

312.71(075)
გ-133

ა. ა. ბაბქო. მ. ვ. პიპინიძე

ტაღმენობითი
ანაღიზი

ა. ქ. ბაბუკო, ი. ვ. პიაგონიძე

რადიონობითი ანალიზი

თარგმანი

მისამი (გადამუშავებული და შემსემული) გამოცემიდან

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



თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
თბილისი 1975

543/41(0753)

543
545
ა 188

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

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 თანამშრომელთა მიერ.



52825

✓

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1975.

20506

Б

m-608(08)—75

წ ი ნ ა ს ი ტ ყ ვ ა ო ბ ა

რაოდენობით ანალიზში მუშაობის დამწყები სტუდენტებისათვის პირველი ამოცანაა ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრის კლასიკური მეთოდების თეორიული საფუძვლების შესწავლა, მეორე, ასევე მნიშვნელოვანი ამოცანა — შეისწავლოს ცალკეული ანალიზების შესრულება ყველაზე უფრო გავრცელებული წინითი, ტიტრიმეტრიული 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 წიაღისეულის 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 რადიაქტიური 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 ქიმიაც ინტენსიურად ვითარდებიან და სპეციალისტი განუწყვეტლივ უნდა ამდიდრებდეს თავის ცოდნას მეცნიერული ჟურნალების 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 სპეციალისტის ჟურნალის ახალ ნომერში. მაგრამ ანალიზის პრაქტიკული მეთოდების შესწავლის შემდეგ სტუდენტს საერთოდ არ შეუძლია ანალიზური ქიმიის თანამედროვე ჟურნალებში გაიგოს მუშაობის საგანი და მეთოდები. ჟურნალში გამოქვეყნებული შრომების უმრავლესობაში გამოყენებულია ისეთი მეთოდები, რომლებიც სწორად სრულებით არ განიხილება ზოგად კურსში, როგორიც არის მაგალითად, ექსტრაქცია, თანდალექვა, კრომატოგრაფია, 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 დამყვინებული ტრადიციები: პრაქტიკულში მოცულობა მცირეა. ამასთან ტექნიკური ხასიათის სიმწიფეების გამო, ასეთ პრაქტიკულში სტუდენტს შეუძლია გაცნოს მეთოდთა მხოლოდ მცირე რაოდენობას, მაგალითად ელექტროქიმიურ ან ოპტიკურ მეთოდებს. დასახელებული სპექტრის სასწავლო გეგმებში 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, სპექტრულში სპექტროფოტომეტრიის საკითხები უეჭველად მოითხოვს მეტ ყურადღებას სპექტროფოტომეტრის ანაწყობისადმი. ამავე დროს მეთოდის ქიმიური დახასიათება — პირობების გავლენა განსაზღვრავს კომპონენტის ნაერთში სრულად გადაყვანაზე, უფრო ადვილი გასაგებია სხვა საკითხების შესწავლისას, რომლებიც დაკავშირებულია რეაქციის პროდუქტის წარმოქმნის წონასწორობებთან. სპექტრაქტიკულში პოლაროგრაფიის შესწავლისას აუცილებელია ბევრი დრო დაეთმოს პოლაროგრაფის აწყობას და მეთოდის ტექნიკურ მხარეს. ამასთანავე ელექტროდების პრინციპი, განსაზღვრაზე 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 გაცნოს არა მარტო თეორიისა 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 გავცვილია როგორც ზოგადი კურსის ზოგიერთი დამატება ან დანართი, როგორც წინა გამოცემებში, 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 გატიტერებასა და სხვა „არაკლასიკურ“ მეთოდებში. მესამე გამოცემაში მთავარი ცვლილებები და დამატებანი დაიყვანება შემდეგამდე.

ამოღებულია რამდენიმე პრაქტიკული ამოცანა პოლაროგრაფიიდან და სხვა. ეს გაკეთებულია იმ მიზნით, რომ წიგნის მოცულობის გაზრდის გარეშე შეგვეტანა ზოგიერთი დამატება. მთავარი დამატებაა საკონტროლო კითხვები. გამოცდილება გვიჩვენებს, რომ რომელიმე ამოცანის სქემის გაცნობის შემდეგ, მოსწავლე ხშირად იმახსოვრებს მუშაობის ხერხებს, მაგრამ მეთოდის პრინციპი ღრმად არ ესმის. სტუდენტი ხშირად იფიქრებს, რომ პრაქტიკულში ხსნიან არა კერძო ამოცანებს, არამედ ანალიზური მეთოდების უამრავი რაოდენობის ტიპურ მაგალითებს; ამასთანავე ამ მეთოდოკათა მნიშვნელობა, ზოგჯერ რაოდენობითი ანალიზის კურსის ზღვრებს სცილდება. ჩვენი მიზანია არა მარტო ცალკეული მეთოდების 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 კოლოკიუმზე

მასწავლებელთან საუბრის დროს, საკონტრაქტო კითხვები დაეხმარება სტუდენტს უფრო ღრმად მოიფიქროს მეთოდის კიბურ 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 კოლოკვიუმების“ ჩატარების გამოცდილება გვიჩვენებს ამ მეთოდისადმი ინტერესს და მის ღირსებას, თუმცა, რა თქმა უნდა, ეს არ ამოწურავს სწავლების ახალი ზეგების ძიებას. ზოგ შეკითხვაზე პასუხის გაცემის შემდეგ მანქანა აჩვენებს 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 კოლოკვიუმს“ 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 უზართო ან აშკარად მცდარი: ისინი უნდა იყოს გარკვეულ ნაწილში მინც დასაბუთებული. რომ გავიგოთ, 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 ღირეჭტივებს, არამედ იმის ცოდნას, თუ როგორ უარყო ზოგიერთი სარწმუნოებური, მაგრამ საერთოდ არასწორი გადაწყვეტა.

სხვა არსებით ცვლილებას და დამატებას წარმოადგენს წიგნის შესავალ ნაწილში ცალკე პარაგრაფის შეტანა ანალიზის მეთოდების მგრძნობიარობისა და სიზუსტის შესახებ. უწინდელ გამოცემებში ასეთი საკითხები ნაწილობრივ განხილული იყო წიგნის ბოლოს და ძირითად კურსთან არ იყო ორგანულად 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 მტკიცდება მრავალ ინგარიშში, მეთოდისების რეკეპტებში და ეურნალებში გამოკვეყნებულ მეცნიერულ ნაშრომებშიაც. ზოგიერთ დამხმარე სახელმძღვანელოში კი პირიქით, საკითხი განიხილება ქიმიური ანალიზის სპეციფიკასთან არასაკმარის კავშირში; რის შედეგად ზოგჯერ გვხვდება ისეთი დებულება, 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, რომ

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

სხვა ცვლილებები შედარებით უფრო კერძო 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 გადამკეთებას.

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

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

ავტორებმა მხედველობაში მიიღეს მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ანალიზური ქიმიის კათედრისა და აგრეთვე სხვა ამხანაგების შენიშვნების უმრავლესობა და მაღლობას უცხადებენ მათ. ზოგიერთი შენიშვნის სახელმძღვანელოში შეტანა ავტორებმა არ ჩათვალეს 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 ადრინდელ გამოცემებზეც.

შ ა ს ა ნ ა ლ ი

თ ა ვ ი 1

რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის ამოცანები და მეთოდები

§ 1. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზი, მისი მნიშვნელობა და განვითარება

ანალიზური ქიმია არის მეცნიერება ნივთიერებათა ქიმიური შედგენილობის ჭანსაზღვრის 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, ნიადაგმცოდნეობასთან და სხვა მეცნიერებებთან. რაოდენობითი ანალიზის განვითარება მნიშვნელოვნადაა დაკავშირებული პრაქტიკის მოთხოვნასთან — სხვადასხვა მასალისა და აგრეთვე ლაბორატორიაში მიღებულ ქიმიურ ნაერთთა 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 ანალიზურ 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 ნაერთების 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, კ. ა. ტიმირიაზევი თავის კლასიკურ შრომებში მცენარეთა სუნთქვის შესახებ, ფიზიოლოგიურ გამოკვლევასთან ერთად, ამუშავებდა და იყენებდა ნახშირორჟანგის განსაზღვრის ახალ ზუსტ მეთოდებს. ნიადაგებში მიმდინარე რთული პროცესების შესწავლისათვის, მცენარეების მიერ სასუქების შეთვისების საკანონისა და მცენარეთა განვითარებაზე 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.

რაოდენობითი ქიმიურ ანალიზს დიდი მნიშვნელობა აქვს ტექნიკაში, ქიმიური ტექნოლოგიის, და განსაკუთრებით მეტალურგიის განვითარებაში, გამოიწვია ანალიზის ახალი მეთოდების დამუშავების აუცილებლობა, და ამასთან, რაოდენობითი ანალიზის თეორიის გაფართოება და გაღრმავება. ქიმიური ანალიზი შეუძლებელია განსაზღვრის არა მარტო ძირითადი შემადგენელი კომპონენტი, არამედ მცირე რაოდენობა მინარევები (დარიშხანი, ფოსფორი და სხვა), ვინაიდან ეს მნიშვნელოვნად 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. მინარევების 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 საწარმოო პროცესების კონტროლის საფუძველია. ბოლოს, ზოგიერთი იშვიათი და ფერადი ლითონის ქიმიურ-ანალიზური დაცილებისათვის დამუშავებული მეთოდები ზოგ შემთხვევაში გამოყენებულია აგრეთვე მათ ტექნიკურად დასაცავად.

რაოდენობითი ანალიზის განვითარება. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის პრინციპის ზუსტი მეცნიერული დასაბუთება შესაძლებელი გახდა მხოლოდ ქიმიური რეაქტივებისას, ნივთიერების წონის შენახვის კანონის აღმოჩენის შემდეგ. XVIII ს. შუა ხანებში ეს კანონი ჩამოაყალიბა და ექსპერიმენტულად დაამტკიცა მ. ვ. ლომონოსოვმა. მ. ვ. ლომონოსოვის აღმოჩენა მნიშვნელოვანწილად წარმოადგენდა მრავალ წინა ნაშრომთა განზოგადებას. ანალიზის მეთოდოცა დიდხანს განიხილებოდა, როგორც ამა თუ იმ ნივთიერებათა ტექნოლოგიის ნაწილი. ძვირფასი ლითონების განსაზღვრის მეთოდების შესწავლამ მათ შენადნობებში (ეგრეთ წოდებული „ნიჭიითი ანალიზი“), მინერალების გამოკვლევამ, სამკურნალო პრეპარატების ხარისხის შემოწმებამ და სხვა შრომებმა ხელი შეუწვეს 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 სასწრაო მინის ჭურჭელი, ტიგლები, ლუმელები და სხვა აპარატები და მოწყობილობანი.

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

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 რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ნივთიერების წონის მიხედვით.

ანალიზის ზემოთ აღწერილ და სხვა მრავალ მეთოდის 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 დაასაბუთა 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 რეაქციების დროს მასის შენახვის პრინციპი გამოიყენა. მან შეასრულა მრავალი ნივთიერების ანალიზი, განსაკუთრებით დაწვარილებით გამოიკვლია ჟანგბადოვანი ნაერთები. ასე მაგალითად, მან ზუსტად დაადგინა ნახშირორჟანგისა და სხვა ჟანგეულების შედგენილობა. მიახლოებით განსაზღვრა წყლის, ფოსფორის ანჰიდრიდის შედგენილობა და სხვა. ლავუაზიემ შექმნა აგრეთვე ორგანულ ნივთიერებათა ელემენტარულ ანალიზის საფუძვლები, მან შემოგვთავაზა დამწვარი ნივთიერებისა და დაწვის შედეგად წარმოქმნილი H_2O და CO_2 რაოდენობის მიხედვით განვსაზღვროთ წყალბადის და ნახშირბა-

* Б. Н. Меншуткин, Жизнь и описание 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 ჯ. დალტონმა შეასრულა რიგი კლასიკური შრომებისა (მეთანის, ეთილენის და სხვათა ანალიზი), რომლებმაც მიიყვანეს ჯერად შეფარდებათა კანონის დადგენამდე. ე. 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 ნაერთთა 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, ეანგბადისათვის 16,0 (თუ წყალბადის ატომურ წონას ერთის ტოლად ჩავთვლით), გოგირდისათვის 32,3. ზოგიერთი ატომური წონა განსაზღვრულ იქნა შედარებით ნაკლებ სიზუსტად, და გარდა ამისა, ჰემმარიტი ატომური წონების ჯერადი სიდიდეები იყო; ასე მაგალითად, რკინისათვის ბერცელიუსმა მიიღო ატომური წონა 109,1, ვინაიდან მაშინ რკინის ეანგვულებს 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 — ჯ. რ. ფრეზერიუსის შრომებმა. მან დაამუშავა ანალიზის მრავალი მეთოდი, რომლებსაც ამჟამად იყენებენ; 1862 წელს დააარსა მსოფლიოში პირველი ანალიზური ჟურნალი (*Zeitschrift für analytische chemie*), შეადგინა რაოდენობითი ანალიზის სისტემატური სახელმძღვანელო.

დიდი ხანია, რაც გატიტრის 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 მჟავების განსაზღვრისათვის. მაგრამ მოცულობითი ანალიზი სამეცნიერო მეთოდებს შორის გაცილებით უფრო ნელა იკიდებდა ფეხს, ვიდრე წონითი, ან გაზური ანალიზი. რკინის გატიტრა პერმანგანატით შემოღებული იყო მხოლოდ 1846 წელს (მარგერიტი); ამ მეთოდით მუშაობისათვის პირველი სისტემური სახელმძღვანელო შედგენილია 1853 წ. (ფ. მორი).

ამავე პერიოდში ანალიზური ქიმია 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 მოწვევების ხელგეგმას 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 აღმოჩენილი 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 რუსეთის 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 კატიონთა ჭგუფების კლასიფიკაცია მჭიდროდ არის დაკავშირებული დ. ი. მენდელეევის პერიოდულობის სისტემასთან. რაოდენობით ანალიზში ხშირადაა გამოყენებული დაცილების იგივე პრინციპული სქემები, სულფიდების, უანგეულების 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 მჭიდროდ დაუკავშირდებოდა ზოგად ქიმიას. ასეთი სახელმძღვანელო თვისებითაა და რაოდენობით ანალიზში „ანალიზური ქიმია“ — 1871 წ. შეადგინა ნ. ა. მენ-შულტეინმა; ეს წიგნი არაერთხელ გამოიცა რუსულ და უცხოურ ენებზე.

XIX საუკუნის მეორე ნახევარში და XX საუკუნეში გრძელდებოდა ანალიზური ქიმიის თეორიისა და მეთოდების ინტენსიური განვითარება. მოქმედ მასათა კანონის დადგენამ და ექსპერიმენტულმა შემოწმებამ, ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის განვითარებამ და მეცნიერების სხვა მიღწევებმა მნიშვნელოვანი ბიძგი მისცა ლავექვისა და გახსნის, მჟავურ-ფუჭური და კომპლექსწარმოქმნის წონასწორობის პროცესების თეორიული საფუძვლების დამუშავებას. მუშავდებოდა აგრეთვე წონითი და მოცულობითი ანალიზის მეთოდები და სხვ. ამავე პერიოდში დაიწყო ანალიზის მრავალი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდის — ელექტროქიმიის, სპექტრალურის, კოლორიმეტრიის 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 დანერგვის მიზნით, 1931 წელს საბჭოთა კავშირში დაიწყო ჟურნალ „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 ზოგიერთი 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 წყვეტს 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 საზღვლობა 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 ჟანგულების, შეკავშირებული წყლისა და სხვათა შემცველობას. ამგვარი ანალიზის საფუძველზე შეიძლება დახასიათდეს მასალის ქიმიური შედგენილობა. მაგრამ მოცემული თიხის ან ბოქსიტის უფრო დაწვრილებითი შეფასებისათვის საგულისხმოა ვიცოდეთ, 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 შეფასდეს ფაზური ანალიზი.

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

სულფიდური მადნების გამდიდრებისას არ არის საჭირო ვიცოდეთ ტყვიის მადნის რაოდენობა; უნდა ვიცოდეთ 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 „ამოწვავენ“ ანუ თუ იმ ქიმიური რეაქტივით, რათა უფრო შესამჩნევად გახდეს ცალკეული ფაზების გამოყოფის ზედაპირი. ამის შემდეგ გამოვლინდება ლითონის გარკვეული სტრუქტურა, რომელსაც მიკროსკოპით აკვირდებიან სხვადასხვა მთის ქანების გამოკვლევისას. ამის გარდა იყენებენ დაფხვიერებული ნიმუშის ფრაქციებად დაყოფას ზედაპირით 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 (თერმოგრაფიული ანალიზი), იყენებენ რენტგენისა და გამოკვლევის სხვა მეთოდებს.

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

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

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

** მინერალებისა და მადნების გამოკვლევისას ფაზურ ანალიზს ხშირად უწოდებენ რ ა ე ლ ი ა ლ ი ზ ს, თუმცა ეს სახელწოდება არცთუ ისე კარგია.

*** იხ. В. В. Доливо-Добровольский, Ю. В. Клименко. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 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 გამოცდების დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს წილების მარცვლების არალითონური ჩანართების საერთო რაოდენობის განსაზღვრას და ამ ჩანართების ანალიზს. ხშირად ამ მიზნისათვის ლითონს ჩაუშვებენ სათანადო ხსნარში და ჩართავენ მუდმივ დენს, იმგვარად, რომ საცვლელი 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 ცალკეული დარგისათვის. ფაზურ ანალიზს განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა აქვს სასარგებლო წილისეულის გამდიდრების მეთოდების შერჩევისათვის, მიდნებიდან ლითონების გამოდნობისა და ლითონების თერმული დამუშავების პროცესების შესწავლისათვის.

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

§ 3. მთავარი კომპონენტებისა და მინარეჟების განსაზღვრა

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

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

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

მყარ ნივლეში გოგირდის ხსნალობა (სულფიდის სახით) 0,005% შეადგენს. თუ ნივლე შეიცავს 0,001% გოგირდს, მაშინ გალობილი ლითონის გაცივებისას კრისტალთა შორის გამოიყოფა ნიკელის სულფიდის აფსკი; ასეთი ლითონი დარტყმისას იმსხვრევა.

ტიტანი, ცირკონიუმი და ზოგიერთი სხვა მეტალი ადრე ითვლებოდა მსხვრევიად. თუ მათ გაეწმენდოთ მინარეჟებისაგან (აზოტისაგან და სხვა), ისინი ჭედიერი გახდება. მრავალ ნახევრადგამტარ მასალათა თვისებებზე გავლენას ახდენს

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

მინარეგების ისე მცირე რაოდენობა, როგორც არის 10-4% 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, მოითხოვს 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). მაგრამ, მრავალი ფიზიკური და ქიმიური მეთოდის მგრძნობიარობა და სპეციფიკურობა 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. ქიმიური ანალიზის ფიზიკური მეთოდები

ამჟამად ცნობილია რაოდენობითი ანალიზის 50-მდე სხვადასხვა ქიმიური და ფიზიკური მეთოდი. ქიმიური მეთოდების მთავარი უპირატესობა იმაში მდგომარეობს, რომ ისინი დამყარებულია ქიმიურ რეაქციებზე. ანალიზის ფიზიკურ მეთოდებში ქიმიური რეაქციები ან სულ არ არის გამოყენებული, ან მათ მეორეხარისხოვანი მნიშვნელობა აქვს (მაგალითად, ქიმიური პრაპორციები რკალის ალში ან ნაპერწკლები 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, გახურობენ და აწონიან. ამ წონის საფუძველზე გაიანგარიშებენ რკინის შემცველობას საანალიზო ნივთიერებაში, მოცულობით ანალიზში რკინას, ჩვეულებრივ ჯერ აღადგენენ ორვალენტოვნად, შემდეგ საზღვრად კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობას, რომელიც საჭიროა რკინის სამვალენტოვნად დასაყენად. თუ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის კონცენტრაცია ცნობილია, შეიძლება საკვლევ ნივთიერებაში რკინის შემცველობის გაანგარიშება. კოლორიმეტრიულ ანალიზში რკინა გადაჰყავთ 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 მომენტი. შედეგების სიზუსტე და დრო, რომელიც ამისათვისაა საჭირო, უმთავრესად დამოკიდებულია რეაქტივის შერჩევისა და რეაქციის პირობებზე.

ანალიზის ფიზიკური მეთოდების მეტ ნაწილში ზომადენ სისტემის ისეთ თვისებას, რომელიც უშუალოდ დამოკიდებულია განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაციაზე ხსნარში, ნარევეში, შენადნობში და ა.შ. ამიტომ ჩვეულებრივ აუცილებელი არ არის ნივთიერების განსაზღვრული წონაგის 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 დაბრკოლებაა მათი სიძნელე რთული ნარევეების ანალიზის შესრულებისას, ვინაიდან მესამე კომპონენტსაც (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 თერმოელექტრომომძრავებელი 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 საკვლეფ 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 მოიხაზოს კონცენტრაცია. სიმკვრივე იზომება არეომეტრებით, პიკნომეტრებით, ტიეტრვათი 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 CO_2 -ის შემცველობის ზუსტი განსაზღვრის შესაძლებლობას. საანალიზო გაზს ატარებენ, მუდმივი დენით გაცხელებული პლატინის მავთულის მახლობლად. CO_2 -ის შემცველობის გადოდებისას მცირდება გამავალი გაზის თბოგამტარობა, რაც ზრდის პლატინის მავთულის ტემპერატურას. ეს თავის მხრივ ზრდის მის წინააღმდეგობას, რასაც აღრიცხავს გაზში CO_2 -ის პროცენტული შემცველობის მიხედვით დაგრადუირებული ხელსაწყო.

ცალკეულ გამოკვლევებში იყენებენ სიბლანტეს (გაზების, ხსნარების, ზეთების ანალიზში), ზედაპირულ დაჭიმულობას (ხსნარების ანალიზში), ბგერის სისწრაფეს (გაზების ანალიზში). ამავე მეთოდების ჩგუფს აკუთვნებენ პრეპარატების ან ლითონების სიწმინდის განსაზღვრას, რომლებიც დამყარებულია ლლოზინა და დუღილის ტემპერატურის გაზომვაზე დისტალიციით ნარევების დაცილებაზე და სხვ.

ელექტრული და მაგნიტური თვისებების გაზომვაზე დამყარებული მეთოდები.

ასე მაგალითად, ელექტროლიტთა ხსნარების კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის ზომავენ ელექტროგამტარობას. ამ მეთოდს ეწოდება კონდუქტომეტრია. ამ მეთოდით საზღვრავენ აგრეთვე სინესტეს სხვადასხვა მასალაში, მინარეგებში, შენადნობებში და ა.ე. შემდეგ, ავტომატური რეგისტრაციისა და წარმოების კონტროლისათვის იყენებენ სპეციალურ კონდუქტომეტრიულ ხელსაწყოებს. მაგალითად მარილის შემცველობას ქვებების წყალსა და ორთქლის გადამტანებულ ლებში ადგენენ მარილმზომებით.

ამავე ჩგუფს ეკუთვნის ელექტროდის პოტენცილის 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 ნაწილობრივად და სილიციუმის პროცენტულ შემცველობასთან დამოკიდებულებით. ამაზეა დამყარებული სხვადასხვა თერმოელექტრული კარბომეტრების მოქმედება. ფქვილში, მარცვალში და სხვა მასალაში ტენიანობის განსაზღვრავად დამუშავებულია მეთოდები, რომლებიც ითვალისწინებენ ნივთიერების დიელექტრული შეღწევადობის დამოკიდებულებას ტენიანობაზე. ანალიზი სრულდება, ხელსაწყოების — დიელექტომეტრების 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 გამოსაკვლეად და ინერტული გაზების ნარეგთა ანალიზში.

გამოსხივების ნივთიერებასთან ურთიერთქმედებაზე დამყარებული მეთოდები.

დიდი მნიშვნელობა აქვს ანალიზის სხვადასხვა ოპტიკურ მეთოდებს. სინათლის შთანთქმის გაზომვა წარმოადგენს ფოტომეტრიის საფუძველს. არჩევენ ფოტომეტრიული მეთოდების ორ ჩგუფს: კოლორიმეტრიასა და სპექტროფოტომეტრიას. კოლორიმეტრიაში საკვლევი ხსნარის ფერს ადარებენ სტანდარტული ხსნარის ფერთან. სპექტროფოტომეტრიაში ნივთიერების (ხსნარის) შთანთქმის სპექტრს საზღვრავენ, ზომავენ სინათლის შთანთქმას ზუსტად განსაზღვრული სიღრმეებისა და სიგრძეებისათვის.



რძის ტალღის მიხედვით. ფოტომეტრია, როგორც მხოლოდ ფიზიკური მეთოდი, გამოყენებულია საღებავების ხსნართა ანალიზისათვის, გაზებში აზოტის შეფერილი ქაჩეულების განსაზღვრისათვის და ა.შ. შთანთქმის გაზომვამ სპექტრის ულტრაიისფერ და ინფრაწითელ ნაწილში შესაძლებელი გახადა ამ მეთოდის გავრცელება მრავალ უფერულ ხსნარებზე, რომლებიც არ შთანთქმევენ სინათლეს ხილულ არეში. ამ გზით აანალიზებენ ორგანული ნივთიერებების შემცველ რთულ სისტემებს, მაგალითად, ნავთობის გადაღენის სხვადასხვა ფრაქციებს, ვიტამინებს და სხვა ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს. ვარდა ამისა, ინფრაწითელ ნაწილში შთანთქმის გაზომვა გამოყენებულია ხსნარებში სიმღერივისა და გაზებში მტვრის განსასაზღვრავად.

ამ მეთოდებით ძალიან ძნელია რთული ნარევების ანალიზის ჩატარება, ვინაიდან ნარევის თითოეული კომპონენტი ჩვეულებრივ შთანთქმავს სპექტრის საკმაოდ ფართო ნაწილს, სხვადასხვა ნივთიერებების შთანთქმის ზოლები ერთმანეთზე ლავდება. ამიტომ რთული ნარევების ანალიზის შემთხვევაში უფრო ხშირად იყენებენ ქიმიურ მეთოდებს.

ამჟამად მეთოდების ტერმინოლოგია ხასიათდება ერთგვარი უზუსტობით. ასე მაგალითად ფოტომეტრიას უწოდებენ შეფერილი ნივთიერების კონცენტრაციის უშუალო განსაზღვრას. თუ საუბარი ეხება მეთოდს, რომელშიც განსასაზღვრავ კომპონენტს ქიმიური რეაქციის დახმარებით წინასწარ გადაიყვანენ შეფერილ ნაერთში, ლაბარატორიულ ფოტომეტრიულ ანალიზზე. ამ შემთხვევაში შთავაზი მნიშვნელობა ანალიზის სიზუსტესა და დროისათვის ქიმიურ პროცესებსა და ფაქტორებს ენიჭება. ანალიტიკურ თანამედრობას აქვს ადგილი ტერმინთა შორის: კონდუქტომეტრია და კონდუქტომეტრიული ანალიზი, პოტენციომეტრია და პოტენციომეტრიული ანალიზი და სხვა.

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

ლითონების მიკროსკოპიული (მეტალოგრაფიკ) ან მინერალების გამოკვლევა (პეტროგრაფიული 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. ამზეა 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 ნავთობის გადაღენის ფრაქციების ანალიზში, იზომებენ ნარევეში 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, აანალიზებენ გაზებს. სამკომპონენტო ან სისტემების ანალიზისათვის დამუშავებულია მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია ორი სხვადასხვა თვისების გაზომვაზე. ასე მაგალითად, მეთოდის სპირტის, ეთილის, სპირტისა და წყლის ნარევის ანალიზისას ზომივენ 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 გაშუქუიანებებისა და დანამატების განსაზღვრისათვის შენადნობებში, მინარევებისა — მინერალებში. ნაპერწკლის მაღალი ტემპერატურით ან ელექტრული რკალით აღიგზნება ლითონების გამოხიზების სპექტრი — ემისიური სპექტრი. გამოსხივება იშლება სპეციალური ზელსაწყობით — სპექტროგრაფებით და ხდება ფოტოგადაღება. გადიდებულ სპექტრებზე დაციკრებისათვის 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 ადგილად აგზნებადობის გამო, იყენებენ ალურ ფოტომეტრს, ხშირად უპრიზმოდ და რთული ოპტიკის გარეშე. ასეთ ხელსაწყოებს თან ერთვის შეუქვილტრები, რომლებიც უშვებენ მხოლოდ საანალიზო ელემენტის ემისიას. საანალიზო ნივთიერება შეაქვთ გაზის ალში და ფოტოელემენტების საშუალებით აფიქსირებენ ალით გამოწვეულ გამოსხივებას. ალური ფოტომეტრის ერთ-ერთი სახე ნაჩვენებია ნახ. 2-ზე.

ქიმიური თვისებებით ახლოს მდგომი ელემენტების ნარევის ანალიზისათვის იყენებენ რენტგენ-სპექტრულ მეთოდს. საკვლევ ნივთიერებას ათავსებენ რენტგენის მილის ანტიკათოდის ზედაპირზე, ქმნიან ვაკუუმს, ანტიკათოდს ასხივებენ ელექტრონების ნაკალით 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 რადიაციური იზოტოპების მეთოდმა, რომელსაც სხვაგვარად ნიშანდებული ატომების ან იზოტოპური ინდიკატორების მეთოდს უწოდებენ. მეთოდის მთავარი ღირსება მდგომარეობს მის მაღალ მგრძნობიარობაში 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, ეინიდან სხვადასხვა ელემენტი იძლევა ერთნაირი ხასიათის გამოსხივებას. ამიტომ ნარევეში ძნელი ხდება რამდენიმე რადიოაქტიური ელემენტის ქცევის შესწავლა. ჩვეულებრივად



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

ნახ. 2-ზე.

საჭიროა ასეთი ნარეგები წინასწარ დააცილონ ქიმიურად. აბსოლუტური შემცველობის განსაზღვრა თუნდაც ერთი ელემენტისა, როგორც წესი, ამ მეთოდით თითქმის შეუძლებელია. საანალიზო მასალაში რადიაქტიური იზოტოპის შეტანით, ჩვენ საშუალება გვქვდა თვალყური ვადევნოთ მის შემდგომ ბედს, მაგალითად, დავადგინოთ აქროლების შედეგად დანაჟარგები, 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 განსაზღვ-



ნახ. 2. ალური ფოტომეტრის საერთო სახე.

რის 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 ლუმენში შეაქვთ ფოსფორმჟავა კალციუმში, რომელიც შეიცავს რადიაქტიურ ფოსფორს P^{32} ნახევრადდაშლის პერიოდით—14,3 დღე.

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

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

ნიშანდებული ატომების მეთოდს ხშირად იყენებენ იმ შემთხვევაში, როდესაც ანალიზისათვის მიზანშეწონილია გამოვიყენოთ 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 წონიან ტყვიის ორჯანგს, ნაღვეს ხსნიან და საზღვრავენ მის რადიაქტივობას. თუ ანალიზის ჩატარების დროს ტყვია არ დაიჟარგა, 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 დაიჟარგა; დანაჟარგის გამოთვლა შეიძლება თავდაპირველ

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

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

ნიშანდებული ატომების გამოყენება ელემენტებისა და ნაერთების სხვადასხვა ქიმიურ-ანალიზური მახასიათებლების შესასწავლად. პირველად ასეთი გამოკვლევები შეასრულეს გეგეშმა და პანეტმა (1913), შემდეგ ვ. ი. სპიცინმა (1917), მათ გამოიყენეს რადიოქტიური ტყვია. სხვადასხვა პირობებში ტყვიის მარილების სულფატის, ფტორიდის, ოქსალატის და სხვ.) ხსნადობის განსაზღვრისათვის. ამჟამად როგორც რადიოქტიური, 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 რადიოქტივაციური მეთოდი. მეთოდი ემყარება გამოსაკვლევ მასალის ელემენტარული ნაწილაკებით დასხივებას, ამასთან ატომგულური რეაქციების გამო წარმოიშობა განსასაზღვრავი ელემენტის რადიოქტიური იზოტოპები, ან ახალი რადიოქტიური ელემენტები. დასხივების შემდეგ საზღვრავენ ბირთვული რეაქციის რადიოქტიური კომპონენტების შემცველობას. ამისათვის უმარტივეს შემთხვევებში იყენებენ დასხივების შემდეგ მასალის რადიოქტივობის უშუალოდ გაზომვას, ითვლისწინებენ რა გამოსხივების ბუნებას, მის ენერგიასა და იზოტოპის ნახევრადდაშლის პერიოდს. მაგალითად, ასე საზღვრავენ მეტალურ ვერცხლში სპილენძის მინარევის შემცველობას. ვერცხლის ნიმუშის α -ნაწილაკებით დასხივებისას სპილენძი (Cu^{64}) გარდაიქმნება გალიუმის რადიოქტიურ იზოტოპად (Ga^{68}), რომელიც გამოასხივებს პოზიტრონებს და ხსნაობდება 9,6 ს. ნახევრადდაშლის პერიოდით. გალიუმის ამ იზოტოპის გამოსხივების ინტენსივობის მიხედვით ანგარიშობენ ვერცხლის ნიმუშში სპილენძის შემცველობას. ბირთვული რეაქციის შედეგად დასხივებისას, ძირითადი მასალისაგან — ვერცხლისაგან წარმოიქმნება ინდიუმის ორი რადიოქტიური იზოტოპი, მაგრამ მათი ნახევრადდაშლის პერიოდი დიდია, ამიტომ რადიოქტივობა მცირეა; ამგვარად, ეს იზოტოპები ზეგს არ უშლის სპილენძის განსაზღვრას.

რადიოქტივაციური ანალიზის უფრო რთულ შემთხვევებში საკვლევი ნივთიერების დასხივების შემდეგ, აუცილებელია მივმართოთ ელემენტთა ნარევის ქიმიურ დაცილებას არარადიოქტიური კოლექტორების შეტანით. ქიმიური დაცილების შემდეგ ზომავენ გამოყოფილ ნაერთთა ცალკეული ელემენტების რადიოქტივობას და ამგვარად გამოთვლიან წარმოქმნილი რადიოქტიური იზოტოპის რაოდენობას, აქედან კი საწყის ნივთიერებაში მიკრომინარევის შემცველობას.

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

* И. П. Алимарин. сб. крებული «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 განსასაზღვრავი ელემენტის არარადიაქტიური იზოტოპები კოლექტორ-მატარებლების სახით. გერმანიუმს გადადენიან ადვილად აქროლადი ტეტრაქლორიდის სახით, ნაშთის დაყოფას კი ახდენენ ქიმიური მეთოდებით, ცალკე ლექავენ იშვიათ მიწათა ელემენტების ჯგუფს, ცალკე სტიბიუმს, სპილენძსა და სხვა განსასაზღვრავ ელემენტებს. გამოყოფილი ფრაქციების აქტივობას ადარებენ ეტალონის ფრაქციის აქტივობას და მის საფუძველზე გამოთვლიან საკვლევ ნიმუშში მიკრომინარევების შემცველობას. ამ მეთოდით შესაძლებელია იშვიათ მიწათა ელემენტების მინარევების პროცენტის მეტილიონედი ნაწილის — 3.10⁻⁶%-მდე ანთიმონის, მოლიბდენის და სხვ. განსაზღვრა, ანალიზურ ქიმიაში ნიშანდებული ატომების გამოყენების მეთოდის საკითხს მიეძღვნა ფართო ლიტერატურა (იხ. გვ. 566).

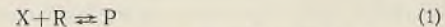
§ 5. რადიონობითი ანალიზის ქიმიური მეთოდების კლასიფიკაცია

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

1. საკვლევი მყარი ნივთიერების, ხსნარის ან გაზის რაღაც 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 ლაბარატია ანალიზის ამა თუ იმ მეთოდზე, უწინარეს ყოვლისა, მხედველობაში აქვთ განსაზღვრული რეაქცია ან რეაქციათა თანმიმდევრობა. ამიტომ ქიმიური რადიონობითი ანალიზის მეთოდების დაყოფა ცალკეულ ჯგუფებად დაკავშირებულია ქიმიურ რეაქციასთან. უპირველეს ყოვლისა, მხედველობაში მიიღება რეაქციის გამოყენების ხერხი, შემდეგ კი რეაქციის ტიპი.

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



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

1. რეაქციის P პროდუქტის რადიონობის განსაზღვრა.
2. დახარჯული R რეაქტივის რადიონობის განსაზღვრა.
3. სისტემაში რაიმე ცვლილების გაზომვა, რომლებიც, გაპირობებულია უშუალოდ განსასაზღვრავი X კომპონენტის შეკავშირებით (სხვა ნივთიერებებში გარდაქმნით ან სისტემიდან გაქვებით).

ზოგჯერ არასწორად კლასიფიკაციის ძირითად ნიშანს უწოდებენ (მაგრამ არსებითად არ იყუ-
ნებენ) ნივთიერების აგრეგატულ მდგომარეობას, ან ანალიზისათვის ნივთიერების რაოდენობის გა-
ზომვის ხერხს, ან ბოლოს გაზომვისათვის გამოყენებულ ფიზიკურ თვისებებს (წონას, ღერს, ელექ-
ტრულ თვისებებს და ა. შ.). მართლაც, აგრეგატულ მდგომარეობასთან დაკავშირებით ნივთიერე-
ბას რაოდენობის გაზომვისათვის ირჩევენ ამ ან თუ იმ ხერხს: მყარ ნივთიერებებს ჩვეულებრივ წონი-
ან, ხსნარების და გაზების ანალიზისას უფრო ხშირად ზომიან მათ მოცულობას, მაგრამ თუ ხსნა-
რის გაზომვის მოცულობაში, მაგალითად, რკინის ქლორიდში, რკინის დალეკივნი
ჰიდროქსიდის სახით, შემდეგ ნალექს გახსნავენ და აწონიან რკინის ქანგს, მაშინ ლაპარაკობენ
რკინის გასაზღვრის მოცულობით. თუ სახელები კალიუმის პერმანგანატის ხსნა-
რის მოცულობას, რომელიც საჭიროა გამოვლენად ხსნარში ორვალენტური რკინის დასაფანჯა-
ვად, მაშინ ლაპარაკია ანალიზის მოცულობით. მთელი მანძილი, მიუხედავად იმისა, ილე-
ვენ ანალიზისათვის რკინის შემცველ მასალის წონას, თუ ხსნარის განსაზღვრულ მოცულობას.

ჩვენს მიერ მოწოდებულ კლასიფიკაცია არ ეწინააღმდეგება სიერთოდ მიღებულს, არამედ
აღრმავებს და ახსნის მას: გარდა იმისა, ეს კლასიფიკაცია საშუალებას იძლევა სიერთოდ თვალთა-
ხედვით იქნეს განხილული მთელი წყება ახალი მეთოდებისა.

ასე მაგალითად, ცნობილია, რომ ჩვეულებრივ კლასიფიკაციას — გამოკვლევების დაყოფას
წონით და მოცულობით ანალიზად — ხშირად წინააღმდეგობამდე მიეყვანათ. მაგალითად, ამ კლასი-
ფიკაციით გრავიმეტრიული გატიტრება წონით ანალიზს უნდა მიეკუთვნოს, ვინაიდან მასში მო-
ცულობა არ იზომება. ნამდვილად კი, სრულიად ნათელია, რომ პრინციპში ეს მეთოდი მოცულო-
ბითი მეთოდის ანალიზურია (ინდიკატორი, გაანგარიშების ხერხი). ჩვენს მიერ მოწოდებული
კლასიფიკაციით გრავიმეტრიული გატიტრება სრულიად მართებულია შეიძლება მიეკუთვნოს მე-
თოდთა ჯგუფს, რომელიც დამყარებულია რეაქტივის რაოდენობის და არა რეაქ-
ციის პროდუქტის გაზომვად. ბოლოს ჩვენი კლასიფიკაცია საშუალებას იძლევა ზოგადი თვალთა-
ხედვით განხილული იქნეს, როგორც წონითი ანალიზის, ისე ექსტრაქციის, კოლორიმეტრიისა და
სხვა მეთოდები, რომლებშიც განსაზღვრა სრულებით არ არის დამყარებული აწონაზე.

ქიმიურ ანალიზში ყველაზე მნიშვნელოვანია მეთოდთა ჯგუფი, რომელიც რეაქციის პრო-
დუქტის P რაოდენობის განსაზღვრაზეა დამოკიდებული და ის მეთოდთა ჯგუფი, რომელიც ვერ-
ღონობა დახარჯული რეაქტივის R რაოდენობის განსაზღვრას.

მეთოდთა პირველ ჯგუფს უპირველეს ყოვლისა, მიეკუთვნება წონითი ანალი-
ზი. მაგალითად, ალუმინის წონითი განსაზღვრისათვის მის მარილში (ან მარილის
ხსნარში) Al^{3+} იონებს ლეკივენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით, ალუმინის ჰიდროქსი-
დის ნალექს ახსნავენ და შემდეგ მიღებულ ალუმინის ქანგს წონიან. თუ მხედვე-
ლობაში აქვთ ნებისმიერი რაოდენობითი განსაზღვრის შესრულება, რომელიც
ეყრდნობა რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის გაზომვას, ცხადია, მთავარი ყუ-
რადღება უნდა მიექცეს განსაზღვრაზე კომპონენტის რეაქციის პროდუქტში
სრულ გადაყვანას. წარმოქმნილი ნალექი პრაქტიკულად უხსნადი უნდა იყოს*.

პირველი ჯგუფის მეთოდებისათვის მეორე მნიშვნელოვანი და აშკარა მოთ-
ხოვნაა არასრებობა სხვა ისეთი კომპონენტებისა, რომლებიც ამავე პირობებში
იძლევა ანალიტიკური ფიზიკური თვისებების მქონე რეაქციის პროდუქტს. ასე მა-
გალითად, რკინის იონების თანაობისას ალუმინის ჰიდროქსიდთან ერთად დაილე-
ქება აგრეთვე რკინის ჰიდროქსიდი. გახსნების შემდეგ მიღებული ნივთიერების
წონის მიხედვით შეუძლებელია ალუმინის შემცველობის უშუალო გაანგარიშება.
პირიქით, ისეთ ნივთიერებათა თანაობა, რომლებიც თუმცა რეაგირებენ მოცუ-
მულ რეაქტივთან, მაგრამ არ იძლევიან ანალიტიკური ფიზიკური თვისებების
მქონე პროდუქტებს, ხელს არ უშლის განსაზღვრის შესრულებას (გან-
სხვავება მეორე ჯგუფის მეთოდებისაგან იხ. გვ. 24). ასე მაგალითად, ალუ-
მინის მარილის ხსნარში შეიძლება იყოს მარილმჟავა; თუმცა ის რეაგირებს ალუ-

* განხილულ მაგალითში (როგორც წინააღმდეგობის სხვა უმრავლეს პროცესებში) დასა-
ბული მისაღებისათვის იქნებოდა, უპირველეს ყოვლისა, ხსნარში მიღებული იქნეს წყალბად-
იონთა განსაზღვრული კონცენტრაცია: ცნობილია, რომ ალუმინის ჰიდროქსიდი იხსნება როგორც
მჟავებში, ისე ამონიუმის ჰიდროქსიდის სათანადოდ ჰარზ რაოდენობაში.

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

როგორც აღნიშნული იყო, მეთოდთა პირველი ჯგუფიდან ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს წონით ანალიზს. ეს უპირველეს ყოვლისა, აიხსნება დიდი რაოდენობა კარგად შესწავლილი დალექვის რეაქციებით, 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 ჯგუფს, რომლებიც დამყარებულია რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრაზე, გარდა წონითი ანალიზისა, მიეკუთვნება ზოგიერთი სხვაიც, მაგალითად კოლორიმეტრიული ანალიზი. კოლორიმეტრიული ანალიზის ჩატარებისას განსასაზღვრავი კომპონენტი გადაჰყავთ შეფერილ ნერთში, 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 ჯგუფისათვის. 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 ტეტრაამინში $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. ამ განსაზღვრის დროს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია (როგორც კოლორიმეტრიული ანალიზის სხვა მრავალ მეთოდში) წყალბად-იონის გარკვეული კონცენტრაციის შექმნა: ცნობილია, რომ სპილენძის ამიაკური კომპლექსი იშლება მჟავების მოქმედებით, NH_3 -ის დიდი სიჭარბის შემთხვევაში კი მიიღება პექსამინი $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, რომელიც რამდენადმე სხვანაირადაა შეფერილი.

კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს (როგორც პირველი ჯგუფის 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, განსაზღვრის ხელს არ უშლის (ამ ჯგუფის სხვა მეთოდის მსგავსად და განსხვავებით შემდეგი ჯგუფის მეთოდებისაგან). მაგალითად, საცელვე ხსნარში საკმარის ჭარბი ამიაკის შეტანისას შეიძლება კოლორიმეტრიულად განისაზღვროს სპილენძი კადმიუმის, თუთიის და სხვათა თანაობისას.

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

სხვათა გავლენის საკითხებში. ზოგჯერ კოლორიმეტრიულ ანალიზს უსაფუძვლოდ მიაკუთვნებენ სხვა ჯგუფებს, მაგალითად „ფიზიკურ-ქიმიურს“ ან „აპარატურულს“. მაგრამ ცხადია, რომ კოლორიმეტრიული ანალიზი თავისი შინაარსით არ არის უფრო მეტად „ფიზიკური“, ვიდრე წონი-
ში (ან მოცულობითი), კოლორიმეტრიული ანალიზის „აპარატურა“ ჩვეულებრივ არ არის უფრო რთული ან ზუსტი, ვიდრე ანალიზური სასწრაფო.

რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრაზე დამყარებულ მეთოდთა ჯგუფს მიეკუთვნება მთელი რიგი სხვა მეთოდებიც — ელექტროწონითი ანალიზი, გამყოფილი ნალექის ან გაზის მოცულობის მიხედვით განსაზღვრა და სხვ.

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდთა მეორე ჯგუფი დამყარებულია იმ რეაქტივის რაოდენობის გაზომვაზე, რომელიც იხარჯება განსაზღვრავ 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 გარკვევისათვის ჩვეულებრივ ზომიერად მის მოცულობას. ამიტომ მეთოდთა მეორე ჯგუფს მოცულობით ანალიზს უწოდებენ.

ზოგ შემთხვევაში, მაგალითად სიზუსტის გასაზრდელად მცირე მოცულობებთან მუშაობისას, ანალიზის შესრულების დროს ზომიერად არა მოცულობას, არამედ იგებენ რეაქტივის ხსნარის (ცნობილი კონცენტრაციის) წონას, რომელიც დიდიხარჯა განსაზღვრავ კომპონენტთან რეაქციანზე. მიუხედავად ამისა, იღებენ რა მხედველობაში საერთო პრინციპს, ასეთ მეთოდს რომელსაც გრაჟი-მეტრიული გატიტრება ეწოდება, მოცულობითი ანალიზის მეთოდთა ჯგუფს მიაკუთვნებენ.

რომელიმე მწვავე ტუტის ხსნარში ნატრიუმის ჰიდროქსიდის შემცველობის განსაზღვრისათვის, საანალიზო ხსნარის გაზომილ რაოდენობას თანდათანობით უმატებენ ცნობილი კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავას ხსნარს, ვიდრე ხსნარი არ განეიტრალებდეს. მწვავე ტუტის ხსნარის გასაწეიტრალებლად დახარჯულ ცნობილი კონცენტრაციის მარილმჟავას ხსნარის მოცულობის გაზომვით შეიძლება განსაზღვრავი ნივთიერების — ნატრიუმის ჰიდროქსიდის — რაოდენობის გამოთვლა. რომელიმე ხსნარში ორგანულენტოვანი რკინის შემცველობის განსაზღვრისათვის მას თანდათანობით უმატებენ კალიუმის პერმანგანატის ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარს. კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის იმ მოცულობის მიხედვით, რომელიც დიდიხარჯა ორგანულენტოვანი რკინის სამგალენტოვნამდე დასაქონებად, ადვილი გამოსათვლელია რკინის შემცველობა საანალიზო ხსნარში.

მოცულობითი ანალიზი აერთიანებს მეთოდების მთელ წყებას; ამ ჯგუფში შემავალი მეთოდების კლასიფიკაციას ჩვეულებრივ აწარმოებენ რეაქციის ტიპების მიხედვით. ასე მაგალითად, არსებობს მოცულობითი ანალიზის მქვეურ-ფუძოვანი მეთოდები, დაეანგვა-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 ჯგუფში მთავარი ყურადღება ექცევა განსაზღვრავი კომპონენტის სრულად გადაყვანას რეაქციის პროდუქტში; ამასთან გარეშე ნივთიერებანი, რომლებიც ამ რეაქტივთან რეაგირებენ, ხელს არ უშლის მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ისინი არ იძლევიან ფიზიკური თვისებების მიხედვით რეაქციის ანალიტიურ პროდუქტებს. მოცულობითი ანალიზის მეთოდებში მთავარი ყურადღება ექცევა „ეკვივალენტობის წერტილის“, ე. ი.

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

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

ალუმინის შემცველობა მისი მარილის ხსნარში, შეიძლება განისაზღვროს აგრეთვე მოცულობითი მეთოდით. ალუმინის მარილის ხსნარს, ჰიდროლიზის შედეგად, მჟავა რეაქცია აქვს. გაცხელებით ჰიდროლიზი 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 დიხაიჯება აგრეთვე მარილმჟავასთან რეაქციაზე. ამიტომ დახარჯული ტუტის რაოდენობის მიხედვით არ შეიძლება ალუმინის გამოთვლა**.

ზემოთ ნათქვამია, რომ სხვა ისეთი ნივთიერებების არსებობა, რომლებიც რეაგირებენ გამოყენებულ რეაქტივთან, ზღუდავს მოცულობითი ანალიზის გამოყენებას. ამას გარდა, საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ, რომ მეთოდების პირველ ჯგუფში, შეიძლება მხოლოდ ისეთი ქიმიური რეაქციებით სარგებლობა, რომელთა დროს წარმოიქმნება რაღაც განსაყუთრებული 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 შეფერილი უნდა იყოს, რათა მისი რაოდენობის განსაზღვრა შესაძლებელი გახდეს ხსნარის შეფერვის მიხედვით. მოცულობითი ანალიზის შემთხვევებში ასეთი პირობები სრულდება არ არის საჭირო. რეაქტივის პროდუქტის განსაყუთრებული ფიზიკური თვისებები, პირიქით, ხშირად ხელს უშლის ეკვივალენტობის წერტილის დადგენას. ეს მნიშვნელოვანი გარემოება აპირობებს რეაქტივთა სხვადასხვა ტიპების გარკვეულ განაწილებას. რაოდენობით ანალიზში და ელემენტების დაცელებისას, შეფერილ ნაერთთა წარმოქმნის რეაქციებს (ყველაზე უფრო ხშირად — კომპლექსური ხასიათის) იყენებენ კოლორიმეტრიული განსაზღვრების დროს. მკაფიურად უნდა აღინიშნოს რეაქციებს და აგრეთვე უანგვანადღვინის პროცესებს, რომელთა დროსაც ჩვეულებრივ*** წარმოიქმნება ხსნარი 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 იმ თუ იმ ინდიკატორით. ინდიკატორის მნიშვნელობა შეტად დღია. ამასთან დაკავშირებით ზოგჯერ მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს უთქვამს გამოყენებული ინდიკატორის ტიპთან დაკავშირებით. მაგალითად, არნივენ¹⁾ ფერადი ინდიკატორის გამოყენებას; 2) პოტენციომეტრიულ ვატიტრას; 3) კონდუქტომეტრიულ ვატიტრას და ა. შ. უფრო დაწვრილებით ამის შესახებ ნათქვამია წიგნის მეორე ნაწილში.

** არსებობს განსაზღვრის მეთოდები სიერითი მეთაინობასა (HCl და AlCl₃) და თავისუფალ მეთაის (HCl) შორის სხვაობის მიხედვით.

*** უანგვანადღვინის ზოგიერთ რეაქციას, განსაყუთრებით მეტალების ელექტროლურად აღდგენის მეთოდებს, იყენებენ მეთოდთა პირველ ჯგუფში.

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

პრაქტიკული მნიშვნელობა (მოცემულ ჯგუფში) აქვს გაზების ანალიზის რიგ მეთოდებს. ასე მაგალითად, CO_2 შემცველობის განსასაზღვრავად ლუმენების გაზებაში (საცეცხლისა და სხვ.) ზომიერად მათი ნარევის განსაზღვრულ მოცულობას, შემდეგ ნაწირობაზე შეთანხმებულ კალიუმის მწვავე ტუტის ხსნარით და კვლავ ზომიერად დარჩენილი გაზის მოცულობას. ამასთან, წარმოქმნილი კალიუმის კარბონატის და რეაქციაზე დახარჯული კალიუმის ჰიდროქსიდის რაოდენობას მხედველობაში არ იღებენ. CO_2 -ის შემცველობაზე მსჯელობენ გაზთა ნარევის მოცულობის ცვლილებით; ეს ცვლილება გაპირობებულია განსასაზღვრავი ნივთიერების — ნაწირობის უშუალო შეზღუდვით. 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 დაცუაში მყოფი მეთოდთა მესამე ჯგუფის. გაზების ანალიზისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ მოცულობითი, კოლორიმეტრიული, წონითი და მრავალი ფიზიკური მეთოდი, რომლებიც დამყარებულია გაზთა სისტემის თბოგამტარობის, ოპტიკური და სხვა თვისებების დამოკიდებულებაზე მისი შედგენილობისაზე.

მაგრამ გაზების ანალიზში წონითი, კოლორიმეტრიული ან მოცულობითი მეთოდების გამოყენებისათვის საჭიროა ან არის ამ მეთოდების შესწავლა. ამას გარდა, საჭიროა აღითვისით გაზებთან მუშაობის სპეციალური ხერხები რაოდენობით ანალიზში. ასეთი სპეციალური ხერხები მოცემულია გაზთა ანალიზისათვის ევლანზე უფრო დამახასიათებელ მეთოდთან (იხ. თავი 24). ამიტომ, ცხადია, პრაქტიკულად მიხამდნენ 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. რეაქტივის პროდუქტის რაოდენობის გაზომვაზე დამყარებული მეთოდები:
 1. წონითი ანალიზი და ელემენტების ფაზური დაცილების მეთოდები.
 2. რეაქტივის 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 (აბრატული) მეთოდები.
- III. გაზების ანალიზის მეთოდები;
- IV. რთულ ნივთიერებათა ანალიზის მეთოდები.

§ 6. ანალიზის სიზუსტე, მგრძნობიარობა და ღირ

რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის საბოლოო შედეგი, ისე როგორც ზოგი სხვა გამოკვლევებისა, რიცხვით გამოისახება. ამიტომ ციფრბრივი 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 შეცვლის ერთიმეორეს; საიმედო შედეგები მიიღება მხოლოდ სამივე მოთხოვნის მოხერხებულად შეთავსების დროს.

ქვემოთ მოცულდ არის მოთხოვნილი ანალიზის მეთოდების სიზუსტის შესახებ ყველაზე 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 მოთხოვნილია მხოლოდ წიგნის მომდევნო ნაწილებში. მაგრამ, ხშირად, ზუსტი მტკიცების აუცილებლობა საჭირო არ არის, რადგან მრავალი წესის ფიზიკური არსი ნათელი ხდება, თუ შესაბამის საკითხს კარგად გავიზრებთ. 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 მგრძნობიარობა და ანალიზის ხანგრძლივობა. ასე მაგალითად, მარილმჟავას შემცველობის განსაზღვრა მის 0,1 N ხსნარში მწვავე ტუტით გატიტრებისას, გაცილებით უფრო ზუსტია, ვიდრე pH-ის განსაზღვრა ინდიკატორული ქაღალდის გამოყენებით. მაგრამ, თუ საჭიროა მარილმჟავას კონცენტრაციის დადგენა 10^{-4} — 10^{-5} მოლ/ლ ფარგლებში, მაშინ კარგი ინდიკატორის ქაღალდით განსაზღვრა მოგვეცემს მნიშვნელოვნად უფრო ზუსტ შედეგს, ვიდრე გატიტრება.

ხშირად შესაძლებელია ქიმიური ანალიზის სიზუსტის გაზრდა, თუ შევიტანთ ზოგიერთ დამატებით ოპერაციებს, მაგალითად, ნალექის უფრო სრულად დაკრისტალეზისათვის ხსნარის ხანგრძლივი დაწდომა, 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 კონვენტორული გამოღობისას, სიზუსტის გადიდების 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, მიმზიდველია, 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 განვსხვავოთ ამ ცნების ორი მხარე: სისწორე და განმეორებადობა. სისწორე ახასიათებს შესაბამისობას ანალიზის შედეგსა და კომპონენტის ქვეშეობით შემცველობას შორის. განმეორებადობა ახასიათებს ცალკეული შედეგების გაფანტულობას. ეს გაფანტულობა ფასდება საშუალო ან ჰერმარიტი შედეგების მიმართ, მოცემულ შემთხვევაში ამას მნიშვნელობა არა აქვს. თუ რამდენიმე პარალელური განსაზღვრა იძლევა საშუალო შედეგიდან მცირე გადახრას, 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 არასაკმარისი მახასიათებელია.

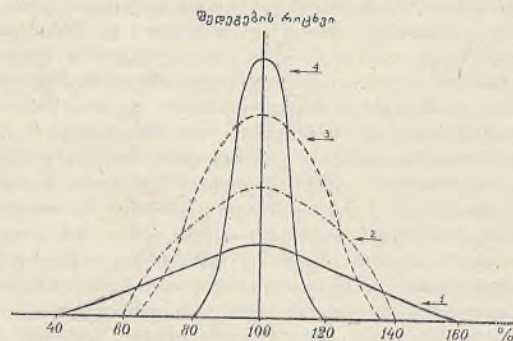
განმეორებადობისა და სისწორის ცნებების არევა ერთ-ერთი ყველაზე მეტად გავრცელებული და უხეში შეცდომაა. ამავე შეცდომის მეორე ფორმაა საკმაოდ გავრცელებული შეხედულება საშუალო არითმეტიკული მნიშვნელობის შესახებ. პარდაპირი ფიზიკური გაზომვებისას, მაგალითად, სიგრძის, წონისა და ა. შ. თუ ხელთა გვაქვს კარგად შემოწმებული ეტალონები, საშუალო არითმეტიკული წარმოადგენს გასაზომი სიდიდის ჭეშმარიტად 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 დაეფუძვთ სხვადასხვა ეტაპზე, მასალის საშუალო ნიმუშის აღებისას, წონაის აღებისას (მაგ., მასალის ჰიგროსკოპიულობის გამო), ნიმუშის გახსნისას (გაშეფხვება ან აეროზოლების წარმოქმნა) და სხვა მრავალრიცხოვანი ქიმიური პროცესების დროს (მაგალითად, ოპტიმალური ფიზიკურ-ქიმიური პირობებიდან მცირედი გადახრის გამო, რეაქტივებიდან, ჰურკლიდან, პერიდან მინარეცების მოხვედრის გამო), ამ შეცდომებიდან მრავალი შეიძლება სისტემატურად განმეორდეს ანალიზის ხელმეორედ ჩატარებისას. მაშინ შედეგები კარგად განმეორებადი იქნება, მაგრამ, მიუხედავად ამისა, არასწორი. ასე, მაგალითად, ბორაქსის ხსნარის მარილმეტავატი განმეორებითი გატიტრებისას ინდიკატორ ფენოლფტალეინის გამოყენებით, მიიღება ციფრების რიგი კარგი განმეორებადობით. ბორაქსის გატიტრებაზე დახარჯული მარილმეტავას მოცულობათა საშუალო შედეგი ნამდვილად ყველაზე უფრო სარწმუნო მნიშვნელობის იქნება. მაგრამ გატიტრის თეორია გვიჩვენებს, რომ ფენოლფტალეინის შეფერვა ბორაქსის მარილმეტავასთან ურთიერთქმედების დროს სრულიადაც არ ემთხვევა ეკვივალენტობის წერტილს. კვლევის სხვა მეთოდების დახმარებით შემოწმებამ შეიძლება დაადასტუროს ეს მონაცემები. ამიტომ ბორაქსის შემცველობის გაანგარიშება საშუალო არითმეტიკულის საფუძველზე, მოგვცემს არასწორ შედეგებს: უკეთეს შემთხვევაში ჭეშმარიტიდან გადახრა შეადგენს დაახლოებით 10%-ს, თუმცა განმეორებადობა $\pm 1\%$ -ის ტოლია.

მოდების ან მეტალთა შენადნობების ანალიზისათვის მომზადების პროცესში ხსნარში კოლოიდურ მდგომარეობაში რჩება სილიციუმმეტავა. ასეთი ხსნარიდან ნიკელს დალექავენ დიმეთილგლოქსიმით. წარმოქმნილი ნალექი ახდენს სილიციუმმეტავას ზოლის კოაგულაციას, მაგრამ სრულიადაც არ ცვლის ნიკელის დიმეთილგლოქსიმატის 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 სიმედოს ხდის საშუალო არითმეტიკულს. მოცემულ პირობებში მიღებული ნალექის წონის საშუალო არითმეტიკული მნიშვნელობა ნამდვილად ყველაზე უფრო სარწმუნო იქნება. მაგრამ ნიკელის შემცველობის გაანგარიშება მცდარ შედეგებს მოგვცემს, ვინაიდან ნალექი ყოველთვის შეიცავს სილიციუმმეტავას მინარევს.

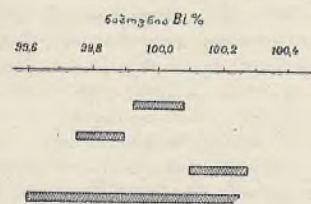
სისწორისა და განმეორებადობის ცნებებს შორის განსხვავებასთან ერთად საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ შემდეგი. განმეორებადობის დადგენა უნდა მოხდეს შედეგების მათემატიკური დამუშავების გზით. ჭეშმომთ განხილულია ძირითადი საკითხები, რომლებიც დავაშორებულია განმეორებადობის გამოთვლასთან. გამოთვლა უმთავრესად ემყარება 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 გადაზომივენ მიღებულ შედეგებს საშუალო



ნახ. 3.

შედეგების მიმართ ფარდობითი პროცენტებით; ორდინატთა ღერძზე კი ცდების რიცხვს, რომელთა დროს მიღებულია შედეგები სხვადასხვა გადახრით. ნახ. 3-ზე ნაჩვენებია ამგვარი გამოკვლევის შედეგის მაგალითი* ნახევრადგამტარ სილიციუმში მოლიბდენის მინარევების 10^{26} %-მდე განსაზღვრისათვის. ამ ნახაზზე ჩანს, რომ სილიციუმში მოლიბდენის განსაზღვრის დროს შედეგების ყველაზე უფრო მცირე გაფანტვა შემჩნეულია სპექტროფოტომეტრიულ ანალიზში. უფრო ნაკლებად საიმედო შედეგებს იძლევა ანალიზის რადიაქტივაციური 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 საფასურით მიზანშეწონილია, რადგან ის ნაკლებ დროს მოითხოვს. როგორც განმეორებადობის ისე სისწორის მეთოდების მიხედვით, მაგრამ ფრიად თვალსაჩინო შეფასებისათვის იყენებენ გრაფიკულ მეთოდს. ნახ. 4-ზე ნაჩვენებია ბისმუტის ტრილონით (ეთილენდიამინტეტრამარმეავათი) გატიტე-

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

რის შედეგები, სხვადასხვა ინდიკატორის გამოყენებისას*, თითოეული ინდიკატორისათვის სრულდება რამდენიმე პარალელური ვატიტვრა 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, ამავდროულად შედეგების ამგვარი სტატისტიკური დამუშავება ინდიკატორის ყველაზე უფრო საიმედო შერჩევის საშუალებას იძლევა. ნახაზიდან ჩანს, რომ ყველაზე უფრო ზუსტი შედეგი მიიღება ინდიკატორ პირიდინაზოროზორცინის გამოყენებისას. ჰემატოქსილინი რამდენადმე შემცირებულ შედეგს იძლევა, კსილენის ნარინჯი კი — გადიდებულს. პირიდინაზოროზორცინის გამოყენებისას შემჩნეულია ვატიტვრის შედეგების მნიშვნელოვანი გაფანტვა.

ამგვარი გრაფიკული მეთოდები მეტად მოხერხებულია ცალკეული მეთოდებისა და ხერხების როგორც სისწორის, ისე განმეორებადობის დახასიათებისათვის. ქვემოთ განხილული 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 ზეჩხის 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:

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

ალბათობის თეორიაში ცალკეული დაკვირვების შეცდომის დახასიათებისათვის გამოყენილია უფრო დახვეწილი გამოსახულება. ამგვარი მკაცრი გამოსახულება ცალკეული განსაზღვრის კვადრატული შეცდომა***.

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

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

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

** ცდომილებათა განვარიშების 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. Физматиз, 1960.

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

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

$$X_0 = \frac{26,60}{5} = 5,32\%$$

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 უქუევადებთ და გამოთვლით:

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

მაშასადამე, საშუალო შედეგის საიმედოობა შეიძლება საშუალოდ ამგვარად გამოვსახოთ: $X_0 = 5,32 \pm 0,05$.

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

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

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

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

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 გამოვითვალოთ 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 გამოვითვალოთ:

$$X_0 = 5,36\% \text{ და } \Delta_{\text{ხმ}} = 0,11\%.$$

მეორე ლაბორატორიის შედეგების განმეორებადობა უფრო ცუდია, თუმცა ანალიზის მეთოდის სწორია და შედეგებიც 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 გამოსახვენ, 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 წინასარწმუნო. მაგალითად, არის განსხვავება 0,1000 გ და 0,10 გ წონაჟის სიდიდის აღნიშვნას შორის. პირველი ნიშნავს, რომ წონაჟი აუღიათ ანალიზურ სასწორზე გრამის ერთი მეათათასედის სიზუსტით, მეორე რიცხვი კი ნიშნავს, რომ წონაჟი — გრამის მეათედი, აუღიათ ტექნიკურ სასწორზე დაახლოებით გრამის ერთი წესედის სიზუსტით. თუ გამზომი ცილინდრით ავწყავთ 25 მლ ხსნარს, მაშინ უნდა დაიწეროს, რომ აღებულია 25 მლ. გამზომი ცილინდრით მოცულობის აწკვამ შეიძლება მოგვეცეს ± 1 მლ ცდომილება; ამიტომ რიცხვის უკანასკნელი ნიშანი საეჭვოა. თუ კარგად შემოწმებული პიპეტით ავწყავთ 25 მლ, მაშინ გაზომვის შედეგი შეიძლება ჩავეწეროთ ციფრით 25,00 მლ.

გამოუტყდელი 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 უმეტეს სამი ნიშნადი ციფრისა). მტკიცედ უნდა გვახსოვდეს, რომ ნიშნადი ციფრების დიდი რაოდენობის შემონახვა (რაც განსაზღვრის სიზუსტეს აღმატება) ახასიათებს არა შედეგის სიზუსტეს, არამედ მკვლევარის უცოდინრობას, თუ როგორ უნდა მოექცეს გაზომვის შედეგებს.

თუ ატომური წონების ცხრილში ფტორისათვის ეპოულობთ 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 ეპოულობთ 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 გაანგარიშებათა (ან გაზომვათა) ჯამში არის რაიმე არც თუ ძალიან საიმედო რიცხვი, მაშინ საბოლოო შედეგის სიზუსტე არ შეიძლება იყოს უფრო მე-

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

ტი, ვიდრე სიზუსტე ყველაზე უფრო საიმედო რგოლისა გამოთვლების ან გაზომვითა ჯაჭვში. თავისი ფიზიკური შინაარსით ამ სავესებით ცხადი წესიდან ალბათობის თეორიის საფუძველზე მათემატიკური დამუშავების შემდეგ შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი კონკრეტული კერძო წესი:

ა) მომატებისა და გამოკლებისას საბოლოო შედეგში (როგორც შესაკრებებშიც) არ უნდა შევიტანოთ მძიმის შემდეგ იმაზე მეტი ციფრი, ვიდრე ყველაზე ნაკლებად სარწმუნო რიცხვშია.

ბ) გამრავლებისას და გაყოფისას საბოლოო შედეგში (შუალედ გამოთვლებშიც) არ უნდა შევინარჩუნოთ იმაზე მეტი ნიშნადი ციფრი, ვიდრე ყველაზე ნაკლებად სარწმუნო რიცხვშია.

მ ა გ ა ლ ი თ ი 1. გავიანგარიშოთ კალციუმის ფტორიდის მოლეკულური წონა.

არასწორი გაანგარიშება:

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

სწორი გაანგარიშება:

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

მ ა გ ა ლ ი თ ი 2. აღებულია თაბაშირის შემცველი მთის ქანის წონაკი 1.0008 გ. ხსნარში გადაყვანის შემდეგ სულფატ-იონებს ლექავენ ბარიუმით. განახურები ნალექის მასა უდრის 0,0221 გ. კალციუმის სულფატის (C%) შემცველობის გასაანგარიშებელ ზოგად ფორმულას აქვს შემდეგი სახე:

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

გამოთვლის არასწორი ჩაწერა:

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

ყველაზე ნაკლებად სარწმუნო რიცხვს ამ შემთხვევაში წარმოადგენს ბარიუმის სულფატის ნალექის წონა. ამ რიცხვში მხოლოდ სამი ნიშნადი ციფრია. ამიტომ გამრავლებისა და გაყოფისას საჭიროა სხვა რიცხვებში და გაანგარიშების შედეგშიც დარჩეს მხოლოდ სამი ნიშნადი ციფრი

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

მ ა გ ა ლ ი თ ი 3. ბიურეტის დანაყოფის საფასურია 0,1 მლ, საუკეთესო შემთხვევაში, მოცულობის ანათვალის აღება შეიძლება $\pm 0,02$ მლ-ის სიზუსტით, თუ გატიტრებაზე დახარჯულია დაახლოებით 20 მლ ხსნარი, მაშინ საბოლოო შედეგში არ უნდა დავტოვოთ სამ ან, უკიდურეს შემთხვევაში, ოთხზე მეტი ნიშნადი ციფრი, ვინაიდან საბოლოო შედეგის სიზუსტე არ შეიძლება იყოს უფრო მაღალი, ვიდრე $(0,02 \cdot 100) : 20 = 0,1\%$. თუ გატიტრებაზე იხარჯება, დაახლოებით, სულ 2 მლ, მაშინ მოცულობის გაზომვის აბსოლუტური ცდომილება იგივე რჩება, ე. ი. შეადგენს 0,02 მლ-ს; მაგრამ ფარდობითი ცდომილება იზრდება 10-ჯერ, ე. ი. უკეთეს შემთხვევაში, საშუალო ცდომილება შეადგენს 1%-ს.

მ ა გ ა ლ ი თ ი 4. გატიტრებით დადგენილია მარილმჟავას 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 დავწერთ, რომ ხსნარის $pH = 1,5229$, უნდა დავწეროთ, 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 ჯერ „განსასაზღვრავი კომპონენტის მთავარი რაოდენობა“ გაგტიტროთ ჩვეულებრივი ბიურეტით და შემდეგ დავამთავროთ მიკრობიურეტის დახმარებით. ამგვარ ხერხს რამდენადმე სხვა ფორმით შეუძლია მოგვეცეს დადებითი შედეგი. ასე მაგალითად, სინჯურ ანალიზში ვერცხლის განსაზღვრისათვის, კარგად შემოწმებული პიპეტით ჯერ უმატებენ ნატრიუმის ქლორიდის 1N ხსნარს, შემდეგ კი ტიტრაცია ბიურეტით 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 ვერავითარი მათემატიკური დამუშავება, მათ შორის განმეორების გათვალისწინებით, 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 გაქუჩყიანების 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 თანხედნა (საშუალო გადახრების ზღვრებში) საკმაოდ დამაჯერებლად მიგვითითებს მიღებული მონაცემების სისწორეზე. ასე მაგალითად, რკინის განსაზღვრა შეიძლება ბიქრომატით გატიტრებით მისი ქვეყანაგამდე წინასწარ აღდგენის შემდეგ. ამავე მასალის სხვა სინჯებში რკინას საზღვრავენ ფოტომეტრიული მეთოდით, მაგალითად, როდანილული კომპლექსის სახით. ტყვია შეიძლება დაილექოს სულფატის სახით, შეიძლება განისაზღვროს ელექტროქიმიური მეთოდებით (მაგალითად, პოლაროგრაფიულად), შეიძლება განისაზღვროს აგრეთვე ფოტომეტრიული მეთოდებით და ა. შ. თუ სხვადასხვა მეთოდით ასეთი განსაზღვრების შედეგები ერთნაირია, ან საკმაოდ ახლოს დგას ერთმანეთთან, მაშინ ის შეიძლება ჩათვალოს სწორად, ეს მეთოდი ყველაზე უფრო საიმედოა.

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

2. დ ა ნ ა მ ა ტ ი ს მ ე თ ო დ ი. ეს მეთოდი მარტივია და შეტად გავრცელებული, თუმცა ნაკლებად სიძველე. იგი გამოიყენება სხვადასხვა ეარიანტით. ზოგიერთ ყველაზე უფრო მარტივ შემთხვევაში, განსაკუთრებით ხსნარების ანალიზისას, მეთოდის სისწორე შეიძლება დადგინდეს სუფთა კომპონენტებისაგან დამზადებული ზელოვანი 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 ზერხით ხშირად სარგებლობენ პოლაროგრაფიაში, ფოტომეტრიაში და სხვ. მაგრამ ცხადია, რომ ამ ზერხით შეუძლებელია გათვალისწინება ხსნარობით გამოწვეული დანაკარგებისა ან შეცდომებისა, რომელთაც იწვევს განსაზღვრავი კომპონენტის თვისებების მქონე სხვა მინარევების არსებობა და სხვ. რეაქტივებში მინარევების შესაძლო გავლენას ჩვეულებრივ ადგენენ იმავე პირობებში ბრმა ცდის ჩატარებით.

3. მრავალი მასალის ანალიზისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს სისწორის შემოწმების ზერხს შე ს ა ფ ე რ ი ს ი ს ტ ა ნ დ ა რ ტ უ ლ ი ნ ი მ უ შ ი ს კ ა რ ა ლ ე ლ უ რ ი ა ნ ა ლ ი ზ ი ს შე ს რ უ ლ ე ბ ი ს გ ზ ი თ. სტანდარტულ ნიმუშებს ან „ნორმალებს“ ამზადებს 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 ადგენენ 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 საკვლე მასალასთან. სტანდარტული ნიმუშების ანალიზის დამაკმაყოფილებელი მონაცემები გვიჩვენებს, რომ მოცემული სერიის ანალიზის შესრულებისას არ იყო დაშვებული სისტემატური შეცდომა.

4. რაც შემთხვევებში შედეგების ს ი ს წ ო რ ი ს დ ა ს ა დ გ ე ნ ა დ ი ყ ე ნ ე ბ ე ნ ზ ო გ ი ე რ თ ა რ ა პ ი რ დ ა პ ი რ მ ე თ ო დ ს. ასე მავალითად, 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 მგრძნობიარობა. მგრძნობიარობის გამოსახვის და დადგენის საერთოდ აღიარებული მეთოდები ჯერჯერობით არ არსებობს. ყველაზე ზოგადად და მნიშვნელოვნად უნდა ჩაითვალოს შემდეგი მაჩასიათებლები.

მგრძნობიარობის 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 მგრძნობიარობა 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 გავზარდოთ, მაგალითად, უფრო მგრძნობიარე ფირფიტების ან უფრო მძლავრი კონდენსორის გამოყენებით, რომელიც აფოკუსირებს ალის წყაროს სპექტროგრაფის ქუჩრულ-ტანხე. მაგრამ ამასთანავე გაძლიერდება ფონიც. ცხადია, ყველაზე მთავარია ფონის ფლუქტუაციის მნიშვნელობა.

მგრძნობიარობის ზღვრად შეიძლება ჩაითვალოს განსასაზღვრავი კომპონენტის ისეთი შემცველობა, როდესაც სიგნალის ინტენსივობა, რაღაც რიცხვჯერ (ჩვეულებრივ არანაკლებ, ვიდრე ორჯერ) აღემატება ფონის ფლუქტუაციის მნიშვნელობას.

ასე მაგალითად, სპექტრული ანალიზისათვის, ცდების სერიამი ზომავენ ფირფიტის გაშაგების განსასაზღვრავი ელემენტის ხაზთან ახლოს. დაღუშვათ, მაგალითად, რომ ფონის გაშაგება შეადგენს $0,20 \pm 0,05$. მეთოდის მგრძნობიარობად 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 გაღახრა შეიძლება გადიდდეს გამძლიერებლების ან უფრო მგრძნობიარე ფოტოელემენტების გამოყენებით, მაგრამ ამასთანავე გაძლიერდება ბრმა ცდების შედეგების მერყეობის მნიშვნელობაც. ამიტომ „ფონის“ მერყეობის მოცილებას არანაკლები მნიშვნელობა ექნება, ვიდრე გამზომი ხელსაწყო მგრძნობიარობის 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 მგრძნობიარობას.

ბისმუტის განსაზღვრისას იოდიდის ან როდანიდის კომპლექსის სახით, ფონის მნიშვნელობა უმნიშვნელოა, რადგან რეაქტივები უფეროა. მაგრამ მეტალის პალოგენიდების 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-ნარიჯს, მაშინ სიგნალის ინტენსივობა მნიშვნელოვნად გაიზრდება. ეს გაპირობებულია იმით, რომ მეტალების კომპლექსების სინათლის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი ორგანულ საღებავებთან შეადგენს $(20 - 80) \cdot 10^3$ რიგის სიდიდეს. ორგანული მეტალქრომიანი ინდიკატორები ჩვეულებრივ თითონ არიან საკმაოდ ძლიერ შეფერილი. ამიტომ ფონის მნიშვნელობა გარდუვალად იზრდება და, მაშასადამე, ფონის ფლუქტუაციის ალბათობაც. ფლუქტუაციის ფონის შესასუსტებლად აუცილებელია შესატანი რეაქტივის რაოდენობის ზუსტად გაზომვა. ამ პირობების დაცვით ბისმუტის განსაზღვრა მეტალქრომიან ინდიკატორთან ერთად მნიშვნელოვნად უფრო მგრძნობიარეა, 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 განსასზღვრავი ნივთიერება ჯერ გადაჰყავთ შეფერილ ან ლუმინესცენციის გამომწვევ ნაერთში. შემდეგ ფოტომეტრიული ანალიზის გამოყენებით საზღვრავენ სინათლის შთანთქმას. „სიგნალის“ ინტენსივობა დამოკიდებულია სინათლის შთანთქმის მთლიანი 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 ფოტომეტრიულია. 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 გამაძლიერებლების გამოყენებით, ხოლო ამასთან ძლიერდება აგრეთვე „ნარჩენი“ დენის მნიშვნელობა (ფუჭი ცვლების ფონი) და მისი ფლუქტუაციის მნიშვნელობაც. უფრო მეტიც, ამგვარი ხერხების გამოყენებისას, ზოგჯერ ერთიმეორეზე ეწყობა გამაძლიერებელი სქემის ფლუქტუაციები, რაც საბოლოოდ ამცირებს მგრძნობიარობას.

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

ანალიზის დრო. ამ სახასიათებლის მნიშვნელობა ცხადია და ამიტომ არ მოითხოვს ვრცელ განსჯას. საჭიროა მხოლოდ გავარჩიოთ დრო, რომელსაც შემსრულებელი ხარჯავს უშუალოდ სხვადასხვა ოპერაციებზე და დრო, ანალიზის დაწყებიდან მის დამთავრებამდე. ხშირად მეთოდები, რომლებიც შედეგების მოკლე დროში მიღების საშუალებას იძლევიან, მოითხოვენ შემსრულებლის განუწყვეტელ ყურადღებას და მუშაობას, აგრეთვე რეაქტივებისა 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 კიმიკოსს ერთდროულად შეუძლია ჩატაროს 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 რადიოქტიურ 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 მარკაზე გადასვლის დროს საჭიროა ხშირად 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 დაზარალების მიხედვით ანალიზის ამა თუ იმ მეთოდის შერჩევა გადაწყდება მრავალ კონკრეტულ პირობებთან დაკავშირებით.

ნ ა წ ი ლ ი ა ი რ ვ ე ლ ი

რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის
განომაზე დამყარებული მეთოდები

**გრაჟიკული (ნონი) ანალიზი და ელემენტების
დახილვის მეთოდები**

თ ა ვ ი 2

ნაღმების სხნდობა

§ 7. ელემენტების ფაზური დაცილების მეთოდები

წონითი ანალიზი—ანალიზის ერთ-ერთი ყველაზე ადრე ცნობილი კარგად შესწავლილ მეთოდებია, 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, როგორიცაა 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 განსაზღვრავე კომპონენტის ნალექში, ე. ი. ძნელად ხსნად ნაერთში გადაყვანაზე, რომელსაც ხსნარს აცილებენ გაფილტვრით (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 რეაქციებსაც. ცხადია, რომ რთული ნარევის კომპონენტების დაცილება შესაძლებელია (ციტად თუ ზევრად 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 ზმირად ერევა ერთმანეთს, მაგრამ ზოგჯერ ქმნის ცალკეულ ფაზებს, მაგალითად, წყალი და ცერცხლისწყალი, 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 ფართოდ გამოყენებული ანალიზში.

თხევადი ფაზის სახით გამოყოფა. პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს ერთ-ერთი კომპონენტთაგანის 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 გამოიწველილება წყალში შეურევადი ორგანული გამხსნელის დახმარებით. ამგვარად, მეთოდი იმაზე დამყარებული, რომ საექსტრაქციო ნივთიერება ორგანულ გამხსნელში გაცილებით უკეთ იხსნება, ვიდრე წყალში.

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

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

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

ექსტრაქციის გამოყენების მნიშვნელოვანი მაგალითია სამვალენტოვანი რკი-
ნის ეთერით გამოწვლივა. შესაბამის პირობებში წარმოიქმნება ეთერში ხსნა-
დი კომპლექსური მკევა HFeCl_4 . ეს მეთოდი რკინის დიდი რაოდენობის დაცი-
ლების საშუალებას იძლევა, მკერე შემცველობის სხვა მრავალ ელემენტს, რომ-
ლებიც ამ პირობებში ეთერში ხსნად ნერტებს არ წარმოქმნის.

ერთი ან რამდენიმე კომპონენტის წყალში შეტრევა, თხევად ფაზაში გადა-
ჯანის მეორე მეთოდი დაკავშირებულია ელექტროლიზურ დალექვასთან. ელექ-
ტროლიზური დალექვისას მრავალი ლითონი (რკინა, ქრომი და სხვ.) ნელა ან
არამთლიანად გამოყოფა მყარ ელექტროდზე. ვერცხლისწყლის კათოდზე და-
ლექვისას მრავალი მტალი იხსნება ვერცხლისწყალში, ე. ი. წარმოიქმნება მათი
ამლგამები, რაც ადვილებს მტალთა 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.

შეტრევადი თხევადი ფაზების დაცილებასზე დამყარებული მეთოდების მნიშვნე-
ლოვან უპირატესობას წარმოადგენს გაყოფის მკერე 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. ჩვეულებრივ რეაქციებში დალექვისას.

გ ა ზ ე 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 გამოყოფა CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , AsH_3 და სხვა ნერტები. ნერტთა 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 თვისებითი 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 მოცულობით გაზური ფაზის სახით. წყლის რაოდენობას ანგარიშობენ წონის დანაკარგის საფუძველზე; ზოგჯერ გამოყოფილ წყალს შთანთქავენ რაიმე შესაბამისი ნივთიერებით და წყლის რაოდენობას საზღვრავენ ამ ნივთიერების წონის გაზრდით. გაზური პროდუქტების წარმოქმნის რეაქციებს იყენებენ კარბონატული ქანების ანალიზში, ნახშირბადის განსაზღვრისას ფოლადში, ამონიაკის განსაზღვრისას სისუქეებში, ამინების ჯგუფების განსაზღვრისას ცილოვან ნივთიერებებსა და რიგ სხვა მნიშვნელოვან განსაზღვრებებში (იხ. § 26).

§ 8. ნალექებისადმი წაყენებული მოთხოვნები რაოდენობით ანალიზში

დალექვის რეაქციებს დიდი მნიშვნელობა აქვს რაოდენობით ანალიზში. წონით ანალიზის მეთოდების მეტი ნაწილი დამყარებულია იმაზე, რომ განსაზღვრავი კომპონენტი გადაჰყავთ ნალექში*, ნალექს აცილებენ ხსნარს, აშრობენ (ასუბრებენ) და წონიან. მიღებული შენაერთის წონის საფუძველზე ანგარიშობენ განსაზღვრავი 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, კარვად ცნობილი ტყვიის იოდიდის ოქროსფერ-ყვითელი ნალექის წარმოქმნა თვისებით ანალიზში ტყვიისათვის დამახასიათებელი რეაქციაა. მაგრამ ტყვიის იოდიდის დალექვას რაოდენობით ანალიზში არ იყენებენ. ამ ნალექის ხსნალობა ცივ წყალშიც საკმაოდ დიდი და ამიტომ ტყვიის სრული დალექვა PbJ_2 -ის სახით არ ხერხდება. თვისებით ანალიზში ფრიად დამახასიათებელ რეაქციას წარმოადგენს რკინისა და ზოგიერთ სხვა იონზე კალიუმის ფეროციანიდის მოქმედება მეტალების მარილებთან შეფერილი უხსნადი პროდუქტების წარმოქმნით. ეს რეაქციები ჩვეულებრივ მეტად მგრძნობიარეა, 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 დასაღეჭი ლითონის კატიონების ცვალებადი რაოდენობით. ამიტომ ასეთი ნალექის წონის მიხედვით საკვლევი 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 ქ ტ ი კ უ ლ ი დ უ ხ ს ნ ა დ ი უ ნ დ ა ი ე ო ს. ხსნალობის შესამცირებლად ჩვეულებრივ იყენებენ ჰარბ დამლექავს. ცნობილია, რომ უმრავლეს შემთხვევაში ნალექები წარმოადგენს სუსტ შეჯავთა მარილებს, ამიტომ

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

ზოგჯერ ნალექს უწოდებენ რამდენიმე ძნელად ხსნადი ნაერთის ნარევს, მაგალითად პილტო-ქანგებისა და სულფიდების ნარევს, რომელიც წარმოიქმნება მესამე ანალიზური ჯგუფის კათიონების ამონიუმის სულფიდით დალექვისას. უფრო ზუსტი იქნებოდა ასეთი ნალექისათვის ნალექთა ნარევი გვეწოდებინა.

მათი სრული დალექვა ძლიერ არის დამოკიდებული წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე^{*} ხსნარში. ზოგიერთ შემთხვევაში, როგორც მაგალითად, ტყვიის სულფატის დალექვის დროს, ხსნადობის შესამცირებლად იყენებენ სპირტს და სხვა ორგანულ გამხსნელებს, რომლებშიც მოცემული ნაერთი ნაგებად იხსნება, ვიდრე წყალში.

ნალექის შედგენილობა გამოშრობის ან გახურების შემდეგ უნდა პასუხობდეს გარკვეულ ფორმულას. ამ მხრივ მთავარი სიძნელები დაკავშირებულია იმასთან, რომ ნალექი წარმოქმნისას ხსნარიდან ჩვეულებრივ მიიტაცებს სხვადასხვაგვარ გარეშე ნივთიერებებს. ამ მოვლენის თავიდან ასაცილებლად ან შესამცირებლად საჭიროა დალექვის გარკვეული პირობები: ტემპერატურა, კონცენტრაცია, ხსნარების შერევის წესი და ა.შ. ნალექისა და გარეშე ნივთიერებათა ხასიათზე დამოკიდებულებით.

ზოგიერთი ნალექი მინარევების თანაობის გარეშეც კი წარმოიქმნება ცვალებადი შედგენილობის ნაერთის სახით. გარდა ზემოთ ხსენებული ფეროციანიდებისა, შეიძლება დაეასახელოთ აგრეთვე ბევრი ორვალენტოვანი ლითონის ფოსფატი, რომლებიც ცვალებადი შედგენილობის ნალექებს წარმოქმნის MeHPO_4 -დან — $\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2$ -მდე, ბორმეფას მარილები და რიგი სხვ. ასეთი ნალექები შეიძლება გამოვიყენოთ მხოლოდ შესაბამისი ლითონების დასაცილებლად და არა მათი რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის.

საჭიროა ნალექი მივიღოთ ისეთი მოხერხებული ფორმით, რომ გაფილტვრით ადვილად მოვაცილოთ ხსნარს. ეს მოთხოვნა უმთავრესად, დაკავშირებულია ნალექის მარცვლების გარკვეულ სიდიდეებთან. ნალექის მარცვლის შესაფერი სიდიდის მისაღებად აუცილებელია დალექვის განსაზღვრული პირობების დაცვა. ასე, მაგალითად, კალციუმის კარბონატის ნალექი ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე წარმოიქმნება ძლიერ წვრილი მარცვლების სახით, რომლებიც ფილტრის ფორმებში იჭედება. გაცხელებით მიიღება უფრო მსხვილი მარცვლები, რომლებიც ადვილად იფილტრება. ბარიუმის სულფატი ნეიტრალური ხსნარებიდან სწრაფად დალექვისას გამოიყოფა ძალიან წვრილი მარცვლების სახით, რომლებიც მკვრივ ფილტრშიც კი მიჭერება. ნელი დალექვისას მკაფიო ხსნარიდან ბარიუმის სულფატი წარმოიქმნება უფრო მსხვილი მარცვლების სახით.

ამგვარად, რაოდენობით ანალიზში დალექვის რეაქციის გამოყენება დაკავშირებულია ზოგ განსაკუთრებულ მოთხოვნებთან. მთავარი მოთხოვნები შემდეგია: სრული (რაოდენობრივი)* დალექვა, ნალექის სისუფთავის მაღალი ხარისხი, მუდმივი შედგენილობა და ნალექის გარკვეული აგრეგატული ფორმა.

ისეთი თვისებების მქონე ნალექთა მიღების პირობები, რომლებიც წონით ანალიზში გამოდგება, დაწერილებით 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 , ლითონების სულფიდები და ა.შ.). ბევრ შემთხვევაში კატიონებს ლექავენ აგრეთვე ჰიდროქსიდების ან ლითონთა ეანგეულების სახით, მაგალითად $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CuO და სხვ. ცნობილია, რომ თითქმის ყველა მჟავა წყალში ხსნადია; ანალიზში აგრე-

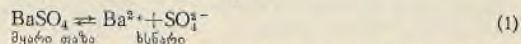
* ქართული გამოცემის რედაქტორის შენიშვნა: „სრული დალექვის“ ნაცვლად ჯობია ვიზმართ „რაოდენობით დალექვა“, რადგან სინამდვილეში დალექვა სრული არასდროს არ არის.

თვე გამოიყენება წყალში ძნელად ხსნად მქავათა (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 დაემატება ნივთიერება (წყალში ხსნადი), რომელიც თავისი ბუნებით მოცემული არაელექტროლიტის მსგავსია. ასე მაგალითად, ამილის სპირტი $C_6H_{11}OH$ მცირედ იხსნება წყალში; თუ წყალს დაემატებთ ეთილის ან მეთილის სპირტს, მაშინ ამილის სპირტის ხსნადობა მნიშვნელოვნად გაიზრდება.

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

ბარიუმის სულფატის ნაჯერი ხსნარი არის სისტემა, რომელიც შედგება, ჭურჭლის 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, მოკმედი მასათა კონონის 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 — სიდიდეა, რომელიც ახასიათებს ნივთიერების კონცენტრაციას მყარ ფაზაში. ცხადია, ეს სიდიდე, ე. ი. ნივთიერების რაოდენობა მყარი ფაზის მოცულობის ერთეულში, მოცემულ ფიზიკურ პირობებში მუდმივია, ვინაიდან ფიზიკური არსის მიხედვით იგი შეესაბამება მყარი ნივთიერების სიმკვრივეს. ამიტომ ნაჯერ ხსნარში იონთა კონცენტრაციის ნამრავლი აგრეთვე წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს.

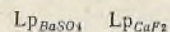
$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \text{const.} \quad (3)$$

ამ მუდმივ სიდიდეს ეწოდება ხსნადობის ნამრავლი და აღინიშნება* Lp. რომე-

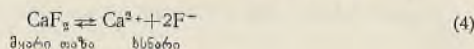
* ნალექის ამ მნიშვნელოვან კონსტანტის — ხსნადობის ნამრავლს — სხვადასხვა აღნიშვნა აქვს. რიგ სახელმძღვანელოებში, მონოგრაფიებსა და ცნობარებში ეს მუდმივა აღინიშნება Lp (გერმანულად — Löslichkeitsprodukt); სხვა წიგნებში გამოყენებულია აღნიშვნა Sp (ინგლისურად — Solubility product). ამ წიგნში მიღებულია აღნიშვნა Lp (ქართული თარგმანის რედაქტორი).

ხსნადობის ნამრავლის სიდიდის ექსპერიმენტული განსაზღვრისათვის იყენებენ სხვადასხვა მეთოდს. ყველაზე მარტივ შემთხვევებში ნივთიერების ხსნადობას საზღვრავენ ჩვეულებრივი ანალიზური ზერხით და აქედან გამოითვლიან ხსნადობის ნამრავლს (იღებენ რა მხედველობაში სრულ დისოციაციას). იყენებენ აგრეთვე მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია ნაჯერი ხსნარის ელექტროგამტარობის ან ნალექის თანაობისას შესაბამისი ელექტროლის ელექტროქიმიური პოტენციალის გაზომვაზე. მთელი რიგი ძალიან მცირედ ხსნადი ნალექების Lp სიდიდეს გამოთვლიან ნალექების მკვლელობის მონაცემებიდან. ნალექების ხსნადობის განსაზღვრის რიგი მეთოდი აღწერილია ნ. ა. ტანანაიკის წიგნში: „Аналитическая химия“, აგრეთვე ელექტროქიმიის კურსებში, მაგალითად, Ж. Крейти. Основы электрохимии, Химтеорет издат, 1937; С. Глессон. Введение в электрохимию. ИЛ, 1951.

ლმე გარკვეული ნალექის ხსნადობის ნამრავლი აღინიშნება Lp ინდექსით, რომელიც შეესატყვისება ნალექის შედგენილობას, მაგალითად,



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

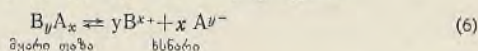


ამიტომ ხსნადობის ნამრავლი ტოლია

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

ამ შემთხვევაში კალციუმის მარილების გავლენა ნალექის ხსნადობაზე მკვეთრად განსხვავდება ფტორიდების გავლენისაგან. კალციუმის იონების კონცენტრაციის 10-ჯერ გაზრდისას ფტორის იონების კონცენტრაცია მცირდება 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 განტოლებით:



ნალექის $B_y A_x$ ხსნადობის ნამრავლი უდრის:

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

ხსნადობის ნამრავლი წარმოადგენს ნალექის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მახასიათებელს.

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

ამგვარად, გაანგარიშებას ხსნადობის ნამრავლის პრინციპის საფუძველზე მიხსნალობითი მნიშვნელობა აქვს. მიუხედავად ამისა, ეს მნიშვნელობა ნალექის 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 დიდად ზრდის ნალექის ხსნადობას.

კალციუმის ოქსალატის ნაჯერი ხსნარი შეიცავს ლიტრში $Ca^{2+} 4 \cdot 10^{-6}$ გ-იონს და $C_2O_4^{2-}$ -ის ამდენივე გ-იონს. თუ ამ ხსნარს მივუმატებთ 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 CaO_4^{2-} იონების შეხვედრის ალბათობა და ნალექსა და იონებს შორის მოძრაე წონასწორობაში კალციუმის ოქსალატის ნალექის წარმოქმნის პროცესი შეჩერდება. ამავდროს იონების მყარი ფაზიდან ხსნარში გადსვლის პროცესი გაგრძელდება და მარილმჟავას მოქმედებით ნალექი გაიხსნება.

§ 10. ნალექების ხსნადობა პარბი საბრთო იონების თანამდებობას

წონით ანალიზში ამა თუ იმ ძნელად ხსნადი შენაერთის დასაღეჭად საკვლევი ხსნარში ჩვეულებრივ დამლექავი შეაქვთ ქარბად. 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 დალექვაც. მაგალითად, ბარიუმის სტრონციუმისაგან დასაცილებლად სუსტ მჟავე არეში, CrO_4^{2-} იონების მოქმედებით (ან რაც იგივეა $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 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 სულფიდიც და დაცილება არ მოხერხდება.

2. ხშირად დამლექავის დიდი სიჭარბე იწვევს ნალექის ხსნადობის გაზრდას კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნის შედეგად. ასე მაგალითად, NH_4OH დიდი სიჭარბისას ალუმინის ჰიდროქსიდი შესამჩნევად იხსნება წარმოიქმნება ალუმინატი. ვერცხლის ქლორიდის მარილმჟავით დალექვისას ნალექი ქარბ დამლექავში იხსნება. ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება კომპლექსური ნაერთი $\text{H}[\text{AgCl}_2]$.

მოყვანილი მაგალითებიდან ჩანს, რომ ყველა შემთხვევაში არ შეიძლება ქარბი დამლექავის შეტანით სრული დალექვის მიღწევა. ცხადია, პრაქტიკული მიზეზებისათვის საჭიროა ხსნადობის დასაშვები მინიმუმის უზრუნველყოფა. ხსნადობის გაზრდა ამ ზღვარზე მეტად გამოიწვევს დასაღეჭი ნივთიერების დანაყარვს. ხსნადობის შემცირება ამ ზღვარს დაბლა საერთოდ სასურველია; მაგრამ ზოგი თანაური რეაქციების წარმოქმნის შესაძლებლობის გამო, ასეთი შემცირება საუღებულო არ არის.

ხსნადობის დასაშვები ზღვარის რიცხვითი მნიშვნელობის განსაზღვრისათვის საჭიროა გაზომვის ძირითადი პირობების გათვალისწინება. ნივთიერების წონაკს და აგრეთვე ნალექს, შესაბამისი დამლექავის შემდეგ, წონიან ანალიზურ სასწორზე. ჩვეულებრივ ანალიზური სასწორის მგრძნობიარობა 0,0001 გ (10^{-4} გ) შეადგენს. მაშასადამე, თუ ნალექის ხსნადობა უფრო მცირე დანაკარგს იძლევა, ცილრე 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 ვრამ-იონებით (განსასაზღვრავი იონის მიმართ).

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

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

დალექვისას სითხის მოცულობა ჩვეულებრივ შეადგენს 200—400 მლ-ს. გარეცხვაზე დაიხარჯება კიდევ 100 მლ-მდე. ამგვარად, ხსნარის მაქსიმალური მოცულობა, რომელიც ნალექთან 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.

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

თუ წყალში ნალექის ხსნადობა საერთო იონების სიჭარბის ართანაობისას უდრის (ან მცირეა) 10^{-6} გ-იონს 1 ლ-ში, მაშინ დალექვისას ჭარბი დამლექავის შეტანა საჭირო არ არის და ასეთი ნალექი შეიძლება წყლით** გაირეცხოს.

ნალექის ხსნადობის გამოთვლა წყალში შესაძლებელია ხსნადობის ნამრავლის სიდიდიდან. მარტივ შემთხვევაში, თუ ნალექი 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

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

სხვადასხვა სიდიდის მუხტების მქონე იონებისაგან შემდგარი ნალექებისათვის 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 გადაწყვეტა შეიძლება მოვინახოთ შემდგენიარად. $B_y A_x$ ნალექისათვის A^{y-} იონების კონცენტრაცია შეიძლება გამოისახოს B^{x+} იონების კონცენტრაციით

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

გამოვიყენებთ რა ამ მნიშვნელობას, ვიპოვიოთ

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

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

** ზოგჯერ საჭიროა ისეთი ნივთიერების შეტანა, რომელიც ხელს უშლის კოლოიდურ ხსნარების წარმოქმნას ან ნალექის დაფარვას და ა. შ.

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

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

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, თუ 1 ლ-ში ხსნადობა ტოლია 10^{-6} გ-იონის (და უფრო მცირეა), ამ შემთხვევაში ნალექი შეიძლება ჩაითვალოს პრაქტიკულად უხსნადად, ე. ი. დალექ-ვა პრაქტიკულად სრულად. თუ ნალექის ხსნადობის სიდიდე, გაანგარიშებული (6) განტოლების მიხედვით, მეტია, ვიდრე 10^{-6} გ-იონისა 1 ლ-ში, მაშინ დამლექავის საჭირო კონცენტრაციას პოუ-ლობენ ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებიდან. ზოგად შემთხვევაში B^{x+} კათიონების პრაქ-ტიკულად სრული დალექვისათვის, აუცილებელია ხსნარში შეიქმნას Ay^{-} ანიონის გარკვეული კონცენტრაცია, რომელიც ტოლი იქნება

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

Ay^{-} ანიონების პრაქტიკულად სრული დალექვისათვის საჭიროა B^{x+} კათიონებისათვის შე-იქმნას კონცენტრაცია არანაკლები, ვიდრე სიდიდე

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

ქვემოთ განხილულია რამდენიმე მაგალითი.

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

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

იქედან ნალექის წყალში ხსნადობა

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

ეს სიდიდე 100-ჯერ აღემატება ხსნადობის დასაშვებ ზღვარს. მართლაც, მოლეკულურ წონა-ზე გამრავლების შემდეგ მივიღებთ ხსნადობას გრამებით. ტყვიის სულფატის 0,0303 გ 1 ლ-ში დალექვისა და გარეცხვისას, რა თქმა უნდა, იხარჯება 1 ლ-ზე უფრო ნაკლები წყალი, მიუხედა-ვად ამისა, ამ შემთხვევაშიც დიდი დანაკარგია შემჩნეული.

ხსნადობის შესამცირებლად საჭიროა დამლექავის, მოცემულ შემთხვევაში SO_4^{2-} ანიონე-ბის სიჭარბით შეტანა. სულფატ-იონების საჭირო კონცენტრაციას ვპოულობთ ხსნადობის ნამრავ-ლიდან

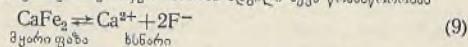
$$[SO_4^{2-}] = \frac{Lp_{PbSO_4}}{[Pb^{2+}]} = \frac{10^{-8}}{10^{-4}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ მოლ/ლ.}$$

ნალექის გარეცხვა შეიძლება განხატებული გოგირდმჟავით. ღებულობენ რა მხედველობა-ში, რომ გოგირდმჟავა დისოცირებულია 50%, პოულობენ მჟავას საჭირო კონცენტრაციას: $0,01 \cdot 2 = 0,02$ მოლი ან 2 გრამამდე გოგირდმჟავა 1 ლ-ში.

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

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

ნალექის ხსნადობას წყალში მოენახეთ ასე: ნაწერ ხსნარში ადგილი იქვს წონასწორობას



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

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

ჩვენს შემთხვევაში $[F^-]$ ამ მნიშვნელობას ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებაში, მივიღებთ

$$Lp_{CaF_2} = [Ca^{2+}] \cdot 2^2 [Ca^{2+}]^2 = 4[Ca^{2+}]^3$$

შეგვიშვებ

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{Lp_{CaF_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{10^{-11} \cdot 10^{-12}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$$

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 ჭარბად იქნება დამატებული.

საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ მოცემული ტიპის ნალექების შემთხვევაში (როდესაც $X \neq Y$) ცალკეული იონების (განხილულ შემთხვევაში Ca^{2+} და F^-) გავლენა სრულებით არაა თანაბარი. (9) გამოსახულებიდან, რომელიც მყარ ფაზასა და იონთა შორის მოძრავე წონასწორობას ახასიათებს, ჩანს მოცემულ ტიპის ნალექთა არსებითი თავისებურება.

იმისათვის, რომ შესაძლებელი გახდეს CaF_2 ნალექის ნაწილაკების წარმოქმნა, საჭიროა ხსნარში ერთდროულად შეხედნენ 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 გადსვლის ალბათობა უფრო მეტად იქნება დამოკიდებული ფტორ-იონების კონცენტრაციის ცვლილებაზე, ვიდრე კალციუმის იონების კონცენტრაციის ცვლილებაზე. სტანდარტულ 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 სრულ კალციუმის ფტორიდის ნალექის წარმოქმნა გამოიყენონ კალციუმის დასალექებად, მაშინ საჭიროა ხსნადობა შემცირდეს ერთ ლ-ში 10^{-6} გ-იონ კალციუმამდე. ამისათვის საჭიროა რომელიმე ხსნადი ფტორიდის ხსნარში ჭარბად შეტანა. ჭარბი დამლექვის საჭირო კონცენტრაციას პოულობენ ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებიდან:

$$[F^-] = \sqrt{\frac{Lp_{CaF_2}}{[Ca^{2+}]}} = \sqrt{\frac{40 \cdot 10^{-11}}{10^{-6}}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{40 \cdot 10^{-6}} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

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

თუ კალციუმ-ფტორიდის ნალექი ფტორ-იონის განსასაზღვრავად გამოიყენება, მაშინ ფტორ-იონების კონცენტრაცია უნდა შემცირდეს 10^{-6} გ-იონამდე 1 ლ-ში. ამ მონისათვის კალციუმის იონების საჭირო კონცენტრაციას ასე გამოთვლიან:

$$[Ca^{2+}] = \frac{Lp_{CaF_2}}{[F^-]^2} = \frac{4 \cdot 10^{-11}}{[10^{-6}]^2} = \frac{4 \cdot 10^{-11}}{10^{-12}} = 40 \text{ გ-იონი/ლ.}$$

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

წინათ ცილობდნენ ფტორის განსაზღვრისათვის გამოყენებისათვის შიში კალციუმფტორიდის სახით დალექვაზე დამყარებული მეთოდი. მაგრამ, როგორც მოტანილი 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 ნამრავლი ტოლია

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

რკინის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლი კი

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

თუთიის უფრო სრულად დალუქვისათვის სასურველია S^{2-} იონების კონცენტრაციის რაც შეიძლება მეტად გადიდება, მაგრამ ამან შეიძლება გამოიწვიოს რკინის დალუქვა. იმისათვის რომ რკინა არ დაილუქოს, თუ მისი კონცენტრაცია 0,1 მოლის ტოლია, საჭიროა S^{2-} იონების კონცენტრაცია არ აღემატებოდეს სიდიდეს:

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

მოხდება თუ არა ამ პირობებში თუთიის სრული დალუქვა, შეიძლება გამოვიანგარიშოთ თუთიის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლიდან

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

გამოთვლის შედეგი გვიჩვენებს, რომ თუთიის დალუქვა რაოდენობრივი იქნება.

S^{2-} იონების საჭირო კონცენტრაციის შექმნის პირობები დაწერილობით განხილულია §11-ში. მოცემული შემთხვევისათვის წყალხად-იონთა საჭირო კონცენტრაციის გამოთვლა ასე შეიძლება. გოგირდწყალბადის დისოციაციის მუდმივა ტოლია

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

თუ მივიღებთ, რომ გოგირდწყალბადის მოლეკულების კონცენტრაცია, მის ნაწერ ხსნარში $[H_2S]$ 0,1 მოლის ტოლია, ზემოთ გაანგარიშებულ 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 მჟავიანობა იყოს $6 \cdot 10^{-3}$. ზე არანაკლები; წინააღმდეგ შემთხვევაში შესაძლოა თუთიასთან რკინის ერთდროულად გამოლუქვა. უფრო მაღალი მჟავიანობისას თუთიის დალუქვა შედარებით არასრული იქნება. მაგრამ, როგორც წინა გამოთვლიდან ჩანს, მჟავიანობის მცირე გაზრდა დასაშვებია, ვინაიდან გამოთვლილ პირობებში თუთიის ხსნადობა უდრის $2,3 \cdot 10^{-8}$ გ-იონს/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 წყალხადის იონებს შორის ძლიერ კავშირს. რაც უფრო სუსტია მჟავა, მით უფრო ძლიერია ამ მჟავას ანიონსა და წყალხად-იონებს შორის კავშირი. ამიტომ წყალხად-იონთა კონცენტრაცია

* წყალხსნარში იონებად მცირედ დისოცირებულ მჟავას სუსტს უწოდებენ.

მოდის ძლიერ მოქმედებს ყველა წონასწორობაზე, სადაც მონაწილეობს სუსტ მჟავათა ანიონები, ამ წონასწორობათა რიცხვს ეკუთვნის სუსტ მჟავათა მარილების ნალექების წარმოქმნისა და გახსნის რეაქციები.

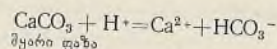
ძლიერ მჟავათა მარილების ნალექთა ხსნადობა არ არის დამოკიდებული ხსნარში წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე. ასე მაგალითად, AgCl -ის მყარ ფაზასთან წონასწორობაშია ვერცხლისა და ქლორის იონები. ხსნარში ქლორის იონები არ უკავშირდება წყალბად-იონებს, რადგან კიდევ რომ წარმოიშვას HCl -ის მოლეკულა, იგი სრული დისოციაციის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

პირიქით, სუსტ მჟავათა მარილების ხსნადობაზე ხსნარის მჟავიანობა არსებით გავლენას ახდენს*. ასე მაგალითად, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონებს შეუძლიათ ურთიერთქმედება კალციუმის იონებთან, კალციუმის ოქსალატის წარმოქმნით. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონებს შეუძლია შეუერთდეს H^+ იონებს, სუსტი მჟავნმჟავის მოლეკულების წარმოქმნით. კალციუმის ოქსალატის წარმოქმნა ან გახსნა, კალციუმის დალექვის ბარიერი და წონასწორობის სხვა მახასიათებელი დამოკიდებულია მორეაგირე ნუკლეოფობათა კონცენტრაციაზე, აგრეთვე მჟავის დისოციაციის მუდმივასა და ნალექის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეზე. ბარიუმის კარბონატისა და ბარიუმის ოქსალატის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეები თითქმის თანაბარია. მაგრამ ნახშირმჟავა უფრო სუსტია, ვიდრე მჟავნმჟავა, ე. ი. CO_3^{2-} ანიონი სხვა თანაბარ პირობებში უფრო ძლიერ უკავშირდება წყალბად-იონებს, ვიდრე $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ანიონი. ამიტომ BaCO_3 ადვილად იხსნება ძმარმჟავაში, BaC_2O_4 -ის ხსნადობა კი იგივე პირობებში თითქმის არ იცვლება. თუ ორი ნალექი ერთი და იგივე მჟავის მარილია, მაგალითად სულფიდები, მაშინ, სხვა თანაბარ პირობებში, მჟავეებში 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 დიდია.

