. ტანანაევის* მიხედვით) შემდეგნაირად: კობალტის ნიტრატის 18 გ და ვერცხლის ნიტრატის 6 გ ათავსებენ კონუსის ფორმის კოლბაში და ხსნიან 50—60 მლ წყალში. ხსნარს ამტებენ 60 გ ნატრიუმის ნიტრატს და სარევის გარკვეულ დროს განმავლობაში ანჭრავენ. კიდევ ამტებენ 50 მლ წყალს და ხელახლა ანჭრავენ მარილების მთლიან გახსნამდე. ხსნარს წვეთობით უმატებენ 25 მლ 4N აზოტმჟავას განუწყვეტელი ნჭრევის პირობებში, ამ დროს წარმოიქმნება ნატრიუმისა და ვერცხლის პექსანიტროკობალტიტი:



2—3 საათის შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ, ფილტრატს აგროვებენ დანაყოფებიან ცილინდრში, აზავენ წყლით 200 მლ და გადააქვთ მოშლიფულ საციბიან შტანგლასში.

კალიუმის განსაზღვრისათვის კალიუმისა და ნატრიუმის სულფატების მშრალ ნაშთს ხსნიან წყალში, ხსნარი გადააქვთ 50 მლ მოცულობის საზომ კოლბაში, აზავენ წყლით და შეავსებენ ჭედმდე. კოლბაში მოთავსებულ ხსნარს კარგად ანჭრავენ. პატარა კიქაში ასხამენ 5 მლ რეაქტივს და პიპეტით უმატებენ ტუტე მეტალთა სულფატების მომზადებული ხსნარის 25 მლ. კიქაში ხსნარს მთელი ხნის განმავლობაში კარგად ურევენ, ნალექს ერთი საათის შემდეგ ფილტრავენ, რისთვისაც იყენებენ აწონილ მინის ტიგელს და რამდენჯერმე რეცხავენ ძმარმჟავათი

* И. В. Тананаяев. Известия Научно-исследовательского института сахарной промышленности (Киев), 11, 69, 1931 г., Известия Украинского института силикатной промышленности (Киев), 10, 13, 1931.

(5 მლ კონცენტრირებული CH_3COOH 1 ლ წყალზე), ვიდრე ჩანარეცხი წყალი არ გახდება უფერული, შემდეგ 3—5 მლ სპირტით და, ბოლოს, 2—3 მლ ეთერით. ფილტრს ნალექიანად აშრობენ რამდენიმე წუთის განმავლობაში საშრობ კარადაში და გაცივების შემდეგ წონიან.

ნალექის წონის კალიუმის წონაზე გადასაყვანად სარგებლობენ შემდეგი ემპირიული კოეფიციენტებით:

ნალექის წონა	კოეფიციენტი	ნალექის წონა	კოეფიციენტი
0,2800—0,3325	0,1196	0,0875—0,1300	0,1145
0,2270—0,2800	0,1181	0,0660—0,0875	0,1138
0,1725—0,2270	0,1167	0,0446—0,0660	0,1128
0,1300—0,1725	0,1155	0,0220—0,0446	0,1124

ნატრიუმის განსაზღვრა ცინკურანილაცეტატით. ნატრიუმის პირდაპირი განსაზღვრისათვის სარგებლობენ ცინკურანილაცეტატის* ხსნარით, რომელიც გარკვეულ პირობებში ნატრიუმის მარილებთან წარმოქმნის სამმაგი მარილის ნალექს $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. ნატრიუმის ცინკურანილაცეტატის ნალექი მნიშვნელოვნად ხსნაღია წყალში; 100 მლ წყალში იხსნება 5,85 გ სამმაგი მარილი; ამიტომაც ნატრიუმის რაოდენობრივად დალექვისათვის საჭიროა დამლექავი ხსნარის დიდი სიჭარბით დამატება და გამოსაყვლევი ხსნარის წინასწარი აორთქლება მკირე მოკულობამდე. ნალექს რეცხავენ სპირტით, რომელშიც სამმაგი მარილის ხსნადობა არ არის დიდი. ხსნადობის კიდევ უფრო შესამცირებლად უკეთესია ნალექის გარეცხვა ცინკურანილაცეტატის გაჭერებული სპირტხსნარით, შემდეგ ეთერით, რაც აჩქარებს ნალექის გაშრობას.

ნატრიუმის დალექვას არ უშლის ხელს მაგნიუმის, კალციუმის, ბარიუმისა და ამონიუმის თანაობა. კალციუმის მარილების თანაობისას დასალექავად საჭიროა ქლორიდების აღება, რადგანაც გოგირდმჭევა კალიუმი ცუდად იხსნება ცინკურანილაცეტატში. კალიუმის რაოდენობა 1 მლ ხსნარში არ უნდა აღემატებოდეს 50 მგ.

ნატრიუმის განსაზღვრისათვის ქლორიდების მშრალ ნაშთს ხსნიან წყალში და აზავებენ საშობ კოლბაში გარკვეულ მოკულობამდე (უფრო მოხერხებულია 25 ან 50 მლ). ამის შემდეგ იღებენ პიპეტით ხსნარის ნაწილს იმ ანგარიშით, რომ ნიმუშში იყოს არა უმეტეს 5—8 მგ ნატრიუმი; ხსნარიდან აღებულ ნიმუშს აორთქლებენ გამშრობამდე, მშრალ ნაშთს ხსნიან 1 მლ წყალში და ამატებენ ხსნარს 10 მლ რეაქტივის. 30 წუთის შემდეგ ნალექს ფილტრავენ, რისთვისაც იყენებენ მინის ფილტრს. 2—3-ჯერ რეცხავენ სპირტის მკირე ულუფებით, (რომელიც გაჭერებულია ცინკურანილაცეტატით), შემდეგ ერთხელ ეთერით და 10 წუთის განმავლობაში ქაჩავენ ჰაერს. ნალექიან ტიველს 10 წუთით დგამენ ექსიკატორში, რომელშიც კალციუმის ქლორიდია და შემდეგ წონიან.

ნალექის წონის გადაანგარიშების ფაქტორი ნატრიუმის ეკვივალენტურ წონაზე უდრის 0,01495, ხოლო Na_2O წონაზე 0,02015-ს.

* რეაქტივის მოსამზადებლად 10 გ ცინკურანილაცეტატს გათბობით ხსნიან 65 მლ წყალში. რომელსაც დამატებული აქვს 30% მჰარმეავას 6 მლ. 30 გ თუთიის აცეტატს ცალკე ხსნიან 65 მლ წყალში, რომელიც შემეყვებულია 3% HCl -ში 3 მლ. შემდეგ ორივე ხსნარს ცხლად ურევენ ერთმანეთს, და 24 საათის შემდეგ ფილტრავენ სამმაგი მარილის უმნიშვნელო რაოდენობის მოსაშრობლად, რომელიც წარმოიქმნება რეაქტივის ნატრიუმის მარილების მინარეუბის არსებობის გამო. ფილტრატს იყენებენ დასალექად, ამასთანავე ნატრიუმის მარილის ყოველ 1 მლ ხსნარზე, რომელიც შეიცავს ნატრიუმის არა უმეტეს 0,005 გ, იღებენ 10 მლ რეაქტივის ხსნარს.

1. ლიტერატურა ანალიზურ ქიმიაში

სახელმწიფო საერთო საკავშირო სტანდარტები

ამ პარაგრაფში მოყვანილია მოკლე ცნობები ქიმიური ეკლექსის რაოდენობითი მეთოდების ძირითადი სახელმძღვანელოების შესახებ. ავტორებს მხედველობაში არ ჰქონიათ მოეცათ ქიმიური ანალიზის მეთოდების ლიტერატურული მიმოხილვა. მთავარი ყურადღება ექცევა ბოლო წლებში გამოცემულ წიგნების დახასიათებას, რადგანაც ისინი შეიცავენ უახლეს მასალას და გამოხატავენ მეცნიერების განვითარების თანამედროვე დონეს. უფრო ადრეული გამოცემები აღწერილია იმ შემთხვევაში, თუ უკანასკნელ ხანებში ამ დარგში არ ყოფილა გამოკვეთებული ახალი წიგნები.

ც ნობ ა რ ე ბ ი

Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат. М., 1955 (583 გვ.). წიგნი წარმოადგენს ცნობარ სახელმძღვანელოს ლაბორატორიულ პირობებში არაორგანული რეაქტივებისა და პრეპარატების მომზადებისათვის. მასში მოცემულია რეაქტივებისა და პრეპარატების მომზადების მეთოდები, მათი ქიმიური და ფიზიკური თვისებები და ცნობები იმ მოთხოვნების შესახებ, რომლებშიც იყენებენ სხვადასხვა სისუფთავის ნივთიერებებს.

Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. Изд-во „Химия“. 1965 (390 გვ.). წიგნი წარმოადგენს ცნობარს ქიმიურ ლაბორატორიუმში მომუშავე ანალიტიკოსებისათვის. მოცემულია ფაქტორთა ცხრილები, ნაერთთა გვევიკალენტური და მოლეკულური წონები, მონაცემები მარილთა ხსნადობის შესახებ, ფუფებებისა და მკაეების დისოციაციის კონსტანტები, კომპლექსური იონების უმდგარადობის კონსტანტები, დაქანგვის პოტენციალებისა და ნახეარტალათა პოტენციალების ცხრილები, სექსტრაქციო ცხრილები, ცნობები ნეიტრალიზაციისა და დაქანგვა-აღდგენის მეთოდების დროს გამოყენებული ინდიკატორების, მეტალქრომული ინდიკატორების შესახებ და ა. შ. აგრეთვე ლოგარიტმებისა და მთელ რიგ სხვა სიდიდეთა ცხრილები.

Справочник химика, под редакцией Б. П. Никольского. Изд-во „Химия“ 1964—1965. Четырехтомный справочник. ეველა სპეციალობის ქიმიკოსისათვის. პირველი ტომი შეიცავს ცნობებს ნივთიერების აგებულების, მარტივ ნივთიერებათა, აგრეთვე უმნიშვნელოვანეს ორგანულ და არაორგანულ ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესახებ, ხაზების ცხრილებს სპექტრალური და რენდგენოსპექტრული ანალიზისათვის, აგრეთვე განზომილებათა ერთეულებს, ფიზიკურ კონსტანტებს და მათემატიკურ ცხრილებს. მოცემულია მოკლე ცნობები პერიოდული გამოცემებისა და საცნობარო ლიტერატურის შესახებ ქიმიამში (რუსული და უცხოური).

ცნობარის მეორე ტომში მოთავსებულია ცხრილები მარტივ ნივთიერებათა, ორგანულ და არაორგანულ ნაერთთა, მთავარი თვისებების შესახებ და ცხრილები გარდატეხის მანქენებლებზე. არაორგანულ ნაერთთა ცხრილში მოცემულია 3689 ნივთიერების ძირითადი თვისებები, ორგანულ ნაერთთა ცხრილში კი შეიცავს ცნობებს 9581 ნივთიერებაზე.

მესამე ტომში მოცემულია რიცხობრივი სიდიდეები, რომლებიც ახასიათებენ ხსნარებს. ქიმიურ წონასწორობას, აგრეთვე ცნობები ხსნადობაზე, ვაიანისა და დელილის ტემპერატურაზე, დისოციაციის კონსტანტებზე, ხსნადობის ნამრავლთა სიდიდეებზე, ბუფერულ ხსნარებზე და ინდიკატორებზე, მოყვანილია ცნობები ელექტრონების პოტენციალებზე, მოკლე ცნობები წონით, მოცულობით, გაზთა ანალიზზე, ლაბორატორიულ ტექნიკაზე, ტექნიკურ ქიმიანზე და სხვა.

მეოთხე ტომი შეიცავს საცნობარო ხასათის მონაცემებს ელემენტთა ანალიზური განსაზღვრის მეთოდების შესახებ. აღწერილია იონების ანალიზური რეაქციები, ელემენტთა დამორების

ექსტრაქციული, ქრომატოგრაფიული და იონგაცვლითი მეთოდები, ელემენტთა განსაზღვრის წონითი, მოცულობითი, ფოტომეტრიული და ელექტროქიმიური მეთოდები, აგრეთვე ანალიზის ფიზიკური მეთოდები, მასსპექტრომეტრიული, რადიოაქტოვაციური და სპექტრული ანალიზი, მოყვანილია ცნობები გაზთა ანალიზის შესახებ. მოცემულია ცხრილები ნივთიერებათა გარდატეხის მარეგულბებზე და ნივთიერებათა ოპტიური აქტიურობის შესახებ. მთელი მასალა მოცემულია კომპაქტური ცნობარის ცხრილების სახით.

Химические реактивы и препараты, под редакцией В. И. Кузнецова. Госхимиздат, 1953, (669 გვ.). ცნობარში მოცემულია ცნობები ლაბორატორიული დანიშნულების უმნიშვნელოვანესი ანალიზური რეაქტივებისა და პრეპარატების ძირითად თვისებებზე, გამოყენებაზე, მოხმარებისა და შენახვის წესებზე.

F. J. Welcher. Organic Analytical Reagents. New York 1948. გამოცემა შედგება ოთხი ტომისაგან, თითოეული შეიცავს 400—600 გვ. და იძლევა ევლახზე მეტად დაწვრილებით ცნობებს ლატერატურის შესახებ და ანალიზების დროს გამოსაყენებელ ორგანული რეაქტივების ქიმიურ-ანალიზური თვისებების აღწერილობას; დამლევაების, კოლორმეტრიკებისა და ექსტრაგირებასათვის რეაქტივების შესახებ და ა. შ.

საერთო სახელმძღვანელოები

Аналитическая химия элементов. Изд-во АН СССР. მონოგრაფიების სერია წონითი, მოცულობითი და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების აღმოჩენების შესახებ, ცალკეული ელემენტების დაცილებასა და განსაზღვრაზე. მონოგრაფიებში აღნიშნულია ცალკეული მეთოდების უპირატესობანი, ნაკლოვანებები და გამოყენების ზღერები, მოყვანილია მონაცემები მათ შერჩობაობაობაზე, სიზუსტესა და გამორებალობაზე, მითითებულია უფრო საიმელო შემოწმებული მეთოდები. მოყვანილია ბიბლიოგრაფია. მონოგრაფიების შედგენაში მონაწილეობას ღებულობდნენ გამოჩენილი ქიმიკოსები. გამოქვეყნდა დაბეჭდული მონოგრაფიები ანალიზურ ქიმიამი ბერილიუმის, ბორის, ბისმუტის, ინდიუმის, კალუმის, კობალტის, მოლიბდენის, პლუტონიუმის, თალუმის, თორიუმის რუთენიუმის, ურანის, ცირკონიუმისა და ჰფენიუმის შესახებ. დამთავრებული გამოცემა 50 ტომს მიაღწევს.

Аналитическая химия урана и тория. Издательство, 1956 (365 გვ.). თარგმნილი სტატიების კრებული ურანისა და თორიუმის ქიმიურ თვისებებზე, მათი დამორებისა და განსაზღვრის შესახებ, განსაკუთრებით მინერალებსა და მანდებში.

В. К. Марков, А. В. Виноградов, С. В. Елинсон, А. Е. Клыгин, И. В. Моисеев. Уран, методы его определения. Атомиздат, 1960 (263 გვ.).

Берлс-Йунге, Химико-технические методы исследования, ОНТИ, 1937. ეს მრავალტომიანი გამოცემა წარმოადგენს გერმანული *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* ცნობარის თარგმანს, რომელიც სარედაქციო კოლეგიის მიერ რუსულ ენაზე გადათარგმნის დროს მნიშვნელოვნად გადაშუაებული და შევსებულია.

ცნობარის რუსული გამოცემა შედგება ოთხი ტომისაგან, 10 გამოშვებად. პირველ გამოშვების პირველ ტომში არის ცნობები ლაბორატორიის ორგანიზაციასა და დაპროექტებაზე, სიწმის აღებასა და სამუშაოთა ორგანიზაციაზე. შემდეგ აღწერილია არაორგანულ და ორგანულ ნაერთთა თვისებები ანალიზის საფუძველები, აგრეთვე რაოდენობითი ანალიზის მეთოდები: მოცულობითი ანალიზი, ელექტროანალიზი, პოტენციომეტრია და კონდუქტომეტრია. მეორე გამოშვების პირველ ტომში აღწერილია კვლევის ფიზიკური მეთოდები: ტემპერატურის, წნევის, ხეულდობითი წონის გაზომვები (კოლორიმეტრია, სპექტრული ანალიზი, პოლარომეტრია, რენტგენული ანალიზი), აგრეთვე გაზთა ტენციური ანალიზის მეთოდები, მიკროქიმიური და კოლოიდური ქიმიური ანალიზის მეთოდები. მეორე ტომის პირველი ნაწილის პირველი გამოშვება შეიცავს სათბობის, წყლისა და ჰერის ანალიზის მეთოდების აღწერილობას.

მეორე ტომის მეორე ნაწილის პირველ და მეორე გამოშვებაში განხილულია მანდების, მეტალების, შუალედური პროდუქტების და მეტალურგიული წარმოების ნარჩენების კვლევის მეთოდები.

მეთოხე ტომის პირველ გამოშვებაში აღწერილია კოქსიქიმიური და წარმოების პროდუქციათა ანალიზი.

А. В. Виноградов, Организация заводских лабораторий в химической промышленности, Госхимиздат, 1948 (192 გვ.). წიგნში აღწერილია გაზების, სიხვეების, ფხვიერი და მყარი მასალების სინგების შერჩევა და მოზაღება, სინგების გაფხვიერების ხერხები და ხელსაწყოები, რომლებიც გამოყენება ამ დანიშნულებისათვის.

В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман а н. Практическое руководство по органическому анализу. Госхимиздат, 1957 (1016 გვ.). წიგნი წარმოადგენს სახელმძღვანელოს ანალიზური ქიმიის პრაქტიკულ და გამოყენებით ნაწილში. მასში მოცემულია ყველა ელემენტის, იშვიათ ელემენტთა ჩათვლით, დაცილებისა და განსაზღვრის უფრო მეტად გავრცელებული და შემოწმებული მეთოდები; მეთოდების მეტი ნაწილი ექსპერიმენტულად იქნა ავტორების მიერ შემოწმებული. წიგნის პირველ ნაწილში განხილულია რაოდენობით ანალიზისათვის საჭირო ხელსაწყოები, რეაქტივები და აპარატურა, აგრეთვე დაცილების ზოგიერთი საერთო და სპეციალური ხერხები. მეორე ნაწილში მოყვანილია 60-ზე მეტი ელემენტის განსაზღვრის მეთოდები. თითოეულ თავში, რომელიც ცალკე ელემენტს ეხება—თავიდან მოცემულია საერთო ხასიათის შენიშვნები, შემდეგ განხილულია ნიმუშის დაშლის მეთოდები, მოცემული ელემენტის სხეებისაგან დაცილების მეთოდი და, ბოლოს, განსაზღვრის მეთოდები.

წიგნის ამ ნაწილს მნიშვნელოვან მდგომარეობს იმაში, რომ დაცილების მეთოდების აღწერის დროს, ავტორები ყოველთვის იხილავენ თითოეულ ელემენტის განსაზღვრის პირობებს, ყველა დანარჩენი ელემენტის თანაობის შესაძლო შემთხვევაში.

წიგნის მესამე ნაწილში აღწერილია სილიკატური სამთო ნიმუშების დაშლისა და სრული ანალიზის მეთოდები, მეოთხეში—კარბონატული ნიმუშების ანალიზის მეთოდები.

Методы определения и анализа редких элементов. Изд.-во АН СССР, 1961 (668 გვ.). კრებული მოცემულია მონაცემები რიგ იშვიათ ელემენტთა ანალიზური ქიმიის თანამედროვე მდგომარეობაზე, აგრეთვე მოყვანილია იშვიათ მეტალებში ზოგიერთ მინარეობის განსაზღვრის მეთოდები.

Физические методы анализа следов элементов, Пер. с англ. под ред. И. П. Алимари-на. Изд.-во „Мир“, 1967 (416 გვ.). მოცემულია ნახევარდამატარებელი მასალების, მეტალების, ზიოლოგიური ობიექტებისათვის სპექტროფოტომეტრიული, ემისიური, ალური და ამსორბციული, სპექტრული, მასსპექტრული, ელექტროკიმიური, ელექტროფიზიკური და ბირთვული მეთოდების ანალიზური შესაძლებლობანი და სპეციფიკური თავისებურებანი. განხილულია მეთოდების მგრანობიარობის, სიზუსტისა და შერჩევითობის ზოგადი საკითხები, სიჩვის მომზადება და წინასწარი ამპლირება.

П. П. Цыб, М. С. Саюн, Химико-аналитические методы определения галлия, индия и италия, ГНТК СМ Каз ССР, Алма-ата, 1958, (159 გვ.). აღწერილია წონითი, მოცულობითი, ექსტრაქციული, ელექტროკიმიური და განსაზღვრის სხვა მეთოდები.

Г. Ша р л о. Методы аналитической химии. Изд.-во „Химия“, 1965 (975 გვ.). თარგმანი ფრანგულადან. წიგნში განხილულია არაორგანულ ნივთიერებათა რაოდენობითი თანამედროვე ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების თეორიული საფუძვლები. მოკლე არის გადმოცემული პერიოდული სისტემის მეტი წილი ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრის მეთოდები. დართული აქვს ფართო ბიბლიოგრაფია.

სახელმძღვანელოები და ღამხმარე სახელმძღვანელოები

ზოგადი სახელმძღვანელოები

Е. В. Алексеев е ჭ კ и й, Р. К. Г о л ь ц, А. П. Мусакин. Количественный анализ. Госхимиздат, 1955 (640 გვ.). წიგნი წარმოადგენს სასწავლო სახელმძღვანელოს ქიმიურ-ტექნოლოგიურ უმაღლეს სასწავლებელთა დარგის სტუდენტთათვის. მასში მოცემულია წონითი და მოცულობითი ანალიზის პრაქტიკულად გამოყენებული მეთოდები და თეორიული საფუძვლები. წიგნი შეიცავს აგრეთვე ელექტროანალიზის, პოტენციომეტრიული და კონდუქტომეტრიული გატრეტრის, პლაროგრაფიის და კოლორიმეტრიის თავებს. გზათა ანალიზის განყოფილებაში მოცემულია მეთოდის პრინციპის, აპარატურის აღწერილობა, მოყვანილია სხვადასხვა გაზთა განსაზღვრის მეთოდები, როგორც თავისუფალ მდგომარეობაში, ასევე რთულ ნარევეში.

А. К. Бабко, А. Г. Пилипенко, И. В. Пятницкий, О. П. Ряб у ш к о, Курс физико-химических методов анализа. Изд.-во „Высшая школа“, 1968 (332 გვ.). მოცემულია თეორიული საფუძვლები და აღწერილია ფოტომეტრიული, ელექტროკიმიური და სპექტრული მეთოდების ანალიზების ირგვლივ პრაქტიკული ამოცანები. აღწერილია ელემენტების დაცილების ექსტრაქციული და ქრომატოგრაფიული მეთოდები.

Ю. В. Карякин, Кислотно-основные индикаторы. Госхимиздат, 1951, (197 გვ.) წიგნში მოცემულია შეფერვის ცვალებადობის შესახებ სხვადასხვა თეორიების მიმოხილვა და მოცემულია უმნიშვნელოვანეს ინდიკატორთა დახასიათება და ფუძემდებური გატრეტრის სხვადასხვა

შემთხვევისათვის პრაქტიკული მითითებანი და განაგრძებანი. აღწერილია Pb -ის განსაზღვრის კოლორიმეტრიული მეთოდები მღვრიე და შეფერილ ხსნარებში.

П. Н. Коваленко, К. Н. Бигдасаров. Физико-химические методы анализа. Изд-во Ростовского-на-Дону ун-та. 1962 (349 გვ.). პრაქტიკული სახელმძღვანელო ლაბორატორიული სამუშაოებისათვის. მთავარი ყურადღება ექცევა ანალიზის ელექტროქიმიურ მეთოდებს — პოლაროგრაფიულ, ამპერმეტრიულ, კონდუქტომეტრიულ და პოტენციომეტრიულ გატიტრებს.

И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендзял. Количественный анализ. Госхимиздат, 1948, (824 გვ.). წიგნში დიდი ყურადღება აქვს დამოძიბო მოცულობით და წონითი ანალიზის თეორიებს. ზოგერთი სხვა სახელმძღვანელებიდან განსხვავებით, თეორიული მასალა გამოყოფილია პრაქტიკული ნაწილისაგან. რაოდენობითი ანალიზის კლასიკურ მეთოდებთან ერთად წიგნში აღწერილია კოლორიმეტრიისა და სპექტროფოტომეტრიის თეორია, აგრეთვე, სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. წიგნის ბოლოს მოყვანილია რთულ მასალათა ანალიზის მეთოდები: თიბერის, ფოლადის და სილიკატისა.

И. М. Кольтгоф, В. А. Стейгер. Объемный анализ. Госхимиздат. 1950 (т. I, 376 გვ.) и 1952, (т. II, 444 გვ.). I ტომში განხილულია მოცულობითი ანალიზის თეორიული საფუძვლები. აღწერილია იონთა შეერთებისა და ნეიტრალიზაციის მეთოდების თეორია, მოყვანილია გატიტრის მრუდები ნეიტრალიზაციის მეთოდის სხვადასხვა შემთხვევისათვის. ცალკეული თავები შეიცავს მასალას დაეანგვა-აღდგენის მეთოდების თეორიის შესახებ, ასევე მასალას ინდოქატორების თეორიასა და გატიტრის შედეგების შესახებ. განხილულია ადსორბციისა და თანდალევის. კატალიზისა და ინდუქციის მოვლენები, აგრეთვე მოცულობითი მეთოდების გამოყენება ორგანულ ანალიზში. აღწერილია თეორიული საფუძვლები, რომლებიც ეხება ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებას ექვივალენტური წარჩილის განსაზღვრისათვის. წიგნის მეორე ტომში განხილულია ნეიტრალიზაციის, დალევისა და კომპლექსნარმოქმნის მეთოდების პრაქტიკული გამოყენება. მესამე ტომში (840 გვ. 1961 წ.) აღწერილია მოცულობითი ანალიზის დაეანგვა-აღდგენითი მეთოდების გამოყენება.

А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. Изд-во „Химия“, 1967 (192 გვ.). მოცემულია არაწყალ-ხსნარებში ნეითიერებათა გატიტრის თეორია და მეთოდები. აღწერილია მკვავათა ნარევების, ფუძეებისა და მარილთა დიფერენციალური გატიტრის მეთოდები. მოყვანილია ზობლო-გრაფიი.

Ю. С. Лялков. Физико-химические методы анализа. Изд-во „Химия“, 1964, (557 გვ.). სასწავლო სახელმძღვანელო ქიმიური და მეტალურგიული ტექნიკებისათვის. მოცემულია ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის, ოპტიკური, სპექტრული, ელექტროქიმიური მეთოდების თეორიული საფუძვლები და პრაქტიკული ღონისძიებები. განხილულია ელემენტთა დაყოფის ექსტრაქციული და ქრომატოგრაფიული მეთოდები.

В. Тараян. Меркуроредуктометрия. Изд. Ереванского ун-та. 1958, (189 გვ.). აღწერილია გატიტრის მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია აღმდგენელ სამუშაო ხსნარის სახით ვერცხლისწყლის ქვეყანის მარილების გამოყენებაზე. განხილულია ოქროს, რკინის, მკობდენის, ჰიპოქლორიტის და სხვა მარილების გატიტრა.

Н. А. Тананаев. Аналитическая химия, ГНТИУ, Киев, 1934 (316 გვ.). წიგნში მოცემულია ანალიზური ქიმიის თეორიის საერთო საფუძვლები.

Н. А. Тананаев. Весовой анализ. ГОНТИ, 1938 (310 გვ.). წიგნში აღწერილია წონითი ანალიზის თეორია და მეთოდები, მოყვანილია ამორფული და კრისტალური ნალექების წარმოქმნელ ნეთიერებათა განსაზღვრის მეთოდები. აღწერილია შენადნობების და სილიკატების ანალიზის ჩვეულებრივი და აჩქარებულ მეთოდები.

Н. А. Тананаев. Объемный анализ. ГОНТИ, 1939 (465 გვ.). წიგნში განხილულია მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრის თეორია და პრაქტიკული გამოყენება. ის შეიცავს თავებს პოტენციომეტრიული გატიტრის და მოცულობითი მეთოდით ტექნიკური მასალების კვლევის შესახებ.

Физические методы органической химии. Сборник под. ред. А. Вайсбергера, Изд-тинлит. Том I, 1950 (532 გვ.). უმთავრესად განხილულია სხვადასხვა ნეითიერებათა ფიზიკური თვისებების განსაზღვრის მეთოდები, როგორცაა: ღლიბის, ღლილის ტემპერატურა, ხსნადობა და სხვა. II ტომი, 1952 (587 გვ.). აღწერილია ტემპერატურის რეგულირებისა და გაზომვის მეთოდები, კოლორიმეტრია, მკროსკოპია და სხვა. III ტომი, 1954 (216 გვ.). დიპოლური მომენტი, მასსპექტრომეტრია, რადიოაქტივობის განსაზღვრა. IV ტომი, 1955 (747 გვ.). ამ ტომში მო-

რითად განხილულია ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. სპექტროსკოპია და სპექტროფოტომეტრია, პოლარიმეტრია, პოლაროგრაფია, მაგნიტური ამთვისებლობა, კოლორიმეტრია და სხვა.

Физико-химические методы анализа, под редакцией В. Б. Алесковского и К. Б. Яцимирского. Изд-во "Химия" 1964 (451 გვ.). ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების სასწავლო სახელმძღვანელო შეიცავს 100-ზე მეტ ლაბორატორიულ სამუშაოს აღწერილობას, კონცენტრირების, დაყოფისა და განსაზღვრის მეთოდების შესახებ. მოყვანილია ამოცანები სპექტროფოტომეტრიის, ემისიონური სპექტრული ანალიზის, ალური ფოტომეტრიის, ნეფელომეტრიის, პოტენციომეტრიის, პოლაროგრაფიის, ამპერმეტრიული ვატიტრის, რადიომეტრიული და კინეტიკური მეთოდების საკითხებიდან.

Н. А. Шилова. Спряженные реакции окисления-восстановления, 1905 (304 გვ.) მოცემულია დაბანჯის და აღდგენის შეუღლებული პროცესების ფართო ექსპერიმენტული გამოკვლევები და თეორიული განხილვებიდან.

Г. В. Юнг. Инструментальные методы химического анализа. Перевод с английского. Госхимиздат. 1960 (509 გვ.). წიგნი მოცემულია არაორგანულ და ორგანულ ნაერთთა ელექტროქიმიური, ოპტიკური, ექსტრაქციული და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის მეთოდები, აღწერილია ხელსაწყოები, მათი მოქმედების პრინციპი და მათდამი მოპყრობის წესები. აღწერილია სასწავლო ლაბორატორიული სამუშაოები, რომლებიც წარმოადგენს აღნიშნული მეთოდების გამოყენების ილუსტრაციას.

რაოდენობითი მიკროანალიზი

И. П. Алимарин. М. Н. Петрикова. Неорганический ультрамикрoанализ. Изд. АН СССР, 1960 (152 გვ.).

П. Кирх. Количественный ультрамикрoанализ. Издательство, 1952, (376 გვ.). აღწერილია ანალიზის ხერხები და მეთოდები ნიეთერებათა მილიგრამის მეთადავდი ნაწილის რაოდენობის შემეკვლეობისას. აღწერილია ულტრაამიკრომეთოდის აპარატურა და მუშაობის ტექნიკა. განხილულია რიგ მეთოდთა და არამეთოდთა განსაზღვრის მოცულობითი მეთოდები, ვაზთა ანალიზის მეთოდები, აგრეთვე სპექტროფოტომეტრიული და ულტრაამიკროანალიზის ფიზიკური მეთოდები.

И. М. Коренман. Аналитическая химия малых концентраций. Изд-во "Химия", 1967 (166 გვ.). განხილულია ნიეთერებათა ძლიერ განზავებული ხსნარების თავისებურებანი. აღწერილია კონცენტრირების ხერხები, განსაზღვრის რიგი მეთოდების შერჩობიარობა. განხილულია დანაჯარგისა და ვაკუუმიანების წყაროები. ძალიან მცირე კონცენტრაციების განსაზღვრის დროს.

И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ. Госхимиздат, 1949 (320 გვ.). სასწავლო სახელმძღვანელო არაორგანულ ნაერთთა რაოდენობითი მიკროქიმიური ანალიზისთვის. აღწერილებით არის განხილული აპარატურა და ცალკეული წონითი და მოცულობითი მეთოდებით მიკროგანსაზღვრის შესრულება. აღწერილია აგრეთვე ანალიზები, რომელთა შესრულება შესაძლებელია მხოლოდ მიკრომეთოდების გამოყენებით.

В. А. Назаренко, Н. С. Полуэктова. Полумикрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат. 1950 (190 გვ.). მოცემულია რაოდენობითი ნახევრადმიკრო განსაზღვრის მეთოდთა და ტექნიკა 40-ზე მეტ ელემენტისათვის. მათ შორის იმ იშვიათი ელემენტებისთვისაც, რომლებიც გვხვდება მინერალებში და მადნებში. წიგნი მოცემულია მითითებანი მოძრავი ლაბორატორიების საველე პირობებში მუშაობის ორგანიზაციის შესახებ. აღწერილია აღნიშნული ელემენტების თვისობრივი აღმოჩენის ხერხები, ნახევრადმიკრომეთოდის გამოყენებით.

Е. И. Никитина. Ускоренные полимикрoхимические методы анализа цветных и черных металлов и сплавов. Госхимиздат, 1956 (307 გვ.). წიგნი დაწერილებითაა აღწერილი ფერადი და შავი მეთალების, აგრეთვე შენადნობების ქიმიური ანალიზის ხერხები ნახევრად მიკროქიმიური მეთოდით.

ამოცანათა კრებულები

А. М. Васильев. Сборник задач по аналитической химии. Госхимиздат, 1951 (302 გვ.). კრებული შეიცავს თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის 2500 ამოცანას.