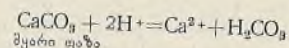
მჟავეებში ნალექების ხსნადობის გამოთვლა რამდენადმე რთულდება, იმასთან დაკავშირებით, რომ სუსტ მჟავათა უმრავლესობა, მძავე დროს, მრავალფუძიანი მჟავეებია. წონასწორობაში რამდენიმე წყალბად-იონის მონაწილეობა ართულებს გამოთვლას. მრავალფუძიანი მჟავეები საფეხურებრივ დისოცირდება, ამიტომ ასეთი მჟავეების ანიონებსა და წყალბად-იონებს შორის ურთიერთქმედებას აგრეთვე საფეხურებრივი ხასიათი აქვს. წყალბად-იონთა კონცენტრაციასთან დაკავშირებით წარმოიქმნება რეაქციის ესა თუ ის პროდუქტი. ასე მაგალითად, წყალბად-იონ-

* ნალექები, რომლებიც ძლიერ სუსტი მჟავის მარილებია, ურთიერთქმედებენ წყლის H^+ იონებთან, ე. ი. განიცდიან 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. მაგნიუმი-ამონიუმის ფოსფატის დალექვისა და გარეცხვის პირობების გადმოცემისას პრაქტიკულ ნაწილში განხილულია ერთი მნიშვნელოვანი კერძო შემთხვევა (იხ. § 33).

თა მცირე კონცენტრაციისას კალციუმის კარბონატის გახსნა შეიძლება წარმოვიღ-
გინოთ განტოლებით:



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



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

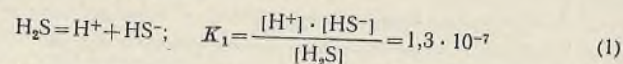
უფრო ზუსტად ამ დებულების გამოყენების ზღვარი შეიძლება განისაზღვროს ასე. ორფუ-
ძიანი მჟავის დისოციაციის პირველი კონსტანტის გამოსახულებიდან

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

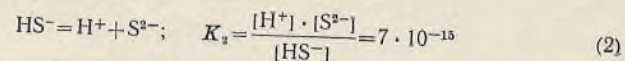
პოულობენ, რომ თუ $[\text{H}^+] > K_1$, მაშინ $[\text{H}_2\text{A}] > [\text{HA}^-]$, ე. ი. H_2A მოლეკულების კონცენტრაცია
ტოლია ან მეტი მჟავე მარილის იონების კონცენტრაციაზე. იღებენ რა მხედველობაში, რომ ყოველ-
თვის $K_1 > K_2$, შეიძლება ანალიტიკურად ვაჩვენოთ, რომ ამავე პირობებში თავისუფალი ანიონე-
ბის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

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

პირველი საფეხური:



მეორე საფეხური:



მიახლოებით გამოთვლის პირობის შესაბამისად მჟავის სიძლიერე შეიძლება
დახასიათდეს მუდმივი სიდიდით, რომელიც გამოხატავს ორივე წყალბად-იონე-
ბის სულფიდ S^{2-} ანიონთან ქიმიური ბმის საერთო ენერგიას. სხვაგვარად, რომ

* ნალექების სხვადასხვა პირობებში მჟავეებში ხსნადობის დაწვრილებითი გამოთვლის შესა-
ხებ იხ. А. К. Вабко, Научные записки Киевского государственного университета, 1935, стр. 120.

** კონსტანტები დაღეწილია კალუმის ჰიდროქსიდის 1 ნორმალუბის არეში, იხ. M. Wid-
mar, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. acta, 47, 266, 1964.

ვლევით, მიახლოებითი გამოთვლისათვის* შეიძლება შეავას დისოციაცია წარმოედგინოთ ასე:



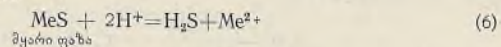
ამ პროცესის სრული დისოციაციის მუდმივას შესატყვისი მნიშვნელობა ტოლი იქნება:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (4)$$

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

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1 K_2 = 1 \cdot 10^{-21} \quad (5)$$

ორვალენტოვანი მეთალის სულფიდის MeS ნალექსა და შეავას შორის რეაქცია შეიძლება ასე წარმოედგინოთ:



ხოლო ამ წონასწორობის მუდმივა:

$$K_{\text{წონ.}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (7)$$

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 გავყოთ S^{2-} იონების კონცენტრაციის მნიშვნელობაზე და შემდეგ შევადაროთ (4) განტოლებას და ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებას, მივიღებთ:

$$K_{\text{წონ.}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{L_{\text{PMeS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (8)$$

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 $L_{\text{PCuS}} = 3 \cdot 10^{-38}$. (8) განტოლების თანახმად გამოვითვალოთ

$$K_{\text{წონ.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{L_{\text{PCuS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{3 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 10^{-21}} = 3 \cdot 10^{-17} \quad (9)$$

(6) განტოლებიდან ჩანს, რომ გოგირდწყალბადის (ან სპილენძის) სიჭარბის არათანაბრისას ხსნარში უნდა გადავიდეს ლითონის იმდენი იონი, რამდენიც სუსტი შეავა H_2S -ის მოლეკულა წარმოიქმნება. მაშასადამე, შეიძლება დაიწეროს $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}]$.

* ზემოთ აღნიშნული პირობის თანახმად, ასეთი განგარიშება გოგირდწყალბადისათვის მოგვცემს საკმაოდ სწორ შედეგებს, როდესაც $[\text{H}^+] \gg K_1$, ე. ი. წყალბად-იონების ყველა კონცენტრაციის შემთხვევაში, რომელიც უფრო მეტი იქნება, ვიდრე $[\text{H}^+] = K_1 = 10^{-7}$. ამგვარად, ყველაზე სუსტი შეავების მოკმედეგისათვის სულფიდების ხსნადობა შეიძლება სავესებით ზუსტად გავიანგარიშოთ მოცემული გამარტივებული სქემის მიხედვით. მსგელობა ზოგადი სახისა და ის შეგვიძლია გამოვიყენოთ სხვა შემთხვევებისათვისაც.

ამას ჩავსვამთ (9) განტოლებაში მივიღებთ:

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

თუ ხსნარში არ არის მჟავა, მაშინ სპილენძის სულფიდის ხსნადობა უნდა უდრიდეს

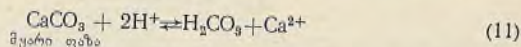
$$[Cu^{2+}] = \sqrt{Lp_{CuS}} = \sqrt{3 \cdot 10^{-38}} = 1,7 \cdot 10^{-19} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

შევაღივებთ რა ამ სიდიდეს (10) განტოლების მიხედვით მიღებულ სიდიდეს, ეპოულობთ, რომ 1 N მჟავას ხსნარს მოქმედებით სპილენძის სულფიდის ხსნადობა ძალიან იზრდება. მიუხედავად ამისა, როგორც (10) განტოლებიდან ჩანს, სპილენძის სულფიდის ხსნადობა 1 ლ შეადგენს მხოლოდ $5 \cdot 10^{-9}$ გ-იონს, რაც უერ აღწევს ხსნადობის ზღვარს, ე. ი. 10^{-6} გ-იონს 1 ლ [იხ. § 10, განტოლება (1)]. ამგვარად, უნდა ჩავთვალოთ, რომ CuS მჟავას ხსნარში პრაქტიკულად არ იხსნება*.

მაგალითი 2. გავიანგარიშოთ კალციუმის კარბონატის ხსნადობა წყალბად-იონთა კონცენტრაციისას*, რომელიც უდრის $H^+ = 1 \cdot 10^{-6}$, ნახშირმჟავას 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 $Lp_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$, წონასწორობას წარმოვიდგენთ ამგვარად:



ამ წონასწორობისათვის (9) გამოსახულების შესატყვისად შეიძლება მოენახოთ

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

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

$$[Ca^{2+}] = [H_2CO_3] = \sqrt{K_{\text{წმ.}} [H^+]^2} = \sqrt{2,8 \cdot 10^8 \cdot 10^{-12}} = 0,17 \text{ გ-იონ/ლ}$$

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

ამოცანების ეს ტიპი განსხვავდება წინასაგან იმით, რომ აქ წონასწორობისას ჰარბი დამლუჟები გვაქვს, მოცემულ შემთხვევაში — გოგირდწყალბადი. გოგირდწყალბადის გატარებისას წარმოიქმნება H_2S -ის ნაჭერი წყალხსნარი. გოგირდწყალბადის წყალში** ხსნადობა 30° და 1 ატმ. (H_2S პარცალური წნევა) ტოლია 0,1 მოლსა 1 ლ-ში. ამგვარად, გოგირდწყალბადის ნაჭერი ხსნარისათვის ვღებულობთ

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

(9) გამოსახულების შესაბამისად ეპოულობთ წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობას

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

* აქ განიხილეთ მხოლოდ წყალბად-იონების გავლენა. ცხადია, დამჟავების (H_2O_2 , NO_3^- და ა. შ.) ერთდროული მოქმედებისას გახსნა მოხდება და გამოიყოფა გოგირდი.

** ეს დაბლობით შეესაბამება მჟარმჟავას H^+ იონების კონცენტრაციას რომელიმე აცეტატის ტოლი კონცენტრაციით თანაობისას.

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

თუ მხედველობაში მივიღებთ (13) გამოსახულებას, და მასთან გავეითვალისწინებთ, 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 დაშლა.

მაგალითი 4. გავიანგარიშოთ ხსნარის მჟავიანობა, რომელიც საჭიროა რკინის სულფიდის პრაქტიკულად სრული დაშლისათვის გოგირდწყალბადის გატარებისას. რკინის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლი

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

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 ($[H_2S] = 10^{-1}$), ვიპოვოთ

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

ე. ი. $pH = -\lg [H^+] = 4,2$.

§ 12. ნალექების ხსნადობა კომპლექსწარმოქმნელების თანამობისას

წონით ანალიზში ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ ორი იონის— B^{x+} კატიონისა და A^{y-} ანიონის ურთიერთქმედების შედეგად ძნელად ხსნადი ნაერთების წარმოქმნას. ერთ-ერთი ამ იონთაგანი განსასაზღვრავი კომპონენტია, მეორე კი — დამლევა. მაგრამ რეაქციის ორივე კომპონენტს შეუძლია შევიდეს სხვაგვარ ურთიერთქმედებაში, რაც იწვევს ნალექის ხსნადობის შეცვლას. მრავალი ანიონისათვის, რომლებიც ქმნის ნალექს, მეტად დამახასიათებელია წყალბად-იონთან 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 გახსნისაკენ.

ნალექის ხსნადობა გარეშე კომპლექსწარმოქმნელების თანამობისას; 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 ჰიდროჟანგის სახით.

სპილენძისა და კადმიუმის დასაცილებლად კომპლექსწარმოქმნელად იყენებენ თიოზაროვანას $CS(NH_2)_2$ ან კალიუმის ციანიდს. ეს კომპლექსწარმოქმნელები იმდენად მტკიცედ ბოჭავენ (ნიღბავენ) სპილენძის იონებს, რომ გოგირდ-წყალბადი ვერ ლექავს სპილენძის სულფიდს. კადმიუმი გაცილებით უფრო ნაკლებად

მდგრად კომპლექსს წარმოქმნის და ამიტომ გოგირდწყალბადით ილექება CdS სახით.

ნიკელის დალექვისას დიმეთილგლიოქსიმით ტუტე არეში, რკინის თანაობისას, გამოიყოფა რკინის ჰიდროქსიდი; რკინის გავლენის აცილების მიზნით მას ღვინის მჟავით ან მისი მარილებით ბოჭყვენ (ნილბავენ) მდგრად კომპლექსში, რომელიც ტუტით არ იშლება.

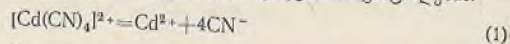
ტყვისა და ბარიუმის სულფატების დაცილება შეიძლება, თუ მათ დავამუშავებთ ნატრიუმის აცეტატის ხსნარით, ვინაიდან ტყვია CH_3COO^- ანიონთან კმნის კომპლექსურ ნაერთს.

სხვადასხვა არაორგანული კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენება, როგორც 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 (შენილბვა) არსებითად შეესაბამება ამ იონების ხსნარიდან მოცილებას. ამავე დროს იონების ასეთი „მოცილება“ არ მოითხოვს დროისა და შრომის ხარჯვას ვაფილტვრაზე, გაერცხვაზე და ა. შ.

კატიონების კომპლექსში გადაყვანისას ნალექთა ხსნადობის გაანგარიშება რამდენადმე გაძნელებულია, 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 დისოცირდება საფეხურებრივად, მრავალფეხიანი მჟავების მსგავსად. და ბოლოს კომპლექსნაერთთა მრავალი მნიშვნელოვანი ჯგუფის (კიანიდები, ღვინის მჟავა და სხვა კომპლექსები) წარმოქმნის წონასწორობი მდგომარეობა დამოკიდებულია ხსნარის მჟავიანობაზე (იხ. § 23).

მაგალითისათვის გავიანგარიშოთ კალმიუმის კარბონატისა და სულფატის ხსნადობის სიდიდე კალიუმის კიანიდის 0,1 M ხსნარში. კალმიუმი KCN -თან წარმოქმნის $K_4[Cd(CN)_4]$ კომპლექსურ ნაერთს. ეს ნაერთი კარგად დისოცირდება $[Cd(CN)_4]^{2-}$ იონად და კალიუმის ორ იონად და ამ მხრივ არ განსხვავდება ძლიერი ელექტროლიტებისაგან, როგორცაა მაგალითად K_2SO_4 . სწორედ კომპლექსურია ანიონი $[Cd(CN)_4]^{2-}$, რომელიც განსხვავებით კალმიუმის მთელი რიგი სხვა ნაერთისაგან, როგორცაა მაგალითად $Cd(NO_3)_2$, ძალიან სუსტად დისოცირდება. მისი დისოციაცია, ზოგადი სახით* შეიძლება წარმოვიდგინოთ ვანტოლემით



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

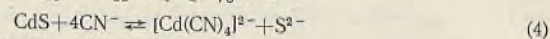
$$K_{Cd(CN)_4^{2-}} = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Cd(CN)_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-17} \quad (2)$$

კალმიუმის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლი უდრის

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

* საფეხურებრივი დისოციაციის გამოტოვებით.

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 გადამრავლებთ და გავყოფთ კადმიუმის კონცენტრაციის მნიშვნელობაზე და შემდეგ (2) და (3) გამოსახულებას შევადარებთ, მივიღებთ

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

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 H_2S -ის გაუტარებლად. თუ ამ პირობას მხედველობაში მივიღებთ, შეიძლება ჩავთვალოთ (4) განტოლების შესაბამისად, რომ S^{2-} იონები ძმდენივე მიიღება, რამდენიც $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ იონი წარმოიქმნება, ე. ი. $[\text{S}^{2-}] = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]$. ჩავსვათ რა (6) განტოლებაში შესაბამის მნიშვნელობებს, გვექნება:

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

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, თუცა კადმიუმის სულფიდის ხსნადობა, კალიუმის ციანიდის თანაობისას მნიშვნელოვნად იზრდება, მაგრამ, მიუხედავად ამისა, კადმიუმის სულფიდი KCN 0,1 M ხსნარში პრაქტიკულად უხსნადია.

კადმიუმის კარბონატის ხსნადობის ნამრავლი უდრის $2,5 \cdot 10^{-14}$. (6) და (7) განტოლებათა თანახმად, ვღებულობთ

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

და შემდეგ:

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

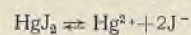
მიღებული სიდიდე გვიჩვენებს, რომ კადმიუმის კარბონატი კარგად იხსნება კალიუმის ციანიდის ხსნარში.

ნალექების ხსნადობა ჰარბ და მლექავთან კომპლექსის წარმოქმნის გამო. მთელ რიგ ნალექებს აქვს უნარი ჰარბ და მლექავთან 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 $2 \cdot 10^{-3}$ მოლი 1 ლ-ში. ამგვარად, ამ ნალექების ხსნადობა ახლოს არის, მაგალითად ტყვიის სულფატის ხსნადობასთან. მიუხედავად საკმაოდ მცირე ხსნადობისა, არ შეიძ-

ლება BiJ_3 ან HgJ_2 ტიპის ნალექების გამოყენება რაოდენობით ანალიზში შესატყვისი კატიონების დასაცილებლად. განსასაზღვრავი იონის, მაგალითად Hg^{2+} ან Bi^{3+} შემცველობა, 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_4^{2-} ან BiJ_4^{3-} ის წარმოქმნით.

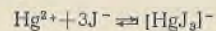
ცნობილია დიდი რაოდენობა მსგავსი ნალექებისა, რომელთა წყალში ხსნადობა აკმაყოფილებს წონითი ანალიზის მოთხოვნებს; მაგრამ დამლექავის სიჭარბისას კომპლექსების წარმოქმნა შეუძლებელს ხდის მათ გამოყენებას. ასეთია, მაგალითად, უმრავლეს ლითონთა ციანიდები, სპილენძის ოქსილატი, თუთიის პილროქანგი, ქრომის ფოსფატი და რიგი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

უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგი ნალექის ამ თავისებურებასთან 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 ბოჭავენ საწინააღმდეგოდ დამუხტულ იონებს, გადაჰყავთ 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, როგორც ეს ადრე იყო განხილული. მაგრამ ურთიერთქმედებას შეიძლება სხვა ხასიათიც ჰქონდეს. თუ ვერცხლის წყლის იოდის ნაყერ ხსნარს ჭარბად დავუმატებთ 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

ფაზა

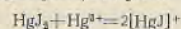
კომპლექსი

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 შემთხვევებში, მაგალითად Hg_2Cl_2 -ის შემთხვევაში დამლუქავის სიჭარბე (J^- -იონების ან Hg^{2+} იონების) კომპლექსური იონების წარმოქმნის გამო ზრდის ნალექის ხსნადობას.

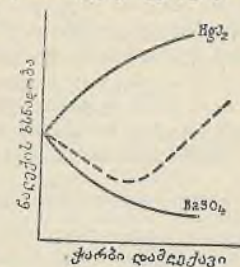
აუცილებლად უნდა აღინიშნოს, რომ Hg_2Cl_2 ტიპის ნალექების შემთხვევაში საერთო კატიონების სიჭარბე კომპლექსური იონების წარმოქმნის გამო ჩვეულებრივ ასევე იწვევს ნალექის ხსნადობის გაზრდას. ასე, მაგალითად, ვერცხლისწყლის იოდოლი $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -ის დამატებისას, საცმოდ გარდა იხსნება კომპლექსური კატიონების წარმოქმნით



თუ ნალექი თავისი ქიმიური შედგენილობით წარმოადგენს კოორდინაციულ ნაწერ კომპლექსს, მაშინ ანიონების სიჭარბის შემთხვევაში ნალექის ხსნადობა ვერ გაიზრდება. ამავე დროს, საერთო კატიონების ჭარბად შეტანისას შეიძლება წარმოიქმნას ხსნადი კოორდინაციული არანაჯერი ნაერთები. ასე, მაგალითად, ფტორ-იონების ჭარბად შეტანისას K_3AlF_6 ნალექის ხსნადობა მცირდება, მაგრამ AlCl_3 მოქმედებით იზრდება.

მეორე ტიპის ნალექთა წარმოქმნის გამოყენება, შესაბამისი იონების დასაღეჭად, როგორც ჩანს არ შეიძლება. მხედველობაში უნდა ვიჭონიოთ, რომ მრუდებზე Hg_2Cl_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 $[\text{AgCl}] \cdot 10^6$ მოლ/ლ	1,3	0,07	0,09	0,19	1,7	10	100

ამგვარად, AgCl ხსნადობა ვერ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ სახით. სუსტი ტუტის (ამონიუმის ჰიდროქსიდის) მცირე სიჭარბისას ალუმინის ჰიდროქსიდის ხსნადობა მცირდება და უფრო სრული დალეჭა 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 ილეკება 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 მეთალების ოქსალატები საკმაოდ ადვილად იხსნება მჟავებში. მიუხედავად ამისა, იშვით მიწათა ელემენტების ოქსალატების სახით დალექვისას საჭიროა დამლექავად მხოლოდ მჟაუნმჟავას გამოყენება, რომელიც სუსტად დისოცირდება.

თუ დამლექავად გამოვიყენებთ კარგად დისოცირებად ნატრიუმის ან ამონიუმის ოქსალატს, მაშინ ხსნადი კომპლექსანტების წარმოქმნის გამო ვამჩნევთ თორიუმის და იშვით მიწათა ელემენტების მნიშვნელოვან დანაკარგს. იშვით მიწათა ელემენტების ოქსალატების ძლიერ მცირე ხსნადობა დაკავშირებულია ამ შენაერთებში ქიმიური კავშირის კომპლექსურ ხასიათთან. იშვით მიწათა ელემენტების ოქსალატები გაცილებით უფრო მცირედ იხსნება წყალში, ვიდრე CaC_2O_4 , მაგრამ ხსნარში ჰარბი $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონების შეტანისას ესენიც გაცილებით 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 მიეღდგეთ ხსნადობის გამოთვლას ხსნადობის ნამრავლის პრინციპის საფუძველზე. ამ გზით მიღებული მონაცემები ეხება იდეალურ შემთხვევას, როდესაც შორევაგირე იონები ქმნიან მხოლოდ ერთ უხსნად შენაერთს და არ ქმნიან რაიმე სხვა ხსნად ან უხსნად ნაერთებს.

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

კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნის გარდა ნალექის ხსნადობაზე გავლენას ახდენს აგრეთვე ზოგიერთი სხვა პრაქტისი, რომელთა ნაწილი ქვემოთ არის განხილული. ყველა ეს პრაქტისი ჩვეულებრივ იწვევს ხსნადობის გაზრდას. ამგვარად, ჩვეულებრივი გაანგარიშებებში ხსნადობის ნამრავლის პრინციპის საფუძველზე იმდენი მხოლოდ მიახლოებით სიდიდეებს; ჭეშმარიტი ხსნადობა ჩვეულებრივ ყოველთვის მეტია, ვიდრე გამოთვლილი.

§ 13. ნალექთა ხსნადობის დამოკიდებულება ფიზიკურ პირობებზე

ნალექის ხსნადობაზე სხვადასხვა ფიზიკურ პირობათაგან ყველაზე მეტ გავლენას ახდენს გამხსნელის შეცვლა, 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 სილიციუმფტორიდი

* ასეთი გამოთვლები PbCl_2 -ის ნალექისთვის ჩატარა ი. მ. კორენმაშა; იხ. *ЖОХ*, 16, 157 (1946).

ნაწილობრივად იხსნება წყალში, მაგრამ 50% სპირტში პრაქტიკულად არ იხსნება. კალიუმის განსაზღვრისას ქლოროპლატინატის ან პერქლორატის სახით, ნატრიუმის სამმაგი მარილის (ნატრიუმ-თუთიაურანილაცეტატის) სახით იღებენ სპირტს, ვინაიდან შესაბამისი მარილები წყალში შესამჩნევად ხსნადია. მოგვსებს მონაცემები კალიუმის ზოგიერთი ძნელადხსნადი მარილის წყალსა და სპირტის ნარევეებში ხსნადობის შესახებ*.

კალიუმის ქლოროპლატინატის ხსნადობა წყლისა და ეთილის სპირტის ნარევეებში:

კალიუმის 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)

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

კალიუმის 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 მარილის ხსნადობა ძალიან ძლიერ (ათეულჯერ, ასჯერ და კიდევ მეტჯერ) შევამციროთ.

ზოგჯერ სპირტის ან სხვა ორგანული გამხსნელის დამატება იწვევს წყალში კარგად ხსნადი სხვა მარილების დალექვას. ამიტომ ნაღებებს ხშირად რეცხავენ კარგ წყალხსნარით, რომელიც შეიცავს ჭარბ დამლექავს, 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 მოცულობამდე და ნატრიუმს დალექავენ დამლექავის ჭარბი კონცენტრირებული ხსნარით — თუთიისა და ურანილის აცეტატების ნარევეთ. შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ აწონილ მინის ფილტრში და ნალექს რეცხავენ რეაქტივის ხსნარით, გარეშე იონების მოსაცილებლად. ამის შემდეგ ნალექს რეცხავენ სპირტით ჭარბი დამლექავის მოსაცილებლად**.

მრავალი, ორგანულ მჟავათა ანიონების შემცველი ნალექი, მაგალითად ნიკელის ლიმეტილგლიოქსიმატი, ალუმინის ოქსიჰინოლინატი, გაცილებით უკეთ იხსნება სპირტში, აცეტონში და სხვა გამხსნელში, ვიდრე წყალში. იგივეა შემჩნეული ზოგიერთ არაორგანულ 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 შე-

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

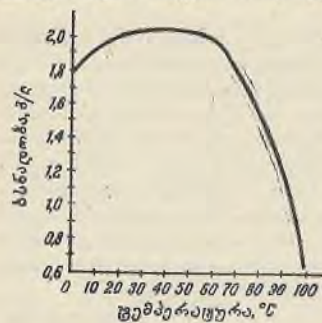
** სამმაგი მარილის ნალექი $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ცოტათი იხსნება სპირტში. ამიტომ ზუსტი ანალიზების შემთხვევაში ჯერ ცალკე ლექავენ მცირე რაოდენობით სამმაგ მარილს ნატრიუმის ქლორიდის მცირე რაოდენობაზე რეაქტივის მოქმედებით, ხოლო შემდეგ ამზადებენ ამ მარილის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

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

ტემპერატურის გავლენა. ნალექთა უმრავლესობის ხსნადობა გაცხელებით იზრდება. ამის დამახასიათებელი მაგალითია ტყვიის იოდირი, რომელიც გაცხელებით საკმაოდ კარგად იხსნება და გაცივების შემდეგ კვლავ გამოკრისტალდება. ოქროსფერი-ყვითელი ფირფიტების 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 მარიალთა გახსნისას შემჩნეულია გაცივება, ე. ი. სითბოს შთანთქმა; 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ს 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 მიღების კედლებზე. ამავე მიზეზის გამო ასეთი ნალექების ატივანარებული ნაწილაკების აღდგენა კოლაში ან ჰიქაში ზოგჯერ იწვევს ბიძგებს და ხსნარის გაშხეულებას.

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 გაცივების შემდეგ; ასე იქცევიან, მაგალითად, MgNH_4PO_4 , PbSO_4 , BaSO_4 , CaC_2O_4 ნალექებისა და ზოგიერთ სხვა ნალექის შემთხვევაში პირიქით, დალევის პროცესში, როგორც ეს დაწვრილებით არის ქვემოთ ნაჩვენები, უმჯობესია ნალექის ხსნადობის გაღებმა, 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 იღვწის მრავალი სხვადასხვაგვარი ნალექის მიმართ. გულდასმითაა შემოწმებული 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 გადის 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, შევითვინოთ 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 გამორიცხებულია, შეიძლება გვეფიქროს, რომ გარეშე იონების შეტანა არ იმოქმედებდა ნალექის ხსნადობაზე. მაგრამ გარეშე იონები, თუნდაც არ რეაგირებდეს ნალექის იონებთან, მაინც ცელის წონასწორობის პირობებს. ხსნარში წარმოიშობა მრავალი დამუხტული ნაწილაკი (K^+ და NO_3^-), რომლებიც ქმნის გარკვეულ **იონურ ატმოსფეროს**. ახლა ნალექის კათიონი (Ag^+), ნალექის ანიონს რომ (Cl^-) შეხვდეს, უნდა იმოძრაოს ელექტრონული ველის ატმოსფეროში, რომელიც შექმნილია შეტანილი ელექტროლიტის საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონებით (მოცემულ 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 შენედება. ამასთან ნალექის ნაწილაკების ხსნარში გადასვლის პროცესი გრძელდება და ამიტომ ნალექის ხსნადობა იზრდება.

ამგვარად, იონთა კონცენტრაციის ნამრავლი, მოცემული ძნელადხსნადი ნაერთის ნაწილ 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 ხსნალობის გაზრდას იქამდე, ვიდრე აქტივობათა ნამრავლი π არ გახდება ისეთი, როგორიცაა გარეშე იონების ართანობისას:

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

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), როგორიცაა $MgSO_4$, 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 ვრცელი დასკვნა, რომელიც დამყარებულია თერმოდინამიკის განტოლებებზე, იხ. А. Ф. Капустинский, ЖПХ, 16, 50, (1942).

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

ცხრ. 1

სხვადასხვაგვარად დამუხტულ იონთა აქტივობის კოფიციენტების მიახლოებითი მნიშვნელობები

ხსნარის იონური ძალა	ერთმუხტიანი იონები	ორმუხტიანი იონები	სამმუხტიანი იონები	ოთხმუხტიანი იონები
	აქტივობის კოფიციენტი			
0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,001	0,97	0,87	0,78	0,66
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45
0,005	0,93	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 დამუხტული იონების აქტივობის კოფიციენტების ზოგიერთი საშუალო სიდიდე, ხსნარის სხვადასხვა იონური ძალის შემთხვევაში.

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

მაგალითი 1. გამოვითვალოთ კალიუმის ოქსალატის ხსნალობა 0,1 N ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარში. კიმიური ურთიერთქმედება ამ შემთხვევაში არ არის; შეიძლება დავუშვათ 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 ორმუხტიანი იონებისათვის (Ca^{2+} და $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), როდესაც $\mu=0,1$ ვპოულობთ აქტივობის კოფიციენტის სიდიდეს ($f=0,33$).

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

$$\pi = a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 10^{-9}$$

(2) განტოლების თანახმად ვპოულობთ

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

აქედან გამოვითვლოთ ხსნადობას:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{Lp} = \sqrt{0,9 \cdot 10^{-6}} = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

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

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 თანარბისას— $1,6 \cdot 10^{-4}$ გ/ლ, ე. ი. დასტურდება გაანგარიშების შედეგები: ხსნადობა ამ შემთხვევაში სამჯერ იზრდება.

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

ნალექების ხსნადობაზე ხსნარის იონური ძალის გავლენასთან დაკავშირებით საჭიროა აღინიშნოს საერთო იონის მოქმედების მნიშვნელოვანი თავისებურება იმ შემთხვევაშიც 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 (თუკინდ საერთო იონითაც კი) ხსნარში იქმნება იონური ატმოსფერო და, ამგვარად, მცირდება იონთა აქტივობა, მაშასადამე, იზრდება ნალექის ხსნადობა.

ამიტომ ქვემოთ 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 მოძებნა, თუ ვისარგებლებთ ხსნადობის ნამრავლის ამ შესწორებული სიდიდით, შეიძლება ხსნადობა გამოვთვალოთ ხსნადობის ნამრავლის ჩვეულებრივი გამოსახულებით.

მოვინახეთ $MgSO_4$ 0,02 M ხსნარის იონურ ძალას

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

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

$$LpBaSO_4 = \frac{\pi BaSO_4}{f^2} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{0,13} = 7,7 \cdot 10^{-10}.$$

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

$$[Ba^{2+}] = \frac{LpBaSO_4}{[SO_4^{2-}]} = \frac{7,7 \cdot 10^{-10}}{0,02} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ გ-იონ/ლ.}$$

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 მსვლელობიდან.

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 დაცილებაზე გავლენას არ ახდენს. ხსნადობის უფრო მნიშვნელოვანი ცვლილება ძლიერი ელექტროლიტის გავლენით არ ხდება.

ზოგ შემთხვევაში ელექტროლიტები, როგორცაა მაგალითად ამონიუმის ქლორიდი ხსნარ-
ში იწვევს წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შეცვლას, სხვა შემთხვევებში ელექტროლიტები ხსნარ-
ებში გავლენას ახდენენ ერთ-ერთ იონთან* კომპლექსური წყურვების წარმოქმნის გამო. თვით
თიხური ძალის მოქმედება კი არც თუ ისე დილია. ასე, მაგალითად, ოთხმუხტიანი იონისათვისაც
(თორიუმის-ნიტრატი) აქტივობის კოეფიციენტის ექსპერიმენტული მნიშვნელობა $0,5 M^{**}$ კონ-
ცენტრაციისას $0,189$ ტოლია. $1-1-$ და $2-1-$ მუხტიანი ელექტროლიტებისათვის (ნატრიუმის,
კალიუმის, მაგნიუმის ქლორიდების და სხვ.) ექსპერიმენტულად განსაზღვრული მნიშვნელობე-
ბი $0,3-0,6$ ტოლია; კონცენტრაციის $0,5-1,5 M$ უფრო მეტად გაზრდით აქტივობის კოეფიციენ-
ტი კვლავ იზრდება და, ამგვარად, აქტივობის მნიშვნელობა უახლოვდება კონცენტრაციის მნიშვნე-
ლობას.

ამგვარად, დალექვის პირობები უმთავრესად ქიმიური ფაქტორებით განისა-
ზღვრება, რომელთაგან ყველაზე მნიშვნელოვანია დამლექავის ჰარბი კონცენტ-
რაცია, ხსნარის მჟავიანობა და კომპლექსწარმოქმნელების 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 გაყვანილობის ზედაპირის თვისებები

§ 14. კრისტალური და ამორფული ნალექები

მყარი ფაზის წარმოქმნა შედარებით უფრო რთულია, ვიდრე ეს აისახება კომპონენტთა შორის ქიმიური რეაქციის მარტივი განტოლებით. პირველი კრისტალის წარმოქმნისათვის, მაგალითად $BaSO_4$ ნალექისათვის, საკმარისი არ არის ორი 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 თანაფარდობით შეხვედრისას და სივრცეში გარკვეული განლაგებისას. გარდა ამისა, იონები ელექტროლიტების ხსნარებში გარმოცულია პილარტული 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 ირრვევა მორეაგირე იონების პილარტული 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 $(CaF_2)_n$; $I(Ba_4(SO_4)_3)^{2+}$ და სხვ.* მაგრამ ასეთ ჯგუფებს, 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. თვისებითი ანალიზიდან კარგად არის ცნობილი მეტალების სულფიდების, მაგალითად ნიკელის სულფიდის კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნა. NiS ხსნადობის ნაზრავლი 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 ფორებში გადაის.

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

ამგვარად, ნალექის წარმოქმნის პროცესი რამდენიმე სტადიით მიმდინარეობს. თავდაპირველად წარმოიშობა კრისტალიზაციის ცენტრები, პირველი კრისტალები. შემდეგ ეს პირველადი კრისტალები ან მათი მცირე აგრეგატები ერთდება გაცილებით უფრო მსხვილ ნაწილებად და დაიღებება. ეს უკანასკნელი სტადია შეიძლება ორი სხვადასხვა გზით წარიმართოს, რომელთა მიხედვით მიიღება ნალექის ესა თუ ის ტიპი (იხ. ქვემოთ). ნალექის ამ ორ ტიპს შორის მკვეთრი ზღვარი არ არის, მაგრამ ბევრი დამახასიათებელი განსხვავებაა.

ნალექების პირველი ტიპი. დამლექავის თითოეული პროცესის დამატება სწრაფად იწვევს კრისტალიზაციის ახალი ცენტრების, ახალი მცირე აგრეგატების წარმოქმნას, რომლებიც ერთდება უფრო მსხვილ ნაწილებად, ე.ი. ზდება კოლოიდური ხსნარის კოაგულაცია. წარმოქმნილი მყარი ფაზა, რომელიც დიდი რაოდენობა ერთმანეთთან სუსტად დაკავშირებული მცირე ნაწილაკებისაგან შედგება, წარმოადგენს ამორფულ ნალექს*. დალექის პროცესის ეს ტიპი საერთოდ დამახასიათებელია მრავალი მწვანე ხსნადი შენაერთისათვის, როგორცაა ლითონთა სულფიდები, ლითონთა ჰიდროქსიდები, სილიციუმები 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 დალექის პირობებზე. ასე მაგალითად, ბარიუმის სულფატი ჩვეულებრივ პირობებში ილექება კრისტალური ნალექის სახით. მაგრამ, თუ დალექას 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 დიდი საერთო ზედაპირი. ამასთან დაკავშირებით ამორფული ნალექის ზედაპირზე ხშირად ხდება გარეშე ნივთიერებების აღსორბცია. 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 ზეწაფერ ხსნარში, დამლექავის თანდათანობით დამატებისას ხდება ადრე გამოყოფილი კრისტალური ცენტრების ზრდა, შედეგად წარმოიქმნება კრისტალური ნალექი, რომელიც შედარებით მცირე რაოდენობის უფრო მსხვილი კრისტალები-საგან 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 მიკროსკოპის 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 ყველაზე არსებით ფაქტორს წარმოადგენს ნალექების ხსნადობა, მორატგირე ნივთიერებათა ხსნარების კონცენტრაცია და შერევის სისწრაფე. ამრიგად, ნალდობთა კრისტალიზაციის შესწავლისას უმრავლესობა მონაცემების უშუალო გამოყენება ხსნარებიდან ნალექთა კრისტალიზაციის პროცესის ასახვად არ შეიძლება.

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

ნალექების ბუნება დამოკიდებულია აგრეთვე დამლექავის დამატების სიჩქარეზე.

როგორც უკვე აღნიშნული იყო, კრისტალური ნალექების შემთხვევაში ჩვეულებრივ ამჩნევენ ზენაჯერი ხსნარების წარმოქმნას, ე. ი. კრისტალიზაციის პროცესის გარკვეულ შენელებას. ზოგიერთი ნივთიერება, როგორიცაა მანგიუმის ოქსალატი, კალციუმის პიდროტარტრატი, ადვილად ქმნის საკმაოდ მდგრად გადაჯერებულ ხსნარს*. ამ ნივთიერებათათვის რეაქტივის დამატების სიჩქარეს არსებითი მნიშვნელობა არ აქვს.

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

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

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

** ამ დროს, რა თქმა უნდა, მხედველობაშია მიღებული ლაბორატორიულ პირობებში სიჩქარის დასაშვები შეზღუდვა. ბუნებაში მიწერალების წარმოქმნისას პროცესები შედარებით უფრო ნელა მიმდინარეობს და ამიტომ ლითონთა მრავალი სულფიდი, გამოიყოფა რა გადახურებულ წყალხსნარებიდან, როგორც ცნობილია, წარმოქმნის საკმაოდ მსხვილ კრისტალებს.

ჩიდან გაფილტვრით და გარეცხვაც. ასე, მაგალითად, ყველა კრისტალური ნალექი ლითონთა ნაერთებისა ორგანულ რეაქტივთან — ოქსიჰინოლინთან იფილტვება და ირეცხება უფრო სწრაფად, ვიდრე იგივე ლითონების ამორფული პილ-ლოფანგები ან მათი სუბფილები. შემდეგ, კრისტალურ ნალექებს უფრო მცირე საერთო ზედაპირი აქვთ, ამიტომ მნიშვნელოვნად მცირდება ზედაპირზე მიწარეცხვის ადსორბცია.

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

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

§ 15. თანდალიმპის მოვლენების ზოგადი დახასიათება

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

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

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

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

ხსნადობის, ელექტროლიტების კარგი დისოციაციისა და პროცესების იონური ხასიათის შესახებ მონაცემების საფუძველზე მოსალოდნელი იყო, რომ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -ისა და H_2SO_4 -ის ხსნარების შერევისას წარმოიქმნებოდა მხოლოდ Ba^{2+} და SO_4^{2-} შემცველი ნალექი. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ნალექში საკმაოდ რაოდენობითაა NO_3^- (ბარიუმის ნიტრატის სახით), თუ დელექვა წარმოებდა აზოტ-

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

თანდალექვის მოვლენები მეტად გავრცელებულია. ბარიუმსულფატის ნალექის წარმოქმნისას იგი ხსნარიდან წაიტაცებს მრავალრიცხოვან მინარევებს, განსაკუთრებით ძლიერად MnO_2 , NO_3^- , Cl^- ანიონებს და Fe^{3+} , Ca^{2+} და სხვა კатиონებს. წატაცებული მინარევები წყლით არ გამორეცხება.

ბარიუმის სულფატის დალექვის დროს KMnO_4 თანაობისას მიიღება ყავისფერი-იისფერი ნალექი, რომელიც შეიცავს პერმანგანატის მნიშვნელოვან რაოდენობას. წატაცებული პერმანგანატი არ სცილდება ნალექს წყლით დამუშავებით და არც ორვალენტოვანი რკინის სულფატის მეფე ხსნართან ხანგრძლივი შენჯღრევით. რკინის ჰიდროქსიდის ამოკით დალექვის დროს სპილენძის მარილების თანაობისას $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის ნალექი წაიტაცებს სპილენძის იონების შესამჩნევ რაოდენობას, თუმცა სპილენძი თავისთავად ამ პირობებში კმნის ხსნად ამოკურკომპლექსს. 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 გაგვხსნით მეფაში და განმეორებით დავლექათ მას ამოკით.

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

ზუსტი შედეგების მისაღებად საჭიროა ნალექის გახსნა მეფაში და დალექვის განმეორება დიმეთილგლიოქსიმის მცირე სიჭარბისას. თანდალექვის მოვლენების დაწვრილებითი შესწავლა გვიჩვენებს, რომ ის თითქმის ყოველთვის შეიმჩნევა მყარი ფაზის წარმოქმნისას**.

* თანდალექვით გაპირობებული ცლომილებანი ყოველთვის არ იძლევა გადიდებულ შედეგებს. ასე მაგალითად, თუ განვსაზღვრავთ SO_4^{2-} იონების რაოდენობას, სპეციალური რკინის მარილების თანაობისას, SO_4^{2-} -თვის მიიღება შემცირებული შედეგები, ვინაიდან BaSO_4 -ის ნაცვლად ნალექში ვადაღის $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ის გარკვეული რაოდენობა. გახსნისას $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ იშლება Fe_2O_3 -ის წარმოქმნით. Fe_2O_3 წონა BaSO_4 -ის ეკვივალენტურ რაოდენობის წონაზე ნაკლებია. თუ იმავე პირობებში, Fe^{3+} -ის მინარევის თანაობისას განვსაზღვრავთ Ba^{2+} კარბი გოვირდმყავთ დალექვით, ბარიუმისათვის მიიღება გადიდებული შედეგები.

** И. М. Кореньман. Успехи химии, 23, вып. 1, 62, (1953).

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

ხსნარში, რომელიმე ელემენტის ძალიან მცირე რაოდენობისას ხშირად არ ზერბდება მისი ნალექში გადაყვანა, ვინაიდან არ მიიღწევა ნალექის შესაბამისი ხსნალობის ნამრავლი ან კოლოიდური ხსნარი წარმოიქმნება. ამგვარი მიკროკომპონენტის 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 ზერბს უწოდებენ კოლექტორთან დალექვას, კოლექტორს კი უწოდებენ იმ მყარ ფაზას, რომელიც ხსნარიდან წაიტაცებს განსაზღვრავ მინარეჯებს. ანალოგიურად იქცევიან როდესაც საჭიროა ხსნარში არსებული რაიმე ნივთიერების მცირე რაოდენობის განსაზღვრა.

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

1. წატაცებული ნივთიერება იმყოფება ძირითადი ნალექის კრისტალბს შიგნით. თანდალექვის ასეთ სახეს ოკლუზია ეწოდება. ოკლუზიის დამახასიათებელი თვისებებებიაა შთანთქმული კომპონენტის ამოკრების სიძნელე. ასეთი თანდალექვა უმთავრესად შემჩნეულია კრისტალური ნალექების გამოყოფისას.

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

3. თანდალექვის მესამე სახე ზემოხსენებულისაგან იმით გამოირჩევა, რომ ნალექში მინარეგების 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.

ცნობილია, რომ თანდალექვა გამოყენებული იყო, როგორც ძირითადი მეთოდი, ნუკლეოთმისა 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 მჟაფე ხსნარში, გავატარებთ 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 ადსორბციით. H_2S კონცენტრაციის ადგილობრივი გაზრდის შედეგად აქ იწყება თუთიის სულფიდის დალექვა, მიუხედავად იმისა, რომ ხსნარში საკმაოდ მაღალი მჟავიანობაა. სხვა შემთხვევებში, პირველად წარმოიქმნილი ერთი ნივთიერების ნალექი მეორე ნივთიერების ნალექის კრისტალიზაციის ცენტრს წარმოადგენს.

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

§ 16. ამორფული ნალექების წარმოქმნა და ადსორბცია ზედაპირზე

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 ადსორბციით. 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 აღიღებს 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 დაეყოფთ 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 დაქუცმავებისას:

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

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

* დალექვისა და ადსორბციის 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 მმ-ია; ყველაზე უფრო მკვერივი ფილტრის ქაღალდის ფორების ღირებულება 1000 მმ-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 ფერცხლის წყლის სულფიდისა, რომელიც მიღებულია ჩვეულებრივ პირობებში დალექვით, შეადგენს 600 მმ². ამორფული ნალექების წვრილი კრისტალები ცალკეულად, რა თქმა უნდა, გაცილებით ფილტრში, მაგრამ ეს წვრილი კრისტალები უკვე კოლოიდური ნაწილაკების წარმოქმნისას ერთდებოდა უფრო მსხვილ აგრეგატებად. ამორფული ნალექები, როგორც ადრე იყო აღნიშნული, წარმოიქმნება კოლოიდური ხსნარების კოაგულაციის შედეგად და, ამგვარად, შედგება არასწორი ფორმის მქონე კრისტალები უფრო მსხვილი აგრეგატებისაგან, რომლებიც წარმოადგენს ურთიერთგადასაბურთელ ან გადახლართულ ძალიან წვრილ კრისტალებს.

ამორფული ნალექის ზედაპირის ზომა და თვისება დამოკიდებულია მრავალ მიზეზზე. ნალექის ხასიათი შეტყობილად გაპირობებულია მისი სპეციფიკური ინდივიდუალური თვისებებით. უპირატესად ვოლფის, ეს გაგონის ახლენს ნაწილაკების არსიდან დაცემის მიხედვით. კოლოიდური ნალექები არჩევენ ორი ტიპის კოლოიდს: ჰიდროფილურს და ჰიდროფობურს*. ჰიდროფობური ნალექები შედარებით სუსტად აღსორბიან წყლის მოლეკულებს და ისინი გამოიყოფა უფრო მკვეთრი მისების, ფენილებისა და ფილტრების სახით. ჰიდროფილური ნალექები მცირე მოცულობა უკავია, ისინი შედარებით კარგად იფილტრებიან. ამ ნალექთა ჯგუფის მაგალითი შეიძლება იყოს დარიშხანისა და ლითონების სულფიდები**. ამ ჯგუფის ნალექებისათვის ელექტროლიტები შედარებით იოლად და სწრაფად იშეშნება რაოდენობრივ კოაგულაციას.

ნალექების მეორე ჯგუფი, როგორც მაგალითად, სილიციუმის მჟავა, ეკუთვნის ჰიდროფილურ სისტემებს. ასეთი ნალექების ნაწილაკები ძლიერ აღსორბიან წყალს, გამოილეკება (კოაგულაციის) მსგავსად, ამასთან ქმნიან დიდი მოცულობის მასებს—გელებს, რომლებიც დიდ რაოდენობა წყალს შეიცავს.

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

ჰიდროფილური და ჰიდროფობური თვისებების მოწმობაზე ჩვეულებრივ შეიძლება ვინაობა ისინი დამოკიდებულია უმთავრესად ნალექის სპეციფიკურ თვისებებზე. გაცილებით უფრო მნიშვნელოვანია ის ფაქტორები, რომელთა საშუალებით შესაძლებელია არსებითი გველუნის მოხდენა ნალექის სიწმინდესა და მის ფორმებზე. სხვადასხვა პირობების გველუნა ნალექის სიწმინდეზე განსაზღვრება, როგორც აღნიშნული იყო, აღსორბილი მთელნებით.

განვიხილოთ ქიმიური ანალიზისათვის ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანი აღსორბილი მთელნების თვისებები.

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

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

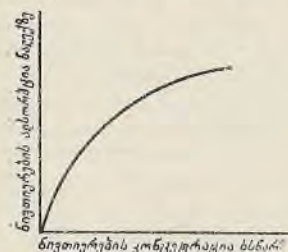
** კოლოიდური ნაწილაკების აღნიშვნისათვის, რომლებიც წყალში კი არ იშეშნება, არამედ სხვა გამხსნელში, იყენებენ შესაბამისად შეცვლილ ტერმინებს. თუ ლაპარაკია ნაწილაკთა ამ თვისებებზე ზოგადად, გამხსნელის ხასიათზე დამოკიდებულად, იყენებენ ტერმინებს ლიოფილური და ლიოფობური.

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

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

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 აზავებენ და ამ გზით ასუსტებენ მინარევების აღსორბეციას, ე. ი. ამცირებენ ნალექის გატუქვიანების ხარისხს.

რაოდენობით ანალიზში აღსორბეცის დამოკიდებულებას მინარევთა კონცენტრაციაზე შედარებით ნაკლები მნიშვნელობა აქვს. ქიმიკოსს საერთოდ არა აქვს შესაძლებლობა ძლიერ შემამციროს მინარევთა კონცენტრაცია, ვინაიდან იგი განპირობებულია, უმთავრესად საანალიზო ობიექტის შედგენილობით, და აგრეთვე ანალიზის მეთოდით, რომელიც იძულებული ვართ შევარჩიოთ სხვა მოსახრებით, დიდი მნიშვნელობა აქვს აღსორბეცის შემდეგ თავისებულებას. აღსორბეცია ნალექების წარმოქმნისას დამოკიდებულია ხსნარში არსებულ იონთა ხასიათზე. ჩვეულებრივ ხსნარში შეიცავს სხვადასხვა იონებს. მათგან ყველაზე მეტად აღსორბირდება ისინი, რომლებიც ნალექის იონებთან იძლევა უხსნად ან მცირედ დისოცირებულ 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^+



ნახ. 7. ნივთიერების აღსორბეცის დამოკიდებულება მის კონცენტრაციაზე ხსნარში.

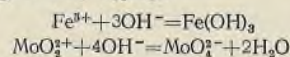
იონები. ეს ძლიერ აღსორბირების უნარის მქონე იონები ჩვეულებრივ აპირობებს კოლოიდური ნაწილაკების მუხტს. ნალექის ზედაპირთან ამ იონებთან ერთად მიიზიდება საწინააღმდეგო მუხტის იონები, რომლებიც შედარებით ადვილად იცვლება სხვა იონებით ნალექის ელექტროლიტის ხსნარით გარეცხვისას.

იმ იონთა აღსორბეცის გარდა, რომლებიც ზედაპირზე წარმოქმნის უხსნად ან მცირედ დისოცირებულ ნაერთებს, ნალექის იონებთან დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე წყალბადისა და ჰიდროქსილ-იონების აღსორბეცის. თავისთავად ამ იონთა აღსორბეცია 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 ნივთიერებათა ხსნარების დამატების სიჩქარისა და შერევის წესის, და აგრეთვე ხსნარის მჟავიანობის შერჩევისას.

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

მოზილის კალციუმის, მაგნიუმის კატიონი და სხვ. ამიტომ ნალექი გაჭუჭყიანებული იქნება დასახელებული იონებით. რკინის ჰიდროქსიდის დალექვისას (ჭარბი 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 მაგნიუმისაგან უმჯობესია დალექვის წარმოება ჭარბი 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 ჭარბი NH_4OH -ის გამოყენება.

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



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

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

§ 17. ოპლუზიზა

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

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

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

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

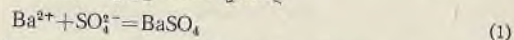
*** ზედაპირულ-აქტიურ ნივთიერებათა გავლენის შესახებ კათიონთა დალექვაზე შეტყობის სრულყოფილად იხ. ივრუფე: Н. А. Руднев, ЖАХ, 10, 217 (1955); 19, 785 (1964).

რისთვის, როდესაც წარმოიქმნება სავსად ლიდრონი კრისტალები ან კრისტალების შენაზარდები, ისინი წაიტაცებენ ხსნარის წვრილ წვეთებს. მაგრამ უფრო მნიშვნელოვანია სხვა მოვლენები, რომლებიც მინარევებს კანონზომიერად ანაწილებს* თითოეული კრისტალის მთელ მასაში. მინარევების 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.

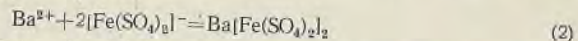
უდიდესი მნიშვნელობა აქვს პროცესების სამ ჯგუფს, რომლებიც თანდალეკვას იწვევს:

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

ახალი ქიმიური ნაერთების წარმოქმნა. თანდალეკვის მოვლენების სახსნელად, მაგალითად ბარიუმის სულფატის კრისტალების წარმოქმნისას, Fe^{3+} იონების წატაცების შესახებ გამოთქმული იყო შემდეგი ვარაუდები. ხსნარში მყოფ Fe^{3+} 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:



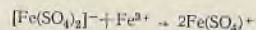
უმრავლეს შემთხვევაში ამ სახის ვარაუდი უსაფუძვლოა. მოცემულ შემთხვევაში $Fe(SO_4)_2^-$ ტიპის იონებს შეუძლია წარმოიქმნას მხოლოდ ძლიერ კონცენტრირებულ ხსნარებში და აგრეთვე მხოლოდ SO_4^{2-} იონების სიჭარბისას, რკინის იონებთან შედარებით; ამასთან, თანდალეკვა შემჩნეულია აგრეთვე განზავებულ ხსნარებშიც და რკინის*** იონების სიჭარბისასაც. ამას გარდა, ბარიუმის სულფატი წაიტაცებს სხვადასხვაგვარი კატიონების და ანიონების დიდ რაოდენობას. განსაკუთრებით ძლიერად წაიტაცებს MnO_4^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} და სხვა იონებს. ამ იონთა უმრავლესობა Fe^{3+} ან SO_4^{2-} იონებთან არ წარმოქმნის კომპლექსებს.

ზოგიერთ შემთხვევაში (განსაკუთრებით მძიმე, ლითონებისათვის, რომლებსაც შეუძლია კომპლექსური შენაერთების 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 ჯგუფების წარმოქმნით, როგორიცაა მაგალითად $[HgCl]^+$, $[PbJ]^+$; ამის შედეგად

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

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

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



ანალოგიურად, $[HgJ]^+$ ნაცვლად, მერკურისწყლის იონების სიჭარბისას წარმოიქმნება

შეიძლება დაილექოს შენაერთები* $(\text{HgCl})_2\text{S}$ (თეთრი ფერის), $(\text{PbJ})_2\text{S}$ (წითელი-ყვითელი) და ა. შ. მაგრამ ოკლუზიის მოვლენა მნიშვნელოვნად უფრო ხშირად არის შემჩნეული, ვიდრე სხვადასხვა შეიღებულ 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. მენდელეევი იზომორფიზმს ელემენტების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მახასიათებლად თვლიდა, ასეთ კრისტალებს ქმნის არამარტო ნივთიერებები, რომელთაც აგებულებით დაახლოებით მსგავსი კრისტალური მესერი აქვთ. უფრო ფართო მნიშვნელობით ასეთ სისტემებს მყარ ხსნარებს უწოდებენ. კარგად არის ცნობილი სხვადასხვა ლითონთა შენადნობების, სილიკატების, მარილთა სისტემებისა და სხვათა მყარი ხსნარები. ზოგ შემთხვევაში თანდალექვა გაპირობებულია აგრეთვე მყარი ხსნარების წარმოქმნით.

დიდი ყურადღება ექცევა თანდალექვას რადიაქტიური ელემენტების ქიმიანა, სადაც ეს მოვლენა გამოყენებულია ელემენტების გამოსაყოფად და მათ გამოსაყვლევად. ამ საკითხისადმი მიძღვნილი აქად. ვ. გ. ხლოპინის და მისი სკოლის** მრავალრიცხოვანი ნაშრომები, რიგ შემთხვევაში რადიუმის თანდალექვა 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 მდგრადაა, 31°C -ის ზევით კი კრისტალდება უწყლო $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, რომელიც, რადიუმის ნიტრატის $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ იზომორფულია. აზოტმქავე 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 ამოვლენებს 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, რადიუმის სულფიდის თანდალექვა კალის სულფიდთან გაპირობებულია აგრეთვე მყარი ხსნარების წარმოქმნით****.

ორი მარილის კრისტალური მესერის პარამეტრების სიახლოვე ჯერ კიდევ არ იძლევა იმის მტკიცების საფუძველს, რომ ეს ორი მარილი მოგვცემს შერეულ კრისტალებს, განსაკუთრებით თუ მარილთა იონების რადიუსები ძლიერ განსხვავდება, ვერც ამის, ცნობილია მრავალი შემთხვევა, როდესაც შერეული კრისტალები წარმოქმნის მარილებს, რომელთაც სრულებით სხვაგვარი კრისტალური მესერი აქვთ****. ამ დარგში, ცოდნის თანამედროვე ეტაპზე, ნაღვეების მიღები-

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

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

*** რადიუმის ნიტრატი კარგად ხსნადია, მცირე კონცენტრაციების შემთხვევაში ხსნარიდან არ კრისტალდება.

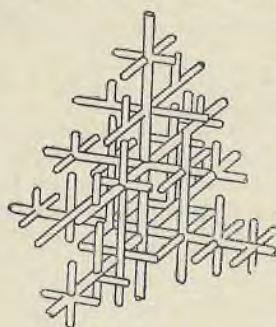
**** Н. А. Руднев, Р. М. Джумаев, ЖАХ, 19, 443 (1964).

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

ნას არ შეიძლება წინასწარმეტყველება მყარი ხსნარების წარმოქმნის და ნალექების გაჭუჭყიანების ხარისხის შესახებ, ამასთანავე, მყარი ხსნარების წარმოქმნა არ ხსნის თანდალევის დროს შეძენულ რიგ დამახასიათებელ მოვლენებს, კერძოდ, კონცენტრაციის გავლენის მორეაგირე ნივთიერებათა შერევის თანმიმდევრობასა და სიჩქარეზე.

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

აღსორბცია მზარდი კრისტალის ზედაპირზე (შინაგანი აღსორბცია). პირველადი კრისტალების წარმოქმნა, ე. ი. კრისტალიზაციის საწყისი სტადია, ხასიათდება რიგი თავისებურებებით. კრისტალიზაციის პროცესს უფრო ყუარადლებით 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.

ჭიმულია განსაზღვრული მიმართულებით. კრისტალიზაციის ცენტრიდან იზრდება მთავარი ლერძი, საიდანაც ყოველ მხრივ გადის ტოტები (ნახ. 8). კრისტალიზაციის შემდეგი პროცესისას ცალკეული შტოები შეეზარდება 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-

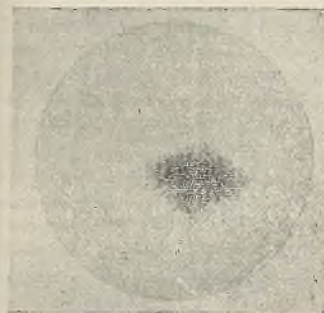
კეული იონები, შემდეგ ეს მინარეები „გაიზარდება“ ახალი ელემენტარული კრისტალებით და ამგვარად რჩება დიდი კრისტალის შიგნით.

ელექტრონული მიკროსკოპის** გამოყენებით წარმოებულ გამოკვლევებით ნაჩვენებია, რომ ძლიერ მთავე ხსნარებში წარმოიქმნება ბარიუმის სულფატის უფრო სრულყოფილი კრისტალები, 4-6-მდე pH-ზე დალევისას კი — თოვლის ფიფქების ტიპის დენდრიტები. დენდრიტების ზომა 3-5-ჯერ უფრო მეტია, ვიდრე სრულყოფილი კრისტალის ზომა, ამიტომ ნალექები, რომლებიც დენდრიტების ფორმით კრისტალდება, ილვილად იფიქტრება. დედა ხსნარში დიდხანს გაჩერება და მორეაგირე კომპონენტების (ბარიუმის და სულფატის) კონცენტრაციის შეცვლა ნაკლებ გავლენას ახდენს 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); იბ. აგრეთვე Zeitschrift für analytische Chemie, 116, 104 (1938), და სხვ.

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

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



ნახ. 9. მარილმჟავითი შემთავებული ცხელი ხსნარიდან მიღებული ბარიუმის სულფატის კრისტალი X 10000.



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

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

ექსპერიმენტული მონაცემების დიდი რაოდენობა ოკლუზიის სხვადასხვა პირობებისაგან დამოკიდებულების შესახებ კარგად შეესაბამება ზემოთ აღწერილ თავისებურებას — ნალექის მიერ მინარევების წატაცება მხოლოდ ნალექის წარმოქმნის დროს — კარგად აიხსნება შინაგანი აღსორბეცის მექანიზმით, შემდეგ, მინარევების კონცენტრაციის გავლენა ნალექის გატუქციანების ხარისხზე იძლევა იგრეთვე აღსორბეცისათვის დამახასიათებელ სურათს. ხსნარში მინარევების 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

* А. К. Бако. Зав. лаб. 10, 263 (1953).

ნაბ. 7-ზე (იხ. გვ. 80) მოცემული დამოკიდებულებისა, რომელიც აღსორბევის მოცულობისათვისა დამახასიათებელი.

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

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

თუ კრისტალური ნალექის წარმოქმნა მიმდინარეობს არეში, რომელიც ჰარბად შეიცავს ნალექის ანიონებს, მაშინ ეს ანიონები განსაკუთრებით ძლიერ აღსორბირდება წარმოქმნილი ნალექის ზედაპირზე და უარყოფითად მუტბავს მას. ამ პირობებში ნალექი არ აღსორბირებს გარეშე ანიონებს და ამიტომ ჩვეულებრივ არ ხდება ანიონების ოკლუზია. ამავე დროს ხსნარში მყოფი კატიონები, ამ პირობებში, უფრო ძლიერ აქტუყიანებს 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 მუტბს მიიღებს. ნალექის ზედაპირის დადებითი მუტბის შემთხვევაში, გარეშე კატიონების აღსორბევა მცირდება და იზრდება ანიონების აღსორბევის 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 ჰარბი გოგირდმჟავას თანაობისას, ე. ი. თუ გოგირდმჟავასა და კალიუმის პერმანგანატის ნარევეზე ნელ-ნელა ვუმატებთ 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 სიჭარბეზე 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 გაჭტუყიანება 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 ჰარბად

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

შეიცავდა. SO_4^{2-} ანიონის თანდალეკვა არსებითად მცირდება, თუ დალექვისას ხსნარში ჭარბად 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 თანდალეკვა. თუ ბარიუმის ქლორიდს ერთბაშად საკმაოდ ჭარბად დავამატებთ, მაშინ ბარიუმის სულფატის ნალექის მნიშვნელოვანი ნაწილი გამოკრისტალდება ზენაჯერი ხსნარიდან იმ არეში, რომელიც ჭარბად 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 ჭარბად 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 ჭარბადაა ხსნარში, სულფატ-იონების სიჭარბის დალექვასთან შედარებით, ტყვიის წატაცება ნალექში მხოლოდ 2-ჯერ შემცირდება. მაგრამ ნელი კრისტალიზაციის დროს ტყვიის თანდალეკვა თითქმის 100-ჯერ* მცირდება.

ყოველგვარ პირობებში MeA ნალექის წარმოქმნისათვის უმატებენ ელექტროლიტთა ხსნარებს, რომლებიც გარდა მორეაგირე Me^+ და A^- იონებისა, შეიცავს კიდევ რაღაც საწინააღმდეგო იონებს. დავუშვათ, 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 აღდგენა, რომლებიც არსებულ ელექტროლიტებში იმყოფება (ე. ი. მოცემულ შემთხვევაში X^- ან Y^+ იონები), სასურველია ხსნარების დამატების განსაზღვრული თანმიმდევრობისა და სისწრაფის შერჩევა. ნელი დალექვისას მიიღება კრისტალური ნალექები მსხვილი ნაწილაკების სახით, მათი დაცილება გაფილტვრით უფრო ადვილია და მოხერხებელი. ამიტომ თუ სასურველია X^- ანიონების თანდალექვის შემცირება, საჭიროა YA მარილის ხსნარს ნელა დავმატოთ MeX მარილის ხსნარი, რადგანაც ამ შემთხვევაში ნალექი წარმოიქმნება A^- ანიონის სიჭარბისას. თუ საჭიროა Y^+ კათიონების თანდალექვის შემცირება, მაშინ MeX მარილის ხსნარს ნელა უნდა დავმატოთ YA მარილს, ვინაიდან ხსნარში, რომელიც დასაწყისში Me^+ მრავალ კატიონს შეიცავს, Y^+ კატიონების თანდალეკვა ძლიერ შემცირდება.

ხშირად გვხვდება 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 დაცილება მავნეუმიისაგან, 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 ჭარბად და სწრაფად შეტანისას, მიიღება CaC_2O_4 -ის უფრო სუფთა ნალექი.

როგ შემთხვევებში მხედველობაში უნდა მივიღოთ დალექვისათვის საჭირო ტექნიკური პირობებიც. დავუშვათ, მაგალითად, საჭიროა სულფატის მცირე რაოდენობის დალექვა ჭარბი რკინის

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

თანაობისას. ეს შემთხვევა ძალიან ხშირად გვხვდება გოგირდოვანი მადნების, წიღების, მსხვილი-თიხებისა და სხვათა ანალიზის დროს. ასეთ შემთხვევებში ჰიმიკოსის ერთდროულად უხდება მრავალ ერთნაირ ტიპის ანალიზის შესრულება.

რკინის თანდალევის შესამოწმებლად, რაგორც ჩინს, უმჯობესია საანალიზო ხსნარის (რომელიც შეიცავს SO_4^{2-} და Fe^{3+} იონებს) ნელ-ნელა დამატება ბარიუმის ხსნარზე, მაგრამ ამ დროს დამატება წინასწარ ბევრი ტიპის მომზადება ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით, ე. ი. სპირობა ბევრი დამატებითი ტურქელი და სამუშაო იდგილი, ტექნიკურად უფრო მოსახერხებელია საკვლევი-ხსნარიან ტიპებს დაემატოს ბარიუმის ქლორიდის ხსნარი ერთი მუშაიდან.

ასეთი წესით დამატებისას, თუ მხედველობაში მოვიღებთ ზემოთ ნათქვამს, თანდალევის მოვლენის ხასიათის შესახებ, უნდა მოველოდეთ რკინის მნიშვნელოვან თანდალევის. ეს თანდალევა რომ შევამოწმოთ, უმჯობესია ბარიუმის ქლორიდის დამატება არა თანდათანობით, არამედ ერთბაშად. SO_4^{2-} იონების მცირე რაოდენობის შემთხვევაში ნალექი რეაქტივის ჩასხმისას მუის-ვე არ წარმოიქმნება. ამიტომ თუ ჰარბ ბარიუმის ქლორიდს სწრაფად* ჩავსხამთ, მაშინ BaSO_4 კრისტალები განვიფარდებინ კარბი Ba^{2+} კატიონების თანაობისას და რკინის თანდალევა შემცირდება.

§ 18. ქრომატოგრაფიული ანალიზი; იონური გაცვლა

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

ქრომატოგრაფიული ანალიზის პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს. მიწის, მილის, რომლის ქვემო ნაწილი დახურულია ბამბით ან მიწის ფორიანი ფირფიტით, ავსებენ 5—20 სმ (და მეტიც) სიმაღლის მქონე შთანთქმელი ნივთიერებით—აღსორბენით. აღსორბენებად ხშირად იყენებენ შესაბამისი გზით მომზადებულ (გააქტივებულ) ალუმინის თანეს. აღსორბენის სვეტში ატარებენ სხვადასხვა ნივთიერებათა ნარევის შემცველ საკვლევ ხსნარს.

დასაწყისში ალუმინის თანგის ზედა ფენაში შთაინთქმება ყველა ის ნივთიერება, რომელიც მასზე უნდა აღსორბივდეს. ამ ფენაში ხსნარის ახალი ნაწილის განმეორებით გატარებისას ამჩნევენ შემდეგს: უფრო მეტი აღსორბევის უნარის მქონე ნივთიერებები ალუმინის თანგის ზედაპირიდან გამოდევნის სხვა ნივთიერებებს, რომლებიც უფრო სუსტად აღსორბივდებიან. ამგვარად, ალუმინის თანგის სვეტის ზედა ნაწილში მიღებული შრე შეიცავს ნივთიერებებს, რომლებიც ყველაზე ძლიერ აღსორბივდებიან, ქვევით კი მიიღება უფრო სუსტად აღსორბივებული ნივთიერებების შრე და ა.შ. სვეტის გამხსნელით ჩარეცხვისას*** შრეები უფრო მეტად სცილდება ერთმანეთის და ვადიანაცვლებს სვეტში ქვემოთ—უფრო დაბლა, ასე მავალითად, სამავალენტოვანი რკინისა და ორვალენტოვანი სპილენძის შემცველი განზავებული ხსნარის, ალუმინის თანგის სვეტზე გატარებისას, ვარეცხვის შემდეგ სვეტის ზედა ნაწილში წარმოიქმნება Fe^{3+} -ის, ქვედაში Cu^{2+} -ის შემცვე-

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

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

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

ლო შრე. ამგვარი განაწილების შემჩნევა შეიძლება ფენების ფერით, ან უკეთ რომს უთქვავთ, „გამომჟღავნებით“, 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 აღსორბეტილი მეთოდი სხვადასხვა ფერის მცენარეული პიგმენტების დასაცილებლად. ამისათვის მან ისარგებლა ალუმინის ქანგის სვეტით, რომელშიც რთული პიგმენტის კომპონენტები ნაწილდებოდა ერთიმეორის მიყოლებით, სხვადასხვა სხივების მსგავსად სპექტრში. აღსორბენტის ამგვარ სვეტს ცვეტმა ქრომატოგრაფია უწოდა. ეს სახელწოდება ამჟამად იხმარება, მაშინაც კი, როდესაც აღსორბირებული ნივთიერება უფერულია. უკანასკნელ შემთხვევაში ზონებს შორის საზღვრებს სხვა მეთოდებით აღგენენ. ამისათვის ზოგჯერ შესაფერი ქიმიური რეაქტივით ახდენენ „გამომჟღავნებას“. ასე მაგალითად, არაორგანული შენაერთის ანალიზისას ხშირად ამჟღავნებენ ნატრიუმის სულფიდის, კალიუმის პექსაციანოფერატის ხსნარით და ა.შ. სარგებლობენ აგრეთვე სხვა მეთოდებითაც, როგორცაა მაგალითად, რადიოაქტიური იზოტოპების მეთოდი.

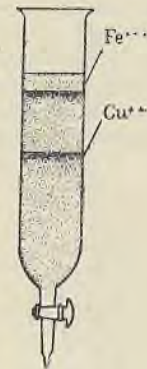
ქრომატოგრაფიის მეთოდები იმდენად სწრაფად ვითარდება, რომ კლასიფიკაციის დამუშავება, ზოგჯერ ტერმინოლოგიისაც კი ჩამორჩება ამ განვითარებას.

შესრულების ტექნიკის მიხედვით არჩევენ ქრომატოგრაფიის სტატისტიკურსა და დინამიკურ მეთოდებს. პირველი მეთოდის მიხედვით აღსორბენტი უშუალოდ შეაქვთ ხსნარში; კომპონენტების ჯგუფის შთანთქმის შემდეგ აცილებენ აღსორბენტს და ახდენენ კომპონენტების გამოწველივას ამათუ იმ გამხსნელის საშუალებით. ვაცილებით უფრო ხშირად იყენებენ დინამიკურ მეთოდს, რომლის მიხედვით საკვლევ ხსნარს ატარებენ აღსორბენტის უძრავ ფენაში (იხ. ზემოთ, დაყოფა ცვეტის მიხედვით).

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

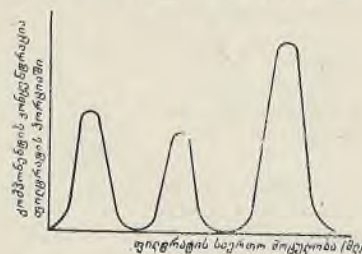
მოლეკულური აღსორბეტილი ქრომატოგრაფია. ქრომატოგრაფიის ამ სახესდელი მნიშვნელობა აქვს რთული შედგენილობის ორგანულ ნივთიერებათა ნარევების, მაგალითად, მცენარეული პიგმენტების, ვიტამინების, ანტიბიოტიკების, ამინომჟავების, ანალიზური და ტექნოლოგიური დაცილებისათვის. ცნობილია აგრეთვე მოლეკულური აღსორბეტილი ქრომატოგრაფიის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

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



ნახ. 11. რკინისა და სპილენძის ქრომატოგრაფია, „გამომჟღავნებული“ კალიუმის პექსაციანოფერატის ხსნარით.

დან გამოწვლიავენ შთანთქმულ ნივთიერებას. ხშირად ხმარობენ გამორეცხვის, ანუ ელუირების მეთოდს. საკვლევ ხსნარს ჯერ გაატარებენ აღსორბენტის სვეტში, სადაც რჩება ყველა დასაცილებელი კომპონენტი. შემდეგ აღსორბენტს რეცხავენ სპეციალურად შერჩეული გამხსნელით. არაორგანულ კომპონენტებს, საჭირო pH-ზე გამოარეცხავენ უმთავრესად გარკვეული კომპლექს-წარმოქმნელების შემცველი ხსნარებით. აღსორბენტის ნელი გამოარეცხვით ცალკეული კომპონენტის ზონები თანდათან ქვევით იწვევს, ამასთან ზონებს შორის მანძილი იზრდება. ბოლოს ყველაზე ნაკლებად აღსორბიებული კომპონენტის ზონა ჩადის სვეტის ბოლომდე და გადადის ფილტრატში. ფილტრატის ცალკეულ ფლუ-იდაში. ამ კომპონენტის კონცენტრაცია იზრდება, შემდეგ კი ეცემა, ვინაიდან ის თანდათან გადის სვეტიდან. შემდეგ ამგვარად გამოარეცხავენ 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 გამოარეცხვის ტიპური მრუდი, ნაჩვენებია მე-12 ნახაზზე.



ნახ. 12. პრომატოგრადიული სვეტი. სამი კომპონენტის გამოარეცხვის მრუდები.

გამომრეცხავი აგრეთვე ფართოდაა გამოყენებული იონ-გაცვლით ქრომატოგრაფიაში. როგორც ზემოთ აღწერილიდან ჩანს, მეთოდი კომპონენტების დაცილებისათვის მოითხოვს საკმარის დიდ დროს, თუმცა შრომის დანახარჯები

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

იშვიათ მიწათა ელემენტების ნარევის დაცილებისას საკვლევ ხსნარში შეაქვთ რადიაქტიური იზოტოპები. ცალკეული ელემენტების გადაადგილებას აკვირდებიან პეიგერის მრიცხველის დახმარებით, რომელიც სვეტის გასწვრივ მოძრაობს. სვეტიდან სითხის გამოსავალიდან დგამენ პეიგერის მეორე მრიცხველს, რომელიც უჩვენებს ცალკეული კომპონენტის გამოარეცხვის მსვლელობას.

მოლეკულური აღსორბციული ქრომატოგრაფიის სხვადასხვა მეთოდებიდან საჭიროა აღინიშნოს გაჰქრომატოგრაფია (გაზთა ქრომატოგრაფია), რომელშიც დამოუკიდებელი მიმართულება მიიღო*. აღსორბენტის სვეტში გამავალი გაზების

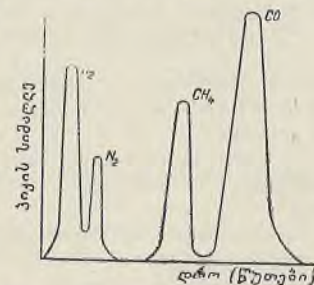
* 1) К. Филиппе. Хроматография газов. ИЛ, 1958; 2) Газовая хроматография, труды I Всесоюзной конференции АН СССР, 1961.

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

აღრე გაზური ნახშირწყალბადების ანალიზი ძნელ ამოცანად ითვლებოდა. გაზთა ქრომატოგრაფიის მეთოდების განვითარების შედეგად კი შექმნილია ნავთობის გადამამუშავებისა და მრავალი სხვა პროცესის, არგონისა და დეტერეიუმის პურში 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 ვაკუუმთან ლუმელში. აზოტი გამოიყოფა თავისუფალი სახით, ეანგბადი CO-ში გადადის, წყალბადი კი გამოიყოფა ნაწილობრივ თავისუფალი და ნაწილობრივ მეთანის სახით. ამ გაზებს შთანთქმევენ აღსორბენტთან სვეტში, შემდეგ მას რეცხავენ არგონის თანაბარი ღენით.

შთანთქმული გაზების გამორეცხვა 15 წუთის განმავლობაში მთავრდება და ასეთი თანმიმდევრობით მრდის: წყალბადი, აზოტი, მეთანი, ნახშირჟანგი. სვეტის ბოლოში მოთავსებულია იონიზაციის დეტექტორი რადიუმის D სუსტი წყაროთი, რომელიც გაზის მატარებელის (არგონის) ნაწილს აიონებს. წარმოქმნილი იონიზაციის ღენი ეცემა გამამდიერებელზე და შემდეგ თვითნამწერზე. ლითონიდან გამოყოფილი გაზების მინარევი შეცვლის არგონის იონიზაციის ხარისხს, რის შედეგად თვითნამწერზე შესამჩნევი ხდება პიკების მწკრივი. ერთი ცდის ანალიზის ჩანაწერის შედეგები ნაჩვენებია მე-13 ნახაზზე. აღსორბებული გაზების არგონით გამორეცხვისას, მტკიცედ დაცული მუდმივი პირობების შემთხვევაში, ცალკეული კომპონენტის შემცველობა პიკების სიმაღლის პროპორციულია. გაზების ცნობილი შედგენილობის მქონე ლითონების ნიმუშების (ან შესაბამისი ხელოვნური ნარეგების) ანალიზის საფუძველზე შეიძლება თანაფარდობის დადგენა პიკის სიმაღლესა და ლითონში გაზის პროცენტულ შემცველობას შორის.

გამანაწილებელი, ანუ ქაღალდის ქრომატოგრაფია. ანალიზის მსგელობა ამ მეთოდით შემდეგში მდგომარეობს. კარგი ფილტრის ქაღალდის ზოლზე ერთი კილიდან 5—15 სმ მანძილზე ათავსებენ საანალიზო ხსნარის მიკროწვეთს (1 მმ³ მღე), რომელიც შეიცავს დასაცილებელი კომპონენტების ნარეგს (0,03 მგ-მღე, მშრალ ნივთიერებაზე გაანგარიშებით). წვეთის გაშრობის შემდეგ ქაღალდის ზოლს ჩამოკიდებენ მაღალ ცილინდრში, რომლის ფსკერზე ასხია სპეციალურად შერჩეული გამხსნელის ფენა; ჩვეულებრივ იყენებენ ორგანულ გამხსნელებს ან მათ ნარეგებს. ფილტრის ქაღალდის ბოლოს ჩაუშვებენ გამხსნელში, ისე რომ დაწვეთებული ადგილი დარჩეს ხსნარის ფენის ზემოთ. ცილინდრს თავს დაახუ-რებენ და ღატოვებენ 4—24 საათის განმავლობაში. კაპილარული ძალების შედე-

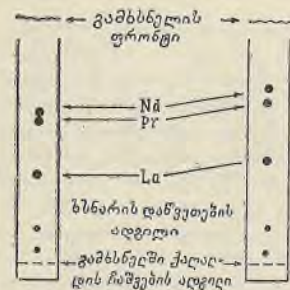


ნახ. 13. გაზთა ნარეგის გამორეცხვის მრღეები.

გამანაწილებელი, ანუ ქაღალდის ქრომატოგრაფია. ანალიზის მსგელობა ამ მეთოდით შემდეგში მდგომარეობს. კარგი ფილტრის ქაღალდის ზოლზე ერთი კილიდან 5—15 სმ მანძილზე ათავსებენ საანალიზო ხსნარის მიკროწვეთს (1 მმ³ მღე), რომელიც შეიცავს დასაცილებელი კომპონენტების ნარეგს (0,03 მგ-მღე, მშრალ ნივთიერებაზე გაანგარიშებით). წვეთის გაშრობის შემდეგ ქაღალდის ზოლს ჩამოკიდებენ მაღალ ცილინდრში, რომლის ფსკერზე ასხია სპეციალურად შერჩეული გამხსნელის ფენა; ჩვეულებრივ იყენებენ ორგანულ გამხსნელებს ან მათ ნარეგებს. ფილტრის ქაღალდის ბოლოს ჩაუშვებენ გამხსნელში, ისე რომ დაწვეთებული ადგილი დარჩეს ხსნარის ფენის ზემოთ. ცილინდრს თავს დაახუ-რებენ და ღატოვებენ 4—24 საათის განმავლობაში. კაპილარული ძალების შედე-

გად გამხსნელი თანდათან ადის 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 შთანქმედი წყლით. ასეთი კომპონენტებისათვის ყოველ მოცემულ მომენტში ადგილი აქვს გარკვეულ განაწილებას (აქედანაა მეოთხედის 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 ძაბრშია 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.

ქაღალდის ქრომატოგრაფიას „ამეღენებენ“. შემდეგ ქაღალდს კრიან ნაჭრებად. ცალკეულ ნაჭერში ამა თუ იმ მეთოდით საზღვრავენ კომპონენტის რაოდენობრივ შემცველობას.

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

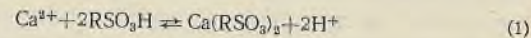
მაგალითისათვის ნახ. 14-ზე ნაჩვენებია სამი იშვიათ მიწათა ელმენტის ნარევის დაცილება; გამხსნელია აცეტონის და ეთერის ნარევი (1 : 1), რომელიც შეიცავს როდინწყალბადმეფას. ქაღალდის პირველი ნაჭერი ამოღებულია გამხსნელიდან. 4 საათის შემდეგ, მეორე კი — 6 საათის შემდეგ. ორივე ქაღალდი გამომცლანებულია ალიზარინის ხსნარის პულვერიზაციით. ნახატზე ჩანს, რომ 4 საათის შემდეგ ლანთანს კარგად დასცილდა, ნეოდმი და პრაზეოდმი კი ჯერ არასრულად. 6 საათის შემდეგ ეს ელემენტებიც დასცილდა.

* 1) Р. Блок, Р. Лестраиж, Г. Цвейг. Хроматография на бумаге. Издательство, 1954; 2) Г. Д. Елисева. Труды комиссии по аналитической химии, 6. VI (IX), 439, 1955, АН СССР; 3) Р. С. Лауэр, Н. С. Полуэктов. Зав. лаб., 25, 391, 1959.

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

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

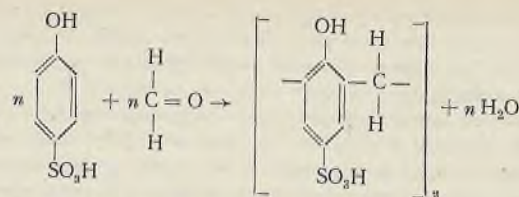
იონიტების ერთ-ერთ მარტივ მაგალითს წარმოადგენს ევრეთ წოდებული „სულფონასშირი“, მიღებული ქვანახშირის მბოლავი გოგირდმჟავით დამუშავებით. ამასთან, ნახშირის ზედაპირზე წარმოებს სულფირება, ე. ი. ორგანულ ნივთიერებაში წყალბადის ატომის შეცვლა სულფოჯგუფით — SO_3H . მიღებული ნივთიერების შედგენილობა შეიძლება გამოვსახოთ ფორმულით $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, სადაც R ორგანული რადიკალია. ამ ნივთიერებაში სულფოჯგუფის წყალბად-იონი მოძრავია და შეიძლება შეიცვალოს სხვა იონებით. სულფონასშირის მარცვლების ფენაში ბუნებრივი წყლის გატარებისას მის ზედაპირზე მიმდინარეობს ასეთი რეაქცია:



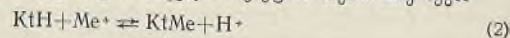
შეშალამე, კალციუმის და მაგნიუმის იონები რჩება სულფონასშირის სვეტში.

შეიძლება სულფონასშირის აღდგენა (რეგენერაცია), აღსორბენტის სვეტში მარილმჟავას ან NaCl -ის კონცენტრირებული ხსნარის გატარებით. სულფონასშირის, ისე როგორც სხვა უფრო მეტად სრულყოფილ იონგაცვლელ მასებს, იყენებენ ანალიზური მიზნებისათვის.

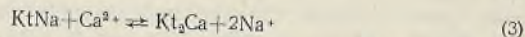
ქიმიურ ანალიზში შედარებით ფართოდ იყენებენ, მრავალი პლასტიკური მასის მსგავსად, სპეციალურ იონიტებს, რომლებიც მიიღება მარტივი ნივთიერებების პოლიკონდენსაციის ან პოლიმერიზაციის შედეგად. ასე, მაგალითად, ფენოლ-სულფომჟავას ფორმალდეჰიდთან კონდენსირებისას მიიღება პოლიმერი იონგაცვლის მხრივ აქტიური სულფოჯგუფებით.



არჩევენ ორი ტიპის იონიტებს: კათიონიტებსა და ანიონიტებს. კათიონიტები შეიცავს აქტიურ ჯგუფებს $-\text{SO}_3\text{H}$ (სულფოჯგუფი), $-\text{COOH}$ (კარბოქსილის ჯგუფი), $-\text{OH}$ (ფენოლის ჰიდროქსილი). ამ ჯგუფების წყალბად-იონების ჩანაცვლება შეუძლია სხვადასხვა ლითონების კათიონებს. ზოგადად კათიონიტს გამოსახვენ ფორმული KtH . კათიონური გაცვლის რეაქციის ასეთი სახე აქვს:



ან



ანიონიტები ორგანული ნივთიერებებია, რომლებიც შეიცავენ ზედაპირზე აქტიურ ჯგუფებს $-\text{NH}_2$ (ამინოჯგუფები). წყლით ჩარეცვისას ანიონიტი შთანთქმავს წყალბად-იონებს, წყლის OH^- იონები კი მიიზიდება ზედაპირთან და მოძრავი რჩება, ე. ი. მათი ჩანაცვლება შეიძლება სხვა ანიონებით.

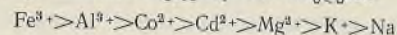
ჩვეულებრივ იონგაცვლა შექცევადი პროცესია. ზედაპირიდან გამოდევნილი იონი ხსნარში რჩება და ამა თუ იმ ხარისხით კვლავ შთაინთქმება იონგამცვლელი მასის ზედაპირის მარცვლებით და გამოდევნის სხვა (შთანთქმულ) იონს. ამიტომ გაცვლა რაოდენობრივად არ მიდის, თუმცა ხშირად ის სრულიად სავსარისია პრაქტიკული მიზნებისათვის.

იონგამცვლელი მასების საშუალებით შეიძლება ხსნარში ბევრი მარილის განსაზღვრა. ხსნარს გაატარებენ კათიონიტ KtH -ის მარცვლების ფენაში, ამასთან, (2) განტოლების თანახმად, კათიონი შთაინთქმება და გამოდევნის წყალბად-იონების ეკვივალენტურ რაოდენობას. ფილტრატს და ჩანარებს წყალს ტუტით ტიტრირავენ.

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

გაცვლის უნარი ძლიერ არის დამოკიდებული ხსნარის წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე. H^+ -კათიონიტთან ურთიერთქმედებისას გამოყოფილ (იხ. განტოლება (2)) წყალბად-იონების გავლენის შესამცირებლად, რიგ შემთხვევაში იყენებენ Na^+ -კათიონიტს, ამ უკანასკნელის მისაღებად H^+ -კათიონიტს რეცხავენ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარით.

კათიონიტები ცალკეული კათიონების მიმართ სხვადასხვა შთანთქმის უნარს იჩენენ. ასე, მაგალითად, შეიძლება მწკრივის მოცემა, რომელშიც კათიონები 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 გამოწვლილვენ გამხსნელის მცირე მოცულობით. ასე მაგალითად, იონგამცვლელ მასაში ნიკელის მარილის ძლიერ განზავებული 2 ლ ხსნარის გატარებისას შესაძლებელია ნიკელის მთლიანად ამოკრება; იონიტის 100 მლ მყავათი გარეცხვის შემდეგ ხსნარში გადადის საწყისში აღებული ნიკელის რაოდენობის 99%.

ანიონების დაცილება ხელისშეშლელი კატიონებისაგან. რიგი ანიონის (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} და სხვ.) განსაზღვრას ხელს უშლის ზოგიერთი კატიონის (Cu^{2+} , Ni^{2+} და ა.შ.) თანაობა, ხელის შეშლელ კატიონებს აცილებენ ხსნარის გატარებით Na -კატიონიტის ფენაში*. ამ წესით მყავე ხსნარში შეიძლება დარიშხანმყავას ანიონს დაეცილოთ კალისა და სტრბიუმის კატიონები. ლაბორატორიაში ვერცხლის ნარჩენების რეგენერაციისათვის იყენებენ შემდეგ ხერხს**. ვერცხლს ლეკავენ AgCl -ის სახით, ნალექს ამიაკში ხსნიან და მიღებულ ხსნარს ატარებენ კატიონიტში. Cl^- ანიონები გადის, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ კატიონები რჩება კატიონიტის ფენაში და მათი გამოწვლილვა შეიძლება აზოტმყავას მოქმედებით.

ამფოტერული ჰიდროქსიდების წარმოქმნელ კატიონთა დაცილება. მოლიბდენის რკინისაგან*** დასაცილებლად რკინისა და მოლიბდენის შემცველ მყავე ხსნარს (უფრო ზუსტად მოლიბდენის, MoO_4^{2-}) ატარებენ კატიონიტის ფენაში. ამ დროს ორივე კატიონი შთანთქმება. შემდეგ კატიონიტში ატარებენ მწვე 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, ჯერ 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 ლიმონმყავა კომპლექსების სხვადასხვა მდგრადობით. ამ კომპლექსების მდგრადობა დამოკიდებულია ხსნარის მყავიანობაზე. კატიონიტის მიერ შთანთქმულ მთელ რიგ იონებს გარეცხავენ განსაზღვრული მყავიანობის მქონე ლიმონის მყავათი. ამგვარად, შესაძლებელი ხდება ზოგიერთი იონის ხსნარში გადაყვანა, იმ დროს როდესაც, სხვა იონი კატიონიტზე რჩება.

ხსნარში არსებული ბისმუტის, ტყვიისა და სპილენძის იონები შეიძლება შთანთქას კატიონიტით, შემდეგ კი კატიონიტი უნდა გაირეცხოს კალიუმის იოდით. ამ შემთხვევაში ბისმუტი (BiI_4^-) მდგრადი კომპლექსის სახით გამოიწვლილება.

* Ю. И. Усятенко и О. В. Дашенко. Зав. лаб. 15, 245, 1949. Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филиппова. Изв. 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 კათიონიტის მარცვლებით სვეტში შთანთქავენ სამივე კომპონენტს. შემდეგ სვეტს გაარეცხავენ ხსნარით, რომელიც ერთ ლიტრში 0,8 მოლ HF-სა და 0,01 მოლ HCl-ს შეიცავს. ამ პირობებში ნიკელი რჩება მარტივი კათიონის სახით, ალუმინი იძლევა დაუმუხტავ AlF_6^{3-} -ის მოლეკულას, ტიტანი კი კმნის კომპლექსანონის TiF_6^{3-} -ს, ამგვარად, ნიკელი რჩება სვეტში კათიონიტზე. ჩამონადენ ხსნარს ატარებენ ანიონიტთან სვეტში, სადაც რჩება ტიტანი, ალუმინი კი გადის ხსნარში.

ანალიზში იონიტების გამოყენების სერიოზული შეზღუდვა შემდეგში მდგომარეობს. როდესაც ნივთიერებას ამზადებენ ანალიზისათვის, ნივთიერებების საანალიზოდ მომზადებისას ხშირად საჭირო ხდება დიდი რაოდენობით მქაფას, ტუტისა და სხვა რეაქტივების გამოყენება. ხსნარში გროვდება მრავალი გარეშე იონი, რომლებიც ურთიერთქმედებენ იონიტებთან, ამას გარდა, გველენას ახდენენ მჟავიანობასა და კომპლექსირებულობის პირობებზე. მიუხედავად ამისა, მეთოდი იონტენსიურად ვითარდება**.

იონიტებთან მუშაობის ზოგიერთ ახალ მიმართულებათაგან შეიძლება აღინიშნოს შემდეგი.

იონიტებისაგან დამზადებული მემბრანების გამოყენება. მაგალითად, ბორმქაფას დასაცილებლად მრავალი კათიონისაგან საცვლევ ხსნარს ასხამენ ტურქელში, რომელიც გამოყოფილია მეორე ტურქელიდან ანიონიტისაგან დამზადებული მემბრანით. შემდეგ ატარებენ ელექტროლიზს, ამასთან საცვლევხსნარიან ტურქელში ჩაუშვებენ კათოდს, მეორე ტურქელში — ანოდს. საცვლევ, ხსნარში არსებული კათიონები არ შთაინთქმება ანიონიტით და ამიტომ მათ არ შეუძლია ანიონიტურ მემბრანაში გაძვრნენ. ამასთან, ბორმქაფას ანიონები შთაინთქმება ანიონიტური მემბრანით, შემდეგ ელექტრული ველის გავლენის გამო, გადის მეორე ტურქელში, 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 დავაჩქაროთ ანალიზი და გამოვიყენოთ მონაცემები, რომლებიც დაგროვდა მეტალთა ექსტრაქციით დაცილების მეთოდების დამუშავებისას.

ელექტროგამცვლელი პოლიმერები. დამუშავებულია სულფ-ჰიდრილური — SH-სა და სხვა ჯგუფების შემცველი იონიტები. ასეთი იონიტების დამზადებით შეიძლება დაეანგვა-აღდგენის პროცესების განხორციელება****.

* L. Hibbs, D. Wilkins, Talanta, 8, 16, 1959.

** Ю. Ю. Лурье. Зав. лаб. 18, 532, 1947. Сборник „Ионный обмен и его применение“. АН СССР, 1959.

*** U. Schindewolf, Z. Elektroch. 68, 335, 1958.

**** Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина. ЖАХ, 15, 402, 1960.

დალემპის პირობები და ფონითი ფორმის მიღება

§ 19. დალემპის პირობები და ნალემპის გარემოება

§ 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 დალექის რეაქციის საშუალებით.

დამლექავის შერჩევა: მოცემული იონის დასალექადად 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 რეაქციის ჩატარების პირობის კრიტერიუმად არ შეიძლება მივიღოთ ნალექების ნაკლებად ხსნადობა. საჭირო რეაქტივი იმგვარად შევარჩიოთ, რომ საშუალება მოგვეცეს მოცემული იონი დავლექოთ ისე, რომ სხვა იონები არ დაილექოს. მაგალითად, ტყვიის იონები შეიძლება დაილექოს ტყვიის 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 დასალექადად, რასაკვირველია, უკეთესია დამლექადად შევარჩიოთ ან ქრომატი, ან კარბონატი, მაგრამ შენადნობებში ტყვიასთან ერთად ხშირად იმყოფება სპილენძი და ბისმუტი, რომლებიც კარბონატებით ილექება; ძნელად ხსნადია აგრეთვე ბისმუტის ქრომატი. საკმაოდ 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 რეაქციის სპეციფიკურობა საანალიზო ნივთიერების მოცემული კონკრეტული შედგენილობის დროს. რეაქციის სპეციფიკურობას იშვია-

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

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

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

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

წონაჲს სიდიდის შესახებ იმავე დაცენამდე შეიძლება მივიღოთ, 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-მდე რიგის წონაჲსას (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 ვევი.

მოუვანილ წესს აქვს საორიენტაციო ხასიათი და თუ გავითვალისწინებთ ნალექების, ან გამოსაჲკვლევი მასალის ზოგიერთ თავისებურებას, წონაჲს სიდიდეს ზოგჯერ ცვლიან. იმ შემთხვევაში, როდესაც ლეზლობენ დიდი მოცულობის ნალექებს, მაგალითად დიამთილგლიოქსიმით ნიკელის ნალექის დროს, ზელსაყრელია უფრო მცირე წონაჲების აღება. ისეთი ნივთიერებების ანალიზისას, რომლებიც შეიცავენ მთელ რიგ კომპონენტებს სხვადასხვა თანაფარდობით (მაგ. შე-

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

ნაღნობი, მთის ქანები და ა. შ.), ჩვეულებრივ შემთხვევებში წონაყებს იღებენ 0,2 გ-დან (მსუბუქი შენადნობებისათვის და სხვა) 1 გ-მდე (სილიკატებისათვის, შაღნებისათვის და სხვ.). თუ აუცილებელია რომელიმე მიკროკომპონენტის განსაზღვრა, მაშინ იღებენ წონას, 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 პიდროფანგის დიდი სიჭარბე შესაძენველ ხსნის ალუმინის პიდროფანგს. 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 ნერთების 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 გამოვიტვალოთ წყალბად-იონების საჭირო კონცენტრაცია, ან ხსნარის pH (იხ. § 11). ჰარბი დამლექავის (სუსტი მჟავას ან მისი მარილის) საერთო კონცენტრაცია უმეტეს შემთხვევაში, როგორც ნაჩვენები იყო ადრე, 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 გავადიდოთ 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 დამეთიოლგლიოქსიმატს და მთელი რიგი მეთალების ოქსიქონოლინატებს და სხვ.

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

ამორფული ნალექების, განსაკუთრებით პილროფილურის დალევა უველაზე უკეთესია რაც შეიძლება უფრო კონცენტრირებული ხსნარებიდან, რადგან ამ დროს ნალექის მოცულობა და საერთო ზედაპირი მნიშვნელოვნად მცირდება. ერთ-ერთი უველაზე უფრო პილროფილური ნალექის — სილიციუმ-მეტაფოს გამოყოფა საერთოდ სხვანაირად არ ხერხდება, თუ გამხსნელი მთლიანად არ მოიცავს. მხოლოდ მაშინ ხდება მისი კოლოიდური ხსნარის სრული კოაგულაცია. ამისათვის სილიკატის ხსნარს ამუშავებენ მარილმჟავით და აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე.

ნალექის გაფილტვრით მოცილების გადვილებსათვის მისი კონცენტრირებული ხსნარებიდან დალევის შემდეგ, ხსნარს აზავებენ წყლით 100—150 გლმდე. კონცენტრირებული ხსნარიდან დალევა ძალიან მკვირი ნალექის მიღების საშუალებას იძლევა, იგი კარგად და ადვილად სცილდება ხსნარს გაფილტვრისას. ზედაპირის შემცირების გამო მცირდება ადსორბცია, ამიტომ ასეთი ნალექები აგრეთვე შედარებით სუფთაა*. ზედაპირის შემცირება გაპირობებულია არამარტო ნალექის გარე მოცულობის შემცირებით, არამედ დალევის დროს უფრო მსხვილი მარცვლების წარმოქმნით ელექტროლიტების დიდი კონცენტრაციის გამო.

პილროფობური ამორფული ნალექების დალევა კონცენტრირებული ხსნარებიდან არ იძლევა რაიმე განსაკუთრებულ უპირატესობას, ზოგიერთ შემთხვევაში ეს მოუხერხებელიცაა. ასე მაგალითად, სულფიდების გოგირდწყალბადით დალევისას სარგებლობენ განზავებული ხსნარებით, რადგან გოგირდწყალბადის ხსნადობა დიდი არ არის და მცირე მოცულობის ხსნარში გოგირდწყალბადის გატარებისას იხსნება მისი უმნიშვნელო ოდენობა, უფრო სრული დალევის მისაღწევად უკეთესია გვერდეს გოგირდწყალბადით ნაჯერი ხსნარის საკმარისი მოცულობა.

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

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

ხსნადობით გამოწვეული დანაკარგების 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 რეზავენ ცივი წყლით, ან შესაფერისი გამრეცხი სითხით. თუ ნალექის ხსნადობა ძალიან მცირეა (მაგ. $Fe(OH)_3$ -თვის ხსნადობის ნამრავლი

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

** გამონაკლისს წარმოადგენს, მაგალითად, მეტალო იონების კუპფერონით დალევა; გაცხელების დროს კუპფერონის დაშლის შედეგად მიიღება ფისოვანი პროდუქტები, რომლებიც იძენილებს გაფილტვრის, ამიტომ კუპფერონატების დალევა საჭიროა ცივი ხსნარებიდან, რეკომენდებულია კიდევ ხსნარის ოთახის ტემპერატურის ქვემოთ გაცივება.

$L_p=10^{-30}$), ხსნარს ხშირად ფილტრავენ ცხლად და რეცხავენ ცხელი წყლით (ან შესაფერისი გამრეცხი სითხით), რადგან გაცხელებისას მცირდება ნალექების პეტრიზაციის შესაძლებლობა და, ამას გარდა, გაცილებით ჩქარდება სითხის გასვლა ფილტრში.

ნალექების ხერხი. სუფთა ნალექების მიღებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს შორევი კომპონენტების ხსნარების მიმატების თანმიმდევრობასა და სიჩქარეს*. ამა თუ იმ პირობების შერჩევა დამოკიდებულია თანამგზავრ იონებზე და კონკრეტულ მოთხოვნებზე. გარკვეული იონების დასაცილებლად ნალექების 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 ლ ე ბ ა დ ს ა ჭ ი რ ო ა დ ა ლ ე ქ ე ბ 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 ქ მ ნ ა ს დ ა ს ა ლ ე ქ ი კ ა ტ ი ო ნ ი ს კ ა რ ბ ა ლ თ ა ნ ა ო ბ ი ს ა ს.

როგორც ჩანს, თუ განსაკუთრებული მიზეზები არაა, ნალექების სწრაფად ჩატარება უფრო მოხერხებულია, მაგრამ კრისტალური ნალექების დალექვა უფრო ხშირად გვიხდება ვაწარმოოთ 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 ნალექებს აქვს უპირატესობა რამდენიმე კატიონის დაცილების დროს, როცა ნალექის ძირითადი მასის წარმოქმნა უნდა ხდებოდეს რეაქტივის ანიონის არასიჭარბის პირობებში, ამასთან, ზემოთ ნათქვამის შესაბამისად, მიღებული ნალექი უფრო თავისუფალია კატიონთა შინარეგებისაგან.

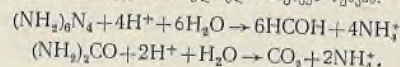
დიდი რაოდენობა ერთნაირი ტიპის ანალიზის ერთდროულად შესრულების დროს დამლექავის ნელ-ნელა, წვეთ-წვეთობით დამატება ძალიან უხერხულია, ზოგ შემთხვევაში კი ეს არ იძლევა საჭირო შედეგებს. მაშინ პროცესის მექანიკურად შენელების მაგიერ ქმნიან ნალექის განსაკუთრებულ პირობებს. ასე მაგალითად, მიზანშეწონილია ნალექის ხსნადობის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

ბოლო ხანებში ვითარდება ნალექების ხერხების სპეციალური ჯგუფი — პ ო მ ო გ ე ნ უ რ ი დ ა ლ ე ქ ე ბ ა, ან უფრო სწორად, წ ა რ მ ო ქ მ ნ ი ლ ი რ ე ა ჭ 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 გამოირიცხულია, ამიტომ კრისტალიზაციის ცენტრების წარმოშობის სიჩქარე მცირდება. ეს პირობები ზელს უწყობს ცალკეული კრისტალების ზრდას. ამავე დროს მცირდება შინაგანი აღსორბციის გავლენა და ნალექი ცოტა შინარეგებს წარტაცებს. წარმოქმნილი რეაქტივების მეთოდს მიეძღვნა მრავალი სტატია და მონოგრაფია**.

* ამის შესახებ დეტალებით იხ. § 16 და 17.

** А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, К. И. Литвин, ЖХХ, 11, 55, 1956, 14, 288, 1959; H. Willard, Analyt. Chem., 22, 1372, 1950; L. Gordon, Analit. Chem., 24, 459, 1952; L. Gordon, M. Solytsky, H. Willard, Precipitation from Homogeneous Solutions, New York, 1959.

წარმოქმნილი რეაქტივების გამოყენებული მეთოდები შეიძლება გავყოთ სამ ჯგუფად.
პირველი ჯგუფი, დასაღები მეთოდის მართვის ხსნარს უმატებენ მცირე ისეთ რაოდენობას, რომ დამლევის მიმდინარეობის დროს არ ხდებოდეს შემდეგ უმატებენ უროტროპინს ან შარდოვანას, რომლებიც გატყელებისას ნელ-ნელა ბოჭვენ მცირე:



ამ გზით ლებელზე კალციუმის ოქსიდის მსხვილმარცვლოვან ნალექს. ანალოგიურად ლებელზე ილუმინის ოქსიდის ნალექს; ნალექი იყვება ორჯერ ნალექს მოცულობას, ვიდრე ჩვეულებრივ დამლევის დროს. გაცილებით უფრო მცირდება აგრეთვე ჰარბი ოქსიდის ოქსიდის თანდასწრებით.

მეორე ჯგუფი. დასაღები მეთოდს წინასწარ აკეთებენ მდგრად კომპლექსში ისე, რომ დამლევის მიმდინარეობის შემდეგ არ წავიდეს რეაქცია. შემდეგ მნიშვნელოვან პირობებს, რომ კომპლექსი ნელ-ნელა დიფუზიონის მიხედვით შეიძლება დავასახელოთ ბარიუმის სულფატის დამლევა. ბარიუმის მარილის ტუტე არეში შეურევნე ნატრიუმის ეთილენდიამინტეტრააკეტატთან. ამ პირობებში სულფატ-იონების მიმართ არ იქცევიან ბარიუმის სულფატის დამლევა. შემდეგ თანდასწრებით ამევენ ხსნარს; კომპლექს-წარმოქმნელის ანონი შეეფერება ეთილენდიამინტეტრაამეტატთან. ბარიუმის კომპლექსი საკმარის ნელა იშლება, განთავსებული ნატრიუმის იონები თანდასწრებით ურთიერებენ სულფატ-იონთან. წარმოქმნება ბარიუმის სულფატის მსხვილკრისტალური ნალექი. ამ ნელი კრისტალიზაციის პროცესის გარდა მნიშვნელობა აქვს სხვა მრავალი გარემოების, მაგ. რკინის მდგრად კომპლექსში შეეფერება იმედი კომპლექს-წარმოქმნელთან. ამ ხერხით მიიღება ბარიუმის სულფატის სუფთა ნალექი დიდი რაოდენობით რკინის თანაობისასაც კი.

მესამე ჯგუფი. დასაღები მეთოდის ხსნარში შემაჯავთ არა თავისუფალი დამლევი, არამედ ნივთიერებები, რომლებიც რეაქციის განსაზღვრულ პირობებში ნელ-ნელა წარმოქმნის დამლევა. შედარებით მარტივი მაგალითია ბარიუმის სულფატის დამლევა პერსულფატით, რომელიც გატყელებისას ნელა იშლება სულფატ-იონის წარმოქმნით. მეთოდია კუპფერნაიტის მკერძი და სუფთა ნალექების მისაღებად ხსნარში შეყავთ ფენილმოდროქსილამინი და ნატრიუმის ნიტრატი. ეს ნივთიერებები ნელა წარმოქმნის კუპფერნაიტს, რომელიც ლევა მეთოდს. უფრო დამუშავებულია ამ ჯგუფის ის მეთოდები, რომლებიც დამლევი შეიქმნება შესაბამისი მცირე ეთერის სახით. გათხოვისას ეთერი ნელა მიდრეკილია და წარმოქმნის მცირე, რომელიც სათანადო პირობებში იშვება დამლევის. სულფატების დასაღები იყენებენ დიფუზიონალურად, ოქსიდ-ჰიდროქსიდებს—მაცეტოქსილამინსა და სხვ.

ფარული დამლევის მაგალითად შეიძლება დავასახელოთ მცურე მცირე ნაცვლად მისი მეთოდის ან ეთერის ეთერის გამოყენება. ხსნარის დუღილისას ეთერი ნელა იშლება და წარმოქმნება მცურე მცირე.

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

ჰიდროფობური ხასიათის კრისტალური და ამორფული ნალექები.	ჰიდროფილური ხასიათის ამორფული ნალექები.
წონა, გ-მეც.....0,01	0,005
დამლევის რაოდენობა თეთრულზე 1/2-ჯერ მეტი, ყოველ შემთხვევაში ჰარბი კონცენტრაცია ტოლი უნდა იყოს 0,005 N.	
გამხსნელის მოცულობა, მლ..... 100	10
დამლევი ხსნარის მოცულობა, მლ..... 50	1—5
ტემპერატურა, °C 100	100
მორეაგირე ნივთიერებათა ხსნარების შერჩევის სიჭარბე	კრისტალურ ნალექებს შეიძლება სწრაფად დალევა

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

დაწლამა, 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 „მომწეების“, გადაკრისტალების პროცესი, ამასთან, ცალკეული წვრილი კრისტალები მსხვილდება, ნალექი ხდება უფრო სუფთა და მისი მოცილება გაფილტვრით ადვილია. მაგრამ ეს არ არის საერთო წესი. ზოგჯერ ხანგრძლივი დაწლამისას ნალექში გაჭუჭყიანების რაოდენობა მატულობს, რაც შემჩნეულია „მომდევნო დალექვის“ შემთხვევებში, როცა ნალექის ნაწილაკები წარმოადგენს ზოგიერთი მინარეგებისათვის კრისტალიზაციის ცენტრებს. არის სხვა მიზეზებიც; ასე მაგალითად, მინერალების ანალიზისას $Al(OH)_3$ -ის ნალექის დაწლამისას ჭარბი ამონიუმის პიდროფანგის თანაობისას უკანასკნელი პერიოდან შთანთქმავს ნახშირორჟანგს, ხოლო წარმოქმნილი $(NH_4)_2CO_3$ იწვევს Ca^{2+} იონის დალექვას, რომელიც ჩვეულებრივ გვხვდება ხსნარში.

ამორფული ნალექებისათვის დაწლამა საეაღებულო არ არის; მათი გაფილტვრით დაცილება შეიძლება იმის შემდეგ, როგორც კი კოლოიდური ნაწილაკების კოაგულაცია მოხდება. კრისტალური ნალექებისათვის დამახასიათებელია ზენაქერი ხსნარების წარმოქმნა, ამიტომ გარეგანი ნიშანი — ნალექის ზემოთ გამჭვირვალე ხსნარის მიღება — საკმარისი არ არის. კრისტალურ ნალექებს გაფილტვრის წინ აკლიან დაწლამას 30 წუთიდან 24 საათამდე (და მეტსაც).

ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ თანახმად წონით ანალიზში მიღებულისა, საანალიზოდ აღებული ნივთიერების რაოდენობისათვის გამხსნელის საერთო მოცულობა ერთ ლიტრზე ნაკლები უნდა იყოს. ნალექის გარეცხვისას უნდა ვეცადოთ დაიხარჯოს კოტა 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 სხვა. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ნალექი კარგად გარეცხილი უნდა იყოს, საჭიროა 3—4-ჯერადი გარეცხვის შემდეგი ჩამონადენი სითხის გასინჯვა შესაფერისი რეაქტივით მინარეგის სრულ მოშორებაზე.

გამრეცხი ხსნარის შერჩევა. თუ ნალექის ხსნადობა ვაცილებით ნაკლებია. პრაქტიკულად დასაშვებ სილიდზე, ყველაზე უკეთესია ნალექის გარეცხვა გაწარმოთ ცხელი გამოხდილი წყლით. ასე რეცხავენ მაგალითად რკინის პიდროფანგის 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 პეტრიზაცია, ე. ი. მისი კოლოიდურ ხსნარში გადასვლა. პეტრიზაცია 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 პეტრიზაცია. ასე ტყვიის ქრომატი წარმოქმნის კოლოიდურ ხსნარს CrO_4^{2-} იონების მნიშვნელოვანი სჭარბისას. ტყვიის დალექვის დროს პეტრიზაციის ასაცილებლად იყენებენ კალიუმის ქრომატს გარკვეულ სჭარბით და ნალექს რეცხავენ მისი მცირედი შემთავებული 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 აღსორბიებული მინარევები. ნალექის ზედაპირზე იონთა გაცვლის გამო აღსორბიებული მინარევები გადადის 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 გადადის ხსნარში; გახურებისას ამონიუმის მარილი სცილდება.