Н. П. Комарь. Сборник задач, упражнений и вопросов по курсу качественного анализа. Изд. Харьковского государственного университета им. А. М. Горького, 1952 (230 გვ.). კრებულში მოთავსებულია რიგი ამოცანები იონთა წონასწორობის თეორიის შესახებ, რომელთა გადაწყვეტა შესაძლია სასარგებლო გამოდგეს რაოდენობითი ანალიზის შესწავლის დროს.

ქრ, ბელში მოცემული ამოცანები შეეხება და მარილთა ხსნარების pH-ის, ხსნადობისა და ხსნადობის ნარჩაღის სიდიდეთა გამოთვლის შესახებ, სხვადასხვა გამოთვლები კომპლექსირარმპქნა.თან დაკავშირებით და ა.შ.

А. П. Мусакин, А. И. Храпковский, С. П. Шайкинд, С. М. Эфрос, Задачник по количественному анализу, госхимиздат. 1950 (280 გვ.) წიგნი. შედგენილია ჭიმიურ-ტექნოლოგიური ინსტიტუტებისათვის რაოდენობითი ანალიზის პროგრამის შესაბამისად. მასში მოცემულია ამოცანები, რომლებიც ეხება წონით და მოცულობითი ანალიზის შედეგების გამოანგარიშების, ნაქუების ხსნადობის გამოთვლებს, ელექტროანალიზს, კოლორიმეტრიულ და გაზთა ანალიზს.

ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები

ფოტომეტრიული და ლუმინესცენტური ანალიზი

А. К. Бабко, Л. И. Дубовенко, Н. М. Луковская. Хемилюминесцентный анализ. Изд-во "Техника", Киев, 1966 (250 გვ.). მონოგრაფიაში მოცემულია ქემილუმინესცენტური მოვლენის საფუძვლები და აღწერილია მისი გამოყენება კატალიზური ან ინიბიტორული ეფექტის საფუძველზე მიკრორაოდენობის ტიტრირებრიული განსაზღვრის დროს.

А. К. Бабко, И. А. Т. Пилипенко. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951 (408 გვ.). მონოგრაფია გათვალისწინებულია, როგორც სახელმძღვანელო ქარხნის ლაბორატორიის მუშაეებისა და აგრეთვე სტუდენტებისათვის. პირველ ნაწილში განხილულია განსაზღვრევი კომპონენტის შეფერილ ნაერთში გადაყანის პირობები, pH-ის, რეაქტივის კონცენტრაციის და სხვა ფაქტორების გავლენა. მეორე ნაწილში აღწერილია შეფერილობის ინტენსივობის განზომების ვიზუალური და ფტოელექტრიული მეთოდები. მესამე ნაწილი განვითარებულია სხვადასხვა მასალაებში ცალკეული ელემენტების განსაზღვრის მეთოდებისათვის.

მეთოდები დაქვეყნებულია განსაზღვრისათვის გამოყენებული რეაქტივის ტიპის მიხედვით.

Д. Ё о л ц и др. (сборник), Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. пер. с англ. ИЛ, 1963 (467 გვ.). პრაქტიკული სახელმძღვანელო ფოსფორის, სილიციუმის, აზოტის, ქვარის, ბრომის, იოდის, ფტორის, ვოგირდის, ტელურის, სელენისა და ბორის ფოტომეტრიული მეთოდით განსაზღვრისათვის. აღწერილია სხვადასხვა ობიექტებში მათი დაცილებისა და განსაზღვრის მეთოდები. მოყვანილია ბიბლიოგრაფია.

Е. А. Божевольнов. Люминесцентный анализ неорганических веществ. Изд-во "Химия", 1966 (416 გვ.). მოყვანილია არაორგანულ ნივთიერებათა ლუმინესცენტური ანალიზის თეორია და პრაქტიკა. აღწერილია აპარატურა, ექსპერიმენტის ტექნიკა, ძირითადი რეაგენტები. მოყვანილია განსაზღვრის მეთოდები პერიოდულობის სისტემის 70-ზე მეტი ელემენტისათვის. წიგნი მოიცავს ფართო ბიბლიოგრაფიას.

Люминесцентный анализ, под редакцией М. А. Константиновой—Шлезингер. Изд-во физматгиз. 1961 (399 გვ.). მოცემულია ლუმინესცენტური ანალიზის მეთოდების და მათი გამოყენების სისტემატური აღწერილობა სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგში. მოყვანილია ვრცელი საცნობარო მასალა და ბიბლიოგრაფია.

Е. Б. Сендэл. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд-во "Мир", 1964 (902 გვ.). აბტორი დაწერილებით იხილავს მერალთა კვლის გამოყოფისა და განსაზღვრის მეთოდებს, აგრეთვე კოლორიმეტრიული და სპექტროფოტომეტრიული მეთოდების თეორიულ საფუძვლებს. მოცემულია კოლორიმეტრიისათვის საჭირო უმნიშვნელოვანესი რეაქტივების მიმოხილვა და დახასიათება, ასევე ვარჩეულია კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს მიმდინარე ძირითადი ქიმიური რეაქციები. სპეციალურ ნაწილში აღწერილია დაცილებისა და კოლორიმეტრიული განსაზღვრის მეთოდები 50-ზე მეტი მერალისათვის (არამეტალურ, როვარიცაა ფოსფორი, ვოგირდი და სხვა ავტორი არ იხილავს) და მოცემულია მითითებანი როვორ უნდა იქნას გამოყენებული ეს მეთოდები სხვადასხვა მასალების ანალიზის დროს.

К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Изд-во "Химия", 1967 (364 გვ.). მოცემულია არაორგანულ ნივთიერებათა ლუმინესცენტური ანალიზის თეორია და გამოყენება. დაწერილებითაა აღწერილი ელემენტთა აღმოჩენისა და განსაზღვრის მუშაობის პრაქტიკული ხერხები ჭიმიურ პრეპარატებში, სპირეწველო და მიწერალურ ნედლეულში.

К. Б. Яцимирский. Кинетические методы анализа. Изд-во "Химия", 1967 (200 გვ.). მონოგრაფიაში მოცემულია კინეტიკური (კატალიზური) ანალიზის მეთოდების თეორია

ული საფუძვლები, აღწერილია კიბოური რეაქციების სიჩქარეზე გველნის მიხედვით არარაგანულ ნივთიერებათა განსაზღვრის მეთოდები და მოყვანილია 34 ელემენტის და მათ ნაერთთა განსაზღვრის 200-მდე მეთოდაც.

ექსტრაქციული მეთოდები

Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Госхимиздат, 1960 (перевод с английского, 311 гв.). წიგნში აღწერილია ექსტრაქციის თეორიული საფუძვლები და ექსტრაქციული მეთოდების გამოყენება, ელემენტთა და ცილებისა და რთული ნარევიდან კიბოური ელემენტების გამოყოფისათვის. მოყვანილია 65 კიბოური ელემენტისათვის ანალიზის 200-ზე მეტი მეთოდიცა.

И. Стары. Экстракция хелатов. Изд-во „Мир“, 1966 (392 гв.). მოცემულია ექსტრაქციის თეორია შიდაკომპლექსური ნაერთებისათვის. აღწერილია უმნიშვნელოვანესი ექსტრაქციული სისტემები. მოყვანილია 50 ელემენტისათვის შერჩევითი ექსტრაქციის მეთოდებიც. ბიბლიოგრაფია მოიცავს 1660 დასახელებას.

სპექტრული ანალიზის მეთოდები

Л. Н. Индиченко. Практическое пособие по расшифровке спектрограмм руд и минералов. Госгеолиздат, 1951 (78 гв.). ამ სახელმძღვანელოს ამოცანაა დაეხმაროს მეკლუერს სწრაფად და დარწმუნებით აწარმოოს სპექტროგრაფიის გამოფერვა, პირველ რიგში სახელმძღვანელო გათვლილწინებული ამოყვებ მუშაობათვის. დამატებული მოცემულია სპექტრული ხაზების ტალახი.

С. Л. Мандельштам. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946. (260 гв.). წიგნში განხილულია ფიზიკური პრინციპები, რომელიც საფუძვლად უდევს სპექტრული მეთოდებსა და აპარატურას. განხილულია სპექტრულ-ანალიზური მეთოდების გამოყენების სხვადასხვა შემთხვევები. დიდი ყურადღება ეთმობა სპექტრების აგებულებას. დაწერილებით არის განხილული აღჭვნების სხვადასხვა წყაროები, აღწერილია დაკვირვებისა და სპექტრების რეგისტრაციისათვის აპარატურა, ფორმასალების თვისებები და ასე შემდეგ. წიგნში სპექტრული ანალიზის ტექნიკა განხილულია გზაგზა.

Н. С. Полуэктов. Методы анализа по фотометрии пламени. Госхимиздат, 1959 (231 гв.). აღწერილია აპარატურა, ტუტე მჭაათა და ზოგიერთი სხვა ელემენტების რაოდენობითი ანალიზის მეთოდები, რომლებიც დაფუძნებულია ალში მათი გამოსხივების ინტენსივობის გაზომვაზე.

В. К. Прокофьев. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Госхимиздат, 1951, ч. I (368 гв.). ч. 2. (327 гв.). პირველ ნაწილში განხილულია პრიზმული სპექტროგრაფების თვისებები, ხშირად სახმარი სპექტროგრაფების ნიმუშების კონსტრუქცია, სინათლის წყაროები, ელექტროდები სპექტრული ანალიზისათვის; მიკროფორმებები და სპექტროპროექტორები. მეორე ნაწილში ეძღვნება რაოდენობითი სპექტრული ანალიზის მეთოდების აღწერას, დანართში კი მოცემულია ხაზების ანალიზური წყვილის ცხრილები, რომელიც გამოიყენება სხვადასხვა შენადნობის რაოდენობით სპექტრულ ანალიზში; ფოლადის, თუჩის, მაგნიუმის, ალუმინის, შენადნობებისათვის ბრინჯაოს, ბაბიტებისა და აგრეთვე სხვა სუფთა მეთალების შენადნობებისათვის. წიგნის ბოლოში მოყვანილია ლიტერატურის დიდი სია.

А. К. Русанов. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948 (260 гв.). მონოგრაფიის საფუძვლად უდევს ავტორის 20 წლის მუშაობის გამოცდილება. წიგნში აღწერილია აპარატურა და სპექტრული ანალიზის მეთოდები, მაგრამ ძირითადი ადგილი უკავია პრაქტიკულ მითითებებს მანდებში 50-ზე მეტი ელემენტისათვის. დანართში მოცემულია სპექტრული ხაზების ცხრილები და ელემენტთა რეალური სპექტრების ატლასი.

პოლაროგრაფია

Я. Гейровский. Полярографический метод. Химтеорет, 1937 (226 гв.). ავტორი არის ფუძემდებელი პოლაროგრაფიული ანალიზის მეთოდისა. წიგნში მოცემულია მეთოდის თეორიული საფუძვლები, „მაქსიმუმების“ ახსნა-განმარტება; განხილულია ელექტროდდენის სახეობა, პრაქტიკულ ნაწილში აღწერილია აპარატურა, პოლაროგრაფიის ჩატარების ტექნიკა და მეთოდის გამოყენების შემთხვევები კიბოურ ანალიზსა და სხვა სფეროში. მითითებულია სრული ბიბლიოგრაფია პოლაროგრაფიაში 1922 წლიდან 1937 წ. ჩათვლით.

Я. Гейровский. Техника полярографического исследования. Издательство, 1951 (172 გვ.). წიგნი წარმოადგენს გეოქიმიისა და მის მოწვევთა ნაშრომების კრებულს, რომლის ძირითადი ნაწილია პოლაროგრაფიის პრაქტიკაში. დანართში მოთავსებულია გეოქიმიის 128 შრომის დასახელება პოლაროგრაფიის დარგში.

Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии, Изд-во „Мир“, 1965 (559 გვ.). წიგნი შეიცავს პოლაროგრაფიის დარგში თეორიულ მიღწევათა მიმოხილვას 40 წლის მანძილზე და მეთოდის ექსპერიმენტული კანონზომიერების განზოგადებას.

П. Делакс. Новые приборы и методы в электрохимии. Издательство, 1957 (509 გვ.). წიგნში მოცემულია ელექტროქიმიური ანალიზის უახლესი მეთოდების თეორიული საფუძვლები (პოლაროგრაფიის, ამპერმეტრიული ტიტრაციის, პოტენციომეტრიული ტიტრაციის, კულომეტრიის, მაღალი სიხშირის ტიტრაცია და სხვა) და მოყვანილია ამ ანალიზისათვის ახალი აპარატურის მაჩვენებლები. საინტერესოა, კერძოდ, ელემენტარული ტიტრირების განყოფილებები. ყოველი თავის შემდეგ მოყვანილია ბიბლიოგრაფიული სია.

И. М. Кольцов, Д. Д. Пингейн. Полярография. Госхимиздат, 1948 (508 გვ.). წიგნი შეიცავს პოლაროგრაფიის დარგში თეორიულ და პრაქტიკულ გამოყვევათა საკმარის რაოდენობას. მოყვანილია 60-ზე მეტი არარეგულარული იონის და ნაერთის პოლაროგრაფიული განსაზღვრის დახასიათება და აღწერილია ტექნიკური მასალების ანალიზის მეთოდები: სპილენძის, თუთიის, ნიკელის, მაგნიუმის, ტყვიის შენადნობების, ფოლადის, მანქანებისა და ა. შ. ცალკეული თავები შეიცავს ცნობებს ირგანულ ნაერთთა პოლაროგრაფიული განსაზღვრის შესახებ. დასვენით ნაწილში აღწერილია მყარი ელექტროდებით პოლაროგრაფირების მეთოდი და ამპერმეტრიული გატიტრების ხერხი.

ამატებში მოთავსებულია ა. ნ. ფრუშკინის სტატია პოლაროგრაფიული „მაქსიმუმების“ ბუნებაზე და მოყვანილია პოლაროგრაფიაში 1940—1947 წლების სამკვლევო მუშაობების ნაშრომების სია.

Т. А. Крюкова, С. И. Сняжкова, Т. В. Арифуева. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959 (772 გვ.). წიგნი შეიცავს პოლაროგრაფიული ანალიზის თეორიულ საფუძვლებს. დიდი ნაწილი დათმობილი აქვს სხვადასხვა მასალებში 70-ზე მეტი ელემენტის პოლაროგრაფიული განსაზღვრის პრაქტიკული მეთოდების აღწერას. აღწერილია ირგანულ შენადნობთა პოლაროგრაფიის, ამპერმეტრიული გატიტრების მეთოდები, მოყვანილია პოლაროგრაფიაში ახალ მიმართულებათა მოკლე დახასიათება. დანართი შეიცავს ნახევარტალღათა პოტენციალების შესახებ ერცელ ცხრილებს.

О. А. Сонгина. Амперметрическое (полярографическое) титрование. Изд-во „Химия“, 1967 (387 გვ.). ამპერმეტრიული გატიტრების თეორია, აპარატურა, ტექნიკა. 60 ელემენტის განსაზღვრის ამპერმეტრიული მეთოდები.

პოტენციომეტრიული და კონდუქტომეტრიული გატიტრება

В. Гилтнер. Практика потенциометрических титрований. ОНТИ, 1936 (156 გვ.). ამ სახელმძღვანელოში უმთავრესად აღწერილია გატიტრების პრაქტიკული ხერხები და მეთოდების გამოყენების სფერო, აგრეთვე მოყვანილია პოტენციომეტრიული მეთოდის გამოყენებით შენადნობთა, მანდებისა და სხვა მასალების ანალიზის მაგალითები.

И. М. Кольцов, Н. Фурман. Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935 (372 გვ.). წიგნში თავმოყრილია მასალა პოტენციომეტრიული თეორიის და პოტენციომეტრიული განსაზღვრების პრაქტიკული შესრულების შესახებ.

ელექტროწონითი ანალიზი

А. Классен. Электроанализ. ОНТИ, 1934 (356 გვ.). თარგმანი გერმანულიდან, ავტორი რიგი წლების განმავლობაში ამუშავებდა ამ მეთოდს და ამიტომ წიგნი უფრო მეტად წარმოადგენს ავტორის საკუთარი ექსპერიმენტული გამოყვევების ცნობებს. მონოგრაფია შეიცავს თავებს ელექტროანალიზის გზით 60-ზე მეტი ელემენტის დაკომპლექსისა და განსაზღვრის შესახებ. აგრეთვე ცნობებს ამ მეთოდის გამოყენებაზე ტექნიკური მასალების მანდების, სპილენძის, თუთიის, კალის, ტყვიის, ნიკელისა და სხვათა შენადნობების ანალიზის დროს.

А. Фишер и А. Шлейхер. Электроанализ. ГОНТИ, 1931 (427 გვ.). თარგმანი გერმანულიდან. სახელმძღვანელოში დაწერილი მეთოდითაა აღწერილი აჩვენებული ელექტროწონითი ანალიზის მეთოდები მორევის საშუალებით.

Ионный обмен и его применение. Изд. АН СССР, 1959 (319 გვ.). იონგაცვლის ღირებულება მომუშავე სხვადასხვა ავტორის—გამოჩენილი სპეციალისტების სტატიათა კრებული. ცალკეული სტატიები შეიცავს ცნობებს იონიტების კლასიფიკაციის შესახებ, მათ ქიმიურ შედგენილობაზე და სინთეზის მეთოდებზე; იონიტების გამოყენებაზე ანალიზურ ქიმიასში და არაორგანულ ნაერთთა სორბაციაზე. თითოეულ თავს თან ერთვის ვრცელი ბიბლიოგრაფიული სია.

Р. Блок, Р. Лестранж, Г. Цвейг. Хроматография на бумаге. Издательство, 1954 (204 გვ.).

К. Филлипс. Хроматография газов. Издательство, 1958 (114 გვ.).

О. Самуэлсон. Применение ионного обмена в аналитической химии. Издательство, 1955 (296 გვ.). წიგნში მოთავსებულია ქრომატოგრაფიული ანალიზის მეთოდები, რომლებიც მეტწილად ავტორის საკუთარი და მისი თანამშრომლების კვლევებს ემყარება. მოყვანილია ორგანული და არაორგანული იონიტების გამოყენების მოკლე ისტორიული მიმოხილვა. აღწერილია იონგაცვლელი ფისების ძირითადი თვისებები, განხილულია იონგაცვლის თეორიები და მისი გამოყენების ტექნიკა ანალიზურ ქიმიასში. აღწერილია სხვადასხვა მეტალის, ანიონების, ნახშირწყალბადების, ალკალოიდების, ანტიბიოტიკების, ვიტამინების და რიგ სხვა ორგანულ ნივთიერებათა იონების დაცლებისა და აღმოჩენის მაგალითები. აღწერილია კომპლექსურ ნაერთთა ხსნარების ელვის მეთოდების გამოყენება.

Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. В. Романов. Хроматографический анализ. Госхимиздат, 1955 (207 გვ.). წიგნში აღწერილია ქრომატოგრაფიული ანალიზის თეორია და მეთოდები, აპარატურა და აღსარბუნებთა ტიპები. განხილულია ქრომატოგრაფიული ანალიზის გამოყენება არაორგანულ ნივთიერებათა რაოდენობით და თვისებით ანალიზში, ასევე რიგ ორგანულ შენაერთთა დაცლებისა და გამოკვლევებისათვის. მოყვანილია მრეწველობისა და ტექნიკურ ანალიზში ქრომატოგრაფიის გამოყენების მაგალითები. თითოეული თავის ბოლოში დართულია ლიტერატურის სია.

ნიშანდებულ ატომთა გამოყენება ანალიზურ ქიმიასში

А. И. Бродский. Химия изотопов. АН СССР, 1957 (594 გვ.).

Использование радиоактивности при химических исследованиях (сборник). Издательство, 1954 (562 გვ.). ორივე ამ წიგნში არის სპეციალური განყოფილებები ნიშანდებულ ატომთა მეთოდების გამოყენების შესახებ ანალიზურ ქიმიასში ცალკეული პრობლემების გადასწავლაზე.

Применение меченых атомов в аналитической химии. Изд. АН СССР, 1955 (233 გვ.). წიგნი წარმოადგენს ექსპერიმენტული სამუშაოების კრებულს, რომელიც ეხება ნიშანდებულ ატომების მეთოდების გამოყენებას დასკვნის პროცესების, დასკვნის გზით ელემენტების დაცლების, ექსტრაქციების, იონგაცვლის კვლევის საკითხებს. აღწერილია აგრეთვე რადიოაქტივაციური ანალიზის მაგალითები და სხვა.

В. И. Слицын, П. Н. Кодочигов, М. М. Голутвина, А. Ф. Кузина, Э. А. Соколова. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. Изд. АН СССР, 1955 (284 გვ.). წიგნის ნაწილს დათმობილი აქვს რადიოაქტიურ ნივთიერებებთან მუშაობის საერთო პირობების აღწერას, გამოსათვლელ დანადგარებზე მუშაობის მეთოდებს და შედეგების გაანალიზებას. შემდეგ მოყვანილია ცალკეულ ტიპურ ამოცანათა დიდი რაოდენობის აღწერილობა. ამოცანები მოცემულია მითითებათა სახით ლაბორატორიული მეცადინეობების ჩასატარებლად უშუალოდ სისწავლელებში.

კომპლექსომეტრია

Комплексометрия. Госхимиздат, 1958 (245 გვ.). კრებული შეიცავს გ. შვარცენბახისა და რ. პრიზბიტლის სტატიებს კომპლექსონების გამოყენებით ქიმიური ანალიზის მეთოდის თეორიული საფუძვლების შესახებ და კომპლექსონების პრაქტიკულ გამოყენებაზე ორგანულ და არაორგანულ ნაერთთა ანალიზის დროს.

გაზთა ანალიზი

М. В. Алексеева, Б. Е. Андронов, С. С. Гурвиц, А. С. Житкова. Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий. Госхимиз-

დატ, 1954 (410 გვ.). წიგნში მოყვანილია ჰაერში სხვადასხვა მანე ნივთიერებათა განსაზღვრის მეთოდები, სადაც მთავარი ყურადღება ექცევა მუშაობის ტექნიკის აღწერას. ვახილულია არა მარტო საყურთივ გაზების, ჰალოგენების, ქლორწყალბადის, ციანწყალბადივ, დარბზხანოვანისა და ფოსფორიანი წყალბადის, არამედ სხვა შხამიანი ორგანული და არაორგანული ნაერთების განსაზღვრის მეთოდები. წიგნში მოცემულია ვერცხლისწყლისა და მისი ნაერთების, ტერტრათოლტყევის, ბარიუმის, ანიმონის, თუთიის, სპილენძის მარილების და სხვა, ნათის, სუბოღარის, ანილინის, ნიტრობენზოლის და სხვათა განსაზღვრის მეთოდები.

А. Н. Блаженнова, А. А. Ильинская и Ф. М. Рапопорт. Анализ газов в химической промышленности. Госхимиздат, 1954 (328 გვ.). წიგნი მიძღვნილია გაზთა ქიმიური ანალიზის მეთოდების აღწერისადმი. წიგნში მოცემულია საერთო ცნობები გაზთან მუშაობის ტექნიკაზე, აღწერილია სხვადასხვა სისტემის გაზანალიზატორები და სხვა ხელსაწყოები, აგრეთვე გაზთა ანალიზის დროს საჭირო რეაქტივები. მოყვანილია ქიმიური განსაზღვრის დაწეროლებითი მეთოდები ცალკეულ გაზთა, ორთქლის, შეტივინარებული მინარეუებისათვის, აგრეთვე სხვადასხვა სამრეწველო გაზთა ნარევისათვის.

Б. Г. Еремينا. Газовой анализ. Госхимиздат, 1955 (380 გვ.). წიგნში აღწერილია გაზთა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, ლაბორატორიებში გაზთა მიღების მეთოდები და მუშაობის ხერხები. დაწერილებითაა აღწერილი გაზთა ანალიზის თანამედროვე ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, აგრეთვე ანალიზის სპეციალური მეთოდები სამრეწველო და ბუნებრივ გაზთათვის. ცალკეული თავები დამობილი აქვს უახლეს ავტომატური გაზანალიზატორებისა და სიგანალიზატორების აღწერას.

Ю. А. Клячко, А. Г. Атласов—и М. М. Шапиро. Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в стали. Металлургиядат. 1953 (596 გვ.). სახელმძღვანელო ეძღვნება ქიმიური მეთოდების და ელექტრომეტრიის სხვალებით თხვეად და მყარ ფოლაღში გაზთა განსაზღვრის აღწერას, დაწერილებითაა ვახილული გაზთა ანალიზის დროს მუშაობის ტექნიკა. წიგნი შეიცავს აგრეთვე მყარ არამეტალურ ჩანართთა ელექვის ქიმიური და ელექტროქიმიური მეთოდების აღწერას, მათ რაოდენობით და თვისებით განსაზღვრას. ბოლო ნაწილში მოცემულია კარბიდის ანალიზის მეთოდები, აგრეთვე ფოლაღში ნახშირბადის ფხურე ანალიზის მეთოდები.

И. М. Корман. Анализ воздуха промышленных предприятий. Госхимиздат, 1947—1948 (271 გვ.). წიგნში, რომელიც ხუთჯერ არის გამოცემული. მუშაობის საერთო მეთოდის გარდა ვახილულია მანე აზოტმემცველი მინარეუების, აგრეთვე სამრეწველო საწარმოების ჰაერში ნაწერი და უჯერი ნახშირწყალბადების განსაზღვრის ხერხები.

В. А. Павленко. Газоанализаторы. Изд-во „Машиностроение“, 1965 (295 გვ.). აღწერილია გაზთა ანალიზის უმნიშვნელოვანესი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. მოცემულია მექანიკური, მაგნიტური, ელექტრული, ოპტიკური, ქრომატოგრაფიული, სმამული და საზღვარგარეთის ნაწარმების მასპექტრომეტრული გაზანალიზატორების მოქმედების პრინციპის. სქემებისა და კონსტრუქციების აღწერა.

В. А. Соколов. Анализ газов. Гостехиздат, 1950 (336 გვ.). სახელმძღვანელოში მოცემულია მეთოდები და ხელსაწყოები, რომლებიც გამოიყენება ბუნებრივ და სამრეწველო გაზთა, ნაწილობრივ ნეთობსაბადობის გაზთა ანალიზის დროს, მოყვანილია ნახშირწყლების გაზთა საერთო და აგრეთვე გოგირდიანი, აზოტვანი და სხვა არაორგანულ გაზთა ანალიზის მეთოდების და ხელსაწყოების დახასიათება. დიდი ყურადღება აქვს დამობილი გაზთა მიკროანალიზის თანამედროვე მეთოდებს, კერძოდ, იშვიათი გაზების ანალიზის. წიგნის ბოლო განყოფილებებში მოთავსებულია გაზთა ანალიზის ფიზიკური მეთოდების აღწერა, ხელსაწყოების ჩვენების ავტომატური ან ნახვერადატომატური რეგისტრირებით.

М. М. Файнберг. Автоматические газоанализаторы. Metallurgizdat, 1941 (127 გვ.). წიგნში ვახილულია ქიმიური და ელექტრული ანალიზატორები, რომლებიც გამოიყენება სხვადასხვა სამრეწველო გაზების და გაზთა ნარეუების შედგენილობის კონტროლისათვის, აგრეთვე მკრე კონცენტრაციის გაზთა განსაზღვრისათვის. მოყვანილია ხელსაწყოების ტექნიკური დახასიათება, აღწერილია სმონტაჟო აპარატურის ტიპები და გაზანალიზატორების დამონტაჟების წესები.

ბმნიქური ანალიზი

მადნების და მეტალების ანალიზი.

Анализ минерального сырья. Под общей редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Госхимиздат, 1956 (1055 გვ.). სახელმძღვანელოს შესავალ ნაწილში აღწერილია სინჯების შერჩევის, საშო ქიშების და მინერალების ხვედრიითი წონის განსაზღვრის მეთოდები. შემ-

დღე განხილულია არამადნეულ წიაღისეულთა ანალიზის მეთოდები. მომდევნო თავებში გადმოცემულია მინერალებისა და მადნების, შავი და ფერადი მეტალები, აგრეთვე იშვიათი ელემენტების ანალიზის მეთოდები. ელემენტების საერთო რაოდენობა, რომელთა განსაზღვრის მეთოდებია მოცემული, 40 დასახელებას აღუმატება. თითოეულ თავში მოცემულია განხილული ელემენტების ბუნებრივ ნაერთთა მოკლე დახასიათება, მოყვანილია მადნების დაშლის და ცალკეული კომპონენტების განსაზღვრის მეთოდები, აგრეთვე სრული ანალიზის მეთოდები. აღწერილია ბუნებრივი წყლებისა და მარილწყლების ანალიზის მეთოდები. თითოეულ თავს დართული აქვს ლიტერატურის სია.

А. М. Дымов. Технический анализ руд и металлов. Metallurgizdat, 1949 (483 გვ.). ავტორი აღწერს მეტალურგიული წარმოების სხვადასხვა მასალის ანალიზის ექსპრესს და ანალიზურ მეთოდებს. განხილულია რკინის ტიტანის, და ვოლფრამის მადნების, კირქვების, ფერრომენადნობების, თუჩის, ჰველემბრივი და სპეციალური ფოლადების ანალიზის მეთოდები. განხილულია აგრეთვე ნიკელის, სპილენძისა და ალუმინის შენადნობთა და ბაზიტების ანალიზის მეთოდები. ამას გარდა, წიგნში მოყვანილია ზოგიერთი საერთო საკითხები, რომლებიც დაკავშირებულია წარმოების ქიმიურ-ანალიზურ კონტროლთან, მასალების დაშლის და სინჯების მომზადების ხერხები; აგრეთვე მოკლე ცნობები მეტალებისა და მადნების ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების შესახებ.

А. М. Дымов. Технический анализ. Metallurgizdat, 1964 (335 გვ.). სახელმძღვანელოში განხილულია რკინის შენადნობებში ძირითადი კომპონენტების შემოკვლეობის განსაზღვრის ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები.

Качество материалов для полупроводниковой техники. Metallurgizdat, 1959 (192 გვ.). სტატიების კრებული, რომელშიც მოცემულია ნახევრადგამტარი მასალების ანალიზის ზოგიერთი მეთოდის აღწერა, რეაქტივები, დამხმარე მასალები და ტარაზე ტექნიკური მოთხოვნები.

Г. Лендель, Д. Гофман, Г. Брайт. Анализ черных металлов. Госхимиздат, 1934 (612 გვ.). ავტორები აღწერენ თუჩის და ფოლადის შედგენილობაში შემავალი ელემენტების განსაზღვრის ანალიზურ და ექსპრესულ მეთოდებს. აგრეთვე უახვადის, წყალბადის, აზოტის, მათი ქანგულადის განსაზღვრის მეთოდებს; აღწერენ ფეროშენადნობების, აგრეთვე მადნების, კირქვების, წილების, ნახშირების და მეტალურგიული წარმოების სხვა მასალების ანალიზის მეთოდებს.

З. С. Мухина, Е. И. Никитина, Л. М. Буданова, Р. С. Володарская, Л. Я. Поляк, А. А. Тихонова. Методы анализа металлов и сплавов. Оборонгиз, 1959 (528 გვ.). წიგნში განხილულია ფოლადის, თუჩის, ცეცხლგამძლე შენადნობების, ფეროშენადნობების და წილების, აგრეთვე ალუმინის, მანგანუმისა და სპილენძის საფუძველზე შენადნობების ანალიზის მეთოდები. მოყვანილია ამ მასალებში მალეგირებელი ელემენტების დიდი რაოდენობის განსაზღვრის მეთოდები. შესავალი თავი შეიცავს ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის მეთოდების დახასიათებას.

Н. А. Тананаев, Бесстружковий метод. Metallurgizdat, 1948 (210 გვ.). წიგნში აღწერილია ავტორის მიერ შემუშავებული მასალების თვისობრივი და ნახევრად რაოდენობრივი მარკირებული ანალიზის მეთოდები. ანალიზისათვის სიჩის აღება ხდება უშუალოდ დეტალზედან, მეკვათი დამუშავებით, ბურბუმვლას აუღებლად.

განხილულია უბერძნულ მეთოდის მეთოდის თეორია, მეთოდი და ტექნიკა, აგრეთვე; შავი მეტალების, კარბიდებისა და ფერადი შენადნობების ანალიზის მეთოდები, ჰიროფის მეტალების შენადნობთა ჩათვლით.

С. Ю. Файнберг, Н. А. Филиппова, Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, 1963 (832 გვ.). სახელმძღვანელოში აღწერილია ფერადი მეტალების, მადნებისა და მათი გამდიდრების პროდუქტების ქიმიური, ნახევრადმეტიკური და ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზების პრაქტიკული მეთოდები. პირველი თავი შეიცავს მოკლე ცნობებს ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიურ და ნახევრადმეტიკური მეთოდებზე. II თავში განხილულია სპილენძის, ტყვიის, თუთიის, კალის, დარიშხანის, ანთიმონის, ბისმუტის, ნიკელის, კობალტის, მოლიბდენის, ვოლფრამის რკინისა და ვოგირდის განსაზღვრის მეთოდები მადნებსა და კონცენტრატებში. III თავი შეიცავს ტყვიის, თუთიის, კალის, მოლიბდენისა და ვოლფრამის, მადნებისა და კონცენტრატების პოლიმეტალური მადნების სრული ანალიზის მეთოდების აღწერას, აგრეთვე წილებისა, რომლებიც მიიღება ფერადი მეტალების გამოდნობის დროს. IV თავში აღწერილია ფერადი მეტალების, მადნების ანალიზის პოლაროგრაფიული მეთოდები. ბოლო განყოფილება დათმობილი აქვს სპილენძის, თუთიის, ანთიმონის, ნიკელის, მოლიბდენისა და ვოგირდის ნაერთთა ფაზურ ანალიზს.