ნალექების შესამჩნევი ხსნადობის შემთხვევაში საჭიროა მივიღოთ ზომები მის შესამცირებლად. ამას აღწევენ რამდენიმე ზედაპირით. უფრო ხშირად იყენებენ ჭარბი რაოდენობით საერთო იონს, ისეთი ნაერთის სახით, რომელიც გახურებისას აქროლადია. 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 პერმანგანატი გატიტრის (დაჟანგვით) გზით. ამ შემთხვევაში, როგორც ჩანს, შეუძლებელია ნალექის გარეცხვა ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, რადგან $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ დაირჩება ფილტრზე და გატიტრის დროს პერმანგანატი მასთანაც ირეაგირებს.

მსგავს შემთხვევებში ხშირად შემოიფარგლებიან ნალექის ცივი წყლის მცირე მოცულობებით გარეცხვით. ზოგჯერ ნალექს რეცხავენ ჯერ მასთან საერთო იონის შემცველი ხსნარით, სანამ არ იქნება გაძევებული გარეშე ნივთიერებანი. ამის შემდეგ საერთო იონის შემცველ ჭარბ ელექტროლიტს აცილებენ და ნალექის გარეცხვას ამთავრებენ წყლის მცირე ულუფებით. რაც 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 გამოჰყოს ხსნადი ნივთიერება: მაგალითად, ხსნარში მყოფი ნატრიუმის ქლორიდი, კალიუმის სულფატი და სხვ. მსგავს შემთხვევებში უფრო მოხერხებულია ნალექის გარეცხვა იმავე ნივთიერების ნაჯერი ხსნარით. ასე მაგალითად, ტყვიის სულფატის ნალექის გასარეცხად შეიძლება ტყვიის სულფატის ნაჯერი ხსნარის გამოყენება. ასეთი ხსნარით შეიძლება ჩაგრეცხოთ წყალში ხსნადი მარილები; ამავე დროს ნალექი ხსნარში არ გადავა.

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

ტურია) და რეცხავენ მას წყლით. გარეცხილ პრეპარატს ანჯღრევენ გამობნე-
წყოთან საკმარის დროის განმავლობაში. ნალექის დაწდომისა და გაფილტვრით
მოცილების შემდეგ მიღებულ ნაჯერ ხსნარს (ფილტრატს) იყენებენ გარეცხვისა-
თვის.

დაღეჭვის ზოგიერთი სპეციალური მეთოდი. განმეორებით დაღეჭვა (გადა-
ღეჭვა). ზოგჯერ საჭიროა ნალექის მაღალი სისუფთავე, ან საჭიროა ნივთიერების ძირითადი
კომპონენტების დაღეჭვა, იმისათვის, რომ ფილტრატში ზუსტად განსაზღვრონ რაიმე მინარევის
მცირე რაოდენობა. ასეთ შემთხვევაში ზემოთ აღწერილი ხერხით არ შეიძლება სრული დამოარების
მიღწევა, მაშინ მიმართავენ გადაღეჭვას.

ნალექს ხსნიან მკაფიოდ, ან გადაჰყავთ ხსნარში სხვა რომელიმე ხერხით (შეღობით, წინას-
წარი გახურებით და მომდევნო გახსნით და სხვ.). ამის შემდეგ იმეორებენ დაღეჭვას. პირველი
დაღეჭვისას, თუ იგი ჩატარებული იყო სწორად, ნალექში დარჩება მინარევის მცირე ოდენობა.
განმეორებით დაღეჭვისას ნალექი კიდევ უფრო თავისუფლდება გარეშე მინარევებისაგან.

ურთიერთსაწინააღმდეგოდ დამუხტული კოლოიდების მოკე-
მეღებია. როგორც ზემოთ უკვე აღნიშნული, კოლოიდური სისტემების მდგომარეობა გაპირობე-
ბულია ნაწილაკების მუხტით. თუ ასეთ სისტემაში შევიტანთ სხვა კოლოიდს, საწინააღმდეგოდ და-
მუხტული ნაწილაკებით, მაშინ შესაძლებელია ნაწილაკების მუხტების ურთიერთნივრთიანობა
და კოლოიდების კოაგულაცია. ეს პრინციპი გამოიყენა ტიმოფეიუკმა* სოლიციუმმკვების კოაგუ-
ლაციისათვის.

სხვადასხვა მინერალის, მიდნის, ტექნოკური სილიკატისა და სხვა მასალის ანალიზის დროს
ხშირად გვხვდება სოლიციუმმკვების გამოყოფის მისი კოლოიდური ხსნარიდან, სოლიციუმის მჟავა
ბილაროფილური კოლოიდი და მისი სრული გამოყოფა ძალიან ძნელია. ჩვეულებრივ სოლიციუმ-
მჟავა მარილმკვებისთან ერთად იმეორებისას მთლიანად არ გადის გელში. სოლიციუმმკვების
კოლოიდურ ნაწილაკებს მარილმკვები არეში აქვთ უარყოფითი მუხტი; იმავე პირობებში ევლაცი-
ონის კოლოიდურ ხსნარს აქვს დადებითი მუხტი, ამისათვის ევლაციონის მიმართება იწვევს სოლიციუმ-
მჟავას კოაგულაციას.

ეს მეთოდი ფართოდ გამოყენებული სილიკატების ანალიზის დროს. არსებობს მონაცემე-
ბი, რომლებიც გუჩენენ, რომ ევლაციონი ხელს უწყობს აგრეთვე ზოგიერთი სხვა ძნელად დასა-
შორებელი ნალექების კოაგულაციას, როგორცაა თუთიის სულფიდი, ვოლფრამმჟავა და სხვ.

დაწვრილმანებული ფილტრის ქაღალდის (ფილტრის ქაღალ-
დის მასა) გამოყენება. ზოგიერთ ნალექს შეუძლია ფილტრის ფორების გაჭედვა.
ეს ზოგჯერ შემჩნეულია სილიკატების ანალიზის დროს, როდესაც სოლიციუმმკვები გადაჰყავთ უხს-
ნად მდგომარეობაში ხსნარის იორთქლებით მარილმკვებისთან, მშრალ ნაშთამდე. ამასთან, ზოგჯერ
სოლიციუმმკვები არასრულად** კოაგულირდება. როცა ხსნარი ნალექთან ერთად გადაჰყავთ ფილტრზე,
ხსნარის პირველი ულუფა სწრაფად იფილტრება, რის შემდეგ ფილტრაცია ნელდება და ზოგ-
ჯერ თითქმის საერთოდ წყდება. ასეთ შემთხვევებში ჩვეულებრივ რეკომენდებულია, თუ შესაძლე-
ბელია, ნალექის გარეცხვა ჭერ დეკანტიით, ვიდრე მას ფილტრზე გადავიტანდეთ.

ზოგიერთი ნალექი იმდენად ანელეს გაფილტვრის, რომ საჭირო ხდება სპეციალური საშუალე-
ბების გამოყენება, მაგალითად, დამწვრილმანებული ქაღალდის მასის დამატება (ე. წ. „მაცი-
რებული ქაღალდი“). ამისათვის უნაყოფი ფილტრს ხევენ წვრილ ნაწილებად და ძლიერ ანჯღრე-
ვენ ან ალულებენ წყალთან ფილტრის ქაღალდის ბოჭკოებზე დახსნამდე. ასეთი მასის გარკვეულ
რაოდენობას დაღეჭვის დროს, ან გაფილტვრამდე უმატებენ ხსნარს. გარდა სუფთა მექანიკური
მოქმედებისა, ასეთი ხერხი, როგორც ჩანს, დეკანტირებულია კოაგულაციასთან და ფილტრის ბოჭ-
კოებზე ნალექის წვრილი ნაწილაკების დამსხვრელობასთან.

თუ მონათვნილია, რომ ქაღალდის უკრედიშა შეიძლება ქიმიურად იმოქმედოს ხსნარე-
თან (მაგ. კონცენტრირებული მჟავების შეტანისას და ა.შ.), მაშინ მასას ათავსებენ ფილტრზე მას-
ზე ნალექის გადართვის წინ.

ფლოტაციის. ზოგ შემთხვევაში მყარი და თხევად ფაზების დაცილება შემდეგნაირად
შეიძლება დაქარაღეს. ხსნარს, ნალექის შეწონილი ნაწილაკებით, ანჯღრევენ წყალში უხსნად შე-

* К. М. Тимофеев. Зав. лав. 3, 19, 1933; იხ. აგრეთვე: П. Н. Григорьев и П. И. По-
жарицкая, იქვე, 5, 1443, 1936; Ю. А. Горный. იქვე, 6, 541, 1937.

** არასრული იორთქლების, ან სხვა მიზეზების გამო.

ნაღვრის ორგანულ გამხსნელთან. ნალექის ზედაპირი ზოგჯერ უკეთესად სველდება აღებულ ორგანულ გამხსნელში, ვიდრე წყალში. წყლისა და ორგანული გამხსნელის ფენებში დაყოფისას ნალექი გრძელდება ღებების გამოყოფის ზედაპირზე, ან გადადის ორგანულ გამხსნელში შეწონილ ზღვარმართებაში. მჟარი ფაზის გამოყოფის ამ მეთოდს, რომელიც დასველებაზეა დამყარებული ფ ლ ო ტ ი ა ი ეწოდება.

ფლოტაცია ფართოდაა გამოყენებული ტექნოლოგიაში, მაგალითად, სულფიდური მადნების ფლუქი ქანებისაგან მოსაცილებლად. რიგ შემთხვევებში ფლოტაციას იყენებენ ანალიზში*. საჭიროა აღინიშნოს, რომ წყალში შეურეველი ორგანული გამხსნელი დასველებისას ნალექის ქიმიური ურთიერთქმედების უნარი მცირდება. ასე, მაგალითად, ჩვეულებრივ პირობებში $AgCl$ -ის ნალექი შესამჩნევად რეაგირებს როდანიდი-იონებთან, გადადის რა ნაცლებად ხსნად $AgSCN$ ნალექში. თუ ვერცხლის ქლორიდის ნალექიან ხსნარს შევინჯდრევთ წყალში შეურეველ რომელიმე ორგანულ გამხსნელთან, მაგალითად CCl_4 -თან, მშინ $AgCl$ -ის ნალექი დიფუზარება CCl_4 -ის ფსკით და ამის შემდეგ ძალზე ნელა ურთიერთქმედებს როდანიდი-იონებთან. ამ მოვლენის იყენებენ მოცულობითი ანალიზის ერთ-ერთ მეთოდში.

საკონტროლო კითხვები

1. მეტალის ქლორიდის ძლიერ მარილმჟავა ხსნარს, რომელიც საჭიროა რაოდენობა დამლეკავს შეიცავს, ჰარბად ემატება ერთ-ერთი ქვემოთ ჩამოთვლილი ნივთიერება. ვუჩვენოთ, დალეკვის რომელი ხერხი უფრო რაციონალურია ამა თუ იმ ნალექისათვის და რა შეცდომა შეიძლება წარმოიშვას სხვა ნივთიერების გამოყენებისას.

დალეკვის ხერხები: ა) განზავებული ხსნარებიდან ამონიუმის ჰიდროქსიდის დამატებით ნელი დალეკვა; ბ) სწრაფი დალეკვა ჰარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდით; გ) დალეკვა ჰარბი მწვავე ტუტით; დ) ჰარბი ნატრიუმის აცეტატის დამატება.

მოსალოდნელი ნალექები: 1) ტყვიის სულფატი; 2) კალციუმის ოქსალიტი; 3) ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი; 4) მაგნიუმის ტანვის ჰიდრატი; 5) მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატი.

2. რკინის ჰიდროქსიდის ნალექის გარეცხვისათვის მოწოდებულია ქვემოთ ჩამოთვლილი ხსნარები. ჩარეცხვისათვის აირჩიეთ შედარებით რაციონალური ხსნარი. ახსენით, როგორი შეცდომები შეიძლება წარმოიშვას სხვა ხსნარების გამოყენებისას.

1) ამონიუმის ნიტრატისა და ამონიუმის ჰიდროქსიდის ნარევი; 2) რკინის ნიტრატი; 3) გამოხდილი წყალი; 4) მწვავე ტუტი; 5) ამონიუმის ნიტრატი; 6) ამონიუმის ჰიდროქსიდი.

გაუთიო პასუხი ანალიტიკური კითხვებზე შემდეგი ნალექებისათვის: ა) კალს (IV) სულფიდი; ბ) ვერცხლის ფოსფატი; გ) მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატი; დ) ბარიუმის სულფატი; ე) კალციუმის ოქსალიტი.

§ 20. წონითი ფორმის მიღება

წონითი ანალიზის მთავარ ოპერაციას წარმოადგენს დალეკვა. დალეკვის 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 ხერხს: გაუთბობლად გაშრობა, გაშრობა სუსტი გაუთბობითა და გახურება. ქვემოთ მოკლულაა განხილული წონითი ფორმის მიღების პირველი ორი ხერხი და უფრო დაწვრილებით — უფრო გაფრცელებული — მესამე ხერხი.

ნალექის გაუთბობლად გაშრობა. ზოგიერთი ნალექის გაუთბობლად გადაყვანა წონით ფორმაში საკმაოდ სწრაფად შეიძლება. ამ მიზნით ნალექს რეცხავენ

* Охотин и Сычев. Z. analit. Chem., 20, 1932; А. М. Белоусов и А. Г. Белоусова. ЖПХ, 7, 873, 1933; აგრეთვე ი. მ. კოტეშნიკის და მისი თანამშრომლების შთოღო 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.

სპირტით. შემდეგ ეთერით და საბოლოოდ ეთერის მოსაცილებლად მასში ატარებენ ჰაერს, ამ ზერხით შეიძლება ნატრიუმის სამმაგი მარილის $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_6(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ სახით განსაზღვრა. მაგრამ ამ მეთოდის გამოყენება საკმაოდ შეზღუდულია. სპირტთან და ეთერთან მუშაობის აუცილებლობა აღიღებს რეაქტივების ხარჯს. სპირტი და ეთერი ცეცხლსაშიშარია.

ნალექების გაშრობა სუსტი გათბობით. მრავალი ნალექის მიღება აწონისათვის მოხერხებული ფორმით შეიძლება 100°C -მდე გათბობით. ამ ზერხს იყენებენ ზემოთ აღწერილი $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_6(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის ტიპის ნალექის გაშრობის დროს, ელექტროლიზური გზით მიღებული მეტალთა ნალექების გაშრობისას და აგრეთვე ორგანული დამლევადებით მიღებული მრავალი ნალექის გასაშრობად.

ნიკელის განსაზღვრის მეთოდი მისი დიმეთილგლიოქსიმთან ნაერთის გაშრობით ძალზე გავრცელებულია და ზუსტი. მეტალთა ოქსიჰიდოლინატების ნალექთა დიდი ნაწილი შეიძლება $110-120^\circ\text{C}$ -ზე გაშრობის შემდეგ იწონოს.

გამშრალი ნალექის, როგორც წონითი ფორმის გამოყენების, აქვს რიგი უპირატესობა. ასეთი ნალექების წონა ჩვეულებრივ მეტია გახურებით მიღებული პროდუქტის წონაზე (ამ ნაერთების მოლეკულური წონის შესაბამისად). ნალექების გაშრობაზე ხშირად ნაკლები დრო იხარჯება, ვიდრე ამავე ნალექების მუდმივ წონამდე გახურებაზე. ნალექების გაშრობისას თავიდან აცილებულია ცდომილება, რომელსაც იწვევს გახურების დროს ზოგიერთი ნაერთის აქროლება.

მაგრამ ნალექების გაშრობისათვის საჭიროა მუშაობის გარკვეული ტექნიკური პირობები. აწონილ ფილტრის ქაღალდში ხსნარის გაწურვის შემდეგ ნალექის გაშრობა არ იძლევა საკმაოდ კარგ შედეგს. ჩვეულებრივი ფილტრის ქაღალდები ძალზე ჰიგროსკოპიულია და მეტწილად არასაკმარისად გამძლე. ამიტომ ნალექების გაუხურებლად გაშრობა მოხანჭურნილია მხოლოდ სპეციალური პინის, ფაფურისა და ფორიანი პლასტიკური მასისაგან გაკეთებული ფილტრების გამოყენებისას (იხ. § 30), რომლებსაც დიდი წარმატებით იყენებენ ტექნიკაში.

ზინის ფილტრებში გაფილტვრა ნელა ხდება; დანქარებისათვის საჭიროა გამოწოვის გამოყენება. ამგვარად, ნალექის წონით ფორმაში გადაყენისას ამ ზუსტ და მოხერხებულ წესს ახლავს ზოგიერთი ტექნიკური სიმწე. განსაკუთრებით ამ გარემოებას ანგარიშს უწევინ მაშინ, როდესაც საჭიროა მსოფრთვე ერთგვაროვანი ტიპის ანალიზის ჩატარება.

გამოშრობის გამოყენების შემთხვევაში საჭიროა ყურადღება მიექცეს ნალექის გარეცხვის პირობებს. ცხადია, ამ შემთხვევაში ნალექის გარეცხვისას საჭიროა მოშორება ყველა იმ ნივთიერებისა, რომლებიც $110-120^\circ\text{C}$ ტემპერატურის დროს არ ქროლები. ასე მაგალითად, ტყვიის PbSO_4 -ის სახით განსაზღვრისას გარეცხვის დამთავრების დროს არ შეიძლება გოგირდმჟავას ხსნარის (დუღილის ტემპერატურა, უფრო სწორად — დისოციაციის ტემპერატურა 338°C) ხმარება.

ტყვიის სულფატის ნალექს გაშრობის წინ რეცხავენ სპირტით ან ტყვიის სულფატის ნაწერი ხსნარით. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექს კარგად რეცხავენ ცხელი წყლით არა მარტო სხვა კატიონების მოშორების მიზნით, არამედ აგრეთვე დიმეთილგლიოქსიმის შესაძლო კარბოროლენობის მოსაცილებლად. იგივე გარემოება საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ მრავალი სხვა ორგანული დამლევების გამოყენებისას, რადგან ასეთ შემთხვევებში თვით რეაქტივი ხშირად ძნელად იხსნება წყალში.

ნალექების გახურება. წონითი ფორმის მიღების ყველაზე უფრო საყოველთაო ზერხი დამყარებულია ნალექების $600-1100^\circ$ გახურებაზე. მხოლოდ ზოგიერთი ნალექის გახურება არ შეიძლება წონით ფორმაში გადასაყვანად. მაგალითად, ნალექი $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_6(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ გახურება არ შეიძლება, რადგან ამ დროს მიიღება უანგეულებისა და კარბონატების ნარევი. ამ ნარევის არ აქვს განსაზღვრული ქიმიური შედგენილობა.

ტემპერატურა, და აგრეთვე გახურების ხანგრძლივობა დამოკიდებულია პირველ ყოვლისა, ნალექის თვისებებზე. თუ ეს საჭირო არ არის, აზრი არა აქვს ნალექის გახურებას ძალიან მაღალ ტემპერატურაზე და ძალიან დიდხანს. გახურე-

ნის ტემპერატურის მიხედვით ნალექის წონით ფორმაში გადასაყვანად ორ შემთხვევაში 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 დასაწვად და ნალექის ზედაპირის დამსველებელი და ცალკეული კრისტალების ნაპრალებში მყოფი წყლის მოსაცილებლად. ამ წყლის მოსაცილებლად საჭიროა ნალექის გახურება $300-600^{\circ}\text{C}$ -მდე. ამაზე მეტიც, მსგავს შემთხვევებში ნალექის გახურება ძალზე მაღალ ტემპერატურაზე ხშირად იწვევს თანამდე პროცესებს, რომლებიც ცვლის წონითი ფორმის შედგენილობას. ასე, ბარიუმის სულფატმა შეიძლება მაღალ ტემპერატურაზე გახურებით ნაწილობრივ გაინიკადოს თერმული დისტოკაცია ბარიუმის ქანგად და აქროლად გოგირდის ანჰიდრიდად.

2. იმ შემთხვევაში, როცა წონით ფორმაში გადასვლა დაკავშირებულია ნალექის შედგენილობის შეცვლასთან, ჩვეულებრივ მეტად მაღალი ტემპერატურაა* საჭირო. ასე, მაგალითად, რკინის ჰიდროქსიდი 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 ჰიდროქსიდს 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 სულფიდები ჩვეულებრივ პაერზე გახურებით გადამყავთ შესაბამის მეტალის ეანგში, ამისათვის აგრეთვე მაღალი ტემპერატურაა საჭირო. იგივე ეხება ორგანული რეაქტივების დახმარებით მიღებული მთელი წყება ნალექების ქანგვულებში გადაყვანას.

გახურების განხილული წესების გარდა, ზოგიერთ შემთხვევაში იყენებენ სპეციალურ ხერხებს, როგორიცაა, 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 წვევენ კარის გაუღებლად. ამ პირობებში მაგალითად Fe_2O_3 შესამჩნევი რაოდენობით აღდგება FeO -მდე.

* ამ წესიდან გამონაკლისს უშვებენ იმ მცირეოდენ შემთხვევებში, როცა წონითი ფორმა შეიძლება აქროლდეს მაღალ ტემპერატურაზე. ასე, მოლიბდენის სულფიდს ან მოლიბდენის ოქსიკინოლინთან ნაერთს წვევენ 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 ტიველი თავდაუხურავი იყოს; გარდა ამისა, ტიველი უნდა დაიჭიროს დახრილ მდგომარეობაში და გახურება აწარმოონ გვერდიდან, რომ პაერი ადვილად შედიოდეს ტიველის შიგნით.

აღდგენით გამოწვეული ცდომილების თავიდან ასაცილებლად იყენებენ მთელ რიგ შეთადებს. ყველაზე უფრო ხშირად ნალექის ხანგრძლივი გახურებით პაერის თავისუფალი მიწვდომისას შეიძლება მოხდეს უკუდაქანგვა. ამ პირობებში რკინის ქვევანგი, მაგალითად, ისევ იქნაგება უანგამდე. აღმდგენელ გარემოში ბარიუმის სულფატის ნალექი ნაწილობრივ გადადის ბარიუმის სულფიდში, ამ ნალექის პაერზე გახურებისას იგი ისევ გარდაიქმნება ბარიუმის სულფატად.

სხვა შემთხვევებში საჭიროა სპეციალური ზომების მიღება, ასე, მაგალითად, ფილტრის დაწვის შემდეგ ტიველს აციეებენ და შეაქვთ შიგ ამონიუმის ნიტრატის რამდენიმე კრისტალი, ამის შემდეგ ტიველს ახურავენ სახურავს და ფრთხილად აცხელებენ. ერთეული ანალიზებისას, რომლებიც დიდ სიზუსტეს საჭიროებენ, ნალექს წინასწარ გადაიტანენ ტიველში, ფილტრს კი ცალკე წვავენ (დაწვრილებით მუშაობის ტექნიკის შესახებ იხ. მე-7 თავი).

აღმდგენელ ატმოსფეროს განსაკუთრებით უნდა ერიდონ მაშინ, როცა მუშაობა წარმოებს პლატინის ტიველით, რადგან ასეთ შემთხვევაში შეიძლება წარმოიქმნას მსხვერვადი ნახშირბადიანი პლატინა ან მოხდეს პლატინის მეტალთან შეღებობა.

ზოგიერთი ნაერთის ნალექი, როგორიცაა მაგალითად ვერცხლის ქლორიდი, მოლიბდენის სამყანგი და სხვ., როგორც უკვე იყო აღნიშნული, შეიძლება გახურების დროს შესამჩნევად აქროლდეს.

საჭიროა აქროლადობის მხედველობაში მიღება აგრეთვე ორგანული დამლექავების მოქმედებით მიღებულ ნალექებთან მუშაობისას. ჩვეულებრივ, ორგანული მჟავების მარილთა გახურებისას ორგანული ნივთიერება დაიწვის, ხოლო ტიველში მეტალის უანგეული რჩება (ზოგჯერ თავისუფალი მეტალი). ამასთან მრავალი კომპლექსური ხასიათის ნალექი, პაერის მიუწვდომლად გახურების დროს, შესამჩნევად ქროლდება ისე, რომ არ იშლება. ასე, მაგალითად, ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის წითელი ნალექი შესამჩნევად ქროლდება 250°C ახლო ტემპერატურაზე. მსგავსი დანაჯარგები შენიშნულია ოქსიქინოლინის მარილების გახურების დროსაც (იხ. § 47) და ა. შ.

ასეთ შემთხვევებში ცდომილების ასაცილებლად ყველაზე ხშირად საჭიროა წვის უზრუნველყოფა პაერის კარგად მიწვდომის პირობებში. ფილტრის დაწვისა და ნალექების გახურებას აწარმოებენ დახრილად დადგმულსა და თავლია ტიველში, ელექტრომუფელით მუშაობისას მის კარს ღიად ტოვებენ.

უკეთესია შემდეგი უფრო საიმედო, ხერხის გამოყენება. გახურების წინ ტიველში შეაქვთ ცოტადენი მშრალი მჟაუნმჟავა, რომელიც იწვევს აქროლებას* დაახლოებით 150°C . ორგანულ მჟავათა შორის მჟაუნმჟავა შედარებით ძლიერ მჟავაა, ამისათვის ის ნალექებიდან ადვილად გამოაძევეს სხვა ორგანულ მჟავებს (დიმეთილგლიოქსიმის, ოქსიქინოლინის და ა. შ.) — ოქსალატების წარმოქმნით. ოქსალატები არ ქროლდება და გახურებისას უმეტეს შემთხვევაში რაოდენობრივად

* მჟაუნმჟავა-თიქლი იწვევს ზველებას, ამიტომ მჟაუნმჟავითი გახურება უნდა ხდებოდეს აშუაგ კარადში.

გაზის ქანგულეებში (ვერცხლის ოქსალატები და ზოგიერთი სხვა მარილი გახურებისას აღდგება მეტალამდე).

ნაღებების ჰიგროსკოპიულობა. ანალიზის ცდომილების ერთ-ერთ მიზეზთაგანია გახურების შემდეგ მიღებული ნაღების 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 შთანთქანდონ რაოდენობით ტენი. ამასთან ერთად, არსებობს ნივთიერებების მთელი რიგი, რომლებიც ჰაერიდან ტენს შთანთქავენ 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 ქიმიურ შენაერთს. ასე მაგალითად, ფოსფორის ანჰიდრიდი შთანთქავს წყალს და ამ დროს წარმოქმნება ფოსფორმჟავა: კალციუმის ქანგი, შეითვისებს რა წყალს, გარდაიქმნება კალციუმის ჰიდროქანგად.

სხვა შემთხვევაში ჰიგროსკოპიულობა გამიზნულია სოლვატიციის პროცესით, ე. ი. სხვადასხვა კრისტალჰიდრატების 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 აღსორბტია ნივთიერების ნაწილაკების ზედაპირზე და გამომშრალი ან გახურებული გელების წვრილ კაპილარებში. მსგავს პროცესებთან დაკავშირებულია ალუმინის ქანგის, 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 ტენიან ჰერის ნელა გაატარებენ გამშრობი ნივთიერებათა ფენაზე და შემდეგ გაზომავნ (მაგალითად, გამოყვინვით) ჰაერში დარჩენილი ტენის რაოდენობას, მიიღება მონაცემები, რომელიც მოყვანილია მე-2 ცხრილში.

თუ გამოყვინებულია ისეთი მყარი გამშრობი ნივთიერება, რომელიც წყალთან წარმოქმნის განსაზღვრულ კრისტალჰიდრატებს, მაშინ გამშრობი ნივთიერებაზე ორთქლის წნევა არ არის დამოკიდებული (გარკვეულ ზღვრებში) მის მიერ უკვე შთანთქმული წყლის რაოდენობაზე. ისეთი გამშრობი ნივთიერებისათვის, რომელიც წყალს შთანთქავს აღსორბტის 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 წარმოქმნიან; ასე, 95% გოგირდმჟავას ჰიგროსკოპიულობა გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე უწყლო გოგირდმჟავასი.

სხვადასხვა ნივთიერებათა პიკროსკოპიულობა

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_2O_3	0,014
NaOH (ჩხირების სახით)	0,80	CaSO_4 (უწყლო)	0,005
CaCl_2 (უწყლო ქ. ს.)	0,36	H_2SO_4 (უწყლო)	0,005
სილიკატული	0,03	CaO	0,004
		ფოსფორის ანჰიდრიდი	0,004
		მოლეკულური საცრები	0,004
		მაგნიუმის პერკლორატი (უწყლო)	0,0003

მე-2 ცხრილში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ აღსორბეული მოვლენები, რომლებიც მიმდინარეობს მრავალი ნალექის ზედაპირზე, ხშირად იწვევს ტენის შთანთქმის დიდ ინტენსივობას.

სხვადასხვა სილიკატის, მადნების და შენადნობების ანალიზის დროს უხდებოდა გახურებული ალუმინის ჟანგის აწონა. მე-2 ცხრილში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ეს ნივთიერება ძალიან პიკროსკოპიულობა. თუ გახურებულ ალუმინის ჟანგს ღია ტიგელში ავწონთ, იგი შესამჩნევად შთანთქმავს ტენს ანალიზურ სასწორზე აწონის დროს; ალუმინის ჟანგის პიკროსკოპიულობა ხშირად არის ანალიზის არასწორი შედეგების მიზეზი. ამისათვის ალუმინის ჟანგი და სხვა პიკროსკოპიული ნალექი საჭიროა ავწონოთ თავდახურულ ტიგელში, რათა თავიდან ავიცილოთ ჰაერის ცირკულაცია.

ძალიან პიკროსკოპიულ ნალექებს ახურებენ და ორჯერ სწონიან. მეორე გახურების შემდეგ, აწონის დასაჩქარებლად, მიზანშეწონილია მანამ, ვიდრე ტიგელს გადაიტანენ სასწორზე, მეორე ჯამზე დააწყონ ნაირწონაყების 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, როგორიცაა: Al_2O_3 , CaO , SiO_2 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 შთანთქმავს წყლის ორთქლს, შემდეგ ეს გამომშრალი ჰაერი წაართმევს ტენს ექსიკატორის ფსკერზე მყოფ კალციუმის ქლორიდს და გადასცემს მას ნალექებს. რამდენიმე ხნის შემდეგ კალციუმის ჟანგის ან ალუმინის ჟანგის ნალექები თვით დაი-

წევნენ 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 კარვად დაწვრილმანებული კალციუმის სულფატი და სხვ.

თერმოგრაფიმეტრია. გაშრობის 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 კონსტრუქციითაგან — შევენარის სასწორი — შედგება პორიზონტალური მხრეულისაგან, რომლის საყრდენი წერტილი ცენტრშია. მხრეულის ერთ ბოლოზე მიმაგრებულია ვერტიკალური საყრდენი ჯამით, ასაწონი ნივთიერებისათვის; საყრდენი ჯამთან ერთად იმყოფება მილისებარ 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 მხრეზე ღოლზე. მხრეული იმყოფება წონასწორობაში, მაშასადამე, სინათლის სხივი ფოტოქალაღზე ხაზავს პორიზონტალურ ხაზებს მანამ, სანამ ტემპერატურის მომატებით ნივთიერების წონა არ შეიცვლება. წონის ყოველი შეცვლა, დაკავშირებული ჰიგროსკოპიული ან ქიმიურად შეკავშირებული წყლის დაკარგვასთან, CO_2 -ის გამოყოფასთან ან სხვა ქიმიურ პროცესებთან, იწვევს მხრეულის წონასწორობის დარღვევას და ფოტოქალაღზე მიიღება შესაბამისი საფეხური. მიღებული თერმოლიზის მრუდის გამოკვლევა საშუალებას იძლევა გამოვითქანოთ დასკვნა გახურებისას ნივთიერების ქცევის, სხვადასხვა შენაერთის მდგრადობის ტემპერატურული ზღვრების შესახებ და ა. შ.

თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის ზოგიერთი მონაცემები საინტერესოა აგრეთვე რაოდენობითი ანალიზისათვისაც. ასე მაგალითად, თერმოგრაფიმეტრიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ალუმინის ჰიდროქსიდის სრული გაუწყლოების ტემპერატურა სხვადასხვაა, იმის შესაბამისად თუ რომელი რეაქტივი გამოიყენეს მის დასაღებად. ამონიუმის ჰიდროქსიდით დაღეჭილი ალუმინის ჰიდროქსიდი სრულიად კარვავს წყალს მხოლოდ $1000^{\circ}C$ -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ამონიუმის სულფიდით ან კარბონატით დაღეჭვის შემთხვევაში კი ალუმინის ჰიდროქსიდის გაუწყლოების ტემპერატურა მცირდება დაახლოებით $420^{\circ}C$ -მდე. ამ მეთოდითვე ნაპოვნი იყო, რომ მაგნიტ-ამონიუმის ფოსფატის პიროფოსფატად გარდაქმნა ხდება დაახლოებით $500^{\circ}C$ -ზე. მრავალი მეტალის ოქსიჰიდოლინატს გამოშრობის შემდეგ სრულიად განსაზღვრული შედგენილობა აქვს და მათი გამოყენება შეიძლება მთელი რიგი ელემენტის წონითი მეთოდით განსაზღვრისათვის. მაგრამ ეს არ შეეხება ტიტანის ოქსიჰიდოლინატს, რომელიც ტემპერატურის მომატებისას არ იძლევა თერმოლიზის მრუდზე პორიზონტალურ მოედანს; ტემპერატურის გაზრდით მისი წონა ნელ-ნელა მცირდება ტიტანის ორქანგად სრულ გარდაქმნამდე*.

* იხ. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семеновская. Зав. лаб. 22, 1430. 1956; А. Лясьер. Анализ силикатов. ИЛ, 1954.

საკონტროლო კითხვები

ნალექების გაზრდის დროს სხვა ქიმიკატები ბევრჯერ აღებდნენ მუფელს, დგამდნენ შიგთავიანო ტივლებს ნალექით, წვიმდნენ ფილტრს და ა. შ. ამის გამო განმეორებითი გაზრდებისა და აწონისას ნალექის წონა რამდენჯერმე შეიცვალა. თანმიმდევრული აწონით მიღებულა კვეშით მოტანილ რომელ ცაფრს თვლით თქვენ უფრო სარწმუნოდ და მიიღებთ მხედველობაში სამუალო არითმეტრიკულის გაანგარიშების დროს. დასახელოთ მნიშვნელოვანი გადახრის უფრო მეტად სარწმუნო მიზეზები იმ შემთხვევებში, რომლებსაც თქვენ არ მიიღებთ მხედველობაში.

პარიუმის სულფატის ნალექი: 0,8988; 0,8953; 0,8950; 0,8801; 0,8948.

კალციუმის ფანგის ნალექი: 0,2566; 0,2535; 0,2538; 0,2532; 0,2551.

ტყვოს სულფატის ნალექი: 0,9547; 0,9232; 0,9230; 0,9235; 0,8857.

§ 21. თანდალევის მოვლენის გამოყენება რაოდენობით ანალიზში (დალექვა კოლმეტორთან)

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 რადიკალური ელემენტების ანალიზისა და დაშორებისათვის თანდალექვის მოვლენის დიდ მნიშვნელობაზე, აგრეთვე მეტალებსა და მინერალებში მცირე რაოდენობა მინარეების განსაზღვრის შესახებ მათი კოლექტორთან დალექვის გზით.

შავ და ფერად მეტალურგიაში დიდი ყურადღება ექცევა სუფთა მეტალებსა და შენადნობებში სხვადასხვა მინარეების 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 მინარეების მეათელი, მეასედი და მეათასედი პროცენტის შემცველობის მიხედვით. მაგალითისათვის მესამე ცხრილში ნაჩვენებია მონაცემები სპილენძის შესახებ ГОСТ-ის მიხედვით.

ელექტროსაღებების დასამზადებლად ვარგისია მხოლოდ სპილენძი, რომელიც შეიცავს უმცირეს მინარეებს, 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 განსაზღვრის დიდი უმრავლესობა სხვა ელემენტების თანაობისას ზშირად 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 ნეტალურ სპილენძში (ГОСТ 859-41)

სპილენძის მარკა	მინარევის შემცველობა, % არა უმეტეს							
	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S
M 1	0,002	0,002	0,002	0,005	0,02	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 სხვადასხვა მეთოდს: აქროლი პროდუქტების წარმოქმნას და მათ გამოხდას, წყალში შეურევადი ორგანული გამხსნელებით ექსტრაქციის მეთოდებს, ელექტროლიზს ვერცხლისწყლის კათოდით დალექვის მეთოდებს.

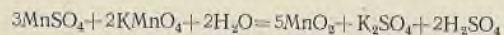
ანალიზური კონცენტრატების მიღების ერთ-ერთ გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს კოლექტორთან დალექვა. ამ დროს დალექვის რეაქცია და თანდალექვის მოვლენა გამოიყენება მხოლოდ ანალიზური კონცენტრატის მისაღებად, თვით განსაზღვრა კი ხდება სხვა მეთოდებით, უფრო ხშირად კოლორიმეტრიულით, ან პოლაროგრაფიულით. სპექტრალური, რადიოქიმიური და სხვა მეთოდებით განსაზღვრისასაც, აგრეთვე, მთელ რიგ შემთხვევებში, საჭიროა ანალიზური კონცენტრატების წინასწარ მიღება.

მაგალითისათვის მოკლედ განვიხილოთ ნეტალურ სპილენძში ბისმუტის, დარიშხანისა და ანთიმონის მინარევის განსაზღვრის ანალიზის სქემა. როგორც მესამე ცხრილიდან ჩანს, ნეტალურ სპილენძში თითოეული ამ ელემენტის შემცველობა შეადგენს პროცენტის რამდენიმე მეასედის ან მეათასედის რიგის სიდიდეს. თუნდაც რომ მაგალითად Bi, Sb და As-ისათვის, საკმარისად მცირედ ხსნადი ნერთები შევარჩიოთ, მაინც, ასეთი მცირე ნაღებების მოცილება გაფილტვრით ძალზე ძნელი იქნება. კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნას, ნალექის მიკვრას ჭურჭლის კედელზე და სხვა მოვლენებს შეუძლია ძლიერ დაამაზინოს შედეგები. ამისათვის წინასწარ მიიღებენ მინარევის 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 ნეტალური სპილენძის წონაკს 20 ან 100 გ-საც კი, და ხსნიან აზოტმჟავაში. ხსნარს მიახლოებით ანეიტრალევენ (გაუქრობენ სიმღვრივემდე), შემდეგ მას უმატებენ რკინის ქლორიდის მცირე რაოდენობას და Fe^{3+} ლექავენ ნატრიუმის კარბონატის მცირე რაოდენობით. წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდი 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. ნეტალურში და მადნებში რიგი მინარევის განსაზღვრავად, გარდა რკინის ჰიდროქსიდთან დალექვისა,

იყენებენ აგრეთვე მანგანუმის ორჟანგთან დალექვას. ამ შემთხვევაში ნეიტრალური სუსტ შედეგ საკვლევ სხნარს უმატებენ მორიგეობით მანგანუმის სულფატისა და კალიუმის პერმანგანატის ხსნარებს. ამ ნივთიერებათა ურთიერთმოქმედებისას წარმოიქმნება მანგანუმის ორჟანგი.



MnO_2 -ის ნალექი წარმოშობის მომენტში კარგად წაიტაცებს ანიონის და მთელ რიგ სხვა მინარევებს.

მკირე რაოდენობა ისეთი კატიონების ხსნარიდან გამოსაყვანად, რომლებიც ზოგირდწყალბადით აღვილად ილექება, კოლექტორად ზოგჯერ იყენებენ ვერცხლისწყლის სულფიდს. გაფილტვრის შემდეგ ნალექს ახურებენ (ამწოვ კარადში); ამ დროს ვერცხლისწყლის სულფიდი აქროლდება, მის მიერ წატაცებული მინარევები კი დარჩება.

პლატინის ჯგუფის მეთალებისათვისა და ოქროსათვის კოლექტორად იყენებენ ვერცხლისწყლის მარილებს და წვრილად დაქუცმაცებულ მეთალურ ვერცხლისწყალს ან კალუმელს. სათანადო კოლექტორის შერჩევისას ანგარიშს უწევენ თანდალექვის თეორიის ზოგად მონაცემებს, აგრეთვე კოლექტორისა და დასალექი მინარევის ქიმიურ თვისებათა მსგავსებას (იხ. § 16 და 17).

ორგანული თანდამლექავეები. მეთალთა კვალების დასალექავად 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, ზოლო ზოგჯერ მისი სპეციფიკურობის გაზრდის საშუალებას.

მსგავსი დალექვის ერთ-ერთი უფრო მეტად გავრცელებული სახეობაა დამყარებული შემდეგ რეაქციებზე. განსასაზღვრავი ელემენტი, მაგალითად ორგანულენტოვანი კატიონი M^{2+} , წინასწარ გადაწყვეთ კომპლექსურ პალოგენმყავაში H_2MHal_4 , სადაც $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, ხშირად კიდე უფრო მკვეთრადაა გამოხატული როდანიდული კომპლექსების ანალოგიური თვისებები. ვერცხლისწყლის, თუთიის, კობალტისა და სხვ. ასეთი კომპლექსური მყავების წარმოქმნისათვის ზოგჯერ საკმარისია შემეავებულ საანალიზო ხსნარში შევიტანოთ ცოტადენი ტუტე მეთალის პალოგენიდის ან როდანიდული მარილის ხსნარი. შემდეგ უმატებენ ორგანულ ფუქს (AOH), მაგალითად, ფუქს საღებავ მეთილისფერს. რეაქციის შედეგად მიიღება A_2MHal_4 ტიპის ძნელად ხსნადი შენაერთი. ასეთი შენაერთების შეფერვა ხშირად განსხვავდება ორგანული ფუქსის შეფერვისაგან. ამ მოვლენაზე დამყარებულია მრავალი ე. წ. „მყარფაზიანი რეაქციები“ ზოგიერთი ელემენტის თვისებით აღმოსაჩენად. თუ ამის შემდეგ კარბად შევიტანოთ პალოგენიდების, ან როდანიდის იონებს, აგრეთვე კარბ ორგანულ ფუქსს, მაშინ უკანასკნელს შეუძლია თვით წარმოშვას პალოგენიდის ნალექი AHal და ASCN . ეს ნალექი წარმოადგენს კარგ კოლექტორს M მეთალის კვალის მყარ ფაზაში გადასაყვანად, რომელიც იმყოფება A_2MHal_4 -ის სახით. ასე მაგალითად, თუთიის კვალის დასალექავად 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^{-6} გ-მდე 100 მლ ხსნარიდან)*.

§ 22. არაორბანული დამლუპავები

ცნობილია, რომ ძლიერი მჟავების (აზოტის, გოგირდის, მარილის) მარილების უმეტესობა კარგად იხსნება წყალში. გამონაკლის წარმოადგენს ზოგიერთი სულფატი (ბარიუმის, სტრონციუმის, კალციუმის, ტყვიისა და ვერცხლისწყლის ქვეყანგის), აგრეთვე ზოგიერთი ქლორიდები (ვერცხლის, ვერცხლისწყლის ქვეყანგისა და ტყვიის). ამ შენაერთების ნაწილს იყენებენ რაოდენობით ანალიზში შესაბამისი იონების დასაღუქად; მათი გამოყენება აღწერილია პრაქტიკულ ნაწილში. მაგრამ უმეტესობა ძნელად ხსნადი ნაერთებისა წარმოადგენს სუსტ მჟავათა მარილებს. ამას გარდა, ძნელად ხსნადია აგრეთვე მეტალების ჰიდროქსიდები. ამიტომ კათიონების დალექვსათვის ისინი უმეტეს შემთხვევაში გადაჰყავთ ჰიდროქსიდებში, აგრეთვე სუსტ არორგანული და ორგანული მჟავების მარილებში. არორგანული ნაერთებიდან შედარებით ფართოდ იყენებენ მეტალების სულფიდებსა და ჰიდროქსიდებს.

სულფიდების დალექვა. სულფიდების დალექვას დიდი მნიშვნელობა აქვს, კერძოდ, მთელი რიგი ფერადი მეტალების დაშორებისა და განსაზღვრისათვის, მაღნების, შენადნობების, რეაქტივებისა და სხვათა ანალიზის დროს.

გოგირდწყალბადის გამოყენება დამლუქავად, როგორც ცნობილია, დაკავშირებულია, მთელ რიგ სპეციფიკურ სიმძლეებთან. მათ რიცხვს ეკუთვნის ვახის მისაღებად სპეციალური ხელსაწყოთი სარგებლობის საჭიროება, ამ დროს, როცა სხვა რეაქტივების მეტი რაოდენობა შეიძლება შევიწახოთ და გამოვიყენოთ სათანადოგო ხსნარის ან მშრალი პრეპარატის სახით. ამას გარდა, გოგირდწყალბადმჟავას ცუდი სუნის, მომწამვლელი თვისებისა და აგრეთვე მეტალებზე ძლიერი კოროზიული მოქმედების გამო, ჩვეულებრივი სამუშაო ადგილის ნაცვლად გვიხდება ამწოვ კარადაში მუშაობა. და ბოლოს, ძნელად ხსნად სულფიდებს აქვთ სხვა უარყოფითი მხარეებიც: ხშირად წარმოქმნიან კოლოიდებს; სულფიდების ნალექების გამოყოფას თან ახლავს თანდალექვის მოვლეა და ა.შ. მიუხედავად ჩამოთვლილი უარყოფითი მხარეებისა, გოგირდწყალბადით დალექვას აქვს დიდი მნიშვნელობა, რადგან რეაქტივი ხასიათდება ზოგიერთი მნიშვნელოვანი ლირსებით.

გოგირდწყალბადით დალექვის მეტად მნიშვნელოვან ლირსებას წარმოადგენს მრავალი მეტალის სულფიდის მეტისმეტად მცირე ხსნადობა. ეს საშუალება იძლევა დალექვით მეტალი სულფიდების სახით ძალზე განზავებული ხსნარიდან, როცა სხვა დამლუქავების გამოყენება შეუძლებელია.

მრავალი მეტალის კატიონის ქიმიური ბმის ენერგია სულფიდ-იონთან ვაცილებით აღმატება მათ სწრაფვის ძალას სხვა იონებისადმი. ეს ჩანს მრავალი მეტალის სულფიდის ხსნადობის ნამრავლის ძალზე მცირე მნიშვნელობიდან. ამიტომ ხშირად შესაძლებელია კატიონის სულფიდის სახით დალექვა ამ კატიონის შემაკავშირებელი კომპლექსწარმოქმნელების თანაობისას. ასე, მაგალითად, ღვირის მჟავას თანაობისას ტუტე არ ლექავს რკინისა ან სპილენძის კატიონებს, იმ დროს, როცა გოგირდწყალბადით ეს კატიონები 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 კიანიდური კომპლექსი (მაგალითად Fe^{3+} , Cu^{+} იონების კომპლექსები) და მცირე რაოდენობა ფერადი მეთალების 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	$3 \cdot 10^{-30}$	ZnS	$7 \cdot 10^{-27}$
HgS	$3 \cdot 10^{-54}$	CdS	$1 \cdot 10^{-28}$	FeS	$3 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	$1 \cdot 10^{-50}$	CoS	$3 \cdot 10^{-28}$	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 ნაჩვენებია მონაცემებიდან შეიძლება გამოვთვალოთ, რომ საერთო ხსნადობის (S) შეფარდება, მაგალითად, მანგანუმის და ნიკელის სულფიდებისა, უდრის

$$S_{\text{MnS}} : S_{\text{NiS}} = \sqrt{\frac{L_{\text{P}_{\text{MnS}}}}{L_{\text{P}_{\text{NiS}}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-27}}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-18}} = 1 \cdot 10^4.$$

ამგვარად, ნიკელის სულფიდი მილიონჯერ ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე მანგანუმის სულფიდი**. ცალკეული სულფიდების ხსნადობათა დიდი განსხვავება დაცილების მრავალი მეთოდის საფუძველია.

რაოდენობით ანალიზში S^{2-} -იონის საშუალებით კათიონების დაცილებას ორი ზერხით აღწევენ: 1) ხსნარის მჟავიანობის შეცვლით; 2) ცალკეული კატიონის კომპლექსშენაერთებში დაკავშირებით.

ელემენტების ჯგუფად დაცილებას მათი სულფიდების ხსნადობის მიხედვით ფართოდ იყენებენ თვისებით ანალიზში. მსგავსივე მეთოდები ხშირად გამოიყენებული რაოდენობით ანალიზშიც, კერძოდ, სპილენძის, ბისმუტის, კალისა და სხვა მეთალების რკინისაგან დასაცილებლად.

თუ ხსნარის მჟავიანობას უფრო ზუსტად დავადგენთ, აგრეთვე თუ გამოვიყენებთ ზოგიერთ სხვა პირობას, შეიძლება ერთი და იგივე ანალიზურ ჯგუფში შემავალი კატიონების დაცილება. ასე, მაგალითად, გოგირდწყალბადით დალექვას იყენებენ თუთიის რკინისაგან დასაცილებლად. ძმარმჟავა არეში ან მონოქლორ-ძმარმჟავა არეში (ამ მჟავების მარილების გარკვეული რაოდენობის თანაობისას) თუთიის სულფიდი რაოდენობითად ილექება, ორვალენტოვანი რკინა კი რჩება ხსნარში. 10N ძმარმჟავა არეში შეიძლება დარიზხანი დავაცილოთ კალსა 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 მიმოხილვით სტიტიდან. ЖПХ, 16, 50, 1943.

** შედარებისათვის შეიძლება გამოვთვალოთ, რომ ისეთი მარილების ხსნადობა, როგორიცაა BaCl_2 (კარგად ხსნადი ნაერთი) და BaSO_4 (ტიპიური ნალექი) განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან $1 \cdot 10^{-8}$ -ჯერ, ე. ი. უფრო მცირედ, ვიდრე MnS და NiS .

მეფე ხსნარებიდან დასალექავად ჩვეულებრივ საცვლევ ხსნარში ატარებენ გოგირდწყალბადს; ტუტე ხსნარებიდან დასალექავად ხსნარს უმატებენ ნატრიუმის, ან ამონიუმის სულფიდს. მეფე არეში დალექვისათვის ამ რეაგენტების გამოყენება მიზანშეწონილია, რადგან ასეთი ხსნარების დასხვისას ხდება მკაფიანობის აღვილობრივი 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 ხსნადობა წყალში დამოკიდებულია H_2S -ის პარციალურ წნევაზე ხსნარის ზემოთ ატმოსფეროში. თუ გოგირდწყალბადს გავატარებთ ხსნარში, რომელიც ღია ჰაერში იმყოფება, მაშინ H_2S სწრაფად შორდება მას; ამას ხელს უწყობს აგრეთვე ამოვს კარბონში ხსნარის მოძრაობაც.

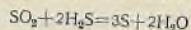
გაზის ძლიერი ნაკადის სწრაფი გატარება რამდენიმე აუზგზებებს დალექვის პირობებს. თუმცა ზედმიწევნით არაარაციონალურია, რადგან არსებითად ეს ხსნარს ზემოთ მყოფ პიერში გაზის გატარება. ვაცილებით მიზანშეწონილია დალექვისათვის დახურული ტუტე ქლოტი სარკველბა. ამ მიზნისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ ბრტყელი ძირის, ან კონუსური ქოლბა, რომლის ქლო დახურული იქნება, მაგალითად, ზამბის ტამპონით, მაშინ ქოლბაში მიიღება H_2S ორთქლ დაახლოებით 1 ატმ. პარციალური წნევა; გოგირდწყალბადის ხსნადობა დიდდება და დალექვა მოხდება უფრო სწრაფად და სრულად. ასევე იქცევიან იმ შემთხვევაში, როცა საჭიროა ხსნარში რამდენიმე ხნის განმავლობაში დატოვება სულფიდების უფრო სრული დალექვისათვის.

2. მეორე ფაქტორს, რომელიც ზოგჯერ ამბობენ სულფიდების არასრულ დალექვას, წარმოადგენს დამატარების ყველაზე უფრო ნაზი საშუალებები რკინის იონებისა, აგრეთვე აზოტმჟავას თანაობა, აზოტმჟავის მოცილება საჭიროა ხსნარის აორთქლებით ჭარბ გოგირდწყალბადის დატოვება; ასეთი გაძევება განსაკუთრებით საჭიროა იმ შემთხვევაში, როცა გოგირდწყალბადით დალექვა წარმოებს ძლიერ მეფე ხსნარებში.

რკინის მცირე რაოდენობა H_2S -ის გატარებისას აღდგება, მაგრამ გოგირდწყალბადით აღდგენა თხოვლობს გატყვეულ ღრის. რკინის დიდ რაოდენობას, მაგალითად, თუთიის ან სპილენძის დალექვისას ისეთი მაღლებიდან, რომლებიც რკინას დიდი რაოდენობით შეიცავს. დალექვის წინ აღადგენენ გოგირდწყალბადი გაზის ან სულფიდის მცირე სიჭარბისას*. სულფიდით, ან რომელიმე სხვა ზერხით. მეტალების სულფიდების დალექვა არ იქნება რაოდენობით, თუ ხსნარში დარჩა სამკლენტოვანი რკინა.

ჰიდროქსიდების დალექვა. ჰიდროქსიდების დალექვას ფართოდ იყენებენ თვისებებითა და რაოდენობით ანალიზში კატიონების აღმოჩენის, დაცილებისა და განსაზღვრის დროს. ზოგიერთ შემთხვევაში კატიონების დაცილება დამყარებულია ზოგიერთი მეტალის ჟანგულის ამფოტერულ ბუნებაზე. ასე, მაგალითად, რკინას აცილებენ ვანადიუმისაგან, მოლიბდენისაგან, ალიუმინისა და მათი მსგავსი ელემენტებისაგან ჭარბი ტუტის ხსნარით დამუშავებისას. სხვა შემთხვევებში ელემენტების დაცილება დამყარებულია ჰიდროქსიდების სხვადასხვა ხსნადობაზე. ასე მაგალითად, მანგანის, მეტალების, წიღების, კირქვებისა და ა.შ. ანალიზის დროს ალუმინისა და რკინის დასაცილებლად მანგანუმის, მაგნიუმის, კალციუმისა და სხვა ელემენტებისაგან იყენებენ იმ გარემოებას, რომ სამკლენტოვანი მეტალების ჰიდროქსიდების უმეტესობა გაცილებით ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე მრავალი ორვალენტოვანი მეტალის ჰიდროქსიდები. სუსტი ფუძეები, როგორცაა მაგალითად, ამონიუმის ჰიდროქსიდი, პირიდინი (C_5H_5N) და სხვა, რაოდენობით აღუქვს ალუმინის და რკინის ჰიდროქსიდებს, მაშინ, როცა კალციუმის, მაგნიუმისა და სხვა მრავალი ორვალენტოვანი ელემენტის იონები რჩებიან ხსნარში. სხვადასხვა ჰიდროქსიდების ხსნადობა და დალექვის პირობები საინტერესოა არა მარტო კატიონების ანალიზური დამოკიდებისათვის, არამედ აგრეთვე საპრე-

* დიდი სიჭარბე დაუშვებელია, რადგან SO_2 აგრეთვე ეინგავს გოგირდწყალბადს



სწორედ ამ მიზეზის გამო უფრო მოსახერხებელია სხვა აღმდგენლის გამოყენება.

პარატორო ქიმიისათვის და სუფთა მეთალებისა და მარილების მიღების ტექნიკური მეთოდებისათვის. მაგრამ მიუხედავად მრავალრიცხოვანი გამოკვლევებისა, ძნელია ზუსტი მონაცემების მიღება ხსნადობის ნამრავლისა და ჰიდროქსიდების გამოყოფის დასაწყისის და პრაქტიკულად სრული დალევის პირობების შესახებ. სიძნელეები უმთავრესად დაკავშირებულია ჰიდროქსიდების დაყოვნებისას (ნალექების მომწიფება) ხსნადობის შეცვლასთან; გარდა ამისა, გავლენას ახდენს ჰიდროქსიდებთან ერთად ფუძე მარილების წარმოქმნა კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნა და ა.შ. ნალექების მომწიფების სიჩქარე თავის მხრივ დამოკიდებულია ხსნარში არსებული ელექტროლიტების შედგენილობასა და კონცენტრაციაზე. მრავალი ძნელია ხსნადი ჰიდროქსიდი გაილეხებით ნაკლებად შეიცავს ქიმიურად დაკავშირებულ წყალს, ვიდრე ეს შეესაბამება მათ ფორმულას. წყლის შემცველობა, ე. ი. ჰიდრატაციის ხარისხი იცვლება დაყოვნებით, რაც აგრეთვე მოქმედებს ხსნადობაზე.

ჰიდროქსიდების კლასიფიკაციის* ახდენენ ჩვეულებრივ წყალბაზიონების კონცენტრაციის სიდიდის საფუძველზე, რომლის დროსაც იწეება, ან თავდება სხვადასხვა მეთოდის ჰიდროქსიდების დალევა. მთავრობას ან ტუტანობას ჩვეულებრივ ახასიათებენ $pH(pH = -\lg[H^+])$ სიდიდით. ხშირად ჰიდროქსიდების ხსნადობის დასახასიათებლად სარგებლობენ ბრიტონის მონაცემებით (ტხრილი 5), მაგრამ ბრიტონი საკმაო ყურადღებას არ აქცევდა კატიონების კონცენტრაციას; ამასთან, ხსნადობის ნამრავლის პრინციპიდან ჩინს, რომ ჰიდროქსიდების დალევის დასაწყისით დამოკიდებულია კატიონების კონცენტრაციაზე ხსნარში.

ამ მიმართულებით შედარებით უფრო ზუსტი კლასიფიკაცია მოგვაწოდეს ი. ა. ფილკოვმა და ნ. ბ. აქსელრუდმა. ჰიდროქსიდების კლასიფიკაციის საფუძველად მიღებულია pH -ის მნიშვნელობა მოცემული კატიონის მიმართ ერთმოდარებული ხსნარებიდან (უფრო ზუსტად—ხსნარებიდან, სადაც კატიონების აქტივობა ერთის ტოლია) ჰიდროქსიდების გამოყოფის დაწყებისას.

სამუშაოდ, უმეტეს შემთხვევაში მკვლევარები საზღვრებენ მხოლოდ დალევის დასაწყისის pH -ს. დალევის დასაწყისი შეესაბამება პირველი ნალექის ხილულ მარცვალს, როცა მეთოდების იონის კონცენტრაცია ხსნარში საკმაოდ დიდია. ამასთან, რაოდენობით ანალიზში დიდი მნიშვნელობა აქვს პრაქტიკულად სრულად დალევის pH -ს, როცა ხსნარში დარჩენილი მეთალების იონის კონცენტრაცია არ აღემატება სიდიდეს— $1 \cdot 10^{-6}$ გ-იონ/ლ.

ტ ხ რ ი ლ ი 5

ზოგიერთი მეთალის ჰიდროქსიდების დალევის pH -ის მნიშვნელობა

დასაღები კატიონის წარმომადგენელი მეთალი	დასაწყისის დალევის pH , როცა $m=1$ (ფილკოვი და აქსელრუდი)	დალევის დასაწყისის pH (ბრიტონი [1] და სხვ.)	pH -ის საზღვრები, რომლის დროს ხდება სრული დალევა [2]
1	2	3	4
კალა (IV)	—	<1	1—6
კობალტი (IV) ჰაფნიუმი (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	—
ვალენტი (III)	2,5	<4	4—6
თორიუმი (IV)	3,2	1 ან 2	4—10
ილუმინი (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	—

* ჰიდროქსიდების ხსნადობის წინანდელი მონაცემების შემოხილვა იხ. წიგნებში: Х. Бриттон. Водородные ионы. ОНТИ, 1936. უფრო სრული მონაცემები, რომლებიც მოიცავს დიდ რაოდენობა ჰიდროქსიდებს და მთელ რიგ შემთხვევაში განსხვავებულია წინა მონაცემებიდან, მოცემულია შრომებში: Б. В. Громов, ЖПХ, 21, 260 (1948); А. А. Филков и Н. В. Аксельруд. Укр. хим. жур. 10, 75, 283, 296 (1950).

1	2	3	4
ვარცხლისწილი (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

შ ე ნ ი შ ე ნ ა: 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 დასაზღვრელი თავისებურებისა და აგრეთვე აღსაზრდის მოვლენის გამო არ შეიძლება შესაბამისი ნალექების ხსნადობის ნამრავლიდან საკმარის სიზუსტით გამოთვალოს 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 მეთალთა ძალზე მცირედ ხსნადი ჰიდროქსიდების უფრო მეტად ხსნადი ჰიდროქსიდებისაგან დასაცილებლად. აგრეთვე ამიაკური კომპლექსების წარმოქმნილი 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 სიძნელებს იწვევს მანგანუმი, რომელიც ამონიუმის ჰიდროქსიდის მცირე სიჭარბისას არ ილექება $Mn(OH)_2$ -ის სახით, მაგრამ ჰაერის ჟანგბადის გავლენით ის იფანტება და ნაწილობრივ ილექება უმაღლესი ვალენტობის ჟანგეულის ჰიდრატის სახით. ამისათვის დიდი რაოდენობა Mn -ის შემთხვევისას მის დალექვას ამონიუმის ჰიდროქსიდით აწარმოებენ დამჟანგავების, მაგალითად, ამონიუმის პერსულფატის თანაობისას, ამ შემთხვევაში მანგანუმი რაოდენობრივად გადადის ნალექში რკინისა 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 იშვორებენ დალექვას, რათა შემცირდეს კალციუმისა და მაგნიუმის ნალექში გადასვლა. დალექვისას უკეთესია ვერდილი ამონიუმის ჰიდროქსიდის მნიშვნელოვან სიჭარბეს; ამ მიზნით დალექვა მოხერხებულია ვაჭარმოთ ინდიკატორის, მაგალითად მეთილწითელის თანაობისას, რომელიც დაახლოებით 5pH-ზე იცვლის ფერს წითლიდან ყვითლისაკენ.

მეტალების* მეტად ზუსტი დაცილება ჰიდროქსიდების სახით შეიძლება მოგახდინოთ სუსტი ორგანული ფუძეებით, როგორიცაა პირიდინი, უროტროპინი და სხვ.**

* Э. А. Остроумов, Новые методы химического анализа с применением органических оснований, Госхимиздат, 1952.

** ამონიუმის ჰიდროქსიდის დისოციაციის კონსტანტა. $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, მაშინ როცა პირიდინის დისოციაციის კონსტანტა $K_{PyHOH} = 1,4 \cdot 10^{-5}$.

ჰიდროქსიდების სუსტეზიებით დალექვა. ამონიუმის ჰიდროქსიდით დალექვა იწვევს ხსნარის ტუტეანობის აღგზობრივ აწევას რეაქტივის წვეთისა და საანალიზო ხსნარის შეხების საზღვარზე. გარდა ამისა, პერიოდან ამონიუმის ჰიდროქსიდი შთანთქავს ნახშირჟანგსა და ამიტომ ნალექი შეიცავს მცირე რაოდენობა ამონიუმის კარბონატს; ეს იწვევს ალუმინისა და რკინის ჰიდროქსიდების ნალექთან ერთად კალციუმისა და სხვა კარბონატების დალექვას. ამიტომ ჰიდროქსიდების სახით კატიონების დასაცლებლად ზოგჯერ იყენებენ სხვა მეთოდებს, განსაკუთრებით ხშირად სხვადასხვა ჰიდროქსიდის სუსტეზიებით დალექვას. მე-5 ცხრილიდან ნათელია, რომ ყოველ შედარებით მეტად ხსნად ჰიდროქსიდს შეუძლია დალექოს ნაკლებად ხსნადი ჰიდროქსიდი, ე. ი. ის, რომელიც pH-ის უფრო მცირე მნიშვნელობისას ილექება. ჰიდროქსიდი, რომელიც pH-ის უფრო მცირე მნიშვნელობისას ილექება, არ ლექავს იმ ჰიდროქსიდს, რომელიც pH-ის უფრო მაღალი მნიშვნელობისას ილექება. ამაზეა დამყარებული მეტალების დაცილების მთელი რიგი მეთოდებისა.

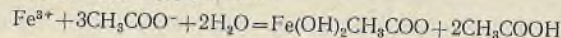
ყველაზე უფრო ხშირად, განსაკუთრებით ფოლადებში მალეგირებული მეტალების სხვადასხვა მინარევის განსაზღვრისათვის, მადნების, წილებისა და სხვათა ანალიზის დროს დალექვისათვის იყენებენ თუთიის ქანგის სუსტეზიას. საცვლევი ხსნარი ჩვეულებრივ შეიცავს ჰარბ თავისუფალ მჟავას და აგრეთვე სამეალენ-ტოვანი რკინის მარილებს. ანალიზის დროს ჯერ ანეიტრალეზენ მჟავას სიჭარბეს ტუტის მიმატებით რკინის ჰიდროქსიდის გამოყოფის დაწყებამდე; მცირე რაოდენობით წარმოქმნილ ნალექს ხსნიან მჟავაში. შემდეგ ხსნარს თანდათანობით, გულმოდგინებით მორევისას, უმატებენ თუთიის ქანგის სუსტეზიას მანამდე, სანამ ფსკერზე არ შეიმჩნევა თუთიის ქანგის უხსნადი თეთრი მარცვლები*. ამასთანავე, რკინის, აგრეთვე ალუმინის და მთელი რიგი მეტალების კატიონები (იხ. ცხრილი 5) ილექება ჰიდროქსიდების სახით, ხოლო მანგანუმის, ნიკელის, კობალტისა და სხვა კატიონები რჩება ხსნარში. გაფილტვრის შემდეგ რკინისაგან თავისუფალ ფილტრატში ახდენენ საჭირო განსაზღვრას.

დიდი მოცულობის მქონე ნალექის გარეცხვაზე დრო რომ არ დაკარგონ, ზოგჯერ იყენებენ შემდეგ ხერხს. თუთიის ქანგის საკმარისი რაოდენობით მიმატების შემდეგ ხსნარი გადააქვთ საზომ კოლბაში, აზაფებენ ჭლებდ და აყოფენებენ დაწლამისათვის რამდენიმე ხანს. ამის შემდეგ ფილტრავენ მშრალ ფილტრში და პიპეტით იღებენ ფილტრატის განსაზღვრულ ნაწილს.

ფუჭე აცეტატების დალექვა და დალექვის სხვა ჰიდროლიზური მეთოდები. სხვადასხვა მადნის, წილებისა და შენადნობების ანალიზის დროს საჭირო ალუმინი და რკინა მოვამოროთ მანგანუმს, ნიკელს, კობალტს, თუთიასა და სხვა ელემენტებს, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ამონიუმის ჰიდროქსიდით დალექვისას სრული დამორება არ ხდება, რადგან რკინისა და ალუმინის ჰიდროქსიდების ნალექი წაიტაცებს სხვა ელემენტების მინარევებს. გარდა ამისა, ამონიუმის ჰიდროქსიდის სიჭარბისას ალუმინის საგრძნობი რაოდენობა გადადის ხსნარში ალუმინატის სახით. ამასთან, ჩვეულებრივი ანალიზის მსგელობა შეიძლება დაირღვეს ფოსფატების თანაობის გამო.

* თუ ხსნარში რკინა საკმაო რაოდენობით იყო, მაშინ რკინის ჰიდროქსიდის დალექვისას წარმოიქმნება Zn^{2+} იონების შესამჩნევი რაოდენობა, თუთიის იონები ამცირებს თუთიის ქანგის ხსნადობას და ასუსტებს მისი, როგორც დალექვის მოქმედებას. წინააღმდეგ შემთხვევაში თუთიის ჰიდროქსიდს შეუძლია ნაწილობრივ დალექოს მანგანუმის, ნიკელისა და სხვა ჰიდროქსიდები, ამიტომ თუ ხსნარში რკინა არასაკმარისადაა, გარდა თუთიის ქანგისა, აგრეთვე ამატებენ $ZnSO_4$ ან $ZnCl_2$ -ს.

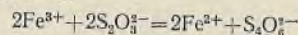
მაგავს შემთხვევებში ზშირად იყენებენ ე. წ. ჰიდროლოზურ მეთოდებს. ხსნარს შეძლებისდაგვარად ანეიტრალენ ჰარბი თავისუფალი მჟავის მოშორების მიზნით. შემდეგ გაცხელებისას ანუშავებენ სუსტი მჟავის მარილის ხსნარით, მაგალითად ნატრიუმის აცეტატით. ხსნარის გაცხელებისას ძლიერდება ალუმინისა და რკინის მარილების ჰიდროლიზი ძლიერი მჟავის წარმოქმნით, ერთდროულად ძლიერდება ნატრიუმის აცეტატის ჰიდროლიზი თავისუფალი ტუტისა და მმარ-მჟავის მოლცულების წარმოქმნით. ჰიდროლიზის პროდუქტების ურთიერთქმედებისას (ძლიერი მჟავის და ძლიერი ფუძის) ჰიდროლიზის წონასწორობა გადინაცვლებს და მოხდება რკინის რაო-დენობრივი დაღუქვა ფუძე აცეტატის სახით.



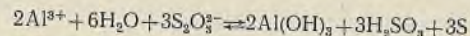
თუ ფოსფატ-იონი იმყოფება რკინის მიმართ ეკვივალენტურზე უფრო მცირე რაოდენობით, მაშინ ნალექში ერთდროულად გადის ფოსფატი FePO_4 -ის სახით. აცეტატური მეთოდის დროს რკინისთან ერთად იღუქება აგრეთვე ალუმინი, მაგრამ მისი დაღუქვა არაა რაოდენობრივი. ამიტომ ფილტრატში დარჩენილი ალუმინის ნაშთის დასაღუქად ჩვეულებრივ უხდებათ მცირე რაოდენობა ამონიუმის ჰიდროქსიდის დამატება. მთელი რიგი ტექნიკური ნაკლის გამო ამ მეთოდს იყენებენ მხოლოდ განსაკუთრებულ შემთხვევებში, კერძოდ, როცა საჭიროა რკინისა და ალუმინის ჰიდროქსიდების დაღუქვა დიდი რაოდენობა მანგანუმის ან კობალტის თანაობისას, აგრეთვე დაცილებებისას ფოსფატ-იონის თანაობისას და ა.შ.

ნატრიუმის აცეტატის ნაცულად იყენებენ სხვა სუსტი მჟავების მარილებს. ასე, მაგალითად, იყენებენ ჰარვის მჟავის ნატრიუმის მარილს $\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$. ამ შემთხვევაში არ არის საჭირო ხსნარის ძალზე გულშოდგინებით განეიტრალება დაღუქვის წინ, ამასთან, ალუმინი იღუქება რაოდენობრივად. მაგრამ კობალტის, მანგანუმისა და თუთიის რაოდენობა აგრეთვე გადის ნალექში. იყენებენ აგრეთვე ამონიუმის ბენზოატით— $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$ ნატრიუმის ნიტრატით დაღუქვას და ა. შ.

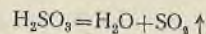
ალუმინის და ტიტანის კატიონების რკინისა და ზოგი ორგანულენტოვანი ელემენტის იონებისაგან დასაცილებლად იყენებენ აგრეთვე დუდილისას თიოსულფატით დაღუქვას. თიოსულფატი იზიდგენს რკინას ორგანულენტოვანად:



ჰარბი თიოსულფატი რეაგირებს ალუმინის მარილის ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილ წყალბადის იონთან:



ალუმენისას ეს წონასწორობა გადინაცვლებს მარჯვნივ, რადგან გოგირდოვანი მჟავა იშლება და წარმოქმნილი SO_2 სცილდება.



გოგირდის შემცველი ალუმინის ჰიდროქსიდის ნალექს გაფილტვრით აცილებენ, რეცხავენ და ახურებენ. ამ დროს ალუმინი სავსებით რაოდენობით აღ იღუქება.

§ 23. ორბანული დამლუქავები

1887 წელს მ. ა. ილინსკიმ და ა.გ. კნორემ მოგვაწოდეს კობალტის დაღუქვა α -ნიტროზო=ბ-ნაფტოლთან შენაერთის სახით. 1905 წელს ლ. ა. ჩუგაევმა ნიკელის დასაღუქად გამოიყენა დიმეთილგლიოქსიმი. ორივე რეაქტივი იყო პირველი ორგანული დამლუქავები ფერადი და მიიღე 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. Кузьберг—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, 6, 139, 1951; И. М. Корейман; Э. И. Левина. ЖАХ, 9, 170, 1954; К. Б. Якимирский. ЖАХ, 8, 314, 1953.

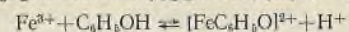
ორგანულ რეაქტივებში შეიძლება განვასხვავოთ ორი ერთმანეთთან დაკავშირებული ნაწილი. ორგანული რადიკალი, რომელიც შემდგომ R-ით იქნება აღნაშნული და სპეციფიკური სარეაქციო ჯგუფი, ან რამდენიმე ასეთი ჯგუფი. ორგანული რადიკალი განაპირობებს რეაქტივისა და მისი მეტალთან შენაერთების ისეთ თვისებებს, როგორიცაა წყალში და ორგანულ გამხსნელში ხსნადობა, შეფერვა და ა. შ.

სპეციფიკური სარეაქციო ჯგუფები განაპირობებენ რეაქტივისა და მეტალის იონებს შორის ურთიერთმოქმედებას. ასხვავებენ ორი სახის სპეციფიკურ სარეაქციო ჯგუფს — მარილწარმოქმნელები და კომპლექსწარმოქმნელები. მარილწარმოქმნელ ჯგუფს წარმოადგენს უმეტეს შემთხვევაში OH-ჯგუფი (სპირტის, ან ფენოლის პირობებში), აგრეთვე ჯგუფი — COOH (კარბოქსილის ჯგუფი). ზოგიერთ ძალიან ძვირფას რეაქტივში მარილწარმოქმნელ ჯგუფს წარმოადგენს სულფიდრილური 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 მჟავა კი, მაგალითად ძმრის მჟავა, მრავალ მეტალთან წარმოქმნის მცირედ დისოცირებულ მარილს, რომელსაც ამგვარად ვაჩნია კომპლექსური ნაერთის ხასიათი. მაგალითად, ცნობილია, რომ ნატრიუმის აცეტატისა და რკინის ქლორიდის შერევილი 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 მცირედად დისოცირებული. ეს ახასიათებს ანიონს CH_3COO^- და კატიონს შორის მტკიცე ქიმიური კავშირის არსებობას. წარმოქმნილი მარილები ან შედარებით უფრო რთული შედგენილობის ნაერთები ხშირად ისევე მცირედ დისოცირდება და ამ მხრივ მსგავსია მეტალების იონების კომპლექსური ამიაცატებისა 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.

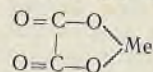
მსგავსი თვისებები დამახასიათებელია მეტალის იონისა და —OH ჯგუფის შემცველი ზოგიერთი შენაერთის ურთიერთმოქმედების პროლუქტებისათვის. ასე მაგალითად, სამეალენტოვანი რკინის მარილისა და ფენოლის — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ხსნარების შერევის დროს წარმოიქმნება ინტენსიური იისფერი შეფერვა მცირედ დისოცირებული 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 ნაღვეი წარმოიქმნება, სასურველია, რომ იგი იყოს რაც შეიძლება მცირედ ხსნადი.

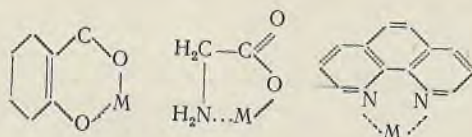
მეტალის იონსა და ორგანული რეაქტივის ანიონ შორის კავშირის სიმტკიცე ძალზე დიდდება, თუ ამ რეაქტივში გვაქვს არა ერთი ჯგუფი $-\text{COOH}$ ან $-\text{OH}$, არამედ ორი ისეთი ჯგუფი, რომეთაც რეაქტივის მოლეკულაში უჭირავთ მეზობელი ადგილი. მაშინ მეტალის იონი უკავშირდება ორგანული რეაქტივის მოლეკულის ორივე ჯგუფს. ასეთ ნაერთებს (ან რთულ იონებს) უწოდებენ შიგთქმულ ნაერთებს.

უმარტივეს მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ მჟაუნმჟავას მარილების მთელი რიგი, შევადარებთ რა მათ ზოგიერთ მეტალის აცეტატებთან. ორვალენტური მეტალის ოქსალატების სტრუქტურულ ფორმულას აქვს შემდეგი სახე



მეტალის კატიონი აქ დაკავშირებულია ორგანული რეაქტივის ორ ერთმანეთის გვერდით მდგომ ჯგუფთან. გარდა ამისა, მნიშვნელობა აქვს ჩაყვრილი ჯგუფის წარმოქმნას; განსაკუთრებით მტკიცეა ხუთწევრიანი და ექვსწევრიანი რგოლები. წარმოქმნილ კავშირს ჩვეულებრივ უწოდებენ ხელატურს (ბერძნულიდან „ხელა“ — მარწუხი), აღნიშნავენ რა ამით, რომ ორგანული რეაქტივი თითქმის მარწუხივით შემოეხვია მეტალის იონს. ამ დროს წარმოქმნილ კომპლექსურ ნაერთებს უწოდებენ ხელატურს ან მარწუხისებურ ნაერთებს.

კავშირის სიმტკიცის მიხედვით არ არსებობს პრინციპული განსხვავება ჩვეულებრივ კავშირსა (როცა წყალბადის იონი მეტალითაა ჩანაცვლებული) და კოორდინაციულ კავშირს შორის (ელექტრონული ღრუბლის გადაწევა ორგანული რეაქტივის ელექტრონოდონორული ატომიდან მეტალის 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 მეტალის კომპლექსები სალიცილის მჟავასთან $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, კომპლექსები ამინომჟრის მჟავასთან $\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{COOH}$ და კომპლექსი ფენანტროლინთან. ქვემოთ მოყვანილი სტრუქტურული აღნაგობის ფორმულებში M აღნიშნავს მეტალის ერთ გ-ეკვ.

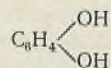


სტრუქტურის ნაჩვენები თავისებურებანი აღიღებს კავშირის სიმტკიცეს მეტალსა და ორგანულ რეაქტივს შორის, გარდა ამისა, რეაქტივი იონის პილრატული გარსიდან გამოაძევენ წყლის მოლეკულებს. ყველა ეს განაპირობებს ხშირად მცირედხსნადობას, ან ასეთი მარილების მცირედ დისოციაციას. კალციუმისა და მაგნიუმის აცეტატები კარგად ხსნადია და საკმაოდ კარგადაც დისოცირდება. კალციუმის ოქსალატი ძნელად ხსნადია. მაგნიუმის ოქსალატი ცუდად ხსნადია და მისი ხსნარი მცირე დისოციაციის გამო ელექტროდებს თითქმის არ ატარებს. მრავალი მეტალის ოქსალატები ძნელად ხსნადია, ხოლო იშვიათ მიწათა მეტალების და თორიუმის ოქსალატები მცირედ იხსნება ძლიერ მჟავებშიც კი. მრავალი სხვა

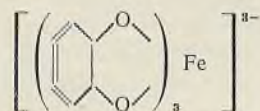
მეტალის ოქსალატები ძალზე მცირედ დისოცირდება და ამის გამო მათ გააჩნია მთელი რიგი განსაკუთრებული თვისებები. ასე, Ca^{2+} იონები $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ მარილის ხსნარიდან არ ლექავს ოქსალატ-იონებს, ან ლექავს მათ მხოლოდ ნაწილობრივ.

$\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ მარილის ხსნარი ამონიუმის ჰიდროქსიდის მოქმედებით არ წარმოქმნის ქრომის ჰიდროქსიდის ნალექს, რადგან ქრომის იონები მტკიცედაა 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.

დამლექავეებიდან, რომლებიც სხვადასხვა კომბინაციით შეიცავენ ფენოლურ ჰიდროქსილებსა და კარბოქსილების ჯგუფს, შეიძლება დავასახელოთ ტანინი, პიროვალური და სხვ. ამ დამლექავეებს იყენებენ იშვიათი ელემენტების ჯგუფში მთელი რიგი მნიშვნელოვანი დაცილებისათვის, მაგალითად ტანტალის, ნიობიუმის, ტიტანისა და სხვათა დასალექავეად.

გარდა OH - და COOH -ჯგუფებისა, ცნობილია სხვა ორგანული დამლექავეები სხვა მარილწარმოქმნელი ჯგუფებით, როგორიცაა 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 ადვილი აქვს ამოკატყვში. 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, როგორითაც ამიაკი. ანალოგიური ქიმიისათვის

 ၁၆၅ C_5H_5N

 ანტრაცინი $C_{13}H_9N$

$$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{2+} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$$

სპილენძის პირილი-
ნული კომპლექსი

მარილმცევა
პირილინი

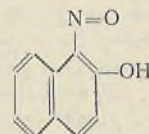
მნიშვნელოვანი ორგანული რეაქტივების უმეტესობა ერთდროულად შეიცავს ორ ჯგუფს — მარილწარმოქმნელს და კომპლექსწარმოქმნელს. ცნობილია აგრეთვე რეაქტივები, რომლებიც შეიცავენ ორ მარილწარმოქმნელ, ან ორ კომპლექსწარმოქმნელ ჯგუფს. ჩვეულებრივ, რეაქტივებს, რომლებიც შეიცავს სხვადასხვა ორგანულ რადიკალს ერთი და იგივე სპეციფიკური ჯგუფებით, აქვთ დაახლოებული მსგავსი ანალიზური თვისებები. მაგამ რეაქტივი, რომელიც შეიცავს ამა თუ იმ სპეციფიკურ ჯგუფს, ჩვეულებრივ ურთიერთმოქმედებს საკმაოდ ბევრ მეტალ-იონთან და ამ მხრივ არ არის სპეციფიკური.

ორგანული დამლექავებებს აქვთ მთელი რიგი არსებითი ღირსებები, რომელთაგან მთავარია შედეგი. სხვათაგანს სპეციფიკური სარაქაქიო ჯგუფის შემცველი ორგანული დამლექავები ელემენტების სხვადასხვა კომბინაციის მიხედვით, რთული ნარევიდან ცალკეული ელემენტების გამოყოფის ახალი რეაქციების შერჩევის დიდ შესაძლებლობას იძლევა. სხვა მნიშვნელოვან თავისებურებას წარმოად-

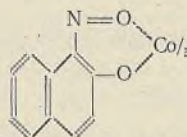
გენს მეთალის იონსა და რეაქტივის ანიონს შორის მტკიცე კავშირი, რაც დასტურდება მრავალი ნალექის ძალიან მცირე ხსნადობით. ბოლოს, დიდი მნიშვნელობა აქვს მგრძნობიარობის გადიდებას, რაც გაპირობებულია მცირე ხსნადობით, ზოგჯერ ინტენსიური შეფერვით და აგრეთვე წარმოქმნილი ნაერთების დიდი მოლეკულური წონით.

მოგვყავს ზოგიერთი ორგანული დამლექავის უფრო მეტად მნიშვნელოვანი თვისებების აღწერა.

α-ნიტროზო-β-ნაფტოლი. რეაქტივის აგებულება გამოისახება ფორმულით



რეაქტივი სამვალენტოვან კობალტთან წარმოქმნის ძნელადხსნად ნალექს. ორვალენტოვან კობალტთან რეაქტივისას იგი იჟანგება სამვალენტოვნამდე, ნაწილობრივ პერის ქანგბადით და ნაწილობრივ — თვით რეაქტივით. წარმოქმნილი სამვალენტოვანი კობალტი ანაცვლებს წყალბად-იონებს რეაქტივის სამი მოლეკულის პიდროქსილის (ფენოლურ) ჯგუფებში და კოორდინაციულ უკავშირდება ნიტროზოჯგუფებს, ინტენსიურად წითლად შეფერილ ნალექს აქვს შემდეგი შედგენილობა:

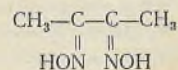


(პენტეტირი ნიშნავს კოორდინაციულ კავშირს).

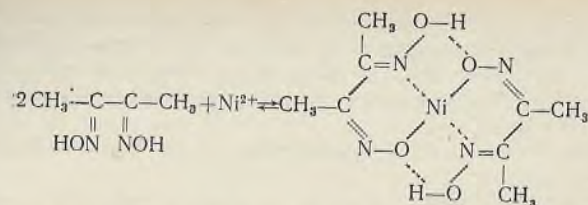
ნალექს ახურებენ; წარმოქმნილ მეთალის ქანგეულს (ამ შემთხვევაში ქვე-ქანგ-ქანგს— Co_2O_3) წონიან.

გარდა კობალტისა, რეაქტივი ლექავს აგრეთვე სამვალენტოვან რკინას, სპინელს, ცირკონიუმსა და მთელ რიგ კატიონებს.

დ ი მ ე თ ი ლ გ ლ ი ო ქ ს ი მ ი შეიცავს ორ ოქსიმის ჯგუფს:



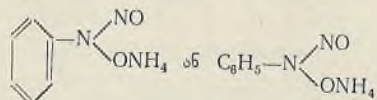
რეაქტივი სინთეზირებულია ლ. ა. ჩუგაევის მიერ და რეკომენდებულია ნიკელის განსაზღვრისათვის. დღემდე ნიკელის განსაზღვრისა და დაშორების მეთოდები დამყარებულია ამ რეაქტივის, ან მისი წარმოებულების გამოყენებაზე. ნიკელის და ზოგ სხვა ელემენტთა მარილების ურთიერთქმედებისას კატიონი ჩანაცვლებს მხოლოდ ერთი ოქსიმის ჯგუფის წყალბად-იონს, მეორე ოქსიმის ჯგუფი კომპლექსწარმოქმნელი ჯგუფის როლს თამაშობს, ჩაქცევს რა მტკიცე ექვსწევრიან რგოლს. ამგვარად, დიმეთილგლიოქსიმსა და ნიკელის იონს შორის ურთიერთქმედებისას მიმდინარეობს რეაქცია:



ამ ფორმულის თანახმად, ნიკელის იონი ჩაანაცვლებს თითო წყალბად-იონს ლიმეთილგლიოქსიმის 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 ახლო მყოფ ლიმეთილგლიოქსიმის მეზობელი მოლეკულის ოქსიმური ჯგუფების ჯანგბადის ატომებს*. ამ დროს კომპლექსის მოლეკულაში წარმოიქმნება, გარდა ზემოთ დასახელებულისა, აგრეთვე ორი ხუთწევრიანი რგოლი. აგებულების ამ თავისებურებით აიხსნება ლიმეთილგლიოქსიმთან მეტალთა კომპლექსების დიდი მდგრადობა.

ნიკელის განსაზღვრისათვის ლიმეთილგლიოქსიმის გამოყენება აღწერილია § 46-ში. გარდა ამისა ლიმეთილგლიოქსიმი წარმოიქმნის ძალზე ძნელად ხსნად ნაერთს პალადიუმთან და — წითლად შეფერილ ნაერთს Fe^{2+} -თან, აგრეთვე ზოგ სხვა კატიონთან.

კუპფერონი. რეაქტივი წარმოადგენს ნიტროფენილ-ჰიდროქსილამინის ამონიუმის მარილს**



ნიტროზოფენილჰიდროქსილამინი შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ჰიდროქსილამინის — NH_2OH -ის წარმოებული, 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 გაფილტვრისას. ამიტომ რეაქტივს იყენებენ მდგრადი ამონიუმის მარილის სახით და სარგებლობენ მისი ახლად მომ-

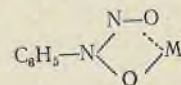
* წყალბადის ატომის მსგავს კავშირს, რომელსაც დიდი მნიშვნელობა აქვს მრავალ სხვა შემთხვევაში, ეწოდება „წყალბადის კავშირი“.

** Baundish. Chem. Ztg., 33, 1298, 1909.

*** И. В. Пятницкий, ЖАХ, 1, 135 (1946).

შეღებელი გაფილტრული ხსნარით. მჟავე ხსნარიდან მეტალის იონის დასაღეჭად ცდილობენ რეაქტივი ძლიერ კარბად არ დაუმატონ. დაღეჭვას აწარმოებენ ჰუცხელეზლად.

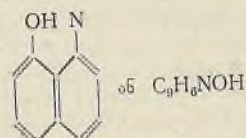
ნიტროზოფენილჰიდროქსილამინის მრავალი მარილი ძნელად ხსნადია აგრეთვე მჟავაშიც. ასეთი მარილების წარმოქმნისას მეტალი შეცვლის ამონიუმის იონს და ერთდროულად კოორდინაციულად უკავშირდება ნიტროზოჯგუფს. შენატონის სტრუქტურული ფორმულა შემდეგი სახისაა:



რეაქტივი პირველად იყო მოწოდებული სპილენძის დასაღეჭავად, რის გამოც მას ეწოდა კუბფერონი. მაგრამ შემდეგში სპილენძის განსაზღვრისათვის ნაბოენი იქნა სხვა მრავალი, შედარებით უფრო შესაფერი რეაქტივი და კუბფერონს ამ მიზნისათვის ახლა თითქმის არ იყენებენ.

კუბფერონი გაცილებით უფრო ეფექტურია სხვა მეტალების კატიონთან დასაღეჭავად, კერძოდ იშვიათი ელემენტების შემცველი მადნებისა და შენადნობების ანალიზის დროს. კუბფერონი ფართოდაა გამოყენებული რკინის, ვანადიუმის, ცირკონიუმის, ტიტანის, ქალას, ტანტალის, ნიობიუმის, ოთხვალენტოვანი ურანის (ექვსვალენტოვანი ურანი არ ილექება) და სხვა იონების დასაღეჭავად. ეს იონები ილექება ძლიერ მჟავე აირში, რაც მათი სხვა იონებისაგან დაცილების საშუალებას იძლევა. ამგვარად, ზემოთ დასახელებულ იონებს აშორებენ ალუმინს, ბერილიუმს, მანგანუმს, ნიკელს, ექვსვალენტოვან ურანს, ფოსფატებს და სხვ. ნალექებს ჩვეულებრივ ახურებენ და სწონიან თანგეულების სახით.

ოქსიჰიდროლინი (უფრო ზუსტი დასახელება—მ-ოქსიჰიდროლინი); ტექნიკური სახელწოდება—ოქსინი. ოქსიჰიდროლინის ფორმულა

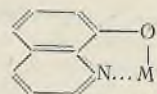


რეაქტივი მოწოდებულია ბერგის მიერ* 1927 წელს და მან ძალზე ფართო გამოყენება პოვა. ეს რეაქტივი ლექავს მრავალი ელემენტის იონს, რაც ქმნის გარკვეულ სიმწიფეებს ელემენტების დაცილების დროს. მაგრამ გარკვეული გარემოს შემწივით (ხსნარის pH, კომპლექსწარმოქმნელების თანაობა და სხვა) ოქსიჰიდროლინის საშუალებით შეიძლება მრავალი კატიონის დაცილება. ასე, მაგალითად, ალუმინისა და მაგნიუმის დასაცილებლად ჯერ გარემოს შესაქმნელად იყენებენ ძმრის მჟავასა და ნატრიუმის ან ამონიუმის აცეტატის ნარეცს; ამ პირობებში დაილექება მხოლოდ ალუმინის ოქსიჰიდროლინატი. შემდეგ ფილტრატში შექმნიან ამიაკურ გარემოს და დაილექება მაგნიუმის ოქსიჰიდროლინატი.

ოქსიჰიდროლინი ამფოტერული თვისებისაა. —OH ფენოლური ჯგუფის არსებობა განაპირობებს რეაქტივის მჟავურ თვისებას. მრავალ კატიონთან ოქსიჰიდროლინი წარმოქმნის მარილებს, რომლებშიც მეტალის ატომი შეცვლის ფენო-

* Р. Берг — Применение ортооксихинолина в аналитической химии. ОНТИ, 1937.

ნაღვლიანი ჰიდროქსილის წყალბადის ატომს და, გარდა ამისა, კოორდინაციულად უკავშირდება აზოტს; ასეთი ნაერთის სტრუქტურული ფორმულა უმეტეს შემთხვევაში შემდეგი სახისაა:



ამავე დროს მოლეკულაში მესამეული აზოტის არსებობა განაპირობებს რეაქტივის ფუძე თვისებებს. ოქსიქინოლინი ძალზე მცირედ იხსნება წყალში. მისი ხსნადობა მკვეთრად იზრდება. ამიტომ ხშირად რეაქტივად იყენებენ ოქსიქინოლინის ძმარმკვას ხსნარს. გარდა ამისა, ოქსიქინოლინის ფუძე თვისება მჟღავნდება მის უნარში წარმოქმნას ძნელად ხსნადი მარილები ზოგიერთ კომპლექსურ მკვასთან, როგორცაა, მაგალითად, HBI_4 , $\text{H}_3\text{IP}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ და სხვა.

უფრო ხშირად ოქსიქინოლინს იყენებენ კატიონების დასალექად. ამასთან, მათი ნარევის დაცილებისათვის იყენებენ სხვადასხვა მეტალის ოქსიქინოლინატების უნარს, დაილექონ ხსნარის pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობისას.

ტუტის სიჭარბისას მრავალი ოქსიქინოლინატი იშლება ჰიდროქსიდების ნალექის გამოყოფით, ან ჰიდროქსიმიარლების წარმოქმნით, მაგალითად თუთიისა და ა. შ.

მოგვყავს pH-ის სიდიდეები, რომლის დროსაც ხდება ზოგიერთი მეტალის ოქსიქინოლინატების 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

ოქსიქინოლინით დალექვას ჩვეულებრივ გაცხელებისას აწარმოებენ. ნალექებს აქვს კრისტალური სტრუქტურა, კარგად იფილტრება და ირეცხება. გარეცხვას აწარმოებენ ჩვეულებრივ ცხელი, ან თბილი წყლით; გაცხელება ხელს უწყობს თავისუფალი ოქსიქინოლინის მოცილებას, რომელიც მცირედ იხსნება ცივ წყალში და შეიძლება ნაწილობრივ დარჩეს ოქსიქინოლინატის ნალექში. დალექვის სწორად შესრულებისას ნალექის შედგენილობა ზუსტად შეესაბამება ფორმულის. ამიტომ ნალექები შეიძლება გაშრეს და აიწონოს (გახურების გარეშე).

ოქსიქინოლინატების დამუშავების სხვა ხერხი მდგომარეობს მიღებული მეტალის ქანგების გახურებაში და აწონვაში. დაბოლოს ძალზე ხშირად იყენებენ მესამე ხერხს.

ნალექს ხსნიან მარილმკვასში; ამ დროს წარმოიქმნება მეტალის ქლორიდი და თავისუფალი ოქსიქინოლინი. ხსნარს მიუმატებენ კალიუმის ბრომიდს* და ტიტრავენ KBrO_3 -ის ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარით. მკვეთრად არეში KBrO_3 და KBr_2 -ის ურთიერთქმედებისას გამოიყოფა ბრომი, რომელიც რეაგირებს ოქსიქინოლინთან. მთელი ოქსიქინოლინის ბრომწარმოებელად გარდაქმნის შემდეგ ხსნარში წარმოიქმნება ბრომის სიჭარბე, რომლის აღმოჩენა ადვილად შეიძლება რომელიმე საღებავის გაუფერულებით.

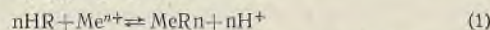
ოქსიქინოლინატების გატიტვრის დაწვრილებითი პირობები აღწერილია ნაწილში „მოცულობითი ანალიზი“.

* ზოგჯერ სარგებლობენ KBrO_3 -ის ტიტრირი სამუშაო ხსნარით, რომელიც შეიცავს კალიუმის ბრომიდის საჭირო რაოდენობას. ასეთ შემთხვევაში არ არის საჭირო გატიტვრის წინ კალიუმის ბრომიდის დამატება.

მეტალების შვირე რაოდენობით შემცველობისას აწარმოებენ ოქსიჰინოლინატების ექსტრაქციას ორგანული გამხსნელებით. მაგ. ქლოროფორმით CHCl_3 . ოქსიჰინოლინატები იხსნება ამ გამხსნელებში და მიიღება შეფერილი ხსნარები. შეფერვის ინტენსივობის გაზომვით საზღვრადენ მეტალის შემცველობას.

ორგანული დამლუქავების გამოყენების პირობები. ზემოთ განხილული, აგრეთვე სხვა მრავალი ორგანული დამლუქავების გამოყენებას აქვს ზოგიერთი თავისებურება. ორგანულ დამლუქავებთან მუშაობის პირობების უფრო მნიშვნელოვანი დეტალები მდგომარეობს შემდეგში.

ორგანული დამლუქავების 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 დამლუქავი სქემატურად შეიძლება წარმოვიდგინოთ HR მეტალს სახით. სადაც R რთული ორგანული ნაშთია. კატიონების დალექვა α -ნატროზი- β -ნაფტალით, დიმეთილგლიოქსიმით, კუპფერონით, ოქსიჰინოლინით და სხვა დამლუქავებით შეიძლება სქემატურად 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 მკაფიო 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 $2,3 \cdot 10^{-28}$, მაგრამ ეს ნალექი ისე, როგორც ნიკელის სულფიდის ნალექი ან რკინის სულფიდი, ძლიერ მკაფიო ხსნარებიდან არ ილექება.

თუმცა არ შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებით დალექვის პირობები ყოველთვის უმჯობესდება. ზოგჯერ გვიხდება ხსნარის მკაფიანობის 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 გერადზე მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ოქსიჰინოლინი არ ღებავს 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 ლეინის მეტალს:



ლეინის მეტალს კომპლექსის მდგრადობა აგრეთვე დამოკიდებულია ხსნარის pH -ზე. მკაფიანობის შემცირებისას კატიონი უფრო მტკიცედ უკავშირდება ლეინის მეტალს ანიონს. ამისათვის ზოგიერთი იონი, მაგალითად ტანტალი და ნიობიუმი ლეინის მეტალს თანაობისას ოქსიჰინოლინით ილექება მხოლოდ ხსნარის შემუქვე-

ბისას. ბოლოს, მრავალ ორგანულ რეაქტივს ძლიერ ტუტე არეში შეუძლია სწრაფად დაიკანონოს პაერის ენგებადით; ამ დროს წარმოიქმნება ახალი ნაერთები 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 იზრდება.

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, დიმეთილგლიოქსიმი 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 შეძლებისამებრ ნაკლებ სიჭარბეს. ამ შემთხვევაში შეჰყავთ არაწყალგამხსნელის მხოლოდ მცირე რაოდენობა, რითაც აცილებული იქნება ნალექის გატუქყიანება ჭარბი დამლექავით. ოქსიქინოლინით დალექვის დროს აცვირლებიან ხსნარის შეფერვას ნალექს ზევით; ოქსიქინოლინის სიჭარბის შემთხვევაში ნალექს ზევით ხსნარი იფურება ყვითლად. კუპფერონით დალექვის დროს სარგებლობენ რეაქტივის წყალხსნარით. მიუხედავად ამისა, აქაც შეძლებისდაგვარად ერიდებიან ჭარბ დამლექავს სხვა მიზეზების გამო (იხ. გვ. 128). ამიტომ კუპფერონის ხსნარი ჩვეულებრივ ემატება მანამდე, სანამ შეფერილ ნალექთან ერთად არ გამოჩნდება ნიტროზონილპიდროქსილამინის თეთრი ფიფქები. განსაკუთრებით საჭიროა ვერიდოთ რეაქტივის მნიშვნელოვან სიჭარბეს 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. კომპლექსარმოქმნელების გამოყენება შემინილბაჰ საშუალებად

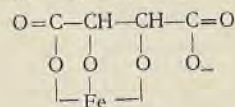
ორგანულ და არაორგანულ დამლექავებს შესაბამის პირობებში შეუძლიათ ურთიერთმოქმედება არა ერთ, არამედ მრავალ იონთან. ისეთი რეაქტივები, რომლებიც ლექავდეს მხოლოდ ერთ იონს ნებისმიერი რთული ნარევიდან — არ არსებობს. რთული ნარევების ანალიზის დროს სპეციფიკური რეაქტივის არჩევას გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს, მაგრამ უფრო მნიშვნელოვანია რეაქტივის ჩასატარებლად საჭირო პირობების შერჩევა. ზოგჯერ ერთსა და იმავე რეაქტივით წარმოქმნილი ნალექებიდან ელემენტების დაშორება ხორციელდება შედარებით უბრალო ხერხით — გარკვეული მჟავიანობის შექმნით. მაგრამ ეს ხერხი ყოველ-

თვის არ აღწევს სასურველ მიზანს, ზოგჯერ კი მოუხერხებელიცაა, ამიტომ ძალიან ხშირად იყენებენ სხვა ხერხს: საანალიზო არეში შეჰყავთ ისეთი ნივთიერება, რომელიც კომპლექსში აკავშირებს სხვა ელემენტების იონებს, რომლებიც ხელს უშლის საკვლევი იონების დაღეჟვას. 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 შევნიშნავთ საშუალება ეწოდება. შევნიშნავთ საშუალების გამოყენებით გაცილებით ფართოდება კატიონების დაცილების შესაძლებლობა, რადგან ამ დროს შეიძლება ცალკეული იონების ახალი სპეციფიკური თვისებების გამოყენება. ხშირად, იყენებენ რა შევნიშნავთ საშუალებებს, მასალის ხასიათის პრაქტიკული მოთხოვნასთან დაკავშირებით შეიძლება შეიცვალოს თითოეული კომპონენტის დაღეჟვის თანამიმდევრობა. შევნიშნავთ საშუალებებს იყენებენ არამარტო კატიონების დაღეჟვით დაცილებისათვის, არამედ აგრეთვე კოლორიმეტრიული და მოცულობითი ანალიზის დროსაც.

ფოლადში ნიკელის განსაზღვრისათვის იყენებენ დიმეთილგლიოქსიმს. ეს რეაქტივი რაოდენობრივად ლეგებს ნიკელს მხოლოდ ნეიტრალურთან ახლო არეში. მაგრამ ამ პირობებში ილეება აგრეთვე რკინაც ჰიდროქსიდის სახით. რკინა შეიძლება მოსცილდეს ნიკელს ამიაკის სიჭარბისას, მაგრამ მაშინ რკინის ჰიდროქსიდის ნიკელისაგან მოცილებას გაფილტვრით დასჭირდება დიდი დრო და, ამასთან, ანალიზისათვის ნაღველი 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 დაეღეჟოთ, არამედ რკინის იონი Fe^{3+} შევკავშიროთ მდგრად კომპლექსურ ნაერთში. ამ მიზნით ხსნარს უმატებენ ლევის მჟავას, ან ნატრიუმის ტარტრატს.

ლევის მჟავა $COOH-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ მოელ რიგ მეტალებთან ქმნის ძალზე მდგრად კომპლექსურ ნაერთებს, რომელშიც მეტალის იონი ცვლის როგორც კარბოქსილის, ისე სპირტული ჯგუფის წყალბადის ატომს. ასე, მაგალითად, რკინა ქმნის შემდეგი აგებულების კომპლექსს*:



ლევის მჟავას სპირტული ჯგუფის წყალბადის იონები ძალზე მტკიცეაა დააკავშირებული. ტუტის მიმატება აადვილებს ამ წყალბად-იონების მოწყვეტას ლევის მჟავას ანიონისაგან და, ამგვარად, აადვილებს მეტალების ლევის მჟავა კომპლექსის წარმოქმნას. ამის გამო მრავალი მეტალის კომპლექსური ნაერთები ლევის მჟავასთან ჩვეულებრივ წარმოიქმნება და საკმაოდ მტკიცე ხდება სწორედ ტუტე არეში. ამრიგად, ამონიუმის ჰიდროქსიდისა ან ტუტის მიმატებისას ხსნარში, სადაც რკინის იონი და ლევის მჟავას მარილი იმყოფება, არ ხდება რკინის ჰიდროქსიდის გამოყოფა, არამედ წარმოიქმნება მდგრადი ლევის მჟავა რკინის კომპლექ-

* И. В. Пятницкий, А. И. Горбатая, Укр. хим. т., 21. 182, 1955.

სი. ნიკელო ღვინის მკვასთან წარმოქმნის არამდგრად კომპლექსს და ამიტომ ღვინის მკვას მარილების არსებობა არ უშლის ხელს ნიკელის დიმეტილგლიოქსიმიტის დალექვას.

მეტალების ღვინის მკვას კომპლექსურ ნაერთებს იყენებენ მრავალ შემთხვევაში ხელის შემშლელი ელემენტების შესაჯავშირებლად. რკინის დასაცილებლად ალუმინისა და ტიტანისაგან უკანასკნელები გადაჰყავთ ღვინის მკვას კომპლექსში და შემდეგ უმატებენ ამონიუმის სულფიდს. რკინის ღვინის მკვას კომპლექსი არასაკმარისად მდგრადია ამონიუმის სულფიდის მოქმედებისადმი. ამგვარად, რკინა ილექება სულფიდის სახით, ტიტანი და ალუმინი (რომლებიც საერთოდ არ ილექება წყალხსნარებიდან სულფიდის სახით) რჩება ხსნარში ღვინის მკვას 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 შესაჯავშირებლად აგრეთვე იყენებენ ტარტრატებს. ღვინის მკვას მცირეოდენი სიჭარბე ხელს არ უშლის კალციუმის რაოდენობრივ გამოყოფას (მკაუნმკვასს საკმარის სიჭარბის დროს).

ორგანული დამლექავების საშუალებით მრავალი კატიონის დაცილების დროს ხშირად სარგებლობენ ღვინის მკვას კომპლექსების წარმოქმნით. გარდა ღვინის მკვასა, ზოგჯერ იყენებენ სხვა ოქსიმკვასსაც, როგორცაა, მაგალითად ლიმონის მკვას. ზოგიერთ შემთხვევაში იყენებენ მკაუნმკვასსაც, მაგრამ მისი კომპლექსები მეტალიან ნაკლებად მდგრადია; ამონიუმის ჰიდროქსიდისა ან ტუტის მიმატებისას გამოიყოფა შესაბამისი მეტალების ჰიდროქსიდები.

როგორც ნაჩვენებია იყო, მეტალით კომპლექსების წარმოქმნა მკაუნმკვასს, ღვინისა და სხვა მკვასთან ანიონებთან, დაჯავშირებულია ამ მკვასების წყალბად-იონების ჩანაცვლებასთან. ამიტომ კომპლექსის მდგრადობა დამოკიდებულია წყალბად-იონის კონცენტრაციაზე. შედარებით სუსტი მკვას კომპლექსები, როგორცაა მაგალითად ღვინის მკვას, უფრო ადვილად იშლება ხსნარის შემკვასებისას, და, პირიქით, უფრო მდგრადი ზღვება წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებისას. მკაუნმკვასს, ფტორწყალბადმკვასსა და სხვა უფრო ძლიერი მკვასების ანიონები უფრო სუსტად აჯავშირებენ წყალბადის იონებს, ამიტომ მათი კომპლექსები მკავე ხსნარებში ხშირად საკმარისად მდგრადი რჩება. მაგრამ იმათი სიმტკიცე ნაკლებად იზრდება წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებისას. ამიტომ ამგვარი მკვასების 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 ეთილენდიამინოტეტრაამინოკვას (ტრილონი) თითქმის არ აჯავშირებს ბერილიუმს, მაგრამ იძლევა მეტად მდგრად კომპლექსებს ალუმინთან და სხვა მეტალებთან*. ამან საუფქველი ჩაუყარა ბერილიუმის განსაზღვრის ჩქარი და ზუსტი მეთოდების დამუშავებას. შემნილობაში ნივთიერება ფართოდ და წარმატებითაა გამოყენებული მეტალების დასაცილებლად წონით, ფოტომეტრიულ, პოლაროგრაფიულ, მოცულობით და ანალიზის სხვა მეთოდებში.

* ამის შესახებ დამატებით იხ. § 122.

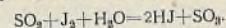
აქროლად ნივთიერებათა გამოხდის და მქსტრაქციის მეთოდები

§ 25. ჰიგროსკოპიული და ჰიმიურად უმკავშირეაული
წყლის განსაზღვრა

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციის განყოფილებაში აღნიშნული იყო ფაზური დამორების 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 გადაყავთ წყალში შეუტრეველ თხევად ფაზაში. იმ მეთოდთა შორის, რომლებიც დამყარებულია ერთ-ერთი კომპონენტის გაზის სახით გამოყოფაზე, უფრო მნიშვნელოვანია ჰიგროსკოპიულად და ქიმიურად დაცემიერებული წყლის განსაზღვრის მეთოდები.

წყლის მოცულებაზე დამყარებული სხვადასხვა მეთოდების გარდა, იყენებენ ქიმიურ მეთოდებს, რომელთა დროსაც განისაზღვრება ზოგიერთ ნივთიერებაზე წყლის მოქმედების შედეგად წარმოქმნილი ესა თუ ის პროდუქტი, ისე მაგალითად, ზომიერ აცეტილენის იმ რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა კალციუმის კარბილზე წყლის მოქმედებით, ან ამონიუმის კარბილზე წყლის მოქმედებით, ან ამონიუმის იმ რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა მაგნიუმის ნიტრილზე, ან ნატრიუმის ამილზე 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 აუფერულებს 2 გ-ატომ იოდს. ამ საფუძველზე დამუშავებულია ორგანულ გამხსნელებში და სხვა მასალებში წყლის განსაზღვრის მთელი რიგი მოცულობითი და ფოტოკოლორიმეტრიული მეთოდები.

ჰიგროსკოპიული წყალი. მრავალ ქიმიურ ნერთსა 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. Акватметрия. и А., 1952; Д. И. Рябчиков. Успехи химии, 24, 240, 1955.

უფრო. ამიტომ ჰიგროსკოპიული წყლის შემცველობა დამოკიდებულია ჰაერის ტენიანობაზე, უფრო ზუსტად წყლის ორთქლის წნევაზე, რომელიმე ნივთიერება 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 „ჰაერმშრალ“ მდგომარეობაში შეიძლება შეიცავდეს 10%-მდე და მეტ ჰიგროსკოპიულ წყალს. ნივთიერების ხარისხის შეფასებაში რომ არ შევცდეთ, საჭიროა ანგარიში გავუწიოთ მასში ჰიგროსკოპიული წყლის შემცველობას.

საანალიზოდ აღებული ჰიგროსკოპიული ნივთიერების ნიმუშს ინახავენ კარგად დახურულ შუშაში. ჩვეულებრივ საანალიზოდ იღებენ ჰაერმშრალ 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 მიწარეების განსაზღვრისათვის იყენებენ რამდენიმე სხვადასხვა მეთოდს. ამ მიზნისათვის უფრო ხშირად აშრობენ ნივთიერების წონაყს, აწონილ კიებაში („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 უანგბადთან. ამ დროს ზოგჯერ წარმოიქმნება აქროლადი პროდუქტები, ან პირიქით, ნივთიერება შთანთქავს უანგბადს, და ამის გამო მისი წონა მატულობს. გამოშრობით ზოგჯერ აგრეთვე ვერ აღწევნ მიზანს, რადგან მოცემულ პირობებში ნივთიერება ბლანტია*.

მსგავს შემთხვევაში ხშირად იყენებენ შემდეგ ზერხს. ნივთიერების წონაყი გადააქვთ გადასადენ კოლბაში და მასზე ასხამენ წყალში შეურეველ ორგანულ გამხსნელს, რომელიც დაუშლელად დეფს არც თუ ისე მაღალ ტემპერატურაზე. უფრო ხშირად ამ მიზნისათვის იყენებენ ქსილოლს $C_6H_4(CH_3)_2$, რომლის დუღილის ტემპერატურა დაახლოებით 140°-ია. შემდეგ ნარევის ნაწილს გამოხდიან, თანაც ქსილოლთან ერთად საანალიზო ნივთიერებებიდან სრულად გადაიღვნიან 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 გაშრობა ექსიკატორში. ამისათვის საჭიროა ისეთი გამშრობი ნივთიერებების შერჩევა, რომლებიც ხასიათდება გარკვეული ორთქლის

* ასე მაგალითად, ორთქლის ბუშტულები ძალზე ნელა გამოიყოფა სქელი ზეთებიდან, ფიქსილიდან და ა. შ.

წნევათ. ასეთი გამშრობი ნივთიერების გამოყენებას აქვს განსაკუთრებული მნიშვნელობა ჰიგროსკოპიული ტენიანობის განსაზღვრისათვის ზოგიერთ პრეპარატში. რომლებიც აგრეთვე შეიცავს არამტკიცელ შეკავშირებულ ჰიდრატულ წყალს. არსებითი მნიშვნელობა აქვს იმ გარემოებას, რომ ექსიკატორში გამშრობა ხდება გამშრობი ნივთიერების ზემოთ, დაბალ ტემპერატურაზე. ამას მნიშვნელობა აქვს ისეთი ნივთიერებების გამოშრობის დროს, რომლებიც გაცხელებისას ადვილად იტანგება.

ასეთივე მეთოდს იყენებენ იმ შემთხვევაშიც, როცა გაცხელებისას ჰიგროსკოპიული წყლის გამოყოფას შეუძლია გამოიწვიოს ნივთიერების, მაგალითად, მეთალის 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 წონაჯის გაზომვებით. უმეტეს შემთხვევაში ეს მეთოდი არ იწვევს განსაკუთრებულ სიძნელეს.

მუშაობის შესრულების ტექნიკა აღწერილია § 48-ში. ზოგჯერ კრისტალჰიდრატებში წყლის შემცველობის განსაზღვრა საჭიროა ექსიკატორში გამშრობით გარკვეულ გამშრობი ნივთიერების ზემოთ. კერძოდ, ეს ეხება იმ შემთხვევებს, როცა წყლის მოცილება მაღალ ტემპერატურაზე იწვევს თანამდებროცესებს.

სხვადასხვა მადნებისა და შასალების გახურების დროს შეიძლება მათ მოსცილდეს არა მარტო წყალი, არამედ აგრეთვე ზოგიერთი აქროლადი ნივთიერება. მაშინ ხშირად საინალიზო 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 ლაბორატორიულ „გახურების დროს დანაკარგზე“, თუმცა ხშირად ასეთი დანაკარგის მთავარი ნაწილი გაპირობებულია ქიმიურად შეკავშირებული წყლით.

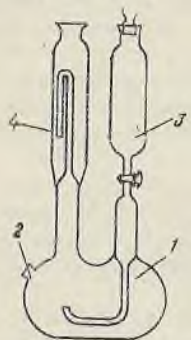
§ 26. აქროლად ნივთიერებათა გამოხდის მეთოდით ანალიზის მაგალითები

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 წონაჯის გახურებით. სხვა შემთხვევაში, როცა ნივთიერება შეიცავს ქიმიურად შეკავშირებულ წყალს, ნიმუშს შლიან მჟავათი. ასეთი განსაზღვრისათვის იყენებენ ზელსაწყოს, რომლის სქემა მოყვანილია მე-15 სურათზე.

კოლბაში (1) გვერდით გამოწნარდიდან (2), რომელიც საცობით იხურება, შეაქვთ ნივთიერების წონაჯი. ზედა ონკანიდან მილში (3) იმყოფება მჟავა იმ რაოდენობით, რომელიც საჭიროა კარბონატის სრული დაშლისათვის. მარცხნივ მოთავსებულია წვეთდამჭერი (4), რომელიც შეიცავს კონცენტრირებულ გო-

გირდმეფას. ხელსაწყოს წონიან წონაქთან და მილში (?) მოთავსებულ მჟავასთან ერთად. ხურავენ ხერულს (2) საცობით და მჟავას ნელ-ნელა ასხამენ კოლბაში, ამისთან, გამოყოფილი CO_2 გაივლის წვეთდამჟერს (4). CO_2 რომ სარეაქციო კოლბიდან (1) გააძევიან, ხსნარს პირველად გააცხელებენ, ზოლო გაცივების შემდეგ



ნახ. 15. ნახშირბადის განსაზღვრის ხელსაწყო.
1—სარეაქციო კოლბა; 2—გამონაზარდი წონაქის შესატანად; 3—მილი მჟავასათვის; 4—წვეთდამჟერი.

ხელსაწყოში ნელ-ნელა გაატარებენ ჰერის ნაქადს. ამ დროს უნდა ისარგებლონ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავიან სვეტში გამოშრობილი ჰერით. შემდეგ კოლბას ხელმეორედ წონიან და წონის დეკარგვის მიხედვით პოულობენ CO_2 -ის შემცველობას.

განსაზღვრა შთანთქმელი ხელსაწყოს წონის მომატების მიხედვით. გამოსაკვლევ ნიმუშს შლიან გახურებით, ან მჟავათი დამუშავებით. გამოყოფილ გაზებს გააშრობენ კონცენტრირებული გოგირდმჟავით* და შემდეგ CO_2 -ს შთანთქმევენ ტუტის ხსნარით, რომელიც მოთავსებულია აწონილ ჭურჭელში.

განსაზღვრა გაზის მოცულობის გაზომვით. კარბონატის წონაქს შლიან მჟავათი და გამოყოფილი გაზი გადაჰყავთ ბიურეტში გაზის მოცულობის განსაზღვრავად. გარკვეულ ფიზიკურ პირობებში CO_2 -ის რაოდენობა შეიძლება განისაზღვროს უშუალოდ ბიურეტთან შეერთებულ ჭურჭელში გაზის საერთო მოცულობის გაზრდით. ანალოგიურ ზერხს ფართოდ იყენებენ ფოლადებში ნახშირბადის განსაზღვრისათვის. ამისათვის მეტალის წონაქს წვევენ ქანგბადის

ნაქადში და წარმოქმნილ ქანგბადისა და ნახშირორქანის ნარევის აგროვებენ გაზის მოცულობის გასაზომ სპეციალურ ჭურჭელში. ზომავენ გაზების (O_2 და CO_2) ნარევის მოცულობას, შემდეგ CO_2 -ს შთანთქმევენ ტუტის ხსნარით და ისევ ზომავენ გაზის მოცულობას. მოცულობის შემცირების მიხედვით აღვილია ფოლადებში ნახშირბადის განსაზღვრა.

სილიციუმმჟავას განსაზღვრა სილიციუმის ფტორიდის სახით. სხვადასხვა სილიკატის, წიღების, მადნის და მეტალის ანალიზის დროს ხშირად სილიციუმმჟავას გამოყოფენ უხსნად მდგომარეობაში და წონიან. ცნობილია, რომ სილიკატული წარმოადგენს კარგ ადსორბენტს. ამიტომ, ბუნებრივია, რომ სილიციუმმჟავას ნალექი ჩვეულებრივ შეიცავს რიგი მეტალების მინარევს, რაც ხშირად საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ. ასე, მაგალითად, სილიციუმის შემცველი კაოლინების, ბოქსიტების, შენალღობების და ა. შ. ანალიზის დროს სილიციუმმჟავას ნალექი ჩვეულებრივ წარიტაცებს ქანში არსებულ ტიტანის მნიშვნელოვან ნაწილს**, აგრეთვე რკინის, ტუტე მეტალებისა და სხვა ელემენტებისა იონებს, ამისათვის ზუსტი ანალიზის დროს შემდეგნაირად იქცევიან.

სილიციუმმჟავას გაქუქიანებულ ნალექს გახურებისა და აწონის შემდეგ ამუშავენ პლატინის ტიგელში ჰარბი ფტორწყალბადმჟავათი და მცირე რაოდენობა გოგირდმჟავათი. შემდეგ ტიგელის შიგთავსს აორთქლებენ თითქმის მშრალ ნაშთამდე, ამასთან მთელი სილიციუმმჟავა სცილდება ალ-

* ტექნიკური კალციუმის ქლორიდი ცუდად შთანთქმევს წყალს და, გარდა ამისა, შეიცავს კალციუმის ბიდროფანის მინარევს, რომელიც შთანთქმევს CO_2 -ს.

** ზოგჯერ სილიციუმმჟავას ნალექი შეიცავს ტიტანის საერთო რაოდენობის სამ მეოთხედს.

ბოლო SiF₄-ის სახით. ტიტანის, რკინის და სხვა ქანგეულები კი ამ პირობებში წარმოქმნის არააქროლად ფტორიდებს. შემდეგში გახურებისას რკინის, ტიტანის და სხვა ფტორიდებიდან გოგირდმჟავა გამოდევნის ფტორწყალბადმჟავას და წარმოქმნის ამ მეტალების სულფატებს, რომლებიც შემდგომი გახურებით ხელ-აქროლად გადადის ქანგეულებში. ნაშთს წონიან და სხვაობით გამოთვლიან სილი-კონცენტრაციას ზუსტ რაოდენობას. შემდეგ არააქროლადი ქანგეულების ნაშთს სო-დითან ან პიროსულფატთან შელოებით გადაიყვანენ ხსნარში და შემდგომი ანა-ლიზისათვის უერთებენ საერთო ხსნარს, რომელიც მიღებულია სილიციუმის გელის დაშლის შემდეგ.

განსუვადი ჰალოგენები. იოდის, ბრომისა და ქლორის გამოყოფა მარილების ნარევიდან შეიძლება შესაფერისი დამანგავის შერჩევით. ძლიერ ენერგიული დამანგავის გამოყენება იფ-ფა ჰალოგენების შედარებით ძნელია აქროლადი ქანგბადმჟავა ნაერთების წარმოქმნის.

ელემენტების წყალბადთან შენაერთები. მეტალებში, სულფიდურ მადნებში და სხვა ობიექ-ტებში გოგირდის განსაზღვრის ძალზე გავრცელებული მეთოდის საფუძველს წარმოადგენს ალფი-კალი აქროლადი გოგირდწყალბადის წარმოქმნა.

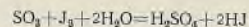
გამოყოფილ გოგირდწყალბადს ჩვეულებრივ საზღვრავენ სხვა მეთოდებით. უფრო ხშირად უნდა გოგირდწყალბადის იოდის ტიტრირი ხსნარით დამანგავის რეაქციას.

ალფიკალი აქროლადი ამიაკის წარმოქმნას იყენებენ მრავალ მეთოდში სასუქებში ამონიუმის ნაერთების განსაზღვრისას, აგრეთვე ნიტრატის განსაზღვრის დროს მათი NH₄-მდე აღდგენის შემდეგ, თოვანი აზოტის განსაზღვრისას და აზოტის განსაზღვრისას მეტალებში.

დარიზხანწყალბადის წარმოქმნას იყენებენ სხვადასხვათა ობიექტებში მკარე რაოდენობა დაზიანების განსაზღვრის უფრო მნიშვნელოვან მეთოდებში.

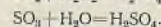
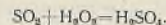
ელემენტების შენაერთები ქანგბადთან. გარდა წყლისა და ნახშირორჟანგისა, ანალიზისათვის მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე სხვა აქროლად ნაერთებს. ასე, მე-ტალებში გოგირდის განსაზღვრისათვის ხშირად იყენებენ შემდეგ ხერხს. მეტა-ლის წონაჯს წვავენ ქანგბადის ნაკადში, რის შედეგად გოგირდი იწვის SO₂-მდე. გოგირდოვან ანჰიდრიდს იჭერენ შესაფერი დამჟერებით და საზღვრავენ ამა თუ იმ ხერხით.

უფრო ხშირად განსაზღვრას აწარმოებენ შემდეგნაირად. გოგირდოვან ანჰიდრიდს იჭერენ იოდის ტიტრირი ხსნარით:



იოდის ნაშთს ტიტრირებენ თიოსულფატით.

გოგირდის განსაზღვრისას ზოგიერთ ლეგირებულ ფოლადში გოგირდის ნაწილი იწვის გო-გირდის ანჰიდრიდამდე. ამიტომ იოდმეტრიული განსაზღვრა არ იძლევა ზუსტ შედეგს. ამ შემთხ-ვევაში გამოყოფილ გაზებს ატარებენ წყალბადის ზეძანვის ხსნარში, რის შედეგად წარმოქმნება გოგირდმჟავა



ჭარბი წყალბადის ზეძანვის მოცულების შემდეგ გოგირდმჟავას ტიტრირებენ ტუტით.

იყენებენ აგრეთვე კოლორიმეტრიულ მეთოდსაც, რომელიც დამყარებულია გოგირდოვან მჟავას ფუქსინთან რეაქციის და სხვა.

პრაქტიკაში იყენებენ აგრეთვე სხვა აქროლადქანგბადიანი შენაერთების, მა-გალითად OsO₄ და RuO₄ წარმოქმნას.

მეტალების შენაერთები ჰალოგენებთან. დარიზხანის, ანთიმონის, გერმანი-უმისა და სხვა ელემენტების დაცილებისათვის მათ გადადენიან ქლორთან, ბრომ-თან და იოდთან აქროლადი ნაერთების სახით. კალას ორჟანგის გახურებულ ნა-ლექში მინარეგების რაოდენობის დასადგენად ნალექს შეუერევენ ამონიუმის იო-დიდთან და ფრთხილად ახურებენ დახურულ ტიგელში. ამ დროს კალა აქროლ-დება SnJ₄-ის სახით და თიქმის ყველა მინარევი დარჩება ტიგელში.

იყენებენ აგრეთვე ზოგიერთი ელემენტის ქლორიდის წარმოქმნას, რომელიც უფრო მაღალ ტემპერატურაზე აქროლადია, მაგალითად, მილისებურ ღუმელში მყოფ ნივთიერებაზე ქლორწყალბადის, ან ქლორის გატარება.

გამოხდის მეთოდს იყენებენ აგრეთვე რიგ სხვა შემთხვევაში, როცა წარმოიქმნება შედარებით რთული შენაერთები, მაგ. ბორმავას მეთილის ეთერი და ა. შ. ამგვარად განისაზღვრის შენაერთების წარმოქმნაზე დამყარებულ მეთოდებს დიდი მნიშვნელობა აქვს. განსაკუთრებით არამეტალებისა და მასთან ახლო მყოფი ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრის დროს.

§ 27. მქსტრაქცია

ერთ-ერთი კომპონენტის წყალთან შეურევად თხევად ფაზაში გამოყოფას რაოდენობით ანალიზში ორი ფორმით იყენებენ: ორგანული გამხსნელებით ექსტრაქცია და ვერცხლისწყლის კათოდით ელექტროლიზი.

ორივე შემთხვევაში, როგორც აღნიშნული მე-7 და მე-7 პარაგრაფებში, ექსტრაქციის დიდ უპირატესობას წარმოადგენს გაყოფის მცირე ზედაპირი და კრისტალური მესერის არარსებობა. ამრიგად, თავიდან აცილებულია თანდალექვა, რომლის გამოც დალექვის რეაქტივებით არ ხერხდება იონების სრული, რაოდენობრივი დაცილება.

როგორც აღნიშნული იყო მე-7 პარაგრაფში, ექსტრაქცია ეწოდება ამა თუ იმ რეაქციის დროს წყალხსნარში წარმოქმნილი ნივთიერების ამოწვლილვას წყალში შეურევადი ორგანული გამხსნელით. ამ დროს ამოსაწვლილი ნივთიერება იხსნება ორგანულ გამხსნელში. ამოსაწვლილი 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 ამოწვლილთ ნივთიერება დიდი მოცულობის წყლის ფაზიდან ორგანული გამხსნელის მცირე მოცულობაში. ამგვარად შეიძლება მნიშვნელოვნად გაიზარდოს მეთოდის მგრძნობიარობა, რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მინარევების 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:

$$\frac{C_m}{C_{\text{ფ}}} = K$$

სადაც C_m არის ნივთიერების კონცენტრაცია ორგანულ გამხსნელში; $C_{\text{ფ}}$ — ნივთიერების კონცენტრაცია წყლის ფაზაში; K — განაწილების კონსტანტა.

* А. К. Бабко, зав. лаб. 16, 527, 1950; А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, зав. лаб. 25, 42, 1954; В. М. Вдовенко, Л. Н. Лазарев. Хим. наука и промышленность, 4, 230, 1959.

ეს ტოლობა ძალაშია ნებისმიერი კონცენტრაციისათვის, ამასთან ნაჯერი ხსნარებისათვის. ნაჯერ ხსნარებში C_{H_2} და $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 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 ამოსაწვლად ნივთიერების გამხსნელის შერჩევაზე, აგრეთვე ამ ნივთიერების წყლის ფაზაში წარმოქმნის პირობების შერჩევაზე.

ფიზიკური თვისებების მიხედვით ასხვავებენ ორგანულ გამხსნელების ორ ჯგუფს: მსუბუქი და მძიმე. მსუბუქი ჯგუფის გამხსნელებს (წყალზე მსუბუქი) ეკუთვნის დიეთილის ეთერი $C_4H_{10}OC_2H_5$ (სიმკვრ. 0,71), ამილის სპირტი— $C_6H_{11}OH$ (სიმკვრ. 0,81), ბენზოლი C_6H_6 (სიმკვრ. 0,88) და სხვა. მძიმე გამხსნელების ჯგუფს ეკუთვნის ოთხქლორიანი 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 (ოთხქლორიანი ნახშირბადი არამც თუ არ იწვის, არამედ მას იყენებენ ზოგიერთი ცეცხლმკრობელის გასაცხებად), ამიტომ ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი ნივთიერებებისათვის (იოდი, მეტალების ოქსიქინოლინატები და სხვა) ჩვეულებრივ იყენებენ მძიმე გამხსნელებს.

მხოლოდ რიგი შენაერთებისა, როგორც მაგალითად, სამედიკალური 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 ამოწვლილიყო წყლის ფაზიდან ურთვერადი ექსტრაქციით. არასრული ექსტრაქციის შემთხვევაში იქცევიან ისევე, როგორც ნალექების გარეცხვისას. გამყოფი ძაბრის საშუალებით აცილებენ პირველ ექსტრაქტს და შემდეგ წყლის ფაზას ამუშავებენ 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 რაოდენობიდან) 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 მალოგენები (იოდი, ბრომი, ქლორი). იოდიდებისა და ბრომიდების აღმოჩენას მათი J_2 და Br_2 -მდე დაქანგვით და შემდგომ ექსტრაქციით, იყენებენ

* ეს გარემოება საყურადღებოა აგრეთვე ნამუშევარი ნარჩენების შენახვის დროს, რომლებშიც ჩვეულებრივ ადვილად რეგენერირდება.

ნებენ რაოდენობით ანალიზში, ანალოგიურ მეთოდებს ხშირად იყენებენ იოდ-
დებისა და ბრომიდების განსასაზღვრავად მინერალურ წყლებში და მარილებში.
ამ მეთოდებით მუშაობისას უფრო მნიშვნელოვანია შესაფერისი დამყვანების შე-
ჩევა, რადგან ჩვეულებრივ საჭიროა იოდიდებისა და ბრომიდების ცალ-ცალკე
განსაზღვრა. ძლიერი დამყვანებები იწვევენ დაჟანგვას ქანგბადოვან მჟავამდ-
რომელთა ექსტრაქცია არ ზერხდება; იოდის გამოსაყოფად ხშირად სარგებლ-
ბენ რკინის ქლორიდით და სხვა სუსტი დამყვანებებით. გამოყოფის შემდეგ
ლოგენს საზღვრავენ ორგანული გამხსნელის ფენაში უფრო ხშირად მოცულო-
ბითი ანალიზის ქანგვა-აღდგენის მეთოდებით.

მეტალების ქლორიდული კომპლექსები. ფოლატებში რიგი მინარევების გან-
საზღვრის ერთ-ერთი ყველაზე უფრო ზუსტი მეთოდი დამყარებულია ექსტრაქცია-
ზე. მარილმჟავას 6N ხსნარიდან სამვალენტოვანი რკინის ექსტრაქციას ახდენენ
დიეთილის ეთერით, კომპლექსური ნაერთის $H[FeCl_4]$ -ის სახით. სხვა მეტალებს
(Ni, Co, Al, Cr, Ti და ა. შ.) ქლორიდების დიდი ნაწილი რჩება წყლის ფაზაში.
ამ დროს მთავარი სიძნელე დაკავშირებულია წყლის ფაზაში კომპლექსების მნიშ-
ვნელოვან დისოციაციასთან და აგრეთვე მათი წარმოქმნის საფუძვლებზე ხასიათ-
თან. სამვალენტოვანი რკინის იონი ქლორის იონთან წარმოქმნის მთელ რიგ კომპ-
ლექსური ბუნების ჯგუფებს, ხსნარში თავისუფალი ქლორის იონების კონცენტ-
რაციის მიხედვით.

$[Cl] = 0,2$ გ იონი/ლ კონცენტრაციის დროს უმთავრესად წარმოიქმნება კომპ-
ლექსური კატიონი $[FeCl]^{2+}$; ქლორის იონის კონცენტრაციის შემდგომი გადი-
დებით წონასწორობა გადაინაცვლებს მეტი თუ ნაკლები მნიშვნელობის სხვა ჯგუ-
ფების წარმოქმნისაკენ. $[FeCl_2]^+$, $[FeCl_3]$, $[FeCl_4]^-$ და $[FeCl_5]^{2-}$. დიეთილის
ეთერში კარგად ხსნაღია* ნაერთი $H[FeCl_4]$. იმისათვის, რომ დიდი რაოდენობა
რკინა გადავიყვანოთ სწორედ ამ ნაერთში, საჭიროა ზუსტად დავიცვათ მარილ-
მჟავას განსაზღვრული კონცენტრაცია. ექსპერიმენტულად ნაჩვენებია, რომ რკინის
ქლორიდული კომპლექსების შედარებით სრული ექსტრაქცია ხდება HCl-ის 6N
ხსნარიდან. მარილმჟავას მეტი ან ნაკლები კონცენტრაციის დროს რკინის ექსტ-
რაქციის ხარისხი შესამჩნევად მცირდება, რადგან წარმოიქმნება გაცილებით მე-
ტი 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 აგ-
რეთვე ექსტრაქციას თალიუმის, დარიშხანის, გალიუმისა და ოპროს ქლორიდულ
კომპლექსისა და ანთიმონის, ბისმუტისა და კადმიუმის იოდური კომპლექსებისას.
დიდი მნიშვნელობა აქვს რკინის, კობალტის, მოლიბდენის და სხვა როდანიდული
კომპლექსების ექსტრაქციას.

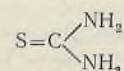
* В. В. Некрасов и В. В. Овсянкина. ЖОХ, 11, 573, 1941. შედარებით უფრო
დრმა შესწავლა გვიჩვენებს, რომ აქ, ისევე როგორც სხვა შემთხვევაში, ექსტრაქციის კინეზიკა შე-
დარებით რთულია, უწყლო შენაერთები $HFeCl_4$ უხსნაღია უწყლო იზოპროპილის ეთერში,
მაგრამ კარგად ხსნაღია, თუ ეთერში შევითავსოთ წყალს. რკინის ექსტრაქციისათვის მნიშვნელოვანია
აქვს $HFeCl_4 \cdot 3MR \cdot nH_2O$ ტიპის რთული სოლვატების წარმოქმნის (MR—ორგანული გამხს-
ნელის მოლეკულა).

იხ. А. Lourine. Journ. Phys. chem. 60, 901, 1956; В. В. Фомин, П. А. Загорец,
А. Ф. Моргунов, И. И. Тетришкин, ЖНХ, 4, 2276, 1959.

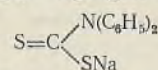
** В. И. Кузнецов, ЖОХ, 17, 175, 1947.

მეტალების ორგანულ რეაქტივებთან ნაერთების ექსტრაქცია. § 23-ში ნაჩვენებია იყო, რომ ნალექები, რომლებიც წარმოიქმნება ორგანული დამლუქავებით კატიონების დალექვისას, ხშირად კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში. წყალში უბსნადი ოქსიქინოლინატები ჩვეულებრივ კარგად იხსნება ეთერში, ბენზოლში, ქლოროფორმსა და სხვა ორგანულ გამხსნელებში. ოქსიქინოლინატების ხსნარი შეფერილია ყვითლად ან სხვა ფერად (მეტალის მიხედვით). ამგვარად, გაფორმების, გარეცხვის, გაშრობის და აწონის მავიერ შეიძლება გამოვიყენოთ ოქსიქინოლინატების ქლოროფორმით ექსტრაქცია და ექსტრაქტის შეფერვის ინტენსივობის გაზომვა. რთული ნარეგების 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 შემნილბაჲ საშუალებების დახმარებით.

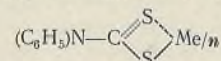
უფრო მნიშვნელოვანი რეაქტივებიდან, რომლებიც გამოყენებულია მეტალების ექსტრაქციით დაცილებისათვის, შეიძლება აღინიშნოს შემდეგი. უპირველეს ყოვლისა ესენია თიოშარდოვანას წარმოებულები.



მათგან ფართოდაა გამოყენებული ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატი.

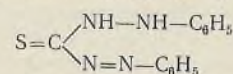


ამ მარილის შესატყვისი თავისუფალი მჟავა სწრაფად იშლება, ამიტომ თუნდაც რომ მიზანშეწონილი იყოს მჟავე არეში რეაქტივის გამოყენება, ჩვეულებრივ მჟავე ხსნარს უმატებენ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატს. რეაქციის დროს მეტალები წარმოქმნის მარილებს, რომელთათვისაც დამახასიათებელია ოთხწევრიანი რგოლი ხელატური კავშირით მეტალსა და გოგირდის ორ ატომს შორის:

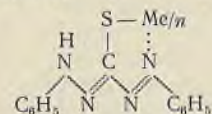


როგორც ცნობილია, მეტალების კავშირი გოგირდის ატომებთან ხშირად ხასიათდება მაღალი მდგრადობით (შეადარეთ მეტალების სულფიდებს). ამის შესაბამისად, ნაერთებიც, სადაც მეტალი დაკავშირებულია რეაქტივის გოგირდის ორ ატომთან, ძალზე მდგრადია, ხშირად რაოდენობრივად წარმოიქმნება მჟავე არეშიც კი. შენაერთები ნაკლებ ხსნადია წყალში და კარგად იხსნება ორგანულ სითხეებში. ამიტომ ასეთი ნაერთების წარმოქმნაზე დამყარებულია მეტალების დაცილების მრავალი ექსტრაქციული მეთოდი, ან ანალიზური კონცენტრატების მიღება. რეაქტივი, ისევე როგორც მისი მეტალთან შენაერთების ღირი ნაწილი, უფერულია; ინტენსიურად შეფერილია სპილენძის მარილი.

იმავე ჯგუფის თიოშარდოვანას წარმოებულებიდან სხვა მეტალ მნიშვნელოვან რეაქტივს წარმოადგენს დითიზონი (დიფენილთიოკარბაზონი).



ამ შენაერთისათვის დამახასიათებელია ტუტთომერია, მასთან წყალბადის ერთ-ერთი ატომთანაა გადამის აზოტიდან გოგირდის ატომთან. მეტალთან წარმოქმნილი კომპლექსების აგებულება შეიძლება გამოისახოს ფორმულით:



ამგვარად, კომპლექსში არსებობს ხუთწევრიანი რგოლი, სადაც მეტალი ხელდატური კავშირით შეერთებულია გოგირდის ატომთან და (კოორდინაციულად) აზოტის ატომთან. თუ მხედველობაში მივიღებთ, მრავალი მეტალის გოგირდთან კავშირის სიმტკიცეს, და აგრეთვე (შეადარებ მეტალების სუფიდებს) რიგი მეტალების მტკიცე კავშირის ამინის აზოტთან (შეადარე ამიაკატები), ადვილი გასაგებია, რომ მეტალების ლითიზონატები ხასიათდება მაღალი მდგრადობით. ვერცხლისწყლისა და ვერცხლის ლითიზონატები წარმოიქმნება ძალზე მკაფიო ხსნარებიდან. ნაკლებ მკაფიო ხსნარებიდან წარმოიქმნება სპილენძის, ბისმუტის, თუთიის, ტყვიის, კადმიუმისა და სხვა მეტალების ლითიზონატები.

ლითიზონისა და ლითიზონატების მეტად ძვირფას თვისებას წარმოადგენს ლითიზონის ხსნარების მეტისმეტად ინტენსიური შეფერვა ქლოროფორმსა და ოთხქლორიან ნახშირბადაში. მეტალის უმნიშვნელო რაოდენობის $1 \cdot 10^{-4}$ გ (და ნაკლებისაც) აღმოჩენა ადვილად შეიძლება ლითიზონატების შეფერვით. ლითიზონის ხსნარი CCl_4 -ში შეფერილია მწვანედ. ამ ხსნარის შენჯღრევასა მთელი რიგი მეტალების (Cu, Pb და სხვ.) მარილების წყალხსნარებთან წარმოიქმნება მეტალების ნაერთები (ლითიზონატები), რომლებიც ხსნადა ოთხქლორიან ნახშირბადაში; ხსნარში ინტენსიურად წითლად ან ყვითლად შეფერილი სხვადასხვა კატიონები ლითიზონთან რეაგირებს სხვადასხვა pH-ზე; ეს საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ზოგიერთი კატიონი ნარეველებში. გარდა ამისა, ნარევის ანალიზის დროს ხელის შემშლელ ელემენტებს აკავშირებენ კომპლექსურ შენაერთებში. მეტალების შემცველობას ჩვეულებრივ საზღვრავენ ექსტრაქტის ფოტომეტრიკებით.

სხვადასხვა ექსტრაქციული დაცილებისათვის ძალიან ფართოდ იყენებენ უფრო ან უფრო რეაქტიუბის ჯგუფს, ეგრეთ წოდებული სამმაგი (შერეული) კომპლექსების წარმოქმნით. ეს რეაქტიუბი დამყარებულია შემდეგ სქემებზე. განსაზღვრავი ელემენტი გადაჰყავთ ანიონურ კომპლექსში (აციდოკომპლექსში), 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 ქინოლის, ტრიოქტილამინს, დიანტიპირილმეტანს და სხვ. ფოტომეტრიული ანალიზისათვის ამ შემთხვევაშიც იყენებენ ფუძე საღებავებს, მაგალითად, კრისტალურ იისფერს, როდამინს და სხვ. მაღალმოლეკულური ორგანული ფუძის მარილები მეტალთა აციდოკომპლექსებთან ხშირად ძალზე მკაფიოდ ხსნადა წყალში და კარგად ხსნადა 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 ქვემოთ მოყვანილი ცხრილის მიხედვით. პირველ სვეტში დასახელებულია მეტა-

დღი, რომელთათვისაც აღწერილია ამა თუ იმ გამხსნელით მიღი ექსტრაქცია; კომპლექსური კომპლექსი, რომელიც აცავიერებს მეტალს ექსტრაქციის შედეგად მიღებულ ნაერთში, ნაჩვენებია ზემოთა ჰორიზონტულ სტრიქონში. კომპლექს-
 წარმოქმნელების (მათ ზოგჯერ უწოდებენ საკუთრივ ექსტრაგენტს) მოკლე აღნიშვნა შემდეგია: ფ — ფტორიდული კომპლექსები; ქ — ქლორიდული კომ-
 პლექსები; ბ — ბრომიდული; ი — იოდიდული; რ — როდანიდული და ნ — ნიტ-
 რატული (ჩვეულებრივ ექსტრაგირდება მხოლოდ რთული ორგანული ფუძეების
 თანობისას, როგორცაა ტრიბუტილფოსფატი); ჰპ — ჰეტეროპოლიმერები;
 ღბ — დითიზონატები; ღფ — დიეთილდითიოკარბამინატები; ექ — ეთილ-
 ქსანთოგენატი; კფ — კუპფერონატები; ოქ — ოქსიჰინოლინატები; ღმგ — დი-
 მეთილგლიოქსიმატები; მფ — რთული („სამმაგი“) კომპლექსები, რომლებიც
 წარმოიქმნება მეტალის პალაგენიდების ურთიერთქმედებისას მეთილისფერის
 ტიპის ფუძე საღებავებთან; სჟ — ანალოგიური ტიპის სამმაგი კომპლექსები, მხო-
 ლოდ სხვა ორგანული ფუძეებთან. სხვა აღნიშვნები ასეთია: ე — ექსტრაგირდება;
 ხაზგასმა (—) არ ექსტრაგირდება; გამოტოვებული — ლიტერატურული მონა-
 ცემები არ არის.

ც ხ რ ი ლ ი 6

ელემენტების ნაერთები, რომლებიც ექსტრაგირდებიან ორგანული გამხსნელებით

ელემენტები	ნ ა ე რ თ ე ბ ი														
	ფ	ქ	ბ	ი	რ	ნ	ჰპ	ღბ	ღფ	ექ	კფ	ოქ	ღმგ	მი	სჟ
ალუმინი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ე	ე	—	—	—
ბერილიუმი . . .	—	ე	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ვანადიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	ე	—	ე	ე	ე	ე	—	—	—
ბისმუტი . . .	—	—	—	ე	—	—	—	ე	—	ე	ე	ე	—	—	—
ვოლფრამი . . .	—	—	—	ე	ე	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
გალიუმი . . .	—	ე	ე	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
გერმანიუმი . . .	—	ე	ე	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
რკინა . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ინდიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კადმიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კალციუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კობალტი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
სილიციუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
მანგანუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
სპილენძი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
მოლიბდენი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
დარიმხანი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ნიკელი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ნიობიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კალი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ბალადიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ვერცხისწყალი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტყეია . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
სელენი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ანთიმონი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
თალიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტანტალი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტელური . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ტიტანი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
თორიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ურანი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ფოსფორი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ჭრომი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ცერიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
თუთია . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
კირკონიუმი . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ხელსაწყო, ჭურჭელი და რეპარირება

§ 28. ანალიზური სასწორის აგებულება

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 რეაქტივად და რეაქტივის შემდეგ. ზუსტი აწონის წესების გამოყენებას დიდი მნიშვნელობა ჰქონდა აგრეთვე ქიმიის სხვა კანონების აღმოჩენაშიც.

დ. ი. მენდელეევი ყოველთვის დიდ ყურადღებას აქცევდა სწორად აწონას და გაზომვების სიზუსტის გაუმჯობესებას. ზომათა და წონათა მთავარ პალატაში მუშაობის დროს იგი ამუშავებდა ზუსტ — ე. წ. მეტროლოგიური აწონის მეთოდებსა და სამუშაო საჭირო იყო გირვანქის ეტალონის სწორი მასის დასადგენად. დ. ი. მენდელეევი მიაღწია 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.

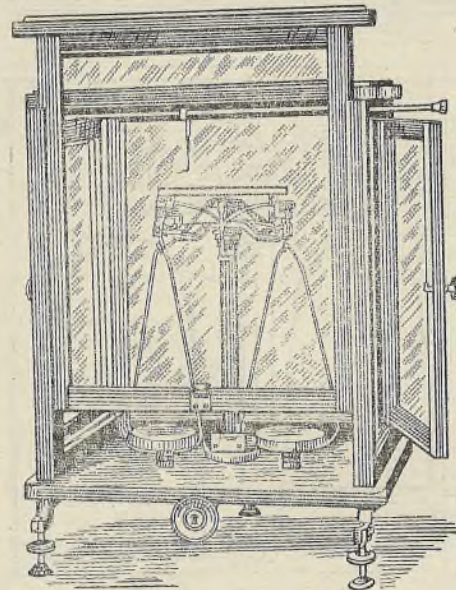
აწონის პრინციპი. ანალიზური სასწორების საერთო ხედი მოცემულია მე-16 ნახატზე, მათი სქემა კი — მე-17-ზე.

ანალიზური სასწორის მთავარი ნაწილი — უღელი 1 (იხ. ნახ. 17) წარმოადგენს პირველი სახის ტოლმწონიან 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 საყრდენზე 4 ჩამოკიდებულია სასწორის ჯამები 9.

წონის პრინციპი მდგომარეობს იმაში, რომ ასაწონ საგანს ათავსებენ სასწორის ერთ-ერთ ჯამზე, მეორეზე აწყობენ ნაირსასწორებს მანამდე, სანამ ულელი არ მოიღებს იმ მდგომარეობას, რომელიც მას ჰქონდა დაუტეირთავად. მაშინ ძალების მომენტის წესის თანახმად:

$$F_1 l_1 = F_2 l_2 \quad (1)$$

სადა: F_1 და F_2 ძალებია, რომლებიც გამოყენებულია ულლის ორივე მხარის იმ წერტილებში, რომლებსაც ეყრდნობა სასწორის ჯამები:



ნახ. 16. ანალიზური სასწორის საერთო ხედი.

l_1 და l_2 — მხრების სიგრძე, ე. ი. მანძილი ამ წერტილებიდან ულლის საყრდნოზე წერტილამდე.

თუ $l_1 = l_2$, მაშინ ძალები, რომლებიც მოქმედებენ სასწორის ორივე ჯამებზე, ტოლებია.

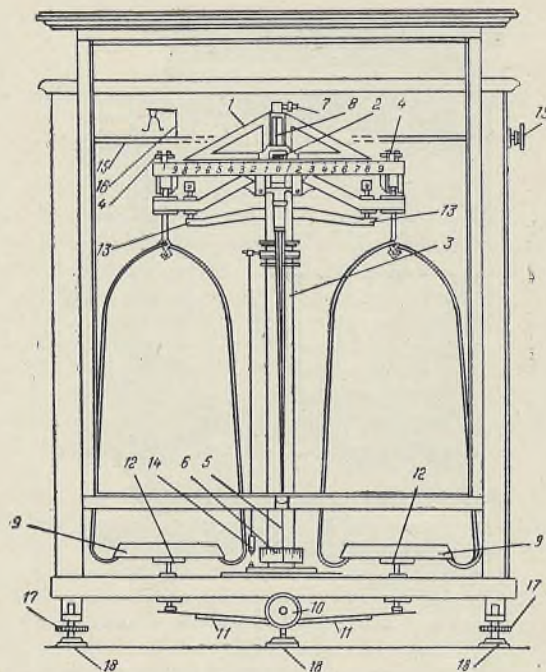
ნიუტონის მეორე კანონის თანახმად, ძალა პირდაპირპროპორციულია სხეულის მასისა (m) და მისი აჩქარების (a) ნამრავლისა:

$$F = m \cdot a$$

სასწორის ორივე ჯამზე მოქმედი ძალებისათვის აჩქარების სიდიდე ერთნაირია, ხოლო თვით ძალები ტოლია. ამისათვის, ტოლია ჯამებზე მოთავსებულ სხეულოთა 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 სასწორისადმი. სასწორი უნდა იყოს მგრძნობიარე. სასწორის მგრძნობიარობა ზისთადება ულლის გადახრის სიდიდით საწყისი მდგომარეობიდან, მისი ერთ-ერთი მხარის მინიმალური გაღატეირთვისას (ჩვეულებრივ 1 მგ). სასწორი ითვლება მით უფრო მგრძნობიარედ, რაც უფრო მეტია ულლის გადახრა ერთი და იგივე გაღატეირთვისას.

გაღატეირთვის ზეგავლენით მხრეულის გადახრას განსაზღვრევენ მხრეულის ცენტრში მომავრებული 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—საყრდნობი სვეტი, 4—საყურეები, 5—ისარი, 6—ასათვლი სკალა, 7—ნულოვანი წერტილის გადასაწევი ქანჩი, 8—სიმძიმის ცენტრის გადასაწევი ქანჩი, 9—სასწორის ჯამები, 10—არეტირის სახელური, 11—13—არეტირის ბერკეტები, 12—ჯამების მუხრუჭები, 14—შეღები, 15—პორიზონტალური ღერო, 16—მოძრავი ქაუჭი, 17—დამყენებელი ზრახნები, 18—მეტალური ქვესაღამები რეიტერისათვის, 19—პორიზონტალური ღეროს სახელური.

დატეირთავი სასწორის ისარი ღვას სკალის ერთ-ერთი საშუალო დანაყოფის პირდაპირ, მაგალითად მეათე* დანაყოფის პირდაპირ. სასწორის ერთ-ერთი ჯამის დატეირთვა იწვევს ისრის გა-

* საჭიროა ზუსტად ვიცოდეთ დატეირთავი სასწორის ისრის მდებარეობა, მაგრამ არ არის აუცილებელი, რომ ეს იყოს ზუსტად მეათე დანაყოფი.

დამხმარე გარდაცემის კუთხე მათ უფრო მეტია, რაც უფრო მგრძნობიარეა სასწორი (ერთნაირ გადამტარებას). ამიტომ სასწორის მგრძნობიარობა ხასიათდება გადამტარის კუთხის სიდიდით, ანუ, რაც იგივეა სკალის დანაყოფების რაოდენობით, რომელზეც გადაიხრება ისარი ერთ-ერთი მხარის მალვარამით გადამტარისკენ. კარგი სასწორის მგრძნობიარობა უნდა უდრიდეს სკალის 1-4 დანაყოფს 1 მგ გადამტარისთვისას.

სასწორის მგრძნობიარობის რეგულირება შეიძლება სიმძიმის ცენტრისა და საყრდენ წერტილს შორის მანძილის შეცვლით. სასწორის ისარზე, ან მხრეულზე (ვერტიკალურ საყრდენებზე მონტაჟილია ქანჩი 8, რომლის ბრუნვით შესაძლებელი ხდება სიმძიმის ცენტრის ვერტიკალური მანძილებით გადაადგილება.

სასწორი უნდა იყოს მდგრადი, ე. ი. სასწორის მხრეული უნდა იმყოფებოდეს მდგრად წონასწორობაში. მექანიკიდან ცნობილია, რომ მდგრადი წონასწორობა ეწოდება იმას, როდესაც ძალის მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ, რომელსაც მხრეული გამოიყვანს წონასწორობიდან, ის ისევ უბრუნდება საწყის მდგომარეობას. თუ გაწონასწორებულ მხრეულს გამოვიყვანო საწყისი მდგომარეობიდან ერთ-ერთ მის მხარეზე ტვირთის დაწყოებით მდგრადი წონასწორობის დროს, ტვირთის მოცილების შემდეგ მხრეული წინააღმდეგ მდგომარეობას დაუბრუნდება.

მდგრადი წონასწორობა მიიღება, როდესაც მხრეულის სიმძიმის ცენტრი საყრდენი წერტილის ქვემოთ იმყოფება. ეს პირობა იტკივლებლად დატეხილ უნდა იყოს ყველა ანალიზური სასწორისათვის. წინააღმდეგ შემთხვევაში აწონა შეუძლებელია.

სასწორი უნდა იყოს სწორი, ე. ი. მას ნიშნავს, რომ მხრეულის ორივე მხარე (ე. ი. მანძილი ცენტრალური პრიზმის წიბოდან მარცხენა და მარჯვენა პრიზმის წიბოებამდე უნდა იყოს ერთნაირი და სამივე პრიზმის წიბოები უნდა იყვნენ ერთმანეთის პარალელური. გარდა ამისა, მხრეულის ორივე მხარის შესაბამისი წამებით წონა უნდა იყოს ერთნაირი. თუ 1_კ 1_კ მანძილზე ისარი სასწორის ორივე გამზე გრთნობი ტვირთის მოთავსებისას სკალზე 6 არ დაიკავებს იმ მდგომარეობას, რომელიც შეესაბამება დაუტვირთავი სასწორის ისრის მდგომარეობას. მაშასადამე, ამ შემთხვევაში აწონა შეუძლებელია. თუმცა წინითი ანალიზის უმრავლესობა ამოკანების სწორად გადაწყვეტა შესაძლებელია არაითანბრებებიან სასწორზე აწონითაც. უფრო ხშირად რაოდენობითი განსაზღვრა გამოიხატება საანალიზო ნივთიერებაში ამა თუ იმ ელემენტის პროცენტული შედგენილობის პოვნაში, ე. ი. ორი წონათა შეფარდების პოვნაში. ამ შემთხვევაში იტკივლებელი არ არის სხეულთა ნამდვილი წონის ცოდნა, რადგან ერთნაირი შეცდომა, დაშვებული ორი აწონის დროს, კომპენსირდება პროცენტული შედგენილობის გამოთვლისას.

ანალიზური სასწორის აგებულება. ანალიზური სასწორი გაცივებულია ბრინჯაოსაგან, თითბერისაგან, ალუმინის შემადგენლობებისაგან. ისინი კოროზიიდან დაცევილ დაფარულია ოქროს, პლატინის, ქრომის, ან ნიკელის თხელი ფენით. ანალიზურ სასწორებს გარდა განხილული ძირითადი ნაწილებისა (მხრეულის — პრიზმებით, ქანჩისა და სხვა) აქვთ შემდეგი დეტალები (იხ. ნახ. 17).

მეტად მნიშვნელოვან დეტალს წარმოადგენს არეტირი. იგი წარმოადგენს ჩანგლისებურ მოწყობილობას, რომლის ნაწილი დამალულია სასწორის ვერტიკალურ სვეტში. არეტირის საშუალებით სასწორის მხრეული შეიძლება აწეულ იქნას ბერკეტებით 11 და 13, ისე, რომ ცენტრალური პრიზმის წიბოები 2 შორდება აქატის ფირფიტის და მათ შორის წარმოქმნება სიმუქი. ამავე დროს ფირფიტები, რომლებიც იკავებენ ქანჩებს, აგრეთვე შორდება მხრეულის გვერდითი პრიზმების წიბოებს. ამასთანავე ორივე ქანჩის ქვევით ბერკეტის 11 შეშევობით დაცეა ორი თევში 12, რომლებიც აჩერებენ ქანჩების ქანაობას*. როდესაც აწონა არ მიმდინარეობს, ან, როდესაც სასწორის ქანჩებზე ღებენ, ან იღებენ რაიმე ტვირთს, სასწორი უნდა იყოს არეტირებული.

არეტირის მექანიზმის მოქმედებაში მოსაყვანად სახელურს 10 მდგრად მოაბრუნებენ მარჯვნივ, ზოგიერთ სასწორში მარცხნივ.

შუამავლის პროცესში ქანჩი და უღელი იცვითება და მათი წონა შეიძლება რამდენიმე შეიცვალოს ამას მივყავართ იქამდე, რომ დაუტვირთავი სასწორის ისარი აღარ იკავებს სკალზე ცენტრალურ მდგომარეობას და გვერდზე გადაიხრება. სკალის შუაში ისრის მოსაყვანად გვეხმარება ტვირთი 7. იგი წარმოადგენს პატარა ქანჩს, რომელიც მოთავსებულია მხრეულის ცენტრალურ ნაწილში პროპორციულად ხრახნივ. ხშირად სასწორს ამავე მიზნით აქვს ორი ქანჩი, რომლებიც

* როდესაც მხრეულის ცენტრალური პრიზმა და ქანჩის საკიდარი აწეულია (ე. ი. სასწორი არასამუშაო მდგომარეობაში იმყოფება), ამბობენ „არეტირი აწეულია; პროცა ცენტრალური პრიზმა დამუხრულია ფოლიის საყრდენებზე, ქანჩის საკიდარის ფირფიტებზე კი თავის პრიზმებზე — ამბობენ: „არეტირი დამუხრულია“.

მოთავსებული მხრეების ორივე ბოლოზე. ქანების მოპოვებით ამა თუ იმ მიმართულებით ცვლიან პორიზონტალურ მიმართულებით სასწორის სიმაღლის ცენტრს და ნულოვანი წერტილს მიჰყავთ სკალის ცენტრალურ დანაყოფთან.

ყუთის ქვედა ფიკარი, რომელზედაც დამაგრებულია სასწორის ვერტიკალური საყრდენის სვეტი, მიმაგრებულია ორი დამყენებელი ხრახნი 17 და ფეხი. დამყენებელი ხრახნების ქვეშ დგამენ მეტალურ ქვესადგომებს 18, რომელთაც ცენტრში აქვთ ნახევრადსფერული ჩაღრმავება. ხრახნების ბრუნვით სასწორის ავენივან პორიზონტალურ მდგომარეობაში. სასწორის პორიზონტალური მდგომარეობის შესაბამისად საყრდენ სვეტებზე მიმაგრებულია შევული 14*. იგი წარმოადგენს ძალზე დაცემულ წვეტიან საწონს. ფიკარზე სვეტის ახლოს უძრავად დამაგრებულია ზევით მოქცეული წვეტი. სასწორი სწორადამა შევულას მიხედვით დაყენებული, თუ საწონის წვეტიანი ნაწილი ზუსტად ემთხვევა უძრავ წვეტს.

სასწორის ყუთში მოთავსებენ ქურქელს, რომელშიც მოთავსებულია გამშრობი ნივთიერებები, მაგალითად, კალციუმის ქლორიდი, ან კალციუმის ჟანგი. ეს ყუთდება იმისათვის, რომ შემცირდეს ჰაერის სინესტე სასწორის შენახვისას და დივიტით იგი ნაადრევი გაქუჭიანებისაგან, რადგან სინესტე ხელს უწყობს მეტალური ნაწილების კოროზიას.

ყუთის ზედა ნაწილში, მხრეების ზემოთ და მის პარალელურად დამაგრებულია პორიზონტალური ლერძი 15. მასზე თავსდება მოძრავი კაუჭი 16. კაუჭის გადასადგილებლად, ლერძის გასწვრივ, მარცხნივ, ან მარჯვნივ ამოძრავებენ სახელურს 19, რომელიც მოთავსებულია ყუთის გარეთ (მარჯვენა მხარეს). სახელურის მოძრავებით კაუჭი გადაადგილდება აგრეთვე ვერტიკალური მიმართულებით. კაუჭზე ჰყლია მავთული, წონით 10 მგ, ეგრეთ წოდებული რეიტერი. კაუჭის პორიზონტალური და ვერტიკალური მიმართულებით გადაადგილებით რეიტერი შეიძლება მოთავსებული იქნას სარეიტერო სკალის ნებისმიერ დანაყოფზე. სარეიტერო სკალა უძრავად არის მიმაგრებული მხრეულზე ან დანაყოფი თვით მხრეულზეა მოქცეული.

მხრეულს ან სარეიტერო სკალის თითოეულ მხარეს აქვს ათი დიდი დანაყოფი. თითოეული დიდი დანაყოფი, თავის მხრივ, დაყოფილია ხუთ ნაწილად. დანაყოფების ნუმერაცია იწყება მხრეულის შუა დანაყოფიდან მარჯვნივ და მარცხნივ. ბოლო მეათე დანაყოფი მხრეულზე, ან სარეიტერო სკალაზე შეესაბამება ქამების საყრდენ წერტილებს, ნულოვანი კი — მხრეულის საყრდენ წერტილს.

ზოგჯერ სასწორში მთელ მხრეულს აქვს ათი დანაყოფი, მასთან ნულოვანი დანაყოფად ლეზულზე კიდურ მარცხენა დანაყოფს, მეათედ კი — კიდურ მარჯვენას, შუაში იმყოფება მცხეთა და არა ნულოვანი დანაყოფი. ასეთ შემთხვევაში იყენებენ 5 მგ-ის რეიტერს**.

ნაირსაწონი. ანალიზური ნაირსაწონი წარმოადგენს სტეადისხეა წონის საწონების ანაწილს, რომელიც მოთავსებულია ხის ყუთში. უკანასკნელს შიგნით გამოტყული აქვს ხვედრითი თითოეულ საწონს აქვს თავისი ბუდე. საერთოდ ანალიზური სასწორი დაკომპლექტებულია შედარებით დიდრონი საწონებით (1 გ და ზევით). მაგალითად, 100, 50 გ; 20 გ; 10 გ; 5 გ; 2 გ; 1 გ; 0,5 გ; აგრეთვე ერთ გრამზე ნაკლები წონის საწონებით, სახელდობრ: 500 მგ; 200 მგ; 100 მგ; 50 მგ; 20 მგ; 10 მგ; 5 მგ; 2 მგ; 1 მგ; უკანასკნელი წარმოადგენს სწორკუთხეა ღირფიტებს, რომელიც ერთი კუთხის კიდე გადაღუნულია. ერთნაირი წონის საწონების გასარჩევად მათ უკეთებენ ნიშანს. თუ საწონი სამია, მეორე და მესამე საწონი აღინიშნება ერთი და ორი წერტილით.

დიდრონი ნაირსაწონებისათვის საუკეთესო მასალაა — კვარცი, წერილსაწონებისათვის — პლატინა, რადგან ესენი მეტად მდგრადია ფტორსაშემცველი ზეგავლენის მიმართ და არ იცვლიან თავის წონას ხანგრძლივი ზმარებისას. ასეთი საწონები ძვირია და ყოველდღიურ ანალიზურ სამუშაოებში არ იხმარება. მათი მოთავსება დანიშნულებათა გამოყენებით, როგორც ეტალონი, იდეი მასალა-საგან დამზადებული საწონების შესაბამისად. ყოველდღიური მუშაობისათვის საწონებს აკეთებენ თითხერისაგან და ფარავნ ოჭროთი, ქრომიით და ნიკელით. წვრილსაწონებს აკეთებენ ალუმინის შენადნობებისაგან. ასეთი საწონები სიჭირათა დროგამოშვებით შემოწმდეს, რისთვისაც მათ აღარებენ სანიმუშო საწონების წონასთან.

სასწორის მოვლის წესები. ანალიზურ სასწორს, როგორც ყოველ ზუსტ ხელსაწყოს, სჭირდება კარგი მოვლა, ამიტომ ანალიზურ სასწორზე ყოველმა მომუშავემ კარგად უნდა აითვისოს და განუხრელად შეასრულოს მათი მოვლის წესები. ამ წესებიდან მთავარი შემდეგია.

* ზოგჯერ სასწორის ფიკარზე შევულის მაგიერ მოთავსებენ პატარა თარაზოს.

** თარაზანის რედაქტორის შენიშვნა. ასეთი სწორი სასწორი ცნობილია როგორც — ბუნჯეს სისტემისა.

2. სასწორი დაყენებულ უნდა იყოს ცალკე ოთახში, რათა გამოირიცხოს ლაბორატორიის ატმოსფეროს გავლენით წყობიდან მისი ნაადრევი გამოყვანა.

2. სასწორი დაყენებული უნდა იყოს რყევისაგან. ამიტომ მას აყენებენ მარმარილოს დაფაზე, რომელიც დამაგრებულია კაპიტალურ კედელზე მიმაგრებულ კრონ-შტეინზე. ხშირად ხმარობენ მიკროფონიანი რეზინის საფენებს, რომლებიც ამ-ცირებს რყევას.

3. სასწორი დაყენებული უნდა იყოს ტემპერატურის მკვეთრი ცვლილებებისაგან და მზის პირდაპირი სხივების მოქმედებისაგან. სასურველია, რომ სასწორის ოთახს ფანჯრები მიქცეული იყოს ჩრდილოეთით.

4. სასწორი დაყენებული უნდა იყოს ზუსტად შვეულის მიხედვით, რისთვისაც სასწორის დაფა უნდა იყოს პორიზონტალურ მდგომარეობაში. შვეულის მიხედვით დაყენება შესაძლებელია ხრახნების ბრუნვით, რომლებიც მიმაგრებულია სასწო-რის კარადის მარცხენა და მარჯვენა ფეხებზე.

5. სასწორის არეტირი უნდა იყოს აწეული, როდესაც სასწორზე არ მუშაობენ, ან როცა ჯამებზე დებენ, ან იღებენ წვრილსაწონებს და ასაწონ საგნებს. ეს ძალზე მნიშვნელოვანი მოთხოვნაა, რის შეუსრულებლობისას სასწორი სწრაფად ფუჭ-დება. პრაქტიკა გვიჩვენებს, რომ სასწორი წყობიდან გამოდის უფრო ხშირად ამ წესის არდაცვის გამო.

6. ისრის რხევის ათვლისას აუცილებელია სასწორის კარები დახურული იყოს. იმ შემთხვევაში თუ სასწორის წინა კარების გარდა იღება გვერდითი კარებიც, მა-შინ ასაწონ საგნებს და წვრილსაწონებს ათავსებენ და იღებენ გვერდითი კარები-დან.

7. საწონები სასწორის ჯამზე ისე უნდა მოთავსდეს, რომ ისინი იმყოფებოდ-ნენ ჯამის ცენტრში, სხვანაირად ჯამები გადაქანდება. როგორც წესი, საწონებს ათავსებენ მუდმივად ერთ-ერთ რომელიმე ჯამზე, ჩვეულებრივ — მარცხე-ნაზე.

8. სასწორის ჯამზე არ შეიძლება ცხელი ან თბილი საგნების მოთავსება. აწონა დაუშვებელია, ვიდრე საგანი არ მიიღებს გარემომცველი ჰაერის ტემპერატურას. ამ წესის დარღვევა იწვევს სასწორის გაფუჭებას. გარდა ამისა, აწონა არასწორი იქნება, რადგან, გაცხელებული საგნის გარშემო წარმოიშობა ჰაერის ნაკა-დები.

9. წვრილსაწონების მტვერისა და კოროზიისაგან დასაცავად საჭიროა მათი შენახვა დახურულ კუთრებში. აწონისას ყუთი უნდა გაიხსნას იმ ხნის განმავლო-ბაში, რომელიც საჭიროა საწონების ამოსაღებად და უკანვე ყუთში ჩასა-დებად.

10. წვრილსაწონების ამოღება ყუთიდან, ან მათი სასწორის ჯამიდან აღება შეიძლება მხოლოდ პინცეტით. წვრილსაწონების ხელით აღება აკრძა-ლულია.

11. დამწყებმა არ უნდა შეეცადოს მოუწესრიგებელი სასწორის გასწორებას. აუცილებლობისას საჭიროა მიმართოს ლაბორანტს, ან მეცადინეობის ხელმძღვ-ნელს.

12. ახალი სასწორის დაყენებისას, ან შეკეთების შემდეგ აუცილებელია ყურა-დღება მიექცეს იმას, რომ არეტირის დაშვებისას სამივე პრიზმა თავის ფირფი-ტებს ეხებოდეს თანაბრად, პრიზმების წიბოების მთელი სიგრძით. ცუდი რეგული-რებისას პრიზმა ეხება ფირფიტას ჯერ მხოლოდ წიბოს ერთი კილით (წარმოიქმნე-ბა „მრუდე გამოწაფილი“), რაც იწვევს პრიზმის დაზიანებას და აწონისას ზოგი-ერთ სიძნელეს.

არსებობს აწონის რამდენიმე ხერხი. განვიხილოთ ჯერ პრაქტიკაში უფრო მეტად გამოყენებული ხერხი. ის ვარგისია მაშინ, თუ დაწმუხებული ვართ სასწორის ტოლმხრიანობაში 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 დაიკაფებს პირვანდელ მდგომარეობას.

სასწორის მხრეულის რხევა ძალიან ნელა წყდება და ამიტომ აწონის დასაჩქარებლად არასდროს არ უცდიან ისრის სრულ გაჩერებას. ისრის მდებარეობას პოულობენ სკალის ცენტრალური დანაყოფიდან მისი მარცხნივ და მარჯვნივ გადახრის სიდიდეზე რამდენჯერმე დაკვირვებით. თითონ აწონა შედგება რამდენიმე სტადიისგან.

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 კიდურ 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, სახელურის მღორედ მოპრუვნებით, დაუშვებენ არეტირს. უმრავლეს შემთხვევაში ამით გამოწვეული ისრის რხევის ამპლიტუდა სავსებით 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 შეწყვიტოთ არეტირის აწევით და შემდეგ იგი ნელ-ნელა ისევ დაეღუშეთ. ზოგჯერ არეტირის დაშვების შემდეგ ისარი თითქმის უძრავად რჩება. მისი მოძრაობაში მოყვინა შეიძლება არეტირის ხელახალი აწევით და დაწევით, ან გვერდითი კარების გახსნით და ერთ-ერთ ჯამთან ფრთხილად ხელის ქნევით. ამ დროს წარმოქმნილი ჰაერის ტალღასავსებით საკმარისია, 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 თვლით შესწავლა და ანათვალის შედეგის ჩაწერა მეათედის სიზუსტით. ყურადღება უნდა მიექცეს თვალის სწორ მდებარეობას თვალი უნდა იყოს ზუსტად სკალის ცენტრალური დანაყოფის პირდაპირ, რათა ავიცილნოთ ისრის მოჩვენებითი გადანაცვლების შეცდომები, რასაც დაკვირვების წერტილის შეცვლა (პარალაქსი) იწვევს. ისრის გადახრის დაკვირვების დროს მომუშავეს თვალი უძრავად უნდა რჩებოდეს.

ისრის პირველი ორ-სამ გადახრას, როგორც შემთხვევითს, უყურადღებოდ სტოვებენ. 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

$$\text{ს.შ. უალო } \frac{3,9+4,1}{2} = 4,0$$

$$x = \frac{15,6+4,0}{2} = 9,8.$$

(აქ x—სასწორის ნულოვანი წერტილია)

მაშასადამე, ნულოვანი წერტილი წარმოადგენს სკალის ცენტრალური დანაყოფიდან 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, სასწორის მგრძნობიარობა იზომება სკალის იმ დანაყოფების რაოდენობით, რომელზედაც გადაინაცვლებს ნულოვანი წერტილი ერთ-ერთი ჯამის ერთი მილიგრამი გადატვირთვისას. ნაირსაწონთა ყუთში ყველაზე პატარა წვრილსაწონის წონა 10 მგ-ის ტოლია. ამიტომ ერთი მილიგრამით გადატვირთვას იწვევენ რეიტერის საშუალებით.

რეიტერის გამოყენება დამყარებულია ძალთა მომენტების წესზე, რომლის თანახმად მხრეულის ერთნაირი გადახრა ზღედა ტოლი ძალების მომენტების მოქმედებით, 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 მომენტები ტოლია. ანალოგიურად ამისა, რეიტერის მდებარეობა სკალის მეხუთე დანაყოფზე შეესაბამება ჯამზე 5 მგ დატვირთვას და ა.შ. მხრეულის მცირე დანაყოფები შეესაბამება მილიგრამის მეთედ ნაწილებს. მხრეულის თვითნებულ დიდ დანაყოფს აქვს ხუთი პატარა დანაყოფი, მაშასადამე, თითოეული პატარა დანაყოფის ფასი ტოლია 0,2 მგ.

დაუტვირთავი სასწორის მგრძნობიარობის განსაზღვრისათვის მხრეულის მარჯვენა მხარის პირველ დანაყოფზე ათავსებენ რეიტერს, რაც შეესაბამება 1 მგ დატვირთვას. შემდეგ ფრთხილად დაუშვებენ არეტირს, პირველ ორ-სამ რხევას გამოტოვებენ, რის შემდეგ იწყებენ ისრის გადახრის ათვლას.

ვთქვათ მიღებულია ასეთი ანათვლები:

ანათვალი მარცხნივ
1,4
1,6
ს.შ. = 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 თანახმად, სასწორის მგრძნობიარობა (S) ტოლია ამ ორ რიცხვთა შორის სხვაობისა:

$$S = 9,8 - 6,8 = 3,0.$$

დატვირთვის გაზრდისას მგრძნობიარობა საერთოდ მცირდება მხრეულის გაღუნვის გამო.

აწონა. წინასწარ საჭიროა ტექნიკურ-ქიმიურ სასწორზე აწონით განისაზღვროს საგნის მოახლოებითი წონა 0,1 გ სიზუსტით. დავეთვათ საგნის წონა აღმოჩნდა ტოლი ან რამდენადმე მეტი, ვიდრე 8,1 გ. ასაწონ საგანს ათავსებენ ანალიზური სასწორის მარცხენა ჯამზე, მარჯვენაზე აწყობენ 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 იმდამდე, რომ მხოლოდ შესაძლებელი იყოს დადგენა, თუ რომელი მიმართულებით გადაიხრება ისარი, დავეთვათ, 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 წვრილსაწონების დაწყობა. ჯერ უნდა დავრწმუნდეთ, რომ საგანი იწონის 8,2 გ-ზე ნაკლებს. ამისათვის აწევნებ არეტირის, ჩამოიღებენ 100 მგ ნაირსაწონს და მის მაგივრად დებენ 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, დებენ 100 მგ და კიდევ 50 მგ.

ზემოთ აღწერილი წესით ყოველთვის არეტირის აწევით 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 ისარი გადახრა ორივე მხარეს ერთნაირი არ არის, მაშინ მხრეულის სკალის დიდ დანაყოფზე მილიგრამებიანი რეიტერის გადანაცვლებით აღწევენ გადანარის მიახლოებით თვალთ შესამჩნევ ტოლობას. დავეთვათ, 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 ათვლიან ისრის ორ გადახრას ერთ მხარეს და ერთს — მეორე მხარეს (პირველი ორი-სამი გადახრის გამოტოვებით, როგორც შემთხვევითის) და ნახულობენ საშუალოს:

ანათვალი მარცხნივ

7,4

7,6

საშუალო = 7,5

ანათვალი მარჯვნივ

15,5

$$T = \frac{15,5 + 7,5}{2} = 11,5$$

ცხადია, რომ საგნის წონა ნაირსაწონების ტოლი იქნება იმ შემთხვევაში, თუ წონასწორობის წერტილი დამთხვევა წინათ ნაპოვნ ნულოვან წერტილს (9,8). მოყვანილ მაგალითში ასეთი დამთხვევა არ არის. იმისათვის, რომ მივაღწიოთ წონა-

ნაწირობისა და ნულოვანი წერტილის დამთხვევას, საჭიროა გავზარდოთ დატვირთვა მარჯვენა ჯამზე.

ახლა საჭიროა განვსაზღვროთ მეოთხე ნიშანი, ე. ი. მილიგრამის მეთადი. ეს შეიძლება ორი ხერხით გაკეთდეს.

პირველი ხერხი გაანგარიშებისა მოითხოვს სასწორის მგრძნობიარობის ცოდნას, თუ ეს სიდიდე წინასწარ იყო სხვადასხვა დატვირთვისას განსაზღვრული, შემდეგნაირად 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 საკმარისი, 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 პოვნა 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

$$8,133 + 0,0006 = 8,133 \text{ გ.}$$

თუ სასწორის მგრძნობიარობა წინასწარ არ არის განსაზღვრული, მაშინ მას პოულობენ თვით აწონის პროცესში. ამისათვის რეიტერს გადაწევენ სკალის მესამე დანაყოფიდან მეოთხეზე და პოულობენ წონასწორობის მეორე წერტილს. დაუშვათ, დატვირთვის დროს, რომელიც ტოლია 8,134 გ, მიღებულია შემდეგი ანათვლები.

ანათვალი მარცხნივ

1,2

1,4

საშუალო = 1,3

ანათვალი მარჯვნივ

16,1

$$T = \frac{16,1 + 1,3}{2} = 8,7$$

8,133 გ დატვირთვის დროს წონასწორობის წერტილი ტოლია 11,5, 8,134 ვალატირთვის 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 დაემთხვეს 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 ერთიმეორეს 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 აზღენდეს გავლენას სხვა რაიმე მექანიკური და სითბური ზემოქმედება.

პირველი აწონისას წონასწორობის წერტილს შეიძლება პქონდეს ნებისმიერი მნიშვნელობა (სკალის დანაყოფის შუა დანაყოფთან ახლოს). მეორე აწონისას ცდილობენ, რათა წონასწორობის მეორე წერტილი დაემთხვეს 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 მეხთე და მეთხთემეტე 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 ჯამის ერთნაირი დატვირთვისას, ორი ერთმანეთის საწინააღმდეგო გადახრა თითქმის ტოლია. მაშინ ამ ორი გადახრის საშუალო არითმეტიკული იქნება თითქმის ზუსტად წონასწორობის წერტილის ტოლი.

ნათქვამს ნათელყოფს შემდეგი მაგალითი.

დავუშვათ, რომ წონასწორობის წერტილის განსაზღვრისას მიღებულია შემდეგი ანათვლები:

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:

$$T = \frac{6,65 + 13,1}{2} = \frac{19,75}{2} = 9,87,$$

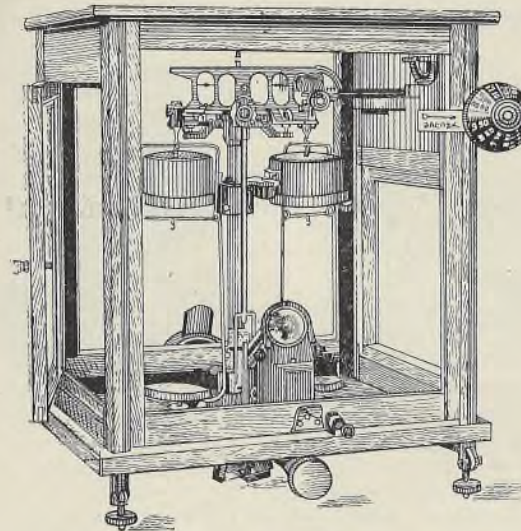
მოკლე ქანაობის ხერხით კი:

$$T = \frac{13,1 + 6,7}{2} = \frac{19,8}{2} = 9,9,$$

ე. ი. სხვაობა შეადგენს მხოლოდ 0,03 დანაყოფს. სასწორის მგრძნობიარობისას სამი დანაყოფი 1 მგ-ზე ეს სხვაობა შეესაბამება აწონის ცდომილებას, რომელიც ტოლია 0,01 მგ. ასეთი უმნიშვნელო ცდომილება შეიძლება უგულებელვყავით.

მცლე ქანაობის ხერხით აწონისას ჩვეულებრივ თვლიან, რომ ქვედა სკალის შუა დანაწილი არის არა მეთე, არამედ ნულოვანი, მარცხნივ გადახრას თვლიან უარყოფითად, მარჯვნივ კი — დადებითად. ამ დროს არ უნდა დავივიწყოთ შედეგის ნიშნის ჩაწერა.

სხვა სისტემის ანალიზური სასწორზე აწონა. საქარხნო ლაბორატორიებში, სადაც ანალიზის შესრულების, კერძოდ აწონის სიჩქარეს აქვს დიდი მნიშვნელობა, ძალზე მოხერხებულია სასწორი, რომელიც აღჭურვილია საპაერო დამამშვიდებლებით (დემპფერებით) ნაირსაწონების დასაწყობად და ავტომატური მოწყობილობებით. დემპფერული ანალიზური სასწორები (ნახ. 18) განსხვავდება ჩვეულებრივ სასწორისაგან შემდეგი დეტალებით:



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, რამდენადმე 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 დემპფერული ცილინდრების ქანაობა (დაშვება და აწევა), რის შედეგად ხდება ისრის რხევის პაეროვანი დამლზრუქება. ამიტომ სასწორის ისარი ერთი-ორი გადახრის შემდეგ სავსებით ჩერდება.

მხრეულის მარჯვენა საყურეზე დამაგრებულია განივი თამასა. 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 ჩამოყიდებულია განივი თამასის ზემოთ, კალქებზე, სასწორის ყუთის მარჯვენა კედელზე დამაგრებული ბერკეტების სისტემის საშუალებით კალქები 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 ათავსებენ ნაირსაწონებს, წონით 100-დან 500 მგ-მდე, შიგა დისკოს მობრუნებით კი—10-დან 50 მგ-მდე. ამგვარი ხერხით თამასაზე დაწყობილი ნაირსაწონების საერთო რაოდენობის განსაზღვრისათვის გამოყენებულია უძრავი მაჩვენებელი, რომლის პირდაპირ დისკოზე კითხულობენ წონას. ასე, მაგალითად, თუ მაჩვენებლის პირდაპირ გარე წრეზე დგას ციფრი 3 და შიგაზე 70, ეს იმას ნიშნავს რომ თამასაზე ჩამოყიდებულია 370 მგ.

მილიგრამებსა და მილიგრამის მეათედებს ამგვარ სასწორებზე პოულობენ ისრის გადახრით. ანათვლის მოხერხებულად აღებისათვის სასწორს ერთვის ვეიტოგრაფი — ოპტიკური მოწყობილობა გაშუქებული ეკრანით, რომელზეც ჩანს ისარზე მიმაგრებული მიკროსკალის გადიღებული გამოსახულება. ეკრანი ნათდება სასწორის ყუთის უკანა კედელზე მოთავსებული გამნათებლის საშუალებით. გამნათებლის ნათურა ავტომატურად ირთება ქსელში ტრანსფორმატორის საშუალებით არეტირის დისკოსებური სახელურის მობრუნებით.

ისრის გადანაცვლების 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. გადატვირთვისას ისარი მიკროსკალასთან ერთად გადაიხრება ნულოვანი მდგომარეობიდან ზუსტად 10 დანაყოფით. ეს გადახრა შეიძლება წაკითხულ იქნას დანაყოფის მეათედის სიზუსტით (თითოეული დანაყოფი შეესაბამება 1 მგ, მეათედი ნაწილის 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 წვრილსაწონების მოთავსება სასწორზე ხდება ავტომატურად.

2) მესამე და მეოთხე ნიშნის მოსანახავად არ არის საჭირო რეტირის ხანგრძლივი გადაადგილება სასწორის მხრეულზე;

3) არ არის აუცილებელი ნულოვანი მდგომარეობიდან ორივე მხარეს ისრის რხევის ათვლის მეთოდით სარგებლობა და ამ რხევათა საშუალო არითმეტიკულის გამოთვა საპერო დამამუშავებლების დახმარებით. ისარი მყისვე ჩერდება სკალის შესაბამისი დანაყოფის პირდაპირ.

ყველაფერი ეს ხელს უწყობს ასეთ სასწორზე სწრაფ აწონას. დემბფერულ სასწორებზე აწონის სიზუსტე არაა ნაკლები ჩვეულებრივ სასწორზე აწონილთან შედარებით. სასწორის მგრძნობიარობა დროთა განმავლობაში შეიძლება შეიცვალოს, და მაშინ ვალტირდება 10 მგ-ით არ გამოიწვევს ისრის გადახრას ზუსტად სკალის 10 დანაყოფით. ასეთ შემთხვევაში აუცილებელია მგრძნობიარობის რეგული-

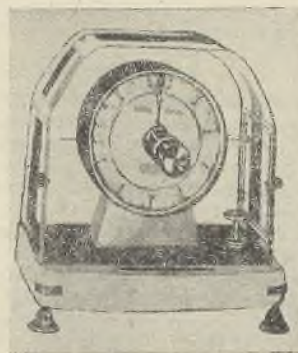
ბუნა, რასაც აღწევენ მხრეულის შუაში დამაგრებული ვერტიკალურ ღეროში ჩამოხრული ქანის შემობრუნებით.

ერთაქმიანი სასწორი. ახალი კონსტრუქციის ანალიზურ სასწორებს აქვს მხოლოდ ერთი ქამი, რომელიც განკუთვნილია ასაწონი-საგნისათვის. ნახ. 19-ზე ნაჩვენებია არათანაბარმხრიანი მიკროანალიზური სასწორის საერთო ხედი, რომელიც იწვევს 20 მგ-მდე წონით საგნების აწონის საშუალებას 0,001 მგ სიზუსტით. 1 მგ-დან 1 გ-მდე წვრილსაწონების დაკიდება შესაძლებელია ზელსაწყოს შიგნით მდებარე მხრეულის ერთ-ერთ მხარეზე გვერდით განლაგებული სახელურების ბრუნვის საშუალებით. მილიგრამის ნაწილები აითვლება სასწორის განათებულ სკალაზე. როგორც ეს კეთდება დემფერიან სასწორზე.

ტორზიული სასწორი. ტორზიული სასწორები განკუთვნილია წონაყის სწრაფად ასაწონად 1 მგ-დან 1 გ-მდე დიაპაზონში. ნახ. 20-ზე ნაჩვენებია ამ ტიპის სას-



ნახ. 19. ერთაქმიანი სასწორი (საერთო ხედი).



ნახ. 20. ტორზიული სასწორის (საერთო ხედი).

წორების მოქმედება დამყარებულია დაქიმილი სიმის გრძევის კუთხის განსაზღვრაზე, სიმზე მიმაგრებული მხრეულის ერთ-ერთი მხარის გადატვირთვით გამოწვეული გავლენით. მხრეულის მარჯვენა კავი გამოყენებულია ასაწონი საგნების ჩამოსაყიდად, მარცხენა ტარის გასაწონასწორებლად. სახელურს მაჩვენებელ ისართან ერთად აბრუნებენ მანამდე, ვიდრე მხრეული არ დაიკაფებს ნულოვან მდგომარეობას, რაც ჩანს მხრეულის მაჩვენებლის მდებარეობით ასათვლელ სკალაზე სასწორის ზედა ნაწილში მოთავსებული ფანჯრიდან. საგნის წონას განსაზღვრავენ მაჩვენებლები ისრის მდებარეობით სასწორის დისკოსებურ სკალაზე.

ნაირსაწორების შემოწმება და შესწორებები აწონისას. აწონის ყველა მეთოდი იძლევა სწორ შედეგს მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ნაირსაწონები სწორია, ე. ი. ნაირსაწონების ნამდვილი წონა ტოლია მისი ნომინალური მნიშვნელობისა. თუ ნაირსაწონების წონა რამდენადმე განსხვავდება ნომინალური მნიშვნელობისაგან, მაშინ სწორი აწონისათვის საჭიროა თითოეული ნაირსაწონის ცდომილების სიდიდის ცოდნა. ნაირსაწონების თითოეულ ახალ ასაწყობს მისი დამზადების შემდეგ შეადარებენ სანიმუშო ნაირსაწონებს.

შედარების შედეგს აფორმებენ ცნობის სახით, რომელშიც ნაჩვენებია თითოეული ნაირსაწონის ნამდვილი მასა და ცდომილება. მაგრამ ღრთია განმავლობაში ნაირსაწონები ცვდება, სინესტის, მეაეების ორთქლისა და მექანიკური ზემოქმედების გამო. ამას მიეყვართ იქამდე, რომ ვარ-

კვეთილი ღრის შემდეგ ნაირსაწონების წონა იცვლება და საჭირო ხდება მათი შედარება სანაშენ-
შოსთან. ისევე როგორც სხვა მასის წონების, ანალიზური ნაირსაწონების შემოწმება ხდება სპე-
ციალურ სახელწოდებებში. ჩვენი კანონმდებლობის თანახმად ნაირსაწონების წონა და ანალიზური
სასწორი ორ წელიწადში ერთხელ საჭიროებს აუცილებელ შემოწმებას.

ნაირსაწონების შემოწმებისათვის, როგორც ოფიციალური მეთოდი, მიღებულია შენდელ-
ევისა და ბორდის მეთოდი.

წონაზე შემოწმება პაერში. ცნობილია, რომ ყველა სხეული, ჩაძირული სითხეში, ან გაზში
„გარდაცვალებულ წონას“ ეს დანაკარგი ტოლია სხეულის მოცულობაში ხსნარის, ან გაზის
წონისა, ამიტომ სწორი შედეგი მიიღება მხოლოდ სივრცულ აწონისას. პაერში აწონისას მი-
იღება ე. წ. „შორეულობითი წონა“, რომელშიც, ამისათვის რომ მივიღოთ ჭეშმარიტი წონა, სჭო-
რია შესწორების შეტანა. შესწორების შეტანის აუცილებლობა საჭირო აღარ არის იმ შემთხვე-
ვაში, თუ ნაირსაწონების მოცულობა ტოლია ასაწონი სხეულის მოცულობისა და ამისათვის „წო-
ნაში დანაკარგი ნაირსაწონებისათვის და ასაწონი სხეულისათვის ერთნაირია. მაგრამ ეს იშვიათად
ხდება. ამიტომ ძალზე ზუსტი ანალიზის დროს საჭირო ხდება შესწორების შეტანა. ამ შესწორე-
ბის ანგარიში რთულია. ან ვარიანტის გამარტივებისათვის შესწორების შეტანის მაგიერ სარგებლობენ
ე. წ. რაციონალური ატომური წონებით, რომელიც გამოთვლილია პაერზე აწონისას შესწორების
შეტანის გარეშე, ე. ი. მონვენებითი ატომური წონებით. სარგებლობენ რა ამით, გამოთვლისას
ღებულობენ სწორ შედეგს.

§ 30. ქიმიური მინა, კვარცი და ფანიფური

ქიმიური ანალიზისათვის გამოიყენება სპეციალური ქიმიური ჭურჭელი. მას უყენებენ განს-
კუთრებულ მოთხოვნებს. მთავარი მათ შორის შემდეგია:

1. ჭურჭელი უნდა იყოს თერმულად მდგრადი, ე. ი. უნდა იტანდეს ტემპერატურის მკვეთრ
მერყეობას. სწრაფი გაცივებით, ან გაცხელებით არ უნდა სცდებოდეს.

2. ჭურჭელი უნდა იყოს ქიმიურად მდგრადი. მთავრად ტუტე ხსნარები, აგრეთვე გამოხდო-
ლი წყალი და სხვა ნივთიერებები ხანგრძლივი ზემოქმედებისას, განსაკუთრებით ტემპერატურის
აწევისას, წელს ხსნის იმ მასალას, რისგანაც დამზადებულია ჭურჭელი, ამასთან ჭურჭლიდან ზოგი-
ერთი ნივთიერება (ტუტე მეტალბი, სილიციუმის ორფანი და სხვა) გადადის საანალიზო ხსნარ-
ში, ატუტყიანებს მას, რის გამო ანალიზის შედეგი მიიღება არასწორი. იმის მიხედვით, თუ რა და-
წინაშეუღება იქნეს ანალიზს, მოთხოვნა ქიმიურ ჭურჭლის მიმართ შეიძლება იყოს სხვადასხვა, ამა-
სათვის უმთავრესად ლაბორატორიებში სარგებლობენ მინის, ფიფქურის, კვარცის, პლატინის და
სხვა მდგრადი ნივთიერების მასალისაგან დამზადებულ ჭურჭლით.

ქიმიური მინის ხარისხები. მინის ქიმიური ჭურჭლის დასამზადებლად იყენებენ სპეციალური
ხარისხის მინას.

ჩვეულებრივი მინა შეიცავს უმთავრესად სილიციუმის კალციუმის და ნატრიუმის ქანგეუ-
ლებს. ასეთი მინის ქიმიური გამძლეობა დიდი არ არის. როგორც აღნიშნული იყო, წყლით, მთავრ-
ით, და განსაკუთრებით ტუტით დამუშავებისას იგი ნაწილობრივ იხსნება, რასაც მიუყვანართ ანა-
ლიზის არასწორ შედეგამდე. ამიტომ ქიმიური ანალიზისათვის მინის ჭურჭელს ამზადებენ გაღილე-
ბული მდგრადობის მქონე მინისაგან. ამ მიზნით მის შედგენილობაში შეჰყავთ სხვადასხვა ქანგეუ-
ლები, ან ცვლიან მინის შემადგენელი ნაწილების თანაფარდობებს. საბჭოთა კავშირში ქიმიურ
ჭურჭელსა და აპარატურას ამზადებენ რამდენიმე მარკის მინისაგან. უმთავრესი მათ შორის არის:
Б-2. ეს მინა შეიცავს 78%-მდე SiO_2 და ალუმინის, რკინის, კალციუმის და ნატრიუმის ქანგე-
ბებს.

N 846—მინა Б-2-ისაგან განსხვავებით შეიცავს კალციუმისა და ნატრიუმის ქანგეულებს
ნაკლებ რაოდენობას, რის ნაცვლად შეჰყავილია 3—4% ბორისა და მაგნიუმის ქანგეულები.

№ 23. ამ მინის შედგენილობაში შედის 3%-მდე ბორის ანჰიდრიდი და 7—8% კალციუმის
ქანგი. რაც შეეხება SiO_2 და ნატრიუმის შემცველობას, მინა Б-2 მარკისთან შედარებით შემცო-
რებულია.

თ ე რ მ ო გ ა მ ძ ლ ე მ ი ნ ა („პირექსის“ ტიპის) შეიცავს 12—13%-მდე ბორის ანჰი-
დრის, 80—81% SiO_2 და მხოლოდ ალუმინის, რკინის, კალციუმის და ტუტე მეტალბის ფუძე
ქანგეულების მცირე რაოდენობას.

ბირველი ორი მარკის მინისაგან დამზადებული ჭურჭელი გაცილებით უფრო მდგრადია დაბალი ტემპერა-
ტურის პირობებში გახურებისათვის, როცა ტემპერატურის მკვეთრი მერყეობა არ ხდება. იგი
არ სცდება, თუ მას უცებ 120—140° C-დან გაცივებით 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 წიფობათა ქიმიურ მდგრადობას ახასიათებენ 2 N ტუტის ხსნართან, ან 1 N გოგირდ-
წყალთან. აქედან გამომდინარე წყალთან დუღილის დროს ფართობის ერთეულზე წონაში და-
სახული ნაყლებად მინაზე მოქმედებს მჟავების ხსნარები. ასე, 100 სმ² ზედაპირზე
მინის ხსნარით დასაშვებ დანაკარგი 1 N გოგირდის მჟავასთან დუღილით 3 საათის განმავ-
ლობაში 5-მ და 23 მინისათვის შეადგენს 0,5 მგ, ხოლო მინა „პირექსი“-სათვის ტოლია
მინის 30 მგ. რამდენად მეტი რაოდენობა მინაზე მოქმედების გამოაქვს გამოხდილ წყალს. გაკი-
ნული ნაყლები მოქმედებენ ტუტე ხსნარებზე, მასთან მათ მოქმედების მიმართ უფრო მდგრადია
მინა და 23 მინისათვის დამზადებული ნაყებთან. ასე, მივალითა, „პირექსი“-ს მინის თე-
რად 300 სმ² ზედაპირიდან 2 N ნატრიუმის ტუტის ხსნართან 3 საათის დუღილისას შეიძლება
დაიშვას 30 მგ-მდე და მინა № 23 და 6-2-დან შესაბამისად—60 მგ-მდე.

ნაყლებში მჟავა საანალიზო ხსნარის გაქუქების მიზნით გამოტანილი მინარეგებით,
ტუტე ხსნარებს გაორთქლებით სიმშრალემდე, ამიტომ მინის ტუტეული დიდი ხნით არ
შეცვლება ტუტე ხსნარებთან. ტუტე ხსნარებთან მუშაობის შემთხვევაში უმჯობესია
ტუტეულის ხსნარება.

მინის ტუტეულის ხსნარების შემთხვევაში მის ზედაპირიდან გამოიწველება (გამოიტანება)
ხსნარი კოჰპონენტები, და ამგვარად, მიიღება შედარებით უფრო მდგრადი ფენა. ამა-
დენი მუშაობის დროს მინის ქიმიური მდგრადობა იზრდება.

რაოდენობით ანალიზში იყენებენ მინის შემდეგ ნაყებებს: ჭიქები, კოლბები, საათის მი-
წერის საფორმები ტიგლები, ძაბრები, პატარა ჭიქები აწონვისათვის, ექსტრაქტორები და სხვა. ამ
ტუტეულისადმი მოპყრობის წესები აღწერილია არაორგანული ქიმიის პრაქტიკულში*.

ტუტეული მოცულობითი ანალიზისათვის აღწერილია 31 პარაგრაფში.

კვარცის ტუტეულობა. კვარცის მინისაგან დამზადებულ ტუტეულს გააჩნია ძალზე დიდი თერმუ-
ლურადობა. ეს აიხსნება კვარცის თხელი გაფართოების კოეფიციენტის უმნიშვნელო სიდიდით.
მოდერნული გახურებული კვარცის მინის ტუტეული აღვიდა იტანს უცვლელად 1100°-მდე. მაგრამ 1100°—1200° C დიდი ხნით
გაუძლედა კვარცის მინა თანდათანობით გამოიწვება, ე. ი. უმეტესობს კრისტალურ სტრუქ-
ტურას და გამოიყენებისათვის უკარგისი ხდება.

მჟავების მოქმედების მიმართ კვარცის ტუტეული ძალზე მდგრადია. ასე, კონცენტრირულ მ-
ნარეგებში (გარდა ფტორწყალბადმჟავის) მჟავასთან დუღილით წონაში დაკარგავს ხდება არა უმე-
ტეს 1—2 მგ. ზედაპირის 100 სმ². მაგრამ მდგრადობა ტუტეების, კალციუმის ქანგისა და ა. შ., მო-
მართ გაცილებით ნაკლებია, ამიტომ კვარცის ტუტეული არ გამოიყენება ტუტე ხსნარებთან მუშა-
ობის დროს.

კვარცის მინა სრულიად მდგრადია გამდნარი კალის, ტუტის და თუთიის მიმართ. მაგრამ გამ-
დნარი ანთიმონი, სპილენძი, ვერცხლი და ილუმინი შლიან კვარცის მინას.

კვარცის მინისაგან აკეთებენ ქიმიურ ჭიქებსა და ტიგლებს. სილიციუმის ორგანული სახესხვაო-
ბის წარმოადგენს მინერალი აგატი, რომელიც გამოიყენება როდინის გასაყიფებლად. აგატის რო-
დინი² ხასიათდება დიდი სიმადრით და გამოიყენება სხვადასხვა მყარი ნივთიერების (სილა, თიხა
სხვადასხვა მინერალებისა და მათი ჯიშების, მინის, ცემენტის და სხვა) წვრილად გასაფხვიერებ-
ლად. უხეშად დაფხვიერებული ნივთიერების მცირე ულუფების (0,2—0,3 გ) დაწვრილმანებას აწარმოე-
ბენ ფილაქტას ბრუნვითი მოძრაობის საშუალებით.

ფაიფურის ნაყებობა. ფაიფურის ნაყებობას იმზადებენ ისეთი მასალისაგან, რომლის შედგე-
ნილობაში შედის კაოლინი, მინდერის შპატი და კვარცი. მზა ნაწარმს მოაქუქებენ.

მინის ტუტეულთან შედარებით ფაიფურის ნაყებობანი განირჩევა დიდი თერმული, ქიმიური
და მექანიკური მდგრადობით.

თერმული მდგრადობა ხასიათდება ფაიფურის ნაყებობის უნარით გაუქმლოს ტემპერატურის
მნიშვნელოვან მერყეობას. ასე, ფაიფურის ტიგლებში და ჭამებში უნდა გაუქმონ 800°-მდე ხან-
გრძლივ გახურებას და არ უნდა მოგვეს ბზარები ჩვეულებრივ ტემპერატურამდე ნელა გაკი-
ნისას.

ქიმიური მდგრადობა ხასიათდება 100 სმ² ზედაპირზე წონის დანაკარგით 2 N სოლის, ან 10%
მარილმჟავის ხსნართან 3 საათიანი დუღილისას. ვარგისი ნაყებობებისათვის ეს დანაკარგი
სოლის ხსნართან დუღილისას არ უნდა აღემატებოდეს 20 მგ და მჟავას ხსნართან დუღილისას—3 მგ.

ფაიფურის ტუტეულის მექანიკური გამძლეობა, ანუ სხვადასხვანაირი მექანიკური ზემოქმე-
დების მომართ წინააღმდეგობა აგრეთვე მნიშვნელოვნად უფრო დიდია, ვიდრე მინის ტუტეულისა.

* С. А. Балезин, Г. С. Разумовский, А. И. Филько. Практикум по неорганической химии, Изд-во „Советская наука“, 1954.

11 ა. ბაბკო, ი. პიატნიკი

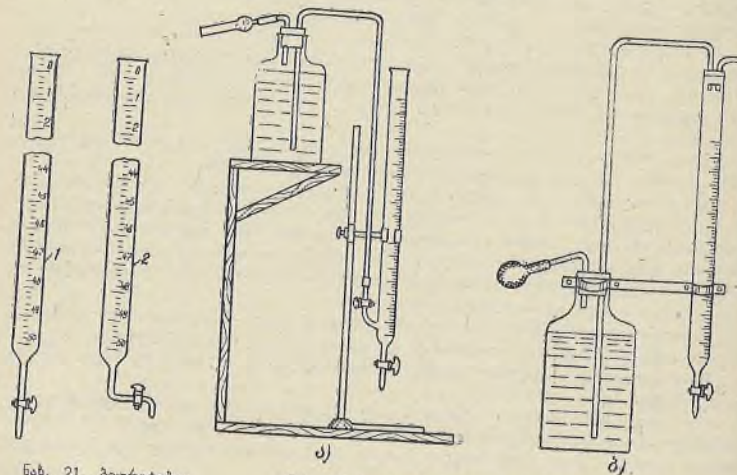
ფიფურის ტურქელი უფრო გამძლეა, ვიდრე მინისა, ისეთი მსხვრეული არ არის და უფრო იშვიათად გამოდის წყობიდან. ფიფურისაგან ამზადებენ ჯამებს ხსნარების ასაორთქლებლად. ტიგელებს—ნალექების გასახურებლად, როდინებს, შპატელებს და სხვა.

პლასტიკური მასალების ნაკეთობანი. ძალზე სუფთა (ნახევრადგამტარები და სხვა) ნივთიერებათა ინალიზის დროს ნაპოვია, რომ მინიდან წყალსაც კი გამოაქვს სილიციუმის, ბორის, რკინის, სპილენძის, თუთიის და სხვა შესაძენი რაოდენობა. ჩვეულებრივი კვარცის მინის ტურქელ-დან აგრეთვე გამოიტანება სილიციუმი ბორი, ალუმინი, რკინა. ამგვარი ინალიზებისათვის ამჟამად იყენებენ მხოლოდ პლასტიკური მასისაგან დამზადებულ ტურქელს. უფრო მოხერხებულად ფტოროპლასტის ნაკეთობანი. ისინი თერმულად მდგრადებია და მასში შეიძლება ავარიტოლოთ ხსნარები ქურახე და ა. შ. პლასტმასებისაგან დამზადებულ ტურქელში მოხერხებულია სილიციუმის ფტორწყალბადმქავითი დამლა წყლის აბაზანაზე გაცხელებისა და მთელი რიგი სხვა სამუშაოების შესრულება. პლასტმასებისაგან დამზადებულ ძაბრები შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ფტორწყალბადმქავის შემცველი ხსნარების გასაფილტრავად.

§ 31. საზომი ჭურჭელი

საზომი ტურქელი განკუთვნილია ხსნარების მოცულობის გასაზომად. ისინი სხვადასხვა სახისაა. უფრო მნიშვნელოვან საზომ ტურქელებს წარმოადგენენ ბიურეტები, პიპეტები და საზომი კოლბები, რომელთაც იყენებენ ხსნარის მოცულობის ზუსტად გაზომვისათვის. პიპეტებს და საზომ კოლბებს ჩვეულებრივ გამოიყენებენ საანალიზო ხსნარის რამდენიმე განსაზღვრულ ნაწილად დაყოფისათვის. ამისათვის წონავს ხსნიან და ხსნარს აზავენ საზომ კოლბში განსაზღვრულ მოცულობამდე. შემდეგ კი პიპეტით იღებენ ნიმუშს პარალელური და ცალკეული კომპონენტების განსაზღვრისათვის.

იმ შემთხვევაში, როცა საჭიროა დაახლოებით გიჟომოს ხსნარის მოცულობა, იყენებენ საზომ ცილინდრებს და მენზურებს*.



ნახ. 21. ბიურეტები:

1. პირდაპირი ონკანით.
2. გვერდითი ონკანით.

ნახ. 22. ბიურეტის შეერთება შუშის ტურქელთან, რომელშიც მოთავსებულია სათადარიგო სამუშაო ხსნარი.

ბიურეტები. ბიურეტები წარმოადგენს გრძელ ცილინდრისებურ დანაყოფებიან ტურქელს ონკანით, ან სხვა საკეთილ (სურ. 21). დიდი დანაყოფი აღნიშნულია ყოველ თეთვულ მილილიტრ.

* საზომი ტურქელების ტექნიკური პირობებისათვის იხ. ГОСТ—1770—42.

მისი მნიშვნელობა უფრო მეტად ნაწილზე, ვიდრე მთლიანად რა მენისის მდგომარეობის მიხედვით დანაწილება შორის, გარკვეული ჩვეულების, შეიძლება გავხიზოთ მოცულობა 0,01—0,02 მლ სპეცტრით.

შენიშვნაში, ამ მინერალში სხვადასხვა ჩანარების, სასამართლოს ექსპერტიზისათვის, მისი მნიშვნელობის დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს ანალიზის მიკროქიმიურ მეთოდებს*.

როდესაც მიკროქიმიურ ანალიზში გამოიყენება წონითი, მოცულობითი და სხვა მეთოდები, მისი მოცულობის ხსნარების გასატიტრავად გამოიყენება სპეციალური ფორმის ბიურეტები — მიკრობიურეტები, რომლებიც საშუალებას იძლევიან გაიზომოს ხსნარების 0,1—0,01 მლ რაოდენობა (ნაგებობა) მოცულობები, სპეცტრით 0,01—0,01 მლ-მდე და ზოგიერთი მიკრობიურეტები უფრო მეტი სპეცტრით**.

განვიხილოთ ჩვეულებრივი ბიურეტებით მუშაობის მეთოდები, რომლებიც უფრო გავრცელებულია ქიმიურ ლაბორატორიებში.

განვიხილოთ ნომერაციი ბიურეტში მიღის შემოდან ქვემოთ. ბიურეტები ჩვეულებრივ არის 25 მლ ტევადობის, იშვიათად 100 მლ. მიკროანალიზში გამოიყენება 10, 5 და 2 მლ მოცულობის ბიურეტები.

ბიურეტები არის სხვადასხვა კონსტრუქციის. უფრო ხშირად ლაბორატორიაში იყენებენ პირდაპირ ან გვერდითი ონკანის ბიურეტებს (იხ. სურ. 21).

ბიურეტს აყენებენ ვერტიკალურად რკინის შტატივზე, მომჭერის თათებზე, რომელიც განაწილებს ბიურეტის დასაქვრად, წინასწარ წამოაცემენ რეზინის მილის ნაჭრებს ან მათ შიგნით განაწილებენ საცობის საფენებს.

გატიტრული სამუშაო ხსნარით ბიურეტის გასაცემად მასში ჩადებენ ძაბარს და ასამენ ხსნარს. ბიურეტის წინ აუცილებელია ბიურეტიდან ძაბარის ამოღება. დიდი რაოდენობა ანალიზების შემთხვევაში მუშაობის ასეთი ტექნიკა დამღწეულია. გარდა ამისა, სამუშაო ხსნარი ჭუჭყისადაც მიაწვდებიან პერსონალს, წყალი ორთქლედა და, მაშასადამე, იცვლება კონცენტრაცია. ამიტომ მუდმივად მუშაობის პირობებში ბიურეტს უფრო მეტი უნდა ჰქონდეს, რომელშიც იმყოფება სათანადო სამუშაო ხსნარი (სურ. 22).

22 სურათზე მოყვანილი სქემატურა მუშაობისას შუშის ათავსებენ ისე, რომ ბიურეტში ხსნარის დონე იყოს უკველითი ქვევით შუშაში მყოფი ხსნარის დონეზე. იმისათვის, რომ ბიურეტი ხსნარით შევსდეს, საჭიროა გავიდეთ ბიურეტის და შუშის შემავრთებელ მილზე მოთავსებული ონკანი.

ზოგჯერ გვერდითი ონკანის მაგიერ ბიურეტის ზედა ნაწილში აყენებენ გამყვანს. ამ შემთხვევაში ბიურეტის ზევითა ხერხეში ჩადგამენ საცობს, რომელშიც გადის სამუშაო ხსნართან შემაჯავრებული მინის მილი, გამყვანს უერთებენ რეზინის მილს. ბიურეტის გაცვლისათვის რეზინის მილიდან გამოწვევენ ჰერს. ამის მაგიერ შეიძლება სამუშაო ხსნარიან შუშაში დავჭირბნოთ პერსონალის მსხლით (სურ. 22 ბ).

კიდევ უფრო სრულყოფილია კრეკინისის ბიურეტი. ასეთი ბიურეტის გაცვლისას ხსნარის დონე ბიურეტში ავტომატურად მყარდება ნულოვან დანაყოფზე. ზემოთი ხსნარი გალმოდვრება შიგნით ვიწრო მილის საშუალებით, რომლის ზედა ნაპირი მოთავსებულია ზუსტად ერთ დონეზე საცობის ნულოვან დანაყოფთან (ნახ. 23).

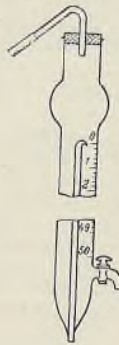
ბიურეტის მინის ონკანებს თხელ ფენად უნდა წავსვას ვაზელინი, ან უკეთესია სპეციალური საცხი***. მხოლოდ ვაზელინის არ უნდა დავფაროთ ზედაპირის ის ნაწილი, რომელიც ონკანის დახურვის დროს მოთავსებულია ბიურეტის ხერხის პირდაპირ. ზოგჯერ ბიურეტს აყენებენ მინის

* И. М. Коренная. Количественный микрохимический анализ. Госхимиздат, 1949.

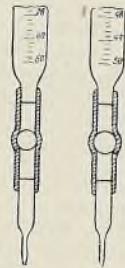
** ასეთი მიკრო- და ულტრა-მიკროგატიტრების დროს აუცილებელია მზადდებლობაში მივიღოთ ათვლის დროს დამზადებული შეცდომები, რომლებიც წარმოიქმნება მიკრობიურეტის ვიწრო მილში სითხის მენისის გამრუდების შედეგად და მინიდან ხსნარის შემდგომი გამოცვლისას. ამ შეცდომის ასაცილებლად მიკრობიურეტის შიგნით ზედაპირი შეიძლება დამუშავდეს მეთილქლორსოლიან- CH_2SiCl_3 -ის ხსნარით. მინის კედელზე წარმოქმნილი სისოცოქოპირგანული ნაერთის თხელი ფენა ზედაპირს აძლევს ჰიდროფობურ თვისებას და იგი სრულიად შეწყვეტს დასველებას. (იხ. И. П. Алимари и М. Н. Петрикова, ЖАХ, 10, 251, 1955).

*** ონკანებზე წასაცხებად საარგებლობენ სხვადასხვა ვაკუუმური საცხებოთ, რომელიც შეიძლება შემდგენიარად მომზადდეს. კოლბაში აღნობენ 50 გ ვაზელინს და შეაქვთ მასში 10—15 გ წერილად დაჭრილი არა ელექტრონიზებული კაუჩუკი. გაცხელებას აგრძელებენ სრულ გახსნამდე.

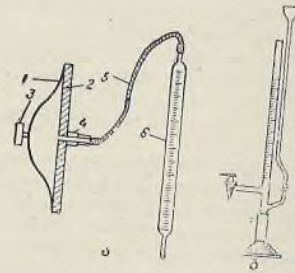
ონკანის გარეშე, ამ შემთხვევაში ბიურეტის გაგრძელებულ ნაწილს წამოაყვამენ რეზინის ნაჭერს, რომლის მეორე ბოლოში ათავსებენ კაპილარულ გაგრძელებულ მინის მილს. რეზინის მილის შუაში ათავსებენ მინის ბურთულას; მილის კედლები მჭიდროდ ეკვრება ბურთულას, ხსნარი არ გადმოიღვრება ბიურეტიდან, გატიტვის დროს ორივე თითს დააჭერენ ბურთულას.



ნახ. 23. კრეფელნ-სკის ბიურეტი.



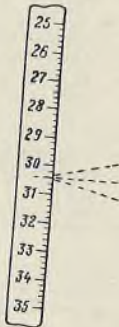
ნახ. 24. რეზინის სა-კეტიანი ბიურეტი.



ნახ. 25. მიკრობიურეტი.
ა—შილოვის პნევმატური ბიურეტი; 1—მემ-
ბრანა; 2—ფირფიტა; 3—ხრახნი; 4—მი-
ლი; 5—რეზინის მილი; 6—მიკრობიურე-
ტი. ბ—ბიურეტი ონკანით.

და რეზინის მილს გვერდზე ფრთხილად გაწევენ. მაშინ ბურთულასა და მილს შორის წარმოიშობა სინათური, საიდანაც ხსნარი ჩამოვი ბიურეტიდან (სურ. 24). ხსნარის გამოდინების სიჩქარეს არა გულირებენ მოჭერის ხარისხის მიხედვით.

მიკრობიურეტის ტიპები ნაჩვენებია 25-ე სურათზე. 25 ა სურათზე ნაჩვენებია შილოვის მიკრობიურეტის ტიპი, რაც დამყარებულია ხსნარის შეწოვის პნევმატური რეგულირების პრინციპზე. დანადგარი შედგება ელასტიური მემბრანისაგან, რომელიც პერმეტულადაა მიმაგრებული ფირფიტა 2-ზე. ხრახნის 3 საშუალებით შეიძლება მემბრანასა და ფირფიტას შორის არსებული სივრცედან ჰაერის გამოდევნა ან შესრუტვა. მილი 4 და რეზინის მილი 5 აკავშირებენ აღწერილ მემბრანის მოწყობილობას ონკანო მიკრობიურეტთან 6 და მიკროპიეტთან.



ნახ. 26. ანათელი ბიურეტის სკალაზე.

ხმარების წინ აუცილებელია ბიურეტის გულმოდგინედ გაწმენდა. წყალი თანაბრად უნდა ა-ველებდეს შიგა ზედაპირს; არ უნდა იყოს ცხიმით დაფარული ადგილები, რომელიც წყლით არ სველდება. სრულიად დაუშვებელია მინის კედლებზე ხსნარის წვეთების დაკავება, ისე, რომ

არ შეიძლება ძირს. ამ შემთხვევაში ანალიზის დროს არ შეიძლება მიღებულ იქნას სწორი შედეგები, რადგან დაზარალებული ხსნარის ნამდვილი მოცულობა არ შეესაბამება ბიურეტზე ანათვას.

შეტად საცულისხმოა, რომ დამკვირვებლის თვალი და ხსნარის მენისკის ქვედა მხარე იყენენ ერთ პარაზონტალურ სიბრტყეში. ეს მოთხოვნა აუცილებელია დაცულ იქნას თვითნებური ათვლისა და წინააღმდეგ შემთხვევაში შესაძლებელია ათვლის ცდომილება პარალაქსის გამო როგორც ეს ჩანს პრე სურათზე.

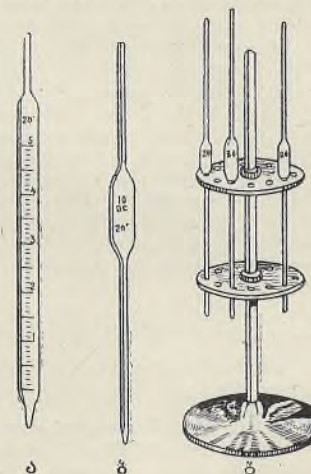
გატიტრის დამთავრების შემდეგ ათვლის სისწორე დიდადაა დამოკიდებული ბიურეტიდან ხსნარის გამოღების სისწრაფეზე. ძალზე ჩქარი ღინების შემდეგ ონკანის დაცევისთანავე ანათვულ იქნება არასწორი, რადგან ხსნარის ნაწილი შერჩება მინის კედელზე და ჩამოედინება რილე დროს გავლის შემდეგ. 25 მლ მოცულობის კარგი ბიურეტის შემთხვევაში კაპილარის სველს ნამეტეტი უნდა იყოს ისეთი, რომ საცეტის სრული გახსნისას ხსნარი ბიურეტიდან დაიცალოს არ უმცირეს 25—45 სეკ. 50 მლ მოცულობის ბიურეტისათვის ხსნარის გამოღების დრო შეადგენს 45—55 სეკ. მაგრამ ამ შემთხვევაშიც კი ხდება ხსნარის მცირეოდენი ჩაქონვა. ამიტომ ანათვულ შეიძლება გავეთდეს არაუადრეს 30 სეკ. გატიტრის დამთავრების შემდეგ.

შეშაობის დროს ბიურეტს ამავრებენ შტატივის თათში ზუსტად ვერტიკალურ მდგომარეობაში. ბიურეტის ონკანი უნდა იმყოფებოდეს მარჯვნივ. 1 ონკანი უნდა გაეღოთ და დაცეკით მარცხენა ხელით, მარჯვენათი კი უნდა აირიოს კონუსურ კოლბაში მყოფი საანალიზო ხსნარი. ზედიზედ ბიურეტს ახურავენ მინის ხუფს.

გატიტრის დროს ხსნარის არევისათვის და სხვა შემთხვევებში მოხერხებულია მაგნიტური სარეველებით სარგებლობა (ნახ. 27). ჰიქა ან კონუსური კოლბა გასატიტრი ხსნარით თევსდება სარეველს დისკოზე და ხსნარში ათავსებენ დამაგნიტებელ ფოლადის ღეროს. სარეველას ქსელში ჩართვის შემდეგ ღერო იწყებს სწრაფად ბრუნვას და კარგად ურევს ხსნარს.



ნახ. 27. მაგნიტური სარეველას საერთო ხელი.



ნახ. 28. პიპეტები. ა—ცილინდრული; ბ—განმეზღვრებული; გ—შტატივი პიპეტებით.

პიპეტები. პიპეტებს იყენებენ ხსნარის ზუსტი მოცულობის აღებისა და ერთი ჰურჭლიდან მეორეში გადატანისათვის. ისინი არიან ორი სახის: ცილინდრული და გაფართოებული ნაწილით (სურ. 28).

ცილინდრული პიპეტი (სურ. 28 ა) წარმოადგენს დანაყოფებიან ვიწრო მინის ცილინდრს. დიდი დანაყოფები აღნიშნულია ყოველი მილილიტრის შემდეგ, პატარები—მილილიტრის მეათედნი ან მესამედი ნაწილის შემდეგ. ეს პიპეტები ეთვლება 1, 2, 5, 10 და 25 მლ მოცულობით. მათი საშუალებით შეიძლება გაიზომოს ნებისმიერი ხსნარის მოცულობა. მხოლოდ ცილინდრული პიპეტები ნაყლებ ზუსტია, ვიდრე გაფართოებულნაწილიანი (სურ. 28 ბ).

გაფართოებულია. პიპეტი წარმოადგენს წვერილ მინის მილს, რომელიც შუა ნაწილში გაფართოებულია. პიპეტის ზევიით, ვიწრო ნაწილში აღნიშნულია ერთი წრიული ხაზი, რომელიც შემოღარგლავს სრულიად განსაზღვრულ მოცულობას. პიპეტის ტუბულობა მილილიტრებში აღნიშნულია გაფართოებული ნაწილის ზედაპირზე. ასეთი პიპეტით სარგებლობისას შეიძლება ამოღებული მხოლოდ ისეთი მოცულობა ხსნარისა, რომლისთვისაც განკუთვნილია პიპეტი. გაფართოებული ნაწილი პიპეტში მზადდება 0,5 და 100 მლ-მდე.