წყლის ანალიზი

С. М. Драчев, А. С. Разумов, С. Б. Бруевич, Б. А. Скопинцев, М. Т. Голубева. Методы химического и бактериологического анализа воды. Медгиз, 1953 (280 გვ.). წიგნში აღწერილია წყალში ხსნადი ორგანული და არაორგანული ნივთიერებების ფიზიკური თვისებებისა და ქიმიური მდგენილობის თვისებით გამოკვლევების რაოდენობითი განსაზღვრის უწყლახე მეტად სარწმუნო მეთოდები. მნიშვნელოვანი ადგილი აქვს დათმობილი საველე პირობებში წყლის ანალიზის მეთოდებს. წიგნში წყლის ჩვეულებრივი კომპონენტების ანალიზის გარდა მოყვანილია ნაკლებად გავრცელებული ელემენტების—ადრინის, ტყეის, თუთის, სპილენძის ფტორის, ქრომის, სელენის განსაზღვრის მეთოდების აღწერა.

Дж. Митчел, Д. Смит. Акваметрия (методы определения воды в различных материалах). Издательство, 1952 (427 გვ.). წიგნი წარმოადგენს ანალიზურ ქიმიამი ფიზიკის რეაქტივის გამოყენების შესახებ ლიტერატურის მიმოხილვას. წიგნში მოცემულია წყლის განსაზღვრის სხვადასხვა მეთოდების მიმოხილვა, აღწერილია ანალიზის მეთოდები ფიზიკის რეაქტივის გამოყენებით; ამასთან ერთად, რიგი ხელსაწყოები და მეთოდია ექსპერიმენტულად შემოწმებულია ავტორების მიერ. მოცემულია სხვადასხვა ორგანულ და არაორგანულ ნარჩენებში, აგრეთვე სამრეწველო მაშაქებში წყლის შემცველობის განსაზღვრის მეთოდები. მომდევნო განყოფილებებში ავტორები აღწერენ რეაქტივებს, რომლებიც გამოიყენებენ წყლის გამოყოფით ან შთანთქმით და რომელთა გამოყენება შესაძლებელია რიგ ორგანულ ნაერთთა ფუნქციონალური ჯგუფების განსაზღვრისათვის.

А. А. Резников, Е. П. Муликовская, Методы анализа природных вод. Гостеолиздат, 1954 (235 გვ.). წიგნი პრაქტიკულ სახელმძღვანელო გეოლოგიური დაწესებულებების ლაბორატორიებისათვის. მასში მოყვანილია მუნიციპალიტეტის წყლების კლასიფიკაცია, სიჩქების შერჩევის ხერხები, მოყვანილია ცნობები საველე ჰიდროქიმიური ლაბორატორიების ორგანიზაციის შესახებ. დიდი ყურადღება აქვს დათმობილი კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების აღწერას; კოლორიმეტრიული, ფოტოკოლორიმეტრიული, პოლაროგრაფიული და ელექტრომეტრიული მეთოდებს; წიგნში მოცემულია წყლის ქიმიური ანალიზის უწყლახე მეტად შემოწმებული მეთოდები.

ორგანულ ნაერთთა ანალიზი

К. Бауэр. Анализ органических соединений. Издательство, 1953 (488 გვ.). წიგნში აღწერილია უმნიშვნელოვანესი კლასების და ორგანულ ნაერთთა ცალკეულ წარმომადგენლებს—ნახშირწყალბადების, ქალოგენწარმოებულების, სპირტების, ფენოლების, ეთერების, ნიტროწარმოებულების, ამინების, ალდეჰიდების, ეტრონების, მჟავების, ნახშირწყლების, ცხიმების, ალკალიდებისა და სხვა. აღმოჩენის, იდენტიფიკაციისა და რაოდენობითი განსაზღვრის მეთოდები. თითოეული კლასისათვის მოცემულია საერთო ჯგუფური რეაქტივების მიმოხილვა და აღწერილია კლასის მთავარი წარმომადგენლების აღმოჩენისა და რაოდენობითი განსაზღვრის სპეციფიკური მეთოდები. ყოველ თავს დართული აქვს ლიტერატურის სია.

М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, 1949 (120 გვ.). წიგნში აღწერილია სხვადასხვა სისტემის მიკროანალიზები, აპარატურა, აგრეთვე ნახშირბადის, წყალბადის, ქალოგენებისა და გოგირდის ერთი წონაიდან განსაზღვრის ჩქარი მიკრომეთოდები. ამას გარდა, მოცემულია ენგბადის და ვერცხლისწყლის განსაზღვრის მეთოდები.

Дж. Нидерль, В. Нидерль. Микрометоды количественного органического анализа. Госхимиздат, 1949 (276 გვ.). წიგნში აღწერილია ორგანულ ნივთიერებებში ცალკეული ელემენტებისა და ფუნქციონალური ჯგუფების რაოდენობითი განსაზღვრის ძირითადი მიკროანალიზური და მოლეკულური წონის განსაზღვრის მეთოდები. დიდი ყურადღება მიექცა მუშაობის ტექნიკის აღწერას.

სამკურნალო ნივთიერებების ანალიზი

Я. А. Финалков. Методы исследования лекарственных веществ. Медгиз, 1946 (362 გვ.). წიგნის ზოგად ნაწილში აღწერილია ფიზიკური, ოპტიკური და ქიმიური მეთოდები, რომლებსაც კვლევის დროს იყენებენ. სპეციალურ ნაწილში აღწერილია ცხიმების, ცილის, ეთეროვანი ზეთების ფისების ანალიზის მეთოდები. განხილულია აგრეთვე მცენარეულობის, რთულ ფარმაკეპტულ და ქიმიურ-ფარმაკეპტულ პრეპარატების კვლევის ხერხები.

ქიმიურ-ფარმაცევტული და სამკურნალო ნივთიერებათა კვლევის ოფიციალური მეთოდები მოთავსებულია საკავშირო სსრ კავშირის სახელმწიფო ფარმაცოპიაში.

ხაკვებ პროდუქტთა ანალიზი

М. С. Шапиро, Г. Г. Трайнина. *Лабораторный контроль в общественном питании*. Госторгиздат, 1949 (312 გვ.). ავტორები აღწერენ კულონარული ნაყეთობის და საყვები (ხორცეულის, თევზეულის, რძის ნაწარმების და სხვა) პროდუქტების, ალკოჰოლური და უალკოჰოლო სასმელების და ქურტლულობის კვლევის მეთოდებს. აღწერილ მეთოდებს საფუძვლად უდევს მოთხოვნა, რომელსაც უყენებს საყვებ პროდუქტებს ჩვენში მოქმედი სტანდარტები. მოყვანილია ლიტერატურის სია.

ნეთობის პროდუქტების ანალიზი

Б. М. Рыбак. *Анализ нефти и нефтепродуктов*. Гостоптехиздат, 1948 (608 გვ.). წიგნი განხილულია სინჯების შერჩევის ხერხები, აგრეთვე ნეთობპროდუქტების კვლევის ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. ცალკე თავია მიძღვნილი ნეთობპროდუქტების ქიმიურ შედგენილობის განსაზღვრისათვის. დანართში მოყვანილია ლიტერატურის დასახელება.

სასამართლო-ქიმიური (ტოქსიკოლოგიური) ანალიზი

А. В. Степанов. *Судебная химия*. Мелгиз, 1951 (341 გვ.). წიგნი აღწერილია ორგანულ მასალებში მომწამლავ ნივთიერებათა თვისებითი აღმოჩენისა და რაოდენობითი განსაზღვრის მეთოდები. მოცემულია ორგანულ ნივთიერებათა დაშლის მეთოდები, აქროლადი შხამებისა და მინერალური შთავების ტუტეებისა და მომწამლავი მარილების ოზოლირების ხერხები და ანალიზის მსჯელობა არაორგანული საწმალავების განსაზღვრის დროს. განხილულია აგრეთვე ალკალიდებისა და აქროლადი მომწამლავი ორგანულ ნივთიერებების გამოწვლადისა და განსაზღვრის მეთოდები.

პერიოდული ლიტერატურა ანალიზურ ქიმიაში

Заволская лаборатория—ежемесячный журнал ГНТК СМ СССР, გამოდის 1932 წლიდან. ეურნალში ქვეყნდება შრომები მადნების, მეტალების, ცეცხლგამძლეების, ნახშირების, გაზთა, ორგანული და არაორგანული ქიმიური პროდუქტების, წყლის, ცხიმების და სხვათა ქიმიური ანალიზის ახალი მეთოდების შესახებ. ეურნალში აშუქებენ წარმოებაში ლაბორატორიული კონტროლის თანამედროვე ფიზიკურ მეთოდებს: სპექტრალურს, მანკიტურს, რენტგენულს და სხვა. აგრეთვე მეტალების მექანიკური გამოცდის ახალ მეთოდებს. აღწერენ სხვადასხვა მასალების გამოსადეგლად ახალ ხელსაწყოებისა და აპარატურის კონსტრუქციებს.

Журнал аналитической химии — გამოდის 1946 წლიდან საკავშირო სამეცნიერო აკადემიის მიერ, თვეში ერთხელ. ეურნალი აქვეყნებს ანალიზური ქიმიის დარგში თეორიულ ნაშრომებს; გამოკვლევებს არაორგანულ და ორგანულ ანალიზის ახალ ფიზიკურ-ქიმიური და სხვა მეთოდების შემუშავების შესახებ, იხილავს საზღვარგარეთის ნაშრომებს ანალიზური ქიმიის დარგში.

ეურნალში გამოქვეყნებულ სტატიებში მოცემულია ანალიზური მეთოდების გამოყენების შესაძლებლობა მეცნიერების სხვადასხვა დარგში (გეოლოგიის, მინერალოგიის, გეოქიმიის, ბიოლოგიის და სხვა) და მრეწველობის სხვადასხვა სფეროში.

Труды комиссии по аналитической химии. Изд-во АН СССР. ქიმიური ანალიზის მეთოდების შესახებ სტატიების კრებული, გამოდის წელიწადში ერთხელ.

Реферативный журнал „Химия“. გამოდის საკავშირო სამეცნიერო აკადემიის სამეცნიერო საინფორმაციო ინსტიტუტის მიერ, 1953 წლიდან. ეურნალში არის ანალიზური ქიმიის განყოფილება, სადაც მოთავსებულია სამშულო და საზღვარგარეთის ყველა ორიგინალური ნაშრომის. სამეცნიერო რეფერატები ანალიზური ქიმიის სფეროში, რომლებიც გამოქვეყნებულია სხვადასხვა ეურნალებში, შრომებში და კრებულებში. მოცემულია წიგნების და სტატიების ანოტაციები ან წიგნის ბიბლიოგრაფიული აღწერა და მიმოხილვითი ხასიათის სტატიები. მოყვანილია პატენტების აღწერა. ეურნალი გამოდის თვეში ორჯერ. ეურნალის წლიურ კომპლექტებს თან ერთვის მაჩვენებლები, რომლებიც აადვილებს აუცილებელი ცნობების მოძიებას.

Zeitschrift für analytische Chemie. ეურნალი დაარსებულია ცნობილი გერმანელი ქიმიკოსის ფრედრიხსონის მიერ 1862 წ. ეურნალში იბეჭდება ორიგინალური სტატიები და რეფერატები მსოფლიო ლიტერატურის ანალიზური კიბის სფეროში გამოქვეყნებულ სამუშაოებზე.

Analytical Chemistry. ამერიკის ქიმიური საზოგადოების ყოველთვიური ეურნალი. 1947 წლამდე გამოდიოდა Analytical Edition of Industrial and Engineering Chemistry-ის სახელწოდებით. ეურნალი აქვეყნებს ორიგინალურ, ასევე მიმოხილვითი ხასიათის სტატიებს ანალიზური კიბის სხვადასხვა საკითხებზე.

A. И. Бусев, Аналитическая химия. Указатель литературы на русском языке за 1941—1952 гг. Изд-во АН СССР, 1956 (401 გვ.). სამეცნიერო სტატიების საგნობრივი და საავტორო ცნობარი, რომლებიც დაბეჭდილია საბჭოთა ეურნალისა და კრებულებში.

სახელმწიფოებრივი საერთო საკავშირო სტანდარტები

საბჭოთა კავშირში მრეწველობის მოპოვებითი და დამუშავებითი მთელი ძირითადი პროდუქცია სტანდარტიზებულია. ეს ნიშნავს, რომ პროდუქციისა და ნაყოობათა ყველა სახე უნდა შეესაბამებოდეს გარკვეულ ტექნიკურ პირობებს, ეიღრე მათ გამოიყენებდეს წარმოება ან გამოუშვებდეს ქარხანა. პროდუქციის ხარისხის შესაბამისობის დადგენა პირობებისადმი ხდება ეკლესის სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით, რომელთა შორის ქიმიური ანალიზის მეთოდებს ერთ-ერთი ძირითადი ადგილი უჭირავს.

თითოეული სახის პროდუქციისადმი ტექნიკური პირობები, აგრეთვე ეკლესის მეთოდები, რომლებიც გამოყენებულია ნაყოობათა სტანდარტის დადგენის დროს მუშავდება, უწყებებისა და სამინისტროების ლაბორატორიებსა და სამეცნიერო-ეკლესიით ინსტიტუტებში, შემდეგ კი მტკიცდება სსრკ მინისტრთა საბჭოსთან არსებულ სტანდარტების ზომისა და გამოიხილეს ხელსაწყოების კომიტეტის მიერ. სტანდარტები დამტკიცების შემდეგ ებეულობს ოფიციალურ ხასიათს და მთელი საბჭოთა კავშირის საზოთ სავალდებულო ხდება მათი გამოყენება და შესრულება. კომიტეტის მიერ დამტკიცებულ სტანდარტების ტექნიკური პირობები ელის მეთოდების აღწერით ატარებს საკავშირო სახელმწიფო სტანდარტის სახელწოდებას (შემოკლებით—ГОСТ).

იმ შემთხვევაში თუ ელებს დროს გამოიყენება ეკლესის ქიმიური მეთოდები, ისინი აგრეთვე სტანდარტიზებულნი და ებეულობენ ოფიციალურ ხასიათს. ქიმიური ანალიზის სტანდარტული მეთოდები სავალდებულოა მზა პროდუქციის ან ნედლეულის გამოეკლესის დროს, აგრეთვე დამკვეთსა და შემსრულებელს შორის დავის წარმოშობის შემთხვევაში. პროდუქციისა და ნახეყარფაბრიკატების ხარისხის შიგა ქარხნული კონტროლი წარმოების პროცესში შეიძლება ჩატარდეს არასტანდარტული მეთოდითაც: სტანდარტული ქიმიურ მეთოდად ამტკიცებენ უფრო მეტად შემოწმებულსა და საიფლო მეთოდებს.

სახელმწიფო საერთო საკავშირო სტანდარტი ჩეულებრივ შეიცავს შემდეგ ნაწილებს:

1. ნაყოობათა განსაზღვრა და თვისებები.
2. ტექნიკური პირობები.
3. სიწყების მიღებისა და შერჩევის წესები.
4. გამოცდის მეთოდები.
5. შეფუთვა და მარკირება.

„გამოცდის მეთოდები“-ის განყოფილებაში დაწერილებითაა აღწერილი ანალიზის მეთოდია-ამისათვის საჭირო რეაქტივები და მათდამი მოთხოვნები (მითითება შესაბამის ГОСТ-ზე), ხსნარების მომზადების წესები, აპარატურა და ხელსაწყოები. მოყვანილია აგრეთვე ანალიზის შედეგების დასაშვები ელიმილებანი. მეთოდის აღწერისას ჩეულებრივ არ მოჰყავთ პროცესების დახსნათება, ანალიზის დროს მიმდინარე რეაქციათა ტოლომები და ა. შ. ამიტომ მეთოდის სწორი და შეგნებული დაუფლებსათვის საჭიროა შესაბამის სახელმძღვანელოში მეთოდის საფუძვლის გაეონობა.

მრეწველობის ერთ რომელიმე პროდუქციისათვის ГОСТ-ები უფრო მეტად გამოიცემა ცალკე კრებულების სახით.

ГОСТ-ების რაოდენობა ძალზე დიდია. მათი გამოყენების გასაიოლებლად და საჭირო ГОСТ-ის მონახვისათვის გამოუშვებულა: „სახელმწიფო სტანდარტების ცნობარი“ (სახ. სტანდარტ-ეცემლობა, 1961 წ.). მასშია ყველა მოქმედი სტანდარტი საბჭოთა კავშირში საერთო საკავშირო სტანდარტების დამტკიცების მომენტიდან მოყოლებული, 1961 წლის 1 იანვრამდე, ინფორმაცია

ხელახლად დამტკიცებულ სტანდარტებზე და სტანდარტებში შეტანილ ცვლილებებზე ქვეყნდება ყოველთვიურ ჟურნალში «სტანდარტების ინფორმაციული ცნობა».

ГОСТ-ების ცნობარში, უწინარეს ყოვლისა, მოყვანილია მათი კლასიფიკაცია, მრეწველობის დარგების მიხედვით და მათი სრული ჩამოთვლა, ამ კლასიფიკაციის მიხედვით, შემდეგ მანქანების გამოყენების გაიოლების მიზნით მოყვანილია ГОСТ-ების ჩამოთვლა. ობიექტების მიხედვით ანბანური თანმიმდევრობით და, ბოლოს, ГОСТ-ების მზარდი ნომრების მიხედვით. «ცნობარის» მიხედვით ძნელი არ არის დაედგინოთ საჭირო ГОСТ-ის ნომერი და სახელწოდება და აგრეთვე არსებობს თუ არა ГОСТ-ი პროდუქციის ამა თუ იმ სახეობაზე.