იმისათვის, რომ გაეცნოთ პიპეტს, იქვეთან შემდეგნაირად. პიპეტის ქვედა ნაწილს ჩაუჭირებენ ხსნარში, რომელსაც შეიწოვენ პირით* ზევიით ნახვრეტისა. არ ირის საჭიროა პიპეტის წვერი ძალზე ღრმად არ იყოს ჩაშვებული ხსნარში, მაგრამ ამავე დროს აუცილებელია ყურადღება მიექცეოდეს, რომ პიპეტის ქვედა ბოლო ამოწოვის დროს ყოველთვის იმყოფებოდეს ხსნარში, წინააღმდეგ შემთხვევაში სითხე აღვილად მოხვდება პირში. შეწოვისას საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ პიპეტის ზევიით ბოლო დარჩეს მშრალი. იმის შემდეგ, რაც ხსნარის დონე აიწევს ქვედა ზევიით, სწრაფად დახურავენ პიპეტის ზევიით ნახვრეტს მარჯვენა ხელის საჩვენებელი თითით და უჭირაუთ რა იმავე ხელთ, ამოიღებენ პიპეტს ხსნარიდან.

ახლა პიპეტიდან ფრთხილად გამოუშვებენ ცოტ-ცოტა ხსნარს მანამდე, სანამ ხსნარის მენისკის ქვედა მხარე არ შეეხება მინაზე აღნიშნულ ხაზს. ამისათვის თითს ფრთხილად გადაწვევენ ან უბრალოდ ანელებენ თითის დაჭერას, ისე რომ ჰაერის ნეღა გადმოდეს პიპეტის შიგნით კანის უსწრაო ადგილებში; მაშინ ხსნარი იწვებს გამოსვლის. იმ მომენტში, როცა მენისკი შეეხება ხაზს, ისევე მაგრად დააჭერენ თითს, რითაც შეწყდება სითხის გამოდენა პიპეტიდან. მენისკის მდგომარეობის დაკვირვებისათვის საჭიროა დაცულ იქნას ის წესები, რომლებიც აღწერილია განყოფილებაში, ბიურეტების შესახებ.

ზოგჯერ მენისკამდე ხსნარის დაყვანის შემდეგ პიპეტის ქვედა ბოლოზე არჩება წვეთი, ამ წვეთს ამორებენ კოლბის კედელზე პიპეტის ბოლოს შეხებით. თუ პიპეტი ძალზე ღრმად იყო ჩაშვებული ხსნარში, პიპეტის გარეთა კედლებს ამშრალევენ ფილტრის ქაღალდით.

პიპეტიდან ხსნარის გამოსხმისას მისი ბოლო უნდა ეხებოდეს ჭურჭლის კედელს, და თვით პიპეტი იმყოფებოდეს ვერტიკალურ მდგომარეობაში, მაგრამ ძალზე მცირე დახრით. იმის შემდეგ, რაც მთელი ხსნარი გამოიღებება, აცდიან კიდევ 15 წამს და მხოლოდ ამის შემდეგ მოაშორებენ პიპეტის ბოლოს ჭურჭლის კედლიდან. ხსნარის მცირე რაოდენობა ყოველთვის არჩება წვეთში, მაგრამ ამას ყურადღებას არ აქცევენ, რადგან პიპეტის დამზადების დროს ხაზს აღნიშნავენ ხსნარის გამოღების ამ წესის დაცვით.

ხაზში კოლბები: დიდი მოცულობის საზომი კოლბები (250 მლ-დან 1 ლ-მდე) იზამება უმთავრესად სამუშაო ტიტრის ხსნარების დამზადებად. საზომი კოლბების 100-დან 500 მლ-მდე ზომიერად გამოიყენებენ აგრეთვე იმ შემთხვევაში, როცა საჭიროა საანალიზო ხსნარი მივიყვანოთ განსაზღვრულ მოცულობამდე, იმ ვარაუდით, რომ ავიღოთ შემდეგი განსაზღვრისათვის მხოლოდ ხსნარის ნაწილი. ასეთი ზერხი ნებას იძლევა მოვახდინოთ რამდენიმე განსაზღვრა ერთი წონაიდან.

§ 32. პლატინისა და სხვა მეთალეების ნაკეთობანი

პლატინის ნაკეთობის თვისებები და გამოყენება. პლატინა ძვირფასი მეთალია და მისთან მეთალებისა უნდა დაცულ იქნას განსაკუთრებული სიფრთხილი და ზუსტად დაცემათ მათდამი მოპყრობის წესი.

პლატინის ჭურჭლის გამოყენება ნებადართულია შემდეგი სახის სამუშაოებში**.

1. ტუტე მეთალების ქიმიური განსაზღვრა;
2. მჭეაში უხსნადი სილიკატების შეღობა, ან შეცობა ტუტე მეთალების კარბონატებთან;
3. სილიციუმის მჭეას განსაზღვრა;
4. მჭეაში უხსნადი ცეცხლგამძლე ჟანგეულების შეღობა ბორის ანჰიდრიდთან და ბიუტო-რიდთან.

* საჭიროა თავიდანვე გისწავლით შეწოვა პირით და არა ფილტვებით. იგულისხმება, რომ მანერ ნივთიერებანი (მაგ, ამონიუმის ხსნარი, ბრომი, ტუტის მარილები, სპილენძი, ვერცხლისწყალი და ასე შემდეგ) არ შეიძლება უშუალოდ პირით შეიწოვოს პიპეტში. ამ მიზნით გამოიყენებენ სხვადასხვა მოწყობილობას. ზოგჯერ შეიძლება მოვიტყუოთ შემდეგნაირად: პიპეტს რეზინის მილის საშუალებით შეუერთებენ ჩამრეცხის იმ გრძელ მილს, რომლიდანაც ჩვეულებრივ გამოიღებება წყალი, ახლა შეიწოვენ პირის ჩამრეცხის მოკლე მილიდან. ამ დროს პიპეტიდან პირი გაივლის ჩამრეცხში, ამიტომ მანერ ნივთიერებანი პირში აღარ მოხვდება.

** ГОСТ 5015—49.

ფტორწყალბადმცავისთან მუშაობა.

პლატინა ნიეთიერებების განსაზღვრა შეეძლება.

პლატინის, ნიკელის, კობალტის, ელექტროწონითი განსაზღვრა.

პლატინის, პლატინის ნაყეთობის იყენებენ საარბიტრაჟო ანალიზებში და კვლევების იხალ

ნაშთში. ამ ნაშთიდან სამუშაოების დროს პლატინა რომ არ დაზიანდეს, საჭიროა მისი თე-

რების კარგად ცოდნა.

პლატინა ძალზე რბილი მტალია. პლატინის ნაყეთობის სიმკვრივის მისაცემად მას ამზა-

ნებენ პლატინის შენადნობისაგან ირილიუმის მცირე რაოდენობასთან*.

პლატინის ნაყეთობა ტიმიური ზემოქმედების მიმართ ძალზე მდგრადია. მას აქვს ლღობის მა-

ღალი ტემპერატურა (1770°C) და სითბოს დიდი გამტარია. პლატინა არ იხსნება არც აზოტის,

არც წყლის და გოგირდის მქავეში. აზოტის და გოგირდის მქავეს, იგრეთვე მარილისა და გოგირ-

დის მქავეს ნარევი არ მოქმედებს მასზე. იგი არ იხსნება ფტორწყალბადმცავში, რომელიც ენერ-

გიულად სწრაფად მინის, კვანძისა და ფთხურის ნაყეთობას.

პლატინის ტიგელში შეიძლება გამოყენებულ იქნას ნალექების გასახურებლად $1100-1200^{\circ}$

ზე ზევით. სითბოგამტარობის გამო ტიგელში მოთავსებული ნალექი ძალზე მაღლ ხურდება

ტემპერატურამდე, მაშინ როცა ფთხურის ტიგელში მუშაობისას მათი მცირე თბოგამტარო-

ბის გამო სითბო იკარგება გამოსხივების შედეგად. ამიტომ პლატინის ტიგელის გახურებისას ბენ-

ზონის ან გაზის ნათურაზე მიიღება გათივებით უფრო მაღალი ტემპერატურა. იგულისხმება,

რომ პლატინის და ფთხურის ტიგელში ამ განსხვავებას არა აქვს მნიშვნელობა ელექტრომ-

ულურში გახურებისას.

გახურებული პლატინის ნაყეთობა ძალზე ჩქარა ცივდება, რაც საშუალებას იძლევა გახურე-

ბული ნალექი ალიდან გადმოტანის შემდეგ აიწონოს $10-12$ წუთის შემდეგ, იმ დროს, როცა ფთ-

ხურის ტიგელის სრული გათივებისათვის საჭიროა $35-40$ წუთი.

წონით ანალიზში უფრო ხშირად იყენებენ პლატინის ტიგელსა და ჯამებს. პლატინის ჯა-

მებს იყენებენ საანალიზო ნიეთიერების ფტორწყალბადმცავითი ვასახსნად, ტუტე მტალეების

განსაზღვრავად, ელექტროანალიზში და სხვა მიზნებისათვის.

პლატინისა და მუშაობის წესები. 1. გაზის ან ბენზონის ალიდან პლატინის გახურებისას საჭი-

როა უზრაოდება მივაქციოთ იმას, რომ ალი იყოს უფერული. თუ სარგებლობენ მბოლავი ან მანა-

თხელი ალით, რომელიც შეიცავს არასრული წვის პროდუქტებს, ნახშირბადის ნაწილაკები

წარმოქმნის პლატინისაგან კარბიდს, შემდეგ გახურებისას კარბიდის ნახშირბადი იწვევს (გამო-

იწვევს), პლატინის ზედაპირი მსხერვედი ხდება და მისგან დროთა განმავლობაში სცილდება

მეტალის წვრილი ფურცლები. უფრო ალით სარგებლობის დროს პლატინას უნდა ჰქონდეს

ალის მხოლოდ ზედა ნაწილი, არ შეიძლება ტიგელის შებენი ალის შუა ნაწილში, რადგან აქ არ

ხდება ალის სრული წვა.

2. პლატინის ტიგელში არ შეიძლება გახურდეს მძიმე მტალეები და მათი ისეთი შენაერთები,

რომელთაც შეუძლიათ აღდგენა მტალამდე. პლატინა ადვილად შეიღებება მრავალ მტალე-

თან, რის გამოც ხდება ფხვიერი, მსხერვედი და ამის გამო იშლება ნაჭრებად. ასეთ მტალეებს მი-

ეცუთვნება ტყვია, ბისმუტი, სპილენძი, რკინა და სხვა, ისეთივე მოქმედების იწვევს მტალეების

ფინგელები, როცა მას წვავენ ფილტრთან ერთად. ფილტრის წვის დროს წარმოქმნილ ნახშირ-

ფინგს შეუძლია ალიდგინის მტალეების ქანგეულები თავისუფალ მტალამდე და ამის გამო ტიგე-

ლი ფუჭდება. ამავდ მიზეზით არ შეიძლება პლატინის ტიგელში გახურდეს მძიმე მტალეების ნიტ-

რატები აღდგენების თანაობისას.

3. არ შეიძლება ავოროტქლოთ და გავახუროთ პლატინის ტიგელში სამეფო არაყი, ან ისეთი

ხსნარების და ნიეთიერებების ნარევი, რომლებიც გამოყოფენ თავისუფალ ქლორს და ბრომს.

ასეთ ნარევეს მიეცუთვნება, მაგალითად, დამქანველები (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ და სხვ.) მარილმქა-

ვას ან ქლორიდების და ბრომიდების თანაობისას.

4. არ შეიძლება გახურდეს პლატინის ტიგელში ფოსფორისა და დარიშხანის ნაერთები, აღმდ-

გენელების თანაობისას. ფოსფორი და დარიშხანი მაღალ ტემპერატურაზე ადვილად უერთდება

პლატინის და იწვევს ტიგელის გაფუჭებას.

5. არ შეიძლება გახურდეს პლატინის ტიგელში ნატრიუმის სულფიდი ან მათი წარმოქმნე-

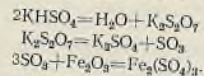
ლი ნიეთიერებანი და მათი ნარევი (მაგალითად, ნატრიუმის სულფატისა და ნახშირის ნარევი).

* პლატინის ნაყეთობის სიმტკიცის გაზრდის მიზნით, ამჟამად ტიგელსა და ჯამებს აზო-

დებენ შესქელებულ ზედა ნაწილით.

6. პლატინის ტურქელში არ შეიძლება გახურდეს ან გალღვას მწვავე ტუტეები.
7. ის ნივთიერებები, რომლებთანაც ნებადართულია პლატინის ტურქელში მუშაობა, აგრეთვე მოქმედებენ პლატინაზე. ასე მაგალითად, სოდასთან ან პიროსულფატთან თითოეული შედეგად ლობისას შეიმჩნევა პლატინის ტურქელის წონაში დაცლება (რამდენიმე მათელი მილიგრამით). ამას ანგარიშს არ უწევს, მით უმეტეს, რომ აღნიშნული ნივთიერებები მოქმედებს მხოლოდ პლატინის ზედაპირზე და არ აფუჭებენ მას, სოდა ნაყლებს მოქმედებს პლატინაზე, ეოდრე პიროსულფატი. სოდასა და გვარჯილისთან შედარება იწვევს წონის შესამჩნევ დანაკარგს.
საჭიროა აგრეთვე მხედველობაში მივიღოთ, რომ პლატინის კვალს, რომელიც ხსნარში გალღვის შემთხვევაში შედგება, შეუძლია გამოიწვიოს ანალოზის შემდეგ მსვლელობაში ერთგვარი გარეთულება.

პლატინის ტურქელის გახუფთავება. გაქუჩიანებული ტურქელის გახუფთავება ჯერ უნდა შედეგად აზოტის ან მარილის მქაფითი დამუშავების გზით. აუცილებლობის შემთხვევაში დამუშავებას ახდენენ გაცხელებით. თუ ეს საჭირო არ შეეძლოს, მაშინ მიმართავენ ტიგელში შესაბამისი გალღობის წესით გასუფთავებას. ყველაზე ენერგიულად მოქმედებს კალოუმის პიროსულფატი ან ბისულფატი. გასუფთავებისათვის ტიგელში ათავსებენ 2—3 გრამ ერთ-ერთ ამ მარილთაგანს და ახურებენ გალღობამდე. თან ცდილობენ, რომ ტემპერატურამ ძლიერ არ მოიმატოს, მაგრამ საჭიროა, რომ ტიგელში მასა გალღვას და თვით ტიგელი გახურდეს წითელ ვარვარებად. ტიგელს რამდენიმე წუთის იკავენ ან მდგომარეობაში, შემდეგ აცივენ და შენაღობს ხსნიან ცხელ წყალში კალოუმის ბისულფატის (ან პიროსულფატის) მოქმედება მეტალის ქანგულზე, რომლითაც გაქუჩიანებულია ტიგელი, მაგალითად, Fe_2O_3 -ზე დამყარებული შემდეგ რეაქტაზე:



ზოგჯერ რამდენიმე გახურების შემდეგ პლატინის ზედაპირი ხდება რუხი ფერის და კარგავს პლატინის ნაყეთობისათვის დამახასიათებელ ელვარებას. ეს აიხსნება პლატინის გალღობის პროცესის დაწყებით. თუ გადარისტალების პროცესი არ შეჩერდება, მაშინ პლატინა მსხერევალი ხდება და უჩინდება ბზარები.

გალღობისათვის პროცესის შესაჩერებლად ტიგელის ან ფინჯანის ზედაპირი გვხვებით სველი კვარცის სილის დამარგვლებული მარცვლებით. უმჯობესია პლატინის ტიგელი გასაჩერებლად ჩაედოთ პლატინის მსხვილი მავთულის სამკუთხედში. თუ ასეთი სამკუთხედი არა გვაქვს, შეიძლება ჩვეულებრივი ფიფქურის სამკუთხედის ხმარება, მაგრამ ყურადღება უნდა მიექცეს მის სისუფთავეს. ზოგჯერ ნახშირ სამკუთხედებზე წარმოიქმნება ქანგის ნივთიერებები ან ფიფქური გაქუჩიანებულია სხვა მეტალების ქანგეულებით. ასეთი სამკუთხედებით სარგებლობა არ შეიძლება. მოვთავსებთ რა სუფთა ტიგელის ფიფქურის სამკუთხედში, ყურადღება უნდა მივაქციოთ იმას, რომ ტიგელი არ შეეხოს რკინის მავთულს, რომელზეც წამოკმულია ფიფქურის სამკუთხედის მილი; ეს შეიძლება მოხდეს მაშინ, თუ ფიფქურის მილი გატეხილია და რკინის მავთული გამოშვებული გარკვეულ მანძილზე.

პლატინის შენადნობი ირიდუმთან მაღალ ტემპერატურაზე ($1000^{\circ}C$ ზევით) რამდენადმე აქროლია. ამიტომ ასეთ მაღალ ტემპერატურაზე გახურების შემდეგ ხდება ტიგელის წონის რამდენადმე (0,2—0,3 მგ) შემცირება.

სხვა მეტალებისგან დამზადებული ტურქელი და მოწყობილობა.

ზოგიერთ შემთხვევაში უხეშათი ოქროს, ვერცხლის, ნიკელის და რკინის ტიგელების და ქამების გამოყენება.

ოქროს ტიგელები და ქამები მოხერხებული ტუტეებთან შედეგად ლობისას ან ტუტე ხსნარის აორთქლების შემთხვევაში. ოქროზე ტუტე არ მოქმედებს. ამავე მიზნისათვის შეიძლება გამოყენებულ იქნას ვერცხლის ტურქელიც.

ოქროს ლობის ტემპერატურა აღწევს 1050° , ვერცხლის კი 960° , ამიტომ ვერცხლის, ან ოქროს ტიგელებში შედგომის დროს არ შეიძლება ბენზინის ან გაზის ნათურების გამოყენება, რადგან ტიგელი ამ დროს შეიძლება გაღვას.

ნიკელის ტიგელებს იყენებენ აგრეთვე უხსნალი ნივთიერების შესაღობად ტუტეებთან ან ნატრიუმის ზეფანგთან. ეს ნივთიერებები შესაძლებელია მოქმედებს ტიგელის მასალაზე და გარკვეული დროის გავლის შემდეგ გამოდიან წყობიდან. მაგრამ ნიკელისა და რკინის ტიგელები საკმაოდ



ნახ. 29. ფოლადის საწყი.

ნაწილისა და რკინის ტივლების გამოყენება არ შეიძლება, თუ სიანალიზო ნივთიერებაშია.
შედეგად უნდა განისაზღვროს რკინა ან ნიკელი.

ნაწილი ნივთიერებების (ზოგიერთი მინერალები, ფეროშენიანობებით და სხვა) დასაწერლმა-
ნაწილი საკვებობენ ფოლადის როდინით (ნახ. 29).

საქარბო და სიწარმო ლაბორატორიებში ნიმუშის გასაფხვერებლად იყენებენ მექანიკურ
ბოლონს, რომელშიც ფილთაქვა ბრუნავს ელექტრომტორის საშუალებით.

§ 33. მიკრო- და ულტრამიკროკაოდინობითი ანალიზი

ანალიზის ჩვეულებრივი რაოდენობითი, კერძოდ წონითი და მოცულობითი
შეთოდების ნაკლია ანალიზისათვის ნივთიერების დიდი რაოდენობის საჭიროება.
ეს ნაკლი შეიძლება აღმოიფხვრას სპეციალურ შემთხვევაში, თუ ვისარგებლებთ
რაოდენობითი ანალიზის მიკრო- და ულტრამიკრომეთოდებით, რომლებიც გამო-
სადგეია რამდენიმე მილიგრამი და მიკროგრამი ნივთიერების ანალიზისათვის*.
ჩვეულებრივი ანალიზის და მიკროანალიზის მეთოდების ქიმიური საფუძველი
ერთი და იგივეა, რადგან ორივე შემთხვევაში მიმდინარეობენ ერთნაირი ქიმიუ-
რი რეაქციები. ძირითადი განსხვავება მდგომარეობს ექსპერიმენტის ტექნიკაში
და გამოყენებულ აპარატურაში.

მიკროანალიზისათვის საკმარისია 0,01—10 მგ ნივთიერება, ულტრამიკროანა-
ლიზისათვის კი — რამდენიმე მიკროგრამი. ასეთი მცირე რაოდენობა არ შეიძ-
ლება აიწონოს ჩვეულებრივ ანალიზურ სასწორზე. ამიტომ ულტრამიკროანალი-
ზის თავისებურება მდგომარეობს სპეციალური სასწორების გამოყენებაში. სას-
წორები სხვადასხვა კონსტრუქციისაა. სასწორის ერთ ძირითად ნაწილს წარმოად-
გენს წმინდა კვარცის ძაფი, რომელიც დამაგრებულია ერთი ბოლოთი დახრილ
მდგომარეობაში. ასაწონ ნივთიერებას მოათავსებენ ჩამოკიდებული ძაფის დამა-
გრებულ ბოლოზე და განსაზღვრავენ ვადაზრის კუთხეს მისი პირვანდელი მდგო-
მარეობიდან. ეს კუთხე პროპორციულია ნივთიერების წონისა.

უფრო გავრცელებულია სასწორი კვარცის ძაფით, რომელიც პორიზონტალუ-
რად ეხვევა. ამ ძაფის შუაში ჯვარედინად მიმაგრებულია პორიზონტალური კვარ-
ცის უღელი. გადატვირთვის გავლენით უღელის მხარეთაგანი გადაიხრება პორი-
ზონტალური მდგომარეობიდან. იგი მიჰყავთ თავდაპირველ მდგომარეობამდე,
კვარცის ძაფის მოჭერით და საზღვრავენ მოჭერის კუთხეს, რომელიც იწვევს ზედ-
მეტ გადატვირთვას.

განხილული ანალიზის მეთოდების სხვა თავისებურება მდგომარეობს იმაში,
რომ ყველა ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს ძალზე მცირე მოცულობის ხსნარებ-
ში, რომლებიც ხშირად არ აღემატებიან მილილიტრის რამდენიმე მეათასედ ნა-
წილს. ყველა დაღუქვას ასრულებენ პატარა სინჯარებში, გაფილტვრის მაგიერ
მიმართავენ ცენტროფუგირებას და ა.შ. ულტრამიკროანალიზში ძალზე მცირე
მოცულობის ხსნარებით მუშაობისას იყენებენ მიკროსკოპს. ყველა ქიმიურ რეაქ-
ციას აწარმოებენ მიკროსკოპში მიკროსკოპის სასაგნე მაგიდაზე. სპეციალუ-
რი მექანიკური მოწყობილობანი — მიკრომანიპულატორები საშუალებას იძლე-
ვა მიკროსკოპული გასასაზღვრავე ნივთიერებით გადაადგილდეს ობიექტივის
ხედვის არეში სამი მიმართულებით — წინ და უკან, ზევით და ქვევით, მარჯვნივ
და მარცხნივ. მცირე რაოდენობა ნივთიერებასთან მუშაობა ძალზე აჩქარებს ანა-

* იხ. მაგალითად, И. П. Алимариц, М. И. Петрикова, Неорганический
ультрамикрoанализ, 1960; И. М. Коренман, Количественный микрохимический,
анализ, 1949.

ალიზის ყველა ტექნიკურ ოპერაციას. ეს მიკროანალიზის ერთ-ერთი თავისებურებაა ბათავანია.

მთავარი უზერხელობა განხილულ მეთოდებისა არის ნივთიერების ყოველგვარი შესაძლო დანაჯარგის აცილების აუცილებლობა, რადგან ამ დანაჯარგის ფარდობითი გავლენა იზრდება საანალიზო ნივთიერების რაოდენობის შემცირების მიხედვით.

ულტრამიკრომეთოდების განვითარებას დიდ 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. ქიმიური რეაქტივები

ანალიზის კარგი შედეგების მიღება, უპირველეს ყოვლისა, დამოკიდებულია ანალიზის სწორი მეთოდის შერჩევაზე და გამოში ხელსაწყოების სიზუსტეზე. მაგრამ ძალზე არსებითი, ხშირად კი გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ანალიზის დროს ხმარებული რეაქტივების—მაგ. ენების, ტუტების და ა. შ. სისუფთავეს.

ანალიზის შედეგები შეიძლება სრულიად დამახინჯებული იყოს, თუ სარგებლობენ ისეთი რეაქტივებით, რომელიც შეიცავს მინარევებს, განსაკუთრებით განსაზღვრავ ელემენტს და თუ ამ მინარევის 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 გამოუსადეგარია წარმოებისათვის, რადგან მიღებული მინა ყვითლად იქნება შეფერილი. რკინის განსაზღვრისათვის სილის წონაკს ალღობენ სიდასთან, შემდეგ ხსნიან მარილმჟავით და რკინას საზღვრადენ კოლოიდიურად. სილის შენაღობის განვიტრალბაზე იხარება არანაკლებ 20—25 მლ. მჟავასი. აღვილო დისანახია, რომ თუ მარილის მჟავა შეიცავს რკინის მინარევის თუნდაც 0,001%-ს, მაშინ ნაბოენი რკინა დაახლოებით ორჯერ მეტი იქნება, ვიდრე სინამდვილეში შეიცავდა მას სილა და, შესაბამავე, კარგი ხარისხის სილა მიჩნეული იქნებოდა უკარგისად.

მოყვანილი მაგალითი გვიჩვენებს, რომ ანალიზის დროს აუცილებელია დიდი ყურადღება მიექცეს ხმარებული რეაქტივების სისუფთავეს. ამასთან, ჰშიორად სუფთა ნივთიერებების მიღება, რომლებიც სრულიად არ შეიცავს მინარევებს წარმოადგენს მეტად ძნელად განსახორციელებელ ამოცანას. ჩვეულებრივ, გულმოდგინე გაწმენდის შემთხვევაში* შეიძლება მიღწეულ იქნას მინარევების მოცილება მეტი ან ნაკლები ხარისხით, მაგრამ არა სრული მოცილება. ბევრ შემთხვევაში არ არის აუცილებელი დიდი სისუფთავის რეაქტივების ხმარება; ასე, მაგალითად, ზემოთ მოყვანილ მაგალითში საკმარისია რკინის შემცველობა მჟავაში შევამციროთ 10-ჯერ, რომ მის მიერ გამოწვეულ ედომილებას არ ჰქონდეს არსებითი მნიშვნელობა. სილაცტში სილოცუშის ორტანვის განსაზღვრის დროს გამოყენებულ მარილმჟავაში რკინის მინარევი, როგორც ჩანს, არავითარ გავლენას არ მოახდენს ანალიზის სიზუსტეზე. ამიტომ ჩვეულებრივ არ მოითხოვენ, რომ რეაქტივებში სრულიად არ იყოს მინარევები; გაყოლებით მნიშვნელოვანია ვიცოდეთ, თუ სახელდობრ რამდენი და როგორი მინარევი არის თითოეულ რეაქტივში და თითოეულ ცალკე შემთხვევაში გამოვიყენოთ საჭირო ხარისხის რეაქტივი.

* რეაქტივების გასწმენდალ სარგებლობენ სხვადასხვა ხერხით. ყველაზე მეტად გამოიყენებენ გადარისკილების მეთოდს (ზოგჯერ ორ- ან სამჯერ), რომლის დროსაც დიდი რაოდენობა მინარევებისა რჩება დღდა ხსნარში. თხევად რეაქტივებს ასუფთავებენ გამოხლით. ზოგიერთ მყარ ნივთიერებას ატროლებენ (მაგალითად იოდს). დაწვრილებით გასუფთავების ხერხების შესახებ იხ. მაგალითად, წიგნი: Ю. Корякии, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.

საშუალო კაპიტალში ქიმიური რეაქტივები კლასიფიცირდება შემდეგნაირად: უმაღლესი სი-
ნაღწის რეაქტივებს აქვთ მარკა „ქიმიურად სუფთა“ (ქ. ს.), რეაქტივებს უფრო მეტი რაოდენ-
ობის მინარევებით—„ანალიზისათვის სუფთა“ (ა. ს.) და ბოლოს, კიდევ რამდენიმე ნაკლები სი-
ნაღწის რეაქტივს ეწოდება „სუფთა“ (ს.). ჩვეულებრივ რეაქტივების მხოლოდ ამ სამ კატეგო-
რიას იყენებენ ანალიზურ პრაქტიკაში.

როგორც მოვანილი მაგალითებიდან ჩანს, სრულიად არ არის აუცილებელი ყველა შემთხვე-
ვაში ვისარგებლოთ ქიმიურად სუფთა რეაქტივებით, ხშირად გამოიყენებენ აგრეთვე რეაქ-
ტივებს მარკებით „სუფთა ანალიზისათვის“ და „სუფთა“.

ქიმიური ნივთიერებები, რომელთაც არ გაიარეს სპეციალური (ე. წ. ტექნიკური) გაწმენდა,
ანალიზისათვის 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 მარილმკვასა და
ნატრიუმის კარბონატში; შედარებისათვის მოცემულია აგრეთვე მინარევების დასაშვები რაოდენ-
ობა ტექნიკურ პროდუქტებში (პროცენტებში).

მ ა რ ი ლ ის მ ჟ 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
შიმე მეტალები	0,0002	0,0005	0,001	—
არაპროლალი ნაშთი	0,001	0,002	0,01	—

ნ ა ტ რ ი უ მ ის კ ა რ ბ 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	—

მხედველობაში იღებენ რა რეაქტივების დიდ სისუფთავეს, მათი გამოყენებისას საჭიროა დაცულ
იქნას მთელი რიგი სიფრთხილე, რომ თავიდან იქნას აცილებული გარეშე ნივთიერებებით მათი
გაჰუჭყიანება. რეაქტივები უნდა შევიწხოთ მინის ჭურჭელში ან საცობიან ქილაში; მინის ჭურ-
ჭელზე უნდა მივკრას ქაღალდი, რომელზეც ეწერება რეაქტივის დასახელება და აღნიშნული იქ-
ნება მისი კლასიფიკაცია (მარკა). რეაქტივის ამოღება საჭიროა შპატელით ან კოვზით, და არა ქა-
ღალდით ან ბელბით. იმის შემდეგ, რაც ამოღებულია საჭირო რაოდენობა, ქილას მაშინვე ხუ-
რავენ საცობით. ზოგიერთი რეაქტივი აუცილებლად უნდა დავიცვათ სინესტის ან პაერის ნახშირ-
ბრყინა გავის მოქმედებისაგან (მაგალითად, NaOH). ამ შემთხვევაში ქილის ყელსა და საცობს
აპარადინებენ. ზოგჯერ რეაქტივი უნდა დავიცვათ სინათლის მოქმედებისაგანაც (მაგალითად,
AgNO₃, KJ და ა.შ.).

თხევად რეაქტივებს, განსაკუთრებით მკაფებს, უნდა ეინახავდეთ მინის შუშებში მიხეხილი
მინის საცობით; რეზინის ან კორპის საცობების გამოყენება ამ შემთხვევაში დაუშვებელია, რადგან
იხიან ორთქლის მოქმედებით აღვიდად იშლებიან და აჰუჭყიანებენ სითხეს. ტუტის ხსნარებს ხუ-
რავენ მინის არამიხეხილი (უშლიფო) საცობებით. წინააღმდეგ შემთხვევაში საცობი ამოიჭმება
და გარკვეული დროის შემდეგ ჭურჭელს ევლარ გაეხსნით.

განსაკუთრებულ მოთხოვნებს უყენებენ რეაქტივებს, რომლებიც გამოყენებულია ძალზე სუ-
ფთო მასალების ანალიზისათვის (ნახვეარგამტარები და სხვა). უპირველეს ყოვლისა, აქ დაუშვებ-
ელია 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 რეკომენ-
დებულია დამატებით გაიწმინდოს იონგამცელებით, რომლებიც მოთავსებულია პლასტმასის
მილზეში.

მეავეები, აგრეთვე ამიაკი, რომლებიც ტრანსპორტირებული იყო მინის ჭურჭლით, შეიცავენ
ბევრ მინარევებს; ეს მასალები აუცილებელია გადაიდნოს. ზოგჯერ გადადენიან გაცხელების
გარეშე; ამისათვის ექსტრაქტორის ძირზე ასხამენ კონცენტრირულ HCl (ან NH_3), მის ზედათ კი ათავსებენ
ლია პლასტმასის ჭურჭელს ბიდისტილატით. 1—2 ლლის შემდეგ მეავეს (ან ამიაკის) კონ-
ცენტრაცია თანაბრდება და პლასტმასის ჭურჭელში მიიღება მინარევებიდან თავისუფალი 20%-
იანი მარილის მეავე (ან ამიაკი).

ასეთი ანალიზებისათვის გამოყენებული ყველა რეაქტივი საჭიროებს სპეციალურ გაწმენ-
დის, რომელსაც აწარმოებენ ექსტრაქციის, თანდალეჭვის და სხვა მეთოდების გამოყენებით.

წონითი ანალიზის ოპერაციების ტექნიკა

§ 35. ანალიზისათვის ხსნარებისა და ჰურჭლის მომზადება

ჰურჭლის გასუფთავება. გამოყენების წინ ჰიმიური ჰურჭელი გულმოდგინედ უნდა გაირეცხოს. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ჰიქების სისუფთავეს, რადგან ნალექი ძლიერ შეკრავს ეცრის მინის ზედაპირის გაჭუჭყიანებულ ადგილებს, და ასეთ შემთხვევაში ძნელია ნალექის რაოდენობრივად გაღატანა ფილტრზე. მინის ჰურჭლის სისუფთავის ნიშანია მინის შიგნითა ზედაპირის თანაბარი დასველება. შემოწმებისათვის ჰიქაში (ან სხვა ჰურჭელში) ასხამენ წყალს და ზრუნვითი მოძრაობით ავლებენ კედლებს, შემდეგ წყალს გადაღვრიან და უკვირდებიან თანაბრად დასველდა თუ არა ჰურჭლის კედლები. ცუდად გასუფთავებული ადგილები არ სველდება ან მათზე შერჩება წვეთები.

ჰურჭლის გასუფთავებისათვის პირველად შექანიკურ საშუალებებს იყენებენ. ჰიქებს რეცხავენ წყლით ჯაგრისი დახმარებით. კოლბების გასუფთავება შესაძლებელია მათში დაწვრილმანებული და წყლით უხვად დასველებული ქაღალდის მასის (ქაღალდის ნავლელების) შენქრევიით, თუ მექანიკური გასუფთავება სასურველ შედეგს არ იძლევა, მიმართავენ ჰიმიურ საშუალებებს. უფრო ხშირად სარგებლობენ ქრომის ნარევით, რომელიც წარმოადგენს კალიუმის ან ნატრიუმის ბიქრომატის ხსნარს გოგირდმჟავაში*. ქრომის ნარევი ასხამენ გაჭუჭყიანებულ ჰიქაში ნახევრამდე და შემდეგ, აბრუნებენ რა მას დახრილ მდგომარეობაში, ასველებენ კედლებს, რის შემდეგ ქრომის ნარევი გაღმოსახამენ ქილაში, რომლიდანაც ის დაასხენ.

ქ რ ო მ ი ს ნ ა რ ე ვ ი ა ნ ს ა ჰ ი რ ო ა ფ რ თ ხ ი ლ ა დ მ უ შ ა ო ბ ა; აუცილებლად თვალი უნდა ვადევნოთ რომ ის არ მოხვდეს ტანსაცმელს ან სხეულს. ამ შემთხვევაში ქრომის ნარევი სხეულის დაზიანებული ნაწილიდან დაუყოვნებლივ უნდა ჩამოირეცხოს ცივი წყლის დიდი რაოდენობით უშუალოდ ონკანიდან.

ძალიან კარგია ჰურჭლის გარეცხვა $\sim 0,1N \text{ K MnO}_4$ -სა და კონცენტრირებული გოგირდმჟავას თანაბარი მოცულობების ნარევი. სარგებლობენ აგრეთვე კალიუმის პერმანგანატის ტუტე ხსნარით, კალიუმის ან ნატრიუმის სპირტხსნარით და სხვ. ცხიმისაგან გასუფთავება ყველაზე უფრო კარგად ხერხდება მწვანე ტუტეების გამოყენებით.

ამ წესების, გარდა ჰურჭლის გასუფთავებისათვის შეიძლება წყლის ორთქლით სარგებლობა. ორთქლის წარმომქმნელად იყენებენ საცობით დახურულ კოლბას, რომლის საცობში ჩადგმულია გრძელი მინის მილი. კოლბაში წყალს იცხებენ ალულებამდე, ხოლო მილზე გაღმობიკრავებულა ჰიქი. მილიდან ამოსული ცხელი ორთქლი კარგად ასუფთავებს მინის ზედაპირს.

გასუფთავების შემდეგ ჰურჭელს 2—3-ჯერ გამოავლებენ გამოხდილ წყალს; შეგნიდან ჰურჭლის ხელსახოციტ გამოშრალება დაუშვებელია.

წონაჰი. საანალიზო ნიმუში უნდა ინახებოდეს სუფთა მშრალ ბიუქსში ან ქილაში. წონავს წონიან ანალოზურ სასწორზე 0,1 მგ სიზუსტით. პირველად გაივებენ საათის მინის წონას, შემდეგ იღებენ ნიმუშის საჭირო რაოდენობას და გადაიტანენ მას აწონილ საათის მინაზე. ეს კარგად ხერხდება ცულულოიდის აქანდაზით. ერთგვარი ჩვევის მიღებისას აუწონაეად ხერხდება ნიმუშის დაახლოებით საჭირო რაოდენობის ალება, რის შემდეგ აწონით აზუსტებენ მესამე და მეოთხე ნი-

* ქრომის ნარევის მოსამზადებლად 5—6 გ კალიუმის ან ნატრიუმის ბიქრომატს ხსნიან 100 მლ წყალში და მიღებულ ხსნარში ასხამენ 100 მლ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას.

შანს. დამწევა ჯობს ჯერ დაბლოკვითი წონა აწონის ტექნიკურ სასწორზე და შემდეგ აწონი დამთავრის ანალიზურ სასწორზე.

დიდი რაოდენობა ანალიზების ერთდროულად შესრულებისას ხშირად იღებენ ისეთ წონას, რომელიც უდრის ზუსტად გრამების მთელ რიცხვს, ან საერთოდ მეთვით ნიშნების მცირე რიცხვს შეიცავს (მაგალითად, 1,0000 ან 0,5000 გ). ასეთი აწონით მომღვწო განგაროშება პარტიკულა და მნიშვნელოვნად ჩქარდება, თუმცა თვით აწონი, რასაკვირველია, მოითხოვს მეტ დროსა და გარკვეულ ჩვევას.

შემდეგ წონას გადაიტანენ ჭიქაში (ან ჭაშში). ამისათვის წონაიან შინას გადმოიღებენ სასწორის ქამრიდან და ფრთხილად დასრიან ჭიქაზე, ამ დროს ნივთიერების დიდი ნაწილი ჩაყვავდება მიწიდან ჭიქაში. ნივთიერების დარჩენილ წვილ ნაწილს აშორებენ საათის მინის ნაპირზე ნელო დაცულებით. წონაის უკანასკნელ კვალს გამრეცხი კოლბიდან წყლის ქველით ჩარეცხავენ ჭიქაში. თუ ნივთიერება წყალში არ იხსნება, მაშინ შეიძლება ჩვეულებრივ, პატარა ზომის ფუნჯით სარგებლობა, რომლის ბეწვის ბოლოებით გულდასმით ჩაყრიან ჭიქაში ნივთიერების კვალს ისე, რომ გამტვრება არ მოხდეს. ფუნჯზე მიკრულ უწეროლ ნაწილსაც ასე აშორებენ: ფუნჯის ბეწვებს ღვნიან საათის მინის ნაპირებზე და შემდეგ სწრაფად აშორებენ შინას, ამ დროს ბეწვები სწრაფად სწორდება და მათ შორდება მიკრული ნაწილაკები. ფუნჯი უნდა ინახებოდეს სუფთადად ამისათვის მისი ბის სახელურის ბოლოს ჩადგანენ სიკობის ნახვრეტში და მოათავსებენ მშრალ სუფთა სინფარაში, რომელსაც ხუროვენ იმავე სიკობით.

ზოგჯერ საჭიროა წონაის კოლბაში გადატანა. ამ შემთხვევაში ნივთიერებას ურიან მშრალ ქამრის საშუალებით, რომელიც კოლბის ყელშია ჩადგმული. უკეთესია მოვლე, ფართოყელიანი ქამრის (ე. წ. ფხვნილების ქამრი) გამოყენება სხვადასხვა წონაის ნაწილ შეიძლება ქამრის ყელში შეჩერდეს. ხშირად არასწორი მუშაობის დროს, როცა წონაი ქალიან დიდი უღუფებით გადაეჭოთ კოლბაში, ნივთიერების ნაწილი მთლიანად ავსებს ქამრის ყელს და მჭიდროდ ჩერდება მასში. მაშინ უნდა გეცადოთ ნივთიერება ქამრის ყელიდან ჩაგბერტყვით კოლბაში ქამრზე ნელო დაეცულებით.

წყლით ჩარეცხვა ჯობია ევრიდით, განსაკუთრებით იმ შემთხვევაში, როცა წონაი წარმოადგენს უწყლო მარალს, რომელსაც უნარი აქვს მიიერთოს წყალი. კოლბის ყელში გაჩერებული ნივთიერება, შეუპირდება რა წყალს, ფუჭდება და ქედავს ქამრს, რის გამოც ზოგჯერ საჭირო ხდება წონაის ახლად აღება. წონაის კვალის წყლით ჩარეცხვა შეიძლება მხოლოდ მის შემდეგ, როცა მთელი ნივთიერება ჩაყრილია კოლბაში.

საქარხნო ლაბორატორიებში წონაის ჩვეულებრივ იღებენ მეტალის (ალუმინის) ნაწი, სილინაი ის ადვილად, დანაკარგის გარეშე, ჩაყრება ჭიქაში. შავი შენადნობის (ფთხალი, თუჩი და სხვ.) ნიმუშის ანალიზის დროს, იყენებენ დამაგნიტებელ პინცეტს ან კალამს, რომლებითაც მოხერხებულია ნაქლობის მცირე რაოდენობის აღება. ასეთ შემთხვევაში გაიკლებით სწრაფად შეიძლება ზუსტი წონაის აღება.

ზოგჯერ წონაის იღებენ სხვაობით: ნიმუშს ტარასთან ერთად (მაგალითად სინფარაში) წონიან, შემდეგ გადაყრიან პირდაპირ ჭიქაში ნიმუშის გარკვეულ რაოდენობას და ნაშთს ხელახლა წონაან. წონაის რაოდენობას პოულობენ რი აწონის სხვაობით. ეს წესი გამორიცხავს დანაკარგს ნივთიერების საათის მინიდან ჭიქაში გადატანისას. ამას გარდა, მნიშვნელოვნად მცირდება ნივთიერების პიგროსკოპიულობით გამოწვეული შეცდომა.

წონაის გახსნა. გამხსნელად იყენებენ წყალს ან მგავას. თუ ნივთიერება წყალში ხსნადი, მაშინ ჭიქაში კედლებზე ჩაყოლებით ფრთხილად ასხამენ მცირეოდენ წყალს. უკეთესია ცხელს და ბრუნვითი მოძრაობით აურევენ ჭიქის შიგთავსს.

წყალში უხსნად ნივთიერებას ამუშავენ მგავებით, ჩვეულებრივ გოგირდის, მარილის, აზოტის ან მათი ნარევი. ხშირად ასეთ წესს იყენებენ წონაის ასხამენ მცირე ოდენობით წყალს და მხოლოდ შემდეგ დაასხამენ მცირე უღუფებით გამხსნელს.

მეტალებისა და კარბონატების გახსნის მგავაში, აგრეთვე ხსნარების დუღილის დროს, ხდება გაზების ენერგიული გამოყოფა. გაზის ბუშტებს ზედაპირული აკვის სახით თან მიჰქვით სითხის გარკვეული რაოდენობა. დანაკარგის თვითდან ასაცილებლად ჭიქას უნდა დავახტოთ საათის მინა ისე, რომ მინის ამოზურცული ზედაპირი მიმართული იყოს ქვევით (ჭიქის შიგნით). მაშინ სითხე, რომელიც გაზის ბუშტების თან მიჰქვს, შეჩერდება მინის ზედაპირზე, მიედინება მისი ცენტრისაკენ და ისევ ჭიქაში ვარდება. ნიმუშის გახსნელად აგრეთვე შეიძლება კონსტრუქციული ჭიქების ან კონსტრუქციული კოლბების გამოყენება, რომლებშიც ჩადგმულია მოკლეყელიანი ქამრი. ამ ქამრიდან ასხამენ გამხსნელს; წარმოქმნილი სითხის შეხვედრა ჩერდება ქამრის ზედაპირზე და ისევ ჭიქაში ჩადინდება.

ზოგჯერ საათის მინის ან ძაბრის შიგა ზედაპირზე გროვდება ძალზე ბევრი სითხე, ამასთან კი-
ვი ნაბიჯისა და ზანის შორის წარმოიქმნება ჰიდრაველიკური საყეტი და გაზის ან ორთქლის შემ-
ადნე გამოყოფისას სითხე გაიშვება. ამ შემთხვევაში აუცილებელია მინის ან ძაბრის მცირეოდენი
წინა წაღობა სითხე ჩაიღიდეს კიქაში. მოხერხებულია აგრეთვე კიქის ნაპირზე მოღუნული მინის
შეღის მოთხრობა. გახსნის დამთავრების შემდეგ სითხეს საათის მინისაგან, ან ძაბრისაგან, გამრე-
ცის კოლბის წყლის ქველით ჩარეცხავენ უკან კიქაში.

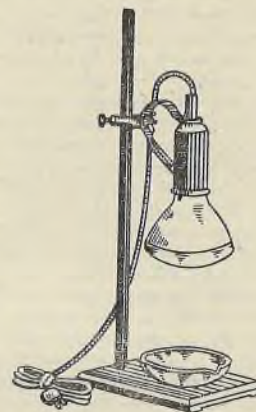
ხსნარზე აორთქლება. აორთქლებისათვის შეიძლება კიქების ან ფაიფურისა და პლატინის
აბჯანის გამოყენება.

აორთქლება, ხსნარის მოცულობის შემცირების მიზნით, შეიძლება უშუალოდ კიქებში კე-
მის აბჯანზე ან ელექტროქურაზე. ამ დროს აუცილებელია მინის წკირის ამოღება კიქიდან, ორ-
თქნისა და ელექტროქურაზე ხდება წყნარად, ეიღრე ხსნარიდან არ დაიწყებს გამოყოფის ტალღებს მა-
რადუბი ამის შემდეგ, ძირზე მყოფი მყარი ნაწილაკების გადახურების გამო იწყება „ბიძგები“
და შეიძლება კიქის შიგთავსი ამოისროლოს. ამის თავიდან ასაცილებლად, აორთქლების გაგრძელება
უნდა იყოს წყლის აბაზანაზე. ზოგჯერ მშრალ ნაშთამდე ამოშრობა შეიძლება ბოლომდე მივიყვ-
ნოთ. ანუ ვისარგებლებით ნელი ელექტროქურით, მაგ-
რამ ამ დროს აუცილებელია ფრთხილად მუშაობა და
ქურადაც უფრადდება არ უნდა შეწყდეს.

თუ ტემპერატურა 100°-ს ზევით არ უნდა იქნეს,
გამოყენებენ წყლის აბაზანას, ამასთან ასაორთქლებელ
ხსნარს გადასხამენ ფაიფურის ქაშში.

ხსნარი ქაშში ისე უნდა ესხას, რომ ხსნარის დონე
ქაშის ზედა ნაბიჯიდან 1 სმ-ით დაბლა უნდა იყოს, სხვა-
ნაირად ხსნარი გადაცოცდება ქაშის გარეთა ზედაპირზე
და ამით გარკვეული რაოდენობა საინალიზო ნივთიერე-
ბისა დაიკარგება. ამ მოვლენის თავიდან ასაცილებლად
ზოგჯერ ურჩევენ ქაშის ნაპირი ვაზელონის ფენით და-
ფარონ. ვაზელონის ფენა უნდა იყოს ძალიან თხელი,
სხვათადად მისი ნაწილი ჩავა ქურქულში და ხსნარის
ზედაპირს დაფარავს აპკით, რაც აორთქლებას შეა-
ნელებს.

ქაშეში ხსნარის აორთქლებისათვის მოხერხებუ-
ლია ინფრაწითელი ნათურების გამოყენება (სურ. 30),
ეს აჩქარებს აორთქლებას და ხდის მას უფრო წყნარს
(ბიძგების გარეშე), რადგანაც ამ შემთხვევაში მეტად
ზღვრდება სითხის ზედა ფენა; ამას გარდა, აორთქლება
ხდება მშრალ ატმოსფეროში, მაშინ როცა წყლის აბა-
ზანის თავზე არის წყლის ორთქლი, რაც აორთქლებას
ანელებს.



ნახ. 30. ხსნარების ასაორთქლე-
ბელი ინფრაწითელი ნათურა.

§ 36. დალევა და გაფილტვრა

დალევა. დალევის ბირობები ნალექის ხასიათის მიხედვით სხვადასხვაა. ზოგიერთ შემთხვე-
ვაში სჭირია ურთიერთმოქმედი ხსნარების თანდათან დასხმა. ერთ-ერთი ხსნარის ნელი დასხმა
ცალკეული პორციებით მოსაწყენია და ამიტომ ხშირად იყენებენ მარტივ მოწყობილობას, რო-
მელიც აადვილებს ამ პროცესს. ის შემდეგში მდგომარეობს: კიქის ზემოთ, შტატივის რგოლზე
მოთავსებენ ძაბრს, რომელშიც ჩადებულია რამდენიმე ცალი მკერივი ფილტრის ქაღალდის ფილ-
ტრი. ფილტრზე ისხამენ დამლექავ ხსნარს, რომელიც ნელა გაივლის ფილტრის ქაღალდის მკერივ
ფენაში და ჩადის კიქაში ცალკეული წვეთებით, რომლებიც მინის წკირის პორციით ნაწილდება
ხსნარის მთელ მოცულობაში.

ნელი დალევა შესაძლებელია აგრეთვე მინისონკანიანი ბიურეტიდან დამლექავი ხსნარის
დინების სიჩქარის რეგულირებით. დალევის წინ აუცილებელია დამლექავის საჭირო რაოდენო-
ბის გამოთვარიშება (გამომდინარე რეაქციის განტოლებიდან) მისი ერთგვარი სიჭარბით (ჩვეუ-
ლებრივ ერთნახევრით) აღება. თუმცა დალევის სისრულეში დარწმუნებისათვის აუცილებელია
დალევის სისრულეზე სპეციალური გასინჯვა. განსაკუთრებით თუ დასალექი იონის რაოდენობა
არ იყო ცნობილი, თუნდაც დაახლოებით. ამისათვის ნალექის ზევით დამწდალ გამჭვირვალე
ხსნარს ფრთხილად მიუმატებენ კიდეც რამდენიმე წვეთ დამლექავ ხსნარს და იკვირდებიან, ზომ-

არ წარმოიქმნება კიდევ ნალექი ან სიმღერი. უანისკნელ შემთხვევაში კიდევ უმატებენ დამ-
ლუქვის გარკვეულ რაოდენობას.

გაფილტვრა. გაფილტვრისათვის უფრო ხშირად იყენებენ უნაცრო ფილტრს. ასეთ ფილტ-
რებს აწვადებენ ისეთი ფილტრის ქაღალდისაგან, რომელიც მინერალური მინარეჟების მოშორე-
ბისათვის, დამუშავებულა მარილისა და ფტორწყალბადის მჟავებით. ასეთი ფილტრის დაწვის შე-
დეგად არ ჩრება შესამჩნევი ნაქრის წინაღი ნაშთი*. აუტოლეზობის შემთხვევაში, ფილტრის
ნალექთან ერთად დაწვის დროს, ნალექის წონაში შეიძლება შეტანილ იქნას შესწორება, რაც ურ-
თი ფილტრის ნაქრის წონას შეესაბამება (არა უმეტეს 0,0001 გ). ეს წონა ნახევრებითი ფილტრის
ითითებულ შევსებაზე. უნაცრო ფილტრები სტანდარტზეა დიამეტრისა, 7-დან 15 სმ-მდე, უფრო ხში-
რად იყენებენ 9-და 11 სმ-იანი დიამეტრის ფილტრებს.

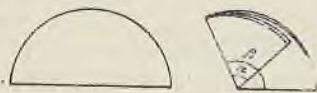
უნაცრო ფილტრების ყოველ შევსებას აქვს გარდასტვრა, თეთრი ან ლურჯი ლენტე. ვარდის-
ფერზელიან ფილტრებს აქვთ უდიდესი დიამეტრის ფორუბა და ჩვეულებრივ მას იყენებენ ამირა-
ფულ ნალექებთან მუშაობისას. ლურჯოლიანი ფილტრები უფრო მკვირვია და გამოსადგვია ყვე-
ლაზე წერილკრიტალური ნალექების დასაცილებლად, როგორც მაგ. BaSO_4 -ის ნალექი და სხვ.
თეთრზოლიან ფილტრებს ფორუბის სიდიდის მიხედვით უჭირავთ სამუალო იდეგლი.

ძაბრში ჩასადებად ფილტრს კეცავენ დიამეტრზე ორად და მიღებულ ნახევარწერს კიდევ
ერთხელ. ოთხად დაკეცილ ფილტრს, რომელსაც 90°-იანი კუთხის სექტორის ფორმა აქვს, გაშა-
ლიან ისე, რომ მის ერთ მხარეს ერთმავი, ხოლო მეორეს ქაღალდის სამმაგი ფენა იყოს, ამის
შემდეგ დებენ ძაბრის კონუსში.

ფილტრი მჭიდროდ უნდა გვეროდეს ძაბრის კედლებს, რაც აჩვენებს გაფილტვრას. ეს შესაძ-
ლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ძაბრი სწორადაა გაყვებულ და აქვს 60°-იანი კუთხე.
წინააღმდეგ შემთხვევაში აუტოლეზელი, რომ ფილტრს მიეცეთ ისეთი კუთხე, როგორიც აქვს ძაბრს.
ამისათვის ფილტრს თავიდან კეცავენ ორად დიამეტრზე, როგორც უკვე აღწერილი იყო და მიღ-
ებულ ნახევარწერს კეცავენ კიდევ ერთხელ, ისე, რომ, კუთხე სექტორის ორ გვერდს შორის ბლაგ-
ვი იყოს. შემდეგ ფილტრს გაშლიან ისე, რომ ერთი მხარე ერთმავი იყოს, ხოლო მეორე მხარეს—
სამმაგი და ათავსებენ ძაბრში, თუ ძაბრის კუთხე 60°-ზე ნაკლებია, მაშინ ერთმავი უნდა გაგზადოთ
ფილტრის ის მხარე, რომელსაც აქვს 60°-ის ტოლი კუთხე (სურ. 31). პირიქით, თუ ძაბრის კუთხე
60°-ზე მეტია, მაშინ ერთმავალ აეთებენ მოწინააღმდეგე კუთხის მხარეს.

ძაბრში ჩადებულ ფილტრს ასველებენ წყლით და სუფთა თითით მკვირვად მიაკრავენ კედ-
ლებს. ამის შემდეგ ძაბრს ათავსებენ შტატივის რგოლში ჭიქის ზემოთ ისე, რომ ძაბრის ყელის
ბოლო ეხებოდეს ჭიქის კედელს. ამას იმიტომ იყენებენ, რომ ფილტრები ჩაყვას ჭიქის კედელს და
არ იწყოს ვარდის სითხის ზედაპირზე. პალკეულ წვეთებად, რაც გამოიწვევს ხსნარის გაშეფხვას.
შემდეგ ჭიქას ხურავენ მინით, რომელსაც აქვს ამონაჭერი ძაბრის ყელისთვის ან სუფთა ქაღალ-
დის ფურცლით, რომელსაც ძაბრისათვის აქვს ნასვრები და იწყებენ ფილტვრას.

ძაბრის იმ კედლის ზემოთ, რომელსაც მკვირვ ფილტრის სამმაგი ფენა, ვერტიკალურად იჭე-
დენ მინის წიკის. წიკის ბოლო 1—2 სმ-ით უნდა იყოს დაშორებული ფილტრის ქვედა ნაწილი-



ნახ. 31. ფილტრის დამზადება.

ნაწილაკები გაქვდავენ ფილტრის ფორებს და გაფილტვრა ძალიან შენელებულია. ფილტრი
უნდა იყოს ისე, რომ სითხის ღონე ფილტრის ნაპირიდან ნახევარი სანტიმეტრით იყოს დამორე-
შული. წინააღმდეგ შემთხვევაში განსაყურებით კრისტალური ნალექების მკვირვ ფილტრში გა-
ფილტვრისას ხშირად წერილ კრისტალები „გადაცოცდებიან“ და ნალექის ნაწილი მოხვდება ძაბ-
რის კედლებსა და ფილტრის ქაღალდს შორის, ხოლო შემდეგ გადადის ფილტრის მიწაში.

* შალაი სიწმინდის მასალების ანალიზის დროს მხედველობაშია მისაღება, რომ ჩვეულებ-
რივი „უნაცრო“ ფილტრები შეიცავს სილიციუმს, რკინას, სპილენძს, სტიბიუმს, თუთიას და-
სხვ.

ძაბრიდან. ამიტომ ყოველთვის, როცა გარეცხვის იწყებენ, ბუტილებელი ქველი მიმართონ ძაბრის კედლებზე ან ნალექისაგან თავისუფალ ფილტრის ნაპირებზე, და მხოლოდ ამის შემდეგ, ჭავლის შეუწყვეტლად გარეცხონ ნალექი.

მეორე შეცდომა იმაში მდგომარეობს, რომ რეცხავენ მხოლოდ ნალექს და ივიწყებენ ფილტრის ზედა კიდე. ამიტომ ფილტრის ზედა კიდე, განსაკუთრებით იმ ადგილებში, სადაც სამშავი ფილტრია, რჩება გაუღწეველი ფილტრატის რაღაც რაოდენობით, რომელიც შეიცავს ქარს და მლქვებს და სხვადასხვა არაპერლად მარილებს. ამ შეცდომის შედეგად ნალექის წონა მიიღება



ნახ. 32. ნალექის ჩარეცხვა ჭიქიდან ფილტრში.

შეიფერებელ მალს, სწრაფად შემოავლენ წყლის ჭავლს ფილტრის ზედა ნაწილს. შემდეგ ქველის შეუწყვეტლად, მის მოქმედებას გადაიტანენ ნალექზე და კარგად აბლვრევენ მას, ამორფული ნალექების გარეცხვისას შეიძლება ფილტრის თითქმის სრულიად ავსება (2—4 მმ ზემო კიდიდან), კრისტალური ნალექების გარეცხვისას კი უკეთესია ფილტრზე რამდენიმე ნაკლები სითხის დასმა,

§ 37. ნალექების გახურება

ნალექი, რომელიც ქაღალდის ფილტრზე იმყოფება, გახურების წინ ჯობია გაშრეს. თუ სველ ნალექს ფილტრთან ერთად ერთბაშად მალალ ტემპერატურაზე გაახურებენ, ამან შეიძლება გამოიწვიოს დანაკარგი გამხურებისას, განსაკუთრებით გამოუცდელი მომშავის ხელში. ფილტრთან ძაბრის ზედიდან ახურავენ სუფთა ფილტრის* ან პაპიროსის ქაღალდს, რომლის ნაპირებსაც მიაკვავებენ ძაბრის კედლებზე.

ქაღალდს (რომელსაც წრის ფორმა აქვს) დებენ ძაბრზე და შემდეგ თანაბრად ასველებენ მის ზედაპირს რამდენიმე წვეთი გამოხდილი წყლით. ამის შემდეგ ქაღალდის სველ ნაპირებს მჭიდროდ მიყრავენ ძაბრის კედლებს და თითოეულ ქვევითაც დაწოლით მოახვევენ მას. მაშინ ძაბრი მჭიდროდ იქნება დახურული ქაღალდის წრით, რომელიც მიყრული მის ნაპირებზე და რჩება ძაბრზე გაშრობის შემდეგ.

დახურულ ძაბრს ათავსებენ საშრობ კარიდაში, სადაც ის უნდა დარჩეს, ვიდრე ნალექი და თვით ფილტრი სავსებით არ გამშრება. ჩვეულებრივ ამისათვის საჭიროა 1—1½ საათი. შემდეგ შეუდგებიან გახურებას. უმეტეს შემთხვევაში ნალექს წვავენ და ახურებენ ფილტრთან ერთად. ფილტრს ფრთხილად აპოილებენ ძაბრიდან და ისე მოკეცენ მის ნაპირებს, რომ მასში მყოფი ნალექი მთლიანად დაიხუროს**. შემდეგ ფილტრს კონუსით მალა დებენ აწონილ ფაიფურის ან პლატინის ტიგელში.

* უნდა ისარგებლოთ უბრალო ფილტრის ქაღალდით და არ დახარჯოთ უნაქრო ფილტრი. ქაღალდზე უნდა დაიწეროს თქვენი გვარი.

** ნალექიანი ფილტრის შეჭევა შეიძლება სველად (გაშრობამდე), რადგან მშრალ მდგომარეობაში ნალექის ნაწილი შეიძლება გაიფანტოს. საერთოდ პრაქტიკაში იყენებენ ნალექიანი ფილტრის ტიგელში გაღვანის და გახურებისათვის მომზადების სხვადასხვა წესს. უველა ეს წესიც არც ერთ შემთხვევაში, მხოლოდ მაშინ, თუ ნალექის გაშრობისას და ფილტრის დაწვისას, დანაკარგის ასაკლებლად იქნება მიღებული შესაფერი ზომები.

მაღალ ფაიფურის ტიგლებში გახურების დროს წონაში იკლებენ, ძველი ოდნავ ჰაეროსკოპულ-
ურად ჰაერზე დგომისას შეიძლება სინესტეს და იმატებენ წონაში. ამიტომ ტიგელი აწონის წინ
უნდა გახურდეს მუდმივ წონამდე. ამისათვის მას დგამენ 20—30 წუთს ცხელ ელექტრომუფელში
ან ჰაერის ნათურაზე, შემდეგ აცივებენ 20—30 წუთს ექსიკატორში და წონიან. ამნაირად მომზად-
ებულ ტიგელში დებენ ფილტრის ნალექით.

გახურების ტექნიკა რამდენადმე სხვადასხვაა და დამოკიდებულია იმაზე, თუ სად ახურებენ
ნალექს. მუფელთან დუმელში, თუ ნათურაზე. ორივე შემთხვევაში აუცილებელია გახურების პირ-
ველ სტადიაზე ჰაერი საკმაოდ იყოს, იმიტომ რომ არ მოხდეს ნალექის აღდგენა ნაშრობიდანგით,
რამელი ფილტრის დაწვისას მოიღება.

მუფელთან დუმელში გახურებისას საჭიროა დროდადრო გაიღოს ხოლმე კარი მანამდე, სანამ
ფილტრის ქაღალდი იწვის. ნათურაზე გახურების დროს პირველად ტიგელი უნდა დაიღვას დახ-
რილ მდგომარეობაში, რათა ჰაერის ცირკულაცია გაუმჯობესდეს და ტიგელის ზედა ნაწილი გახურ-
დეს ჯერ ბოლოთი, ვიდრე ფილტრის ქაღალდის დაწვა არ შეწყდება. ამ დროს ტიგელი უნდა
იყოს ღია. ტიგელი არ უნდა გახურდეს ნათურის ალის ქვედა ან შუა ნაწილით. რადგან იქ ჩვეუ-
ლებრივ ხდება არასრული წვა და წარმოიქმნება აღმდგენელი ატმოსფერო.

ფილტრის ქაღალდის სრულ დაწვისა და დანაცრების შემდეგ ნივთიერებას დახურულ მუფე-
ლში ახურებენ უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ნათურის ალში გახურების დროს ტიგელს ახუ-
რებენ სახურავს და დგამენ ექსიკატორს მდგომარეობაში.

ამ შემთხვევაში, როდესაც აუცილებელია მაღალი ტემპერატურის მიღება გაზის ან ბენზინის
ნათურაზე გახურების დროს, მიზანშეწონილია ტიგელის დახურვა სახურავით. ეს ხელს უწყობს
საზღვარს დანაჯარის შემცირებას გამოსხივების გამო, რის შედეგადაც ტემპერატურა ტიგელის შიგ-
ნით მნიშვნელოვნად მატულობს.

ჩვეულებრივ ფილტრის დაწვის შემდეგ საკმარისია ნალექი გახურდეს 30—40 წუთი. ამის შემ-
დეგ ტიგელი გადააქვთ ექსიკატორში.

გაყვარებული ტიგელების გადასატანი აუცილებელია ტიგელის შიშის წვერების გახურება,
რადგანაც მასში ცივი მეთილის შეხებით გაყვარებულ ტიგელთან ფაიფურის მასაში ან, ჭერ-
ბელში წარმოიქმნება ნაბრალბი, რის გამოც დროთა განმავლობაში ტიგელი გამოუსადეგარი
ხდება.

გაცხელებული სახურავის მოხდაც აგრეთვე ბოლოგახურებული მასით უნდა ხდებოდეს. მუ-
ფელში მყოფი ტიგელის გამოღება უფრო მოხერხებულია გრძელსახელურაიანი მასით. არასიკ-
ვარი ჩვევისას უმჯობესია ხელის დაცვა აზბესტის ეკრანით, რათა არ გადახარბეთ მუფელში მყოფი
სხვა ტიგელები.

ექსიკატორში სრული გაცივების შემდეგ ტიგელს ნალექით წონიან. თუმცა ერთი აწონი არ კმა-
რს, აუცილებელია იმაში დარწმუნება, რომ ნალექის დაშლა, ან წყლის მოშორება სრულიად დამ-
თავრდა. ამის ნიშანია ნალექიანი ტიგელის მუდმივ წონამდე მიყვანა. ამიტომ აწონვის შემდეგ
კიდევ უნდა გამოვრდეს გახურება 10—15 წუთს და ხელახლა იწონოს ექსიკატორში გაცივებული
ტიგელი. თუ მეორე აწონის შედეგი ემთხვევა პირველს, ან განსხვავდება მისგან არაუმეტეს
0,0002—0,0003 გ, მუდმივი წონა მიღწეულად ითვლება და განსაზღვრა—დამთავრებულად. წი-
ნადმდეგ შემთხვევაში გახურება და აწონი უნდა განმეორდეს.

ზოგჯერ გახურების დროს ხდება ტიგელში მყოფი ნივთიერების ნაწილობრივი აღდგენა. უკუ-
დაიარეგა შეიძლება მიღწეულ იქნას ხანგრძლივი გახურებით ჰაერის თავისუფლად მიწოდებისას.
ამ პროცესის დაჩქარება შეიძლება გაცივებული ნალექის რამდენიმე წვეთი HNO_3 -ით ფრთხილად
დამუშავებით და შეივას აორთქლებით. დანაჯარის აცილებისათვის ასეთი დამუშავება უნდა აწარ-
მოთ დიდი სიფრთხილით. ნალექს ტიგელში უმატებენ რამდენიმე წვეთ აზოტმეცავს (ან მშრალ
ამონიუმის ნიტრატს) და შემდეგ ტიგელს ნელა ახურებენ ჰაერით დამკანცხავის მოსაცილებლად. არ
შეიძლება ტიგელის სწრაფად დაღვრა ცხელ ჭურაზე ან მით უმეტეს მისი შეტანა ნათურის ალში.
უმჯობესია მკავას აორთქლება ან ამონიუმის ნიტრატის დამლა ხდებოდეს წყლის აბაზანაზე. აგრე-
თვე შესაძლებელია ტიგელის მოთავსება შტატივის რგოლზე მყოფ ფაიფურის საჭურჭელში, ხოლო
ქვევითან მიედგას ელექტროქურა ისე, რომ მას და ტიგელს შორის იქნეს 10—15 სმ ჰაერის ფენა.
ასეთ ჰაერის აბაზანაზე აორთქლება ხდება წყნარად და ბოლოს, ხშირად იცინებენ ასეთ წესს: ნალე-
ქიან ტიგელს დგამენ მეორე დიდი ზომის აზბესტისძირიან ტიგელში და ახურებენ ვარეთი ტიგელს.

შეივას მთლიანად მოცილების (ან ამონიუმის ნიტრატის დაშლის) შემდეგ ფრთხილად უმა-
ტებენ ტემპერატურას ტიგელის ნათურის ალზე და ახურებენ მანამდე, სანამ წარმოიქმნილი ნიტ-
რატები არ დაიშლება და არ შეწყდება აზოტის განგეულების გამოყოფა. ამ შემთხვევაშიც სწრა-
ფად არ უნდა დაღვთ ტიგელი ალზე. უკეთესია შევხეთ ტიგელს ალით 2—3 წამით, შემდეგ მთა-
შორით და რამდენიმე ხნის შემდეგ ისევ მიიტანოთ ილი ტიგელის ქვეშ. როცა აზოტის განგე-
ულების გამოყოფა შეწყდება, გაცივებას აძლიერებენ და ახურებენ ტიგელს კიდევ 10—15 წუთს.

წონითი განსაზღვრის მაგალითები

§ 38. რადიონობითი ანალიზის ლაბორატორიაში მუშაობის წესები

რაოდენობით ანალიზში ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს განსაზღვრის სიზუსტეს, ე. ი. ნივთიერების 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, განსაზღვრავი ელემენტის აბსოლუტურ რაოდენობაზე, თანამგზავრი ელემენტების რიცხვზე და ხასიათზე და მათ რაოდენობრივ თანაფარდობაზე განსაზღვრავ 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 დაიხსოვოს და შეასრულოს 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 წონაქით.

ფაქიზი მუშაობა ნიშნავს არა მარტო გაუფრთხილებლობით გამოწვეული დაზარალების თავიდან აცილებას, არამედ მეთოდის ყველა მოთხოვნის ზუსტ შესრულებას.

ცალკეული ელემენტის განსაზღვრის მეთოდიკა გამომუშავებულია ათეული და ასეული ქიმიკოსის შეუპოვარი და ხანგრძლივი შრომით და წარმოადგენს მრავალ 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 უგულებელყონ ეს მითითება და არ შემოიფარგლონ ერთჯერადი დალექვით. შეიძლება დარწმუნებით ითქვას, რომ ასეთი „გამარტივება“ გამოიწვევს მცდარი შედეგის მიღებას და ანალიზის გადაკეთების აუცილებლობას.

აღწერა ცალკეულ შემთხვევაში აუცილებელია კარგად გვახსოვდეს, რომ ანალიზის მეთოდის შეცვლა შეიძლება მხოლოდ რეაქციის ქიმიზმისა და განსაზღვრის პირობების კარგად ცოდნის საფუძველზე; აუცილებელია მეთოდის თვითნებური მოდიფიკაციის მიზნის კარგად და ნათლად წარმოდგენა.

ზოგჯერ მეთოდის შეცვლა არა მარტო დასაშვებია, არამედ აუცილებელიც. მაგალითად ანალიზს არ უნდა შევუდგეთ მანამდე, სანამ სრულად არ იქნება გარკვეული ქიმიური პროცესები, რომლებიც განსაზღვრის მეთოდის უღებეს საფუძველზე ამის შემდეგ უნდა შევადგინოთ მუშაობის გეგმა. გეგმებისათვის უნდა ვიქმნათ ცალკე რეგული.

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 უღებს 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. ხელშეშული 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 რეგული გაშლილ წყვილ გვერდზე. ერთი გვერდზე ჩაწერენ წონაის სიდიდეს, გატიტრებაზე 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 შავად ჩანაწერებისათვის. თავიდანვე საჭიროა შეჩვევა, რათა ყველა ჩანაწერი და გამოთვლები კეთდებოდეს რეგულუმში და არა ქაღალდის ნაჭრებზე და ნაგლეჯებზე.

§ 39. ბამოთვლიები ფონით ანალიზში

რაოდენობითი ანალიზის ამოცანა ჩვეულებრივ მდგომარეობს სინჯში საკვლევი ელემენტის პროცენტული შემცველობის განსაზღვრაში. მისი გამოთვლა შეიძლება წონაისა და ასაწონი ფორმის წონების საფუძველზე. მაგალითად, მაგნიუმის პროცენტული შემცველობის გამოთვლა მაგნიუმისა და ალუმინის შენაღნობში შეიძლება ანალიზის ასეთი მონაცემების საფუძველზე: შენაღნობის წონაჟი უღრის 1,0135 გ., წონითი ფორმის შეღგენილობა $Mg_2P_2O_7$, მისი წონა კი—0,1325 გ.

პირველად გამოთვლით რამღენ გ მაგნიუმს შეიცავს 0,1325 გ მაგნიუმის პიროფოსფატი. ამისათვის შევადგენთ პროპორციას:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 &= 2\text{Mg} \\ 222,59 &= 48,64 \\ 0,1325 &= a, \text{ გ} \\ a &= \frac{48,64 \cdot 0,1325}{222,59} \end{aligned}$$

აქ 222,59 მაგნიუმის პიროფოსფატის მოლეკულური წონაა, 48,64—მაგნიუმის ატომური წონაა.

შემდეგ გამოვლიან მაგნიუმის პროცენტულ შემცველობას ალბელ წონაში:

$$\begin{aligned} 1,0135 &= 100\% \\ a &= x\% \\ x &= \frac{a \cdot 100}{1,0135} = \frac{48,64 \cdot 0,1325 \cdot 100}{222,6 \cdot 1,0135} \% \end{aligned}$$

აღვილი გასაგებია, რომ მაგნიუმის პროცენტული შემცველობის გამოსათვლელ განტოლებას ექნება შემდეგი ზოგადი ფორმა:

$$x = \frac{2A_{\text{Mg}} \cdot B \cdot 100}{M_w \cdot g}$$

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 — წონაკის სიდიდე გრამებით.

გაანგარიშების გამარტივებისა და დაჩქარებისათვის, წინასწარ გამოთვლიან თანაფარდობის $\frac{2A}{M_w}$ სიდიდეს, რომელსაც ეწოდება გადათვლის (მამრავლის) ფაქტორი.

იმ შემთხვევაში როდესაც ანალიზს უკეთებენ დიდ რაოდენობა სინჯებს ერთი და იგივე ელემენტის შემცველობაზე, მოხერხებულია 1 გ-იანი წონაკის აღება. ადვილი შესაძრწევეა, 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 დიდ რაოდენობა სინჯებში, მაშინ უკეთესია ისეთი წონაკის აღება, რომელიც რიცხობრივად გადათვლის ფაქტორის ტოლია (ეგრეთ წოდებული ფაქტორული წონაკი), 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.

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

შავი ცხრილის მაგალითი

საბუნების	მიღებულია (წონითი ფორმა)	მამრავლი	ლოგარიტი
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	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,3836	58411
Mg	$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$	0,2185	33946
MgO	$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$	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 „ლოგარიტი“ მოყვანილია მამრავლის (ფაქტორის) ლოგარიტმის მანტისის მნიშვნელობები; გამოთვლებში, რომლებიც მოითხოვს მრავალნიშნის 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 დალექვა, რკინის ქანგის გახურება 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, მათი ჯიშების, ტექნიკური სილიკატების, შენადნობების და ა. შ. ანალიზის დროს, ჩვეულებრივ დასაღებად სარგებლობენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით, და საზღვრავენ „ერთნახევრიანი ქანგეულების“ 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 ქანგეულების“ ჯამის ასეთი განსაზღვრის დროს იყენებენ მუშაობის ისეთივე წესებს, როგორსაც მარტო რკინის განსაზღვრის შემთხვევისას. ამიტომ რკინის წონითი განსაზღვრის ტექნიკის და მეთოდის დიდი მნიშვნელობა აქვს ბევრი მნიშვნელოვანი ბუნებრივი და ტექნიკური მასალების ანალიზისათვის.

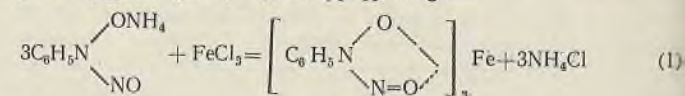
თვით რკინის განსაზღვრისა და აგრეთვე მის დასაცილებლად მთელი რიგი ელემენტებისაგან იყენებენ სხვა მეთოდებს.

2. მოცულობითი ანალიზური მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია რკინის ვალენტოვნების შეცვლის თვისებაზე. ეს ხერხები, რომლებიც ვარგისია რკინის განსაზღვრისათვის მეთილ-

ლი სხვა ელემენტების თანაობისას, აღწერილია წიგნის მეორე ნაწილში. იყენებენ აგრეთვე ისეთ მეთოდებს, რომლებიც დამყარებულია ეთილენ-დიამინოტეტრა-მმარმეფასთან 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).

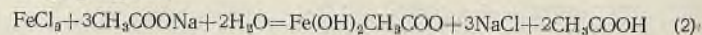
4. რკინის დაცილება ალუმინისა, ნიკელისა, ქრომისა და ზოგიერთი სხვა ელემენტისაგან კუპფერონით დალექვის გზით. სამვალენტოვანი რკინის იონებთან კუპფერონი წარმოქმნის მკაფიო უხსნად რკინის კუპფერონატს:



ეს წესი გამოსადევია აგრეთვე რკინის განსაზღვრისათვის. რკინის კუპფერონატი ვახურების დროს იშლება, რის შედეგად რჩება რკინის ქანგი, რომელსაც წონიან.

5. რკინის დალექვა ამონიუმის ჰიდროქანიტით. დალექვისას მნიშვნელოვანი სიძნელებები გვხვდება, როდესაც საცვლევ ობიექტი შეიცავს მანგანუმს. მხოლოდ მცირე რაოდენობა მანგანუმის შემცველობისას Mn^{2+} იონები რჩება ხსნარში, თუ მას ჰარბი ამონიუმის ტუტეს არ დასხამენ. მაგრამ ხშირად სუსტ ტუტე არეში მანგანუმის მნიშვნელოვანი რაოდენობა იყენება პერის ქანებადით და ნაწილობრივ გადადის ნალექში. ამონიუმის ჰიდროქანიტით დალექვა აგრეთვე არ იძლევა დამაკმაყოფილებელ შედეგს ნიკელის, კობალტის და თუთიის თანაობისას.

მსგავს შემთხვევებში სამვალენტოვანი რკინის (და სხვა „ერთნახევრიანი ქან-გეულების) დასაცილებლად ზოგჯერ იყენებენ ჰიდროლიზური დალექვის მეთოდებს. დამლექვად, ამონიუმის ჰიდროქანიტის ნაცვლად, იყენებენ სუსტი მკვას მარილებს, როგორცაა მაგალითად, ნატრიუმის აცეტატი, ნატრიუმის ნიტრატი, ამონიუმის ბენზოატი ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$) და სხვ. დალექვას აწარმოებენ განზავებული ხსნარებიდან გაცხელებისას. გაცხელებისას რეაქციის ორივე კომპონენტის ჰიდროლიზი ძლიერდება და ნალექში გადადის რკინის ფუძოვანი მარილი. ასე მაგალითად, რეაქტია ნატრიუმის აცეტატის მონაწილეობით შეიძლება გამოისახოს განტოლებით:



ჰიდროლიზური დალექვის ხერხებით ანალიზის წარმოებისათვის საჭიროა მუშაობის შესრულებისათვის საგულისხმო ჩვევა, განსაკუთრებით დალექვის წინ თავისუფალი მკვას რაც შეიძლება ზუსტად განიტრიალების აუცილებლობასთან დაკავშირებით. დასახელებული დამლექვებიდან უფრო საიმედო შედეგები მიიღება ამონიუმის ბენზოატის გამოყენების დროს.

ჩამოთვლილი ხერხების გარდა, რკინის მოსაცილებლად სხვა ელემენტების განსაზღვრისას სხვადასხვაგვარ მასალაში იყენებენ ელექტროლიზს ვერცხლის-წყლის კათოდით, რკინის (III) ქლორიდის ეთერით ექსტრაგირებას და სხვ.

რკინის დალექვა პიდროფანგის სახით. სამვალენტოვან რკინის იონს ლექავენ ამონიუმის პიდროფანგით ამორფული ნალექის $\text{Fe}(\text{OH})_3$ სახით; ნალექს აცილებენ გაფილტვრით, ახურებენ და წონიან Fe_2O_3 -ის სახით.

ამონიუმის პიდროფანგის ნაცვლად ზოგჯერ მწვავე ტუტეს იყენებენ. მაგრამ რკინის პიდროფანგის ნალექი ადსორბირებს ტუტის მნიშვნელოვან რაოდენობას, ამიტომ ასეთი მეთოდით ჩვეულებრივ სარგებლობენ მხოლოდ რკინის მოსაღებლად (მაგალითად ალუმინისაგან) და არა მისი განსაზღვრისათვის. რკინის მოცილება II ანალიზური ჯგუფის კატიონებისა და სხვა ჯგუფის კატიონებისაგან უფროსად ხერხდება, თუ დამლექავად იყენებენ რომელიმე სუსტ ორგანულ ფუძეს, როგორცაა მაგალითად პირიდინი $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

ამონიუმის პიდროფანგით დალექვის დროს აუცილებელია, რომ რკინა ხსნარში იყოს დაქანებული ფორმით, ორვალენტოვანი რკინა ამონიუმის პიდროფანგით არ ილექება რაოდენობრივად, ამას გარდა, ნალექი $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ძალიან ცუდად იფილტრება. ამიტომ ისეთი მასალების ანალიზის დროს, როდესაც მოსალოდნელია ელემენტური რკინის ან მისი ქვეყანგის არსებობა, ამონიუმის პიდროფანგით რკინის დალექვის წინ აუცილებელია მისი დაქანგვა. ზოგჯერ მიწერალებისა და შენადნობების ანალიზის დროს რკინის პიდროფანგის (ან „ერთნახევრიანი ქანგეულების“ ჯამის) დალექვამდე IV და V ანალიზური ჯგუფის კატიონებს წინასწარ ლექავენ გოგირდწყალბადით. ხსნარში გოგირდწყალბადის გატარების დროს რკინა აღდგება ორვალენტოვანად. ამიტომ სულფიდების გაფილტვრის შემდეგ ჰარბ გოგირდწყალბადს აშორებენ დუღებით, ხოლო შემდეგ ქანგავენ რკინას. დამქანგვად ყველაზე უფრო მოხერხებულია წყალბადის ზეყანგის ან ბრომიანის წყლის გამოყენება.

ნალექის ხსნადობა. რკინის პიდროფანგის ხსნადობა ძალიან მცირეა, ამიტომ რაოდენობრივი დალექვისათვის საკმარისია პიდროქსილ-იონების უმნიშვნელო კონცენტრაცია. ამ კონცენტრაციის გამოთვლა ადვილია $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდიდან, რომელიც უდრის:

$$L_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-38}$$

დალექვა სრულია 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 პიდროქსილ-იონების შემდეგი კონცენტრაციის დროს:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{L_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

ან წყლის იონური ნამრავლის მხედველობაში მიღებით, წყალბად-იონების კონცენტრაციის დროს:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-4}$$

მაშასადამე, უკვე სუსტ მჟავე ხსნარში, როდესაც $\text{pH}=4$ რკინის დალექვა იქნება რაოდენობრივი. დალექვა კიდევ უფრო სრული იქნება ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე არეში. ამიტომ არ არის აუცილებელი დამლექავის დიდი სიჭარბით გამოყენება; სრულიად საკმარისია ხსნარს დავუმატოთ ამიაკი მხოლოდ მისი სუსტი სუნის წარმოქმნამდე. ამავე მიზეზით არ უნდა ვშიშობდეთ, რომ შესაძლებელია რკინის დაქარგვა ნალექის წყლით გარეცხვისას. ნალექის ხსნადობა ცხელ წყალშია კი იმდენად უმნიშვნელოა, რომ იგი შეიძლება უგულებელყონ.

რკინის ჰიდროქსიდი (და უფრო მეტად „ერთნახევარი ეანგულუბის“ ნალექი, რომელიც შეიცავს ალუმინისა და სხვა მეთალების ჰიდროქსიდებს) ხანგრძლივით რეცხვისას შეიძლება გადავიდეს კოლოიდურ ხსნარში. თავიდან რომ ავიცილოთ ამასთან დაკავშირებული დანაჯარგი, ნალექს ზოგჯერ რეცხავენ ახალ წყლით, არამედ ამონიუმის ნიტრატის განზავებული (1%-იანი) ხსნარით, რომელიც რამდენიმე წვეთ ამონიუმის ჰიდროქსიდს შეიცავს.

რკინის განსაზღვრისას აგრეთვე უნდა იქონიონ მხედველობაში, რომ ზოგიერთ ორგანულ ნივთიერებასთან, როგორცაა გლიცერინი, ლეინის მჟავა და სხვ. რკინა წარმოქმნის მდგრად კომპლექსურ შენაერთებს, რომლებიდანაც ამონიუმის ჰიდროქსიდი არ ლექავს რკინის ჰიდროქსიდს.

ნალექის სისუფთავე. რკინის ჰიდროქსიდის ამორფულ ნალექს მკვეთრად გამოხატული ადსორბციული თვისებები აქვს. ადსორბირებული მინარევების რაოდენობა დამოკიდებულია ნალექის ზედაპირზე. ამიტომ დალექვისას ქმნიან 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 ჰიდროქსიდი სუსტ მჟავებზე არეში წარმოიქმნება, მაშინ მის ზედაპირზე ადსორბირდება წყალბად-იონები, რომლებიც მიიერთებენ ხსნარში მყოფ ანიონებს. ამ შემთხვევაში ნალექი გაჟუჟყიანებულია ანიონებით. ნაწილობრივ შესაძლებელია აგრეთვე ფუძე მარილების, მაგალითად FeOHSO_4 ან $[\text{Fe}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ წარმოქმნა.

ტუტე არეში, პირიქით, ხდება ჰიდროქსიდ-იონების ადსორბცია, რომლებიც საპირისპირო იონების სახით იერთებენ ხსნარში მყოფ გარეშე კატიონებს.

რკინის ჰიდროქსიდი ამორფული ნალექია. ამიტომ მისი დალექვისას დაცულ უნდა იქნეს ამორფული ნალექების დალექვის წესი, რომელიც განხილული იყო თეორიულ ნაწილში. ყველაზე უკეთესია, რომ ხსნარის მოცულობა დიდი არ იყოს, მაგალითად 10—15 მლ. აუცილებელია დალექვა წარმოებდეს ცხელი ხსნარიდან. ეს ხელს უწყობს უფრო მკირე ზედაპირიანი ნალექის მიღებას, რის გამოც თანდალექვა მნიშვნელოვნად შემცირდება.

დალექვის წინ, სანამ ხსნარს გააცხელებთ, მას უნდა დაუმატოთ მჟავას რაოდენობა. რკინის მარილები ხსნარში ძლიერ ჰიდროლიზებულია, გაცხელება კი კიდევ უფრო აძლიერებს ჰიდროლიზს. ამის გამო ჭერ კიდევ ამიაკის მიმატებამდე შეიძლება ნაწილობრივ გამოიყოს ფუძე მარილების ნალექი. ასეთი 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. ადსორბირებული ამონიუმის მარილები გახურებისას ადვილად სცილდება. ამონიუმის მარილები წარმოიქმნება დალექვის წინ დამატებული აზოტმჟავას ამონიუმის ტუტით განეიტრალებისას, ნალექის გასარეცხად აგრეთვე ხშირად იყენებენ ამონიუმის ნიტრატის ხსნარს.

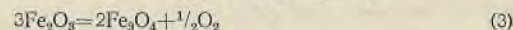
რკინის მოცილებისას ტუტემიწა მეთალებისაგან, მაგალითად კალციუმისაგან, აუცილებელია ყურადღება მიექცეს ამონიუმის ტუტის ხსნარის სისუფთავეს.

ეს ხსნარი შთანთქმავს ჰაერიდან ნახშირორჟანგს და ამიტომ ხშირად შეიცავს ამონიუმის კარბონატის მინარევს. ასეთი ხსნარი დალევაზე, რკინის ჰიდროქსიდის ნალექად, აგრეთვე კალციუმის კარბონატს. ამიტომ მიზანშეწონილია ისარგებლონ ამონიუმის ტუტით, რომელიც განთავისუფლებულია ამონიუმის კარბონატისგან. ამისათვის ამონიუმის ჰიდროქსიდს წინასწარ გადადენიან კალციუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას.

ისეთი მასალების ზუსტი ანალიზის დროს, რომლებიც რკინასთან ერთად კალციუმისა და მაგნიუმის მარილებს შეიცავს, რკინის ჰიდროქსიდს განმეორებითი დამუშავებით ათავისუფლებენ მის მიერ შთანთქმული მინარევებისაგან. ამისათვის დამუშავებულსა და გარეცხილ ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში და იმეორებენ დალევაზე ამონიუმის ჰიდროქსიდით ისე, როგორც ზემოთაა აღწერილი.

წონითი ფორმის დახასიათება. რკინის ჰიდროქსიდის 900—1000° C ფარგლებში გახურებით აღწევს მის გაუწყულებას და გარდაქმნას რკინის ქანგად. ამ ტემპერატურაზე საკმარისია ნალექის გახურება 40—50 წუთს. გახურების შემდეგ ნალექს წონიან. შემდეგ განმეორებითი 15-წუთიანი გახურებით და აწონით რწმუნდებიან წონის მუდმივობაში.

ძალიან მაღალი (1200° C ზევით) ტემპერატურის დროს ხდება რკინის ქანგის ნაწილობრივი თერმული დისოციაცია მაგნიტური ქანგის წარმოქმნით:



გაზეზს, რომლებიც წარმოიქმნება ფილტრის ნახშირბადის დაწვისას, აგრეთვე ნათურაში სანათი გაზის არასრული წვის პროდუქტებს, შეუძლია ადამიანის რკინის ქანგი მაგნიტური ქანგამდე Fe_3O_4 , რკინის ქვექანგამდე FeO ან მეტალურ რკინამდეც კი. აღდგენის შესაძლებლობის ასაცილებლად აუცილებელია, რომ გახურების დროს უზრუნველყოთ ჰაერის საკმაოდ რაოდენობით მიწოდება.

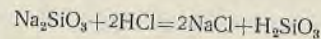
რკინის ქანგის განახურები ნალექი ნაცლებად ჰიგროსკოპიულია. ნალექის ჰიგროსკოპიულობა ძლიერ იზრდება, თუ საზღვრავენ არა მარტო რკინას, არამედ „ერთნახევარი ქანგეულების“ ჯამსაც. განსაკუთრებით ძლიერი ჰიგროსკოპიულობით გამოირჩევა ალუმინის ქანგი. ერთნახევარი ქანგეულების ნალექის წონა, რომელიც ბევრ Al_2O_3 შეიცავს, შესამჩნევად მატულობს აწონის დროსაც კი. ამიტომ ნალექიანი ტიგელი უნდა დაიხუროს სახურავით და გაცივდეს კარგ გამშრობ ნივთიერებაზე.

ნიმუშის მომზადება ანალიზისათვის. რკინის ხსნად შენეირთებს მაგალითად შაბს, აწონის შემდეგ ხსნიან აზოტმჟავითი შემთავებულ წყალში. წყალში უხსნადი რკინის შენეირთების 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 დისოცირებულ ქლორიდულ კომპლექსში. თუ საკვლევ ნიმუშში არის ორვალენტოვანი რკინა, მაშინ გახსნისათვის სარგებლობენ მარილმჟავასა და აზოტმჟავას ნარევიტ.

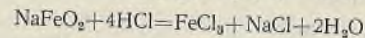
მჟავაში ხსნადი, რკინის მადნების მჟავათი დამუშავების შემდეგ, ჩვეულებრივ რჩება უფერული ნაშთი — სილიციუმმჟავა და სილიკატები. მჟავაში უხსნად ნაშთს ფაფილტვრით აცილებენ და რეცხავენ.

მეტალური რკინის და მისი შენადნობების გახსნისათვის ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ აზოტმჟავას, ზოგჯერ მარილმჟავას ან ორივე მჟავას ნარევს.

მეფეებით უშლადი მასალები (მრავალი ბუნებრივი მინერალი, მთის ქანები, თიხები, აგრეთვე ტექნიკური სილიკატები) ხსნარში გადაყავთ სოდასთან ან პიროსულფატთან შეღებობით. სოდასთან შეღებობისას წარმოიქმნება ტუტე მეტალებით მდიდარი და მეფეაში ხსნადი ნატრიუმის სილიკატები. ისეთი ელემენტები, როგორიცაა რკინა და ალუმინი, წარმოქმნიან ფერიტს და ალუმინატს, მაგალითად NaFeO_2 , NaAlO_2 . შემდეგ შენადნობს შლიან მარილმჟავათი და მიღებულ ხსნარს აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე. ამ დროს გამოიყოფა უხსნადი სილიციუმის მეფეა:



რკინა, ალუმინი და სხვა ელემენტები გადადის ხსნარში ქლორიდების სახით:



სილიციუმმეფავს, 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 პიდროჟანგის დასაღეჭავად 1 გრამი შაბზე საჭიროა დაიხარჯოს ამონიუმის პიდროჟანგის 3 გმოლი. ამგვარად, რკინა-ამონიუმის შაბის გრამ-ეკვივალენტი უდრის $\Xi = \frac{\text{M.წ.}}{3}$, მაშასადამე, ანალიზისათვის

საჭიროა აწონა ანალიზურ სასწორზე წონაკისა, რომელიც დაახლოებით ტოლია $\frac{\text{M.წ.}}{3 \cdot 200}$ (იხ. § 19). წონაკი გადააქეთ ჰიქაში, მას დაასხამენ 10 მლ წყალს და 10—20 წვეთ აზოტმეფავს. შემდეგ ჰიქის შიგთავსს აურევენ წყირით სრულ გახსნამდე.

დაღეჭვა. ხსნარს აცხელებენ ადულებამდე და მას უმატებენ 1,5—2,0 მლ. ამონიუმის პიდროჟანგის კონცენტრირებულ ხსნარს. აუცილებელია, რომ ხსნარის არევის შემდეგ იგრძნობოდეს ამიაკის^{*} სუსტი სუნი. თუ ასე არ არის, მაშინ უმატებენ კიდევ მცირედონ ამონიუმის პიდროჟანგს. ჰიქის შიგთავსს აზავენენ 80—90 მლ ცხელი წყლით, ხელახლა აურევენ და ჰიქას ტოვებენ 3—5 წუთს. სანამ ნალექი სრულიად არ შეიკრიბება ჰიქის ფსკერზე. ამ ხნის განმავლობაში ამზადებენ ჰიქას გაფილტვრისათვის და ძაბრს ფილტრით. ფილტრი უნდა იყოს არამკვრივი, თეთრი ან ვარდისფერი ლენტით.

გაფილტვა. ცხელ, გამჭვირვალე ხსნარს ასხამენ წყირით ფილტრზე ისე, რომ ნალექი დარჩეს ჰიქის ფსკერზე და ხსნარი არ შეიმღვრეს. შემდეგ ნალექს ასხამენ 5—10 მლ ცხელ წყალს, აურევენ ჰიქის შიგთავსს და დაწდომის შემდეგ გამჭვირვალე ხსნარს ფილტრზე დაასხამენ, ასეთ გარეცხვას და ლეკანტიკის 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 შიგთავსს კედლებს მოწმენდენ წყლით დასველებული უნაცრო ფილტ-

* ამიაკის სიჭარბის გასინჯვის წინ აუცილებელია ჰიქიდან ამიაკის აორთქლის განდევნა, ამისათვის ჰიქის კედლებისა და წყირის წყლით ჩარეცხვა, სადაც ხშირად რჩება NH_4OH , შაბინ როცა ხსნარში ჯერ კიდევ არ არის დამლუქავის სიჭარბე.

ქალაქის პატარა ნაგლეჯით, რომელსაც შემდეგ ნალექიან ძაბრში დებენ. ნალექს ფილტრზე 5—8-ჯერ რეცხავენ ცხელი წყლით, რის შემდეგაც აწარმოებენ სიწის სრულ გარეცხვას.

მოცემულ შემთხვევაში ყველაზე უფრო მოხერხებულია ვაისინჯის SO_4^{2-} -ის შემცველობა ნარეცხ წყალში. ამისათვის სინჯარაში აგროვებენ დაახლოებით 1 მლ ძაბრიდან გამოძვლილი სითხის უკანასკნელ ულუფას და უმატებენ მას ბარიუმის ქლორიდის ხსნარს. თუ ამ დროს სინჯარაში წარმოიქმნება BaSO_4 -ის სიმღვრივე, მაშინ ნალექს ფილტრზე რეცხავენ კიდევ რამდენჯერმე, სანამ ფილტრ-რეცხი ბარიუმის ქლორიდის ხსნარის დამატებისას არ დარჩება სრულიად გამ-კვრივად.

გ ა შ რ 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 $110—120^\circ\text{C}$ -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 ტიგელში. ნალექიან ტიგელს ახურებენ (გაზის ან ბენზინის) ნათურაზე ან მუფელიან ღუმელში, როგორც აღწერილია 37-ე პარაგრაფში.

35—40 წუთის შემდეგ ტიგელს გადაიტანენ ექსიქატორში და სრული გაცივების შემდეგ წონიან. შემდეგ ტიგელს 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 უანგი ნაწილობრივ აღდგა*, მაშინ გაცივებული ტიგელის შიგთავსი უნდა დამუშავდეს რამდენიმე წვეთი კონცენტრირებული აზოტუკუაჟით. ამ დროს მეტალური ან ორგანულნოვანი რკინა იყანგება და წარმოიქმნება რკინის ნიტრატი. ნალექის დამუშავების ტექნიკა აღწერილია 37-ე პარაგრაფში.

საკონტროლო კითხვები

1. გაიანგარიშეთ რკინის ჰიდროქსიდის ხსნალობა, თუ $\text{pH}=7$.
2. რა შეიძლება მოხდეს, თუ რკინის მარილის წონიკის გახსნის შემდეგ დაგვიწყდათ ხსნარის შემავივება?
3. როგორი ფილტრი უნდა ავიღოთ რკინის ჰიდროქსიდის გაფილტვრისათვის?
4. რა შეიძლება მოხდეს, თუ მუფელში მოთავსებული მრავალი ტიგელი ფილტრებითა და რკინის ეანგის ნალექებით? დაწერეთ შესაბამისი რეაქციების განტოლებები.
5. რკინის ეანგის ნალექის მიმდევრობითი გახურებისა და აწონისას მიღებული 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 ქვემოთ მოყვანილი წესი უფრო მიზანშეწონილია გამოვიყენოთ იმისათვის, რომ სულფატ-იონების თანდალეკვა რკინის ჰიდროქსიდთან იქნეს მინიმალური:
 - 1) რკინის მარილის ცხელი შემდეგებული ხსნარიდან ჭარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდით სწრაფი დალეკვა.
 - 2) ცხელი განზავებული ნეიტრალური ხსნარიდან ჭარბი ამონიუმის ჰიდროქსიდით ნელი დალეკვა.

* ამაში დარწმუნება შეიძლება მაგნიტის დახმარებით, რომელსაც მიიტანენ ტიგელის გვერდის გარეთა მხარესთან და ამოძრავებენ ტიგელის ძირისა და კედლების გასწვრივ. იმ შემთხვევაში, თუ წარმოქმნილია რკინის მაგნიტური ქვეიანგი, მაშინ განახლები ნალექის ნაწილები გადინიკველებს ტიგელში მაგნიტის მოძრაობის მიმართულებით.

გ) რკინის მარილის მჟავე ხსნარის წინასწარი გაწეიტრალება და დილექტა ამონიუმის პილო-
ჟანგის მიმატებით pH 4—5 მნიშვნელობამდე.

დ) იგივე pH 5—6 მნიშვნელობამდე მიყვანით.

§ 41. გოგირდისა და სულფატების განსაზღვრა

მეთოდის პრინციპი და მნიშვნელობა. სულფატების განსაზღვრა BaSO_4 -ის სახით დალექვისა და აწონის გზით წარმოადგენს წონითი ანალიზის ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს მეთოდს. ამ განსაზღვრას ზშირად ზედებიან 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 მიწერალებისა და ტექნიკური პროდუქტების (მჟავების, ფუძეების, მარილების) დასახასიათებლად. კიდევ ზშირად უხდებათ ისეთი სხვადასხვა მასალების გამოკვლევა, რომლებიც ერთ-ერთ მთავარ კომპონენტად (სხვადასხვა მეტალების სულფიდური მადნები) ან მინარევის სახით (ქვანახშირი, წილები, შავი და ფერადი მეტალები) შეიცავენ სულფიდურ გოგირდს. გოგირდის საერთო შემცველობის განსაზღვრისათვის, სულფიდებს უანგავენ სულფატებამდე, რის შემდეგაც ლექავენ და წონიან BaSO_4 .

იმის გამო, რომ გოგირდსა და სულფატებს დიდი მნიშვნელობა აქვს, SO_4^{2-} იონების განსაზღვრის მეთოდი ძალიან დაწვრილებითაა შესწავლილი. არსებობს ფრიად ფართო ლიტერატურა ბარიუმის სულფატის ხსნადობისა, ამ ნალექის წარმოქმნისას სხვადასხვა იონების თანდალექვის, ამ ნალექის სხვადასხვა ზომის მარცვლების მიღების პირობებისა და ამ ნალექის მრავალი სხვა თვისების შესახებ. კრისტალური ნალექების წარმოქმნის კინოზომიერებათა უმრავლესობა პირველად დადგენილი იყო ბარიუმის სულფატის დალექვის შესწავლისას, ბარიუმის სულფატის მრავალი დამახასიათებელი თვისება მოცემულია თეორიულ ნაწილში (იხ. § 17). ამიტომ ქვემოთ მხოლოდ მოკლედია განხილული გოგირდის განსაზღვრის ძირითადი პირობები.

ნალექის ხსნადობა. ბარიუმის სულფატის ხსნადობა საკმაოდ დიდია და უდრის 2,3 მგ 1 ლიტრში. ხსნადობა შესამჩნევად მატულობს მარილმჟავას თანაობისას; 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. მოუხედავად 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 გამოსახელებიდან ჩანს, რომ SO_4^{2-} იონების კონცენტრაციის შემცირებისათვის $1 \cdot 10^{-6}$ გ.-იონი 1 ლიტრში სიდიდემდე საკმარისია ხსნარში ბარიუმის იონების კონცენტრაცია იყოს ტოლი

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 10^{-4} \text{ გ-იონი/ლ}$$

ეს შეესაბამება დაახლოებით 0,02 გ ბარიუმის ქლორიდს 1 ლ. თუ ზემოთ ჩამოთვლილი ფაქტორები იწვევს ხსნადობის ათჯერად მომატებას, ამ გავლენის

პრაქტიკულად თავიდან აცილება იდვილად შესაძლებელია ბარიუმის ქლორიდის კონცენტრაციის რამდენადმე გაზრდით.

ნალექის სულფატის ხსნადობა უნდა იქონიონ მხედველობაში ნალექის გარეცხვის დროს. გარეცხვის დაწყებისას ხსნარში ჯერ კიდევ დამლუქავის იონები (მაგ. იონები) ჭარბობს, მაგრამ ფილტრის ყოველი ავსებისას წყლით ბარიუმის იონებს კონცენტრაცია მცირდება. ბარიუმის სულფატის ხანგრძლივი გარეცხვის შემთხვევაში დანაჟარს აქვს ადგილი. ასეთი დანაჟარი რომ თავიდან ავიცილოთ, 3-4 გარეცხვის შემდეგ უნდა გაისინჯოს გარეცხვის სისრულე, ე. ი. გაისინჯოს ხსნარში ბარიუმის ან ქლორის იონების არსებობა. ამავე მიზნით ნალექი ცი-
ნა წყლით უნდა გაირეცხოს.

ნალექის სისუფთავე. 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 თანდალექვის ბევრი მაგალითია მოყვანილი მე-3 თავის მე-15 პარაგრაფში.

სხვადასხვა ტექნიკური და ბუნებრივი მასალების ანალიზის შესრულების დროს ყველაზე უფრო ხშირად უხდებათ დალექვა Fe^{3+} და NH_4^+ კატიონებისა და Cl^- და NO_3^- ანიონების თანაობისას. ყველა ეს იონი წარიტაცება ნალექით, თანაც მინარეგების რაოდენობა ნალექში ხშირად რამდენიმე პროცენტს შეადგენს.

ჩვეულებრივ ანალიზებში თანდალექვის გავლენის შესამცირებლად ერთადერთი პრაქტიკულად მისაწვდომი საშუალებაა მუშაობის გარკვეული ტექნიკა, სახელობრ ნელი დალექვა ცხელი, განზავებული და კარგად შემეავებული ხსნარადან.

ხშირად შეცდომების კომპენსაცია ხდება სულფატ-იონების განსაზღვრის შემთხვევაში Fe^{3+} -ის იონების თანაობისას. სამვალენტოვანი რკინის თანდალექვა 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 თანდალექვა, მაგალითად NO_3^- ნალექის წონას $[Ba(NO_3)_2]$ -ის დალექვა ზრდის. ამგვარად, ზოგჯერ ორი სხვადასხვა მინარეგის თანაობისას, მიუხედავად ნალექის მეტი გაჟუჭყიანებისა, შედეგი უფრო მეტად უახლოვდება ჭეშმარიტს, ვიდრე მხოლოდ ერთი მინარეგის თანაობისას.

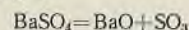
ისტე შემთხვევაში, როდესაც აცილებელია უფრო ზუსტი შედეგების მიღება, თანდალექვის შესამცირებლად იყენებენ სხვადასხვა მეთოდს.

ცნობილია, რომ სუფთა ნალექის მისაღებად ერთ-ერთი ყველაზე უფრო მისაწვდომი მეთოდია არის განმეორებითი დალექვა. მაგრამ მეთოდი მოუხერხებელია ბარიუმის სულფატისათვის, რადგანაც $BaSO_4$ -ის ხსნარში გადაყვანა საკმაოდ გაძნელებულია. $BaSO_4$ -ის ნალექი იხსნება მხოლოდ კონცენტრირებულ ფოვარდმჟავაში (15-30-ჯერად ჭარბში) შეავე მარილის წარმოქმნით. ამ ხსნარის წყალში ჩასხმით ხელახლა გამოილექება ბარიუმის სულფატი, ამ დროს მინარეგების უმეტესი ნაწილი დარჩება ხსნარში. ამ მეთოდს იშვიათად იყენებენ, რადგანაც მოითხოვს მუშაობის განსაკუთრებული პირობების შექმნას, კერძოდ ფილტრის წინასწარ დანაცრებას, რადგან უკანასკნელნი კონცენტრირებული ფოვარდმჟავას მოქმედებით ნაშშირდება. რკინის მინარეგისაგან თავისუფალი ბარიუმის სულფატის ნალექის მისაღებად უფრო რაციონალური მეთოდია დალექვა ეთილენდიამინეტრამჟავას თანაობისას. ეს უკანასკნელი მდგრად კომპლექსში აკავშირებს რკინის სამვალენტოვან იონებს.

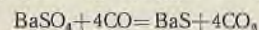
ნალექის ფორმა. ბარიუმის სულფატი, დალექვის საუკეთესო პირობებშია ცი წარმოქმნის საკმაოდ წვრილ კრისტალებს. ამიტომ ნალექის გაფილტვრისათვის სარგებლობენ სპეციალური მკვრივი ფილტრით (ლურჯი ლენტი). ნეიტრალური ხსნარებიდან დალექვის დროს მიიღება ძალიან წვრილკრისტალური ნალექი, რომელიც მკვრივ ფილტრშიც კი გადის. ძლიერ მჟავე ცხელ ხსნარში მათულობს ნალექის ხსნალობა, რაც ხელს უწყობს უფრო მსხვილი კრისტალების წარმოქმნას. დამლექავის წელი მიმატებისას ნალექის წარმოქმნა ხდება, უმთავრესად, არა კრისტალიზაციის ახალი ცენტრების წარმოქმნით, არამედ აღრე წარმოქმნილი კრისტალების ზომის მომატებით. ამგვარად წელი 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 მჟავე ხსნარებიდან ნალექს ხსნარში აყოვნებენ მეორე დღემდე.

წონითი ფორმის დახასიათება. 100—110° C-ზე გამომშრალი ნალექი (მაგალითად, მინის მფილტრავ ტიგელში გაფილტვრისას), კიდეც შეიცავს 2—3% წყალს, რომელიც მტკიცედ რჩება ნალექის წვრილ ფორებსა და კრისტალების ბზარებში. ჩვეულებრივ ნალექს ახურებენ 800° C-ზე. ძლიერ მაღალ ტემპერატურაზე (800° C-ის ზევით) შესაძლებელია მოხდეს ბარიუმის სულფატის ნაწილობრივი თერმული დისოციაცია:

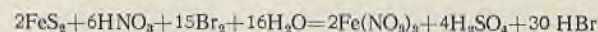


აუცილებელია ზომების მიღება, რათა ფილტრის დაწვისას უზრუნველყონ ჰაერის საკმარის რაოდენობის მიწოდება. ჰაერის ნაკლებობისას ნაწილობრივ ნახშირის ქანვი წარმოიქმნება, რაც ალადგენს ბარიუმის სულფატს:



სინჯის დაშლა. საანალიზო მასალის ხასიათისა და მასში გოგირდის შემცველობის მიხედვით იყენებენ სინჯის საანალიზოდ მომზადების სხვადასხვა წესს. ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანია სინჯის დაშლის შემდეგი სამი წესი.

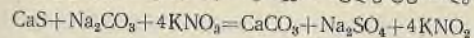
1. მჟავური დაშლა და მჟანგავის თანაობისას. ამ წესს იყენებენ სხვადასხვა სულფიდურ მინერალებში გოგირდის განსაზღვრისას, მაგალითად პირიტში FeS_2 წინააღმდეგობა აზოტმჟავასა და მარილმჟავას, ან აზოტმჟავასა და ბრომის ნარევი. ამ დროს რკინა გადადის ხსნარში ქლორიდის ან ნიტრატის სახით, ხოლო გოგირდი იჟანგება ექვსვალენტოვნად. ასე, მაგალითად რეაქცია პირიტსა და აზოტმჟავას ბრომთან ნარევის შორის შეიძლება გამოისახოს ტოლობით:



დაშლისათვის შეიძლება სხვა ნივთიერებების გამოყენებაც, მაგრამ ყველა შემთხვევაში საყვარელი აუცილებელია რომელიმე ძლიერი დამჟანგავის თანაობა, სხვანაირად გოგირდის მნიშვნელოვანი ნაწილი იკარგება, წარმოქმნილი გოგირდწყალბადის აქროლადობის ან ელემენტური გოგირდის გამოყოფის გამო, რომელიც შემდეგ ძლიერ ძნელად იჟანგება.

2. შელღობა ნატრიუმის კარბონატთან. სილიკატურ ქანებში გოგირდის განსაზღვრისას, სადაც გოგირდის შემცველობა დიდი არ არის, ჩვეულებრივ საკვლევ ნივთიერებას ალღობენ პლატინის ტიგელში ნატრიუ-

ნახშირბატი და კალიუმის ნიტრატის ან ბერთოლეს მარილის ნარევიან ერ-
თად ამ დროს სულფიდური გოგირდი იჟანგება სულფატურამდე:



გოგირდის მცირე შემცველობის შემთხვევაში დამჟანგავის დამატება ზედმე-
ტად რადგანაც შელლობის დროს გოგირდი ჰაერის ქანგბადით იჟანგება. გოგირ-
დის განსაზღვრისას ძნელია ხსნად სულფატებში, უკანასკნელებს აგრეთვე ალ-
ობენ სოდასთან. დამჟანგავის მიმატება ამ შემთხვევაში, რასაკვირველია, საჭი-
რო არ არის.