II. სამართავომრისო ატომური წონები

სახელწოდება	სიმბოლო	ატომური ნომერი	ატომური წონა	
			ნახშირბადის სკალის მიხედვით	უანგბადის სკალის მიხედვით
1	2	3	4	5
აზოტი	N	7	14,0067	14,008
ალუმინი	Al	13	26,9815	26,98
ანთიმონი	Sb	51	121,75	121,76
არგონი	Ar	18	39,946	39,944
ამერიციუმი	Am	95	[243]	(243)
აქტინიუმი	Ac	89	(227)	(227)
ასტათიუმი	At	85	(210)	(210)
ბარიუმი	Ba	56	137,34	137,36
ბერილიუმი	Be	4	9,0122	9,013
ბერკლიუმი	Bk	97	(247)	(247)
ბისმუტი	Bi	83	208,980	209,00
ბორი	B	5	10,811	10,82
ბრომი	Br	35	79,904	79,914
გადოლინიუმი	Gd	64	157,25	157,26
გალიუმი	Ga	31	69,72	69,72
გერმანიუმი	Ge	32	72,59	72,60
გოგირდი	S	16	32,064	32,066
დარიუმანი	As	33	74,9216	74,91
დისპროზიუმი	Dy	66	162,50	162,51
ევროპიუმი	Eu	63	151,96	152,0
ეისმენტიუმი	Es	99	(254)	(254)
ერბიუმი	Er	68	167,26	167,27
ვანადიუმი	V	23	50,942	50,95
ვერცხლი	Ag	47	107,868	107,878
ვერცხლისწყალი	Hg	80	200,59	200,61
ვოლფრამი	W	74	183,85	183,86
თალიუმი	Tl	81	204,37	204,39
თორიუმი	Th	90	232,038	232,05
თულიუმი	Tu	69	168,934	168,94
ინდიუმი	In	49	114,82	114,82
იოდი	I	53	126,9044	126,91
ირიდიუმი	Ir	77	192,2	192,2
იტერბიუმი	Yb	70	173,04	173,04
იტრიუმი	Y	39	88,905	88,92
კადმიუმი	Cd	48	112,40	112,41
კალა	Sn	50	118,69	118,70
კალიუმი	K	19	39,102	39,100
კალიფორნიუმი	Cf	98	[252]	(252)
კალციუმი	Ca	20	40,08	40,08
კიურიუმი	Cm	96	(247)	(247)
კობალტი	Co	27	58,9332	58,94
კროპტონი	Kr	36	83,80	83,80
კურჩატოვიუმი	Ku	104	[264]	[264]
ლანთანი	La	57	138,91	138,92
ლაურენსიუმი	Lr	109	[256]	[256]
ლითიუმი	Li	3	6,939	6,940
ლუტეციუმი	Lu	71	174,97	174,99
მგნიუმი	Mg	12	24,305	24,313
მანგანუმი	Mn	25	54,9380	54,94
მენდელეევიუმი	Md	101	[257]	[257]
მოლიბდენი	Mo	42	95,94	95,95
ნატრიუმი	Na	11	22,9898	22,991
ნახშირბადი	C	6	12,01115	12,011
ნეოდიუმი	Nd	60	144,24	144,27
ნეონი	Ne	10	20,179	20,183
ნეპტუნიუმი	Np	93	[237]	(237)
ნიკელი	Ni	28	58,71	58,71
ნიობიუმი	Nb	41	92,906	92,91

1	2	3	4	5
(ნობელიუმი)	(No)	102	(255)	(255)
ოსმიუმი	Os	76	190,2	190,2
ოქრო	Au	79	196,967	197,0
პალადიუმი	Pd	46	106,4	106,4
პლატინა	Pt	78	195,09	195,09
პლუტონიუმი	Pu	94	[244]	[244]
პოლონიუმი	Po	84	[210]	[210]
პრაზეოდიუმი	Pr	59	140,907	140,92
პრომეთიუმი	Pm	61	(147)	(147)
პროტაქტინიუმი	Pa	91	(231)	(231)
უანგზალი	O	8	15,9994	16
რადიუმი	Ra	88	(226)	(226)
რადონი	Rn	86	(222)	(222)
რენიუმი	Re	75	186,2	186,22
რკინა	Fe	26	55,847	55,85
როდიუმი	Rh	45	102,905	102,91
რუბიდიუმი	Rb	37	85,47	85,46
რუთენიუმი	Ru	44	101,07	101,1
სამარიუმი	Sm	62	150,35	150,35
სელენი	Se	34	78,96	78,96
სილიციუმი	Si	14	28,086	28,09
სკანდიუმი	Sc	21	44,956	44,96
სპილენძი	Cu	29	63,546	63,54
სტრონციუმი	Sr	38	87,62	87,63
ტანტალიუმი	Ta	73	180,948	180,95
ტელური	Te	52	127,60	127,61
ტერბიუმი	Tb	65	158,924	158,93
ტექნეციუმი	Tc	43	(99)	(99)
ტიტანი	Ti	22	47,90	47,90
ტუვია	Pb	82	207,19	207,21
ურანი	U	92	238,03	238,07
ფერმიუმი	Fm	100	(257)	(257)
ფლუორი	F	9	18,9984	19,00
ფოსფორი	P	15	30,9738	(30,975
ფრანციუმი	Fr	87	(223)	223)
ქლორი	Cl	17	35,453	35,457
ქრომი	Cr	24	51,996	52,01
ქსენონი	Xe	54	131,30	131,30
ცეზიუმი	Cs	55	132,905	132,91
ცერიუმი	Ce	58	140,12	140,13
ციზკი	Zn	30	65,37	65,38
ციროკონიუმი	Zr	40	91,22	91,22
წყალბადი	H	1	1,00797	1,0080
ჰაფნიუმი	Hf	72	178,49	178,50
ჰელიუმი	He	2	4,0026	4,003
ჰოლმიუმი	Ho	67	164,930	164,94

ფრჩხილებში ჩასმული რიცხვები აღნიშნავს იზოტოპის მასურ რიცხვს ნახევრად დაშლის ყველაზე ხანგრძლივი პერიოდით.

III. ლოგარითმები და ანტილოგარითმები

ლოგარითმები

რიცხვები											პროპორციული ნაწილები								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0049	0066	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	6	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	5	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	5	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	5	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10

რიცხვები	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	პროპორციული ნაწილები								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
											40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6508	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
48	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6

რიცხვები	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	პროპორციული ნაწილები								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9029	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9536	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9921	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

ანტილოგარიფები

ლოგარიფები											პროპორციული ნაწილები								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1586	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5

ლოკალიზაცია											პროპორციული ნაწილები									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9										
											1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	6	
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	6	
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6	
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6	
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6	
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6	
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7	
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7	
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	6	6	7	
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7	
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7	
.56	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7	
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8	
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8	
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8	
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8	
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8	
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4427	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.65	4467	4477	4487	4496	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10	
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10	
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10	
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10	

ლოტარია											პრობორტული ნაწილები								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	6	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5688	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

საგანთა სპივნელი¹

ა

პეტროპოლისი გატიტერა 516, 517
ადენდი 161, 501
ადსორბციული ანალიზი 88
ადსორბცია
ზედაპირული 77, 78
მზარდი კრისტალის ზედაპირზე 77
შინაგანი 82, 84, 85
აზიდი ნატრიუმის 438
ალიზარინი 290
ალუმინი, განსაზღვრა 222, 243
ალური ფოტომეტრია 19
ალური ფოტომეტრი 19
ამალგამატორი 462
ამალგამები 456
თუთისა და სხვა მერტალების 460
თხევადი 429, 460
ამიაკი, განსაზღვრა 398
ამპერმეტრიული გატიტერა 513
ადსორბციული 88
ამარატურული მეთოდები 508 და შემდ.
ელექტროწონითი 228 და შემდ.
დალექვის სისრულის გასინჯვა 246
ელექტროკიმიური მეთოდები 508 და შემდ.
მუშაობის ტექნიკა 244
ხელსაწყოები 244
გაზმოკულობითი მეთოდები 521
გაზებისა 521 და შემდ.
განმეორებადობა 28, 31
დრო 27, 38.
კატალიზური მეთოდები 435, 437
კინეტიკური მეთოდები 435, 436
კირქვის 199
კოლორიმეტრიული 276 და შემდ. 299 და შემდ.
კონდუქტომეტრიული 17, 509
კულომეტრიული 269 და შემდ.
ლუმინესცენციური 278

ანალიზი

მგრძნობიარობა 27, 36, 37
მოკულობითი 27, 311 და შემდ.
გამოთვლები 331, 334, 336
მეთოდები 508 და შემდ.
ნეფელომეტრიული 278
პოლაროგრაფიული 254 და შემდ.
ამარატურა 266
მეტალბისა 259 და შემდ.
თვისებითი 254
რადიონობითი 257
პოტენციომეტრიული 17, 509
რადიონობითი 7, 8, 9
მიკრო 169
ულტრამიკრო 169
რაციონალური 13
რთული მასალებისა 532 და შემდ.
ზოგადი 12
სიზუსტე 27, 28
სილიკატის 538
სინჯური 488
სპექტროფოტომეტრიული 276 და შემდ.
სტიბიუმის 536
ტიმოგრაფიული შენადნობის 534
ტიტრიმეტრიული 311 და შემდ.
ტურბიდიმეტრიული 278
ფაზური 12, 13
ფერადი შენადნობის 534
ფიზიკური მეთოდები 15, 16
ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები 508 და შემდ.
ფლორესცენციური 278
ფოტომეტრიული 17, 276 და შემდ.
სინათლის შთანთქმის გაზომვა 291
ქიმიური მეთოდები 22
ქრომატოგრაფიული 88
შედევების სიზუსტე 28
შედევების განმეორებადობა 31
წონითი 41 და შემდ.
გამოთვლები 181
განსაზღვრის მაგალითები 180 და შემდ.
ოპერაციის ტექნიკა 173

¹ სპივნელი შეადგინა დ. ლელუკამ.

ანალიზური კონცენტრატი 113, 114
ანიონიტები 94
არაწყალგატიტერა 382
არგენტუმმეტრია 487
არეომეტრი 16
ასკარიტი 227
ატომური წონები 573 (ცხრ.)
რაიონალური („მოზგენებითი“) 160
აქროლადი ნიეთიერებების გამოხდა 137
აქტივტორები 432
აქტივობა, იონების 67
აქტორი 419
აქტეპტორი 77, 419
აღდგენა
ნახშირორჟანგის გარემოში 427
წინასწარი 426
მეთოდები 407 და შემდ.
აღმდგენელები
აქროლადი 428
სამუშაო ხსნარები 433
ხსნარების მდგრადობა 435
აწონა 152 და შემდ. 157
შესწორებები 153 და შემდ.
მლშაობის ტექნიკა 152 და შემდ.
პრინციპი 146

ბ

ბისმუტი, გატიტერა ტრილონიტ 30
ბიურეტი 162
ბორის მჟავა, განსაზღვრა 401
ბრომატმეტრია 458, 463
ბრომიდები, განსაზღვრა 495
ბორაქსი 384
ბუ გე რ-ლა მ ბ ე რ ტ-ბ ე რ ი ს კანონი 282
ბუფერული ხსნარები 352

გ

გადაბაბა 233
გადალეკვა 105
გაზანალიზატორები 523
ГХ — 1 526, 527
ო რ ს ი ს 526
ВТИ 530
გაზების შთანთქმის მეთოდი 523
გაზვალუმეტრია 521
გაზმოცულობითი მეთოდები 521, 530
გაზომეტრი 526
გაზების ანალიზი 27, 521 და შემდ.
გაზური ქრომატოგრაფია 90, 91
გამრეცხი ხსნარები 103
გამხსნელები
ხსნადობაზე გაეგნა 64, 65
ორგანული 140, 288
გამორეცხვის მეთოდები 90
გამრეცხვა ნალექების 97, 103, 175

გაზურება 107, 178
დანაქარგები 137, 540.
ტიგელების 179
გატიტერა 311
ავტომატური 516
აღსორბციული ინდიკატორებით 490
ამონიუმის როდანილი 493
ამპერმეტრიული 513
არაწყალხსნარებში 382
აღმდგენელებით 319, 426
ბიქრომატი 456, 459
ბრომატი 458, 463
გრაფიმეტრიული 25
დამთავრების წერტილი 315
დამგაგაგებით 319, 426
ელექტრომეტრიული 509
ენადატი 457
ვერცხლის ნიტრატი 491.
ვერცხლისწყლის ნიტრატი 497
ვერცხლის მარილებით 488, 491
იოდით და თიოსულფატით 467 და შემდ..
კალორუმის როდანილი 493
კალორიმეტრიული 292
კონდუქტომეტრიული 511
კულონმეტრიული 272
გარე აღდგენით 272
შინა აღდგენით 272
ქრომატი 273
მალალსინშირული 513
მაჩვენებელი 321
ინდიკატორის 362
მეტალთა მარილების 504
მეაეების 358 და შემდ. 383 და შემდ.
მეაეურ-ფუქური 319, 382
მრუდები 322, 324, 367, 369, 370, 372, 414;
პერმანგანატი 439 და შემდ.
პოტენციომეტრიული 509
სიზუსტე 320
ფოტოფელომეტრიული 443
ფოტოტურბიდიმეტრიული 514
ფუქეებით 358 და შემდ. 383 და შემდ.
ქლორიდების 488, 489
ქრომატების, კულონმეტრიული 274
ცლომილება 373, 376, 379

გატიტერის ცლომილება 373, 376, 379
გაფილტერა 176
გაზურება 107, 108, 178
დანაქარგები 137
ტიგელების 179

დ

დალეკვა 97 და შემდ. 176, 487
ამონიუმის ჰიდროქანგი 120, 184
განმეორებითი 105
ელექტროლიზური 228
კოლექტორით 77, 113

დალექვა

- უბფერონით 184
- ზეთოდები 235, 487 და შემდ.
- მეტალების 235, 237
- სისრულე 175, 176, 246
- სპეციალური მეთოდით 105
- სულფიდების 116
- ტემპერატურა 100
- ფარდობითი ცდომილება 98
- ფტორიდების 499
- ძირითადი აცეტატების 121
- წონით ანალიზში 175
- ხეჩხები 101
- ჰიდროლიზური 121, 184
- ჰიდროქსიდების 118
- ჰიდროქსიდების სუსპენზიებით 121
- ჰომოგენური 101

დაქანგვის მეთოდები 407 და შემდ.
 დამკანავეები; ხსნარების მდგომარეობა 436

დამლექვაები 97 და შემდ.

- არაროგანული 116
- კონცენტრაცია 99
- ორგანული 122, 131
- რაოდენობა 99
- ფარული 102

დარიშხანი, იოდმეტრიული განსაზღვრა 468, 482

დაუთვა ელემენტებისა 23, 41 და შემდ.

- დაწევა გაზებისა 523
- დენსიტომეტრია 16
- დექსტრინები 471
- დიულომეტრი 17
- დითიზონი 143, 306
- დითიზონატები 144
- დიმეთილგლიოქსიმი 127, 215
- დინიტროფენოლები 403
- დისპერსია 31
- დიფენილამინი 424, 460
- დიფენილბენზილინი 425
- დიფენილთიოკარბაზონი 143
- დიფენილკარბაზონი 496
- დიქლორფლუორესციინი 493
- დუბლირების მეთოდით 292

ფ

ეთილენდიამინოტეტრაამეავა 318, 488, 501
 ელექტროგაეკლითი პოლიმერები 96

- ელექტორდი
- ინდიკატორული 270, 509
- მინის 512
- ქინჰიდრონული 511
- წყალბადის 232, 400

ელექტროლიზი

- ვერცხლისწყლის კათოდით 243
- ელონმეტრის დამთავრების დადგენა 270
- შიგა 241

- ელექტროლიზური დალექვა 45
- ელექტროწონითი ანალიზი 244 და შემდ.
- ელექტრი 90
- ელუირების მეთოდით 90
- ემისიური სპექტრული ანალიზი 19
- ერიოპროპილენი I (ეკმ—T) 502
- ექსტრაგენტები 143
- ექსტრაქცია 44, 140 და შემდ.

გ

- განადატმეტრია 457
- განალიზი, განსაზღვრა 428
- გარიშხანის ლურჯი 425
- ვოლტ-ამპერული მრუდები 255
- ვერცხლი
- განსაზღვრა შენადნობში 494
- ნიტრატები 491

თ

- თაქსიუმული ჰალოგენები 139
- თანდალექვის მოუღენა 75, 76, 77, 113
- თერმოგრაფიკატრია 112
- თერმოკონდუქტომეტრია 513
- თითბერი, ანალიზი 250
- თიმოლურჯი 361, 362
- თიმოლურჯის 358, 361, 363
- თუთის ამალგამა 460
- თხევადი ფაზის წარმოქმნა 44

ი

- იზომორფიზმი 83
- იზომორფული ნარევეები 83
- ინინოდიამარეავა 500
- ინდიკატორები 315
- ადნობიკული 490
- ბლოკირებული 505
- გარე 316
- გატიტრის მაქვენებელი 362, 363 (ცხრ.)
- დაქანგვის და აღდგენის 423
- დისოციაციის კონსტანტები 358 (ცხრ.)
- ერთფერა 362, 403
- იოდმეტრის 472
- კომპლექსონმეტრის 501
- მეტაქრომული 501
- ორგანული გამხსნელებით ექსტრაგირებ-
 დი 317
- ორფერა 362, 403
- სპეციფიკური 501
- სუსტი 362, 405
- უნივერსალური 361, 403
- ფერადი (შეფერილი) 317, 508
- ფერის გადსულის ინტერვალი 360, 361
 (ცხრ.), 404
- ფიზიკურ-ქიმიური 317, 339
- ფლორესცენტური 317
- ქემილუმინესცენტური 318

ინდიკატორები
ქრომატომეტრიის 463
შერჩევა 363
შეფერვა 358 (ცხრ.)
შეფერვის დამოკიდებულება pH-ზე 358
შეფერვის შემცველი დამკანგავ პოტენ-
ციალზე დამოკიდებულებით 423
შეუქცევადი 426
შიგა 316
ძლიერი 362, 404
ჯგუფები 317, 318
ინდუქტორი 419
ინტერფერომეტრია 18
იოდი
გაწმენდა 472
სანუშაო ხსნარი 472
იოდიდები, განსაზღვრა 495
იოდანი სახამებელი 471
იოდურია 467 და შემდ.
იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია 93
იონგაცვლითი ნიეთიერებები 93
იონიტები 94
თხევადი 96
იონური
ატმოსფერო 67
ძალა 68
იონური გაცელა 88

კ

კაღმომი
ამალგამა 460
მეტალების, მიღება 461
კათოდი ვერცხლისწყლის 255
კალა, განსაზღვრა
წონითი 207
ტიპოგრაფიულ შენადნობში 337
კალიუმი
ბრომატი 463
ბიკრომატი 459
კობალტნიტრიტით გატიტვრა 556
პერმანგანატი 439
როდანიდი 493
კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ხსნარი 439
კალიუმში, განსაზღვრა
პერმანგანატმეტრიული 447
სილიკატში 548
წონითი 196
კანონი
ბუგერ-ლამბერტ-ბერიის 282
ლამბერტის 282
ფარადეის 270
კარბომეტრი, თერმოელექტრული 17
კატალიზური კოფეციენტი 437
კატიონიტები 94
კატიონები, განსაზღვრა ერთად თანაობისას 505
კირქვა, ანალიზი 199

კოაგულაცია 73
კოფეციენტი
აქტიუობის 67, 68, 69 (ცხრ.)
შთანთქმის 282
შესწორების 334
კოლექტორი 77, 113
კოლოიდები 73
კოლორიმეტრი 292
კოლორიმეტრიული ანალიზი 24, 276 და შემდ.
კოლორიმეტრიული გატიტვრა 292
კოლორიმეტრია 17, 24, 276 და შემდ.
კომპარატორი 404
კომპლექსები
დისოციაციის კონსტანტები 504
როდანიდული 279
სამზავი 145
ქლორიდული 142
პალოგენური 279
კომპლექსონები, გამოყენება 500
კომპლექსწარმოქმნელები 132, 133
კომპლექსწარმოქმნის მეთოდები 487 და შემდ.
კონდუქტომეტრია 17, 511
კონდუქტომეტრიული ანალიზი 17
კონსტანტები
განაწილების 140
ინდიკატორთა დისოციაციის 358 (ცხრ.)
კომპლექსის უმდგარადობის 60
კონცენტრაცია
გრაფიკული გამოთვლა 354
კოლორიმეტრიული განსაზღვრა 403
ნორმალური 334
შემოწმება ამპერმეტრიული მეთოდით 271
წყალბადის იონების (pH) 99, 341 და შემდ.
კონცენტრაციის ნაშრავლი იონთა 67
კრიოლითი 499
კრისტალი პირველადი 72, 73
კრისტალიზაციის ცენტრი 73
კულომეტრები 273
კულომეტრია 269
ელექტრობის რაოდენობის გაზომვა 273
ელასთიკაცია მეთოდებისა 271
ქულომეტრიული ანალიზი 269 და შემდ.
კუბფერონი 128, 129

ლ

ლამბერტის კანონი 282
ლაკმუსი 361, 363
ლუმინესცენციური ანალიზი 278
ლუმინოლი 318

მ

მაგნიუმი, განსაზღვრა
ბრომატმეტრიული 463, 464
სილიკატში 549
წონითი 201
მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატი 463

მანგანუმი, განსაზღვრა
დარიზმან-ნიტრიტული (არსენიტული) მე-
თოდით 533
პერმანგანატმეტრიული 451
სილიკატში 549

მარილები

მეტალუმის გატიტვრა კომპლექსონმეტრია-
ში 504
მეავე 350
მეავიანობის გავლენა 504
მრავალფუძიანი მეავეების 348
სუსტი მეავეების და ძლიერი ფუძეების 346

მარილშოში 17

მარილის ცდომილება 377
მარილმეავეა, ნორმალობის დადგენა 384
მას-სპექტრული ანალიზი 17
მდალსიხშირული გატიტვრა 513
მეთილიისფერი 361
მეთილნარინჯი 358, 359, 363
მეთილწითელი 358, 361, 362
მერკურიმეტრია 496
მეტალგრაფია 18
მინა ქიმიური 160
მ ი ხ ა ე ლ ი ს ს ხელსაწყო 403
მოლიბდენის ლურჯი 426
მომდევნო დალექვა 77, 103
მ ო რ ი ს მეთოდი 492

„მოწვი“ 381

მოცულობითი ანალიზი 311 და შემდ.

მოცულობითი მეთოდი 23

მოცულობები, გაზომვა 162, 163

მეავეები

იოდმეტრიული განსაზღვრა 483
მრავალფუძიანი 345
სუსტი 243
ძლიერი 289

მეაუნმეავე 390, 441, 442

მრუდეები

ვოლტ-ამპერული 255
გამორცხვის 90
გ ა უ ს ი ს 30
გატიტვის 320, 322, 324, 414
ექსპონენციალური (მაჩვენებლიანი) 274
კინეტიკური 436
საკალიბრო 437
სინათლის შთანთქმის 284

მურექსიდი 503

6

ნაირსაწონი 150, 159

ნალექები 46

აღსორბტია ზედაპირზე 77, 78
ამორფული 73, 78, 79, 100
აქროლება 108
გამრეცხი 103
გარეცხვა 97, 103, 175

ნალექები

გაფილტვრა 103
გაშრობა 106
გახურება 107, 178
დაწდობა 103
კრისტალური 73
მომწიფება 119
მოთხოვნები 46
პეპტიზაცია 103
სიწმინდე 79
სსნადობა 44 და შემდ. 50
მეავეებში 54
საერთო იონების სიჭარბისას 55
კომპლექსწარმომქმნელების სიჭარბისას 59

ჰიგროსკოპიულობა 110, 111 (ცხრ.)

ჰიდროლიზი 55

ნალექების გარეცხვა 97, 103, 175

ნატრი მწვავე და ნატრიუმის კარბონატი, გან-
საზღვრა ნარევიში 394

ნატრიუმი

განსაზღვრა ცინკურანილატეატით 557
თიოსულფატი 469, 470, 473
სამუშაო სსნარი 473
კარბონატი 384, 386, 391, 392, 393
ოქსალატი 441

ნატრიუმის აზიდი 438

ნატრიუმის ატეატის გატიტვრა არაწყალსსნარ-
ში 397

ნატრიუმის დიეთილდითოკარბამინატი 143

ნატრიუმის კარბონატისა და ნატრიუმის ჰიდ-
როკარბონატის განსაზღვრა ნარევიში 392

ნატრიუმის ნიტროპრუსიდი 496

ნახშირორქანგი, განსაზღვრა 137

ნახშირეანგი, გაზომვითიული განსაზღვრა თუქ-
სა და ფოლადში 530

ნახშირწყალბადები, განსაზღვრა 529

ნეიტრალიზაციის მეთოდი 319, 358 და შემდ.

ნეიტრალური წითელი 358, 361

ნ ე რ ნ ს ტ ი ს ფორმულა 412, 414

ნეფელომეტრია 18, 278

ნიკელი, განსაზღვრა

სპილენძის მინარევის 252

ფოლადში 219

წონითი 215

α-ნიტროზო-β-ნეტოლი 127

ნიტროზოფენილჰიდროქსილამინი 128, 129

ნიტროფენოლები 403

ნიშანდებული ატომების მეთოდი 33

ნიშნადი ციფრებისადმი მოპყრობის წესები 31

ნორმალეები 340

ნორმალობა, განსაზღვრა 337

მ

ოკლეზია 77, 81, 85

ოპტიკური სიმკვრივე 282

ორგანოლითები 94

ოქსიმი 127
ოქსიგინოლინი 129, 222
ორგანული თანდამლეკაეები 115

3

პეპტიზაცია 103
პერმანგანატმეტრია 439 და შემდ.
პეტროგრაფიული ანალიზი 18
პიკნომეტრი 16
პიპეტები 165
გაზური 525
მშთანთქმელი 525
პირიტი, გოგირდის განსაზღვრა 194
პიროკატეხინური იისფერი 503
პოლარიზაცია 230
პოლაროგრაფები 256, 260, 261, 262
პოლაროგრაფი 266 და შემდ.
პოლაროგრაფიული ანალიზი 254 და შემდ.
აპარატურა 266
მეტალების 259
ორგანული შენეერთების 265
რაოდენობითი 257
თვისებითი 254
პოლარომეტრია 19
პოლიმერები, ელექტრონგაეელითი 96
პოტენციალი
აღდგენის (გამოყოფის) 256, 257 (ცხრ.)
დამჟანგაეი 407, 408, 409
ელექტროლის 230
ნახეეარტალლის 256
ნახტომის 510
ნორმალური (სტანდარტული) 232
პოტენციომეტრიული ანალიზი 17, 509
პრეეეზიული ფტომეტრია 17, 18, 278 და შემდ.

რ

რადიკალები 122
რადიკტიეაკიური მეთოლი 21
რადიკტიური იზოტოპების მეთოლი 19, 20
რეაქტიეები 170
რეაქტიის სიჩქარე 335
დიფერენციალური განტოლება 437
რედუქტორები 431, 461
რეიტერი 150
რენტგენ-სპექტროგრაფიული ანალიზი 19
რეოსტატები 244
რეფრაქტორები 18
რიეი

დამჟანგაეი პოტენციალების 409
კატიონების 94
ძაბების 232

რკინა, განსაზღვრა 183
კულორიმეტრიული 299
პერმანგანატმეტრიული 443
სილიკატში 432, 547, 548

რკინა
ქრომატმეტრიული 462
წონითი 183, 188
რკინის სულფოსალიკური კომპლექსი 521

ს

საზომი კოლები 166
სასწორები 146 და შემდ.
ანალიზური 146 და შემდ.
აგებულება 149
დემჟერული 157
ერთჟამიანი 159
მგრძნობიარობა 148, 153
მედეეობა 149
მოთხოენები 148
ნულეეანი წერტილი 152, 156
სისწორე 149
წონასწორობის წერტილი 152, 156
მოელის წესეი 150
ტორზიული 159
საწყისი ნეითიერებები 338
არგენტუმმეტრია 487
მეეეებითა და ფუქებით გატიტერა 384, 389
პერმანგანატმეტრია 441
სახამებელი 471
სილიკატები 538
სილიციუმჟეეეა, განსაზღვრა 138, 542
სილიციუმჟოლიდენის მეეეა 426
სინწყური ანალიზი 488
სკალის მეთოლი 291
ს შ ი ტ ის მეთოლი 552
სპექტროფტომეტრები 297, 298
სპექტროფტომეტრია 17, 276
სპექტროპოექტორები 19
სპილენძი, განსაზღვრა
თითებერში 250
ელექტროწონითი 247
იოდმეტრიული 177
მინარეეებისა ნიკელში 252
სულფატები
განსაზღვრა მეტალებში 438
დალეეეა 116
ხსნადობა მეეეებში 56
ხსნადობის ნამრავლი 117 (ცხრ.)
სულფონახშირი 93
სულფოსალიცილური კომპლექსი რკინის 501
სტანდარტული ნიშნები 340
სტანდარტული სეიიების მეთოლი 291
სტიბიუმი, განსაზღვრა 536

ტ

ტალები პოლაროგრაფიული 255
ტიტანი, განსაზღვრა
კოლორიმეტრიული 302
სილიკატში 447, 548
ტიტრი 311, 336

ტრილონი 5 504
 ტრილონმეტრია 504
 ტურბიდიმეტრია 278
 ტუქე მეტალები, განსაზღვრა 549, 554
 თითბერში 252
 ელექტროწონითი 251
 კოლორიმეტრიული 305
 ტიპოგრაფიულ შენაღობში 538
 წონითი 208
 ტყვია-კალის სარჩილი 213

ფ

ფაზა 44
 ფაზური ანალიზი 44
 ფაზური გაყოფა 44
 ფ ა რ ა ლ ე ი ს
 კანონი 270
 რიცხვი 270, 412
 ფაქტორი
 გადათვის 188, 336
 ინტენსივობის 421
 ფენილანტრანილის შვევა 425, 460
 ფენოლფტალეინი 358
 ფენოლწითელი 358, 361
 ფერმოლიბდენი, ანალიზი 431
 ფილტრის ქაღალდის მასა 105
 ფილტრები 176
 ფიქსანალი 339
 ფლოტაცია 105
 ფლორესცენი 490, 492
 ფლორესცენციური ანალიზი 278
 ფოლადი, ნიკელის განსაზღვრა 219
 ფოტოგრაფიის მეთოდი 489
 ფოტოელექტროკოლორიმეტრები 295
 ფოტოელემენტები 19, 295
 ფოტოკოლორიმეტრია 295
 ფოტოკოლორიმეტრები 295, 296
 ფოტომეტრი 294
 ფოტომეტრიული ანალიზი 18, 276
 ფოტომეტრია, პრეცეზიული 17, 18, 278 და შემდ.
 ფუძეები 345
 ფტორმეტრია 498

ჭ

ქაღალდი
 მაკერირებული 105, 209
 მოშაღება 105, 209
 ფილტრის 176
 ქემილუმინესცენცია 518
 ქვარტირება 539
 ქინიდრონი 511
 ქლორი, განსაზღვრა ორგანულ შენაერთებში 497
 ქლორიდები, განსაზღვრა 494
 აღსორბციული ინდიკატორებით 492

ქლორიდები
 გატიტრით 489, 494
 მერკურდიმეტრიული 497
 მ ო რ ი ს მიხედვით 492
 ქრომატოგრაფია 89
 ქრომატოგრაფია 88
 ქრომატოგრაფიული ანალიზი 88
 ქრომატოგრაფი 88
 გაზების 90, 91
 განმანაწილებელი (ქაღალდის) 89, 91
 დალექვითი 93
 დინამიური 89
 იონგაცვლითი 89, 93
 მოლკულური აღსორბციული 89
 სტატიური 89
 ქრომატომეტრი 459
 ქრომატები, კოლორიმეტრიული გატიტრება 274
 ქრომი, განსაზღვრა 533
 ქრონომეტრიული ხერხი 437
 ქსილენური ნარინჯი 503

ყ

ყვეენარის სასწორი 112
 შენაღობები
 ტიპოგრაფიული, ანალიზი 534
 ფერადი, ანალიზი 534
 შენიღობა 59, 132, 133, 505
 შთანთქმის სპექტრები 283
 შიგაკომპლექსური ნაერთები 124
 შუქფილტრები 248

ჩ

ჩანაცვლების მეთოდი 328
 ჩართვის ნაერთები 471

ც

ცემენტაცია 241
 ცეცხლის მეთოდი 89

ძ

ძაბვა
 გავლენა ელექტროლიტურ დალექვაზე, 2კა დაშლეს 230
 ძირითადი ნივთიერებები, იხ. საწყისი ნივთიერებები
 ძმარმეა, განსაზღვრა 396

წ

წარმოქმნილი რეაქტივების მეთოდი 101
 წერტილი
 გატიტრის დამთავრების 315
 ეკვივალენტობის 314, 321
 განსაზღვრა 508 და შემდ.
 ნული (სასწორების) 152, 156

წონაკი 173

განსაზღვრა 174

ფაქტორული 182

წონითი ანალიზი 41 და შემდ.

გამოთვლა 181

განსაზღვრის მაგალითები 180 და შემდ.

ოპერაციის ტექნიკა 173

წონითი ფორმა 106 და შემდ.

წყალი

განსაზღვრა წონითი 224

იონური ნამრავლი 342

სიხისტე

არაკარბონატული 395

გრადუსით 396

დროებითი 330

კარბონატული 395

კომპლექსონმეტრიული განსაზღვრა 506

საერთო 396, 506

ქიმიურად დაკავშირებული 137

პიგროსკოპიული 175

წყალბადის ზეჟანგი, განსაზღვრა 449

წყალბადი, განსაზღვრა 525

წყალბადური კავშირი 128

წყალბადური მაჩვენებელი (pH) 341

გველენა დამყანგავ პოტენციალზე 416

გამოთვლის გრაფიკული მეთოდი 354

კოლორიმეტრიული განსაზღვრა 403

ფოტომეტრიული განსაზღვრა 402

პილროჯანგების წყალბადის იონების კონ-

ცენტრულია 119 (ცხრ.)