შელლობის შემდეგ შენალობს ამუშავებენ წყლით, ამ დროს ნატრიუმის
სულფატი და ტუტე მეთალების სხვა მარილები (ჭარბი სოდა, ნატრიუმის
ნიტრატი და სხვა) გადის ხსნარში. ხსნარს უხსნადი ნაშთისაგან აცილებენ გა-
ფილტვრით, ხოლო ფილტრატში შემთავების შემდეგ* ლექავენ სულფატ-იონს
მაილუმის ქლორიდით.

3. დ ა წ ვ ი ს მ ე თ ო დ ი. ამ მეთოდს იყენებენ მრავალი მასალის ანალი-
ზის დროს. ქვანახშირში გოგირდის საზღვრადენ ნახშირის წონაჲს შეცხოებით მაგ-
ნიუმის ან თუთიის ქანგისა და მცირეოდენი (1/4-დან 1/2-მდე ZnO ან MgO მი-
მართ) ნატრიუმის კარბონატის ნარევიან. ძნელად დნობადი მაგნიუმის ქანგი (ან
თუთიის ქანგი) „ცხარის“ როლს თამაშობს, იგი უზრუნველყოფს ნახშირის ნა-
წილკებთან ჰაერის მისვლას; ნატრიუმის კარბონატი შთანთქავს გოგირდის წვის
დროს წარმოქმნილ გოგირდოვან გაზს და, ამას გარდა, ხელს უწყობს** Na_2SO_4 -
ის შემდგომ დაჟანგვას Na_2SO_4 -მდე. აგრეთვე იყენებენ ფოლადის კალორიმეტ-
რულ ყუმბარაში წნევის ქვეშ ქანგბადის ატმოსფეროში დაწვის მეთოდს.

მეთალებსა და აგრეთვე ზოგიერთ სულფიდურ მადანში გოგირდს ხშირად
საზღვრადენ ქანგბადის ნაკადში დაწვის მეთოდით მაღალ ტემპერატურაზე ან დამ-
ჟანგავის დამატებით, მაგალითად ტყვიის ორქანგის უკანასკნელ ორ შემთხვევა-
ში დაჟანგვის პროდუქტებს შთანთქავენ წყლით. ზოგჯერ H_2SO_4 -ის H_2SO_4 -მდე
სრული დაჟანგვისათვის საჭიროა წყალს დაემატოს წყალბადის ზეჟანგი. ქანგბა-
დის ნაკადში დაწვაზე დამყარებული წესები იმით არის მოხერხებული, რომ წარ-
მოქმნილი გოგირდმჟავას ხსნარი არ შეიცავს ხელშეშლელ იონებს.

ხელ შეშლელი იონების მოშორება. უმეტეს შემთხვევებში, წინასწარ, სა-
ნამ დაიწყებდნენ ბარიუმის სულფატის დალექვას, აუცილებელია ხელშეშლელი
იონების მოცილება. როგორც უკვე აღნიშნული იყო, უფრო არასასურველია სამ-
ვალენტოვანი იონების (რკინა, ალუმინი), დიდი რაოდენობით ტუტე მეთალების
კატიონებისა და ანიონებიდან — ნიტრატების თანაობა.

ასე მაგალითად, პირიტში (FeS_2) გოგირდის განსაზღვრისას აზოტმჟავით
გოგირდის დაჟანგვის შემდეგ აუცილებელია HNO_3 -ის მოშორება. ეს შესაძლებე-
ლია მიღებული ხსნარის მარილმჟავასთან ორ- ან სამჯერადი ორთქლებით მშრალ

* ზოგჯერ შენალობის წყლით დამუშავებისას ხსნარში გადის ნატრიუმის სილიკატის
 Na_2SiO_3 გარკვეული რაოდენობა. იმ შემთხვევაში შემთავების შემდეგ გამოიყოფა სილიციუმის მჟე-
ვა, რომელსაც შეუძლია დილექტის ბარიუმის სულფატთან ერთად, სილიციუმის მჟავის მოსაი-
ღებლად ხსნარს ორთქლებზე მარილმჟავასთან ერთად მშრალ ნაშთის მიღებამდე, ისე როგორც
სილიკატის ანალიზის დროს.

** ზოგიერთი ავტორი (იხ. Deiss. Chem. Ztg., 84, 781, 1910) ვარაუდობს, რომ სოდიდან
გამოიყოფა ნახშირის ანჰიდრიდი, რომელიც ქანგავს გოგირდს (და ნახშირს), აღდგება ნახშირის
ქანგამდე, ხოლო მაგნიუმის ქანგი ხელს უწყობს CO -ს მოცილებას. ნახშირორქანგის აქტიური რი-
ლის შესახებ დაშვება არ არის დასაბუთებული. ვაკუუმში გახურების დროს არ ღებულობენ იმ
შედეგს. რაც მიიღება ჰაერში გახურებისას.

ნაშთამდე. ამის შემდეგ ჩვეულებრივ რჩება სილიციუმმკვას უხსნადი ნაშთი: მას (ფილტრავენ და ნალექიან ფილტრს) რეცხავენ ცხელი განზავებული მარილმკვითი.

ზოგიერთ შემთხვევაში საჭიროა რკინის, ტიტანის, ცირკონიუმისა და ა. შ. მოცილება. იონებს Fe^{3+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} ლექვენ ცხელი ხსნარიდან ამონიუმის ჰიდროქანივით.

სილიკატურ მასალებში მცირე რაოდენობების გოგირდის განსაზღვრისას ჩვეულებრივ ბარიუმის სულფატს ლექვენ სოდასთან შეღებვის შემდეგ შენაღობის შემკვებელი გამონაწვლილიდან. ხსნარი შეიცავს მოტუტო მებალების მრავალ მარილს, რომლებიც წარიტაცება ნალექით. თუმცა საერთოდ გოგირდის მცირე შემცველობის შემთხვევაში განსაზღვრის ცდომილება არ არის დიდი*.

პირიტის გოგირდის განსაზღვრისათვის მომზადება (ანალიზის მაგალითი). პირიტის სინჯს გულმოდგინედ დააწვრილმანებენ პირველად ფოლადის როდინში, შემდეგ სრესენ აქატის როდინში ძალიან წვრილი ფხვნილის მიღებამდე. გასრესილი სინჯი ჰაერზე დიდხანს არ უნდა დარჩეს, რადგანაც მოსალოდნელია გოგირდის დაკარგვა მისი ნაწილობრივი დაჟანგვის გამო გოგირდოვან გაზამდე.

პირიტის წონაჲ 0,3 (0,01 გ-ეკვ.) გადააქვთ ჰიქაში, რომელსაც ასურავენ საათის მინას და მინის ოდნავ აწევით ასხამენ ჰიქაში 8—10 მლ კონცენტრირებულ აზოტმკვას და 2—3 მლ კონცენტრირებულ მარილმკვას. თუ დამლა მერა ორთქლის გამოყოფით სწრაფად იწყება, მაშინ ჰიქა შიგთავსით შეიძლება აღარ გააცხელონ. საჭიროების შემთხვევაში კი გახსნას აჩქარებენ გაცხელებით.

იმის შემდეგ, რაც მთელი წონაჲ დაიშლება და დარჩება მხოლოდ უმნიშვნელო თეთრი ფერის უხსნადი ნაშთი (სილიციუმმკვა), მინას მოხდიან, მას წყლით ჩარეცხავენ ჰიქაში და ჰიქის შიგთავსს გადასხამენ ფაიფურის ჯამში. ჰიქის ფსკერი და კედლები აუცილებლად გულმოდგინედ უნდა მოირეცხოს წყლით.

კოლოიდური სილიციუმმკვას უხსნად მდგომარეობაში გადაყვანისა და აზოტმკვას სრული განდევნისათვის სითხეს აორთქლებენ წყლის აბაზანაზე სიმშრალემდე. მშრალ ნაშთს ამატებენ 10 მლ. კონცენტრირებულ მარილმკვას და იმეორებენ აორთქლებას. მშრალი ნაშთის მარილმკვათი დამუშავებას და მშრალ ნაშთამდე აორთქლებას იმეორებენ 2—3-ჯერ. ბოლოს მშრალ ნაშთს ასველებენ 3—4 წვეთი მარილმკვათი 5—10 წუთის შემდეგ ჯამში უმატებენ 30—40 მლ ცხელ წყალს, აურევენ და ამონიუმის ჰიდროქანგის ხსნარით ლექვენ რკინის ჰიდროქანგს. 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 ვ ა. ნეიტრალური ან ტუტე რეაქციის მქონე ხსნარს ამატებენ 2—3 წვეთ ინდიკატორ მეთილნარიანჯს და წვეთ-წვეთობით კონცენტრირებულ მარილ-

* სილიკატის შემადგენლობისა და წინასწარი დამუშავების წესის მიხედვით, ბარიუმის სულფატის ნალექი ზოგჯერ გაქუქვიანებულია სილიციუმმკვათი. ამიტომ, თუ სილიციუმმკვა წინასწარ არ იყო გამოყოფილი, უნდა გაისინჯოს ბარიუმის სულფატის ნალექის სიწმინდე. ამისათვის პლატინის ტიველში განახურებ ნალექს (წონით ფორმას) ამუშავებენ ფტორწყალბადმკვათი, შემდეგ ნალექს უმატებენ 1—2 წვეთ გოგირდმკვას, აორთქლებენ და ასურებენ, ხოლო შემდეგ წონიან.

** ამოცანის პირობების მიხედვით სასწავლო მიზნით შეიძლება აღებული იქნეს გოგირდმკვას ან ნატრიუმის სულფატის ხსნარი. თუ სულფატების განსაზღვრა დაიგეგმებულია რკინის განსაზღვრისთან, მაშინ შეიძლება აღებული იქნეს ფილტრატი რკინის ჰიდროქანგის მოცილების შემდეგ.

ნაღებზე ხსნარს წითელი შეფერვის წარმოქმნამდე და ამის შემდეგ ამავე მჟავას 1 მლ. ნალექებს ამზადებენ, დაახლოებით 2 გ ბარიუმის ქლორიდის 50 მლ ცხელ წყალში გახსნით*. ხსნარს აცხელებენ აღულებამდე და ნელა, წვეთ-წვეთობით, ამაღლებენ მას ბარიუმის ქლორიდის ცხელ ხსნარს. ამისათვის შეიძლება ბარიუმის ქლორიდის ხსნარი მკერავფილტრიან ძაბრში გაატარონ.

დალექვისას ხსნარს ვანუწყვეტლივ უნდა ურიონ მინის წკირით. დალექვის მოკესი უნდა გაგრძელდეს 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 ლ ე ქ ე რ ა. ნალექიან ჭიქის ტოვებენ 2—3 საათს, იმისათვის, რომ ნაქერი ხსნარიდან ბარიუმის სულფატი სრულად გამოიყოს. ამის შემდეგ ნალექის ზეობით 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 ხაზოვანი, მაშინ აუცილებელია ხელახლა გააცხელონ ხსნარი, ჰაერად მიუმატონ დამლექავი და დაეცალონ 2—3 საათი სრულ დალექვამდე.

გაფილტვრისათვის იყენებენ მკერავ ფილტრს (ლუჩი ლენტის). მკერავი მშრალი ფილტრი ცუდად ეკვრის ძაბრის კედლებს, და BaSO_4 -ის ნალექი ხშირად „გადაცოცდება“ ფილტრის ზემოდან. ამის თავიდან ასაცილებლად, შესველებულ ფილტრს მაგრად მიჰკრავენ ძაბრის კედლებს, განსაკუთრებით იმ ადგილებში, სადაც ფილტრის ნაკეცებია. ფილტრსავე, 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 გარეცხის სრულეს, რისთვისაც სინჯარაში აგროვებენ ძაბრიდან გამოშვებულ 2—3 მლ (დათხის და მას მიუმატებენ 2—3 წვეთ განზავებულ გოგირდმჟავას. გარეცხილი თავერებულად ითვლება, თუ ხსნარი მასზე გოგირდმჟავას დამატების მჭვირვალე დარჩება.

გ ა მ ო შ რ ო ბ ა და გ ა ხ უ რ ე ბ ა. ფილტრიან ძაბრებში განსაღალღის სუფთა ფურცელს და დგამენ საშრობ კარადაში. ნაწვევებში, რასაკვირ-ლექთან ერთად გაშრობის შემდეგ ამოიღებენ ძაბრიდან, მონიუმის ოქსალატით, ფურის ტიგელში და იწყებენ გახურებას. გაზის ნათურა 3—4-ჯერ რეცხავენ ცივი ხურებას აწარმოებენ დახრილად დადგმულ და თავი

არ დაიწვება ფილტრის ნახშირბადი. თუ ნალექს ექვების დროს წარიტაცებს ხსნა-მელის კარი გახურების დასაწყისში ღია უნდა იქნას ხარისხი რამდენადმე მცირდება მიწოდებას და ნალექი დაცული იქნება ალ თუმცა თანდალექვის სავესებით აც-ფილტრის ნახშირბადის დაწვის შემდეგ

ლოვებით 800° C-ზე, შემდეგ აცხელებენ მათავარი მნიშვნელობა ეძლევა მაგნიუ-

საპონიზაცია

მინარევისაგან სავესებით თავისუფალი კალ-აღება. დალექილი მაგნიუმის რაოდენობა და-

1. რაში გამოიხატება შეცდომა, თუბრის კონცენტრაციების თანაფარდობაზე ხსნარ-ქლორიდით დალექვის წინ?

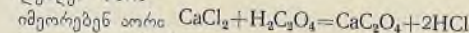
2. აქვს თუ არა აზრი დროის ქვეშ წატაცება აისხნება არა მარტო თანდალექვით.

* ბარიუმის ქლორიდის BaCl_2 ნაკლები ხსნადობითაც. ასე მაგალითად, 100 მლ მშასხადამე, 0,01—გ-მეც, სულემა 0,036 გ მაგნიუმის ოქსალატი. მშასხადამე, მაგ-ბარიუმის ქლორიდი. ჩვეულების შემთხვევაში ის თანდალექება კალციუმთან. ეს ბით, ე. ი. დაახლოებით 1 მცირით ან სრულიად აციდინით ამონიუმის ოქსალატის

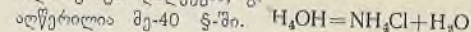
3. როგორი ფილტრი უნდა იყოს ბარიუმის სულფატის გაფილტვრისათვის?
4. რა შეიძლება მოხდეს ფილტრის დაწვისას, რომელშიც ბარიუმის სულფატის ნალექია მჭიროდ დახურულ ლუმელში? დაწვრთ რეაქციის განტოლება.
5. ბარიუმის სულფატის დალევისას, სულფატის ხსნარში მყოფი ქვემოთ ჩამოთვლილი მინარეგების თანდალევის შედეგად, შეიძლება მოხდეს შეცდომები. განიხილეთ ქვემოთ დისახელებული შემთხვევები. მიუთითეთ უფრო მისალოდნელო შეცდომის ნიშანზე (დადებითი ან უარყოფითი); რა შემთხვევაშია შესაძლებელი შეცდომების ურთიერთკომპენსაცია?
- ბარიუმის სულფატის დალევისას ხსნარშია მინარეგები: ა) რკინის (III) მარილები, ბ) კალიუმის ნიტრატი, გ) კალიუმის პერმანგანატი, დ) ერთდროულად რკინის (III) მარილები და კალიუმის ნიტრატი, ე) ერთდროულად კალიუმის ნიტრატი და კალიუმის პერმანგანატი.
6. ფოლადში გოგირდის განსაზღვრისათვის ნიმუშის წონაზე დაწვეს ქანგბადის ნაჟაღში, გამოყოფილი გაზები შეიშაბენ წყლით, ხსნარი შეამოწმებენ და შემდეგ სულფატ-იონების დალევის ბარიუმის ქლორიდით. განსაზღვრა დაამთავრეს ნალექის აწონით. ანალიზი აღმოჩნდა მცდარი, მიუთითეთ ქვემოთ ჩამოთვლილიდან ყველაზე უფრო სააღბათო შეცდომაზე, დაადგინეთ იგროვე რა ოპერაცია იყო გამოტოვებული.
- ა) გამოწვისას გოგირდის ნაწილი დაიკარგა გოგირდწყალბადის სახით.
- ბ) ფოლადის გამოწვისას ნახშირბადი გარდაქმნა ნახშირორთქანად, რომელმაც შემდეგ წარმოქმნა ბარიუმის ქლორიდთან ბარიუმის კარბონატის ნალექი.
- გ) გოგირდის ნაწილი დაწვისას დაიკარგა მხოლოდ ორგანულად.
- დ) გოგირდის ნაწილი დაიკარგა მხოლოდ ელემენტურად.
7. შეიძლება თუ არა შედგეს ჩაითვალოს სწორად, თუ ბარიუმის სულფატის მუფელში გახურებისას მუფელი იყო მხოლოდ მუქი წითელი?

§ 42. კალციუმის განსაზღვრა

მეთოდის სქემა. კალციუმის წონითი განსაზღვრის უფრო გავრცელებული მეთოდია მისი დალევა $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ს სახით. მომდევნო გახურებით ჩაითქმის ოქსალატის ნალექი გადაყავთ ჟანგში ან კარბონატში. რი ღებების მარილის ხსნარს ჰარბად ამატებენ მჟაუნმეავას (ან ამონიუმის კოლ). ამ დროს ხდება კალციუმის ოქსალატის არასრული დალევა, რადმეავას სრუ ხსნადია. ამ რეაქციის შედეგად გამოყოფილ მეავაში ლემდე, მშრ.



იმორებენ აორი $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{HCl}$ ნაშთამდე აორთქლაციის წონასწორობა გადაიხაროს მარჯვნივ და მიღწეულ 3-4 წვეთი მარილსაღექვა, თავისუფალ მეავას ანეიტრალებენ ამონიუმის ცხელ წყალს, აურევენ ჰიდროქანს. დალევენ, ა.



ხსნადი სულფატის ანალიზის გაფილტვრისა და გარეცხვის შემდეგ ახურე-ხსნარს, რომელიც დაახლოებით C,

დალევენ. ნეიტრალური ან C წვეთ ინდიკატორ მეთილნარინჯს და $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$

* სილიკატის შემადგენლობისა და წინასწარი დასტურული გარდაქმნა შესაძლებელია ტის ნალექი ზოგჯერ გაჭუჭყიანებული სილიციუმმეავაში.

არ იყო გამოყოფილი, უნდა გაისინვოს ბარიუმის სულფატის ტიგელში გახატვრებ ნალექს (წონით ფორმას) ამუშავანალექების რიცხვს, ამიტომ ნალექს უშატებენ 1-2 წვეთი გოგირდმეავას, აორთქლებენ ღებებს (დაახლოებით 0,3 ან ნატრიუმის სულფატის ხსნარი. თუ სულფატების განსაზღვრა ხსნარიდან; ამ დროს მი-ზღვრასთან, მაშინ შეიძლება აღებულ იქნეს ფილტრატი რე შემდეგ.

ნალექის ხსნადობა. კალციუმის ოქსალატის ხსნადობა საკმაოდ 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 ნაჯერ წყალხსნარში შეადგენს

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} \approx 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ გ-იონი/ლ,}$$

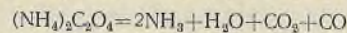
ან დაახლოებით $40 \cdot 4,5 \cdot 10^{-5} = 0,0018$ გ კალციუმს 1 ლიტრში.

ასეთი რაოდენობის უგულვებელყოფა არ შეიძლება და ამიტომ კალციუმის სრული დალექვისათვის აუცილებელია დამლექვის ერთგვარი სიჭარბე. ნალექის ხსნადობის შემცირებისათვის პრაქტიკულად შეუძენველ სიდიდემდე ($1 \cdot 10^{-6}$ გ-იონი/ლ) აუცილებელია $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იონების იმ სიჭარბით შეტანა, რომელიც ტოლია

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{L_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-3} = 0,002 \text{ მოლი/ლ,}$$

კალციუმის ოქსალატისათვის, როგორც სუსტი მჟავას მარილისათვის, დამახასიათებელია 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 შესამჩნევ გახსნა, არის დაახლოებით 4pH. ასეთი სიდიდის დასადგენად მოხერხებულია დალექვას ინდიკატორ მეთილნარინჯის თანაობისას, რომლის წითელი შეფერვა გადადის ყვითელში 4pH-ზე. შეიძლება აგრეთვე მეთილწითელი 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:



ხშირად კალციუმის ოქსალატის ნალექს ხსნიან მჟავაში და ამთავრებენ განსაზღვრას მჟაუნმჟავას პერმანგანატით გატიტვრით. ამ შემთხვევებში, რასაცვირველია, 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 ვარეშე იონებს. ნალექის გაჭუჭყიანების ხარისხი რამდენადმე მცირდება განზავებული ხსნარებიდან ნელო დალექვით, თუმცა თანდალექვის სავეებით აცდენა შეუძლებელია.

კალციუმის ოქსალატის დალექვისას მთავარი მნიშვნელობა ეძლევა მაგნიუმის იონების თანდალექვას. მაგნიუმის მინარევისაგან სავეებით თვისუფალი კალციუმის ოქსალატის მიღება არ ხერხდება. დალექილი მაგნიუმის რაოდენობა დამოკიდებულია კალციუმისა და მაგნიუმის კონცენტრაციების თანაფარდობაზე ხსნარში და დამლექვის სიჭარბეზე.

მაგნიუმის იონების ნალექში წატაცება აიხსნება არა მარტო თანდალექვით, არამედ მაგნიუმის ოქსალატის ნაქლები 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 ავიცილინოთ ამონიუმის ოქსალატის

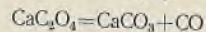
ქარბად დამატებით. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის კონცენტრაციის გაზრდით მაგნიუმის ოქსალატის ხსნადობა მკვეთრად იზრდება მაგნიუმის მცაუნმეფა კომპლექსების წარმოქმნით. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის 0,2 M ხსნარში მაგნიუმის ოქსალატის ხსნადობა იზრდება 2 $\frac{1}{2}$ -ჯერ, ხოლო $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის 0,4 M ხსნარში—დაახლოებით 5-ჯერ სულფატა 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.

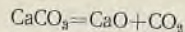
მანგანუმის შემცველი ზოგიერთი მთის ქანის, შლამების და სხვა მასალების ანალიზის დროს, ჩვეულებრივ კალციუმის ოქსალატის ნალექთან ერთად ილექება ხსნარში მყოფი მანგანუმი.

წონითი ფორმის დახასიათება. კალციუმის ოქსალატის დაშლა გახურებისას ორ სტადიად მიმდინარეობს:

პირველ სტადიაზე 450—550° C-ზე წარმოიქმნება კალციუმის კარბონატი:



ჩვეულებრივ კალციუმის წონით განსაზღვრას ამთავრებენ კალციუმის ქანგამდე გახურებით:



ეს რეაქცია შექცევადია. წონასწორობა გადაინაცვლებს მარჯვნივ ტემპერატურის მომატებით და კალციუმის ქანგზე ნახშირორჟანგის წნევის შემცირებით. 900°-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე კალციუმის კარბონატი პრაქტიკულად სრულად გარდაიქმნება კალციუმის ქანგად.

ნალექის გახურება მიზანშეწონილია მუფელიან ელექტროლუმელში, რადგან ამ პირობებში უფრო ადვილად მოსაცილებელია ნახშირორჟანგი; ამის შედეგად რეაქციის წონასწორობა პრაქტიკულად სრულად გადაინაცვლებს მარჯვნივ და ნალექის გარდაქმნა კალციუმის ქანგად ხდება უფრო სწრაფად, შედარებით უფრო დაბალ ტემპერატურაზეც კი. ნალექის გახურება ნათურის ალზე არსებითად ნახშირორჟანგის ატმოსფეროში ხდება. ამიტომ წმინდა კალციუმის ქანგის 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 ლია ტიგელში გახურებას ფილტრის სრულ დანაცრებამდე. შემდეგ ხურავენ ტიგელს სახურავით და 20—25 წუთს ძლიერ ახურებენ.

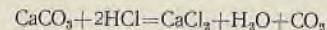
კალციუმის ქანგი მეტისმეტად ჰიგროსკოპიულია. ეს ართმევს წყალს კალციუმის ქლორიდს, რომელსაც ზოგჯერ იყენებენ ექსიკატორებში გამშრობ ნივთიერებად. ამიტომ ნალექიანი ტიგელის გაცივება საჭიროა ისეთ ექსიკატორში, რომელიც საკმაოდ განახურები კალციუმის ქანგით, ან უკიდურეს შემთხვევაში, კალციუმის სულფატით. კალციუმის ქანგი, სინესტის გარდა ენერგიულად შთანთქავს ნახშირორჟანგს. ეს გარემოება აძნელებს აწონას, რადგანაც კალციუმის ქანგის წონა პერზე საკმარისად სწრაფად იზრდება.

კარგი შედეგების მისაღებად სარგებლობენ შემდეგი წესით. ნალექიანი ტიგელს, ექსიკატორში გაცივების შემდეგ, ათავსებენ აწონილ ბიუქსში და წონიან

განმეორებით აწონას (წონის მუდმივობის შესამოწმებლად) დაზოგუნ ზალიან სწრაფად. ამისათვის პირველი წონაჲს მიხედვით, სასწორის ზოგუნა ჯამზე წინასწარ აწყობენ პირველი აწონის დროს მიღებულ ნაირსაწონის შემდეგ ტიველს იღებენ ექსიკატორიდან და აწონას ამთავრებენ მხოლოდ ზეიტერის გამოყენებით.

ნაჭუჭის დაშლა და ხელშემშლელი ელემენტების მოცილება. კალციუმის განსაზღვრაზე უფრო ხშირად უხდებათ კირქვების, დოლომიტების, სხვადასხვა სილიკატების (მათ რიცხვში წილების) და აგრეთვე ბუნებრივი წყლების ანალიზის დროს.

პირველ შემთხვევაში წონაჲს ჩვეულებრივ ხსნიან მარილმჟავაში



რეაქცია მიმდინარეობს ნახშირორჟანგის გამოყოფით, ამასთან დაკავშირებით შესაძლებელია დანაჲარგი გაშხეუების გამო. მოსალოდნელი დანაჲარგის ასაცილებლად წონაჲს წინასწარ ამატებენ 10—15 მლ წყალს, ჰიქას ახურავენ საათის მინას. მჟავაში უხსნადი კალციუმის სილიკატის შემცველი სილიკატების კირქვეზის და დოლომიტების ანალიზის დროს, სინჯი გადაჰყავთ ხსნარში სოდასთან შეღებობის გზით (იხ. § 120).

ბუნებრივი წყლების ანალიზის დროს ხშირად შესაძლებელია შეუღდნენ კალციუმის განსაზღვრას წინასწარი მომზადების გარეშე.

კალციუმის ოქსალატის დალექვის წინ აუცილებელია იმ კატიონების მოცილება, რომლებიც ამჲაჲს დამატებით უხსნად ჰიდროქანგებს წარმოქმნის.

დოლომიტიზებული კირქვის ანალიზის მსვლელობა. კალციუმის განსაზღვრის მაგალითად ქვემოთ მოყვანილია დოლომიტიზებული (ე. ი. მაგნიუმის კარბონატის მინარევის შემცველი) კირქვის ანალიზის მეთოდჲა.

კირქვის წონაჲს 0,5გ (0,01 გ-მდე) წონიან ანალიზურ სასწორზე, გადაჰქთ 300 მლ ტევადობის ჰიქაში და ამატებენ 10—15 მლ წყალს. შემდეგ ჰიქას ახურავენ საათის მინას და გადაწევენ რა ოდნავ საათის მინას გვერდზე, მიღმატებენ 3—5 მლ ჟონცენტრირებულ მარილმჟავას.

ჰიქის შიგთავსს აურევენ და აუცილებლობის შემთხვევაში აცხელებენ წონაჲს სრულ დაშლამდე ან ნახშირორჟანგის ბუშტების გამოყოფის შეწყვეტამდე. შემდეგ მოხდიან საათის მინას და მის შიგა ზედაპირს გამრეცხი კოლბიდან ჩარეცხავენ ჰიქაში წყლის ჰავლით. თუ დარჩება სილიციუმმჟავას უმნიშვნელო უხსნადი ნაშთი, მას გაფილტრავენ, სარგებლობენ არამკვერივი ფილტრით (თეთრი ლენტი), და ჰიქას და ფილტრს 6—7-ჯერ რეცხავენ მარილმჟავას 1%-იანი ცხელი ხსნარით.

ისეთი სილიკატების შემთხვევაში, რომლებიც ადვილად იშლება ამორფული სილიციუმმჟავას გამოყოფით, მის უხსნად მდგომარეობაში გადასაყვანად საჭიროა ხსნარის მარილმჟავასთან 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 სიჰარბით. ნალექს გაფილტვრით აცილებენ და რეცხავენ, ფილტრატს ამჟავებენ 1 მლ მარილმჟავით 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 აღულებენ

ნახშირორქანის მოცილებამდე, შემდეგ მას უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდს სუსტ სუნამდე, ნარევის აზავებენ ცხელი წყლით, ხოლო ნალექს, რომელიც შეიცავს უხსნადი ნაშთისა (უმთავრესად SiO_2), რკინისა და ალუმინის ჰიდროქსიდების ნარევის, გაფილტვრით აცილებენ.

კ ა ლ ც ი უ მ ი ს ო ქ ს ა ლ ა ტ ი ს დ ა ლ ე ქ ე ა. შემავებულ ხსნარს აზავებენ წყლით 100 მლ-მდე, აცხელებენ აღულებამდე და სწრაფად ამატებენ მას მჟაუნმჟავას ან ამონიუმის ოქსალატის (1 გ მჟაუნმჟავა 30—40 მლ წყალი)* ცხელ ხსნარს.

ამონიუმის ოქსალატით დალევის დროს, ზოგჯერ, ჯერ კიდევ ხსნარის ამოაკით განეიტრალეზამდე, გამოიყოფა კალციუმის ოქსალატის მცირეოდენი ნალექი. შემდეგ ხსნარს ამატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარინჯის, რომელიც ხსნარს წითლად შეფერავს, და ნელა წვეთ-წვეთობით ხსნარის არევით, უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის განზავებულ (1 : 5) ხსნარს, რამდენიმე ხნის შემდეგ ნალექი იწყებს გამოყოფას. აგრძელებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის დამატებას ხსნარის განუწყვეტელი მორევისას ინდიკატორის ყვითელ ფერში გადასვლამდე, ამ დროს ხსნარის pH უდრის 4—4,5. მთელი დალევის პროცესი უნდა გაგრძელდეს არანაკლებ 10 წუთისა.

ნალექიან ხსნარს ტოვებენ $1\frac{1}{2}$ —2 საათის განმავლობაში. თუ დალექვა სწორად იყო შესრულებული, კალციუმის ოქსალატი 10—15 წუთის შემდეგ დაილექება საკმაოდ მსხვილი კრისტალური ნალექის სახით.

გ ა ფ ი ლ ტ რ ა. გაფილტვრას იწყებენ $1\frac{1}{2}$ —2 საათის შემდეგ, მაგრამ ყოველ შემთხვევაში იმაზე უფრო ადრე არა, ვიდრე ხსნარი არ გაიცვლება და სავსებით გამჟღავნდება არ გახდება. გაფილტვრის გადადება მომდევნო დღისათვის არ შეიძლება, რადგან ამას შეიძლება მოჰყვეს მაგნიუმის ოქსალატის დალექვა. გაფილტვრისათვის იღებენ მკვრივ ფილტრს** (ლერჯი ბაბთა).

თუ ვარაუდობენ, რომ სინჯი მნიშვნელოვანი რაოდენობით შეიცავს მაგნიუმს, მაშინ ნალექს ჩაერცხავენ ფილტრიდან ჭიქაში, რომელშიც ხდება დალექვა. ჭიქას, რომელშიც ნალექის ძირითადი მასაა, დგამენ ძაბრის ქვეშ და ფილტრზე დარჩენილ ნალექს ხსნიან 10—15 მლ ცხელ (1 : 5) განზავებულ მარილმჟავაში. მჟავას ასხამენ წვეთ-წვეთობით და თანაბრად ასველებენ ნალექის მთელ ზედაპირს. შემდეგ ფილტრს რეცხავენ 2—3-ჯერ ცხელი 1%-იანი მარილმჟავითი და 5—6-ჯერ ცხელი წყლით, აცხელებენ ხსნარს აღულებამდე, უმატებენ მას 5—10 მლ 0,5 გ მჟაუნმჟავას შემცველ ხსნარს და იმეორებენ დალექვას ამონიუმის ჰიდროქსიდით ისე, როგორც ზემოთაა აღწერილი.

$1\frac{1}{2}$ —2 საათის შემდეგ ნალექს გამოყოფენ გაფილტვრით (შეიშლება იმავე ფილტრით). თუ საჭიროა მაგნიუმის განსაზღვრა, ფილტრატს და ნარეცხ წყალს უერთებენ პირველი დალექვის შემდეგ მიღებულ ფილტრატს და ინახავენ. ნალექს

* მჟაუნმჟავას $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ კრისტალჰიდრატის მოლკუთლური წონა უდრის 126, ამიტომ 0,01 გ-ვევ კალციუმის დისალტად საჭიროა აღებულ იქნეს დახლოებით 0,6 მჟაუნმჟავას, ჩვეულებრივ დაჰლექვას იღებენ 1,5 სიჭარბით. ე. ი. დახლოებით 1 გ მაგნიუმის მნიშვნელოვანი შემცველობის შემთხვევაში მჟაუნმჟავას რაოდენობა 2—3-ჯერ უნდა გადიდდეს.

** გარკვეული ჩვევის მიღებისას შესაძლებელია მიღებულ იქნეს კალციუმის ოქსალატის საკმაოდ მსხვილკრისტალური ნალექი, რომელიც ვერ გაიფრება არამკვრივ ფილტრშიც კი. ამჟარბული ანალიზის დროს სითხის დალექვის შემდეგ ზნარ-ზნირად ურევენ, რომ დააჩქარონ კალციუმის ოქსალატის გამოყოფა ზენაჭერი ხსნარიდან. მაშინ გაფილტვრის დაწყება შესაძლებელია 15—20 წუთის შემდეგ.

ფილტრზე რეცხვენ ცივი 1%-იანი ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, კლორ-იონის სრულ მოცილებამდე.

გარეცხვის სისრულეში დარწმუნებისათვის სინჯარაში აგროვებენ (დაახლოებით 2 მლ) ძაბრიდან გამოდინებულ ნარეცხ სითხეს, უკანასკნელ ულუფას უმატებენ 0,5 მლ აზოტმქაფას 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 დ ა გ ა ზ რ ე ბ ა. ამ ოპერაციის შესრულების ტექნიკა აღწერილია § 37-ში.

საკონტროლო კითხვები

1. კალციუმის კარბონატის პრეპარატის ანალიზისათვის შესარულეს შემდეგი ოპერაციები: ა) კალციუმის კარბონატის 0,5257 გ წონაზე გახსნენ მარილმქაფაში. ბ) ხსნარი განაზავეს 100 მლ წყალს და გააცხელეს აღუღებამდე. გ) ხსნარი გაანეიტრაღეს ამიაკით და ნელ-ნელა ლექვდნენ ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით. დ) ერთი საათის განმავლობაში აცლიდნენ დაწოშვას. ე) შეუღდნენ ლუწოლიანი* ფილტრით გაფილტვრას.

აღმოჩნდა, რომ ნალექი გადის ფილტრში. რომელი ოპერაცია შესრულდა არასწორად?

რა იყო საჭირო მუშაობის სწორად ჩასატარებლად?

2. კალციუმის ოქსალატის გასარეცხად გვთავაზობენ შემდეგ ხსნარებს: ა) კალციუმის კლორიდი, ბ) ნატრიუმის ოქსალატი, გ) ამონიუმის ოქსალატი, დ) ამონიუმის ჰიდროქანი, ე) გამოხეცხული.

ჩამოთვლილ ხსნარებიდან რომელი უნდა ამოვირჩიოთ? რა შეცდომები მოხდება სხვა ხსნარების გამოყენების დროს?

3. მიზანშეწონილია თუ არა ერთ და იმავე მუდგელში 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 შეფუთვში შედგამენ კიდეც ერთ ტიგლს ნალექიანი ფილტრით?

5. კალციუმის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო შემდეგი მეთოდია.

აღუღებამდე გაცხელებულ საანალიზო ხსნარს მიუმატეს მკაუნმქაფას ხსნარი, შემდეგ ნელა ანიეტრაღეს ამონიუმის ჰიდროქანი მეთილნარინჯის მიხედვით. ნალექი გაფილტვრით დააცილეს, გარეცხეს კალციუმის ოქსალატის ხსნარით, გახურეს 950° C-ზე, კალციუმის ჟანგიანი ტიგლში გააცივეს მაგნიუმის პერკლორატთან ექსოკატორში და აწონეს. ანალიზის შედეგი მცდარი აღმოჩნდა, უჩვენეთ რა შეცდომა დაშვებული მეთოდიაში. ა) არასწორად იყო შერჩეული ინდიკატორი; ბ) არასწორად იყო შერჩეული გამრეცხი სითხე; გ) არასწორად იყო შერჩეული გახურების ტემპერატურა; დ) არასწორად იყო შერჩეული ნივთიერება ექსოკატორის შესაცხებად. ე) დაშვებულია ყველა ოთხი დასაზღვრული შეცდომა.

6. კალციუმის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო შემდეგი მეთოდია.

აღუღებამდე გაცხელებულ საანალიზო ხსნარს მიუმატეს მკაუნმქაფას ხსნარი და ნელ-ნელა ანიეტრაღეს ამონიუმის ჰიდროქანის ხსნარით ინდიკატორ მეთილყვითელის მიხედვით (pH 3,5). 5 წუთის შემდეგ ხსნარი გაფილტვრით დააცილეს კალციუმის ოქსალატის ნალექს, უკანასკნელი გახურეს კალციუმის კლორიდის ხსნარით, გახურეს 950° C-ზე, გააცივეს ექსოკატორში კალციუმის კლორიდზე და აწონეს. ანალიზის შედეგი მცდარი აღმოჩნდა. ანალიზის რა ოპერაციები იყო შესრულებული არასწორად? მიუთითეთ უფრო შესაძლებელი შეცდომის ნიშნებზე (დადებისა და უარყოფითზე), რომლებიც შეიძლება მომხდარიყო თქვენს მიერ ნაშოვნი ანალიზის არასწორი ოპერაციით. რა იყო საჭირო მუშაობის სწორად ჩასატარებლად?

§ 43. მაგნიუმის განსაზღვრა

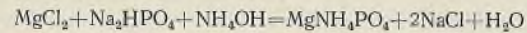
ზოგადი დახასიათება. თვისებით ანალიზში მაგნიუმის აღმოსაჩენად იყენებენ. ორმაგი მაგნიუმამონიუმფოსფატის* $MgNH_4PO_4$ -ის მარილის უხსნადი კრისტალური ნალექის მიღების რეაქციას. ცნობილია აგრეთვე მაგნიუმის სხვა მცირედ

* ნალექი (ნალექის ტემპერატურის მიხედვით) ერთ მოცულ $MgNH_4PO_4$ -ზე შეიცავს, ურთიდან ექვსამდე მოლეკულა კრისტალოზაიურ წყალს.

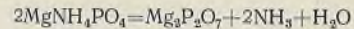
ხსნადი ნერთები: ოქსიჰინოლინატი, ჰიდროქანი, სხვადასხვა შემადგენლობის ფუძე კარბონატები და ა. შ.

ქვემოთ განხილული მაგნიუმის განსაზღვრის მეთოდი ფოსფატის სახით დალექვის საშუალებით.

მეთოდის სქემა. მაგნიუმის მარილის მქავე ხსნარზე ნატრიუმის ჰიდროფოსფატის ხსნარის დამატებისა და ამონიუმის ჰიდროქანგით მომდევნო ნეიტრალიზაციისას ხდება დალექვა:



მაგნიუმამონიუმის ორმაგ ფოსფატს გაფილტვრით დაცილების შემდეგ რეცხავენ და ახურებენ. გახურებისას ორმაგი მარილი იშლება:



წონით ფორმას წარმოადგენს მაგნიუმის პიროფოსფატი $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ამონიუმისა და ორფალენტოვანი მეტალების ორმაგი ფოსფატები წარმოიქმნება ანალოგიურ პირობებში თუთიის, მანგანუმის, კადმიუმის, 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 კადმიუმის, თუთიისა და კობალტის ფოსფატები ჰარბ ამონიუმის ჰიდროქანგში იხსნება კომპლექსური ამიაკატების წარმოქმნით. ამიტომ მათი დალექვის დროს საჭიროა დაცულ იქნეს წყალბად-იონთა გარემოელი კონცენტრაცია და არ დაემატოს ამონიუმის ჰიდროქანი დიდი სიჭარბით.

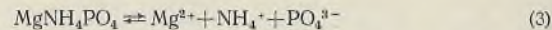
ნალექის ხსნადობა. მაგნიუმამონიუმის ორმაგი ფოსფატის ხსნადობის ნამრავლი:

$$L_{\text{pMgNH}_4\text{PO}_4} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-13} \quad (1)$$

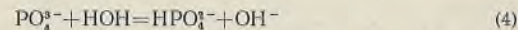
აქედან, თუ თანაური პროცენტები არ ხდება, შესაძლებელია ნაჯერ ხსნარში მაგნიუმის იონების კონცენტრაციის გამოანგარიშება:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ გ-იონი/ლ} \quad (2)$$

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 პროცენტის გამო, რომელიც ძალიან შესამჩნევად მიდის. ეს თანაური პროცენტია ჰიდროლიზი. მყარ ფაზას MgNH_4PO_4 და ხსნარს შორის უპირველეს ყოვლისა მყარდება წონასწორობა:



PO_4^{3-} იონები წარმოადგენს სუსტი მქავეს ანიონებს და ამიტომ ბოჭავს წყლის წყალბად-იონებს:



ჰიდროლიზის გავლენა ხსნადობაზე ჩანს შემდეგი გაანგარიშებიდან. ვთქვათ, 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

შესაბამისად, სამი დი-
სოციანტის კონსტანტა:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 8 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

შესაბამისად სიდიდებიდან შეიძლება გაანგარიშება, რომ ნეიტრალურ
ხსნარში შემდეგი თანაფარდობაა:

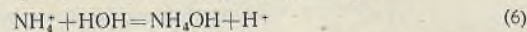
$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[H^+]}{K_3} = \frac{10^{-7}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^4 \quad (5)$$

ამგვარად, ნეიტრალურ ხსნარში HPO_4^{2-} იონები სამოცდაჩვიდმეტითასჯერ
შეტი იქნება, ვიდრე PO_4^{3-} იონები; სხენაირად რომ ვთქვათ, პილროლიზური
დაშლა წავა ძალიან შორს. მეორე კონსტანტას სიდიდიდან ანალოგიურად შეიძ-
ლება გამოანგარიშება, რომ 7 pH-ზე HPO_4^{2-} იონები თითქმის სანახევროდ
 $H_2PO_4^-$ იონებზე გარდამავდება, ე. ი. პილროლიზი კიდეც 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, რამდენადმე ზრდის ხსნადობას. ამას
გარდა, პილროლიზის შედეგად (4) განტოლების შესაბამისად წარმოიქმნება პილ-
როქსილ-იონები, რომლებიც ასუსტებენ პილროლიზს, რის შედეგად შემდეგი
გახსნა რამდენადმე მცირდება. მიუხედავად ამისა, ზემოთ მოყვანილი გამოანგა-
რიშების მაგალითის მიხედვით ჩანს, რომ პილროლიზურ პროცესს დიდად შეუძ-
ლია გაზარდოს ნალექის ხსნადობა. ამიტომ ნალექის ხსნადობის შემცირებისათ-
ვის ზომების მიღებისას საჭიროა, უპირველეს ყოვლისა, შეძლებისდაგვარად
პილროლიზის გავლენის შემცირება.

ნათქვამის საფუძველზე $MgNH_4PO_4$ -ის დალექვის პირობებისა და მისი ნალე-
ქის გარეცხვის შესახებ, ხსნადობასთან დაკავშირებით, შეიძლება შემდეგი დასკე-
ვნების გამოტანა:

1. ნალექის წყლით გარეცხვა არ შეიძლება, რადგან მისი ხსნადობა, პილროლი-
ზის მოვლენაც რომ არ მივიღოთ მხედველობაში, საგრძნობლად დიდია.
2. ნალექის ხსნადობის შემცირების ჩვეულებრივ ხერხს, სახელდობრ თანასა-
ხელიანი იონების შეტანას, აგრეთვე შეუძლია მოგვცეს შეცდომა. წონითი ანა-
ლოგიის პირობებში, ცხადია, თანასახელიანი იონის აქროლად ნაერთად, კარგია
ამონიუმის რომელიმე მარილის, მაგ. NH_4NO_3 გამოყენება, მაგრამ ამონიუმის
მარილებს ხსნარში, პილროლიზის გამო, მკაფიო რეაქცია აქვთ:



ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ ნეიტრალური ხსნარიც კი (pH=7) შეიცავს წყალ-
ბადის 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 მკაფიო რეაქცია აქვთ, დაუშვებ-
ელია.

3. უფრო შესაფერ არეს დასაღუქად და ნალექის გასარეცხად წარმოადგენს NH_4OH -ის ხსნარი. მართლაც, ამონიუმის ჰიდროქსიდი საკმაოდ სუსტად ღისო-ციირდება, 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 გადაინაცვლებენ მარცხნივ და ამიტომ ნალექის ხსნადობა მცირდება.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ მაგნიუმის არასრული დაღუქვა MgNH_4PO_4 -ის სა-ბით ზოგჯერ შესაძლებელია მოხდეს არა მარტო მისი ხსნადობით.

მაგნიუმამონიუმის ორმაგი ფოსფატი ძალიან ადვილად წარმოქმნის ზენაჟერ ხსნარებს. მაგნიუმის მცირე რაოდენობის შემთხვევაში შესაძლებელია ნალექი გამოიყოს მხოლოდ რამდენიმე საათის შემდეგ, ამიტომ უმჯობესია გაფილტვრას მეორე დღეს შეეუღღეთ.

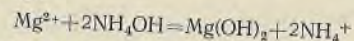
ნალექის სისუფთავე. PO_4^{3-} იონი მრავალ კატიონს ლექავს. ამიტომ მაგნიუ-მის დაღუქვის წინ ყველა კატიონს, რომლებიც შეიძლება დაილექოს, აცილებენ ამა თუ იმ ხერხით*. გარეშე იონების არათანაობისასაც კი ნალექი „ჭუჭყიანდება“ საკუთარი იონებით, ე. ი. შეიცავს ჩვეულებრივ ზედმეტ (ფორმულასთან შედა-რებით) რაოდენობა NH_4^+ ან PO_4^{3-} იონებს.

მოკლედ განვიხილოთ ნალექის შედგენილობის დამოკიდებულება მისი წარ-მოქმნის პირობებთან დაკავშირებით. MgNH_4PO_4 -ის ნალექი კრისტალდება წყლის მოლეკულების სხვადასხვა რაოდენობასთან. 50°C ტემპერატურის ზე-ვით კრისტალდება ერთწყლიანი ჰიდრატი $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50°C ტემპერატუ-რის ქვევით წარმოიქმნება ექვსწყლიანი ჰიდრატი $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, უფრო ნაკლებად ხსნადი, ვიდრე ერთწყლიანი. ამიტომ დაღუქვისას ტემპერატურა არ უნდა იქნეს 50°C -ზე მაღალი.

სუსტ მჟავე ხსნარში შესაძლებელია წარმოიქმნეს ნაერთი $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. თა-ვისთავად ეს მარილი კარგად ხსნადია, თუმცა ამონიუმის მარილების დიდი კონ-ცენტრაციისას წყალბადის იონებს ჩაინაცვლებს ამონიუმის იონები და ნაწილობ-რივ გამოილექება ცუდად 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 სამჩანაცვლებული მარილის $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -ის მი-ნარევს.

ამგვარად MgNH_4PO_4 -ის უფრო სუფთა ნალექი მიიღება ისეთი ხსნარიდან, რომელშიც ამონიუმის მარილები არ არის დიდი რაოდენობით და დასაღუქად და-მატებულია ფოსფატი, მხოლოდ მცირე სიჭარბით. თუმცა ამონიუმის მარილების ძალიან მცირე კონცენტრაციისას შესაძლებელია წარმოიქმნას მცირედ ხსნადი მაგნიუმის ჰიდროქსიდი:



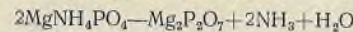
ნატრიუმის იონები შესამჩნევად არ წაიტაცება ნალექით. კალიუმის იონებს უნარი აქვთ ნაწილობრივ ჩაინაცვლონ ნალექში ამონიუმის იონები MgKPO_4 -ის წარმოქმნით.

* თუ მხოლოდ მაგნიუმის განსაზღვრის საჭიროა, მას ლექავენ ალუმინისა და რკინის თანაობი-სას უკანასკნელი ღვინის ან ლიმონმჟავა კომპლექსებში გადაყვანით. MgNH_4PO_4 -ის ხსნადობა ტიტრატების თანაობის შესამჩნევად იზრდება, ამიტომ საჭიროა ამონიუმის ფოსფატის რამდენ-ნაღმე მეტი სიჭარბე.

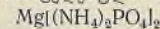
უფრო სუფთა ნალექის მისაღებად, რომელიც შეესაბამება ფორმულას $MgNH_4PO_4$, საჭიროა მიმართონ გაღლეებს. ნალექს ხსნის მარილმჟავაში და ამჟღავნებს დაღლეებს მცირეოდენი ამონიუმის მარილებისა და დამლუქავის თანაობისას.

$MgNH_4PO_4$ -ის ნალექი ძალიან ხშირად მჭიდროდ ეკვრის ჰიქის კედლებს, განსაკუთრებით იმ ადგილებში, სადაც მინის ზედაპირი გაქუჩიანებულია, ან იქ, სადაც ხსნარის მორევის დროს წყრით შეეხენ ჰიქის კედლებს. ამიტომ მორევის დროს უნდა ეცადონ არ შეეხონ წყრით ჰიქის კედლებს.

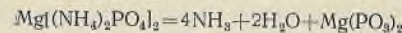
წონითი ფორმის დახასიათება. მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატი იშლება 1000—1100°-ზე მაგნიუმის პიროფოსფატის წარმოქმნით:



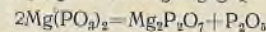
თუ ნალექი შეიცავს სხვა შედგენილობის მაგნიუმის ფოსფატის მინარევს, ვიდრე $MgNH_4PO_4$ -შია, მაშინ ცხადია, გახურებისას მიიღება ზოგი სხვა პირობებში. ასე მაგალითად, ერთხანაცვლებული მაგნიუმ-ამონიუმფოსფატი იშლება



მაგნიუმის მეტაფოსფატის წარმოქმნით:



მეტაფოსფატის წარმოქმნა, ცხადია, იწვევს გაღილებული შედეგის მიღებას. მაგნიუმის მეტაფოსფატი უფრო მაღალ ტემპერატურაზე და ხანგრძლივი გახურებისას გარდაიქმნება მაგნიუმის პიროფოსფატად.



მაგრამ ამ რეაქციის ბოლომდე მიყვანა ძნელია. სამხანაცვლებული მაგნიუმის ფოსფატი $Mg_3(PO_4)_2$ არ იცვლება გახურების დროს, რადგან ეს შენაერთი შეიცავს ნაკლებ რაოდენობა ფოსფორსა და უნდა გახდეს 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 დაუწვავი ნახშირბადის უწყირის ნაწილაკებს. ისინი ნალექს აძლევენ მონაცრისდრო და ზოგჯერ შეეფერს. ნახშირბადი ამ დროს აღარ იწვევს თუნდაც ღიბანს მაღალ ტემპერატურაზე გახურებით, რადგანაც მისი ნაწილაკები ნალექის შიგნით იმყოფება და ისინი გარედან დაფარულია ნალექის თხელი აპკით. თუ ფილტრის ნახშირბადს დავწვავთ რაც შეიძლება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ზოგჯერ შესაძლებელია მიღებულ იქნას თითქმის თეთრი ფერის ნალექი; ნახშირბადის სრული დაწვის შემდეგ უმატებენ გახურების ტემპერატურას.

მაგალითისათვის აღწერენ მაგნიუმის განსაზღვრას დილომიტიზებულ კირკ-ვაში ან დილომიტში. წონაყის გახსნა და კალციუმის მოცილება აღწერილია 42 §-ში. მაგნიუმის განსაზღვრისათვის იყენებენ კალციუმის ოქსალატის პირველი და მეორე დაღლეების შედეგად მიღებულ გაერთიანებულ ფილტრატს.

ანალიზის მსვლელობა. დაღლეები. კალციუმის დაცილების შემდეგ ხსნარს, რომელიც შეიცავს არა უმეტეს 0,01 გ/გ Mg^{2+} აორთქლებენ 100—120 მ-მდე, უმატებენ მეთილნარიწს და ამჟავებენ მარილმჟავით ინდიკატორის ყვითელი შეფერვის წითელ ფერში გადასვლამდე. შემდეგ უმატებენ ორხანაცვლებულ ნატრიუმის ფოსფატს. დამლუქავს 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 მჟავა ხსნარს ნელა, წვეთ-წვეთობით, წყირის გამქვამებული მორევისას, უმატებენ NH_4OH -ის (1 : 5) განზავებულ ხსნარს. ნალექს გამოყოფის შემდეგ შეწყვეტენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის მიმატებას და ცდილობენ ზენაჯერი ხსნარიდან ხსნარის ენერგიული მორევით გამოიწვიონ ნალექის მომღვწო გამოყოფა. ამონიუმის ჰიდროქსიდის ნელი მიმატება ფრიალ არსებითი ფაქტორია მსხვილკრისტალური ნალექის მისაღებად.

თუ ამონიუმის ჰიდროქსიდს მიუმატებენ სწრაფად და ხსნარს ერთბაშად ტუტეს გახდინან, მაშინ მიიღება ძალზე ზენაჯერი 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 დალექვა NH_4OH -ის ხსნარის ნელი დამატებით.

ამონიუმის ჰიდროქსიდს უმატებენ, ვიდრე ამიაკის სუტს სუნს არ გიგრძნობო. საჭიროა იმაშიც ღარწმუნება, რომ ამიაკის სუნი აქვს ხსნარს და არა წყირსა და ჰიქის კედლებს, რომლებზედაც შეიძლება შემთხვევით შეჩერებულყო ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის წვეთი. შემდეგ ხსნარს კიდევ ამატებენ 5—10 მლ NH_4OH -ის კონცენტრირებულ ხსნარს, კარგად აურევენ და ჰიქის შიგთავსით რამდენიმე ხნით ტოვებენ.

გ ა ფ ი ლ ტ ვ ა. მაგნიუმის რაოდენობის მიხედვით გაფილტვრას იწყებენ რამდენიმე საათის ან ერთი დღე-ღამის შემდეგ, მაგრამ არა უადრეს 2—3 საათისა დალექვის შემდეგ. ზენაჯერი ხსნარიდან დალექვა შეიძლება დაჩქარდეს ნალექიანი ხსნარის დროგამოშვებით მორევით. თუ მაგნიუმი ცოტაა, მაშინ ზოგჯერ ნალექი მაშინვე საერთოდ არ გამოიყოფა.

გამჭვირვალე ხსნარს გამოასხამენ ფილტრზე ისე, რომ ნალექი არ აიშლდეს, შემდეგ ნალექს 2—3-ჯერ რეცხავენ ჰიქაში, ფილტრავენ ლეკანტაციით და ბოლოს გადიტანენ მას ფილტრზე, ნალექს ფილტრზე და ჰიქას რეცხავენ 5—6-ჯერ ამონიუმის ჰიდროქსიდის 1%-იანი ხსნარით. პირველი დალექვისას არ არის აუცილებელი, რომ მთელი ნალექი რაოდენობრივად გადიტანონ ჰიქიდან ფილტრზე.

გ ა დ ა ლ ე ქ ვ ა. ფილტრიანი ძაბრის ქვეშ დგამენ იმ ჰიქას, რომელშიც მოახდინეს დალექვა და ნალექს ხსნიან (1 : 1) განზავებულ მარილმჟავაში. მარილმჟავას უმატებენ წვეთ-წვეთობით ისე, რომ თანაბრად დაასველონ მჟავით მთელი ფილტრი. იმის შემდეგ, როდესაც ნალექი მთლიანად გაიხსნება, გულმოდგინედ გარეცხავენ ფილტრს 7—8-ჯერ მარილმჟავას 1%-იანი ხსნარით, განარეცხ ხსნარს შეავსებენ იმავე ჰიქაში. ფილტრატის მოცულობის 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 შემდეგი მსვლელობა ისეთივეა, როგორც პირველი დალექვის დროს.

ნალექს რეცხავენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის ცივი განზავებული (10 მლ კონცენტრირებულ NH_4OH აზავენენ წყლით 100 მლ-მდე) ხსნარით. გარეცხვას აწარმოებენ ქლორ-იონის მოცილებამდე. გარეცხვის სისრულეზე შემოწმებისათვის აგროვებენ 5 მლ განარეცხ სითხეს, შეამკავენ კონცენტრირებული აზოტმჟავით და უმატებენ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს. თუ ხსნარს წინასწარ არ შევამკავებთ, მაშინ ცხადია, გამრეცხ ხსნარში ამიაკის თანაობის გამო, AgCl -ის ნალექი

ამ გამოყოფა, თუნდაც ქლორ-იონები ჯერ კიდევ არ ყოფილიყო მოცილებული წინა გარეცხვისას.

ზოგჯერ ნალექი ძალიან მკვერივად ეკვრის კიჭის კედლებს და არ ჩამოირეცხება წყლის ნაკადით. ასეთ შემთხვევაში მინის წკირით ფრთხილად გაწმენდენ კიჭის იმ ადგილებს, რომელსაც მიეკრა ნალექის ნაწილაკები. მოხერხებულია ისეთი წკირით სარგებლობა, რომელსაც წამოცმული აქვს რეზინის მილის ნაჭერი.

გ ა მ ო შ რ ო ბ ა დ ა გ ა ხ უ რ ე ბ ა. ძაბრს ფილტრით და გარეცხილი ნალექით ახურავენ ქალაღის ფურცელს და ათავსებენ საშრობ კარადაში. გაშრობის შემდეგ ამოიღებენ ნალექიან ფილტრს, უკანასკნელის კიდეებს გადაეცევენ ისე, რომ ნალექი იყოს მთლიანად დახურული და ღებენ აწონილ ფაფურის ტიველში.

ნალექიან ტიველს ათავსებენ სამკუთხედზე დახრილ მდგომარეობაში და ფრთხილად ისე ახურებენ, რომ ფილტრის დანახშირება და ნახშირბადის დაწვა ხდებოდეს რაც შეიძლება დაბალ ტემპერატურაზე. ამ დროს ტიველი უნდა გახურდეს მხოლოდ სუსტ წითელ ვარვარებამდე. ფილტრის მთლიანად დანაცრების შემდეგ ტიველს დგამენ ვერტიკალურად, ახურავენ სახურავს და ძლიერ ახურებენ დაახლოებით 1000—1100° 30 წუთს. შემდეგ ნალექიან ტიველს აცივებენ ექსიკატორში, წონიან და იმეორებენ გახურებას მუდმივ წონამდე.

თუ ნალექი გახურების შემდეგ შავი ან ნაცრისფერია, მაშინ ცივ ტიველში ასხამენ 3—4 წვეთ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას და ხსნარს ამოაშრობენ წყლის აბაზანაზე. შემდეგ ტიველს ახურებენ ჰერის აბაზანაზე, ამასთან ნათურის ალით მხოლოდ დროგამოშვებით ახურებენ, ცდილობენ რომ აზოტმჟავას დაშლა (აზოტის მუტა ენგეულების გამოყოფა), რაც შეიძლება წყნარად მოხდეს. აზოტის ენგეულების გამოყოფის შეწყვეტის შემდეგ, ნალექს ახურებენ 15—20 წუთს, 1000—1100°-ზე და გაცივების შემდეგ წონიან.

საკონტროლო კითხვები

1. მაგნიუმის ჟანგის განსაზღვრისათვის კარბონატის პრეპარატში შესრულებულია შემდეგი ოპერაციები: ა) წონაჲ გახსნის ჰარზ მარილმჟავაში; ბ) ხსნარი გააზავეს 100 მლ-მდე და გააცხელეს; გ) მიტმატეს ნატრიუმის ფოსფატი საჭირო სიჭარბით; დ) გაზომეს საშოში ცილინდრით 10 მლ კონცენტრირებული ამიაჲ და ჩაასხეს ის საკვლევ ხსნარში; ე) 2—3 საათის შემდეგ შეუღებენ გაფილტვრას.

რა შეცდომაა დაშვებული ამ ოპერაციებში? როგორ გივლენას მოახდენს ის ანალიზის შედეგებზე?

2. მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატის გასარეცხად მოცემულია შემდეგი ხსნარები: ა) ამონიუმის ნიტრატი; ბ) ამონიუმის აცეტი; გ) ამონიუმის ფოსფატი; დ) ამონიუმის ჰიდროჟენი; ე) ნატრიუმის ჰიდროჟენი.

დასახელებული ხსნარებიდან რომელი უნდა ავირჩიოთ? რა შეცდომას გამოიწვევს სხვა ხსნარების გამოყენება?

3. მაგნიუმ-ამონიუმფოსფატს ($L_p = 2,5 \cdot 10^{-12}$) ლეჲვენ ხსნარიდან, რომელშიც ამონიუმის იონების კონცენტრაცია ტოლია 0,1 N. როგორი უნდა იყოს PO_4^{3-} ანიონების საჭირო და სავარაირი კონცენტრაცია, რომ მაგნიუმი რაოდენობრივად დაილეჲოს? რომელი ქვემოთ მოყვანილი პასუხია სწორი? ა) $5,0 \cdot 10^{-8}$; ბ) $2,5 \cdot 10^{-6}$; გ) $2,5 \cdot 10^{-7}$; დ) $1,3 \cdot 10^{-7}$; ე) $2,5 \cdot 10^{-12}$.

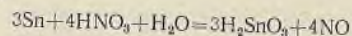
§ 44. კალას ბანსაზღმრა

განსაზღვრის მეთოდების ზოგადი დახასიათება. პერიოდულ სისტემაში კალას მდებარეობის შესაბამისად კალას ჰიდროჲანგის ფუძოჲანი თვისებები ძალიან სუსტადაა გამოხატული. ოთხვალენტოჲანი კალას მარილები ხსნარში ჰიდროლიზს განიცდის და წარმოჲმნის უხსნად ფუჲე მარილებს ან ჟანგის ჰიდრატს.

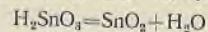
წონითი მეთოდის გამოყენებისას კალას უფრო ზშირად β -კალის მჟავას სახით საზღვრავენ. ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ კალას განსაზღვრა უმეტეს შემთხვევებში ხდება სხვადასხვა შენადნობებში, რომელთა აზოტმჟავაში გახსნისას სწრაფად გამოიყოფა უხსნადი β -კალის მჟავა. კალას მეორე უხსნადი ნაერთი, რომელსაც მნიშვნელობა აქვს წონით ანალიზში, არის კალის სულფიდი SnS_2 . კალის ჰიდროქსიდის პირდაპირ დალექვას ამოკით იყენებენ იშვიათად — მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა კალას საზღვრავენ მისი მარილის წმინდა ხსნარში.

წონითი მეთოდის გარდა, შენადნობების და მადნების ანალიზის დროს ხშირად იყენებენ მოცულობით მეთოდს, რომელიც ემყარება კალის ორვალენტოვნაზღვრულ ალდგენას. ორვალენტოვან კალას ტიტრავენ იოდის ხსნარით.

მეთოდის პრინციპი. კალის წონითი განსაზღვრის მეთოდი მდგომარეობს უხსნადი β -კალის მჟავას მიღებაში. მეთოდის ან შენადნობის აზოტმჟავაში გახსნისას ხდება რეაქცია



β -კალის მჟავა ვახურებისას კარგავს წყალს:



წონითი ფორმალ კალის ორჯანგი.

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 I^- 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 თუვინდ მცირე რაოდენობითაც კი მჟავე არეში ქლორიონების მოქმედებით, წარმოადგენს პეტრიზატორებს, რომლებიც ააღვილებენ ნალექის კოლოიდურ ხსნარში გადასვლას.

β -კალის მჟავას სრული დალექვა შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარი არ შეიცავს აზოტმჟავას გარდა სხვა მჟავებს. ნალექი უნდა გაირეცხოს აგრეთვე აზოტმჟავას ან ამონიუმის ნიტრატის ხსნარით, რადგან მართო წყლით გარეცხვა ხელს უწყობს ზოლის წარმოქმნას.

კატიონებიდან აშკარად გამოხატული პეტრიზაციის უნარი აქვს რკინის იონებს. ამიტომ ისეთი შენადნობების აზოტმჟავაში გახსნისას, რომლებიც კალასთან ერთად მნიშვნელოვან რაოდენობა რკინასაც შეიცავს, ზოგჯერ მიიღება სრულიად გამჭვირვალე კოლოიდური ხსნარი.

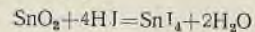
ნალექის სისუფთავე. β -კალის მჟავა დალექვისას საკმაო რაოდენობით წაიტაცებს მინარევებს.

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 ვახურების დროს სტიბიუმი წარმოქმნის Sb_2O_3 და მასადაშე, წონიან $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ -ის ჯამს. დაბოლოს, ნალექში გამოყოფილი კალის მჟავა ჩვეულებრივ ყოველთვის წაიტაცებს რაღაც რაოდენობით სხვა მინარევებსაც. უფრო ხშირად იძულებული ვართ ანგარიში გაუწიოთ რკინისა და სპილენძის აღსორბეცის. ამ მინარევების სრულ მოცილებას ვერ აღწევენ ნალექის

განზავებულ აზოტმჟავას ან ამონიუმის ნიტრატის ხსნარებით გარეცხვის შემთხვევაშიც.

ზუსტი ანალიზების წარმოებისას საჭიროა ანგარიში გავუწიოთ ამ მინარევებს. ამის გაკეთება უფრო მოხერხდება, თუ კალას მოვიცილებთ აქროლადი ჰალოგენური ნაერთის სახით. კალასთან ერთდროულად სცილდება სტიბიუმიც. არააქროლად ნაშთს წონიან და წონათა სხვაობით უფრო ზუსტად საზღვრავენ კალის შემცველობას (სტიბიუმთან ერთად).

კალის ორჟანგის გატუქყიანებული ნალექიდან კალის მოსაცილებლად შემდეგნაირად იქცევიან. პირველად წონიან გახურებულ ორჟანგს მინარევებთან ერთად. შემდეგ ნაშთს 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 ორჟანგთან ურთიერთმოქმედებისას მიიღება კალის იოდიდი:



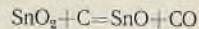
კალის იოდიდი ქროლდება, და სხვაობა ორი თანმიმდევნო აწონას შორის იძლევა სუფთა კალას ორჟანგის წონას.

ამონიუმის იოდიდის ნაცვლად იყენებენ აგრეთვე ამონიუმის ბრომიდს ან ქლორიდს, მაგრამ ამ დროს საჭიროა ნალექის 2—3-ჯერადი დამუშავება მუდმივი წონის მიღებამდე.

გაფილტვრა და გახურება. წ-კალის მჟავას კოლოიდური თვისებები საჭიროდ ხდის, სხვა ამორფული ნალექების უმეტესობისაგან განსხვავებით, გაფილტვრისათვის მკერძი ფილტრის გამოყენებას (ლურჯი ლენტის). ხშირად ასეთ შემთხვევაშიც კი მიიღება მღვრიე ფილტვატი და საჭირო ხდება მისი იმავე ფილტრში ხელახლა გაფილტვრა, იმის შემდეგ, რაც ფილტრის უფრო დიდრონი ფორები დაიხურება ნალექის ნაწილებით.

ამის ასაქცენად, ნალექიან ხსნარში გაფილტვრის დაწყებამდე შეაქვთ დალბობილი ქალაღდის მასა (მაკერირებული ქალაღდი). უკანასკნელის მისაღებად უნაირო მკერძი ფილტრის ქალაღდის ნაცვლებს ენერგიულად ანჯღრევენ წყლის მკერე რაოდენობასთან, ვიდრე არ მიიღება ქალაღდის სქელი ფაფა. წ-კალის მჟავას მტკიცედ იჭერს ქალაღდის წვრილი ბოჭკოები და მიიღება გამჭვირვალე ფილტვატი.

წ-კალს მჟავა 1000—1100° C-ზე გახურებისას სრულად კარგავს წყალს და გადავა კალის ორჟანგში. ნალექს ჩვეულებრივ ახურებენ ფილტრთან ერთად, მაგრამ ამ დროს მოსალოდნელია კალის ორჟანგის ნაწილობრივი ალდგენა:



ამიტომ გახურება უნდა მოხდეს ჰაერის 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 ხშირად კალას საზღვრავენ სხვა მეტალებთან შენადნობებში. კალის უფრო მნიშ-

* თუ შესაძლებელია სხვა მეტალის აქროლადი ჰალოიდური შენაერთის წარმოქმნა, მაშინ ამონიუმის ჰალოიდური მარილის გარდა, უმატებენ მკირვოდენ ამონიუმის სულფატს. ასე იქცევიან, მაგალითად, თუ მოსალოდნელია რკინის ქანგის მინარევი.

ვენელოვანი შენადნობებია — სხვადასხვა ბრინჯაო (სპილენძი, კალა, რკინა), სარჩილი (კალა, ტყვია), სისტამბო შენადნობები (სტიბიუმი, კალა, ტყვია), თითბერი (თუთია, სპილენძი, კალა). ამ შენადნობებში კალას საზღვრავენ წონაყის აზოტმეცეაში გახსნის შემდეგ, ამ დროს, როგორც აღნიშნული იყო, წარმოიქმნება უხსნადი მ-კალის მეცეა.

განსაზღვრის ტექნიკა განხილულია § 45-ში.

§ 45. ტყვიის განსაზღვრა

განსაზღვრის მეთოდების ზოგადი დახასიათება. ტყვია, ისე როგორც კალა, ექუთენის პერიოდული სისტემის IV ჯგუფს. მაგრამ, კალისგან განსხვავებით და ჯგუფის შიგნით მდებარეობის შესაბამისად. ტყვიისათვის უფრო დამახასიათებელია ორვალენტოვანი მდგომარეობა, ამასთან, ორვალენტოვანი ტყვიის ქანვს აქვს კარგად გამოხატული ფუფის თვისებები. ორვალენტოვანი ტყვიის მარილები ხსნარებში, კალის მარილებთან შედარებით, გაცილებით უფრო ნაკლებად პიღროლიზდება.

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 ხსნადობას ნატრიუმის ან ამონიუმის აცეტატის ხსნარში. ასეთი ხსნარიდან ტყვიას ლექვენ ქრომატის სახით.

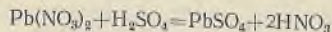
ტყვიის ქრომატის წარმოქმნაზე დამყარებულია აგრეთვე განსაზღვრის მთცულობითი მეთოდი. ასეთ შემთხვევისას $PbCrO_4$ -ის ნალექს ხსნიან მეცეაში და ხსნარს უმატებენ კალიუმის იოდიდს; ქრომმეცეა გამოყოფს ეკვივალენტური რაოდენობით იოდს, რომელსაც ტიტრავენ თიოსულფატით.

ამონიუმის მოლიბდატით დალექვის გამოყენება შესაძლებელია ისეთ შემთხვევებში, როცა ხსნარი არ შეიცავს მოტუტო მეტალების კატიონებს (რომლებიც აგრეთვე უხსნად მოლიბდატებს წარმოქმნიან), ტიტანის ან კალის ძლიერ პიღროლიზებულ მარილებს, ფოსფორისა და დარიშხანის მეცეების ანიონებს.

სუფთა მარილების ხსნარებში ტყვიის განსაზღვრისათვის შესაძლებელია მისი დალექვა სხვა შენაერთების სახით, მაგალითად ტყვიის კარბონატის სახით, რომელიც შემდეგ გაზურებისას გარდაიქმნება ქანგად, 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 ლექვენ გოგირდმეცეათი:



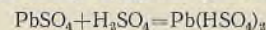
ტყვიის სულფატს ფილტრვენ მინის ან ქალაღის ფილტრში და გამოშრობის ან გაზურების შემდეგ წონიან. წონითი ფორმა ტყვიის სულფატი.

ნალექის ხსნადობა. ტყვიის სულფატის ხსნადობა საკმაოდ მნიშვნელოვანია. ხსნადობის ნამრავლი $L_{PbSO_4} = 10^{-8}$. ეს შეესაბამება ხსნადობას, რომელიც ტო-

1. 10^{-4} გ-იონი 1 ლ-ში, და მაშასადამე, 100-ჯერ აღემატება წონით ანალიზში დასაშვებ ხსნადობას. ამიტომ ტყვიის სულფატის სრული დალექვისათვის აუცილებელია ჭარბი გოგირდმჟავას გამოყენება. დალექვის შემდეგ SO_4^{2-} იონების კონცენტრაცია ხსნარში არ უნდა იყოს ნაკლები, ვიდრე:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-8}}{10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ მოლ/ლ.}$$

ზღვრა 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.

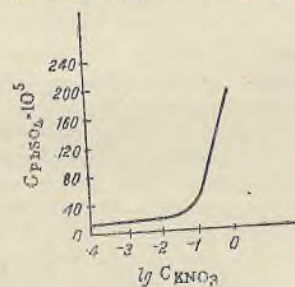
ჩვეულებრივ ანალიზის დროს სხვა მჟავეების მოსაცილებლად ხსნარს აორთქლებენ გოგირდმჟავასთან და ღებულობენ ხსნარს, რომელიც შეიცავს გოგირდმჟავას დიდი კონცენტრაციით. გაფილტვრის წინ ასეთ ხსნარს აზავევენ საკმაო რაოდენობა წყლით და ტოვებენ ერთხანს ტყვიის უფრო სრულად დალექვისათვის.

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 მოცემულია 33-ე სურათზე.

ამ მარილების მცირე კონცენტრაციისას ხსნადობის გადიდება არ არის მნიშვნელოვანი და მისი უგულებელყოფა შესაძლებელია. ჭარბი 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 გოგირდმჟავით. 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. Таланов, И. Б. Мизецкая, ЖАХ, 1, 94, 1946.

ლითაც ფილტრია დასველებული და წარმოქმნილი კონცენტრირებული გოგირდ-მჟავა ანაწიერებს ფილტრს.

ჭარბი გოგირდმჟავის მოცილება შესაძლებელია ნალექის მომღვენო გარეცხვით ეთილის სპირტით, რომელშიაც ტყვიის სულფატი გაცილებით ნაკლებად იხსნება, ვიდრე წყალში. მაგრამ უშუალოდ გაფილტვრის შემდეგ ნალექის გარეცხვა სპირტით არ შეიძლება. ნალექის გოგირდმჟავითი გარეცხვის შემდეგ პირველად საჭიროა გარეშე მარილების მოცილება, წინააღმდეგ შემთხვევაში ეს მარილები, მათი სპირტში უხსნადობის გამო, შესაძლებელია დარჩეს ნალექში. გარდა ამისა, სპირტი ძალიან ნელა ვადის წყლით ან მჟავითი დასველებული ქაღალდის ფილტრში და გარეცხვაზე ბევრი დრო იხარჯება. სპირტის ნაცვლად ნალექის გარეცხვა უფრო მარტივია ნაჯერი და გაფილტრული $PbSO_4$ -ის ხსნარით.

ნალექის სისუფთავე. ტყვიის სულფატი დალექვისას წაიტაცებს ზოგიერთ ვარეშე მარილებს, განსაკუთრებით ტუტე მეტალების სულფატებს, აგრეთვე სტიბიუმს (თუ ის წინასწარ არ იყო მოცილებული). ტუტე მეტალების მარილები ტყვიის სულფატთან წარმოქმნის ორმავ მარილებს, რომელთა ხსნადობა ზოგჯერ უფრო მცირეა, ვიდრე ხსნადობა წმინდა ტყვიის სულფატისა. უფრო დამახასიათებელია კალიუმის სულფატით დალექვა, რაც დაკავშირებულია შემდეგი შედგენილობის $PbSO_4 \cdot K_2SO_4$ ორმავი მარილის წარმოქმნასთან.

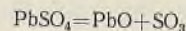
ტყვიის კალიუმის სულფატის ხსნარით დალექვით განსაზღვრის მეთოდი დამყარებულია ორმავი მარილის $PbSO_4 \cdot K_2SO_4$ -ის მიღებაზე. ეს ორმავი მარილი საკმაო ხარისხით იშლება წყლით, თუმცა სავსებით მდგრადია, თუ კალიუმის სულფატის კონცენტრაცია ხსნარში 0.025 M-ზე მცირე არ არის. მეთოდის უპირატესობა, ტყვიის სულფატის $PbSO_4$ -ის სახით განსაზღვრის მეთოდთან შედარებით, მდგომარეობს ორმავი მარილის გაცილებით ნაკლებ ხსნადობაში*.

წონითი ფორმის დახასიათება. ტყვიის განსაზღვრის დროს წონითი ფორმის შედგენილობა ემთხვევა ნალექის (დასალექი ფორმის) შედგენილობას. გახურება საჭიროა მხოლოდ წყლისა და აგრეთვე ჭარბი გოგირდმჟავის მოსაცილებლად, რომლის ხსნარითაც რეცხავდნენ ნალექს, რაც შესაძლებელი ხდება შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე, რომელიც არ აღემატება 500°-ს.

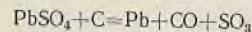
გაფილტვრისათვის შეიძლება მინის საფილტრავი ტიგლის გამოყენება და განსაზღვრის დამთავრება 105—110° გამომშრალი ნალექის აწონით. ამ შემთხვევაში ჭარბი გოგირდმჟავის მოცილებისათვის აუცილებელია გარეცხვის დამთავრება სპირტით ან $PbSO_4$ -ის გაფილტრული ნაჯერი ხსნარით, რადგან გოგირდმჟავა არ ქროლდება ასეთ დაბალ ტემპერატურაზე.

სწორად დამუშავებული და განახურები ტყვიის სულფატის ნალექი უნდა იყოს სრულიად თეთრი.

ნალექის ძლიერ მაღალ ტემპერატურაზე (მაგალითად 700°-ზე) გახურების შემთხვევაში, ის ნაწილობრივ ვანიცდის თერმულ დისოციაციას ტყვიის ქანგის წარმოქმნით:

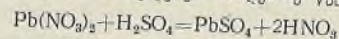


თუ ნალექს ახურებენ ქაღალდის ფილტრთან ერთად, მაშინ ხშირად ხდება ტყვიის ნაწილობრივი აღდგენა მეთალამდე:



* И. В. Танзиев, И. Б. Мизецкая, Зав. лаб. 12, 529. 1946.

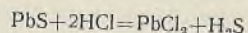
ნაღებში ტყვიის სულფატში გადასაყვანად განახურებ ნალექს პირველად
განხვედრული* (1 : 1) აზოტმჟავით. შემდეგ ტყვიის ნიტრატის მი-
ღებულ ხსნარს ფრთხილად აორთქლებენ რამდენიმე წვეთ გოგირდმჟავისთან:



ეს შეავსებს აცილებენ გახურებით. ტყვიის სულფატის გამოშრობისას, რო-
მელი გაფილტრულია მინის ფილტრის დახმარებით და გარეცხილია სპირტით
ან PbSO_4 -ის ნაწერი ხსნარით, არ ვხვდებით არავითარ სიმწეულს.

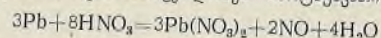
ნაშუქის დაშლა და ხელშეშლელი ელემენტების
მოცილება. ბუნებაში ტყვია გვხვდება უმთავრესად ტყვიის კრისტალს PbS
სხვა მას გარდა, ის შედის ზოგიერთ სილიკატურ ქანში. ტყვია აგრეთვე შედის
მეტალების ბევრ შენადნობში (სასტამბო შენადნობები, ბაბიტები, სარჩი-
ლის აგრეთვე იმყოფება ბრიჯაოში, თითბერში და სხვა შენადნობებში მინარე-
ვად).

ტყვიის მადნების დაშლისათვის მათ ჩვეულებრივ ამუშავენ კონცენტრირე-
ბულ მარილის მჟავით:



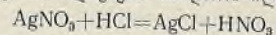
ეს სულფიდების უხსნადი ნაშთი რჩება, ხსნარს უმატებენ აზოტმჟავას და
ამუშავენ სრულ გახსნამდე.

შენადნობების გახსნისათვის სარგებლობენ აზოტმჟავით:

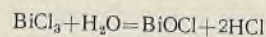


შენადნობში კალისა და სტიბიუმის თანაობისას β -კალისა და სტიბიუმმჟავე-
რად ნალექს გაფილტვრით აცილებენ. შემდეგ ხსნარს ჭარბად ამატებენ გოგირდ-
მჟავას და ლექვენ ტყვიის სულფატს. ნალექში ტყვიის სულფატთან ერთად შესაძ-
ლებელია აღმოჩნდეს ბარიუმი, ვერცხლი, ბისმუტი, კალციუმი და სტრონციუმი,
ეს ნალექისას მათი იონები იყო ხსნარში და, აგრეთვე, სილიციუმის მჟავა.

ტყვიის ვერცხლისა და ბისმუტისაგან მოსაცილებლად ხსნარს გოგირდმჟავას
ამატებამდე, უმატებენ მარილმჟავას. ამ დროს ილექება ვერცხლის ქლორიდი:



ხსნარის საკმაო განხვედრისას ნალექში გამოიყოფა აგრეთვე ბისმუტიც ოქსი-
ქლორიდის სახით:



ფილტრატს ამატებენ გოგირდმჟავას, და აზოტმჟავასა და მარილმჟავას მოსა-
ცილებლად ხსნარს აორთქლებენ სქელი, თეთრი ბოლის გამოყოფამდე. წყლით
განხვედრის შემდეგ სულფატების ნალექს გაფილტვრით გამოყოფენ. ტყვიის სულ-
ფატის დასაცილებლად მოტუტო მეტალების სულფატების და სილიციუმმჟავასა-
გან ნალექს ამუშავენ ამონიუმის აცეტატის ხსნარით.

ფილტრატს უმატებენ გოგირდის მჟავას და მას ხელახლა აორთქლებენ
მარილმჟავას მოსაცილებლად, რომლის თანაობისას ტყვიის სულფატი სრულად
არ ილექება.

ტყვია-კალის სარჩილის ანალიზის მსვლელობა. ტყვიისა და კალის წონითი
განსაზღვრის უფრო მარტივ მაგალითად მოგვყავს ამ ორი მეტალისაგან შემდ-
გარი შენადნობის (ტყვია-კალის სარჩილის)** ანალიზის მეთოდიკა.

* მეტალურა ტყვია კონცენტრირებული აზოტმჟავით დამუშავებისას იფარება, კონცენტრი-
რებულ აზოტმჟავაში უხსნადი, ტყვიის ნიტრატის აკრთ და დაჟანგვა წელდება.

** ბაბიტისა და მისი მსგავსი შენადნობების ანალიზი ამავე წესით სრულდება, კალისა და
ტყვიის განსაზღვრა ასეთ შენადნობებში აღწერილია 123-ე პარაგრაფში.

წონაკის დაშლა. 1 გ შენადნობის (ბურბუშელის ან ნაქლიბის სახით) წონაკს გადაიტანენ 300 მლ ტევადობის ჭიქაში; ასხამენ მასში 10—15 მლ წყალს, შემდეგ ჭიქას ახურავენ საათის მინას, ფრთხილად აწევენ მას და უმატებენ 15 მლ კონცენტრირებულ აზოტმეფას. რეაქციის შეწყვეტის შემდეგ ჭიქას შიგთავსით აცხელებენ ელექტროქურაზე, ვიდრე შენადნობი მთლიანად არ დაიშლება და ჭიქის ძირზე არ დარჩება ნიმუშის დაუშლელი მარცვლები. შემდეგ მოხდინა მინას და ხსნარს აორთქლებენ 5—10 მლ მოცულობამდე. დარჩენილ ხსნარს უმატებენ დაახლოებით 50 მლ ცხელ წყალს, ბეჯითად აურევენ და ტოვებენ მანამდე, სანამ ჭკალის მეფას თეთრი ნალექი მთლიანად არ დაილექება ჭიქის ფსკერზე*.

H_2SnO_3 -ის ნალექის გაფილტვრით გამოყოფა და გახურება. გამჭვირვალე ხსნარს ფრთხილად, რათა ჭკალის მეფას ნალექი არ ამღვრიონ, ფილტრავენ მკვრივ ფილტრში. შემდეგ ნალექი გადააქვთ ფილტრზე და რეცხავენ 10—12-ჯერ ცხელი (1 : 20) განზავებული აზოტმეფათი.

ნალექიან ფილტრს აშრობენ, გადაიტანენ აწონილ ფაიფურის ტიგელში და ახურებენ პირველად დახრილად დადგმულ ღია ტიგელში პერის საცმარ რაოდენობის მისაწოდებლად, ხოლო შემდეგ 30—35 წუთს დახურულ ტიგელში 1000—1100°-ზე. ექსიკატორში გაცივების შემდეგ ტიგელს ნალექიან ერთად წონიან და იმეორებენ გახურებას მუდმივ წონამდე.

ტყვიის სულფატის დალექვა. ფილტრატს უმატებენ 10—15 მლ (1 : 4) განზავებულ გოგირდმეფას და ხსნარს აორთქლებენ ელექტროქურაზე აზოტმეფას მოცილებამდე. აუცილებელია მხედველობაში იქონიონ, რომ აორთქლებისას პირველად სცილდება წყალი, რომლის ორთქლი ნაკლებად შესამჩნევია, შემდეგ აზოტის მეფა, რომელიც წარმოქმნის უფრო მძიმე თეთრ ორთქლს. აზოტმეფას მოცილების შემდეგ ორთქლის უხეად გამოყოფის ერთგვარი შეწყვეტა შეიმჩნევა, სანამ ხსნარი არ გაცხელდება გოგირდმეფას დუღილის ტემპერატურამდე (338°).

გოგირდმეფა წარმოქმნის გაცილებით უფრო მძიმე ორთქლს, ვიდრე აზოტმეფა, მაგრამ ამ ორთქლის გარჩევა შეიძლება მხოლოდ დიდი ჩვევის მიღების შემდეგ.

როგორც აღნიშნული იყო, აზოტმეფას თანაობისას ტყვიის სულფატის ხსნადობა ძლიერ მატულობს, ამიტომ, რომ დარწმუნდნენ აზოტმეფას სრულ მოცილებაში, ორთქლში შეაქვთ კონცენტრირებულ გოგირდმეფაში გახსნილი დიფენილამინის ხსნარის წვეთით დასველებული მინის წკირი ან ფირფიტა. აზოტმეფას თანაობისას შეიმჩნევა დიფენილამინის გალურჯება.

აორთქლების შემდეგ ხსნარს გადმოიღებენ ელექტროქურიდან და კარგად აცივებენ. ციხსნარს ფრთხილად (კონცენტრირებული გოგირდმეფა) უმატებენ 50—60 მლ წყალს და შემდეგ მას აურევენ.

ტყვიის სულფატის ნალექის გაფილტვრით გამოყოფა და გაშრობა. ტყვიის სულფატის ნალექს უნაცრო მკვრივ ფილტრში ან მინის (N 3 ან N 4) საფილტრა ტიგელში გაფილტვრით გამოყოფენ, რეცხავენ პირველად 6—7-ჯერ 2 N გოგირდმეფათი, ხოლო შემდეგ 1—2-ჯერ მცირე რაოდენობა (5 მლ) ეთილის სპირტით.

გარეცხილ ნალექს მინის ფილტრთან ერთად აშრობენ საშრობ კარადაში 105—110°-ზე მუდმივ წონამდე. თუ გაფილტვრა ქალაღლის ფილტრში აწარმოეს, ნა-

* დაწლმის წინ შეიძლება ქალაღლის მასის დამატება.

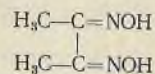
გადაიტანენ აწონილ ფაიფურის ტიგელში და ახურებენ მას დაახლოებით 500°-ზე პაერის თავისუფლად მიწვდომის პირობებში.

საკონტროლო კითხვები

1. ფოსფორიან ბრინჯაოში კალის განსაზღვრისათვის მოიქცენ ასე. შენაღნობი გახსნეს აზოტ-მჟავაში, კალის მჟავას ნალექი გაფილტვრით გამოყვეს, გარეტყეს მარილმჟავას 1%-იანი ხსნარით, გახურეს 800°-ზე და აწონეს კალის ორქანგი. ანალოზის შედეგი აღმოჩნდა მცდარი. უჩვენეთ მიზეზი შემდეგიდან: ა) კალის მჟავას ნალექი გარეტყეს მარილმჟავას ხსნარით; ბ) ნალექმა შეთანთქმა სოლუქციის იონები; გ) ნალექმა შეთანთქმა ფოსფორმჟავა; დ) ნალექის გახურების ტემპერატურა არასწორადაა შერჩეული; ე) ყველა დასახელებულ მიზეზს შეეძლო მოეცა არასწორი შედეგი.
2. საანალიზო ხსნარი შეიცავს ტყვიასა და კალს (IV) იონებს, რომელი ქვემოთ დასახელებულ შენაღნობის ხსნარს უნდა გამოვიყენოთ ტყვიის დასალექავად მისი შემდგომი წონითი განსაზღვრისათვის? თუ მოყვანილ შენაღნობებს შორის არის ამ მიზნისათვის უფარგის, მაშინ უჩვენეთ მათი უფარგისობის 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? ($L_p = 10^{-2}$) 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 იდგენა მეტალურაში ფილტრის ნახშირბადით. შეიძლება თუ არა ანალოზის გასწორება და სწორი შედეგების მიღება? ქვემოთ მოყვანილი რომელი ზეჩხის გამოყენებაა შესაძლებელი ამ მიზნისათვის? როგორი შეცდომები შეიძლება წარმოიშვას სხვა ზეჩხების 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 გოგირდმჟავებით.
6. ტყვია-კალის სარჩილის ანალოზის დროს მოიქცენ შემდეგნაირად. შენაღნობი გახსნეს აზოტმჟავაში და კალის მჟავა მოაცილეს გაფილტვრით. აზოტმჟავა ფილტრატს მიუმატეს გოგირდმჟავას განზავებული ხსნარს, ნალექი ქაღალდის ფილტრში გაფილტვრით გამოყვეს, გარეტყეს იმავე მჟავას 2 N ხსნარით. ფრთხილად გამოამრგეს და გაახურეს ფილტრთან ერთად 500° C-ზე ტყვიის სულფატის სრულიად თეთრი ნალექი აწონეს. ანალოზი აღმოჩნდა მცდარი, უჩვენეთ შეცდომის ა) არასწორადაა შერჩეული გახურების ტემპერატურა; ბ) გახურების დროს წარმოიქმნა ტყვიის ჟანგი; გ) არასწორად აარჩიეს გამრეცხი სითხე; დ) $PbSO_4$ -ის დალექვის წინ არ მოუციალუბათ აზოტმჟავა; ე) დაშვებული იყო ოთხივე ჩამოთვლილი შეცდომა.

§ 46. ნიკელის განსაზღვრა

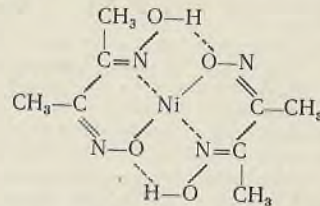
1905 წელს ლ. ა. ჩუგაევი პირველად აჩვენა ნიკელის კატიონის დალექვის შესაძლებლობა ორგანული რეაქტივით — დიმეთილგლიოქსიმით. დიმეთილგლიოქსიმი



წარმოადგენს ორფუძიან მჟავას, რადგან ორივე ოქსიმის ჯგუფის წყალბადის ატომები შეიძლება ჩაინაცვლოს მეტალით. დიმეთილგლიოქსიმი მკირედ იხსნება წყალში და კარგად ეთილის სპირტში და $NaOH$ -ში, თანაც უკანასკნელ შემთხვევაში წარმოიქმნება ორჩანაცვლებული მარილი * Na_2Dm .

* დიმეთილგლიოქსიმის შემოყლებული 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 სტემატურად შეიძლება ჩაიწეროს როგორც $Ni(HDm)_2$. მაშასადამე, ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი წარმოადგენს შიგავკომპლექსური შენაერთების კლასის წარმომადგენელს; მისი სტრუქტურული ფორმულა

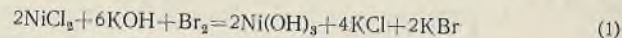


ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექი ხასიათდება ძალიან კარგი ქიმიურ-ანალიზური თვისებებით: ის წყალში პრაქტიკულად უხსნადია, ილექება საკმაოდ სუფთა, გაფილტვრით ადვილად გამოიყოფა, აქვს ინტენსიური წითელი შეფერვა. ამას გარდა რეაქცია საკმაოდ სპეციფიკურია.

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, სახელდობრ, პალადიუმთან და ნაწილობრივ პლატინასთან. ეს კატიონები იშვიათად გვხვდება ანალიზის ჩვეულებრივი მსგელობის დროს და ამიტომ ნიკელის რაოდენობრივი დაცილებისა და განსაზღვრისათვის იყენებენ თითქმის მხოლოდ დიმეთილგლიოქსიმით დალექვის მეთოდს.

ზოგიერთ შემთხვევაში Ni -ის წონითი განსაზღვრისათვის შეიძლება სამვალენტოვანი ნიკელის ჰიდროქანგის დალექვა. დალექვას აწარმოებენ მწვანე ტუტით დამყანგავის თანაობისას:



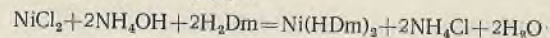
ნიკელი შეიძლება დაილექოს აგრეთვე სულფიდის სახით, ორივე ამ მეთოდს სიზუსტითა და შესრულების მოხერხებულობით ჯობს ჩუგავეის მეთოდი.

სამვალენტოვანი ნიკელის ჰიდროქანგი გამოიყოფა ფიფქისებური კარგად გასაფილტრი ფორმით, მაგრამ ნალექის ჭარბი ტუტისაგან განთავისუფლება გამოუცხვით ძნელია. $Ni(OH)_3$ -ის დალექვას იყენებენ უმთავრესად ნიკელის ლიფო რაოდენობის დასაცილებლად.

ნიკელის სულფიდი ცუდად იფილტრება და ხშირად ფილტრშიაც გადის, კოლოიდური ხსნარის სახით. ორივე ამ მეთოდით ნიკელის განსაზღვრას ზელს უშლის მრავალი იონის თანაობა.

მეთოდის სქემა. ნიკელის მარილის ხსნარს უმატებენ დიმეთილგლიოქსიმის სპირტხსნარს და ამონიუმის ჰიდროქანგს.

ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:

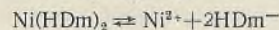


წითელ ნალექს გამოყოფენ მინის ფილტრში გაფილტვრით, შემდეგ აშრობენ და წონიან. ასაწონი ფორმის და ნალექის შედგენილობა ერთნაირია. ნალექში ნიკელის პროცენტული შემცველობა უდრის 20,32%. თუ გაფილტვრისათვის ჭაღალდის ფილტრს იყენებენ, მაშინ გაფილტვრის შემდეგ ნალექს ახურებენ. ასეთ შემთხვევაში წონითი ფორმაა NiO.

ნ ა ლ ე ქ ი ს ხ ს ნ ა დ ბ ა. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი ძალიან მცირედ იხსნება წყალში. ნალექის ხსნადობის ნამრავლი*

$$LpNi(HDm)_2 = [Ni^{2+}] (HDm^-)^2 = 2,3 \cdot 10^{-25}$$

HDm⁻ დიმეთილგლიოქსიმის მჟავურ ნაშთს აღნიშნავს. წონასწორობა. მჟარ ფაზასა და ხსნარს შორის შეიძლება გამოისახოს ტოლობით



ნაჯერი წყალხსნარისათვის სამართლიანია თანაფარდობა

$$[HDm^-] = 2[Ni^{2+}],$$

საიდანაც

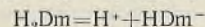
$$[Ni^{2+}] (2[Ni^{2+}])^2 = 4[Ni^{2+}]^3 = 2,3 \cdot 10^{-25}$$

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 $58,7 \cdot 4 \cdot 10^{-9} = 2,4 \cdot 10^{-7}$ გ ნიკელს 1 ლ ხსნარში. ეს რაოდენობა იმდენად უმნიშვნელოა, რომ შეიძლება მისი უგულვებელყოფა. დიმეთილგლიოქსიმის მცირეოდენი სიჭარბე კიდევ ურო მეტად ამცირებს ნიკელის იონების კონცენტრაციას ხსნარში.

ნალექი ხსნადია მჟავებში. ეს იმით აიხსნება, რომ დიმეთილგლიოქსიმი სუსტი მჟავაა, რომელიც დისოცირდება შემდეგი განტოლების მიხედვით:



ეს დისოციაცია ძალზე უმნიშვნელოა. დიმეთილგლიოქსიმის, როგორც ერთფუძიანი მჟავის, 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 არადისოცირებული მოლეკულები. მაშასადამე, ანიონის HDm⁻ კონცენტრაცია მცირდება და ნიკელის კატიონები გადადის ხსნარში. ხსნადობა უკვე შესამჩნევად ხდება ძმარმჟავას მოკმევდებით. მაგრამ ნატრიუმის აცეტატის ხსნარის დამატებისას, რაც ძმარმჟავას წყალბად-იონთა კონცენტრაციას ამცირებს ხუთ pH-მდე და მეტად, ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმით დალეკვა რაოდენობრივი იქნება. კიდევ უკეთესია დალეკვის დამთავრება ისეთ არეში, რომელიც შეიცავს ამონიუმის ჰიდროჯენისა და ამონიუმის მარილების ნარევს. ძლიერ ტუტე არეში მაგალი-

* А. К. Бабко и П. Б. Михельсон. Труды комиссии по аналитической химии, т. V (VIII), 61, 1954.

თად NaOH -ის $0,1 \text{ N}$ ხსნარში $\text{Ni}(\text{HDM})_2$ შესამჩნევად იხსნება, როგორც ჩანს, ზოგადად ცუდებული მარილის წარმოშობასთან დაკავშირებით.

ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი შესამჩნევად ხსნადია ბევრ ორგანულ გამხსნელში; კერძოდ ნიკელის წონითი განსაზღვრის დროს მნიშვნელობა აქვს ნალექის სპირტში ხსნადობას. სპირტში ხსნადობა შესამჩნევი ხდება, თუ ხსნარი შეიცავს 50% -ზე მეტ სპირტს. დიმეთილგლიოქსიმი ცუდად იხსნება წყალში, ამიტომ დალექვისათვის ხშირად იყენებენ მის სპირტხსნარებს.

ითვისწინებენ რა ნალექის სპირტში ხსნადობას, დამატებული დამლექვის სპირტიანი ხსნარის მოცულობა უნდა იყოს უფრო მცირე, ვიდრე ნიკელის მარილის გასახსნელად იღებული წყლის მოცულობა.

აზოტოვანმეფა და სხვა დამჟანგავები ხსნის ნალექს. ეს იხსნება 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 კომპლექსურ შენაერთებს, ორვალენტოვანი რკინის შენაერთი ინტენსიურადაა შეფერილი.

ნიკელის დალექვის წინ რკინას ყოველთვის ქანგავენ სამვალენტოვანად, რომელიც არ ურთიერმოქმედებს დიმეთილგლიოქსიმთან. Co^{2+} და Cu^{2+} შემცველ 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 დიმეთილგლიოქსიმატისათვის თანდალექვის მოვლენა ძლიერ სუსტადაა გამოვლინებული. ნალექი უმრავლეს შემთხვევაში მიიღება პრაქტიკულად სუფთა და არ შეიცავს სხვა ნივთიერებების მინარევებს. დალექვისას ანგარიში უნდა გაუწიოთ ნალექის გატუქვანებას მხოლოდ ჭარბი დიმეთილგლიოქსიმით, რომელიც წყალში მცირედ იხსნება და თუ წყალში სპირტის კონცენტრაცია გახდება უმნიშვნელო, დიმეთილგლიოქსიმს შეუძლია გადავიდეს ნალექში ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატთან ერთად. ნალექში გამოყოფილ დიმეთილგლიოქსიმს აშორებენ (1—2-ჯერ) ცხელი წყლით გარეცხვით*.

25°C -ზე 100 მლ წყალში იხსნება სულ $0,05 \text{ გ}$ დიმეთილგლიოქსიმი, მაგრამ ტემპერატურის მომატებით მისი ხსნადობა მკვეთრად იზრდება და, მაგალითად, 90°C -ზე 100 მლ წყალში უკვე $0,78 \text{ გ}$ 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 შეაქვშირებენ ლვინის მჟავა კომპლექსში. ამ დროს ნიკე-

* ნალექის ცხელი წყლით ზანგრძლივად გარეცხვამ შეიძლება გამოიწვიოს ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის დაკარგვა.

ლის დიმეთილგლიოქსიმატი მიიღება ჩვეულებრივ საკმაოდ სუფთა. მაგრამ თუ ხსნარში ერთდროულად კობალტი იმყოფება, მაშინ შეიმჩნევა რკინითა და კობალტით ნალექის მნიშვნელოვანი გაჭუჭყიანება. ასეთ შემთხვევაში ნიკელის განსაზღვრა ძლიერ ძნელდება. ხშირად საჭიროა კობალტის წინასწარი მოცილება $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის ან სხვა შენაერთის სახით.

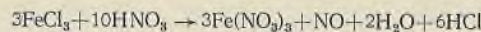
წონითი ფორმის მიღება. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის სწორი დალექვის შემთხვევაში ნალექის შედგენილობა ზუსტად შეესაბამება ქიმიურ ფორმულას. ნალექის დაშლა იწყება 250°C -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გახურებისას. გაფილტვრისათვის უმჯობესია მინის საფილტრავი ტივლით სარგებლობა, რომელთან ერთად ნალექს გამოაშრობენ $110-120^\circ \text{C}$ -ზე მუდმივ წონამდე.

მინის საფილტრავი ტივლით მუშაობისას აუცილებელია გამოწოვა. დიდი რაოდენობა ანალოზების ერთდროულად შესრულებისას, როცა საკმაო რაოდენობა ზელსაწყობები არ არის, გაფილტვრის ეს წესი სიძნელეს იწვევს. ასეთ შემთხვევაში უფრო მოხერხებულია ქაღალდის ფილტრით სარგებლობა და გაფილტვრის შემდეგ ნალექის გახურებით გადაყვანა ნიკელის ქანგში. 250°C -ზე ნალექი ნაწილობრივ დაუშლელად ქროლდება, რამაც შეიძლება ნიკელის დანაკარგი გამოიწვიოს. ეს რომ თავიდან ავიცილოთ, საჭიროა გახურება ვაწარმოოთ პერის უხვად მიწოდებით, რის გამოც ხდება დიმეთილგლიოქსიმის დაწვა და ნალექი თითქმის არ ქროლდება.

ნიმუშის დაშლა და ხელშეშლელი ელემენტების მოცილება. უფრო მნიშვნელოვანია ნიკელის განსაზღვრა სხვადასხვა მინერალსა და სილიკატურ ქანებში, აგრეთვე შენადნობებში (ფოლადებში). მინერალებს ჩვეულებრივ შლიან წონაკის აზოტმჟავითი დამუშავებით. უხსნად ნაშთს ალღობენ სოდასთან შენაღობის მჟავითი დაშლისა და სილიციუმმჟავას* მოცილების შემდეგ მიღებულ ხსნარს უერთებენ ძირითად აზოტმჟავა ხსნარს.

შენადნობებში ნიკელის განსაზღვრისას ყველაზე უფრო ხშირად წონაკს ხსნიან მარილმჟავაში.

ორგანულნობილ რკინა აუცილებლად უნდა დაიჟანგოს სამვალენტოვნამდე. დაჟანგვისათვის ხსნარს ჩვეულებრივ აზოტმჟავას უმატებენ და აღულებენ:



აზოტის ქანგეულებს აცილებენ ხსნარის გულმოდგინე დუღილით.

ნიკელის დალექვას აწარმოებენ ამიაკურ ხსნარში; ამასთან დაკავშირებით განსაზღვრას უშლის ყველა იონი, რომლებიც ამონიუმის ჰიდროქსიდთან წარმოქმნის ნალექს. მათ ეკუთვნის რკინის, ალუმინის, ტიტანისა და სხვა იონები. მაგრამ ელემენტების ჰიდროქსიდების დალექვის აცდენა შესაძლებელია ხსნარზე წინასწარ ჰარბი ღვინის ან ლიმონმჟავას დამატებით. ეს მჟავები რკინასთან, ალუმინთან, ტიტანთან და სხვა მეტალებთან წარმოქმნის მდგრად კომპლექსურ შენაერთებს; ამიტომ ასეთი ხსნარიდან ამონიუმის ჰიდროქსიდი არ ლექავს მეტალების ჰიდროქსიდებს.

ნიკელის განსაზღვრა ფოლადში. მაგალითისათვის ქვემოთ მოყვანილია ფოლადში ნიკელის განსაზღვრა.

ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი წარმოადგენს დიდი მოცულობის ნალექს, და ამიტომ მიუხედავად მისი კრისტალური სტრუქტურისა, მოხერხებულია აღებულ

* სილიციუმმჟავას არასრული მოცილებისას ის წაიტაცება ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის ნალექით, რაც შედეგების გადღეობას იწვევს.

იქნას წონაჲ, რომელიც არ შეიცავს 0,03 ნიკელზე მეტს (დაახლოებით 0,001 გ-მკვ). ასე, თუ ფოლადი შეიცავს 2—3% ნიკელს, ანალიზისათვის აღებულ უნდა იქნეს 1 გ წონაჲ. ნიკელის მეტი შემცველობისა წონაჲ შესაბამისად უნდა შემცირდეს. წონაჲ ვადაჲქეთ 300—400 მლ-ის მოცულობის ჭიქაში, ხსნიან 25—30 მლ (1 : 1) განზავებულ მარილმჟავაში და ზომიერად გაცხელებენ სილის აბა-ზანაზე ან ელექტროქოქრაზე. გახსნის ღრის ჭიქა დახურული უნდა იყოს საათის მინით.

როცა გახსნა დამთავრდება, აწევენ მინას და ფრთხილად დაუმატებენ ჭიქაში 3—5 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას. აზოტმჟავას დამატება საჭიროა ორვა-ლენტოვანი რკინის დასაჟანგავად; აგრეთვე ნიკელისა და რკინის კარბიდების სრული გახსნისა და დაჟანგვისათვის. მის შემდეგ, რაც აზოტის მურა ჟანგეულებ-ის გამოყოფა დამთავრდება, საათის მინას მოხდიან და წყალს მოაველებენ, განა-ზავებენ ხსნარს წყლით და აღულებენ კიდეგ რამდენიმე წუთს აზოტის ჟანგეულებ-ის სრული მოცილებისათვის.

ხსნარს აზავებენ წყლით 100—150 მლ-მდე, უმატებენ მას 5—7 გ ღვინის მჟა-ვას* და მისი გახსნის შემდეგ უმატებენ ამონიუმის ჰიდროჟენს ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე. ეს აუცილებელია იმისათვის, რათა დავრწმუნდეთ, რომ დამატე-ბული ღვინის მჟავა საკმარისია რკინის მთლიანად შესანარჩუნებლად ხსნარში. ხსნარი, მასზე ამონიუმის ჰიდროჟენის დამატების შემდეგ, უნდა იყოს სრულიად გამჭვირვალე. თუ ხსნარი მღვრიეა, აუცილებელია ღვინის მჟავას რაოდენობის გადიდება. შემდეგ უმატებენ განზავებულ მარილმჟავას მჟავე რეაქტივამდე და, თუ ჭიქის ფსკერზე უმნიშვნელო ნალექს შეამჩნევენ, ხსნარს გაფილტრავენ არამკე-რივ ფილტრში. ფილტრს რამდენჯერმე გარეცხავენ ცხელი განზავებული მარილ-მჟავით. ფილტრზე მყოფი ნალექი შეიძლება შედგებოდეს ნახშირბადისაგან, რო-მელსაც ყოველთვის შეიცავს ფოლადი და აგრეთვე სილიციუმ-, ვოლფრამ- და ნიობიუმმჟავებისაგან.

ნიკელის დიამეთილგლიოქსიმის და ლექვას. ნიკე-ლის მარილის მჟავე ხსნარს, რომელიც შეიცავს არა უმეტეს 0,03 გ ნიკელს უმა-ტებენ დიმეთილგლიოქსიმის** 1%-იანი სპირტხსნარის გაანგარიშებულ რაოდე-ნობას. ყოველ 0,01 გ ნიკელზე უმატებენ 5—7 მლ დამლექავის სპირტხსნარს. ასე, მაგალითად, თუ ფოლადის წონაჲ შეიცავს დაახლოებით 0,03 გ ნიკელს, რაც შეადგენს დაახლოებით 0,001 გ-მკვ, მაშინ დიმეთილგლიოქსიმის ეკვივალენტუ-რი რაოდენობა ტოლი იქნება:

$$\frac{3 \cdot \text{წ. } \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2}{1000} = \frac{116}{1000} = 0,12 \text{ გ.}$$

ან 1%-იანი ხსნარის 12 მლ.

დალექვისათვის დიმეთილგლიოქსიმის ხსნარს იღებენ რაღაც სიჭარბით, საც-მარისია დამლექავის 15—18 მლ-ის დამატება. შემდეგ ხსნარს*** აცხელებენ 80—

* გქვს-შეიდგარი რაოდენობით შენადნობის წონაჲს მიმართ.

** შეიძლება აგრეთვე ნატრიუმის დიმეთილგლიოქსიმით სარგებლობა. დიმეთილგლიოქ-სიმს ხსნიან ტუტის მცირე სიჭარბეში და ხსნარს აზავებენ საჭირო მოცულობამდე. ამ შემთხვევაში საველე ხსნარს უმატებენ დაახლოებით 1 გ NH_4Cl , რომ აიკლინონ რეაქციის შედეგად გამოყო-ფილი მჟავე ტუტის გავლენა.

*** დიმეთილგლიოქსიმის შემცველი მჟავე ხსნარის დიდხანს გაცხელება არ შეიძლება, რად-გან უკანასკნელი შესამჩნევად იშლება მჟავეებით, რამაც შეიძლება გამოიწვიოს ნიკელის არასრული დალექვა.

90° C-მდე და მას უმატებენ წვეთ-წვეთობით NH_4OH კიჭის შიგთავსის მუდმივი ზოგადობის, ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე.

დალექვას შემდეგნაირად აწარმოებენ: ნიკელის მარილის მყავე, ცხელ ხსნარ-ზე, რომელიც დიმეთილგლიოქსიმს შეიცავს, ნელ-ნელა ამატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდს, რადგან დალექვის ასეთი ხერხით მიღებული დიდი მოცულობის ნალექი დეფალად გაფილტვრება და გაირეცხება. აქ, მაშასადამე, სწორია ყოველივე ის, რაც ადრე კრისტალური ნალექების ხერხის შესახებ იყო ნათქვამი.

გ ა ფ ი ლ ტ ვ რ ა და გ ა შ რ ბ ა. გაფილტვრას იწყებენ დაახლოებით ერთი საათის შემდეგ, მის შემდეგ, რაც ნალექის ნაწილაკები დამსხვილდება და კიჭის ძირზე შეიკრებიება (ხშირად ნალექი, პირიქით, ზემოთ ამოცურდება, რასაც არა აქვს მნიშვნელობა). საჭიროა წინასწარ მინის საფილტრავი ტიგელის (მნ 3 ან 4) მომზადება. გამომშრალ და აწონილ ტიგელს დგამენ რეზინის საცობის ხვრელში, უკანასკნელს ათავსებენ გამოწოვისათვის განკუთვნილ კოლბის ყელში. კოლბის გვერდით მიღს უერთებენ წყალჭავლიან ან კომოვისის ტუმბოს.

გაფილტვრის წინ (ნალექზე მდგომ) გამჭვირვალე სითხეს უმატებენ კიდევ რამდენიმე წვეთ დიმეთილგლიოქსიმს, დალექვის სისრულის შესამოწმებლად. შემდეგ ჩართავენ ტუმბოს და ფილტრავენ. დიდი მოცულობის ნალექი გაფილტვრის დროს ძალიან მჭიდროვდება და მხოლოდ თხელ ფენად ფარავს ტიგელის საფილტრავ ფირფიტას. კიჭას 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.

საპონტროლო კითხვები

1. დაასახელეთ მეთაღთა ის იონები, რომლებთანაც დიმეთილგლიოქსიმი წარმოქმნის უხსნად შენეერთებს.

2. რომელი ქვემოთ დასახელებული იონი წარმოქმნის დიმეთილგლიოქსიმთან ხსნად შენეერთებს? 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 დამყანავების თანაობისას? დაასახელეთ ქვემოთ დასახელებულთაგან უფრო სააღბათო მიზეზი: ა) ნალექის ხსნადობა ძალიან დიდია; ბ) ნიკელის (III) ჰიდროქსიდის ნალექს აქვს კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნის მიდრეკილება; გ) ნალექი ადისორბირებს ტუტის საკმაო რაოდენობას; დ) ნაწილი ნიკელისა რჩება ორგალენტოვანი ფორმით.

4. გამოთვალეთ ნიკელის იონების კონცენტრაცია ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმდგის ნაჯერ ხსნარში 5 pH-ზე.

5. ნიკელის ფოლადში განსაზღვრისათვის წონაკი გახსნეს მარილმჟავაში. ხსნარს მიუმატეს ღვინის მჟავა და განაზავეს იგი 100 მლ-მდე. ცხელ ხსნარს მიუმატეს დიმეთილგლიოქსიმის 196-იანი სპირტხსნარის 20 მლ და ნელ-ნელა ანეიტრალდნენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე. ნალექი გაფილტვრეს, გარეცხეს სპირტით და ეთერით და გამოაშრეს 250° C-ზე. ანალიზის შედეგი მცდარი აღმოჩნდა. რომელი ქვემოთ დასახელებული შეცდომათაგანი იყო დაშვებული ანალიზის მეთოდისაში? უჩვენეთ შეცდომის ნიშანი (დადებითი თუ უარყოფითი) თითოეულ შემთხვევაში: ა) წონაკის გახსნის დროს გაუხსნელი დარჩა ნიკელის კარბიდი; ბ) ორ-ვილენტოვანი რკინა არ იყო დაქანგული სამეალენტოვნამდე; გ) არასწორად იყო არჩეული გამ-რეცხის სითხე; დ) არასწორად იყო არჩეული გამშრობის ტემპერატურა.

6. როგორი გამრეცხი სითხე უნდა იქნეს გამოყენებული ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმდგის ნალექის გასარეცხად? ახსენით რა შეცდომები შეიძლება მოხდეს იმ შემთხვევაში, თუ გამრეცხი სითხე არასწორად იქნა შერჩეული: ა) მმარმეავის ხსნარი; ბ) დიმეთილგლიოქსიმის სპირტხსნარი; გ) წყალი; დ) ნიკელის ქლორიდის ხსნარი; ე) ნატრიუმის ტუტის ხსნარი.

ალუმინის განსაზღვრის მეთოდების დახასიათება. წონითი განსაზღვრისათვის ალუმინს ლექავენ ჰიდროქსიდის, ფოსფატის ან ოქსიჰიდროქსიდის სახით.

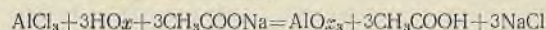
ალუმინის ჰიდროქსიდის ან ფოსფატის დალექვის დროს აგრეთვე ილექება სამვალენტოვანი რკინა* და ტიტანი. ჩვეულებრივ ამ წესით ლექავენ ალუმინის, რკინის, ტიტანისა და ზოგიერთი სხვა მეტალის ქანვის ჯამს. შემდეგ რაოდენობრივად საზღვრავენ რკინას, ტიტანს და ა.შ., ხოლო ალუმინის რაოდენობას ანვარიშობენ სხვაობით.

ალუმინის დაცილება მოტუტო მეტალებისაგან შესაძლებელია ამონიუმის ჰიდროქსიდით 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 ოქსიჰიდროქსიდით დალექვის გზით გარკვეულ პირობებში, ერთდროულად შესაძლებელია დეაცილოთ ალუმინი ბევრი სხვა ელემენტის იონს, მათ რიცხვში ფტორის, ფოსფორის, რკინის, ტიტანის და ზოგიერთი სხვა მეტალის იონს. ამას გარდა, ალუმინის ოქსიჰიდროქსიდი გამოიყოფა კრისტალური ფორმით, რაც მნიშვნელოვნად აადვილებს გაფილტვრას, გარეცხვასა და ამცირებს ნალექის გატუქვიანების შესაძლებლობას სხვადასხვა მიწარევეთ. ბოლოს, განსაზღვრა შეიძლება დამთავრდეს არა წონით, არამედ მოცულობითი მეთოდით (კალიუმის ბრომატით გატიტრებით), რაც მნიშვნელოვნად აჩქარებს ანალიზს.

ოქსიჰიდროქსიდი C_6H_5NOH (დიმეთილგლიოქსიმის მსგავსად) იმ ორგანული რეაქტივების წარმომადგენელია, რომლებიც ზოგიერთ კატიონთან წარმოქმნის შიგამომლესურ შენაერთებს (იხ. § 23).

მეთოდის სქემა. ალუმინის მარილის ხსნარს, რომელიც არ შეიცავს მინერალურ მჟავას, უმატებენ ნატრიუმის აცეტატსა და ოქსიჰიდროქსიდის** ძმარმჟავა ხსნარს. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



ნალექს გამოყოფენ გაფილტვრით, რეცხავენ და აშრობენ, წონითი ფორმის ალუმინის ოქსიჰიდროქსიდი. შეიძლება აგრეთვე განსაზღვრის დამთავრება ალუმინის ქანვის აწონით, რომელიც წარმოიქმნება ოქსიჰიდროქსიდის გახურებისას.

ალუმინის ოქსიჰიდროქსიდი კრისტალური ნალექია. ის შეიცავს 5,87% ალუმინს და ამიტომ, უკანასკნელის უმნიშვნელო რაოდენობის დროსაც კი, ნალექის წონა და მოცულობა საკმაოდ დიდია, ამიტომ 0,01 გ-ეცე ტოლი წონაი წარმოადგენს ზღვრულ სიდიდეს და უმჯობესია ანალიზისათვის აღებულ იქნეს სინჯის რაოდენობა, რომელიც ალუმინს შეიცავს რამდენჯერმე უფრო მცირე რაოდენობით, მაგალითად 0,001—0,005 გ-ეცე, რაც დაახლოებით შეესაბამება 0,01—0,05 გ ალუმინს.

ცივი ხსნარიდან დალექვისას ნალექი მიიღება ამორფულ მდგრადობაში. კრისტალური ნალექის მისაღებად საჭიროა დალექვა აწარმოონ ან ცხელი ხსნა-

* ორვალენტოვანი რკინის იონები ძმარმჟავა პრეში არ ილექება ნატრიუმის ფოსფატით. ამით ზოგჯერ სარგებლობენ რკინისა და ალუმინის დასაცილებლად.

** ოქსიჰიდროქსიდს შემოვლებით აღნიშნავენ HOx .

ოდან, ან დამლეპავი დაუმატონ ცივ ხსნარს და შემდეგ გააცხელონ ნალექთან ერთად 80—100°-მდე.

ნალექის ხსნადობა. ალუმინის ოქსიჰიდოლინატის წყალში ხსნადობა ძალიან მცირეა. ხსნადობის ნამრავლი შეადგენს*

$$Lp_{AlO_3} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 1,03 \cdot 10^{-29},$$

რაც შეესაბამება დაახლოებით $6 \cdot 10^{-7}$ გ ალუმინს ნაჭერი წყალხსნარის 1 ლ-ში. თუმცა ნალექი ხსნადია ძლიერ მჟავებში და ძმარმჟავაშიც.

ხსნარში, რომლის $pH > 5$ ალუმინის ოქსიჰიდოლინატის დალექვა რაოდენობრივია.

ალუმინის ოქსიჰიდოლინატი კარგად იხსნება ბევრ ორგანულ გამხსნელში, მაგალითად სპირტში, აცეტონში, ეთერში, ამილის და ეთილის სპირტში და სხვ. ამასთან ოქსიჰიდოლინი ძალიან ცოტათი იხსნება ცივ წყალში და ზოგიერთ შემთხვევაში მას იყენებენ სპირტხსნარის სახით. იმის გამო, რომ ალუმინის ოქსიჰიდოლინატი იხსნება სპირტში, ალუმინის დასაღეჭად აღებულ უნდა იქნეს ოქსიჰიდოლინის ძმარმჟავა ხსნარი.

ალუმინის ოქსიჰიდოლინატის ხსნადობას ორგანულ გამხსნელებში იყენებენ ალუმინის განსაზღვრისათვის ექსტრაგირების გზით (იხ. § 27).

ნალექის სისუფთავე. თანდალექვის მოვლენა ალუმინის ოქსიჰიდოლინატისათვის გამოხატულია ძალიან სუსტად. სწორი დალექვისას და ისეთი გარეშე იონების არათანაობისას, რომლებიც ამ პირობებში ($pH = 5,1$) ოქსიჰიდოლინით ილექება, პრაქტიკულად მიიღება შინარეგებისაგან თავისუფალი კრისტალური ნალექი. დალექვისას უნდა ვერიდოთ ოქსიჰიდოლინის ძალიან ღილ სიჭარბეს, რადგან ის ძნელად იხსნება წყალში და მას შეუძლია ნალექის წონა გაზარდოს. ჰარბი ოქსიჰიდოლინის მოსაცილებლად ნალექს 2—3-ჯერ რეცხავენ ცხელი წყლით.

წონითი ფორმის დახასიათება. ალუმინის ოქსიჰიდოლინატის შედგენილობა შეესაბამება კიმიურ ფორმულას: ნალექი 130°-მდე გახურებისას არ იშლება. ამიტომ ყველაზე უკეთესია გარეცხილი და გამოშვრალი ნალექი იწონოს უშუალოდ ოქსიჰიდოლინატის სახით. განსაზღვრა შეიძლება, აგრეთვე, დამთავრდეს ალუმინის ოქსიჰიდოლინატის გახურებით ალუმინის ქანკის 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 ოქსიჰიდოლინით ღვინის მჟავას შემცველი ძლიერ ძმარმჟავა (20% CH_3COOH) არედან. ღვინის მჟავას იმიტომ უმატებენ, რომ ტიტანი შეაკავშირონ კომპლექსში და თავიდან აიცილონ მისი მარილების ჰიდროლიზი. რკინის მოცილების შემდეგ ტიტანს ლექავენ ოქსიჰიდოლინით. ტიტანის ოქსიჰიდოლინატი წარმოიქმნება მხოლოდ სუსტ მჟავე ხსნარში, თუ $pH > 5$ -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 ოქსიჰიდოლინით. ამ მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს სამივე ელემენტი მათი ურთიერთანაობისას.

* Е. С. Тиновская, ЖАХ, 5, (1950).

** А. М. Занько и Г. А. Бутенко, Зав. лаб., 5, 414, 1956.

ალუმინისა და სპილენძის დასაცილებლად სპილენძს ლექავენ ოქსიქინოლინით ძლიერ ტუტე ხსნარიდან ნატრიუმის ტარტრატის თანაობისას. შემდეგ ფილტრატს შეამყავებენ ძმარმჟავით და ალუმინს დალექავენ ოქსიქინოლინით.

ალუმინის განსაზღვრისათვის მაგნიუმის თანაობისას ალუმინს ლექავენ ოქსიქინოლინით ძმარმჟავა არედან. ამ დროს მაგნიუმი რჩება ფილტრატში და შეიძლება დაილექოს ოქსიქინოლინით ფილტრატზე NH_4OH -ის დამატებით. შეიძლება მოიქცნენ პირიქით. პირველად დალექონ მაგნიუმი ნატრიუმის ტარტრატის შემცველი ტუტე ხსნარიდან.

ანალიზის მსვლელობა. მოგვეყავს ალუმინის განსაზღვრის მეთოდის იმ ხსნარისათვის, რომელიც არ შეიცავს გარეშე იონებს.

საველევი ხსნარი უნდა შეიცავდეს 0,01—0,05 გ ალუმინს. ალუმინის ხსნარს, რომელიც შესაძლებლობის ფარგლებში არ შეიცავს თავისუფალ მჟავას, ჭარბად უმატებენ ოქსიქინოლინის 3—4%-იან ძმარმჟავა ხსნარს*. 0,01 გ ალუმინზე უმატებენ ოქსიქინოლინის 4%-იანი ხსნარის 5—6 მლ-ს. ამის შემდეგ ხსნარს აზავენ 100—150 მლ-მდე, აცხელებენ ალულებამდე 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 მდლარე წყლის აბაზანაზე.

საჭიროა, რომ ხსნარი ნალექის ზემოთ იყოს ყვითელი, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ოქსიქინოლინი დამატებულია საკმარის სიჭარბით.

ხსნარს ფილტრავენ მინის საფილტრავ №3 ტივლში. ნალექს რეცხავენ პირველად მცირეოდენი ცხელი წყლით, ხოლო შემდეგ ცივით, ვიდრე ფილტრატის უკანასკნელი ულუფები სრულიად უფერული არ გახდება. ნალექიან ფილტრს აშრობენ საშრობ კარადაში 120—130°-ზე მუდმივ წონამდე.

საანალიზო პირობები

1. ალუმინის ოქსიქინოლინატის ნალექის გასარეცხად იყენებენ შემდეგ ხსნარებს: ა) ოქსიქინოლინის ძმარმჟავა ხსნარი, რომლის $\text{pH}=6$; ბ) იგივე ხსნარი ($\text{pH}=4$); გ) ოქსიქინოლინის აცეტონიანი ხსნარი; დ) ალუმინის აცეტატის ხსნარი; ე) ნატრიუმის ტარტრატის ამიყური ხსნარი; ვ) წყალი. ამ გამრეცხ სიხეითავე რომელი უნდა გამოვიყენოთ? რა შეცდომის გამოიწვევს სხვა დასახელებული ხსნარების გამოყენება?

2. ალუმინის ოქსიქინოლინატი გახურებული იყო ალუმინის ჟანგამდე კარგად დახურულ პლატინის ტივლში. ტივლი შემდეგ მოათავსეს ქლორალცილუმთან ექსიკატორში, გააცივეს და აწინეს. ანალიზის შედეგი მცდარი აღმოჩნდა. მიუთითეთ ამის შესაძლო მიზეზებზე. როგორ უნდა მოიქცნენ სწორი შედეგის მისაღებად?

ფ 48. წყლის განსაზღვრა

წყლის განსაზღვრის მეთოდების საერთო დიხასიათება მოყვანილია 25 ფ-ში.

წყლის განსაზღვრა სხვაობით. ჰ ი გ რ ო ს კ ო პ ი უ ლ ი წ ყ ლ ი ს გ ა ნ ს ა ზ ღ რ ა. ამ განსაზღვრას ჩვეულებრივ ასრულებენ სრულიად სხვადასხვა-ნაირი მასალის (სილიკატების, კირქვების, ნახშირების და სხვ.) ანალიზის დროს

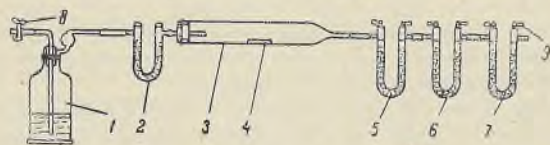
* მისი მომზადებისათვის 3—4 გ ოქსიქინოლინს ხსნიან მცირე რაოდენობა (5—6 მლ) ყო-ნულოვან ძმარმჟავაში, შემდეგ ხსნარს აზავენ წყლით 100 მლ-მდე და უმატებენ მას წვეთ-წვეთობით ამონიუმის ჰიდროგენის სულფატის წარმოქმნამდე, რომელსაც ხსნიან რამდენიმე წვეთი განზავებული ძმარმჟავით.

ნიმუში აწვრილმანებენ და გასრესენ ფაიფურის როდინში, სანამ ის მსხვილმარცვლოვან ფხენილად არ გადაიქცევა. შემდეგ წონიან ცარიელ ბიუქსს, ათავსებენ მასში დაახლოებით 1 გ გასრესილ სინჯს და ხელახლა წონიან. სახურავს დგამენ ბიუქსზე წიბოთი ისე, რომ წყლის ორთქლმა ადვილად შეძლოს გარეთ გამოსვლა და ბიუქსს ათავსებენ საშრობ კარადაში. გამომშრობას აწარმოებენ $1-1\frac{1}{2}$ საათის განმავლობაში $105-110^{\circ}\text{C}$ -ზე. შემდეგ ბიუქსი გადაიქვით ექსიკატორში და აცივებენ, რის შემდეგაც ხტრავენ და წონიან. ნიმუშის გამომშრობას და აწონას იმეორებენ მუდმივ წონამდე.

კრისტალიზაციური წყლის განსაზღვრა ბარიუმის ქლორიდში. ბარიუმის ქლორიდს აწვრილმანებენ ფაიფურის როდინში. შემდეგ 1 გ წონავს ათავსებენ ფაიფურის ტიგელში, ტიგელს ახტრავენ სახურავს და ახტრებენ $30-40$ წუთს მუფელის ლუმელში $300-400^{\circ}\text{C}$ -ზე. ამის შემდეგ ტიგელს დგამენ ექსიკატორში, აცივებენ და წონიან. გახტრებას იმეორებენ მუდმივ წონამდე.

წონის დანაკლისი წარმოადგენს კრისტალიზაციური წყლის რაოდენობას ბარიუმის ქლორიდში, მას გამოსახავენ პროცენტებში აღებული წონავის მიმართ.

გახტრებისას დანაკარგის განსაზღვრა. სილიკატურ მთის ქანებში ქიმიურად შეკავშირებული წყალი სცილდება მხოლოდ ($900-1000^{\circ}\text{C}$) გახტრებისას. ასეთი ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრისათვის, ნიმუშს პირველად აწვრილმანებენ აქატის როდინში მსხვილმარცვლოვან ფხენილამდე. პიგროსკოპიული წყლის მოსაშორებლად ფხენილს აშრობენ საშრობ კარადაში $105-110^{\circ}\text{C}$ -ზე მუდმივ წონამდე. შემდეგ გამომშრალი ნივთიერების* წონავს (0,5 გ) ათავსებენ პლატინის ტიგელში, ხტრავენ მას სახურავით



ნახ. 34. წყლის განსაზღვრადი ხელსაწყო: 1—გამრეცხი შუშა H_2SO_4 -ით; 2—მილი CaCl_2 -ით; 3—ფაიფურის ან კვარცის მილი; 4—ფაიფურის ნაივ; 5, 6 და 7—მილები CaCl_2 -ით; 8—მომჭერი; 9—ონჯანი.

და ძლიერ ახტრებენ $25-30$ წუთის განმავლობაში მუფელის ლუმელში ან ბენზინის, თუ გაზის ნათურის ალზე. ტიგელს აცივებენ ექსიკატორში და წონიან. გახტრება ატვირთვლად უნდა განმეორდეს მუდმივ წონამდე.

წონაში დანაკარგს გამოსახავენ პროცენტებში გამომშრალი წონავის მიმართ.

წყლის განსაზღვრა პირდაპირი მეთოდებით. წყლის განსაზღვრა გამომშრობი ნივთიერებით შთანთქმის შემდეგ. განსაზღვრისათვის იყენებენ ხელსაწყოს, რომლის სქემაც ნახვენება 34-ე ნახაზზე.

* პიგროსკოპიული და ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრისათვის შესაძლებელია წონავების ერთდროულად აღება. პიგროსკოპიული წყლის განსაზღვრის შემდეგ გამოითვლიან მშრალი ნივთიერების წონას, რომელსაც შეესაბამება ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრისათვის აღებული მასალის წონავი.

ნივთიერების წონას ათავსებენ ფაიფურის ნავში 4 ფაიფურის, ან კვარცის მილში 3. მილს ახურებენ ნათურის ალზე ან ათავსებენ მილისებრ ელექტროლუმენში. მილის მარჯვენა ბოლოს უერთებენ ორ U-მაგვარ 5 და 6 უწყლო კალციუმის ქლორიდან* მილს, უმჯობესია სხვა გამშრობი ნივთიერებით (მაგნიუმის ქლორატით $Mg(ClO_4)_2$ ან უწყლო $CaSO_4$ და ა.შ. იხ. § 20). მილებს აქვს წვრილი მავთულის საკიდრები, რომლებიც პატარა კაუჭით ან მარყუქით ბოლოვდება საკიდრების დახმარებით ხელსაწყოს აწყობისას მილებს ათავსებენ მეტალის პორიზონტულ საერთო საყრდენზე ან მსხვილ მინის ჯოხზე. იმავე კაუჭით ან მარყუქით მილს აწონის ღროს კიდეებზე ანალიზური სასწორის საკიდის კაუჭზე. ხელსაწყოს სამუშაოდ მომზადებისას კიდევ ერთ გამშრობნივთიერებთან 7 მილს უერთებენ 5 და 6 შთანთქმე მილებს, პერიდან სინესტის მოხვედრისგან დასაცავად. მილის მარცხენა ბოლოს 3 უერთებენ U-მაგვარ კალციუმის ქლორიდან ან სულფატთან მილს 2, ხოლო მას — გოგირდმჟავიან 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 გოგირდმჟავას. 1 შუშის გარეთა მილს ჩამოაცმევენ რეზინის მილის ნაჭერს და მას მჭიდროდ ხურავენ 8 მომჭერით. U-მაგვარ მილს 7 უერთებენ ასპირატორს ან წყალქაველიან ტუმბოს და იწყებენ ჰაერის გამოქაჩვას. პირველად გამრეცხის მჟავას ფენაში გადის ჰაერის ბუშტები, მაგრამ რამდენიმე წუთ შემდეგ, როცა შუშის გარეთა მილში წნევა შემცირდება და გაუტოლდება სისტემის შიგნით მყოფ წნევას, ჰაერის ბუშტების გავლა შეწყდება. მაშინ კეტავენ 9 ონკანს, გამორთავენ ტუმბოს და უცდიათ 5—10 წუთს. თუ ხელსაწყო ჰერმეტიულია, მაშინ მის შიგნით შენარჩუნებულ უნდა იქნეს შემცირებული წნევა. ამას მოწმუნდებიან 8 მომჭერის გაღებით. თუ ამ ღროს ემჩნევა, რომ გარეთე ატმოსფეროდან ჰაერის ბუშტები შუშაში მოთავსებულ მჟავაში გავლით იწყებს ხელსაწყოს შიგნით შესვლას, მაშინ ეს მოწმობს სისტემის ჰერმეტიულობას. წინააღმდეგ შემთხვევაში ყურადღებით უნდა გაისინჯოს ხელსაწყოს ყველა ცალკეული ნაწილის ერთმანეთთან შეერთების ადგილები.

განსაზღვრას აწარმოებენ შემდეგნაირად. გააშრობენ U-მაგვარ 5 და 6 მილებს და მათ წონიან ანალიზურ სასწორზე. მილების აწონისას მათი ონკანები დახურული უნდა იყოს. შემდეგ ფაიფურის ნავში წონიან სინჯს დაახლოებით 1 გ, წონაკიან ნავს ათავსებენ ფაიფურის შუა ნაწილში და უერთებენ აწონილ შთანთქმე მილებს. გამრეცხ 1 შუშაში ასხამენ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას, ხსნიან ყველა U-მაგვარი მილების ონკანებს და იწყებენ ფაიფურის მილის გახურებას ნათურაზე ან ლუმენში. ერთდროულად იწყებენ გამოწოვას, ჰაერის გავლის სიჩქარის 9 ონკანით რეგულირებით ისე, რომ გოგირდმჟავიან გამრეცხ შუშაში გადიოდეს 1—2 ბუშტი წამში.

მილს ახურებენ $900-1000^{\circ}C$ -ზე დაახლოებით ნახევარ საათს, ხელსაწყოში ჰაერის მუდმივი გატარებით. შემდეგ გახურებას წვეტენ, გამორთავენ ტუმბოს, ხურავენ 5 და 6 შთანთქმე მილების ონკანებს, გათიშავენ ორივე მილს და 10—15 წუთის შემდეგ მათ წონიან. აწონისას სასწორის მეორე ჯამზე ტარის

* კალციუმის ქლორიდი ყოველთვის შეიცავს კალციუმის ჟანგის რაღაც რაოდენობას, რის გამოც ის წყალს გარდა, ნახშირორჟანგსაც შთანთქმავს. ამიტომ კალციუმის ქლორიდის მილში აუცილებელია პირველი გატარონ ნახშირორჟანგის ძლიერი ნაკადი, ხოლო შემდეგ ჩაბერონ შერალი ჰაერი.

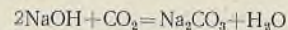
საბით ათავსებენ ისეთივე მილებს. ამას აკეთებენ, რათა ანაზღაურდეს მილების წონის მომატება მინის ზედაპირით პერიდან ტენის აღსორბეცის შედეგად.

ამის შემდეგ ხელსაწყოს ხელახლა უერთებენ შთანთქმევე მილებს, ხსნიან მათ ონკანებს და იმეორებენ გახურებას და პერიის გამოტუმბვას კიდევ 10—15 წუთს.

შთანთქმევი მილების აწონის გამეორებისას იმათი წონა უნდა შეიცვალოს რა უმეტეს 0,2—0,3 მგ.

თუ ვარაუდობენ, რომ სინჯის გახურებისას შეიძლება მოხდეს მჟავათა გაზების გამოყოფა, მაშინ ფაიფურის მილში ნავსა და შთანთქმეველებს შორის ამ გაზების შთანთქმისათვის ათავსებენ შესატყვის ნივთიერებებს. ასე მაგალითად, გოგირდწყალბადის შთანთქმისათვის შეიძლება უწყლო სპილენძის სულფატით სარგებლობა. გოგირდოვანი ან გოგირდის ანჰიდრიდის შთანთქმისათვის—ტყვიის ქანკით და ა.შ.

აღწერილი ხელსაწყო შეიძლება საჭიროების შემთხვევაში გამოყენებულ იქნეს სინჯში ერთდროულად ნახშირორჟანგის განსაზღვრისათვის. ამისათვის 6 და 7 შთანთქმევე მილებს შორის ჩართავენ ერთ აწონილ U-ს-მაგვარ მილს, რომელიც ავსებული იქნება ასკარიტით*, ნახშირორჟანგის მოქმედებით ასკარიტში შემავალ ნატრიუმის ტუტეზე ხდება რეაქცია:



მაშასადამე, ნახშირორჟანგის შთანთქმისას ეკვივალენტური რაოდენობით გამოიყოფა წყალი. წყლის შესანარჩუნებლად ასკარიტში შეჰყავთ გამშრობი ნივთიერება, მაგალითად უწყლო კალციუმის სულფატი და ა. შ. ხელსაწყოში პერიდან შემავალი ნახშირორჟანგის შთანთქმისათვის საჭიროა, რომ გოგირდმჟავიან გამრეცხ შუშასა და 2 მილს შორის ჩართონ ასკარიტიანი U-სმაგვარი მილი.

საკონტროლო კითხვები

1. ილუმინის ქანკის პრეპარატში ჰიგროსკოპიული წყლის განსაზღვრისათვის ანალიტიკოსმა Al_2O_3 -ის წონაჟი ქლორალცილშიან ექსიკატორში მოათავსა. სინჯის წონამ ექსიკატორში ხანგრძლივად ყოფნისას მოიმატა. რაში მდგომარეობდა ანალიტიკოსის შეცდომა? ჰიგროსკოპიული წყლის განსაზღვრის რომელი ხერხი უნდა გამოეყენებინა ამ შემთხვევაში?

2. მიიღო რა მხედველობაში 34-ე ნახაზზე ნაჩვენები ხელსაწყო გამოეყენებინა ერთდროულად წყლისა და ნახშირორჟანგის განსაზღვრისათვის, ანალიტიკოსმა CO_2 -ის შთანთქმისათვის 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 პრეპარატში ქიმიურად შეკავშირებული წყლის განსაზღვრისათვის ანალიტიკოსმა ამ მადნის წონაჟი გახურა 900°C -ზე. ნიმუშის წონა გახურების შემდეგ არ შეცვლილა. შეიძლება თუ არა ამის საფუძველზე იმის მტკიცება, რომ მადანი არ შეიცავს ქიმიურად შეკავშირებულ წყალს? რა შეცდომა დაშვებული და ანალიზის რა მეთოდის გამოყენება იყო საჭირო ამ შემთხვევაში?

* ასკარიტის მოსაშლად ზოგჯერ აზბესტს გააყვრებენ ნატრიუმის ტუტის ნაჯერი ხსნარით, აშრობენ $150—180^\circ$ და გაკივების შემდეგ აწერილმანებენ.

რეაქციის პროდუქტის რაოდენობის განსაზღვრის
ელექტროქიმიური და ოპტიკური მეთოდები

თ ა მ ი 9

ელექტროფონიტი ანალიზი

§ 49. ანალიზში ელექტროლიტური დალექვის
ზომადი დახასიათება

ელექტროანალიზი დამყარებულია მეტალების ელექტროდებით გამოყოფაზე და ელექტროდზე გამოყოფილი მეტალის ნალექის აწონაზე. მეტალთა ქიმიური ნაერთების (ჟანგები და სხვ.) ელექტროლიზური დალექვას 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 დალექვა ზოგჯერ არასრულია არასაკმაო დენის გატარების გამო. ელექტროლიზის დროს დალექვა ხდება მხოლოდ განსასაზღვრავი იონების ელექტროდის ზედაპირთან მიჯნოების მომენტში. ამიტომ ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს ხსნარის მორევის.

ეგრეთ წოდებული „სწრაფი ელექტროანალიზის“ მეთოდების ცალკე ჯგუფი არსებითად დაკავშირებულია მარტივ მექანიკურ მორევასა და გაცხელებასთან. ამრიგად, განსასაზღვრავი კომპონენტის არასრული დალექვა ხდება ელექტროანალიზის შემთხვევაშიც, თუმცა, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ამის მიზეზები უფრო ხშირად სულ სხვაა, ვიდრე ჩვეულებრივი დალექვის დროს.

ნალექისადმი მეორე მნიშვნელოვანი მოთხოვნაა მისი სისუფთავე ნალექის შედგენილობის შესაბამისობა გარკვეულ ფორმულასთან. ეს მოთხოვნა ელექტროლიზური დალექვისას სრულდება გაცილებით უკეთ, ვიდრე წონითი ანალიზის ჩვეულებრივი მეთოდების გამოყენებისას. „დამლექავი“ (ელექტრონები) ერთნაი-

რომ 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 ნერთები 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 აგრეთვე ფორმით მისი მიღება, ელექტროლიზის დროს ჩვეულებრივ კარგად სრულდება. გარკვეულ ფიზიკურ-ქიმიურ პირობებში ნალექი ელექტროლზე მიიღება მკვერი ფენის სახით. გაფილტვრის ოპერაცია სრულიად აცილებულია, ხოლო გარეცხვა ძალიან მცირე დროს მოითხოვს.

ელექტროანალიზს უმთავრესად იყენებენ ზოგიერთი მეტალის ძლიერ ზუსტი განსაზღვრისათვის. უფრო მნიშვნელოვანია ელექტროანალიზის გამოყენება სპილენძის, ნიკელის, თუთიის, კადმიუმისა და აგრეთვე ტყვიის განსაზღვრისათვის, უკანასკნელის PbO_2 -ის სახით ანოდზე დალექვისას.

ზოგიერთი მეტალი საკმაოდ ადვილად რეაგირებს წყალთან და იქანება, სხვები ელექტროანალიზის 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. გ 53).

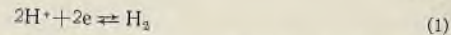
მთელი რიგი მეტალების დაცილებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ელექტროლიზურ დალექვას ვერცხლისწყლის კათოდზე, ამასთან, დალექვა გააღვილებულია ამაღამების წარმოქმნის გამო. ასე მაგალითად, რკინის შენადნობებში ალუმინის მინარევის განსაზღვრისათვის რკინასა და ბევრ სხვა მეტალს ლექავენ გოგირდმჟავა ხსნარიდან ვერცხლისწყლის კათოდზე, ამასთან ალუმინი რჩება ხსნარში. დაბოლოს შეიძლება მეტალების ანოდურ გახსნაზე 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 დახასიათებებიდან ჩანს, რომ ელექტროანალიზი ზოგიერთ შემთხვევაში წარმოადგენს მეტალების დაცილებისა და რაოდენობრივი განსაზღვრის ფრიად მოხერხებულ მეთოდს.

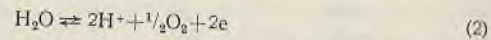
§ 50. ძაბვის მნიშვნელობა
მეტალების ელექტროლიზური გამოყოფის დროს

ელექტროლის პოტენციალი. პოლარიზაცია და დაშლის ძაბვა. ცნობილია, რომ ღენის გავლა ხსნარში მკვეთრად განსხვავდება მეტალში ღენის გავლისაგან. თუ მეტალური ღეროს ბოლოებს საღენით მივუერთებთ ღენის წყაროს, მაშინ უკვე სულ სუსტი ძაბვის მიყენების შემთხვევაში ღეროში გაივლის ელექტრონების ნაკადი. მეტალის ნივთიერება ამ დროს არ იცვლება, ღენის ნაწილი იხარჯება მხოლოდ გამტარის ოდნავ შეთბობაზე. თუ მუდმივი ღენის წყაროდან წამოსულ საღენებს ჩაუშვებენ ელექტროლიტის ხსნარში, მასში ელექტროდენი გაივლის მხოლოდ ზოგიერთ განსაზღვრულ პირობებში. ღენის გავლა ამ შემთხვევაში დაიკავშირებულია იონების მოძრაობასთან ხსნარში და მათ ელექტროდებზე განმუხტვისთან ან ელექტროდების ატომების იონებად გარდაქმნისთან. ელექტროდებზე იწყება ელექტროქიმიური პროცესები, რაც იწვევს ხსნარის ან ელექტროდის შედგენილობის შეცვლას. ამგვარად ორი ერთნაირი ელექტროდი ხსნარში ღენის გავლის შედეგად ერთმეორისაგან განსხვავებულია. ეს ორი გამტარი ახლა ელექტროლიტის შიგნით წარმოქმნილი გაღვანური ელემენტის განსხვავებულ პოლუსებად იქცევა. ასეთი მოვლენა, რომელიც აბრკოლებს ხსნარში ღენის გავლას, ცნობილია პოლარიზაციის სახელწოდებით.

ასე მაგალითად, გოგირდმჟავას ხსნარში ღენის გატარებისას უარყოფით პოლუსზე გამოიყოფა წყალბადი, რადგანაც პლატინის კათოდზე მისული ელექტრონები უერთდება წყალბადის იონებს და გარდაქმნის მათ წყალბადის მოლეკულებად:



პლატინის ანოდზე, რომელსაც ღენის გარე წყარო ირთმევს ელექტრონებს, გამოიყოფა ჟანგბადი:



მაგრამ (1) და (2) პროცესი შექცევადია. ამიტომ კათოდზე გამოყოფილ წყალბადს, მისცემს რა ელექტრონებს პლატინის გამტარს, ხელახლა შეუძლია გადავიდეს ხსნარში იონების სახით. ეს ელექტრონები საღენით მიდიან მეორე, ჟანგბადის შემცველ ელექტროდზე. და წონასწორობა (2) გადაინაცვლებს მარცხნივ. ამგვარად ელექტროლიზის დროს წარმოიქმნება გაღვანური ელემენტი, რომლის ღენის მიმართულება გარე წყაროს ღენის გზის საწინააღმდეგოა. ამიტომ გარე წყაროდან ღენი ელექტროლიტში გაივლის მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მიყენებული ძაბვა საჭმარისი 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 — ჟანგბადის გამოყოფა. პლატინის კათოდზე მიმდინარეობს ამა თუ იმ მეტალის იონების აღდგენა. დასახელებული ოთხი იონიდან ვერცხლის იონები ყველაზე ადრე აღდგება, ამიტომ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის ელექტროლიზისათ-

ეს საჭიროა შედარებით მცირე ძაბვა — დაახლოებით 0,9 V*. სპილენძის იონები 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 მარილების ხსნართა ელექტროლიზური დაშლისათვის აუცილებელია ელექტროდებზე ჯერ 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 ძაბვის დაცემა შედგება უმოკლესად პოტენციალის ორი ცალკეული ნახტომისაგან — ანოდზე და კათოდზე. პოტენციალის ამ ცალკეული ნახტომების გაზომვისათვის შესაძარებელ სტანდარტულ („ნულოვან“) ელექტროდად იყენებენ წყალბადის ნორმალურ ელექტროდს. ეს ელექტროდი (ნახ. 35) შედგება მინის მილში მოთავსებული პლატინის მავთულისაგან. პლატინის მავთული ქვევით დაფარულია ღრუბლისებრი პლატინით. ღრუბლისებრი პლატინის ერთი ნაწილი იმყოფება წყალბადის ატმოსფეროში, მეორე ნაწილი ჩაშვებულია ვოგირდმჟავას 1M ხსნარში. პოტენციალის ნახტომის გაზომვისათვის წყალბადის ელექტროდსა 1 და საკვლევე ელექტროდს 2 აერთიანებენ გალვანურ ელემენტში (ნახ. 36). საკვლევე ელემენტის ძაბვას ზომავენ ვოლტმეტრით, უფრო ზუსტად — პოტენციომეტრით 3. ორივე ელექტროდს (საკვლევესა და წყალბადისას) აერთიანებენ გალვანურ ელემენტში ფოროვანი ტიხრით ან მარტივად შემეერთებული სიფონით 4 („ელექტროლიტური ბოვირი“), რომელსაც ორივე ბოლოში ფილტრის ქაღალდის „საცობები“ 5 აქვს და აესებულია რაიმე ნეიტრალური ელექტროლიტით (KCl, NaNO₃).

გაზომვები, აღწერილი სქემის თანახმად, საშუალებას იძლევა გაირკვეს საკვლევე ელექტროდის თუ პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობა წყალბადის ელექტროდის პოტენციალიდან შედარებით, რაც შეეხება ნიშნის (უარყოფითი თუ დადებითი) იხილეთ შენიშვნა**.

წყალბადის ელექტროდის პოტენციალი მიღებულია ნულის ტოლად ყველა ტემპერატურაზე, ამიტომ გაზომილი ძაბვა ახასიათებს პოტენციალის ნახტომს საკვლევე მეტალურ ელექტროდსა და შესაბამისი მარილის ხსნარს შორის. ასეთი გაზომვების საფუძველზე შედგენილია დაძაბულობის მწკრივი.

37-ე ნახაზზე გრაფიკულადაა ნაჩვენები ზოგიერთი ელექტროდის პოტენციალის ადგილი დაძაბულობის მწკრივში. ელექტროდული პოტენციალების რიცხობრივი მნიშვნელობა ეხება შესაბამისი იონის კონცენტრაციას (უფრო ზუსტად —

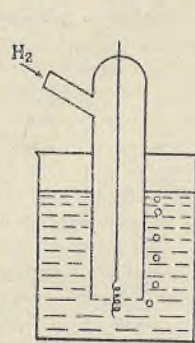
* ხსნარის, როგორც ყოველი გამტარის, ჩვეულებრივი („ომური“) წინაღობის დასაძლევად საჭიროა აღნიშნულზე ოდნავ ჰარბი ძაბვა. ამის გარდა, მხედველობაში მისაღები, რომ აღნიშნული ძაბვა საჭიროა ვერცხლის ნიტრატის ხსნარისათვის, რომელიც იმავე დროს შეიცავს წყალბად-იონებს 1 N კონცენტრაციით.

** ქართული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა.

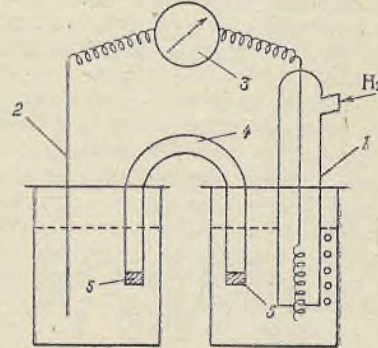
რა ნიშანი უნდა იწერებოდეს პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობის წინ (+ თუ —), და მოცილებულია იმაზე, ნიშნების რომელ სისტემას ეიზიარებთ: ლუტერისას, თუ ლუისისას. საზღვარზე მეტალი—ხსნარი წარმოიქმნება ორმაგი ელექტროდი შრე. ზოგჯერ მეტალი იმუხტება უარყოფითად, ხსნარი კი — დადებითად (მაგალითად თუთიის შემთხვევაში). ზოგჯერ კი შეტევით, მეტალი იმუხტება დადებითად, ხსნარი — უარყოფითად (ვერცხლის შემთხვევაში, მაგალითად, კონცენტრაციის გარკვეულ ფარგლებში). საბჭოთა კავშირში, ისე როგორც ვერტის ქვეყნებში, მიღებულია ლუტერის სისტემა — პოტენციალს აძლევენ მეტალის ნიშნის და არა ხსნარისას, როგორც ეს ლუისის სისტემათა მიღებული, მაგალითად უმრავლესობის მიერ ამერიკის შეერთებულ შტატებში. ელექტროდულ პოტენციალთა ნიშნის შესახებ არ არსებობს საერთაშორისო შეთანხმება, არც სამწუხაროა, რადგან ეს გარემოება ბევრ გაუგებრობას იწვევს.

მის აქტიუობას) 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—საცვლელი ელექტროდი; 3—ვოლტმეტრი; 4—ელექტროლიტური ბოგირი; ფილტრის ქაღალდის „საცობები“.

თად, გალვანურ ელემენტს, რომელიც შედგება წყალბადის ელექტროდისა და კონსტრუქციით მსგავსი ქანგბადის ელექტროდისაგან (მოსევალებული პლატინით მუშაობის პირობებში), შეუძლია მოგვცეს ძაბვა 1,23V (იხ. 37 ნახ.). ამის გარდა, თუ H_2SO_4 -ის 1M ხსნარში ჩაშვებულ მოსევალებული პლატინის ელექტროდებში



ნახ. 37. ზოგიერთი ელემენტის დაძაბულობის მწკრივი.

გატარებენ დენს, მაშინ კათოდზე გამოიყოფა წყალბადი, ხოლო ანოდზე—ქანგბადი. 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 ღენის გატარებისას ანოდოდ აღებული იქნება არა მოსევალებული პლატინა, არამედ ჩვეულებრივი, გლუვი პლატინა, მაშინ ქანგბადის გამოყოფა მნიშვნელოვნად ძნელდება და ელექტროლიზისათვის საჭირო იქნება მეტი ძაბვა, სახელდობრ 1,7 V (იხ. 37 ნახ.). ამის მსგავსად დაძაბულობის მწყირველად შეიძლება ნაპოვნი იქნას ელექტროლიტების ხსნარების დაშლის ძაბვა, თუ ცნობილია კათოდზე და ანოდზე მიმდინარე პროცესები. ასე მაგალითად, ხსნარი, რომლის 1 ლ შეიცავს 1 გ-იონ ვერცხლს და 1 გ-იონ წყალბადს, ელექტროლიზის დროს წარმოქმნის გალვანურ ელემენტს ქანგბადის და ვერცხლის ელექტროდებით. ასეთი გალვანური ელემენტის ძაბვა, 37-ე ნახაზის მონაცემების თანახმად, შეადგენს 1,7—0,34=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 ძაბვა, E_a და E_k — ანოდისა და კათოდის პოტენციალის შესაბამისი სიდიდე.

გადაძაბვა. ელექტროწონითი ანალიზისა და აგრეთვე ანალიზის ზოგიერთი სხვა მეთოდის გამოყენებისას ძლიერ საინტერესოა გადაძაბვის მოვლენა.

ამ მოვლენის ერთ-ერთი მაგალითი მოთხრობილია ადრე — ქანგბადის ელექტროლიზური გამოყოფის პირობების განხილვისას. წყალბად-იონთა 1 N კონცენტრაციის ხსნარიდან ქანგბადი გამოიყოფა მოსევალებულ პლატინაზე 1,23 V ძაბვის დროს. თუ მოსევალებულ პლატინას შევცვლით გლუვი პლატინით, მაშინ ქანგბადი გაცილებით 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-კი.

გადაძაბვა აუცილებლად უნდა იქონიონ მხედველობაში მეტალების გამოყოფის დროს დაშლის ძაბვის გამოთვლისას. გადაძაბვის მოვლენა სშუალეზას იძლევა გამოვეყნო რიგი ელექტროლუარყოფითი 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 გადაძაბვის 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 კონცენტრაციებზედაც.

* გადაძაბვა შემჩნეულია ელექტროლიზის მრავალი პროცესის დროს, მაგრამ ის განსაკუთრებით შესამჩნევია გაზების ელექტროლიზური გამოყოფისას. გადაძაბვა დამოკიდებულია ელექტროდის ბუნებაზე და აგრეთვე მისი ზედაპირის ხასიათზე, ღენის 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 მარილის 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 იწვევს მარცხნივ, ე. ი. შორს ქანგბადის 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 აღემალოს იქნას დაძაბულობის მწკრივიდან); R — გაზების მუდმივა (8,313 ჯოული); T — აბსოლუტური ტემპერატურა; F — ფარადეის 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 ლებულობენ 293° C), აგრეთვე მხედველობაში იღებენ ნატურალური ლოგარითმებიდან 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. იმისათვის, რომ 1 ლ ხსნარში დარჩეს 10^{-6} გ-იონი ვერცხლი.

ჩვეულებრივ, ანალიზის დროს იყენებენ გლუვი პლატინის ანოდს, რომელზედაც ხდება ქანგბადის გამოყოფა; ხსნარი, ყოველ შემთხვევაში ელექტროლიზის ბოლოს, არის მყავე. ამ პირობებში ქანგბადის პოტენციალი შეიძლება 1,7 V უდროდეს. აქედან საჭირო დაშლის ძაბვა (e), ცხადია, შეადგენს:

$$e = E_a - E_k = 1,7 - 0,45 = 1,25 \text{ v.}$$

§ 51. მიტალების დალუმინის ფიზიკური პირობები

მეტალების ელექტროლიზურ დალუმინზე დამყარებული რაოდენობითი ანალიზის ჩასატარებლად საჭიროა რეაქციის გარკვეული ფიზიკური და ქიმიური პირობები. ნალექისადმი საერთო მოთხოვნა რჩება იგივე, რაც ჩვეულებრივი წონითი ანალიზის დროს: დალუმინ 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 დალუმინის ქიმიურ და ფიზიკურ პირობებზე.

ქიმიური პირობების გაგონა განიხილება § 52-ში. ფიზიკური პირობებიდან მთავარი მნიშვნელობა აქვს ძაბვასა და დენის ძალას.

ძაბვის გაგონა. 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 შეტალს გარდა, შეიძლება გამოიყოს ხსნარში მყოფი სხვა მეტალებიც, ე. ი. მიიღება გაქუქუქიანებული ნალექი. ამას გარდა, ძალიან დიდი ძაბვისას ხშირად წარმოიქმნება მეტალის ფხვიერი, ღრუბლისებრი ნალექი.

ამგვარად, მეტალების ელექტროლიზური დალუმინა აუცილებელია წარმოებდეს დენის ძაბვის გარკვეულ ინტერვალში. ქიმიური პირობების (იხ. § 52) მიხედვით ეს დასაშვები ინტერვალის შეიძლება მეტნაკლები იყოს. უმეტეს შემთხვევაში ელექტროლიზური დალუმინისათვის 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 3-ე ნახატზე. რეოსტატზე 3 მკოცავის 4 მოძრაობით შეიძლება წრედის საერთო წინაღობის შეცვლა და ამგვარად ძაბვის მოწესრიგება საელექტროლიზო ტურქლის 5 კლემებზე.

ცნობილია, რომ ელექტროლიტებისათვის ომის კანონს აქვს რამდენადმე შეცვლილი სახე. დენის ძალა I წრედში დამოკიდებულია ელექტროდებზე მიყენებულ E ძაბვაზე, საელექტროლიზო ტურქელში ელექტროლიტის დაშლის ძაბვაზე E_p და წრედის საერთო R წინაღობაზე:

$$I = \frac{E - E_p}{R} \quad (1)$$

E_p დაშლის ძაბვა.

ჩვეულებრივ, წრედის წინაღობა R არის ჯამი ორი წინაღობისა: რეოსტატის წინაღობისა და ხსნარის „ომური წინაღობისა“. 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 ნაჭარბი ე. ი. $E - E_p$ ნაწილდება წრედის ცალკეულ უბნებზე მათი წინაღობის პროპორციულად.

დავუშვათ, მაგალითად, დენის წყაროს ძაბვა უდრის 6 V. საელექტროლიზო ტურქელში ხსნარის დაშლის ძაბვა შეადგენს 2V, რეოსტატის წინაღობა უდრის 30 ო. და ხსნარის ომური წინაღობა 10 ო. საერთო 6V ძაბვიდან 2V დაიხარჯება საელექტროლიზო ტურქელში წარმოქმნილი, გაღვანური ელემენტის წინაღობის დაძლევაზე, ე. ი. ელექტროლიტის დაშლაზე. ნარჩენი 4 V განაწილდება ხსნარისა

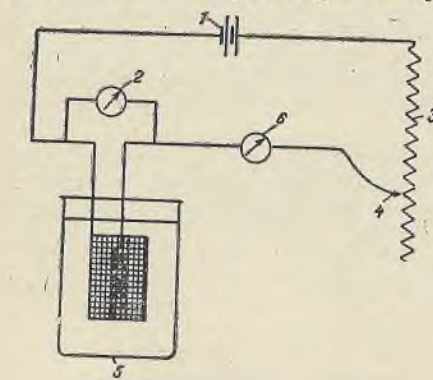
და რეოსტატის მომკერებს შორის. რეოსტატისა და ხსნარის ომური წინაღობის შეფარდება, პირობების თანახმად, უდრის $30 : 10$. მაშასადამე, ძაბვის ნაწილობრივ 4 V განაწილება აგრეთვე ფარდობით $3 : 1$, ე. ი. 3 V წავა რეოსტატის წინაღობის დაძლევაზე და 1 V ხსნარის ომური წინაღობის გადალახვაზე.

საელექტროლიზო ჭურჭლის მომკერებზე ჩართული ვოლტმეტრი უჩვენებს გადახრას, რომელიც შეესაბამება 3 V ძაბვას; ამოგან 2 V შეესაბამება დაშლის ძაბვას და 1 V — ხსნარის ომური წინაღობის გადალახვას.

განხილული მაგალითიდან ჩანს, რომ ვოლტმეტრის ჩვენება დამოკიდებულია არა მარტო დაშლის ძაბვაზე, არამედ, აგრეთვე, ხსნარის ომურ წინაღობაზე. საელექტროლიზო ჭურჭლის ომური წინაღობა კი დამოკიდებულია ელექტროდებს 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 ილექება მარტივ, კარგად დისოცირებული მარილის ხსნარიდან, თუ კომპლექსური მარილის ხსნარიდან.

ყველა განხილულ მოვლენას მოყვავართ იქამდე, რომ ელექტროწონით ანალიზის დროს ძალიან იშვიათად იყენებენ მეთოდებს, სადაც მეტალის დალექვისათვის საჭიროა ზუსტად განსაზღვრული ძაბვა. ძაბვის აუცილებელი მინიმუმის გაანგარიშება შეიძლება წინა პარაგრაფში განხილული დამატულობის 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.



ნახ. 36. ელექტროანალიზის ხელსაწყოების სქემა: 1—მოდული დენის წყარო; 2—ვოლტმეტრი; 3—რეოსტატი; 4—რეოსტატის მტოცევი; 5—ელექტროლიზორი; 6—ამპერმეტრი.

მაშინ, ცხადია, მიზანშეწონილია, რადგან ის ხელს შეუწყობს უფრო სრულ და სწრაფ გამოყოფას. ძაბვის ზედმეტ ზღვარს ასეთ შემთხვევაში აპირებებს მხოლოდ სხვა მიზეზები, როგორიცაა მაგალითად ხსნარის გაცხელება, მეტალის ფხვიერი ნალექის გამოყოფა და ა. შ.

მეტალების დაცობის აუცილებლობის შემთხვევაში ზოგჯერ საჭირო ხდება ძაბვის შეზღუდვა. ამასთან, ცხადია, მიზანშეწონილია ძაბვის მომატება მხოლოდ იმდენად, ვიდრე მეორე მეტალის მარილის ხსნარისათვის დაშლის ძაბვა კიდევ არ იქნება გადაძეგებული. ასე მაგალითად, ვერცხლისა და სპილენძის დასაცილებლად

მათი სულფატების ხსნარში შეიძლება გამოყენება არა უმეტეს $1,4$ ძაბვისა. ასეთი ძაბვა შეესაბამება სპილენძის სულფატის 1 M ხსნარის დაშლის ძაბვას. მაშინ, როდესაც ანალიზის პირობებში სპილენძის იონთა კონცენტრაცია ჩვეულებრივ მნიშვნელოვნად დაბალია, ვიდრე 1 გ-იონი 1 ლ-ზე. მაშასადამე, $1,4 \text{ V}$

შეიქმედოს ძაბვის დროს (მაგალითად რკინა ნიკელის აკუმულატორის გამოყენებით) ელექტროდზე დაილექება მხოლოდ ვერცხლი.

დენის ძალისა და სიმკვრივის გავლენა. 1 გ-ეკვ მეტალის სრულად დასაღებად 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 დასაღებად საჭიროა 15—10 წუთი.

სინამდვილეში საჭიროა მნიშვნელოვნად მეტი რაოდენობა ელექტრობის გატარება, ვიდრე ფარადის რიცხვის მიხედვითაა გამოთვლილი, რადგან კათოდზე მიმდინარეობს თანამდებარეობის პროცესები (წყალბადის გამოყოფა, NO_3^- იონების აღდგენა და ა.შ.). თანამდებარეობის პროცესებზე დენის ხარჯი ხშირად მცირდება ხსნარის მორევისას, ე. ი. კათოდის ზედაპირთან დასაღებ მეტალის იონების სწრაფი მიყვანით. ყველა შემთხვევაში ელექტროლიზის დამთავრების წინ აუცილებელია გაისინჯოს დალევის სისრულე. ასეთი სინჯის შესრულების წესი იხ. 55-ე პარაგრაფში.

დენის ძალა გავლენას ახდენს წარმოქმნილი ნალექის ხასიათზე. ამ შემთხვევაში მნიშვნელობა აქვს არა ელექტრობის რაოდენობას, არამედ დენის სიმკვრივეს კათოდზე, ე. ი. ამპერების რაოდენობას კათოდის ზედაპირის ერთეულზე. დენის ძალიან მცირე სიმკვრივის დროს ზოგჯერ მეტალი ილექება მსხვილი კრისტალების სახით, რომლებიც იზრდება ცალკეულ ტოტებად. მეტალის ასეთი ტოტები ადვილად წყდება, როცა ელექტროდს ამოიღებენ ხსნარიდან.

დენის ძალიან დიდი სიმკვრივისას ხშირად წარმოიქმნება მეტალის ძალიან ფხვიერი ღრუბლისებრი ნალექი, ძლიერი დენის გატარების დროს ხდება მეტალის სწრაფი დალევა და ელექტროდთან ახლო ხსნარის ფენაში მკვეთრად მცირდება მეტალის იონის კონცენტრაცია. შედეგად ხშირად იწყება წყალბადის გამოყოფა და ხდება სხვა მოვლენები, რაც იწვევს მეტალის ნალექის გაღებურების, ფხვიერი ნალექი ადვილად ჩამოცევა ელექტროდიდან, ძლიერ იცანგება გაშრობისას და ამიტომ ძალზე მოუხერხებელია.

დენის ძალის რომელიმე საშუალო ინტერვალში მიიღება ელექტროდის ზედაპირზე კარგად მიერთებული ნალექი. ასეთი ნალექი ადვილად ირეცხება, არ იცანგება გაშრობისას და მასში, სადამე, უფრო მოხერხებულია მუშაობაში. მკვრივი ნალექი მიიღება ჩვეულებრივ ელექტროდის ზედაპირის 100 სმ²-ზე 1—3 A დენის სიმკვრივის დროს. დალევის ქიმიური პირობების შეცვლისას ეს მნიშვნელობები შეიძლება შეიცვალოს, ხოლო ზოგჯერ, მაგალითად Ag_2SO_4 -ის ხსნარიდან ვერცხლს დალევისას, სფეროვან ძალიან ძნელია მკვრივი ნალექის მიღება.

§ 52. მატალბების დაღებვის ქიმიური პირობები

ელექტროლიზით ანალოზში ქიმიური პირობების მნიშვნელობა ნაწილობრივ ზემოთ იყო აღნიშნული. ხსნარის შედგენა, აზოტ- ან გოგირდმჟავას ანიონების თანაობა, ანიონების შეყვანა, რომლებიც მეტალბებთან კომპლექსებს წარმოქმნიან, — ყველა ამ პირობას ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს მეტალბების ელექტროლიზური გამოყოფის დროს. ჩვეულებრივ ქიმიური პირობები უფრო მეტად განსაზღვრავენ დალევის სისრულეს, ნალექის სიწმინდეს და მის გარეგან თვისებებს, ვიდრე ფიზიკურს.

განვიხილოთ სპილენძისა და თუთიის ელექტროლიზური დაცილების მეთოდი. დაშაბულობის მწკრივში (იხ. ნახ. 37) სპილენძისა და თუთიის სხვადასხვა ადგილი უჭირავს. ასეთი მეტალბების დაცილებისათვის შეიძლება შემოვიფარგლოთ გარკვეული ფიზიკური პირობებით, სახელდობრ, მივაყენოთ ელექტრო-

დებს 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 მივაყენებთ, მაგ. 1,7 V, თუთია არ გამოიყოფა. ამ პირობებში სპილენძის რაოდენობრივი გამოყოფის გამოანგარიშება შეიძლება ნერნსტის ფორმულიდან. ენგბადის გამოყოფისას დაშლის ძაბვა 1,7 V ანოდზე დაძაბულობის მწკრივში შეესაბამება კათოდის პოტენციალს, რომელიც უდრის ნულს. ჩავსვათ რა ამ მნიშვნელობას ნერნსტის ფორმულაში*, გპოულობთ:

$$0 = E_0 + \frac{0,06}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,03 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

აქედან გამოვთვლით სპილენძის იონთა კონცენტრაციას, რომლებიც დარჩება ხსნარში მოცემულ კათოდურ პოტენციალზე.

$$-\lg [\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,34}{0,03} = 11,3,$$

საიდანაც

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-11,3} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ გ-იონი/ლ}$$

მაშასადამე, ამ პირობებში სპილენძის დალექვა პრაქტიკულად სრული იქნება.

განხილული მავალითი მოწმობს, რომ სპილენძისა და თუთიის დაცილება საცხებით შესაძლებელია თუმცა ძაბვის შეზღუდვის 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 დაყვირება, 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 აზოტმჟავითი შემჟავება.

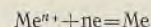
ამ შემთხვევაში NO_3^- წარმოადგენს „ბუფერულ“ იონებს. სპილენძის გამოყოფის შემდეგ ძაბვა ელექტროდებზე მატულობს, მაგრამ ეს იწვევს იონების აღდგენას (იხ. ქვემოთ), ხოლო თუთიის იონები არ აღდგება. ამგვარად, არ არის აუცილებელი ელექტროლიზის დროს მუდმივად ვაღვენთ თვალი დენის ძაბვას.

როგორც განხილული მავალითიდან ჩანს, მეტალების დაცილების პირობები ძლიერაა დამოკიდებული ხსნარის მჟავიანობაზე. 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 მკერძი ნალექები. მეტალების ელექტროლი-

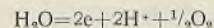
* მსგავსი განაგარიშების გასამართლებლად მოხერხებულია, რომ ნერნსტის განტოლებაში ლოგარითმის წინ კოეფიციენტი [იხ. § 50, განტოლება (3) და (4)] მიკუთვნოს 30° ტემპერატურას. ასეთ შემთხვევაში იგი უდრის 0,06.

ზერი დაცილების პირობები აგრეთვე ხშირად დაშორებული სხვადასხვა ნივთიერების თანაობაზე, რომლებიც მეტალების იონებთან კომპლექსებს წარმოქმნის.

დალექვა გოგირდმევა ხსნარებიდან. გოგირდმევა ხსნარების ელექტროლიზის დროს კათოდზე უმთავრესად ხდება განსასაზღვრავი იონების განტეირთვა და მეტალების სახით დალექვა:



ანოდზე ხდება ქანგბადის გამოყოფა:

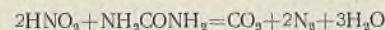


მხედველობაში უნდა ვიქონიოთ, რომ ხსნარის მეთიანობა ანოდური პროცესის შედეგად იზრდება. ეს ზოგჯერ ანელებს კათოდზე მეტალის გამოყოფას. ასე მაგალითად, კადმიუმში ელექტროლიზით გამოიყოფა სუსტი გოგირდმევა ხსნარიდან, მაგრამ მეთიანობის მეტისმეტი მომატება ხელს უშლის რაოდენობრივ დალექვას. ამ შემთხვევაში აუცილებელია ხსნარის ნაწილობრივი განეიტრალება, მაგალითად, ნატრიუმის აცეტატის დამატებით.

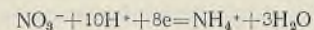
დალექვა აზოტმევა ხსნარიდან. აზოტმევა ხსნარის ელექტროლიზის დროს კათოდური და ანოდური პროცესები იგივეა, რაც წინა შემთხვევაში. ელექტროლიზისათვის ისეთი ხსნარი უნდა მოამზადონ, რომ უზრუნველყონ აზოტის ქანგვულებისა და აზოტოვანი მევას სრული მოცილება. ჩვეულებრივ, აზოტმევა ხსნარებთან საქმე გვაქვს მეტალის ან შენადლობის აზოტმევაში გახსნის შემდეგ. ასეთი ხსნარი ყოველთვის შეიცავს აზოტის ქანგვულებს, რომლებიც დუღილით უნდა მოვაცილოთ.

აზოტოვანი მევა უფრო ძლიერი დამტანგავია, ვიდრე აზოტისა, ამიტომ იგი ხსნის ელექტროლიზის დროს კათოდზე გამოყოფილ მეტალებს. მისი თანაობისას მეტალების დალექვა ძლიერ ნელდება ან საერთოდ არ მიმდინარეობს.

აზოტოვანი მევას მოცილება შეიძლება აგრეთვე შარდოვანას მიმატებით.

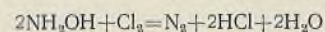


აზოტმევა ხსნარებიდან ელექტროლიზის დროს მნიშვნელოვან თანამდე კათოდური პროცესს წარმოადგენს აზოტმევას ანიონების აღდგენა ამონიუმის იონებამდე:



ეს პროცესი მრავალ შემთხვევაში სასარგებლოა. აზოტის მევა უფრო ადრე აღდგება, ვიდრე წყალბადის იონები. ამიტომ წყალბადი არ გამოიყოფა მანამდე, სანამ არ დამთავრდება აზოტმევას აღდგენა ამონიუმის იონებამდე. ამით აცილებული იქნება მეტალის ღრუბლისებრი ნალექის წარმოქმნის მთავარი მიზეზი. ამას გარდა, NO_3^- იონები „ბუფერული“ იონების როლს თამაშობს.

დალექვა ქლორიდების თანაობისას. მარილმევა ხსნარების ელექტროლიზის ძალიან იშვიათად იყენებენ. ასეთი ხსნარების ელექტროლიზის დროს ანოდზე მიიღება თავისუფალი ქლორი, რომელიც ნაწილობრივ პლატინის ანოდთან ურთიერთმოქმედებს და ანელებს კათოდზე მეტალის დალექვას. მარილმევა ხსნარებიდან მეტალების გამოყოფას აწარმოებენ რაიმე ძლიერი აღმდგენელის, მაგალითად, პიდროქსილამინის თანაობისას, რომელიც გამოყოფილ ქლორს აღადგენს:

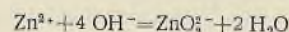


კომპლექსური შენაერთების ხსნარებიდან დალეკვა. კომპლექსური შენაერთების ხსნარების ელექტროლიზის მთავარი ღირსებაა მეტალების მკერძი ნალექის მიღება. ასე მაგალითად, ვერცხლი გამოიყოფა ვერცხლის ნიტრატის ხსნარიდან ცალკეული გრძელი კრისტალების სახით, რომლებიც ადვილად ჩამოცევა კათოდის, ვერცხლის ციანოვანი კომპლექსიდან კი მიიღება თანაბარი მკერძი ნალექი. ამას გარდა კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენება ცვლის ცალკეული მეტალის გამოყოფის პოტენციალის სიდიდეს, რაც ქმნის დაცილებისათვის ახალ შესაძლებლობას.

ელექტროლიზის დროს ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ ისეთ კომპლექსწარმოქმნელებს, როგორიცაა ამიაკი, კალიუმის ციანიდი, ნატრიუმის ტუტე, მჟაუნმჟავა და სხვა.

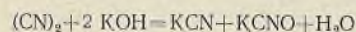
ამიაკური ხსნარების ელექტროლიზს იყენებენ იმ შემთხვევაში, თუ განსაზღვრავი იონი წარმოქმნის ხსნად ამიაკატს. ეს ხდება ნიკელის, კობალტის, სპილენძისა და სხვათა განსაზღვრისას. კათოდზე ილექება მეტალი, ანოდზე გამოიყოფა ჟანგბადი.

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, განიმუხტება 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 დისოცირებულია 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.

§ 53. შიგა ელექტროლიზი

ძირითად მეტალში გარეშე მეტალების უმნიშვნელო მინარევების განსაზღვრისათვის, ზოგ შემთხვევაში, იყენებენ ეგრეთ წოდებულ „შიგა“ ელექტროლიზს მეთოდს*. ეს მეთოდი დიდი ხანია, რაც ცნობილია, მაგრამ მისი მართივი, უდიდესად ვარიანტი გამოყენებების შედეგად დაამუშავა ი. ი. ლურეი**. მეთოდმა თავის სახელწოდება „შიგა“ ელექტროლიზი მიიღო იმიტომ, რომ მასში არ იყენებენ დენის გარეშე წყაროს. მეთოდის პრინციპი ნათელია შემდეგი მაგალითიდან.

ვთქვათ, გვაქვს თუთიის მარილის ხსნარი, რომელიც შეიცავს კადმიუმის მარილის უმნიშვნელო მინარევს. ჩავეშვათ ამ ხსნარში ერთმანეთთან მჭიდროდ შეერთებული თუთიისა და პლატინის ელექტროდები (ნახ. 39). მეტალების დაჟაბულობის მწკრივიდან ცნობილია, რომ მეტალური თუთია გამოაქვებს კადმიუმს მისი მარილებიდან. თუ ჩავუშვებთ თუთიის ფირფიტას კადმიუმის მარილის ხსნარში, თუთიის ატომების ნაწილი გადავა ხსნარში დადებითი იონების სახით, ხოლო თუთიის ელექტროდი განთავისუფლებული ელექტრონების ხარჯზე მიიღებს უარყოფით მუხტს. ყარგი კონტაქტის გამო ელექტრონები გადადიან აგრეთვე პლატინის ელექტროდზე და მასზე დაიწყებენ განმუხტვას ხსნარში მყოფი კადმიუმის იონებით.

კადმიუმს შეუძლია დაიღუპოს აგრეთვე უშუალოდ თუთიის ფირფიტაზე. უცანასკნელი მოვლენა ცნობილია ცემენტაციის სახელწოდებით. მაგრამ პლატინის ელექტროდზე კადმიუმის იონების განმუხტვა უფრო იოლად ხდება. შეიძლება შეირჩეს ისეთი პირობები (ხსნარის მჟავიანობა, ტემპერატურა, განსასაზღვრავი მინარევებისა და ძირითადი



ნახ. 39. ხელსაწყო სქემა შიგა ელექტროლიზისათვის:
1—პლატინის კათოდი,
2—თუთიის ანოდი.

* ქართული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა. „შიგა“ ელექტროლიზის მეთოდით მსუბოობისას არ არის საჭირო დენის რაიმე განსაკუთრებული წყარო (აქუმულატორი, გალვანური ელემენტი და სხვა), არამედ გამოყენებული თვით იმ ელემენტის ე.მ.ძ. რომლის ელექტროლიტს საკვლევი ობიექტის ხსნარი წარმოადგენს. ამიტომ, ამ მეთოდს იშთავითვე უწოდეს „ელექტროლიზი გარე დენის გამოუყენებლად“. შემდეგ ამ მეთოდს სენდის წინადადებით (H. Sand, Analyst, 55, 309, 1930) ეწოდა „შიგა ელექტროლიზი“ მეთოდი; ეს სახელწოდება ფართოდ გავრცელდა და დღესაც საყოველთაოდ გავრცელებული.

უნდა ითქვას, რომ სენდის მიერ შემოღებული სახელწოდება არც თუ ისე მოხდენილი და მართებულია.

ელექტროლიზი, მოუხდევად იმისა, გარე წყაროდან მიღებულ დენს იყენებენ ამ მიზნისათვის, თუ თვით ელემენტში წარმოქმნილს, ორივე შემთხვევაში ერთნაირი ბასათის პროცესი—შიგა პროცესია. ამ მეთოდის დახასიათებისა და სახელწოდების გამოწვევის დროს მთავარი ყურადღება უნდა მოექცეს ავანსს, რომელიც ახდენს ელექტროლიზს, ე. ი. ელექტროდებს, ამიტომ ელექტროანოდის მეთოდს, რომელიც დამყარებული დენის რომელიმე გარეშე წყაროს ე.მ.ძ. გამოყენებაზე (ჩვეულებრივი ელექტროლიზი) უფრო სწორი იქნება ეწოდოს „გარედენის მეთოდს“, იმ მეთოდს კი, რომელიც დამყარებული არა რაიმე გარეშე დენის წყაროს ე.მ.ძ.-ზე, არამედ თვით გალვანურ წყვილში წარმოქმნილზე, რომელსაც სენდმა „შიგა ელექტროლიზის მეთოდს“ უწოდა, ეწოდოს „შიგადენის მეთოდს“. გარდა სიმარტივისა ამ სახელწოდებას ის უპირატესობა აქვს, რომ ახლოა სინამდვილესთან.

** Ю. Ю. Лurie, Труды всесоюзной конференции по аналитической химии, т. 1, 1939. Изд. АН СССР. О диафрагменном методе внутреннего электролиза, см. Ю. А. Черников, Г. А. Большакова, Зав. лав, 14, 3, 1948.

კომპონენტის შესაბამისი კონცენტრაციები), როცა კადმიუმი დაილექება მხოლოდ პლატინის კათოდზე.

რამდენიმე ზნის შემდეგ პლატინის კათოდს მასზე დალექილ მეტალური კადმიუმის ნალექთან ერთად ამოიღებენ ხსნარიდან, დააცილებენ თუთიის ანოდს და ვარცხვისა და გაშრობის შემდეგ წონიან.

პლატინის კათოდზე გამოიყოფა მხოლოდ ის მეტალები, რომლებიც უფრო ელექტროდადებითია, ვიდრე ანოდად შერჩეული ხსნადი 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, ჩავუშვებთ პლატინის კათოდთან შეერთებულ თუთიის ანოდს, კათოდზე გამოიყოფა სპილენძი 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 ზშირად შემჩნეულია ცემენტაცია. ასეთ შემთხვევაში განსაზღვრის შედეგები, რასაკვირველია, არასწორი იქნება.

ი. ა. ჩერნიხოვი 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 ხელსაწყოთა არაჩვეულებრივ სიმარტივეში, რის გამოც მისი გამოყენება შეიძლება არასაკმაოდ მოწყობილ ლაბორატორიებშიაც კი. შიგა ელექტროლიზის მეთოდის გარკვეულ შეზღუდვას, როგორც სხვა ელექტროლიზური დალექვის მეთოდებისა, წარმოადგენს იგივე დაძაბულობის მწკრივი, რომელზედაც დამყარებულია მეტალების ელექტროლიზური დაცილება. ცხადია, შიგა ელექტროლიზის მეთოდით შეიძლება განსაზღვროს 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 (მცავეიანობა, ტემპერატურა, მარილების კონცენტრაცია) ზუსტად დაცვას. თუ ეს პირობები დაცული არ იქნა, ანალიზი შეიძლება წარუმატებელი აღმოჩნდეს.

წარმატებითი განსაზღვრისათვის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, რომ ანოდსა და კათოდს შორის კარგი კონტაქტი იყოს, რადგანაც კონტაქტის დარღვევა ზშირად იწვევს ცემენტაციას, ამავე მიზეზით აუცილებელია ანოდად სუფთა (უკეთესია ჰიმურად სუფთა) მეტალის გამოყენება, რომელსაც ზედაპირი გაპრიალებული ექნება.

§ 54. მეტალების ელექტროლიზით დაცილება
ვირცხლისწყლის კათოდის გამოყენებით

ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებას პლატინის კათოდთან შედარებით შედეგი უპირატესობა და თავისებურება ახასიათებს.

1. მეთალების უმეტესობა კარგად იხსნება ვერცხლისწყალში ამაღამების ან კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნით. ამასთან დაკავშირებით მეთალების ელექტროლიზური გამოყოფა გაცილებით ადვილდება. ბევრი მეთალი (რკინა, ქრომი, მolibდენი და სხვა), რომელიც მყარ კათოდზე სრულეებით არ გამოიყოფა ან მათი ელექტროლიზური დალექვა ძალზე გაძნელებულია, ვერცხლისწყლის კათოდზე ხსნარიდან ადვილად და რაოდენობრივად გამოიყოფა.

2. წყალბად-იონების განმუხტვა ვერცხლისწყლის სარკისებურ ზედაპირზე მოითხოვს გაცილებით მეტ ძაბვას, ვიდრე განმუხტვა პლატინაზე. ასე მაგალითად, პლატინის ელექტროდებზე წყალბადი (მძაფვას ხსნარიდან)

1,7 V ძაბვისას გამოიყოფა, ხოლო ვერცხლისწყლის კათოდზე ეს ძაბვა იზრდება 2,5 V-მდე და კიდევ მეტად. ამგვარად წყალბადის გადაძაბვა მისი გამოყოფისას ვერცხლისწყალზე ძლიერ დიდია. ამასთან დაკავშირებით ვერცხლისწყლის კათოდზე ადვილად ილექება ზოგი ელექტროუარყოფითი მეთალი (თუთია, კადმიუმი, ბისმუტი და სხვა). ეს დალექვა მიმდინარეობს წყალბადის გამოყოფის გარეშე, რომელიც მყარი ელექტროდების შემთხვევაში ღრუბლოვანი ნალექების წარმოქმნას იწვევს და აძნელებს ამ მეთალების რაოდენობრივ გამოყოფას.

ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებას პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს, როდესაც საჭიროა ამაღამის წარმოქმნელი ერთი მეთალის დიდი რაოდენობის ან რამდენიმე მეთალის ერთდროული დაცილება იმ მეთალის მინარევისაგან, რომელიც ხსნარში რჩება.

ისეთი ელემენტები, როგორიცაა ალუმინი, ტიტანი, ცირკონიუმი, ფოსფორი, დარიშხანი, ვანადიუმი და სხვ. არ წარმოქმნის ამაღამებს და ვერცხლისწყლის კათოდით ელექტროლიზის დროს რჩება ხსნარში. სხვა მეთალები, როგორიცაა რკინა, ქრომი, სპილენძი, ბისმუტი, ვერცხლი, კადმიუმი, მolibდენი, 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. ჭურჭელი ელექტროლიზისათვის ვერცხლისწყლის კათოდით.

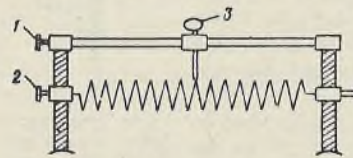
ელექტროფონითი განსაზღვრის მაგალითები

§ 55. ხელსაწყოები და მუშაობის ტექნიკა

დენის წყაროები. ელექტროლიზისათვის აუცილებელია მუდმივი დენის წყარო. ლაბორატორიებში უფრო ხშირად იყენებენ მყავურ (ტყვიის) ან ტუტე (რკინა-ნიკელის) აკუმულატორებს ან დენის გამასწორებლებს.

რეოსტატები. რეოსტატები აუცილებელია წრედში დენის ძალის და ელექტროდებზე ძაბვის მოწესრიგებისათვის. ლაბორატორიებში უფრო ხშირად იყენებენ მავთულიან (მცოცავ) ან ნათურებიან რეოსტატებს.

მცოცავიანი რეოსტატი (ნახ. 41) წარმოადგენს ფაიფურის ღეროზე დახვეულ დიდ წინალობიან მავთულს. გრაგნილზე შეიძლება მოძრავი კონტაქტის გადანაცვლება, რომელიც წინალობის სი-



ნახ. 41. მცოცავიანი რეოსტატის სქემა:
1 და 2 კლემენი, 3—მოძრავი კონტაქტი.

დიდეს აწესრიგებს. გამტარებს უერთებენ 1 და 2 მომკერებს და გადანაცვლებენ რა მოძრავ კონტაქტს 3 ერთ ან მეორე მხარეზე, აწესრიგებენ წინალობას. რაც უფრო შორს არის მოძრავი კონტაქტი 3 გამტარების შეერთების ადგილიდან, მით მეტია წინალობა. რეოსტატის მთელი მავთულის წინალობა ომებში ნაჩვენებია ყველა

რეოსტატზე. ამას გარდა მასზე აღნიშნულია დენის უდიდესი ძალა ამპერებში, რომელზედაც გათვლილია რეოსტატი. მუშაობის დროს აუცილებელია დაკვირვება, რომ დენის ძალა წრედში არ აღემატებოდეს ამ ზღვარს, სხვანაირად რეოსტატი გადაიწვება.

ელექტროდები. ყველაზე უფრო მოხერხებული მასალა ელექტროდების მოსამზადებლად არის პლატინა. მისი მთავარი უპირატესობა მდგომარეობს მის მდგრადობაში დამყანველობისა და მყავების მიმართ ჰაერის ჟანგბადისადმი, აზოტმჟავასადმი და აგრეთვე მარილ- და გოგირდმჟავასადმი. ამ მყავებიდან პლატინაზე ქიმიურად მოქმედებს მხოლოდ აზოტისა და მარილმჟავას ნარევი (1 : 3). პლატინის ელექტროდზე გამოყოფილი მეთალის ფენა ადვილად შეიძლება მოცილებულ იქნას რომელიმე მყავაში გახსნით.

მხოლოდ იშვიათ შემთხვევაში უნდა გამოიყენონ სხვა მეთალების ელექტროდები. ისე მაგალითად, თუთიის განსაზღვრისას არ შეიძლება პლატინის ელექ-

ტროლით სარგებლობა, რადგანაც ელექტროლიზის დროს წარმოიქმნება ამ ორი ელემენტის შენადნობი და ელექტროლი გამოდის წყობიდან*. თუთიის დალექვისათვის შეიძლება ნიკელის ელექტროდის გამოყენება. ამიჯური ხსნარების ელექტროლიზის დროს პლატინის ანოდი თანდათან იხსნება და ჯობია ის შეიცვალოს დასაყვებელი რკინის ანოდით. სხვა მეტალებიდან, რომლებიც ზოგჯერ ელექტროდადა გამოყენებული უნდა აღინიშნოს ვერცხლი და ოქრო.

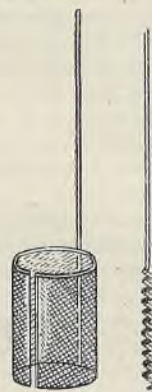
უმეტესობა სამუშაოებისათვის უფრო მოხერხებულია ბადისებრი ცილინდრული კათოდი. ანოდად აღებულია პლატინის სპირალი ან კათოდის შიგნით მოთავსებული ნაკლები დიამეტრის ბადე. ბადისებრი ელექტროდების (ნახ. 40) გამოყენებისას აღვილდება ელექტროლიტის მოძრაობა და დასაღები მეტალის თონების მიყვანა კათოდის ზედაპირთან.

ბოლოს, მეტალის ნალექი (და აგრეთვე ტყვიის ორქანვის ნალექი ანოდზე) უკეთესად ეკვრის ბადისებრი ელექტროდის, 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. მომჭერში ერთ-ერთი თათით ამაგრებენ კათოდს, ხოლო მეორით — ანოდს. მოკლე ჩართვის თავიდან ასაცილებლად, თათებს შორის შტატივის მინის ლეროზე აცმევენ რეზინის მილის ნაჭერს. თუ კათოდად პლატინის ჯამია, მაშინ ერთ-ერთ თათს ცვლიან სპილენძის რგოლით, რომელზედაც ათავსებენ ჯამს; რგოლს აქვს გამომწერილი მოპლატინებული კონტაქტები.

შემაერთებული სადენები. შეერთებისათვის იყენებენ ჩვეულებრივ ელექტროზარის სადენებს, თანაც უფრო მოხერხებულია მისი წინასწარი დახვევა სპირალისებურად ფანქარზე ან მინის წკირზე. სპირალისებურად დახვეული სადენი სქემის ცალკეული ნაწილის გადანაცვლების დროს ადვილად იჭიმება, რის გამოც აღწევენ მთელი სისტემის მოქნილობას.

ხსნარების მორევა. როგორც 51 გ-ში იყო ნაჩვენები, ხსნარის მორევა მნიშვნელოვნად აჩქარებს ელექტროლიზს. არსებობს მორევის სხვადასხვა წესი. თუ შეიძლება, რომ ელექტროლიზი ჩატარდეს ვაცხელებით, ხსნარის მორევა ხდება სითბური კონვექციით. ზოგჯერ იყენებენ მბრუნავ კათოდს ან ანოდს. მორევის სხვა წესი მდგომარეობს იმაში, რომ ხსნარიანი კიბა მოჰყავთ ბრუნვით მოძრაობაში, იმ დროს, როცა ელექტროდები უძრავია. ზოგჯერ არევისათვის ხსნარში ატარებენ პერს, ნახშირორქანს ან სხვა ინერტულ გაზს. ყველაზე უფრო ხშირად სარგებლობენ მინის სარეველათი. ამ მიზნისათვის იყენებენ შტატივზე დამაგრებულ პატარა ელექტრომოტორს (ნახ. 43). მოტორის მბრუნავ ლილვს აქვს მეტალის მუფტა, რომელშიაც ჩამაგრებულია მინის სარეველა. უკანასკნელს აკეთებენ მინის სპირალის, დისკოსა და სხვა სახით.

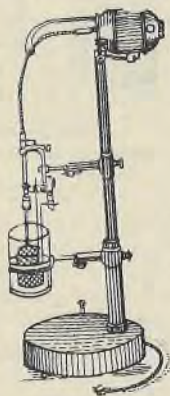


ნახ. 42. პლატინის ბადისებრი ელექტროდი სპირალთან ერთად.

* ამ მიზნისათვის პლატინის ელექტროდის გამოყენების შემთხვევაში მის წინასწარ ელექტროლიზურად ფარავენ სპილენძით.

ელექტროდების მუშაობისათვის მომზადება. წინასწარ, სანამ ელექტროლიზი შეუდგებოდნენ, აუცილებელია ელექტროდების გულმოდგინედ გასუფთავება. წინა ცდის დროს მიღებული მეტალის ფენის გახსნისათვის ელექტროდს ჩაუშვებენ მჟავიან ჰიქში. ჩვეულებრივ იყენებენ აზოტმჟავას, თუმცა შეიძლება აგრეთვე მარილ* ან გოგირდმჟავის გამოყენება, თუ მეტალი იხსნება მათში. შეიძლება აგრეთვე ელექტროდი ერთხანს მოთავსდეს ანოდურ მჟავას ხსნარში და გატარდეს დენი, კათოდურ იყენებენ სპილენძის ან სხვა მავთულს. მეტალის სრულ გახსნის შემდეგ ელექტროდს გულმოდგინედ რეცხავენ წყლით და საშრობ კარადაში აშრობენ, ხოლო შემდეგ წონიან. ყურადღება უნდა მიექცეს იმას, რომ ელექტროდის ზედაპირი თავისუფალი იყოს ცხიმის ფენისაგან, რადგანაც სხვაგვარად მეტალი მკვრივად არ მიეკვრება ელექტროდს და მისი დალექვა გაძნელებულია. 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 პმ-ე ნახაზზე. პირველად რეოსტატს ჩართავენ უფრო დიდ წინაღობაზე, შემდეგ უერთებენ დენის წყაროს და თანდათანობით ცვლიან რეოსტატის წინაღობას საჭირო დენის ძალის მიღების მიზნით.



ნახ. 43. დანადგარი სწრაფი ელექტროლიზისათვის (მორევიო).

დალექვის სისრულის გასინჯვა. ელექტროდების გარეცხვა და გაშრობა. ელექტროლიზის ახდენენ განსასაზღვრავი იონების სრულ დალექვამდე. გამოყოფის სისრულეში დასაბრუნებლად საელექტროლიზო ჰუტრელში ჩაამატებენ მკირეოდენ წყალს და 10—15 წუთის შემდეგ აკვირდებიან, ხდება თუ არა მეტალის გამოყოფა ელექტროლიტით ახლად დაფარულ ზედაპირზე. ასეთი წესი განსაკუთრებით მოხერხებულია სპილენძის ან ტყვიის ორეანგის ნალექისათვის, ე. ი. ისეთებისათვის, რომლებიც კარგად შესამჩნევია პლატინის ელექტროდის მქრქალ—თეთრ ზედაპირზე. სხვა წესი მღვომარეობს შემდეგში: ფილტრის ჭალალზე ან საათის მინაზე ათავსებენ 1—2 წვეთ ხსნარს და მოქმედებენ რეაქტივის ხსნარით, რომელიც მოცემულ პირობებში განსასაზღვრავ იონთან იძლევა სათანადო და საიმედო რეაქციას**.

იმის შემდეგ, რაც სრულ დალექვამდე გასინჯვა უარყოფით შედეგს მოგვცემს, იწყებენ გარეცხვას. ნალექის ბუნების მიხედვით ამ ოპერაციას სხვადასხვა წესით ასრულებენ. თუ ნალექი არ იხსნება ელექტროლიტში, შეიძლება უპრაოდოდ 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.

** კარგული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა: ზოგ შემთხვევაში უფრო საიმედოა ნალექის მუდმივ წონამდე დაყვანა.

მაგრამ ნალექების დიდი ნაწილი შესამჩნევად იხსნება ელექტროლიტში. ეს ნალექი, მაგალითად, სპილენძის გამოყოფისას აზოტმჟავა არედან, თუთიის გამოყოფისას ტუტე არედან და ა.შ. მაშინ ღენი უნდა გამოართონ მხოლოდ ელექტროლიტის გარეცხვის შემდეგ. ამისათვის ნელა აწევენ შტატივის გასწვრივ გამოუტოვებელ ელექტროდებს ან დაწევენ საელექტროლიზო აბაზანას იმავე წესით და კარგად გარეცხავენ ელექტროდებს წყლის ქავლით გამრეცხი კოლბიდან. ამ დროს ელექტროდების ბოლოები უნდა იყოს ხსნარში და ამპერმეტრი უჩვენებდეს წრელში ღენის არსებობას. იმის შემდეგ, რაც ელექტროლის თითქმის მთელი ზედაპირი გარეცხილია, მათ სწრაფად ამოიღებენ ელექტროლიტიდან და ნელა ჩაუშვებენ წინასწარ მომზადებულ წმინდაწყლიან ჭიქაში. მხოლოდ ახლა შეიძლება ღენის გამოართვა, ელექტროდების გარეცხვა და გაშრობა.

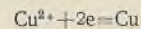
თუ ელექტროლიზის შემდეგ დარჩენილი ხსნარი არ არის საჭირო შემდეგი ოპერაციებისათვის, მაშინ ელექტროდების გარეცხვა შეიძლება სიფონირებით. სიფონად იყენებენ ორგან სწორკუთხად მოხრილ მინის მილს. სიფონის გრძელ ბოლოზე ჩამოაცემენ რეზინის მილს და ავსებენ სიფონს წყლით. ამისათვის სიფონს ნახვრეტებით ზემოთ, სათანადო დახრით აყენებენ ორივე ნახვრეტს დაახლოებით ერთ დონეზე და ავსებენ წყლით გამრეცხიდან ან წყალსადენის ონკანიდან. ამის შემდეგ რეზინის მილის ბოლოს მოუჭერენ და სიფონის მოკლე მუხლს ჩაუშვებენ ელექტროლიტში. გარეთ მყოფი გრძელი მუხლის ქვეშ უდგამენ რაი-მე ჭურჭელს და ჩაუშვებენ მასში რეზინის მილის მოჭერილ ბოლოს და ჩაასხავენ ელექტროლიტს სიფონის გრძელი მუხლის ქვეშ დადგმულ ჭურჭელში. ელექტროდებიან ჭიქაში 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 ღენის ძალის შემცირება თითქმის ნულამდე. ამის შემდეგ გამოართვენ ღენს და ამთავრებენ ელექტროდების გარეცხვას ჭერ გამოხდილწყლიან ჭიქაში ჩაშვებით, შემდეგ კი სპირტიანში.

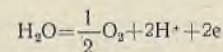
§ 56. სპილენძის ბანსაზღვრა

მეთოდის სქემა. სპილენძის მარილის ხსნარის ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე მიმდინარეობს შემდეგი ძირითადი რეაქციები:

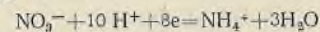
კ ა თ ო ლ ზ ე:



ა ნ ო ლ ზ ე



ძაბვა უნდა იყოს დაახლოებით 2 V. სპილენძის ელექტროლიზური დალექვა უკეთესია წარმოებდეს მცირე რაოდენობა გოგირდმჟავასა და აზოტმჟავას ნარევის შემცველი ხსნარიდან. აზოტმჟავას თანაობისას კათოდზე სპილენძის დალექვისას მიმდინარეობს რეაქცია:



აზოტმჟავას ანიონების აღდგენა უფრო ადვილად მიმდინარეობს, ვიდრე წყალბადის გამოყოფა. წყალბადის გამოყოფას შეეძლო გამოეწვია სპილენძის ფხვიერი ნალექის წარმოქმნა. მუშაობისათვის იყენებენ პლატინის ელექტროდებს.

ელექტროლიზის დამთავრების შემდეგ სპილენძისნალექიან ელექტროდს, დენის გამორთავად, რეცხავენ წყლით, შემდეგ სპირტით, აშრობენ $100-110^{\circ}\text{C}$. აცოვებენ ოთახის ტემპერატურამდე და წონიან.

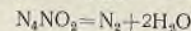
დალექვის პროცესის დახასიათება. სპილენძის სრული გამოყვანის პირობებში. სპილენძის მარილის 1 N ხსნარის ელექტროლიზი იწყება დაახლოებით $1,4\text{ V}$ ძაბვისას. 50-ე პარაგრაფში აღნიშნული იყო, რომ ეს ძაბვა წარმოადგენს სპილენძის ($0,3\text{ V}$) და ქანგბადის ($1,70\text{ V}$) ნორმალური პოტენციალების სხვაობას. გლუვ პლატინაზე პრაქტიკულად სრული დალექვისათვის საკმარისია, რომ ხსნარში დარჩენილი სპილენძის იონების კონცენტრაცია არ აღემატებოდეს 10^{-4} გ-იონ 1 ლ . სპილენძის იონების ასეთი კონცენტრაციისას ხსნარში სპილენძის ელექტროდის პოტენციალი დაახლოებით ტოლია:

$$E_x = 0,3 + 0,03 \lg 10^{-4} \approx 0,1\text{ V}.$$

მაშასადამე, სპილენძის სრული დალექვისათვის აუცილებელი უმცირესი გარე-ძაბვა შეადგენს $1,7 - 0,1 = 1,6\text{ V}$, ჩვეულებრივ სპილენძის განსაზღვრისათვის იღებენ ერთ ორვოლტიან აკუმულატორს.

სპილენძის სრულად გამოყოფაზე უარყოფითად მოქმედებს აზოტოვანი მჟავას თუნდაც უმნიშვნელო კვალის არსებობა. ეს იმით აიხსნება, რომ აზოტოვანი მჟავას და სპილენძის ურთიერთმოქმედებით წარმოიქმნება აზოტის ქანგი NO , რომელიც ჰაერის ქანგბადით სწრაფად იჟანგება ორქანგამდე. უკანასკნელი წყალთან წარმოქმნის აზოტისა და აზოტოვან მჟავებს, ხოლო HNO_2 ხელახლა ქანგავს დალექილ სპილენძს. აზოტოვანმჟავას მოსაცილებლად ელექტროლიზის წინ ხსნარი გულმოდგინედ უნდა ადუღონ.

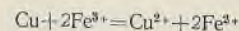
აზოტმჟავა ხსნარების ელექტროლიზის დროს შესაძლებელია კათოდზე აზოტ-მჟავას ნაწილობრივი აღდგენა აზოტოვან მჟავამდე, განსაკუთრებით ელექტროლიზის ბოლოს. ამიტომ სპილენძის უკანასკნელი კვალის გამოყოფა ძლიერ გაძნელებულია. ასეთ შემთხვევაში ელექტროლიტს უმატებენ ცოტაოდენ შარღოვანას (იხ. გვ. 239). შარღოვანას შეცვლა შეიძლება ამონიუმის რომელიმე მარილით. ცნობილია, რომ ამონიუმის ნიტრით, თუმცა ნელა, მაგრამ იშლება რეაქციის მიხედვით, რომელიც შარღოვანას რეაქციის ანალოგიურია



და, მაშასადამე, აზოტოვანი მჟავა სცილდება ხსნარს.

სპილენძის მცირე ნარჩენების $0,2-0,3\text{ მგ}$ დალექვა, შარღოვანას გამოყენების შემთხვევაშიაც, ძალიან დიდ დროს მოითხოვს, ამიტომ ჩვეულებრივი განსაზღვრებისას ელექტროლიზს ამთავრებენ მანამდე, ვიდრე მიღწეული იქნება სპილენძის სრული გამოყოფა, უგულვებელყოფენ რა ამასთან დაკავშირებულ უმნიშვნელო შეცდომას. ზუსტი ანალიზების დროს ხსნარში დარჩენილ სპილენძს გამოყოფენ შივა ელექტროლიზით, ან ლექვენ გოგირდწყალბადით და საზღვრავენ დამატებით სხვა მეთოდებით (მაგალითად კოლორიმეტრიულად).

სპილენძის დალექვა ნელდება აგრეთვე დიდი რაოდენობა სამვალენტოვანი რკინის იონების თანაობისას, რადგან ასეთ შემთხვევაში შეტალური სპილენძი გადის ხსნარში:



ელექტროლიზის დროს სამვალენტოვანი რკინა თანდათან აღდგება კათოდზე ორვალენტოვანამდე. მაგრამ აზოტოვანი მჟავას თანაობისას ეს პროცესი ნელდება, იმიტომ რომ NO_2 იონები უფრო ჩქარა აღდგება. ამას გარდა, ანოდზე, და

პეროქსიდის ქანგბადის გაგლეჩით მიმდინარეობს ორვალენტოვანი რკინის დაქანგვა სამვალენტოვანად. ამიტომ სპილენძის დალექვა რკინის თანაობის და განსაკუთრებით Fe^{2+} -ის და NO_3^- ურთიერთთანაობისას, ძლიერ შეზღუდულია.

სპილენძის სუფთა ნალექის მიღების პირობები. აუცილებელია, აუცილებელია, რომ ხსნარი არ შეიცავდეს იმ ელემენტებს, რომლებიც სპილენძის იონებზე აღრეან მასთან ერთდროულად აღდგება. ასეთ ელემენტებს ეკუთვნის პლატინის ჯგუფის მეთალები, ოქრო, ვერცხლისწყალი, სტიბიუმი, დარიშხანი, ბისმუტი, კალა და ზოგიერთ სხვ. ელექტროლიზის წინ ამ ელემენტების იონები უნდა მოცილონ.

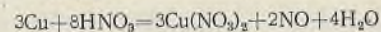
ელემენტები, რომლებსაც უფრო უარყოფითი პოტენციალი აქვთ და დაბალ პოტენციალზე სპილენძის მარცხნივ დგანან (თუთია, კადმიუმი და სხვ.), არ უშლის ხელს სპილენძის წმინდა ნალექის მიღებას. მაგრამ გოგირდმჟავა ხსნარების ელექტროლიზის დროს, ეს ელემენტები შეიძლება დაილექოს სპილენძის სრულად გამოყოფის შემდეგ. თუ ელექტროლიზს კადმიუმით ან თუთიით. დასახელებული ელემენტების თანაობისას უკეთესია აზოტმჟავა ხსნარების გამოყენება. მთელი სპილენძის დალექვის შემდეგ კათოდზე პირველად დაიწყება აზოტმჟავას აღდგენა და ამ აღდგენის დამთავრებამდე უფრო ელექტროუარყოფითი მეთალები არ აღდგება.

დიდი მნიშვნელობა აქვს ხსნარის მჟავიანობას. აუცილებელია, რომ ხსნარი ელექტროლიზის პროცესის დასაწყისშივე შეიცავდეს მჟავას საკმაო რაოდენობას, რადგან სხვანაირად მეთალურ სპილენძთან ერთად კათოდზე შეიძლება დაილექოს სპილენძის ქვეყანგი. ამ შემთხვევაში მეთალური სპილენძის ბაცი ოქროსფერი ნალექის ნაცვლად კათოდზე მიიღება მუქი ფერის ნალექი. ზოგჯერ ოქროსფერი ნალექი ელექტროლიზის დაწყებიდან რამდენიმე ხნის შემდეგ მუქდება. ამის მიზეზია ელექტროლიზის პროცესში ხსნარის მჟავიანობის შემცირება, რაც ხდება აზოტმჟავას აღდგენით ამონიუმის იონამდე.

ამ რეაქციის შედეგად კათოდის ახლოს ხსნარს შეიძლება ექნეს სუსტი ტუტე რეაქცია. ამ შემთხვევაში აუცილებელია ელექტროლიტს დაემატოს ცოტა გოგირდმჟავა.

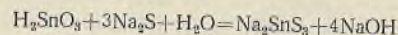
მკვრივი ნალექის მიღების პირობები. ნაჩვენები იყო (§ 50), რომ მეთალის მკვრივი ფენის მიღებისათვის არსებით როლს თამაშობს ღერის ძალის სიდიდე. ღერის ძალა ზემოთ აღწერილ პირობებში უნდა იყოს 1—3A ფარგლებში. არ შეიძლება აგრეთვე ღერის ძაბვის მეტისმეტი გაზრდა, სხვანაირად სპილენძთან ერთად ხსნარიდან გამოყოფას იწყებს წყალბადი და ნალექი მიიღება ღრუბლისებური.

ნიმუშის დაშლა და ხელშემშლელი ელემენტების მოცილება. სპილენძის განსაზღვრის ელექტროლიზურ მეთოდს იყენებენ უმთავრესად, სპილენძის შენადნობების (ბრინჯაო, თითბერი და სხვ.) და მეთალური სპილენძის ანალიზის დროს, შენადნობს ხსნიან აზოტმჟავაში:



ხელშემშლელი ელემენტებიდან სპილენძის შენადნობებში ყველაზე უფრო ხშირად გვხვდება კალა, სტიბიუმი, რკინა, ზოგჯერ ვერცხლიც. შენადნობის აზოტმჟავაში გახსნისას კალა და სტიბიუმი გამოიყოფა უხსნადი კალას ან სტიბიუმ-მჟავას სახით, რასაც გაფილტვრით იცილებენ. თუმცა სპილენძის რაღაც რაოდენობა

დენობა წაიტაცება ხსნარიდან ამ მკაფების ნალექით. ამიტომ ზუსტი ანალიზების დროს აუცილებელია კალას და სტიბიუმმზავას 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 აზოტმზავაში და მიღებულ ხსნარს უერთებენ ძირითადად.

ვერცხლის მოცილება ყველაზე უფრო კარგად შესაძლებელია მარილმზავათი დალექვით. ნალექს ფილტრავენ და აცილებენ მარილმზავას გოგირდმზავასთან აორთქლებით.

HCl-ის მოშორების შემდეგ სპილენძს გამოყოფენ ელექტროლიზური გზით. **სპილენძის განსაზღვრა თითბერში.** თითბერი, სპილენძის ვარდა, 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.

წონას 0,25—0,30 გ ათავსებენ 300 მლ-იან ჭიქაში, ასხამენ მასში 10—15 მლ წყალს, 5 მლ კონცენტრირებულ აზოტმზავას და ხურავენ მას საათის მინით. საჭირო შემთხვევისას შეიკავენ აცხელებენ შენადნობის სრულ დაშლამდე. შემდეგ საათის მინას მოხდიან და მას ჩარეცხავენ წყლის ჭავლით გამრეცხი კოლბიდან, ნარეცხ წყალს ავროვებენ იმავე ჭიქაში. ხსნარს აორთქლებენ 10—15 მლ-მდე, ხელახლა აზავებენ ცხელი წყლით 50—60 მლ-მდე და ასე ტოვებენ, ვიდრე კალას მზავა სრულად არ დაილექება ჭიქის ძირზე.

ნალექს გამოყოფენ მკვრივ ფილტრში გაფილტვრით და 10—12-ჯერ გულმოდგინედ რეცხავენ ცხელი განზავებული აზოტმზავით*. ფილტრატს აორთქლებენ 60—70 მლ-მდე, უმატებენ მას დაახლოებით 2 მლ კონცენტრირებულ აზოტმზავას და ახდენენ ელექტროლიზს. ამისათვის იყენებენ წინასწარ აწონილ პლატინის პლატინის კათოდს და პლატინისავე სპირალს ანოდად, დენის ძალა 2—2,5 A, ძაბვა ელექტროდებზე 2,5—3 V.

ნივთიერების დანაკარგის აცილებისათვის, ელექტროლიზის დაწყებამდე ჭიქა უნდა დაეხუროთ საათის მინის ორი ნახევრით ან ამონაჭრებიანი სასაგნე მინით ელექტროდების მოსათავსებლად. ელექტროდები ხსნარში მთლიანად არ უნდა ჩავუშვათ.

ელექტროლიზის დაჩქარებისათვის ჭიქაში ათავსებენ მინის სარეველას, რომელიც შიშვანობაში მოჰყავს ელექტრომოტორს.

10—15 წუთის შემდეგ, ხსნარის გაუფერულებისას მას უმატებენ მცირეოდენ წყალს და აკვირდებიან, ილექება 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 გამოუერთავად გარეცხვის შემდეგ, როგორც ეს 55-ში იყო აღწერილი, მას სწრაფად ამოიღებენ ხსნარიდან და დენის გამოუერთავად, დაუყოფ-

* ნალექი ფილტრთან ერთად უნდა გახურდეს და ამ გზით შეიძლება კალის შემცველობის განსაზღვრა შენადნობში.

ნებლივ ჩაუშვებენ პირველ გამოხდილწყლიან ჰიქაში, ხოლო შემდეგ—მეორეში. ამის შემდეგ გამოართვენ ღენს, გარეცხავენ კათოდს სპირტით, ათავსებენ მას საშრობ კარადაში 5—10 წუთის განმავლობაში 105—110° C, გააცევენ ექსიკატორში და წონიან.

ანალიზის დამთავრების შემდეგ კათოდს წმენდენ განზავებულ აზოტმეფიან ჰიქაში მოთავსებით, როცა სპილენძი მთლიანად გაიხსნება, ელექტროდს რეცხავენ წყლით და აშრობენ.

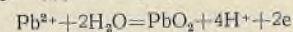
კათოდზე ნალექის გახსნა ასედაც შეიძლება: პლატინას გამოწყაფითან ერთად ათავსებენ განზავებულ (1 : 20) აზოტმეფიაში და შექმნიან გალვანურ წყვილს, რომელშიც ის ანოდი იქნება, ხოლო რკინის მავთული—კათოდი.

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 მზედველობაში მიღების გარეშე?
2. ხსნარის ელექტროლიზისათვის აღებულია 6 ვოლტი ძაბვის მქონე ღენის წყარო. ელექტროდების ხსნარის დამოსი ძაბვა შეესაბამება 2 ვოლტს, ხოლო მისი ომური წინაღობა უდრის 10 ომს. ჩაბეჭდი ჩართულია 30-ომიანი წინაღობის რეოსტატით. ღენის როგორ ძალას უჩვენებს ჩაბეჭდი ჩართული ამპერმეტრი?
3. დასახელებული კატიონები, რომელთა ხსნარში თანაობასაც შეუძლია გააძნელოს აზოტმეფიან ხსნარიდან სპილენძის ელექტროლურით გამოყოფა, ან გამოიწვიოს ანალიზის არასწორი შედეგის მიღება?
4. მოცემულია საანალიზოდ სპილენძისა და კადმიუმის შენადნობი. რომელი ჰვემოთ დასახელებული ნივთიერების ხსნარიდან მოხერხდება ეველზე უკეთ სპილენძის ელექტროლურით განსაზღვრა? რა სიმძლევას ან შეცდომას გამოიწვევს სხვა ნივთიერებების ხსნარების გამოყენება?
ა) აზოტმეფია, ბ) კალიუმის ციანიდი, გ) მარილმეფია, დ) ჯოვრლმეფია, ე) ამონიუმის პილდრფენი, ვ) აზოტის- და ჯოვრლმეფიას ნარევი, ზ) აზოტის- და მარილმეფიას ნარევი.
5. შენადნობში სპილენძის განსაზღვრისათვის ჩაატარეს შემდეგი ოპერაციები: ა) 0,3 გ. შენადნობი გახსნეს აზოტმეფიაში, ხსნარი წამოადუღეს და დაუმატეს მცირეოდენი ჯოვრლმეფია; 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 გამოართვეს; დ) სპილენძისნალექიანი კათოდი გარეცხეს წყლით, სპირტით და გააშრეს 120° C-ზე. ანალიზი მცდარი აღმოჩნდა. უჩვენეთ მთავარი შეცდომა მეთოდიკაში. საკმარისია, თუ არა ღენის წყაროს ძაბვა და ელექტროლიზისათვის საჭირო დრო ხსნარიდან სპილენძის რაოდენობრივი გამოყოფისათვის?

§ 57. ტყვიის განსაზღვრა

მეთოდის სქემა. ახდენენ 15—20%-იან თავისუფალ აზოტმეფიას შემცველი ტყვიის ნიტრატის ხსნარის ელექტროლიზს, ანოდად იყენებენ პლატინის ჯამს ან ბადეს. ანოდზე ილექება ტყვიის ორქანგი:



ტყვიის ორქანგის ნალექს რეცხავენ, აშრობენ 200° C-ზე არანაკლებ ტემპერატურაზე და წონიან.

დალევის პროცესის დახასიათება. ტყვიის ორქანგის დალევის სისრულე დამოკიდებულია ხსნარის შეფერილობაზე. ტყვიის გამოყოფა ანოდზე ხდება მხოლოდ მაშინ, როცა ხსნარში აზოტმეფიას კონცენტრაცია 15—20% ტოლია. თუ ხსნარში აზოტმეფიას კონცენტრაცია უფრო მცირეა ან აზოტმეფია ხსნარის ნაცვლად იყენებენ მარილმეფიას ხსნარს, მაშინ ტყვია ნაწილობრივ ან მთლიანად გამოიყოფა კათოდზე. ტყვიის განსაზღვრისათვის მის კათოდზე დალევენ იშვიათად იყენებენ,

რადგანაც მეტალის ნალექი მიიღება ღრუბლისებრი და ცუდად ეკვრის კათოდის ზედაპირს, ტუვიის გამოყოფისას ძაბვა ელექტროდებზე არ უნდა იყოს 2—2,5 V-ზე ნაკლები.

ტუვიის განსაზღვრას ხელს უშლის ის ელემენტები, რომლებსაც აგრეთვე შეუძლია თუნდაც ნაწილობრივ, ანოდზე გამოყოფა უანგულებების 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 ალადგინოს ტუვიის ორჟანგი. ტუვიის ორჟანგი საკმაოდ მტკიცედ იჭერს წყალს და ამიტომ ის უნდა გამოშრეს მუდმივ წონამდე 200—220° C ტემპერატურაზე.

ტუვიის ელექტროლიზურ განსაზღვრას იყენებენ უფრო ხშირად სპილენძის შემცველი სხვადასხვა შენადნობის (ბრინჯაო, თითბერი და სხვა) ანალიზის დროს.

ტუვიის განსაზღვრა თითბერში. 1 გ თითბერს ხსნიან 5—8 მლ აზოტმეფავსა და 10—15 მლ წყლის ნარევი. გამოლეპილ კალამეფავს აცილებენ გაფილტვრით, როგორც წინა პარაგრაფში იყო აღწერილი, ფილტრატს აორთქლებენ 40—50 მლ მოცულობამდე და მას უმატებენ 20 მლ კონცენტრირებულ აზოტმეფავს. ახდენენ ხსნარის ელექტროლიზს. ანოდად იყენებენ აწონილი პლატინის ჯამს, ხოლო კათოდად — პლატინის სპირალს ან ბადეს. 40—50 წუთის შემდეგ ამოწმებენ ანოდზე ტუვიის ორჟანგის დალექვის სისრულეს. ხსნარს მიუმატებენ მცირეოდენ წყალს და აკვირდებიან ხსნარით ახლად დაფარულ ანოდის ზედაპირზე ყავისფერი ფენის წარმოქმნას. ელექტროლიზის დამთავრების შემდეგ ტუვიის ორჟანგიან ჯამს რეცხავენ დენის გამოურთავად, როგორც § 55-შია აღწერილი. ნალექს აშრობენ დაახლოებით 30 წუთის საშრობ კარადაში 200—220° C-ზე. ჯამს ტუვიის ორჟანგთან ერთად წონიან. გამოშრობას აწარმოებენ მუდმივი წონის მიღებამდე.