წყლის იონური ნამრავლი 342

წყლის სიხისტე, განსაზღვრა 330, 395, 506

შ

პურკელი ქიმიური 160 და შემდ.

გასუფთავება 173

კვარცის 161

მინის 160

საზომი 162

პლატინის 166

ფაიფურის 161

ხ

ხელატური კავშირი (ბმა) 124

ხელატური ნაერთები 124

ხსნადობის ნამრავლი 47

სულფიდების 117 (ცხრ.)

ხსნადობა ნალექების 44 და შემდ.

გამხსნელების მოქმედება 64

გარეშე იონების გაველენა 67:

ზღვარი 50

მეავებში 54

ტემპერატურაზე დამოკიდებულება 66

ფიზიკური პირობებზე დამოკიდებულება 64:

ხსნარები

აორთქლება, ამოშრობა 175

ხსნარები

ბუფერული 352

გამრეცხი, შერჩევა 103

გატირული 311, 388

ნორმალობის განსაზღვრა 337:

კოლოიდური 73

კონცენტრაცია წყალბადის იონების 341.

და შემდ.

იონური ძალა 68

მოცულობის გაზომვა 100; 162, 163:

მეავების 343

მეაეიანობის რეგულირება 505

მყარი 83

მშთანთქმელები გაზური ანალიზისათვის 529-

ნატრიუმის ტუტის 390

ნორმალობა 311

ობტიკური სიმკვრივე 282, 284

სამუშაო

აღმდგენლების 433

ვერცხლისწყლის ნიტრატის 497.

იოლის 469, 472

კალიუმის ბრომატის 463

კალიუმის ბიქრომატის 459

კალიუმის პერმანგანატის 439

მარილმჟავას 388

ნატრიუმის თიოსულფატის 469, 470, 473:

ტუტეების 388

სტანდარტული 312

ფერი 283

ფუძეების 346

შეფერვის ინტენსივობა 281, 291

ჰ

პალოგენები, განსაზღვრა 139, 141:

ჰაფნიუმი 19

ჰ ე ი გ რ ი ს მრიცხველი 90

ჰეტეროპოლიმეავები 280

პილროჯანგები, დალექვა 118.

დალექვის pH 119, 120. (ცხრ.),

ჰომოგენური დალექვა 101.

შ ი ნ ა ა რ ს ი

წ ი ნ ა ს ი ტ ყ ვ ა ო ბ ა	3
შ ე ს ა ვ ა ლ ი	7
თ ა ე ი 1. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის ამოცანები და მეთოდები	7
§ 1. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზი, მისი მნიშვნელობა და განვითარება	7
§ 2. ზოგადი ქიმიური ანალიზი და ფიზიკური ანალიზი	12
§ 3. მთავარი კომპონენტებისა და შინარეგების განსაზღვრა	14
§ 4. ქიმიური ანალიზის ფიზიკური მეთოდები	15
§ 5. რაოდენობითი ანალიზის ქიმიური მეთოდების კლასიფიკაცია	22
§ 6. ანალიზის სიზუსტე, მგრძნობიარობა და დრო	27

ნ ა წ ი ლ ი პ ი რ ე ლ ი

რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის გაზომვაზე დაფუძნებული მეთოდები

გ ა ნ ე ო ფ ი ლ ე ბ ა I. გრავიმეტრიული (წონითი) ანალიზი და ელემენტების დაცი- ლების მეთოდები	48
თ ა ე ი 2. ნალექების ხსნადობა	43
§ 7. ელემენტების ფაზური დაცილების მეთოდები	43
§ 8. ნალექებისადმი წყენებული მოთხოვნები რაოდენობით ანალიზში	46
§ 9. ხსნადობის ნაშრავლი	47
§ 10. ნალექების ხსნადობა ქარბი საერთო იონების თანაობისას	50
§ 11. ნალექების ხსნადობა შედეგში	54
§ 12. ნალექების ხსნადობა კომპლექსწარმოქმნელების თანაობისას	59
§ 13. ნალექთა ხსნადობის დამოკიდებულება ფიზიკურ პირობებზე	64
თ ა ე ი 3. მყარი ფაზის წარმოქმნის პირობები და გამყოფი ზედაპირის თვისებები	72
§ 14. კრისტალური და ამორფული ნალექები	72
§ 15. თანდალექვის მოვლენების ზოგადი დახასიათება	75
§ 16. ამორფული ნალექების წარმოქმნა და აღსორბცია ზედაპირზე .	79
§ 17. ოქლუზია	81
§ 18. ქრომატოგრაფიული ანალიზი; იონური გაეკლა .	88
თ ა ე ი 4. დალექვის პირობები და წონითი ფორმის მიღება	97
§ 19. დალექვის პირობები და ნალექების ვარეცხვა	97
§ 20. წონითი ფორმის მიღება	106
§ 21. თანდალექვის მოვლენის გამოყენება რაოდენობითი ანალიზში (დალექვა კო- ლექტორთან)	113
§ 22. არაორგანული დამლექავები	113
§ 23. ორგანული დამლექავები	122
§ 24. კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენება შემნიღბავ საშუალებად	132
თ ა ე ი 5. აქროლად ნივთიერებათა გამოხდის და ექსტრაქტაციის მეთოდები .	135
§ 25. პიგროსკოპიული და ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრა	135
§ 26. აქროლად ნივთიერებათა გამოხდის მეთოდით ანალიზის მაგალითები	137
§ 27. ექსტრაქტაცია	140
თ ა ე ი 6. ზელსაწყობები, კუტრელი და რეაქტივები	146
§ 28. ანალიზური სასწორის აგებულება	146
§ 29. აწონის ტექნიკა	152

§ 30. ქიმიური მინა, კვარცი და თაფური	169
§ 31. საზომი ჭურჭელი	162
§ 32. პლატინისა და სხვა მეტალების ნაკეთობანი	166
§ 33. მიკრო- და ულტრა მიკრორაოდენობითი ანალიზი	169
§ 34. ქიმიური რეაქტივები	173
თ ა ვ ი 7. წონითი ანალიზის ოპერაციების ტექნიკა	173
§ 35. ანალიზისათვის ხსნარებისა და ჭურჭლის მომზადება .	175
§ 36. დალევა და გაფილტვრა	175
§ 37. ნალექების გახურება	178
თ ა ვ ი 8. წონითი განსაზღვრის მავალითები	180
§ 38. რაოდენობითი ანალიზის ლაბორატორიაში მუშაობის წესები	180
§ 39. გამოთვლები წონით ანალიზში	181
§ 40. რკინის განსაზღვრა	183
§ 41. გოგირდისა და სულფატების განსაზღვრა	190
§ 42. კალციუმის განსაზღვრა	196
§ 43. მაგნიუმის განსაზღვრა	201
§ 44. კალის განსაზღვრა	207
§ 45. ტყვიის განსაზღვრა	210
§ 46. ნიკელის განსაზღვრა	215
§ 47. ალუმინის განსაზღვრა	222
§ 48. წყლის განსაზღვრა	224
გ ა ნ ყ ო თ ი ლ ე ბ ა II. რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრის ელექტრო- ქიმიური და ოპტიკური მეთოდები	228
თ ა ვ ი 9. ელექტროწონითი ანალიზი	228
§ 49. ანალიზში ელექტროლიტური დალევის ზოგადი დახასიათება .	228
§ 50. ძაბვის მნიშვნელობა მეტალების ელექტროლიზური გამოყოფის დროს .	230
§ 51. მეტალების დალევის ფიზიკური პირობები	235
§ 52. მეტალების დალევის ქიმიური პირობები	237
§ 53. შიგა ელექტროლიზი	241
§ 54. მეტალების ელექტროლიზით დაცილება ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებით	243
თ ა ვ ი 10. ელექტროწონითი განსაზღვრის მავალითები	244
§ 55. ხელსაწყოები და მუშაობის ტექნიკა	244
§ 56. სპილენძის განსაზღვრა	247
§ 57. ტყვიის განსაზღვრა	251
§ 58. სპილენძის მინარევის განსაზღვრა მეტალურ ნიკელში შიგა ელექტროლიზის მე- თოდით	252
თ ა ვ ი 11. პოლაროგრაფიული და კულონომეტრიული ანალიზი	254
§ 59. პოლაროგრაფიული მეთოდის თეორიული საფუძვლები	254
§ 60. პოლაროგრაფიული ანალიზის აპარატურა	265
§ 61. კულონომეტრიული ანალიზი	269
თ ა ვ ი 12. ფოტომეტრიული ანალიზი	276
§ 62. კოლორიმეტრიული და სპექტროფოტომეტრიული ანალიზი	276
§ 63. შეფერილი შენაერთების ხსნართა ოპტიკური თვისებები	281
§ 64. შეფერილი ნაერთების წარმოქმნის პირობები	285
§ 65. სინათლის შთანთქმის გაზომვის მეთოდები ფოტომეტრიულ ანალიზში	291
თ ა ვ ი 13. კოლორიმეტრიული განსაზღვრების მავალითები	299
§ 66. რკინის განსაზღვრა	299
§ 67. ტიტანის განსაზღვრა	302
§ 68. ტყვიის განსაზღვრა	305

ნ ა წ ი ლ ი მ ე ო რ ე

ტიტრიმეტრიული (მოცულობითი) ანალიზი. რეაქტივის რაოდენობის გაზომვაზე დაფუძნებული მეთოდები

თ ა ვ ი 14. მოცულობითი ანალიზის ზოგადი დებულებანი	311
§ 69. მოცულობითი ანალიზის მეთოდების ზოგადი დახასიათება .	315
§ 70. ეკვივალენტობის წერტილი. ინდიკატორები	314
§ 71. მოცულობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია .	318
§ 72. ვატიტრის სიზუსტე	323
§ 73. ჩანაცვლების მეთოდი და ნაშთების მეთოდი	328
§ 74. ვანგარიშებიანი მოცულობით ანალიზი	331
§ 75. სამუშაო ვატიტრული ხსნარების ნორმალობის განსაზღვრა	337
თ ა ვ ი 15. შეავებს, ფუძეებისა და მარილთა ხსნარების წყალბად-იონთა კონცენტრაცია	341
§ 76. წყალხსნარების წყალბად-იონთა კონცენტრაცია .	341
§ 77. შეავების და ფუძეების ხსნარები	343
§ 78. სუსტ შეავეთა და ძლიერ ფუძეთა მარილები	346
§ 79. ბუფერული ხსნარები	352
§ 80. ხსნართა pH-ის გამოთვლის გრაფიკული წესი	354
თ ა ვ ი 16. შეავებითა და ფუძეებით ვატიტრება (ნეიტრალიზაციის მეთოდი) .	358
§ 81. ინდიკატორის ფერის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე	358
§ 82. ინდიკატორების შერჩევა შეავებითა და ტურტეებით ვატიტრებისას	363
§ 83. ვატიტრის მრუდები	367
§ 84. ფუძე-შეავეური ვატიტრის ცდომილება	373
§ 85. ფუძე-შეავეური ვატიტრება არაწყალხსნარებში	382
თ ა ვ ი 17. შეავებითა და ფუძეებით ვატიტრის მაგალითები	383
§ 86. შეავეს სამუშაო ვატიტრული ხსნარის დამზადება	383
§ 87. ტურტის სამუშაო ვატიტრული ხსნარის დამზადება	388
§ 88. Na_2CO_3 -ისა და NaHCO_3 -ის განსაზღვრა	391
§ 89. Na_2CO_3 -ისა და NaOH -ის ნარევი განსაზღვრა	394
§ 90. წყლის კარბონატული სიხისტის განსაზღვრა	395
§ 91. მჟარშეავეს განსაზღვრა, ნატრიუმის აცეტატის ვატიტრება არაწყალხსნარში .	396
§ 92. ამიაკის განსაზღვრა	399
§ 93. ბორის შეავეს განსაზღვრა	401
§ 94. pH-ის ფოტომეტრიული განსაზღვრა	402
§ 95. ინდიკატორების (შეავეთა ტიპის) შეფერვის გადასვლის ინტერვალის განსაზღვრა.	404
თ ა ვ ი 18. ჯანგვა-ალდგენის მეთოდები	407
§ 96. ღაქანგვის პოტენციალი	407
§ 97. ხსნარის pH-ის გაელენა ღაქანგვის პოტენციალზე	415
§ 98. ღაქანგვისა და ალდგენის შეუღლებული რეაქციები	419
§ 99. ღაქანგვა-ალდგენის მეთოდში გამოყენებულ ინდიკატორები	423
§ 100. წინასწარი ალდგენის მეთოდები	425
§ 101. ალდგენლების სამუშაო ტიტრირანი ხსნარები	433
§ 102. რეაქციის სიჩქარე. ანალიზის კინეტიკური და კატალიზური მეთოდები .	435
თ ა ვ ი 19. პერმანგანატი ვატიტრება (პერმანგანატმეტრია)	437
§ 103. კალუმის პერმანგანატის სამუშაო ტიტრირანი ხსნარის დამზადება .	439
§ 104. რკინის განსაზღვრა	443
§ 105. კალუმის განსაზღვრა	447
§ 106. წყალბადის ზეჯანგის განსაზღვრა	449
§ 107. მანგანუმის განსაზღვრა	451
თ ა ვ ი 20. ბიქრომატი, ბრომატითა და ვანადატი ვატიტრება. თხევადი ამლგამებისა და რედუქტორების გამოყენება	456
§ 108. ბიქრომატი, ბრომატითა და ვანადატი ვატიტრის მეთოდების ზოგადი დახასიათება	455

§ 109. ბიქრომატივით გატიტერა (ქრომატმეტრია)	457
§ 110. ბრომატივით გატიტერა (ბრომატმეტრია)	463
თ ა ვ ი 21. იოდითა და თიოსულფატით გატიტერა (იოდომეტრია)	467
§ 111. მეთოდის ზოგადი დახასიათება	467
§ 112. სამუშაო ხსნარების მომზადება	472
§ 113. სპილენძის იოდმეტრიული განსაზღვრა	477
§ 114. დარიშხანის იოდმეტრიული განსაზღვრა	482
§ 115. მეთაქვის იოდმეტრიული განსაზღვრა	483

თ ა ვ ი 22. დალექვისა და კომპლექსწარმოქმნის მეთოდები	487
§ 116. დალექვისა და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების საერთო დახასიათება	487
§ 117. გატიტერა ვერცხლის მარილებით (დალექვის მეთოდი)	489
§ 118. ვერცხლის მარილების, კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდის ხსნარებით გატიტერის მავალითები	491
§ 119. ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლის მარილების გატიტერა	496
§ 120. ქლორის განსაზღვრა ორგანულ ნაერთებში	497
§ 121. ფტორმეტრია	498
§ 122. კომპლექსონების გამოყენება	500
თ ა ვ ი 23. ეკვივალენტობის წებტილის დადგენის ელექტროქიმიური და ოპტიკური (აპარატურული) მეთოდები, ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები	503
§ 123. ელექტროქიმიური მეთოდები	508
§ 124. ფოტოტურბიდიმეტრიული გატიტერა	514
§ 125. ავტომატური გატიტერა	516

ნ ა წ ი ლ ი მ ე ს ა მ ე

გაზებისა და რთული მასალების ანალიზი

თ ა ვ ი 24. გაზთა ანალიზი	528
§ 126. გაზების ანალიზის მეთოდების ზოგადი დახასიათება	521
§ 127. ქიმიური შთანთქმის გაზანალიზატორები	523
§ 128. ნახშირბადის განსაზღვრა გაზმოცულობითი მეთოდით თუქსა და ფოლადში	530
თ ა ვ ი 25. რთულ მასალათა ანალიზი	532
§ 129. ფერადი შენადნობის ანალიზი	534
§ 130. სილიკატის ანალიზი	538
§ 131. ტუტე-მეტალების განსაზღვრა სილიკატებში	549

დ ა ნ ა რ თ ე ბ ი

ლიტერატურა ანალიზურ ქიმიისში. სახელმწიფო საერთო საკავშირო სტანდარტები	558
საერთაშორისო ატომური წონები	573
ლოგარითმები და ანტილოგარითმები	575
საგანთა საძიებელი	581

რედაქტორი გრ. ს ა ლ ა რ ა ძ ე
გამომცემლობის რედაქტორი დ. ლ ე ლ ე ყ ვ ა
ტექნიკური ი. ხ უ ც ი შ ვ ი ლ ი
კორექტორი მ. ვ ა ჩ ე ი შ ვ ი ლ ი

ზემოწერილია დასაბეჭდად 19/V-75
ქალაქის ფორმატი 70X108/16
ნაბეჭდი თაბახი 52,15
სააღრიცხვო-საგამომცემლო თაბახი 48,15

შეკვეთა 1756

ტირაჟი 2000

ფასი 2 მან. 15 კაპ.

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა,
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 14
Типография Тбилисского университета,
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 1.

თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა,
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 1
Издательство Тбилисского университета,
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 14.

**Анатолий Кириллович Бабко
Игорь Владимирович Пятницкий**

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

(на грузинском языке)

**Издательство Тбилисского университета
Тбилиси 1975**