ანოდის გასაწმენდად ჯამში ასხამენ რომელიმე აღმდგენელის (სპირტი, წყალბადის ზეჟანგი, მჟაუნმეფა და სხვა) შემცველ განზავებულ აზოტმეფავს. ჯამის გასუფთავება შეიძლება აგრეთვე მისი კათოდად გამოყენებით განზავებულ (1 : 10) აზოტმეფა ხსნარში, ამ დროს ანოდად იყენებენ რკინის მავთულს.

§ 58. სპილენძის მინარევის განსაზღვრა მეთალურ ნიკელში შიგა ელექტროლიზის მეთოდით

მეთოდის სქემა. ნიკელში სპილენძის მინარევი შეიძლება შეადგენდეს პროცენტის რამდენიმე მეასედი ნაწილიდან 0,5%-მდე. სპილენძის განსაზღვრისათვის ნიკელის წონაკს ხსნიან აზოტმეფავში. სპილენძს მკაფე ხსნარიდან გამოყოფენ პლატინის კათოდზე (შიგა ელექტროდად) მეტალური ალუმინის ანოდთან (შიგა ელექტროდი) შეუღლებით.

დალექვის პროცესის დახასიათება. სპილენძის დასალექად პლატინის კათოდზე იყენებენ სხვადასხვა მეტალის (ნიკელი, ტუვია, ალუმინი და ა. შ.) ანოდს. სპილენძის ამ მეთოდით დალექვისას ისე, როგორც ჩვეულებრივ ელექტროლიზური განსაზღვრისას, აზოტოვანი მეფავს თანაობა დაუშვებელია; დალექვა ძლიერ ნელდება აგრეთვე სამფალენტოვანი რკინის იონების თანაობისას, იმასთან დაკავშირებით, რომ მეტალურ ნიკელში რკინის შემცველობა თითქმის ყოველთვის უმნიშვნელოა, ელექტროლიზის წინ აზოტმეფა ხსნარს უმატებენ მცირეოდენ გოგირდმეფა პიდრაზინს. ამ დროს სამფალენტოვანი რკინა აღდგება, და ამას გარდა, ხსნარიდან სრულად განიდეგნება აზოტის უანგულები და აზოტოვანი მეფა.

ანალიზის მსვლელობა. მეტალური ნიკელის წონაკს (2—3 გ) ათავსებენ 250 მლ მოცულობის ჭიქაში, ასხამენ 10 მლ წყალს, ახურავენ ჭიქას საათის მინას და უმატებენ 15—20 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას. თუ საჭიროა, გახსნას გაცხელებით აჩქარებენ. შემდეგ მოხდიან საათის მინას, გაავლებენ მას წყალს ჭიქის თავზე, მიღებულ ხსნარს მცირე ხანს ადუღებენ აზოტის ჟანგეულების 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 დაცული.

ელექტროლიზის პროცესში მუდამ ინარჩუნებენ ხსნარის ტემპერატურას დაახლოებით 80° C. 40 წუთის შემდეგ ელექტროდებს იღებენ და რეცხავენ გამოხდილი წყლით სავსე ჭიქაში ჩაშვებით. შემდეგ პლატინის ბადეს სპილენძის ნალექით ათავისუფლებენ ქუროსაგან, რეცხავენ სპირტით, აშრობენ 5—10 წუთს საშრობ კარადაში 105—110° და ათავსებენ ექსიკატორში. გაცივების შემდეგ წონიან.

პოლაროგრაფიული და კულონომეტრიული ანალიზი

§ 59. პოლაროგრაფიული მეთოდის თეორიული საფუძვლები

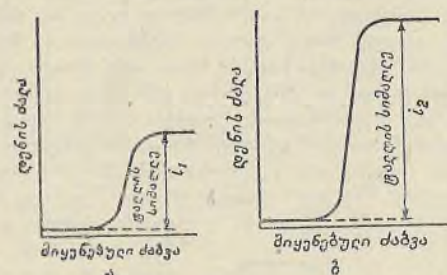
მეთოდის ზოგადი დახასიათება. პოლაროგრაფია წარმოადგენს ანალიზის ერთ-ერთ ელექტროქიმიურ მეთოდს. პოლაროგრაფიული მეთოდი 1922 წელს მოგვცა ჩეხმა მეცნიერმა ი. გეიროვსკიმ, მწვეთარა ვერცხლისწყლის კათოდზე მიმდინარე მოვლენებზე საკუთარი დაკვირვებების საფუძველზე. მეთოდის სახელწოდება დაკავშირებულია პოლარიზაციის, იმ მოვლენებთან, რომლებიც წარმოიქმნება ელექტროლიტების ხსნარებში ელექტროდების გავლისას. პოლარიზაციის მოვლენებს დიდი მნიშვნელობა აქვთ აგრეთვე ელექტროწონითი 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 ქურჭლის ფსკერზე მოთავსებული დიდი ზედაპირის ვერცხლისწყალი. ელექტროდებს უერთებენ მუდმივი დენის წყაროს და შემდეგ თანდათან უმატებენ ძაბვას და თან უკვირდებიან დენის ძალის შეცვლას მიყენებული ძაბვის მიხედვით. ამ დამოკიდებულებას არათანაბარი ხასიათი აქვს და გამოისახება გადანადუნებიანი 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 განუწყვეტლივ აკვირდებიან ხსნარში გამავალ დენის ძალას. დაკვირვების შედეგებს იწერენ მრუდის სახით, რომელიც გამოხატავს i დენის ძალის და V -ძაბვასზე დამოკიდებულებას. 50-ე პარაგრაფში ნაჩვენებია იყო, რომ ელექტროლიტის ხსნარში დენი მა-

ნამდევ ვერ გაივლის, ვიდრე არ მიაყენებენ ელექტროლიზის პროდუქტების გამოყოფისათვის საჭირო ძაბვას, ე. ი. ისეთს, რომელიც შეძლებს პოლარიზაციის ელექტრომომძრავებელი ძალის გადალახვას. კადმიუმის ართანობისას 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 განიშუბნება ვერცხლისწყლის კათოდზე და ამ დროს წარმოიქმნება ამალგამა. ამ შემთხვევაში ხსნარში ვადის დენი 2 V-ზე ვაცილებით უფრო მცირე ძაბვისას. ამ ძაბვის ვაგება 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 მეთალებიც, რომლებიც დამახასიათებელი მწყრივში



ნახ. 44. პოლაროგრაფიული ტალღები (ვოლტ-ამპერული მრუდები).

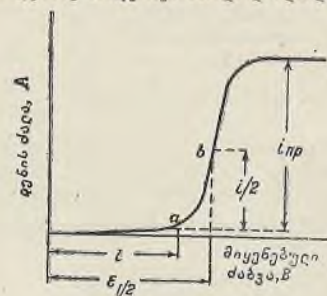
მოცემულ პირობებში სხვა ადგილს იკავებს, ისინი გამოიყოფა მიყენებული ძაბვის სხვა მნიშვნელობის დროს. ამიტომ პოლაროგრაფიული ტალღა, ე. ი. დენის ძალის ნახტომისებრი ზრდა, შემჩნეულია ელექტროდებზე მიყენებული გარკვეული ძაბვის დროს, რომელიც დამახასიათებელია თითოეული მეთალისათვის.

მაგრამ ამ ძაბვის სიდიდე კიდევ დამოკიდებულია ხსნარში მეთალების კონცენტრაციაზე, სხვა ელექტროლიტების თანაობაზე, აგრეთვე იმაზეც, თუ რა სახით იმყოფება განსასაზღვრავი მეთალი: ქლორიდის, ნიტრატის, ამიაკური კომპლექსის და სხვ. ამიტომ თვისებებითი პოლაროგრაფიული ანალიზი შესაძლებელია ზუსტად გარკვეულ პირობებში.

ელექტროლიზის დაწყების ძაბვა დამოკიდებულია არა მარტო კათოდზე აღსადგენი იონების ბუნებაზე, არამედ ანოდური პროცესის ხასიათზედაც. ელექტროლიტის დამოკიდებულია 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 იმაში მდგომარეობს, რომ ყველა იონისა-

თვის მოთხოვნილი დამლის ძაბვა კალიუმის ქლორიდის ნაჭერ ხსნართან შეფარდებით. ანალოგიური პროცესი მდგომარეობს ვერცხლისწყლის დაფანგვაში და მის ხსნარში გადასვლაში ერთვალურ ტოვანი 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, შესაბამისად, 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 ღერძზე შეიძლება გადაიზომოს დამლის ძაბვის ნაცვლად E_0 სიდიდით, რომელსაც მოცემული იონის გამოყოფის (ან აღდგენის) პოტენციალი ეწოდება.

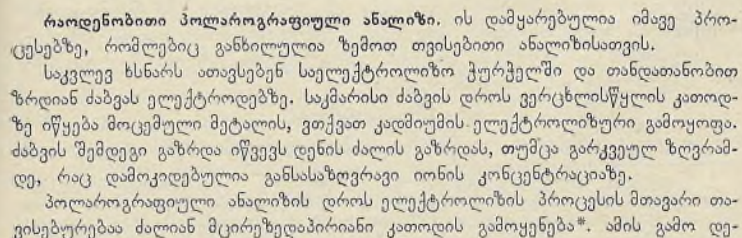
დენის გაზრდის დასაწყისის წერტილის მდებარეობა მრუდზე (სურ. 44) დამოკიდებულია ხსნარში მყოფი აღსადგენი იონების კონცენტრაციაზე. ცხადია, რაც უფრო ნაკლებია ეს კონცენტრაცია, მით უფრო ძნელია ხდება აღდგენა და მით მეტი ძაბვის მიყენება საჭირო ელექტროდებზე, რათა ხსნარში დენმა დიფუზიის გავლა. ამასთანავე, თვისებითი 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 ჰორიზონტალურ 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 ნახევრამდე. მუდმივი დონის (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.

ვის და მათი პოვნა შეიძლება სპეციალურ ცხრილებში. უცნობი შედგენილობის ხსნარის თვისებითი ანალიზის დროს ექსპერიმენტულად საზღვრავენ მრუდების მიხედვით ცალკეული მეტალის ნახევარტალის პოტენციალს და აღარებენ მათ ცხრილის მონაცემებს (ან იმ მონაცემებს, რომლებიც მიიღება ცნობილი ხსნარების მიხედვით წინასწარი დაკალიბრებისას).

ზოგიერთი იონის ნახევარტალის პოტენციალის მნიშვნელობა მოტანილია მე-7 ცხრილში.



* ელექტროლოზური დაქანგვისას 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 ადის 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 საკმარ რაოდენობა უკვე ვეღარ ასწრებს დიფუზიის ხარჯზე კათოდის ზედაპირთან მისვლას და მათი კონცენტრაცია ელექტროლიტთან ახლო ფენაში ნულს უახლოვდება. ამიტომ, მიუხედავად ძაბვის შემდგომი გაზრდისა, დენის ძალა მეტად აღარ იმატებს; მიყენებულ ძაბვაზე დენის ძალის დამოკიდებულების მრუდი წარმოქმნის დამახასიათებელ პოზიზონტალურ გადაღუნვას (ნახ. 44ა). i -ს („ტალის სიმაღლის“) შესაბამის დენის ძალას ეწოდება ზღვრული დენი**.

თუ ცდებს დავაყენებთ იმავე პირობებში, ხოლო განსასაზღვრავი იონის, მაგალითად, კადმიუმის კონცენტრაციის ორჯერ გავზრდით, მაშინ მივიღებთ მრუდს, რომელიც გამოსახულია 44 ბ. ნახაზზე. ამ მრუდის ხასიათი სავსებით ანალოგიურია ზემოთ აღწერილი მრუდის ხასიათისა. მაგრამ ხსნარში კადმიუმის მეტი კონცენტრაციის გამო დიფუზიის პროცესში მიკროკათოდის ზედაპირთან დროის ერთეულში მიდის კადმიუმის იონების მეტი რაოდენობა. ამიტომ i_1 დენის ძალის დროს (როგორც წინა შემთხვევაში), ელექტროლიტთან ახლო ფენაში იქნება კადმიუმის იონების კიდევ საკმაოდ დიდი რაოდენობა, ძაბვის გაზრდისას დენის ძალა განაგრძობს გადიდებას; ზერული დენი მყარდება მაშინ, როდესაც ელექტროლიტთან 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 ტალის სიმაღლე იქნება ორჯერ მეტი, ვიდრე i_1 დენის ტალისა.

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 ილუვიჩის განტოლებით, რომლის გამოყენაც მოცემულია პოლაროგრაფიის სპეციალურ სახელმძღვანელოებში:

$$i_{\text{ზღ}} = 605 n D^{1/2} i_m^2 / \pi C = kC, \quad (1)$$

სადაც n ელექტრონების ის რაოდენობაა, რომლებიც მონაწილეობას ლებულოებენ

* ანოდის დიდ ზედაპირზე დენის სიმკვრივე დიდი არ არის, ამას გარდა, ხსნარში ელექტროლიტი შეიქმნება დიდი რაოდენობით, მაგალითად, კადმიუმის ქლორიდი. ამიტომ ანოდის ახლოს ანიონების კონცენტრაციის ცვლილება ძალიან მცირეა და არ ახდენს გავლენას პოლაროგრაფიულ მრუდის ფორმაზე.

** შემოკლებული აღნიშვნა ზღ (ქართული თარგმანის რედაქტორის შენიშვნა).

განსაზღვრავი იონის ელექტროკიმიურ აღდგენაში, D —ამ იონის დიფუზიის კოეფიციენტი, სმ². წთ.⁻¹; m —ვერცხლისწყლის რაოდენობა, რომელიც ერთ წმ. გამოდის კაპილარიდან, მგ./წთ.⁻¹; t —ჩამოწვეთის პერიოდი წამებით; i —აღსადგენი იონების კონცენტრაცია, მმოლ/ლ; $i_{\text{ზღ.}}$ —დენის ძალა, მიკროამპერებით.

ზღვრილი განტოლება სამართლიანია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა ხსნარი შეიცავს როგორც ზღვრულ ელექტროლიტს დიდი კონცენტრაციით, ზღვრულ დენს საზღვრავენ დიფუზიის დონაზე, თანავე მოძრაობის (დიფუზიური დენი) და საწინააღმდეგო ნიშნის ელექტროდისადმი ელექტროსტატიკური მიზიდვის (მიგრაციული დენი) ჯამური სიჩქარით.

ზოგჯერ პოლაროგრაფიული ანალიზისათვის მნიშვნელოვანია, მხოლოდ ზღვრული დენი დიფუზიური შემადგენელი, რომელიც აღწერილია მოყვანილი განტოლებით. მიგრაციული დენი დაჟავთ მინიმუმამდე ხსნარში ისეთი გარეშე ელექტროლიტის შეტანით, რომელიც ამ პირობებში არ აღდგება და რომლის კონცენტრაცია გაცილებით ჭარბობს განსაზღვრავი იონის კონცენტრაციას (ე. წ. ფონი კონცენტრაციაში). ამიტომ ფონად ჩვეულებრივ კალიუმის ქლორიდის ამონიუმის ნიტრატისა და სხვათა ხსნარს იყენებენ.

პოლაროგრაფირების სტანდარტულ პირობებში D , m და t სიდიდეები ჩვეულებრივ მუდმივია, მათი განსაზღვრა შეიძლება ექსპერიმენტულად და შემდეგ საბუთი C კონცენტრაციის გამოთვლა ილკოვიჩის განტოლების მიხედვით. მაგრამ პრაქტიკაში უფრო მოხერხებულია სხვა, განსაზღვრის შედარებითი მეთოდით სარგებლობა, რომელიც დამყარებულია განსაზღვრავი იონის ცნობილი კონცენტრაციის სტანდარტული ხსნარების გამოყენებაზე. დავუშვათ, რომ ზემოთ განხილულ შემთხვევაში მრუდები (ნახ. 44, გვ. 255) ეხება კალიუმის იონების ორ ცნობილ კონცენტრაციას. მაშინ ამ ორი მრუდის გამოყენება ადვილია გრაფიკულ დამოკიდებულების ასაგებად ზღვრული დენის ძალასა (ორდინატა) და ხსნარში აღსადგენი ნივთიერების კონცენტრაციას (აბსცისა) შორის. თუ შემდეგ გავზომავთ კალიუმის იონების უცნობი კონცენტრაციის ხსნარის ზღვრული დენის ძალას (ტალის სიმაღლეს), ადვილია გრაფიკის მიხედვით ამ უცნობი კონცენტრაციის განსაზღვრა. ამ ზერხით სარგებლობისას საგულისხმოა სტანდარტული და საანალიზო ხსნარების ერთნაირ პირობებში პოლაროგრაფირება.

შეიძლება აგრეთვე დანამატების მეთოდით სარგებლობა. ჯერ აპოლაროგრაფირებენ საკვლევ ხსნარს და ზომავენ უცნობი x კონცენტრაციის შესაბამის ტალის სიმაღლეს h . შემდეგ ამავე ხსნარს ამატებენ საკვლევ ხსნარის რომელიღაც რაოდენობას, რის შედეგად განსაზღვრავი იონის კონცენტრაცია იზრდება და ხდება $X+C$ ტოლი. ხსნარს ხელახლა აპოლაროგრაფებენ და ზომავენ $X+C$ კონცენტრაციის შესაბამის ტალის სიმაღლეს h_1 . საძიებელ X კონცენტრაციას პოულობენ პროპორციიდან:

$$\frac{C-h_1}{h_1-h}$$

$$X-h$$

საიდანაც

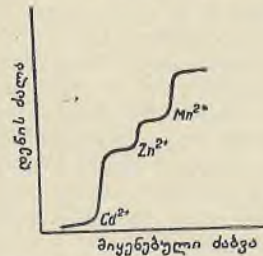
$$X = C \cdot \frac{h}{h_1 - h}$$

პოლაროგრაფიული მეთოდის გამოყენება მეტალების ანალიზში. პოლაროგრაფიულ მეთოდს ფართოდ იყენებენ უმთავრესად მცირე რაოდენობით მეტალების განსაზღვრისას შენადნობებში, მადნებში, წიღებში და მეტალურგიული წარმოების სხვა მასალებში. ამ მეთოდით შესაძლებელია ნარევეში რამდენიმე მეტალის კატიონის განსაზღვრა მათი წინასწარ დაუცილებლად, თუ ამ მეტალთა კატიონების

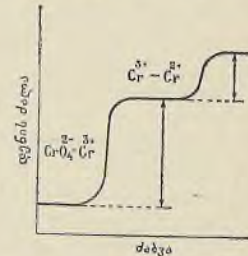
აღდგენა ხდება სხვადასხვა სიადვილით, ე. ი. მნიშვნელოვნად განსხვავებული პოტენციალებისას. აპოლაროგრაფებენ რა ასეთ ნარეცს, ლებულობენ რამდენიმე პოლაროგრაფიულ ტალღას.

46-ე ნახაზზე მოტანილია კალმიუმის, თუთიისა და მანგანუმის კატიონთა შემცველი ხსნარის პოლაროგრამა. ნახაზიდან ჩანს, რომ ადვილად შეიძლება თითოეული კატიონის კონცენტრაციის ცალ-ცალკე განსაზღვრა. ამისათვის ზომივენ სამივე ტალღის სიმაღლეს და მათ აღარებენ იმ ტალღის სიმაღლეებს, რომლებიც მიღებულია იმავე კატიონთა ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარების ნარეცის პოლაროგრაფირების დროს. თითოეული კატიონის ტალღის სიმაღლის გაზომვის წესი ნათელია სურათიდან.

მეტალების მაღალვალენტოვან იონებს საფეხურებრივი 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. კალმიუმის, თუთიის და მარგანეცის მარილების ხსნარების ნარეცის პოლაროგრამა.



ნახ. 47. ქრომატ-იონების საფეხურებრივი აღდგენის პოლაროგრამა.

ნებისათვის. 47-ე ნახაზზე ილუსტრირებულია ქრომატ-იონების აღდგენა ამონიუმის პილროფანგის ხსნარში. პირველი ტალღა შეესაბამება ქრომატ-იონების აღდგენას სამვალენტოვანი ქრომის კატიონებამდე. მეორე კი უკანასკნელთა ორვალენტოვანი ქრომის კატიონებში გადასვლას. ნახაზიდან ჩანს, რომ ელემენტის დაჟანგვის უმაღლესი ხარისხი წარმოქმნის ტალღას უფრო დადებითი პოტენციალის შემთხვევაში, ვიდრე დაჟანგვის საშუალო (ან დაბალი) ხარისხი. აღნიშნულ მოვლენას ზოგჯერ იყენებენ გარეშე იონების გაფლენის ასაცილებლად. ასე მაგალითად, ორვალენტოვანი ნიკელი აღდგება უფრო ადვილად, ვიდრე ორვალენტოვანი კობალტი და ხელს უშლის უკანასკნელის განსაზღვრას. ამ შემთხვევაში შეიძლება ჯერ კობალტი დაჟანგონ სამვალენტოვანამდე, მაგალითად, წყალბადის ზეჟანგით ამოაქონ 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 ნარეცში რამდენიმე კატიონის რაოდენობრივი განსაზღვრა. ასეთ შემთხვევებში განსასაზღვრავი კატიონები გადაჰყავთ კომ-

შეესწო შენაერთებში. ჩვეულებრივ, კომპლექსური შენაერთების ხსნარებიდან მეტალთა კატიონების აღდგენა უფრო ძნელად ხდება, ვიდრე ხსნარიდან, რომლებიც შეიცავს 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 ამისათვის, რომ დაიწყოს ელექტროლიზი. დასახელებულ სიდიდეთა შორის გა-
მარტივებულ მათემატიკურ დამოკიდებულებას შემდეგი სახე აქვს:

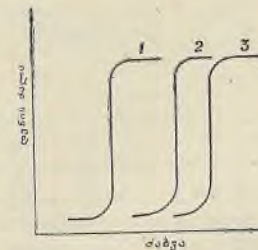
$$E_{1/2K} - E_{1/2L} = \frac{0,058}{n} \lg K_n - p \frac{0,058}{n} \lg C_x, \quad (2)$$

სადაც $E_{1/2K}$ და $E_{1/2L}$ მეტალის კომპლექსური შენაერთისა და კომპლექსში შეუ-
კავშირებელი მეტალის იონის ნახევარტალღების პოტენციალებია, K_n — კომ-
პლექსის უმდგრადობის კონსტანტა, p — კოორდინირებული აღენდების რიცხ-
ვი, C_x — აღენდის კონცენტრაცია.

მოტანილი დამოკიდებულება ილუსტრირებულია 48-ე ნახაზზე. პირველი მრუ-
დი წარმოადგენს კადმიუმის მარილის ხსნარის პოლაროგრაფიულ ტალღას კომპ-
ლექსწარმოქმნელი ნივთიერებების ართანაობისას, მეორე მრუდი გამოხატავს
კადმიუმის ამიაკატის პოლაროგრაფიულ ტალღას, როცა ელექტროლიზს აწარმოე-
ბენ 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 პოტენცი-
ალთა 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 კომპლექს-
წარმოქმნელებს, რომლებიც ხსნარში მყოფი
წველა მეტალის კატიონთან წარმოქმნის
სხვადასხვა მდგრადობის კომპლექსურ შე-
ნაერთებს. ასეთ შემთხვევაში ხერხდება პოლა-
როგრაფიაზე რამდენიმე მეტალის კატიონების
ცალკეული ტალღების შემჩნევა და მათი რაო-
დენობრივი განსაზღვრა. 49-ე ნახაზზე ნაჩვენე-
ბია ერთი ასეთი ხერხი. ნახაზზე მოტანილია
სპილენძისა და ბისმუტის კატიონთა ნარევის
კომპლექსწარმოქმნელი ნივთიერების ართანა-
ობისას აღდგენის პოლაროგრაფები (აზოტმჟე-
ვის ხსნარში). პოლაროგრაფია შედგება მხო-
ლოდ ერთი ტალღისაგან, რადგან სპილენძისა
და ბისმუტის კატიონები აღდგება ერთად, და-
ახლოებით ერთსა და იმავე ძაბვისას.

49-ე ნახაზი. წარმოადგენს იმავე ხსნარის პოლაროგრაფიას კომპლექსწარმო-
ქმნელის — ნატრიუმის ტარტრატის შეტანის შემდეგ. სპილენძისა და ბისმუტის
ერთი საერთო ტალღა ორად გაიყო, რადგან ბისმუტის ღვინის მჟავა კომპლექსი
უფრო მდგრადია, ამიტომ ის უფრო ძნელად აღდგება, ვიდრე სპილენძის ასეთივე
კომპლექსი. ამ უკანასკნელი პოლაროგრაფის გამოყენებით შეიძლება ორივე კა-

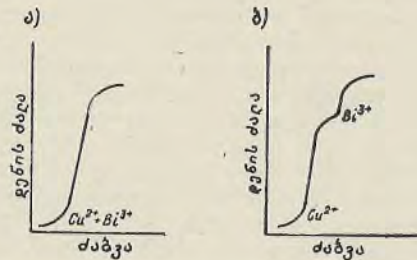


ნახ. 48. კადმიუმის იონების პო-
ლაროგრაფია: 1—აზოტმჟევი კალიუ-
მის ხსნარში; 2 და 3—ამონიუმის
ჰიდროქსიდის 0,1 ნ. და 1 ნ. ხსნარში.

ტიონის ტალღის სიმაღლის გაზომვა და თითოეული მათგანის კონცენტრაციის განსაზღვრა.

პოლაროგრაფიულ ანალიზში განსაზღვრავი იონის კომპლექსში გადასაცემად სარგებლობენ ყოველგვარი ნივთიერებებით. არაორგანული კომპლექსწარმოქმნელებიდან უფრო მეტად იყენებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდს (ხშირად ამონიუმის ქლორიდთან ნარევეში), ტუტე მეთალების ჰიდროქსიდებს, როდანიდებს, იოდიდებს, ციანიდებს და სხვა. იყენებენ აგრეთვე ბევრ ორგანულ ნივთიერებას: პირიდინს, ლევისისა და ლიმონის მჟავას, ეთილენდიამინტრიეთანოლამინს, ეთილენდიამინტეტრამმარმჟავას, მის მარილებსა და მრავალ სხვას. მოვიყვანოთ ზოგიერთი მაგალითი.

ინდიუმის პოლაროგრაფირების დროს, მნიშვნელობა აქვს კადმიუმის ხელშეშული მოქმედების აცილებას. კადმიუმი ბუნებაში ინდიუმთან ერთად გვხვდება და ვერცხისწყლის მწვეთარა ელექტროლზე აღდგება მასთან ერთად. აქ შეიძლება იმით სარგებლობა, რომ კადმიუმს აქვს საკმაოდ მდგრადი იოდოიდური კომპლექსის წარმოქმნის უნარი, იმ დროს, როცა ინდიუმის შესაბამისი კომპლექსი



ნახ. 49. სპილენძისა და ბისმუტის მარილთა ხსნარების ნარევის პოლაროგრაფია. ა—აზოტმჟავის ხსნარში; ბ—ლევისმჟავა ნატრიუმის ხსნარში.

ნაკლებად მდგრადია. ორივე კათიონის პოლაროგრაფირება ჭარბი კადმიუმის იოდიდის თანაობისას ინდიუმის ცალკე ტალღის მიღების საშუალებას იძლევა, რადგან კადმიუმი გაცილებით უფრო ძნელად აღდგება.

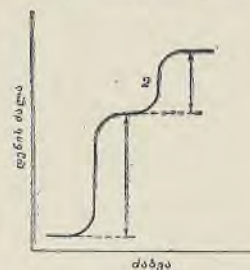
ნიკელი და კობალტი ქიმიური თვისებებით ძლიერ ახლოს არის ერთმანეთთან და ორივე თითქმის ერთნაირი ძაბვისას აღდგება. კობალტის თანაობისას ნიკელის განსაზღვრისათვის, მაგალითად, კობალტის წარმოების პროდუქტებში, მოხერხებულია ორივე ელემენტის პოლაროგრაფირება ამონიუმის ჰიდროქსიდისა და ამონიუმის ქლორიდის ხსნარში ან პირიდინისა და მისი ქლორწყალბადის მარილის ნარევეში. კობალტი ამ კომპლექსწარმოქმნელებით 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.

ტყვიის, კალისა და ტალიუმის აღდგენა ერთნაირად ადვილია, თუმცა ტუტის ხსნარში პირველი ორი კათიონი წარმოქმნის პლუმბიტსა და სტანატს, რის შემდეგაც სამივე ელემენტი ცალ-ცალკე ტალას იძლევა.

საჭირო კომპლექსარმოქმნელების შერჩევა შესაძლებელია ცალკეული კომპლექსური შენაერთის უმღვრადობის კონსტანტის მიხედვით. ამ შემთხვევაში ცალ-ცალკე ტალეების მიღების შესაძლებლობის დადგენისათვის სარგებლობენ ზემოთ მოყვანილი (2) განტოლებით. შესაფერისი კომპლექსარმოქმნელის შერჩევა შეიძლება აგრეთვე სხვადასხვა ნივთიერებათა ხსნარში კათიონების ნახევარტალის პოტენციალის ცხრილის მიხედვით (იხ. მაგალითად, ცხრილი 7).

მეტალების განსაზღვრის არაპირდაპირი მეთოდები. ზოგიერთი მეტალის, მაგალითად, ალუმინის, ცირკონიუმისა და სხვა კათიონი ძალიან ძნელი აღსადგენია და არ იძლევა კარგ პოლაროგრაფიულ ტალას. 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 შემდგენიერად. ცირკონიუმის საანალიზო ხსნარს უმატებენ კადმიუმის კომპლექსონატს (კადმიუმის ეთილენდიამინტეტრააცეტატს), უკანასკნელი არ აღდგება ისეთ პოტენციალზე, რომელიც კადმიუმის თავისუფალი იონებს შეესაბამება. ცირკონიუმს უნარი აქვს წარმოქმნას გაცილებით უფრო მტკიცე ეთილენდიამინტეტრააცეტატური კომპლექსი, ვიდრე კადმიუმის ანალოგიური კომპლექსია. ამიტომ ცირკონიუმის იონები გამოაძევენ კადმიუმს მისი კომპლექსიდან. ამ დროს წარმოიქმნება ცირკონიუმის ტრილონატი და თავისუფლდება კადმიუმის ეკვივალენტური რაოდენობა. ამ პირობებში გამოჩნდება კადმიუმის ტალღა. მისი სიმაღლის გაზომვით, შეიძლება საანალიზო ხსნარში ცირკონიუმის კონცენტრაციის გამოანგარიშება. 50-ე ნახაზზე ნაჩვენებია კადმიუმის ტრილონატისა (მეორე ტალღა) და კომპლექსში შეუკავშირებული კადმიუმის თავისუფალი იონების პირველი ტალღა. პოლაროგრაფიული ტალღების შეფარდებითი ანალოგიური მეთოდით შეიძლება მაგნიუმის, კალციუმისა და სხვათა კათიონების განსაზღვრა.

ელექტროდებით მეტალების თანაობისა და ელექტროუარყოფითი მეტალების განსაზღვრა. რეაქტივებსა, მეტალთა შენადნობებსა, მადნებსა და სხვა მასალებში სხვადასხვაგვარი მეტალის მინარევის პოლაროგრაფიული განსაზღვრა ძლიერ გაძნელებულია, თუ საანალიზო მასალის ძირითადი კომპონენტი უფრო ელექტროდებითა და, მაშასადამე, აღდგება უფრო ადვილად, ვიდრე მეტალები — მინარევეები. ამ შემთხვევაში ძირითადი მეტალის ღირი ტალღა უშლის განსაზღვრავი მინარევის პატარა ტალღის ზუსტ გაზომვას. ამიტომ პოლაროგრაფიულ მეთოდს იყენებენ, ჩვეულებრივ, მცირე რაოდენობის ელექტროდობით



ნახ. 50. პოლაროგრაფია კადმიუმის ტრილონატის ხსნარისა ცირკონიუმის იონის თანაობისას. 1—კადმიუმის თავისუფალი იონების ტალღა; 2—კადმიუმის ტრილონატის ტალღა.

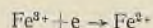
თი ელემენტების განსაზღვრისათვის ელექტროუარყოფითი მეტალების თანაობისას.

დასახელებული სიძნელის აცილება შესაძლებელია ჩვეულებრივი ქიმიური მეთოდებით ძირითადი კომპონენტის მინარევებისაგან მოშორებით. იყენებენ აგრეთვე ელექტროდადებითი მეტალის დიდი ტალღის „ჩაქრობის“ მეთოდს ხსნარში შებრუნებული მიმართულების დენის გატარებით.

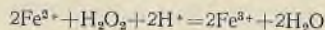
მეტალების პოლაროგრაფიული განსაზღვრის მგრძნობიარობა. პოლაროგრაფიული მეთოდი განიხილავს მაღალი მგრძნობიარობით, იგი ნივთიერების ძალიან მცირე რაოდენობის განსაზღვრის საშუალებას იძლევა. პოლაროგრაფიულად აქტიურ ნივთიერებათა აღმოჩენა შესაძლებელია 10^{-8} N ხსნარებშიაც კი შესამჩნევად პოლაროგრაფიული ტალღების წარმოქმნით. საანალიზო ხსნარის მოცულობა შესაძლებელია იყოს ძალიან მცირე, მაგალითად, 1—2 ან 0,1 მლ-იც კი. ამ შემთხვევაში განსაზღვრავი ნივთიერების აბსოლუტური რაოდენობა შეადგენს გამის მესხედ ან მეათასედ ნაწილებს.

მეტალების განსაზღვრის მგრძნობიარობის ძლიერ გაზრდა შესაძლებელია ამალგამური 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 კბილანებით ან პიკებით. მაგრამ ამ ანოდური პიკების სიმალლე ვაცილებით მეტია მეტალების იონების კათოდური აღდგენის დროს ტალღის სიმალლესთან შედარებით, რადგან ამაღლამა საკმაოდ კონცენტრირებულია. მეტალის ატომების კონცენტრაცია ვერცხლისწყალში მეტია, ვიდრე მეტალთა იონების კონცენტრაცია საწყის წყალხსნარში. ანოდური კონცენტრირების აღწერილი ხერხი ბევრად ზრდის მეთოდის მგრძნობიარობას.

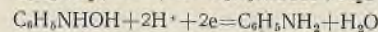
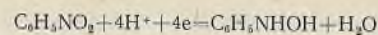
ზოგიერთი მეტალის განსაზღვრის მგრძნობიარობის გადიდება შესაძლებელია წმინდა ქიმიური მეთოდებითაც, მაგალითად, კატალიზური პროცესების გამოყენებით. სამვალენტოვანი რკინა იძლევა პოლაროგრაფიულ ტალღას, რომლის სიმალლე დამოკიდებულია ხსნარში რკინის იონების კონცენტრაციაზე. წყალბადის ზეჟანგი ამ პირობებში თვითონ არ აღდგება. მაგრამ, თუ ხსნარში ერთდროულად არის სამვალენტოვანი რკინის იონებიც და წყალბადის ზეჟანგი ჰარბადაა, მაშინ ეს უკანასკნელიც აღდგება და რკინის ზღვრული დენი ძლიერ იზრდება. შემჩნეული მოვლენები შემდეგნაირად აიხსნება. ელექტროდზე მიმდინარე ქიმიური პროცესი მდგომარეობს სამვალენტოვანი რკინის ორვალენტოვნამდე აღდგენაში:



წყალბადის ზეჟანგი ადვილად ურთიერთმოქმედებს წარმოქმნილ რკინის ორვალენტოვან იონებთან და ჟანგავს მათ ისევ სამვალენტოვნამდე.



ამგვარად, ელექტროდთან ახლოს მუდამ შენარჩუნებულია Fe^{2+} იონების მაღალი კონცენტრაცია, მათი დანაკლისი აღდგენის პროცესში შეივსება. არა მარტო



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: აკროლეინი — ტექნიკურ გლიცერინში, ფორმალდეჰიდისა — ერბოს მჟავას ალდეჰიდში, ანტრაქენისა და ფენანტრენის — ქვანახშირის ფისში, ნიტრობენზოლისა — ანილინში, პიკრინის მჟავას — ფენოლში და ა. შ. აწესრიგებენ რა ხსნარის pH-ს, შეიძლება მიიღონ ფუმარისა და მალეინის მჟავას ცალ-ცალკე ტალღები და განსაზღვრონ ისინი რაოდენობრივად ერთიმეორის თანაობისას. არამატული პალოგენწარმოებულები, რომლებიც ბირთვში სხვადასხვა პალოიდს შეიცავენ, იძლევიან ტალღას სხვადასხვა პოტენციალზე, რაც წარმოადგენს, მაგალითად, იოდნაფტალინისა და ქლორნაფტალინის ნარევიში განსაზღვრის მეთოდის საფუძველს. პოლაროგრაფიულ მეთოდს იყენებენ პოლიმერიზაციის 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.

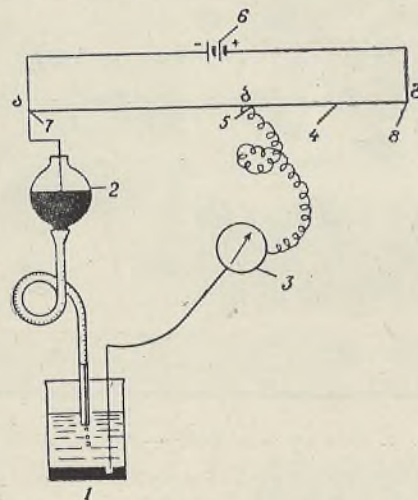
პოლაროგრაფიულ მეთოდს შეუძლია ერთგვარი წარმოდგენაც მოგვცეს ორგანული მოლეკულის აგებულებაზე ფუნქციონალური ჯგუფებისა და ჩამნაცვლებების ბუნებაზე და მათ ურთიერთგანლაგებაზე. ჩამნაცვლებების ბუნებასა და ორგანული შენაერთის ნახევარტალღის პოტენციალის გადაწევის შორის არსებობს გარკვეული კავშირი. ასე მაგალითად, აცეტონში ფენილის რადიკალის შეყვანა უფრო ადვილად აღდგენს, ვიდრე წყალბადის ჩანაცვლება მეთილის რადიკალით. ბენზოლის ბირთვში შეყვანილი კარბოქსილის ჯგუფი ნიტროჯგუფის აღდგენის პოტენციალს გადაანაცვლებს დადებითი მხარისკენ უფრო მეტად, ვიდრე პილროქსილის ჯგუფი ან ქლორის ატომი. ნიტრობენზოლის პოლაროგრაფირებისას ყველაზე უფრო ადვილად აღდგება პარა-ნაწარმი, ხოლო უფრო ძნელად — მეტადინიტრობენზოლი. ალდეჰიდებში კარბონილის ჯგუფის აღდგენა ადვილი ხდება მოლეკულაში შეტელებული ორმაგი კავშირის არსებობისას: აკროლეინი $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ აღდგება პროპიონის ალდეჰიდზე $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ უფრო ადვილად და ა. შ.

§ 60. პოლაროგრაფიული ანალიზის აპარატურა

პოლაროგრაფიაში იყენებენ სპეციალურ ხელსაწყოებს — პოლაროგრაფებს, რომლებიც საშუალებას იძლევა საკმაო სიზუსტით გაიზომოს აღსადგენი ნივთიერების ზღვრულ ღენის ძალა სხვადასხვა კონცენტრაციისა და ძაბვის შემთხვევაში. სხვადასხვა ტიპის პოლაროგრაფების უმრავლესობის პრინციპული სქემა ნაჩვენებია 51-ე ნახაზზე. სელექტროლიზო ჰურჭლისადმი მიყენებულ ძაბვას ზრდიან, მცოცავი კონტაქტის რეოქორდზე მარცხნიდან მარჯვნივ გადაწევით. გალვანომეტრით აღნიშნავენ სხვადასხვა ძაბვის შესაბამის ღენის ძალას. ზოგჯერ ღენს ზომავენ უგალვანომეტროდ, სხვადასხვა თვითჩამწერი მოწყობილობების, ელექტრონული მილმებისა 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. ვიზუალური ხელსაწყოები. მათი მოქმედების პრინციპი მდგომარეობს ელექტროლიზურ უჯრედზე მიყენებული ძაბვის სხვადასხვა მნიშვნელობისას სკალაზე გალვანომეტრის ისრის ან მზის ათინათის მდებარეობის უშუა-

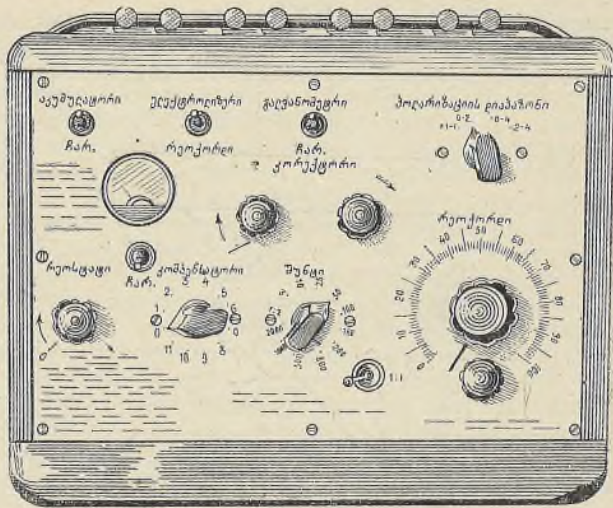


ნახ. 51. პოლაროგრაფიული მოწყობილობის სქემა.
1—საელექტროლიზო უჯრედი; 2—ვერცხლისწყლიანი უჯრედი; 3—გალვანომეტრი; 4—გამტარი (წინააღმდეგობა); 5—მომრავი კონტაქტი; 6—აკუმულატორი; 7—8—წინააღმდეგობის მკვეთლის ბოლოები.

ლო დაყვრივებაში. 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.

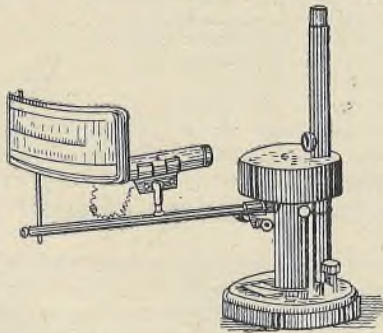
2. ხელსაწყოები პოლაროგრაფიული ტალღების ფოტოგრაფიული ჩაწერით. ამ ხელსაწყოებში პოლაროგრაფიულ სქემაში ჩართული სარკისებრი გალვანომეტრიდან სინათლის სხივი ხედება ფოტოქადალზე, რომელიც დახვეულია მბრუნავ დოლურაზე. იგი ბრუნავს სინქრონულად ელექტროლიზურ უჯრედზე მიყენებული ძაბვის გაზრდისას. ვიდრე მიყენებული ძაბვა ელექტროლიზისათვის არასაკმაა, გალვანომეტრში დენი არ გადის და სინათლის სხივი ფოტოქადალზე ტოვებს პორიზონტალურ ხაზს. ელექტროლიზის დაწყების შემდეგ ხსნარში და გალვანომეტრშიც გადის დენი, სარკე გადაიხრება და ფოტოქადალზე, მისი გამომქანების შემდეგ, მიიღება პო-

ლაროგრაფიული ტალღა. ერთ-ერთი ასეთი ხელსაწყოს ფოტოგრაფიული ჩაწერით — გეიროვსკის პოლაროგრაფის საერთო ხელი ნაჩვენებია 54-ე ნახატზე.



ნახ. 52. ვიზუალური პოლაროგრაფის — M — 7-ის პანელი.

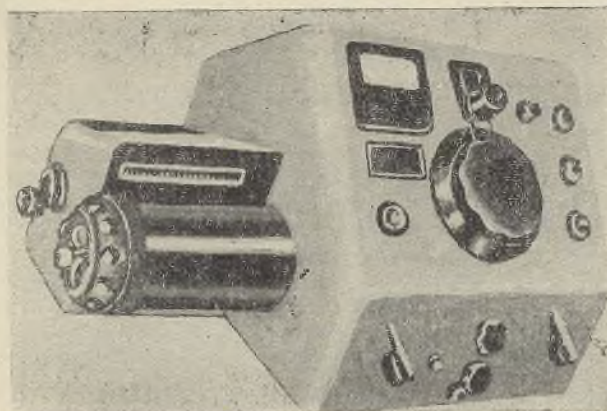
3. თვითჩამწერი ხელსაწყობები. ფოტოგრაფიული ჩაწერა-
მოუხერხებელია იმით, რომ პოლაროგრაფირების შემდეგ აუცილებელია ქაღალ-



ნახ. 53. პოლაროგრაფ M—7-ის სარკისებრი გალვანომეტრი.

პირველი. პოლიოგრაფიული ტალღა მიიღება ქაღალდზე, როგორც ორი მოძრაობის შეკრების შედეგი — ქაღალდის ვერტიკალური და კალმის ჰორიზონტალური მიმართულებით.

4. ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფები. პოლაროგრაფიული ტალღების ჩაწერა შესაძლებელია ოსცილოგრაფის საშუალებით, ელექ-



ნახ. 54. საერთო ხელი გვირგვინის პოლაროგრაფისა პოლაროგრაფიული მრუდების ფოტოგრაფიული ჩაწერით.

ტრონული მილაკის პორიზონტალურ ფირფიტებზე აწვდიან უჯრედის დენის ძალის პროპორციულ ძაბვას, ხოლო ვერტიკალურზე — უჯრედის ელექტროდებზე ძაბვის პროპორციულ ძაბვას. ელექტრონული სხივი ძაბვის შეცვლის გავლენით 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 შეიმჩნევა დენის მაქსიმუმი; ეს დამოკიდებულია მილაკის ვერტიკალურ ფირფიტებზე ძაბვის შეცვლის ძალიან დიდ სიჩქარეზე.



ნახ. 55. თვითჩაწერი პოლაროგრაფის საერთო ხელი.

§ 61. კულონმეტრიული ანალიზი

ზოგადი დახასიათება. კულონ-მეტრი* ეკუთვნის რაოდენობითი ანალიზის ელექტროქიმიურ მეთოდებს. ახდენენ საცვლევი ხსნარის ელექტროლიზს და ზომავენ ელექტრობის იმ რაოდენ-

* კულონმეტრიის თეორიული საფუძვლები და მისი პრაქტიკული გამოყენება აღწერილია წიგნებში: П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ, 1957; А. П. Зозуля, Кулонометрический анализ, Изд.-во „Химия“, 1965; იხ. აგრეთვე მამოხილვითი სტატიები: П. К. Агасян. Зав. лаб., № 7, 1956; В. А. Миркин. Зав. лаб., № 2, 292, 1959.

ნობას, რომელიც დაიხარჯა განსასაზღვრავი იონების ან ელემენტების ელექტროქიმიურ დაჟანგვასა ან აღდგენაზე. ანალიზის შედეგებს გამოიანგარიშებენ ფარადეის კანონის მიხედვით, რაც გამოისახება ტოლობით:

$$M = \frac{A}{Fn} It = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} Q, \quad (1)$$

სადაც: M — განსასაზღვრავი იონის ან ელემენტის რაოდენობა გ; F — ფარადეის რიცხვი (96500 კულონი); A — ელემენტის ატომური წონა; n — ელექტრონების რიცხვი, რომლებმაც მოცემული იონის ან ელემენტის ელექტროქიმიურ დაჟანგვა-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 მკვ (10^{-6} გ) ვერცხლის 10^{-8} A დენით აღდგენა გრძელდება დაახლოებით 20 წუთს. გალვანომეტრები კიდევ უფრო სუსტი 10^{-7} — 10^{-8} A რიგის დენის გაზომვის საშუალებას იძლევა. ელექტროლიზის ხანგრძლივობა აგრეთვე შეიძლება შემცირდეს და დადგენილ იქნას წამშობით 0,1—0,01 წამის სიზუსტით. ამიტომ კულონმეტრიული მეთოდით შედარებით ადვილია ნივთიერების ულტრამცირე რაოდენობის — მიკროგრამის მეასედი 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 მოწესრიგებაა საჭირო, იგი უნდა უზრუნველყოფდეს საანალიზო ნივთიერების ელექტროლიზს და ამავე დროს არ უნდა იყოს საკმარისი თანაური ელექტროქიმიური რეაქციების წარმოშობისათვის. აუცილებელია აგრეთვე წყლის ელექტროქიმიური დაშლის საფრთხით აცილება თავიდან.

ელექტროლიზის დამთავრების დადგენის ხერხები. კულონმეტრიული მეთოდის დამახასიათებელი თვისებებებია: საჭიროა იმ მომენტის ზუსტად დაჭერა, როდესაც საკვლევი ნივთიერების დაჟანგვა 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 ფენილანტრანინის 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 კულონმეტრიას მუდმივი პოტენციალის დროს (იხ. გვ. 230).

ბერჯის მაგალითად შეიძლება დავასახელოთ რკინის ორვალენტოვანი იონების კულონმეტრიული განსაზღვრა მისი სამვალენტოვანად დაქანგვით, დაქანგვის დროს ზომავენ ხსნარში ჩაშვებული პლატინის ელექტროდის პოტენციალს, ეს პოტენციალი დამოკიდებულია ორ- და სამვალენტოვანი რკინის იონების კონცენტრაციების თანფარდობაზე ხსნარში

$$E = E_0 + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2)$$

ორვალენტოვანი რკინის რაოდენობრივი დაქანგვა ხასიათდება თანფარდობის Fe^{3+}/Fe^{2+} მაქსიმალური ცვლილებებით.

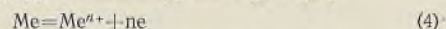
ბოლოს, კულონმეტრიულ ანალიზში განსაზღვრავი იონის კონცენტრაციის ცვლილება ხშირად მოწმდება ამ პერიოდული მეთოდით (იხ. § 122).

კულონმეტრიული მეთოდების კლასიფიკაცია რეაქციის ტიპის მიხედვით. კულონმეტრიაში იყენებენ გაცილებით მეტ ელექტროქიმიურ რეაქციებს, ვიდრე ელექტროწონით ანალიზში. განსაზღვრების ერთი ჯგუფი დამყარებულია მეტალეზის კატიონების აღდგენაზე და მათ გამოყოფაზე თავისუფალ მდგომარეობაში:



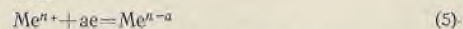
ამ ვხით საზღვრავენ სპილენძს, ტყვიას, ბისმუტს, კადმიუმს და ზოგიერთ სხვა მეტალს. კათოდურ მოხერხებულია მეტალური ვერცხლისწყლის გამოყენება, რადგანაც ამაღამების წარმოქმნა ადვილეს მრავალი მეტალის ელექტროლიზურ გამოყოფას, მეორე მხრივ მეტალურ ვერცხლისწყალზე ძლიერ გაძნელებულია წყალბადის გამოყოფა და ამიტომ ადვილდება, თანაური რეაქციის, წყლის ღენის მოქმედებით დაშლის თავიდან აცილება.

განსაზღვრების მეორე ჯგუფში იყენებენ შებრუნებით პროცესს — მეტალეზის ანოდურ დაქანგვას, რომლებიც საანალიზო ხსნარიდან წინასწარაა ელექტროლიზით გამოყოფილი. ეს განსაზღვრები დამყარებულია მეტალეზის ანოდური გახსნისას დახარჯული ელექტრობის რაოდენობის გაზომვაზე:



ასეთი ხერხით შესაძლებელია ვერცხლისა და ზოგიერთი სხვა მეტალის სუბმიკროგრამული რაოდენობის (10^{-8} — 10^{-10} გ) განსაზღვრა.

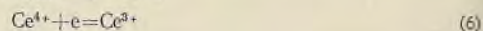
ბოლოს, განსაზღვრების მესამე ჯგუფი მდგომარეობს ხსნარში იონების ელექტროლიზურ დაქანგვაში ან აღდგენაში:



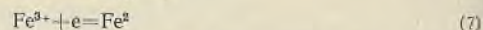
ამ ხერხით რკინის განსაზღვრისას, რკინის ორვალენტოვანი იონს ღენით ქანგავენ სამვალენტოვანად. დარიშხანის კულონმეტრიული განსაზღვრა დამყარებულია მისი სამვალენტოვანი იონის ხუთვალენტოვანში გადაყვანაზე.

ყველა ჩამოთვლილ შემთხვევაში ელექტრული ღენი იხარჯება უშუალოდ განსაზღვრავი იონების დაქანგვაზე 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 ღენი უმთავრესად იმ გარეშე იონების ელექტროქიმიურ დაქანგვა-აღ-

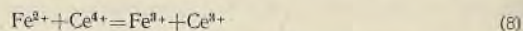
გენზე იხარჯება, რომლებიც სპეციალურად შეაქვთ ხსნარში დიდი სიჭარბით. დაეანგვა-ალდგენის პროდუქტები შემდეგ კიმიურად ურთიერთმოქმედებენ განსა-საზღვრავ ნივთიერებებთან. ასეთი ხერხი საშუალებას იძლევა თავიდან ავიცილოთ არასასურველი თანაური რეაქციები, რომელთაგანაც მთავარი—წყლის დაშლაა. განვიხილოთ ამ მეთოდით ოთხვალენტოვანი ცერიუმის იონების კულონმეტრიული განსაზღვრა სპეციალური რეაქციის დიდი სიჭარბის თანაობისას. ელექტროლიზის დროს Ce^{4+} აღდგება კათოდზე:



მაგრამ როცა Ce^{4+} იონების რაოდენობა ხსნარში იმდენად შემცირდება, რომ მასში დენის გავლა 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^{2+} იონები ელექტრონების გადამტანის როლს ასრულებს კათოდთან Ce^{4+} იონებზე. Fe^{2+} -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 გატიტრების 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 რიგ 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 დამყვანების 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, სპეციალური დარიშხანისა და სტიბიუმის, აგრეთვე ერთვალენტოვანი ტალიუმის გატიტრისათვის იყენებენ აღდგენილ თავისუფალ ბრომს ან იოდს.

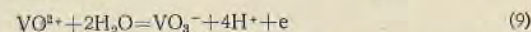
ზემოთ განხილულ მაგალითში გამტიტრავი იონების Fe^{2+} წარმოქმნა ზდებოდა იმავე ხსნარში, რომელშიაც იმყოფებოდა Ce^{4+} -ის განსაზღვრავი იონები. ამიტომ ასეთმა ხერხმა მიიღო სახელწოდება: კულონმეტრიული გატიტრის მეთოდი ალდგენით. ზოგიერთ შემთხვევაში იყენებენ კულონმეტრიულ გატიტრას გარე აღდგენით, როცა

წარმოქმნილ იონებს ლეზულობენ ცალკე ჭურჭელში. კულონმეტრიული გა-
ტიტვრა გარე წარმოქმნით ნაკლებად გავრცელებულია.

ელექტრობის რაოდენობის გაზომვა კულონმეტრიაში. როგორც უკვე აღ-
ნიშნული იყო, ანალიზის შედეგების გამომავარიშებისათვის ფარადის კანონის
მხედვით აუცილებელია ზუსტად გაიზომოს ელექტრობის ის Q რაოდენობა, რო-
მელიც დახარჯულია მოცემულ ელექტროქიმიურ რეაქციაზე. Q -ს გაზომვა შეიძ-
ლება შესრულდეს სხვადასხვა ხერხით, რომელთაგანაც მთავარი ქვემოთაა გან-
ხილული.

1. Q -ს გაზომვა კულონმეტრებით. კულონმეტრები — ხელ-
საწყოები, რომლებიც ელექტრობის რაოდენობას ზომავს, ჩართულია ჯაჭვში სა-
ელექტროლიზო უჯრედთან თანმიმდევრობით. კულონმეტრიული ანალიზის მი-
ზნებისათვის საინტერესოა გაზიანი და ტიტრაციული კულონ-
მეტრები. ვაზური კულონმეტრების წარმომადგენელი წყლის კულონმეტ-
რი, რომელშიც დენის მოქმედებით წყლის ელექტროლიზი მიმდინარეობს, რის
შედეგად გამოიყოფა წყალბადისა და ქანგბადის გაზიანი ნარევი. გაზიანი ნარე-
ვის მოცულობას, რომელიც გავლილი ელექტრობის პროპორციულია, ზომავენ
დაყალიბებული ბიურეტით.

ტიტრაციული კულონმეტრებიდან შეიძლება დასახელდეს — ვანადიუმის კუ-
ლონმეტრი, მისი მოქმედება დამყარებულია ვანადილის იონის დაჟანგვაზე მისი
გოგირდმცავა მარილის ხსნარში:



ელექტროქიმიური დაჟანგვის დროს წარმოქმნილი ვანადატის რაოდენობას
ადგენენ ორვალენტოვანი რკინის სულფატის სამუშაო ხსნარით გატიტვრით ინ-
დიკატორის — ფენილანტრანოლმცავას თანაობისას. 96500 კულონი რკინის სულ-
ფატის 1000 მლ N ხსნარის ეკვივალენტურია; მაშასადამე, 1 კულონი შესაბამე-
ბა FeSO_4 -ის 0,1 N ხსნარის 0,104 მლ.

2. კულონმეტრია დენის მუდმივი ძალის დროს. Q -ს
განსაზღვრის ქრონომეტრიული მეთოდი. მეთოდი იმაში
მდგომარეობს, რომ მთელი ელექტროლიზის განმავლობაში დენის ძალას ინარ-
ჩუნებენ უცვლელად, ელექტროლიზის ზანგრძლივობას კი ზომავენ წამშზომით.
ელექტრობის რაოდენობას Q -ს ანგარიშობენ დენის ძალის J — ამპერებით ელექ-
ტროლიზის დროზე t — წამებით გამრავლებით.

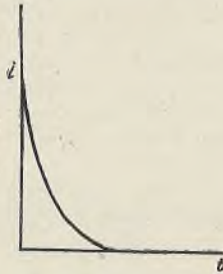
$$Q = Jt \quad (10)$$

ეს წესი უფრო ზუსტია, ვიდრე წინა და საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ნივ-
თიერება გაცილებით ნაკლები რაოდენობით.

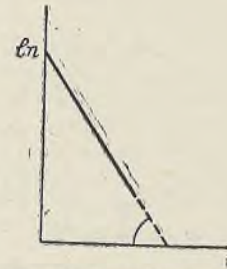
დენის მუდმივი ძალა რომ შეინარჩუნონ, წრედში საელექტროლიზო უჯრედ-
თან თანმიმდევრობით რთავენ 10—25 ათასი ომის რიგის მაღალმომიან წინალობას.
დენის წყაროს ძაბვა—100—200 V. უჯრედის ელექტროდებზე ძაბვა ჩვეულებ-
რივ რამდენადმე მატულობს ელექტროლიზის დროს ხსნარში იონების კონცენ-
ტრაციის ცვლილების გამო. ეს მომატება იშვიათად არის ვოლტის რამდენიმე მეა-
თედზე მეტი, ასეთი მერყეობა დენის წყაროს ძაბვის სიდიდესთან შედარებით უმ-
ნიშვნელოა და ამიტომ თითქმის არ ახდენს გავლენას დენის ძალაზე, რომელიც
მთელი ელექტროლიზის პროცესში პრაქტიკულად მუდმივი რჩება.

ელექტრობის განსაზღვრის ქრონომეტრიულ მეთოდს იყენებენ უმთავრესად
კულონმეტრიულ გატიტვრისას.

2. 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 დაჟანგვაზე 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 ნახევრადლოგარითმული დამოკიდებულება ელექტროლიზის დროზე მუდმივი პოტენციალით კულონმეტრის დროს.

დრო და კოორდინატების ღერძებით. უფრო მოხერხებულია სარგებლობა ნახევრადლოგარითმული დამოკიდებულებით $\ln i = f(t)$ სარგებლობა, რომელიც გამოისახება სწორი ხაზით (ნახ. 57). Q სიდიდის გამოანგარიშება შეიძლება განტოლებით:

$$Q = \frac{i_0}{\operatorname{tg} \alpha},$$

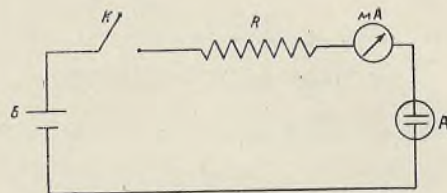
სადაც i_0 დენის საწყისი ძალაა, $\operatorname{tg} \alpha$ — სწორის $i = f(t)$ დახრის კუთხის ტანგენსი, რომელიც უშუალოდ 57-ე ნახაზზე ნაჩვენებია გრაფიკით იზომება.

ნახევრადლოგარითმული 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 ჭიქას, რომელშიც ჩამაგრებულია ფირფიტის მაგარი ორი ელექტროდი. პლათინის ანოდს ათავსებენ სინჯარაში, რომელსაც აქვს ფორებიანი ძირი, რაც ჰყოფს ანოდისა და კათოდის არეს. საანალიზო ხსნარიან ჭიქას ელექტროლიზის დროს დგამენ მაგნიტურ სარეველაზე.



ნახ. 58. კულონმეტრის სქემა დენის მუდმივი ძალის დროს: B—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. გატიტვისათვის 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 H_2SO_4 -ის მიმართ) და 2—? წვ. ფენილანტრანილმჟავას (ინდიკატორია) (1%-იან ხსნარს). იისფერ ხსნარს ჭურჭელში აზავებენ გამოხდილი წყლით ისე, რომ ელექტროდები დაიფაროს ხსნარით. ჭურჭელს დგამენ მაგნიტურ სარეველაზე, რომელსაც რთავენ ელექტროლიზის დაწყებამდე 1—2 წუთით ადრე. ჩართავენ დენს და მაშინვე აამუშავებენ წამმზომს. მილიამპერმეტრზე აღნიშნავენ დენის ძალის ჩვენებას. ელექტროლიზს ახდენენ ხსნარის იისფერის გაქრობამდე, რის შემდეგაც აჩერებენ წამმზომს და განმეორებით ჩაიწერენ მილიამპერმეტრის ჩვენებას. განსაზღვრის შედეგებს გაიანგარიშებენ ფორმულით:

$$M_{Cr^{3+}} = \frac{52,011 \cdot I \cdot t}{3 \cdot 96500} \quad (11)$$

სადაც $M_{Cr^{3+}}$ — საპოვნი ქრომის რაოდენობა, გ; 52,01 — ქრომის გრამატომური წონა; I — დენის ძალა წრედში (ორი ჩვენებიდან საშუალო); t — ელექტროლიზის დრო; g — ელექტრონების რაოდენობა, რომლებიც მონაწილეობას იღებს ქრომის თითოეული იონის აღდგენაში; 96500 — ფარადის რიცხვი.

ფოტომეტრიული ანალიზი

§ 62. კოლორიმეტრიული და სპექტროფოტომეტრიული ანალიზი

ფოტომეტრიულ ანალიზში განსასაზღვრავი კომპონენტი გადაჰყავთ შეფერილ ან, საერთოდ, სინათლის მშთანთქმელ ნაერთში. რეაქციის პროდუქტის რაოდენობას საზღვრავენ სინათლის მთანთქმის 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 ხელსაწყოებითაა აღჭურვილი. არჩევენ რეაქციის შეფერილი პროდუქტის კონცენტრაციის გაზომვის რამდენიმე ხერხს; უფრო მნიშვნელოვანია შემდეგი: ა) კოლორიმეტრიული განსაზღვრა, როცა საცვლევი ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას ან ფერს ვიზუალურად აღარებენ სტანდარტული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას ან ფერს; ბ) სპექტროფოტომეტრია— სინათლის მთანთქმის (ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის) გაზომვა ტალღის რაღაც განსაზღვრული სიგრძისას ან ტალღათა სიგრძეების ვიწრო ინტერვალში. საშუალო ადგილს იჭერს გაზომვა ფოტოელემენტთან ხელსაწყოებზე (ფოტოელექტროკოლორიმეტრებით), რომლებიც აღჭურვილია შეუქცეველტრებით ან პულფრიხის ფოტომეტრის ტიპის ხელსაწყოებზე, სადაც დავიერებას აწარმოებენ ვიზუალურად, მაგრამ სპექტრის რაღაც ვიწრო არეში. სინათლის მთანთქმის გაზომვის ამა თუ იმ მეთოდის შერჩევას უმრავლეს შემთხვევაში ნაკლები მნიშვნელობა აქვს, ვიდრე რეაქციის ქიმიური პირობებისას. მიუხედავად ამისა, სპექტრის უფრო ვიწრო არეში გაზომვას აქვს რიგი უპირატესობა*: შესაძლებელია მგრძნობიარობისა და სიზუსტის გაზრდა, აგრეთვე ნარევეში ერთდროულად რამდენიმე შეფერილი შენაერთის განსაზღვრა. სპექტროფოტომეტრები შექმნილია მთანთქმის 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.
276

ჩვეულებრივ უფრო სრულად (რაოდენობრივად) იქნას გადაყვანილი განსაზღვრავი კომპონენტი შეფერილ შენაერთში. შემდეგ აღვიღებელია, რომ 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 ჭარბად შეტანა, რათა წონასწორობამ გადინაცვლოს გარკვეული შეფერილი შენაერთის წარმოქმნის მხარეზე. თუ რეაქტივი სუსტი მჟავას ანიონს წარმოადგენს, მაშინ ჯანსაღი ტერმინით მნიშვნელოვანია წყალბად-იონთა გარკვეული კონცენტრაციის დაცვა, რათა მაღალი მჟავიანობის 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 შესრულებისთანავე შესაძლებელი ხსნარის შეფერვის ინტენსივობის განსაზღვრა.

კოლორიმეტრიული ანალიზი გამოირჩევა მაღალი მგრძნობიარობით. ასე მაგალითად, $1 \cdot 10^{-4}$ გ მანგანუმის აწონა ჩვეულებრივ ანალიზურ სასწორზე პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან დასახელებული რაოდენობა სასწორის მგრძნობიარობის ზღვარს წარმოადგენს (იხ. § 28). მაშინ, როდესაც მანგანუმის გრამის ათი მეათასედი ნაწილის განსაზღვრა აღვიღებდა კოლორიმეტრიული მეთოდით. ამისათვის მანგანუმი გადაჰყავთ პერმანგანატში და ზომიერ მიღებული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას. ამ გზით შესაძლებელია განსაზღვრა $1 \cdot 10^{-4}$ გ მანგანუმისაც კი 5 მლ ხსნარში.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ განსაზღვრავი 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 არასაკმარისი კონტროლი. მაგრამ ამა თუ იმ კომპონენტის მცირე შემცველობისას კოლორიმეტრიული მეთოდი იძლევა უფრო ზუსტ შედეგებს. ანალიზურ სასწორზე $1 \cdot 10^{-3}$ გ ნივთიერების რაოდენობის აწონისას განსაზღვრის შესაძლებელი შეცდომა შეადგენს $\pm 10\%$, ხოლო ნაკლები რაოდენობების აწონა პრაქტიკულად შეუძლებელია; ნივთიერებების ასეთი რაოდენობების კოლორიმეტრიული განსაზღვრა კი (როგორც ეს მანგანუმის მაგალითზე იყო ნაჩვენები) სავსებით შესაძლებელია.

სისწრაფისა და მგრძნობიარობის გარდა, მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიულ გამოყენებულ მრავალი რეაქტივის სპეციფიკურობას, და აგრეთვე მეთოდის სიმარტივეს. ყველა აღნიშნულმა თავისებურებამ განაპირობა კოლორიმეტრიული ანალიზის ფართო გამოყენება. ამ მეთოდს ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ მეტალებსა, შენადნობებსა, მინერალებსა, მადნებსა, ქიმიურ რეაქტივებსა და სხვა მასალებში* მცირე რაოდენობა მინარევების 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. მაგარიეთე იყენებენ საანალიზო მასალის ძირითადი კომპონენტების განსაზღვრისათვის. სხვადასხვა ფაქტორების ზუსტი გათვალისწინებით და პირობების მკაცრ დაცვით (ქიმიური პირობები, ტემპერატურა და სხვ.), შესაძლებელია მრავალ კომპონენტის* განსაზღვრა 0,1—0,2 %-მდე ფართობითი სიზუსტით.

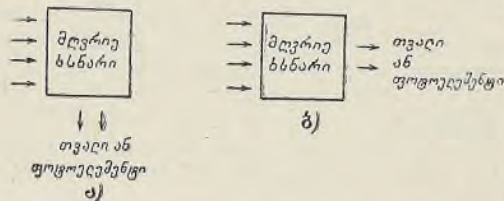
მუშაობის საერთო პირობების მიხედვით კოლორიმეტრიულ მეთოდთან ახლოსა ანალიზის ნეფელომეტრიული და ტურბიდომეტრიული მეთოდები. ორივე ეს მეთოდი იმას ემყარება, რომ განსაზღვრავი კომპონენტი ვადაჰყავთ უხსნად შენაერთში, რომელიც შეწონილია წყლის ფაზაში, შემდეგ ზომავენ შემღვრევის ინტენსივობას. ამისათვის შეიძლება გაფანტული სინათლის ინტენსივობის ან ხსნარში გავლილი სინათლის შესუსტების გაზომვა.

ქლორიდების განზავებულ 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 ტურბიდომეტრიუ 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 ე ეწოდება.

სიმღვრივის ინტენსივობის გაზომვის ნეფელომეტრიულსა და ტურბიდომეტრიულ მეთოდებს შორის განსხვავება ჩანს ნახ. 59-ზე ნაჩვენები სქემების შედარებიდან.

გაზომვის ხერხს, რომელიც ახლოა ნეფელომეტრიასთან, იყენებენ ანალიზის უ მ ი ნ ე ს ც ე ნ ც ი უ რ (ფლოტოესცენციულ) მეთოდში. ამ მეთოდით მუ-



სურ. 59. ნეფელომეტრიული (ა) და ტურბიდომეტრიული (ბ) ცვლილების სქემები.

შაობისას საკვლე ხსნარში ატარებენ ულტრაიისფერ სინათლეს. ჩვეულებრივ— ისეთს, რომელიც თავისუფალია სპექტრის ხილული ნაწილისაგან ნიკელის ქანკის შემცველ სპეციალურ მუქ მინაში „გაფილტვრით“. განსაზღვრავი კომპონენ-

* H. Specker, E. Jackwort, H. Hartkamp, Z. Analyt. Chem. 159, 165, 1958; C. Crawford, Analyt. Chem., 31, 343, 1959.

ტი გადაყავთ შენაერთში, რომელსაც ხსნარში (ზოგჯერ შეწონილ მდგომარეო-
ბაშიც) ულტრაიისფერ სინათლეში ნათების უნარი აქვს. ამ დროს ულტრაიისფე-
რ სინათლის ნაწილი გარდაიქმნება ხილულ სინათლეად. რაოდენობით ანალიზში
ზომავენ ამ გაფანტული ხილული სინათლის ინტენსივობას. ლუმინესცენციური
ანალიზი ხასიათდება მაღალი მგრძნობიარობით და მას იყენებენ მრავალი განსა-
ზღვრისათვის*.

ნეფელომეტრიულ და ტურბიდიმეტრიულ მეთოდს იყენებენ შედარებით იშ-
ვიადად, ჩვეულებრივ, მხოლოდ ისეთი ელემენტების განსაზღვრის დროს, რომ-
ლებსთვისაც ცნობილი არ არის ფერადი რეაქციები. სინათლის გაფანტვა და-
შვადლებულია არა მარტო მყარი ფაზის რაოდენობაზე მოცულობის ერთეულში,
არამედ ნაწილაკების ზომასა და ხასიათზეც. მყარი ფაზის ნაწილაკების ზომა იცე-
ლება გარეშე ელექტროლიტების კონცენტრაციის, ხსნარების შერევის მიმდევ-
რობის, სისწრაფისა და სხვათა მიხედვით. ეს გარემოებანი მნიშვნელოვნად ამ-
ცირებს განსაზღვრის სიზუსტეს. ამგვარად, მეთოდების აღწერილი ჯგუფიდან
უფრო მოხერხებული, ხელმისაწვდომი და გავრცელებულია კოლორიმეტრია და
სპექტროფოტომეტრია.

კოლორიმეტრიაში გამოყენებული შეფერილი შენაერთე-
ბის ზოგადი დახასიათება. როგორც ნაჩვენებია იყო, კოლორიმეტრი-
ული განსაზღვრა შედგება ორი ეტაპისაგან: 1) განსაზღვრავე კომპონენტის
შეფერილ შენაერთში გადაყვანა, 2) შეფერვის ინტენსივობის გაზომვა.

როდესაც კოლორიმეტრიული განსაზღვრის ამა თუ იმ მეთოდზე ლაბა-
რაჰობენ, ჩვეულებრივ მხედველობაში აქვთ განსაზღვრავე კომპონენტის შეფე-
რილ შენაერთში გადაყვანა, ე. ი. ესა თუ ის რეაქცია ან რეაქციათა სისტემა. კო-
ლორიმეტრიული განსაზღვრის მეთოდის არჩევა დამოკიდებულია კონკრეტულ პი-
რობებზე, უმთავრესად მგრძნობიარობისა და სიზუსტისადმი მოთხოვნებზე. აგ-
რეთვე გარეშე ნივთიერებების თანაობაზე.

შეფერილი შენაერთის ხსნარის მიღების შემდეგ შეფერვის ინტენსივობის გა-
ზომვა უფრო ხშირად შესაძლებელია ნებისმიერი ხელმისაწვდომი წესით. შეფერ-
ვის ინტენსივობის გაზომვის მეთოდის არჩევა უმთავრესად დამოკიდებულია ლაბო-
რატორიაში ამა თუ იმ ხელსაწყოთა არსებობაზე, და არა შეფერილი შენაერთის
ინდივიდუალურ თვისებებზე**.

განსაზღვრავე იონის შეფერილ შენაერთში გადაყვანისათვის იყენებენ რეაქ-
ციის სხვადასხვა ტიპს. ამასთან, უფრო მეტი მნიშვნელობა აქვს კომპლექსური
ხასიათის შეფერილი შენაერთების წარმოქმნის რეაქციებს. შეფერილი კომპლექ-
სური ნივთიერების სხვადასხვა ჯგუფიდან მოვიყვანთ უფრო დამახასიათებლებს.

ბ ა ლ გ ე ნ ი დ უ რ ი და რ ო დ ა ნ ი დ უ ლ ი კ ო მ პ ლ ე ქ ს ე ბ ი. ბის-
მუტის 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. Люминесцен-
тный анализ. Изд. Физмат. литературы, 1961.

** ცალკეულ შემთხვევაში გაზომვის ზოგიერთი მეთოდი უფარვისა; ასე მაგალითად, უხერ-
ხული სკალის მეთოდის გამოყენება დროის მიხედვით არამდგრად შენაერთთა ხსნარების შეფერ-
ვის ინტენსივობის (მაგალითად, ტყინის როდნიდული კომპლექსების) გაზომვისას, რადგანაც იგი
შენახვისას უფერულდება. ამას გარდა, შენაერთის ინდივიდუალურ დახასიათებებს მნიშვნელობა
აქვს სპექტრის უბანის არჩევისათვის, რომელშიც უფრო მიზანშეწონილია მოცემული ხსნარის
მიერ სინათლის შთანთქმის გაზომვა.

ნაზე ყვითელი ფერის კომპლექსური ბისმუტ-იოდ-წყალბადმჟავაში. ანალიზი შენაერთის წარმოქმნის სტიბიუმში. ცნობილია აგრეთვე სხვა მეტალების (რკინის, სპილენძის, კობალტის და ა. შ. შეფერილი ალოგენიდური 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 ნაქლია 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 განსაზღვრავი იონის კონცენტრაციის შორის ზუსტი პროპორციულობა შეიქმნას. სხვადასხვა შეფერილი შენაერთების წარმოქმნის პირობები უფრო დაწერილებით განხილულია § 64-ში.

შ ე ფ რ ი ლ ი შე ნ ა ე რ თ ე ბ ი წყალბადის ზეჟანგთან. 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.

პ ე ტ ე რ ო პ ო ლ ი მ ე ჯ ე ბ ი. კარგადაა ცნობილი ფოსფორმოლიბდენ-მეავს $H_2P(Mo_2O_7)_4$ წარმოქმნა; ამ ყვითელი შენაერთის წარმოქმნაზეა დამყარებული მეტალებში, მთის ქანებსა და ა. შ. ფოსფორის მცირე რაოდენობის განსაზღვრის სხვადასხვა მეთოდი. მსგავს შენაერთებს იძლევა სილიციუმში და დარიშხანი. დასახელებული ელემენტების პეტეროპოლიმეავსების შესაფერი აღმდგენლებით დამუშავებისას წარმოიქმნება ალდგენის პროდუქტები (ცერულეო-მეავსები), რომლებიც ინტენსიური ლურჯი ფერისაა. ეს გარემოება განსაზღვრის მეთოდების მგრძნობიარობის კიდევ უფრო მეტად გაზრდის საშუალებას იძლევა.

შეფერილი შენაერთების ჩამოთვლილი ჯგუფების გარდა, ძალიან დიდი 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 ფრიალ 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 ხსნადია ოთხქლორიან ნახშირბადში; ხსნარები ინტენსიური ყვითელი ან წითელი ფერისაა. მეტალებთან დითიზონის რეაქციის მგრძნობიარობა ჩვეულებრივ სპექტრალური ანალიზის მეთოდებისაზე უფრო მაღალია.

ორგანული რეაქტივები ჩვეულებრივ სუსტი მჟავებია. ამიტომ მათი კომპლექსების წარმოქმნა მეტალებთან ძლიერაა დამოკიდებული ხსნარის მჟავიანობაზე, ისე როგორც წონით ანალიზში, მაგალითად დიმეთილგლიოქსიმთან ნიკელის შენაერთის დალექვისას, წყალბად-იონთა კონცენტრაციის რეგულირებას, ამას-

გარდა, დიდი მნიშვნელობა აქვს რამდენიმე ელემენტის ნარევი განსაზღვრისათვის. ხსნარის მკაფიანობის გავლენა განხილულია § 64-ში.

შეფერილი კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნის რეაქციების გარდა, კოლორიმეტრიაში ზოგჯერ იყენებენ სხვა რეაქციებს, კერძოდ დაქანგვის რეაქციებს. ამ მხრივ ტიპიურ მაგალითს წარმოადგენს მანგანუმის განსაზღვრა, რაც ემყარება მის პერმანგანატამდე დაქანგვას. ანალოგიურად საზღვრავენ ქრომსა და ზოგიერთ სხვა მეთალს.

§ 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*.

ჩავსხათ შეფერილი ხსნარი მინის კიუვეტში და დავეკვირდეთ ხსნარში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსივობის ცვლილებას (იხ. ნახ. 60); სინათლის ნაკადის მოძრაობის მიმართულება ნახაზზე აღნიშნულია ისრებით. კიუვეტში შემავალი სინათლის ნაკადის ინტენსივობა აღვნიშნოთ I_0 , როცა სინათლე გაივლის შეფერილი ხსნარის სიგრძის ერთეულს (ნახაზზე 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 წყვეტილ 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 ამნაირადვე 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 ვპოულობთ

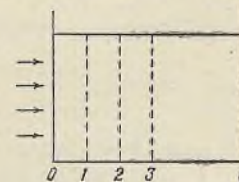
$$\frac{I_0}{I} = n^l,$$

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 $[a$ სილიდეს (3) განტოლებაში]; $\lg \frac{I_0}{I}$ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე (შემოკლებით D). განტოლება (2) გამოხატავს ლამბერტის კანონს.

ხსნარის კონცენტრაციის მომატებით იზრდება სინათლის შთანთქმელი ნაწილაკების რაოდენობა. ამიტომ ოპტიკური სიმკვრივე მატულობს შეფერილი ნივთიერების კონცენტრაციის გადიდების პირდაპირპროპორციულად. თუ წინა დამოკიდებულება გამოყენებულია რაღაც ერთის ტოლი კონცენტრაციისათვის, მაშინ C კონცენტრაციის დროს:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = a l C. \quad (3)$$

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, შთანთქმავს სინათლის 50%, მაშინ ხსნარი კონცენტრაციით $C_2 = 2C_1$ შთანთქმავს 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 გამოვთვალოთ, რომ

$$\lg I_2 = \lg I_0 - D_2 = 2,0 - 0,6 = 1,4$$

ე. ი.

$$I_2 = 25.$$

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 საჭიროა 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 დითიზონატი და სხვ. a_M სიდიდე შეიძლება 100-ჯერ მეტი იყოს.

შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის სიდიდეს დიდი მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიაში რეაქციის მგრძნობიარობის დახასიათებისათვის. ამ მხრივ დაახლოებით იგივე მნიშვნელობა აქვს წონით ანალიზში ასაწონი ფორმის მოლეკულურ წონას. ასე მაგალითად, ნიკელის წონითი 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, განსაზღვრავი 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 შთანთქმავს სპექტრის ხილული ნაწილის ყველა უბანს. მსგავს ნივთიერებებს კოლორიმეტრიაში არ იყენებენ, რადგან თვალი ცუდად ითვისებს სინათლის ასეთ შთანთქმას, მასთან შესაბამი 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 გადაზომივენ ტალღის სიგრძეს** 400 მმკ-დან (სპექტრის იისფერი უბანი) 700 ან 800 მმკ-მდე (სპექტრის წითელი უბანი). ორდინატების ღერძზე კი გადაზომივენ ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს (D).

61-ე ნახაზზე ნაჩვენებია კობალტის ლურჯი როდანიდული კომპლექსის აცეტონის ხსნარის შუქშთანთქმის მრუდი; ეს ხსნარი უფრო მეტად შთანთქმავს სპექტრის ნარიწისფერ ნაწილს. 61-ე ნახაზზე ნაჩვენებია ტიპის მრუდი გარკვეული მაქსიმუმით მეტად დამახასიათებელია სხვადასხვა შეფერილი ნივთიერებებისათვის. სინათლის შთანთქმის მაქსიმუმი სპექტრის გარკვეულ ნაწილში წარმოადგენს ნივთიერების მნიშვნელოვან ოპტიკურ მახასიათებელს. როდესაც ლაპარაკობენ რომელიმე შეფერილი ნივთიერების შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის

* შთანთქმის სპექტრის ფლტრაიისფერსა და აგრეთვე ინფრაწითელ ნაწილში კოლორიმეტრიაში შეზღუდული გამოყენება აქვს.

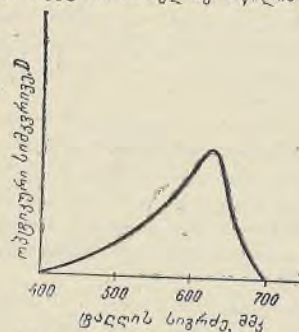
** ტალღის სიგრძეს გამოხატავენ მილიმეტრებში (1 მმკ=10⁻⁶ მმ).

a_M შესაბამის, ჩვეულებრივ მხედველობაში აქვთ ოპტიკური სიმკვრივე სპექტრის იმ ნაწილში, სადაც შთანთქმა მაქსიმალურია.

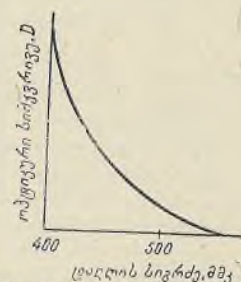
62-ე ნახაზზე ნაჩვენებია კალიუმის ქრომატის ხსნარის სინათლის შთანთქმის მრუდი. მსგავსი ნივთიერების სინათლის შთანთქმის მაქსიმუმი იმყოფება სპექტრის ულტრაიისფერ ნაწილში. ასეთ შემთხვევებში a_M სიდიდის განსაზღვრისას საჭიროა სპექტრის იმ ნაწილის აღნიშვნა, რომელშიც განისაზღვრა ეს სიდიდე; კოლორიმეტრიისათვის, ცხადია, 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 განათე-



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 630 ნმ სიგრძის ტალღის სინათლის შთანთქმა. ბიქრომატის განსაზღვრა შეიძლება შესრულდეს უფრო ზუსტად გაცილებით ნაკლები კონცენტრაციის შემთხვევაშიც თუ ხსნარის განათებისათვის გამოყენებულია მხოლოდ ისიფერი სინათლე და მასში არ გაატარებენ სპექტრის სხვა ნაწილებს, რომლებსაც ხსნარი არ შთანთქმავს, მაგრამ ისინი მოქმედებენ თვალზე ან ფოტოელემენტზე. ამიტომ კოლორიმეტრიული ანალიზის მეთოდების სიზუსტე და მგრძნობიარობა ძალიან ძლიერად იზრდება შუქფილტრების გამოყენებით.

შექვილტრებად ზოგჯერ იყენებენ შეფერილი მინის ფირფიტებს, უფრო ხშირად იყენებენ ორგანული საღებავით გაღუნთილ ქელატინის ან ცელოფანის აბკებს.* შეარჩევენ რა ორი ან რამდენიმე შეფერილი ნივთიერების შესაბამის კომბინაციას, რომელიც ფარავს სპექტრის გარკვეულ ნაწილს, შეადგენენ შექვილტრებს, რომლებიც ატარებენ სპექტრის საჭიროდ ვიწრო ზოლებს.

შეფერვის გასაზომ ბევრ თანამედროვე ხელსაწყოს თან ახლავს შექვილტრების კომპლექტი. ასე მაგალითად, ფოტომეტრს ΦM (პულფრისის ტიპის, იხ. § 65) ზედა ნაწილში, საკვლევ ხსნარსა და ობიექტივს შორის, აქვს დისკო შექვილტრების კომპლექტით. დისკოს ბრუნვით შეპყავთ ობიექტივის ქვეშ ესა თუ ის შექვილტრი. საჭიროდ მუქი შექვილტრის შემთხვევაში ნივთიერების საკუთარი შეფერვა შეუმჩნეველია, მხედველობის არე შეფერილია ალბულო შექვილტრის ფერად, ამასთან ხსნარის შეფერვის დიდი ან პატარა ინტენსივობა იწვევს მხოლოდ მხედველობის არის სხვადასხვა ხარისხით გამუქებას.

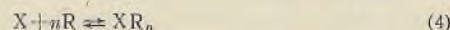
§ 64. შეფერილი შენაარათების წარმოქმნის პირობები

კოლორიმეტრიულ ანალიზში ნივთიერების კონცენტრაციას ადგენენ ხსნარის შეფერვის ინტენსივობის გაზომვის საფუძველზე. ამიტომ გამოთვარიშებისათვის სარგებლობენ ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის ზემოთ მოყვანილი გამოსახულებით [განტოლება (3)]. ეს განტოლება გამოსახავს საკითხის ფიზიკურ მხარეს, სახელდობრ, სინათლის შთანთქმის დამოკიდებულებას ხსნარის ფენის სისქისა და სინათლის შთანთქმელი ნაწილაკების კონცენტრაციისაგან. (3) განტოლების გამოყენების დროს მიღებულია, რომ შეფერილი შენაერთი არ იცვლება ხსნარის განზავების ან სხვა ნივთიერებათა თანაბრისას, რომლებიც შეაქვთ ხსნარში ქიმიური ანალიზის დროს.

კოლორიმეტრიაში შეფერილ ნივთიერებას მზა სახით კი არ იღებენ, არამედ გარკვეული, ზოგჯერ საჭიროდ რთული ქიმიური რეაქციის 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 ჯგუფის ცენტრალურ იონს, ხოლო რეაქტივი იძლევა შეფერილი კომპლექსის კოორდინირებულ იონებს (ან მოლეკულებს). ასე მაგალითად, სპირენის განსაზღვრისათვის იგი გადაჰყავთ ამიაკურ კომპლექსში $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. კობალტის განსაზღვრა დამყარებულია კომპლექსური ანიონის $(Co(SCN)_4)^{2-}$ წარმოქმნაზე და ასე შემდეგ.

შეფერილი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქცია სტემატურად 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 გამოსახებას ისეთივე მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიაში, როგორც ნალექის ქიმიურ თვისებებსა და მის ხსნადობის ნაშრომს — წონითი ანალიზისათვის. კოლორიმეტრიაში შეფერილი შენაერთის წარმოქმნის რეაქციას უყენებენ მოთხოვნებს, რომლებიც წონით ანალიზში დალექვის რეაქციებისადმი 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 თვისებებზეა მათი საფეხურებრივი წარმოქმნა. კარგადაა ცნობილი კომპლექსური ჯგუფები კოორდინაციული რიცხვით 4 და 6. ხსნარში ასეთ შენაერთთა თანაბრად ნივთიერების კონცენტრაციის, pH-ისა და სხვა პირობების მიხედვით ხშირად წარმოიქმნება ჯგუფები ნაკლები კოორდინაციული რიცხვით. ამ ჯგუფებს არა იშვიათად შეფერვის სხვადასხვა ინტენსივობა და სხვადასხვა ფერი აქვთ.

ასე მაგალითად, თუ სამვალენტოანი 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 ლეზულობს უფრო წითელ ელფერს (შთანქმის მაქსიმუმის გადანაცვლება უფრო გრძელი ტალღებისაკენ).

წარმოქმნის (და დისოციაციის) საფეხურებრივი ხასიათი ცნობილია უმრავლესობა როდანიდული და იოდიდური კომპლექსებისათვის, მეტალების ფენოლეთან, ოქსიმეთანთან, ალიზარინთან და სხვა კომპლექსებისათვის. ამ გარემოებებს არსებითი მნიშვნელობა აქვს კოლორიმეტრიული ანალიზისათვის. ამას გარდა, საჭიროა მხედველობაში მიღება შეფერილი შენაერთების სხვა თვისებებისა, როგორცაა, მაგალითად, მდგრადობა დროში.

კოლორიმეტრიული ანალიზის დროს საკვლევი ხსნარის შეფერვას ჩვეულებრივ ადარებენ სტანდარტული ხსნარის შეფერვას, რომელიც განსასაზღვრავი ელემენტის ცნობილი 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 მოლცულა იყოს, მაგალითად NH_3 , H_2O_2 და სხვა.

რეაქტივის კონცენტრაციის გავლენა. რეაქტივის კონცენტრაციის გავლენის ზასიათი კოლორიმეტრიულ ანალიზში ჩანს შემდეგი მაგალითიდან. განვიხილოთ ზრტყელ, გამჭვირვალეში მალალ ცილინდრში მოთავსებული რალაც რაოდენობის შეფერილი ხსნარით სინათლის შთანთქმა, ამასთან, ხსნარის შეფერვას აკვირდებიან ზემოდას.

თუ შეფერილი კომპლექსი ძლიერ მცირედ დისოცირდება, მაშინ ხსნარის განზავებისას სინათლის შთანთქმელი ცენტრების რაოდენობა არ იცვლება. ამიტომ ზემოდან დაკვირვების დროს ჩვენ ვერ ვამჩნევთ შეფერვის ცვლილებას. ხოლო თუ განზავებისას 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 განზავებისას იცვლება უფრო მეტად, ვიდრე კონცენტრაცია. უკანასკნელ შემთხვევაში ლაპარაკობენ ხსნარის ბერის კანონიდან გადახრაზე.

შეფერვის ინტენსივობის შედარებითი შესუსტება (ზემოდან დაკვირვებისას) აღვნიშნოთ Δ -ით. ეს სიდიდე წარმოადგენს მოცემული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობასა და განსაზღვრავი ნივთიერების საერთო კონცენტრაციის შორის პირდაპირპროპორციულობიდან გადახრის ზომას.

სიდიდის კავშირი კომპლექსის მდგრადობასა და ხსნარის კონცენტრაციასთან შეიძლება შემდეგნაირად დამყარდეს. აღვნიშნოთ, როგორც ყოველთვის, კომპლექსის დისოციაციის ხარისხი α -ით. ხსნარის შეფერვის ინტენსივობა პროპორციული იქნება დაუდისოცირებელი ნაწილის კონცენტრაციის, ე. ი. სიდიდის $(1-\alpha)$. თუ საწყის ხსნარში დისოციაციის ხარისხი იყო α , ხოლო p -ჯერ განზავებისას გახდა αp , მაშინ შეფერვის ინტენსივობის შესუსტება (ზევიდან დაკვირვებისას) იქნება

$$\Delta = (1-\alpha) - (1-\alpha p) = \alpha p - \alpha \quad (6)$$

რეაქტივის სიჭარბის გარეშე კომპლექსის დისოციაციის კონსტანტა [განტოლება (5), თუ $n=1$] შეიძლება შემდეგნაირად დავუწეროთ (თუ ხსნარის საწყის კონცენტრაციას C -თი აღვნიშნავთ)

$$K_{კომ} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} \approx \alpha^2 C \quad (7)$$

(რადგანაც α სიდიდე ჩვეულებრივ მცირეა ერთთან შედარებით), ხსნარის p -ჯერ განზავების 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 ვპოულობთ

$$\Delta = \alpha \sqrt{p} - \alpha = \alpha (\sqrt{p} - 1) = \sqrt{\frac{K}{C}} (\sqrt{p} - 1). \quad (10)$$

(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 განსაზღვრული ყუარდლება მიექცეს ქიმიურ პირობებს (რეაქტივის სიჭარბის გაზრდა ა. შ.).

დაბოლოს, გადახრა (Δ) იზრდება p -ს დიდი მნიშვნელობების დროს, ე. ი. ისეთ შემთხვევაში, როდესაც საკვლევი და სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაციები შესაძლებელია განსხვავდებოდეს. პრაქტიკულად შეუძლებელია ჩვეულებრივ პირობებში არ აკმაყოფილებს (10) განტოლების პირობებს, ასეთ შემთხვევაში შენაერთებთან მუშაობის დროს საჭიროა რეაქტივის მეტი ინ ნაკლები სიჭარბის გამოყენება.

განსაზღვრავი იონის შეფერილ შენაერთში შეკავშირების ხარისხი შეიძლება დავახასიათოთ ფარდობით $\left[\frac{xR}{x} \right]$. (5) განტოლებიდან ჩანს, რომ ეს შეფარდება ერთნაირია ორ ხსნარში (მაგა-

ლითად, საკვლევსა და სტანდარტულში), თუ ამ ხსნარებში ჰარბი რეაქტივის ერთნაირი კონცენტრაციაა $[R] = \text{const}$. ამასთანავე, (5) განტოლებიდან ჩანს, რომ ეს მოთხოვნა არ არის დავაწერებული რეაქტივის და განსაზღვრავი იონის ფარდობით შემცველობისა (ე. ი. რეაქტივის „ჩერადობასთან“); შეფარდება $[XR] : [X]$ დამოკიდებულია ჰარბი რეაქტივის აბსოლუტურ კონცენტრაციაზე. ამიტომ კოლორიმეტრიაში ყველაზე არსებითი პირობაა, რომ საკვლევი და სტანდარტული 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 ალუზარინთან, დითიზონთან, ნიტროზონაფტოლთან და სხვ. ეს კომპლექსები ძალიან მკირდელ დისოციირდება და განზავებით დისოციაციის ხარისხის რამდენადმე გაზრდა შეუძლებელია რჩება. იმ კომპლექსების შემთხვევაში რომელთა დისოციაციის კონსტანტა $1 \cdot 10^{-8}$ რიგისა და უფრო მკირეა. ზემოთ აღწერილ თანაურ მოვლენებს, რომლებიც განზავებისას იჩენს თავს, არ აქვთ პრაქტიკული მნიშვნელობა. მაგრამ ბევრი შეფერილი კომპლექსი შესაძლებელია დისოციირდება, რის შედეგადაც განსაზღვრის მგრძნობიარობა მკირდება და შეიძლება ამან მნიშვნელოვანი შეცდომები გამოიწვიოს, საკვლევსა და სტანდარტულ ხსნარებში არაერთნაირი დისოციაციის გამო.

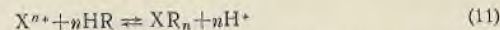
დისოციაციის შემცირებისა და მთელი რიგი შესაძლო შეცდომების აცილებისათვის ხშირად იყენებენ გამხსნელებს, რომლებიც წყალში კარგად ზავდება. ამ მიზნისათვის უფრო მოხერხებულია აცეტონი CH_3COCH_3 , რომელიც წყალს ნებისმიერი თანაფარდობით შეერევა. უმეტესობა ელექტროლიტების დისოციაცია აცეტონში ძლიერ მკირდება. კომპლექსის კოლორიმეტრიულ განსაზღვრისას ლუჯი როდანიდული კომპლექსის სახით აწარმოებენ 50%-იანი აცეტონის არეში, ე. ი. წყლისა და აცეტონის თანაბარი რაოდენობების ნარევი. აცეტონის მიმატება სასარგებლოა ზოგიერთ სხვა შემთხვევაშიც.

ამის გარდა, კოლორიმეტრიაში იყენებენ შეფერილი კომპლექსების ექსტრაქციას, მაგალითად $\text{HFe}(\text{SCN})_4$, მეტალების ოქსიქინოლინატებსა 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 მკირდება. ამის გარდა, ექსტრაქცია განსაზღვრის მგრძნობიარობის მკვეთრად გაზრდის საშუალებას იძლევა, რადგან შეფერილი შენაერთი გამოიწვილება წყლის ფაზის დიდი მოცულობიდან არაწყალ-გამხსნელის მკირე 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 ხსნარებშია 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 $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{BiJ}_4]^-$, 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.

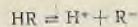
სუსტი მჟავების ანიონებთან მეტალების კომპლექსების წარმოქმნისათვის საჭიროა სხვა პირობები. ანალოგიურად მეტალების ოქსიჰიდოლით, დამეთილგლიოქსიმით და მსგავსი დამლუქავებით დალექვის პროცესისა, შეფერილი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქცია ხშირად არ მიდის ძლიერ მჟავე არეში, ან მიდის არასრულად. რეაქტივად განსახილველ შემთხვევაში იღებენ სუსტ მჟავას HR . ამ მჟავას ურთიერთმოქმედება განსაზღვრავს იონთან X^{n+} ხასიათდება წონასწორობით.



განსაზღვრავი კომპონენტის შეფერილ შენაერთში XR_n საკმაოდ სრულად გადასაყვანად საჭიროა გარკვეული ხარისხით შევამციროთ წყალბად-იონთა კონცენტრაცია. რეაქტივს არსებითად წარმოადგენს სუსტი მჟავის 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.

ნოქვამო მაქსიმალურად დასაშვებ მჟავიანობის შესახებ არ ნიშნავს, რომ მეტალის სუსტი მჟავის ანიონთან კომპლექსის მიღების რეაქცია უნდა ჩატარდეს ყოველთვის რაც შეიძლება ტუტე არეში. წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შემცირება გარკვეულ სიღლიმდე, როგორც ნოქვამო იყო, საჭიროა განსაზღვრავი იონის შეფერილ შენაერთში სრულად გადაყვანისათვის. თუმცა ხსნარის pH -ის შემდგომი გაზრდა ზოგჯერ იწვევს თანამდე პროცესებს, რომლებიც აუარესებენ განსაზღვრის პირობებს.

მოკლედ განვიხილოთ ასეთი თანაური პარაცეზის მთავარი ტიპები, რომლებიც საჭიროა ფოქონით მხედველობაში კოლორიმეტრიული განსაზღვრების დროს. ჰიდროქსიდების ნალექების წარმოქმნა. OH^- იონების კონცენტრაციის გაზრდისას ზოგიერთი კომპლექსი იშლება მეტალთა ჰიდროქსიდების წარმოქმნით. სამედიკალური რეინის იონები ფენოლებთან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსებს: ასე ფენოლთან $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ წარმოიქმნება $[\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}]^{2+}$ იონთადალ შეფერილი კომპლექსური იონი. ხსნარის pH -ის გაზრდით 4-ის ზეფით იისფერი შეფერვა ქრება და ილექება რეინის ჰიდროქსიდი. გაუფერულების ანალოგიურ მოვლენებს ამჩნევენ შეფერილი შენაერთების ხსნარების pH -ის გადიდებისას, მაგალითად, ტიტანისა სალიცილმჟავასთან, ფოსფორმოლიბდენმჟავას ხსნარის შემთხვევაში და სხვა. ახალი შეფერილი შენაერთის წარმოქმნა. pH -ის გაზრდით იზრდება რეაქტივის ანიონების კონცენტრაცია, დისოციაციის წონასწორობის მარჯვნივ გადაინაცვლის გამო:



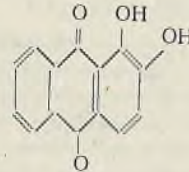
* (H^+) ზედა ზღვარს თითოეული შემთხვევისათვის საზღვრავენ ექსპერიმენტუალ ან გამოითვლიან, თუ ცნობილია წარმოქმნილი კომპლექსის დისოციაციის კონსტანტა და რეაქტივის დისოციაციის კონსტანტები, როგორც მჟავის.

დასაწყისში ეს იწვევს, როგორც ზემოთ იყო ნათქვამი, განსაზღვრავი იონის შეფერილ შენაერთში უფრო სრულ შეკავშირებას. მაგრამ ხსნარის pH-ის შემდგომი გადიდებით ზოგჯერ შეზღუდული სხვა შენაერთების წარმოქმნა, ასე, მაგალითად, სამვალენტოვანი რკინა, გარემოს

pH-ის მიხედვით, სალიცილის შეფასთან $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ COOH \end{smallmatrix})$ შემოკლებით H_2Sal წარმოქმნის სამ სხვადასხვა შენაერთს. თუ $pH < 2$ -ზე, ყველა ეს შენაერთი არამდგრადია, და რკინის მარილის ძლიერ მჟავა 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 რკინის 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 $[FeSal_3]^{2-}$ წარმოქმნის გამო. სხვადასხვა შედგენილობისა და შეფერვის შენაერთების წარმოქმნა შემჩნეულია სხვა შემთხვევებშიც; როგორც, მაგალითად, მეტალების კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას, ალუზარინით, ლითონთან და სხვ. ყველა ასეთ შემთხვევაში, მართალია, წარმოიქმნება მტკიცე კომპლექსები, მაგრამ, როგორც წინა ჩგუფში, კოლორიმეტრიული განსაზღვრა სიჭიროა შესრულებს ხსნარის pH-ის გარკვეულ ინტერვალში.

რეაქტივის შეფერვის ცვლილება. მთელ რიგ მნიშვნელოვან შეთოდებში იყენებენ ნიუთერებებს, რომლებიც იმავე დროს იცვლიან თავის შეფერვას ხსნარის pH-ის სიდიდის მიხედვით. ამის ტიპურ მაგალითს წარმოადგენს ალუმინის კოლორიმეტრიული განსაზღვრა ალუზარინით.

ალუზარინი



ალუმინთან წარმოქმნის წითლად შეფერილ შენაერთს. იგი არ წარმოიქმნება ძლიერ მჟავა იონში, ზემო ალუზარინი მფერო სხვა მეტალების კომპლექსების მსგავსად, სუსტი მჟავას ანიონთან.

ბრაქტეცული ალუმინის სრული შეკავშირება შეფერილ კომპლექსში შემჩნეულია მხოლოდ მაშინ, როდესაც $pH \geq 4,5$ -ზე. თუმცა ალუზარინი, ყვითელი ფერის ნიუთერება, ინდიკატორს წარმოადგენს მაშინაც, როდესაც $pH > 5,5$ -ზე, იგი შესამჩნევად იცვლის შეფერვას მოწითალო-ოისფერი მარილის წარმოქმნის გამო. ამგვარად, ალუმინის გარეშეც მიიღება ხსნარის წითელი შეფერვა, რასაც შეუძლია ღლი შეცდომა გამოიწვიოს.

მსგავს შემთხვევებშიაც კოლორიმეტრიული განსაზღვრის ჩატარება სიჭიროა ხსნარის pH-ის გარკვეულ ინტერვალში: ერთ საზღვარს წარმოადგენს pH-ის სიდიდე, რომლის დროსაც განსაზღვრავი იონი სიჭიროდ შეკავშირდება შეფერილ შენაერთში, მეორე საზღვარს წარმოადგენს pH-ის სიდიდე, რომლის დროსაც თვით რეაქტივი მნიშვნელოვნად იწეებს ფერის შეცვლას, ე. ი. ინდიკატორის თვისების გამოვლინებას.

სხვა მეტალების იონებთან შეფერილი შენაერთების წარმოქმნა. ამა თუ იმ კატიონის X კოლორიმეტრიული განსაზღვრა ხშირად უხლებათ სხვა კატიონების V, Z და ა. შ. თანაობისას, რომლებსაც pH-ის გადიდებისას, აგრეთვე შეუძლია წარმოქმნას შეფერილი კომპლექსები იმავე რეაქტივთან. ასე მაგალითად, სპილენძი წარმოქმნის ლითონთან 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 ლითონთან წარმოქმნიან მსგავს შეფერილ შენაერთებს.

§ 65. სინათლის შთანთქმის გაზომვის მეთოდი
ფოტომეტრიულ ანალიზში

კოლორიმეტრიული ანალიზის გამოყენებისას ხსნარის შეფერვის ინტენსივობას ჩვეულებრივ საზღვარეულ იმავე შენაერთის შემცველი ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარის (ეგრეთ წოდებული სტანდარტული ხსნარის) შეფერვასთან შედარებით. თვალთა ადვილი შესამჩნევია ხსნარების ელფერების განსხვავება, რამდენაღმე უფრო ძნელია შეფერვის ინტენსივობის განსხვავების შემჩნევა. მაგრამ ეიზუალური დაკვირვებისას ძნელია დადგენა, რა ხარისხით განსხვავდება ორი ხსნარის ფერი ან შეფერვის ინტენსივობა. ამიტომ რაოდენობრივი დახასიათებისათვის საჭიროა გათანაბრება ფერის ან სინათლის ორი ნაკადის ინტენსივობისა, რომლებიც ვადის საკვლევ და სტანდარტულ ხსნარებში. ამას სხვადასხვა გზით აღწევენ: კონცენტრაციის შეცვლით, ფენის სისქის შეცვლით და სინათლის ნაკადის ინტენსივობის შეცვლით დიფერავმის საშუალებით. შესაბამი მეთოდები აღწერილია ქვემოთ, ყველა ამ მეთოდის და აგრეთვე ფოტოელექტრული მეთოდების განხორციელებისათვის, საჭიროა განსასაზღვრაფი 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 წონაყს. ასეთი ნივთიერების შედგენილობა ზუსტად უნდა უბასუხებდეს ფორმულას. კოლორიმეტრიაში საწყისი ნივთიერებად იყენებენ სუფთა მეტალებს ან ეანგეულებს, 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 მგრძნობიარობის გამო მუშაობისათვის სარგებლობენ ძლიერ განზავებული სტანდარტული ხსნარებით.

განსასაზღვრაფი მეტალის შემცველობა სტანდარტული ხსნარის 1 ლ-ში ჩვეულებრივ შეადგენს 1 გ, 0,1 გ და ნაკლებს. ამიტომ ასეთი ხსნარების მომზადებისას საჭიროა ზომების მიღება პიღროლიზისადმი მდგრადობის გასაზრდელად და ა. შ.

მეტალის გარკვეული რაოდენობა, რომელსაც სტანდარტული ხსნარის გაზომილი მოცულობა შეიცავს, გადაყავთ შეფერილ შენაერთში იმავე პირობებში, როგორშიაც საკვლევ ხსნარში. ამის შემდეგ ხსნარების შეფერვის ინტენსივობას ადარებენ ერთ-ერთი ქვემოთ აღწერილი წესით.

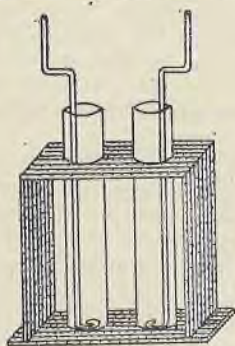
სტანდარტული სერიების მეთოდი (სკალის მეთოდი). საკვლევი ხსნარის შეფერვას ადარებენ სხვადასხვა კონცენტრაციის სტანდარტული ხსნარების სკალის სერიის შეფერვასთან. ასეთი სკალის მოსამზადებლად იღებენ სინჯარების წყებას (ჩვეულებრივ 10 ან 15 ცალს) ან პატარა საზომ კოლებებს, ამისთან ყველა ჭურჭლის ფორმა, ზომა და მინის 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 საკვლევი 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 ნივთიერების შემცველობას.

კოლორიმეტრიული გატიტრვა (დუბლირების მეთოდი). ამ მეთოდის მიხედვით კოლორიმეტრულ განსაზღვრას ახდენენ შემდეგნაირად. იღებენ ორ ერთნაირ ჭურჭელს, ერთში ასხამენ საკვლევე შეფერილ ხსნარს, ზოლო მეორეში საჭირო რეაქტივების ხსნარს, შემდეგ კი მეორე ჭურჭელში თანდათან ასხამენ ბიურეტის სტანდარტულ ხსნარს. სტანდარტულ ხსნარს უმატებენ მანამდე, სანამ ორივე ჭურჭელში ხსნარების ერთნაირი ინტენსივობის შეფერვა არ ექნება.

ორივე ხსნარს ადარებენ ერთნაირ პირობებში (მოცულობა, რეაქტივების კონცენტრაცია და ა. შ.), ამ შემთხვევაში შეფერვის ერთნაირი ინტენსივობა მიიღება ორივე ჭურჭელში განსაზღვრავი ნივთიერების თანაბარი რაოდენობის შემთხვევაში. ამ შეფერვის მისაღებად დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა



ნახ. 63. ხელსაწყო კოლორიმეტრიული ტიტრისათვის.

ცნობილია, აგრეთვე ცნობილია მისი კონცენტრაცია. მაშასადამე, ადგილი ანალიზისათვის აღებულ საკვლევე ხსნარში მყოფი ნივთიერების რაოდენობის გამოანგარიშება.

განსაზღვრას ასრულებენ ჩვეულებრივ დიდ ფართო სინჯარებში (ტევადობით 50—70 მლ), რომელთაც თან ახლავს მინის ვრძელი სარეველები (ნახ. 63); სინჯარებს დგამენ ღია შტატივში. შეფერვას ადარებენ გაფანტული სინათლის გამოყენებით თეთრი სუფთა ქაღალდის ფონზე. ერთ სინჯარაში ასხამენ რეაქტივსა და საკვლევი ხსნარის გარკვეულ რაოდენობას, მეორეში კი რეაქტივს და აზავებენ იმავე მოცულობამდე, როგორიც აქვს ხსნარს პირველ სინჯარაში. სტანდარტულ ხსნარს ასხამენ ბიურეტში ან, უკეთესია მიკრობიურეტში. ამის შემდეგ მეორე სინჯარაში თანდათან ასხამენ

სტანდარტულ ხსნარს და თან ურევენ, ვიდრე ორივე სინჯარაში შეფერვის ინტენსივობა ერთნაირი არ გახდება. კოლორიმეტრიული ტიტრის მეთოდით მუშაობის ტექნიკა დაწვრილებით აღწერილია მეცამეტე თავში.

კოლორიმეტრი. ორივე აღწერილ მეთოდში საკვლევი და სტანდარტული ხსნარების შეფერვის ინტენსივობის გათანაბრება ხდებოდა ნივთიერების 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.

საკვლევა და სტანდარტულ ხსნარებს ასხამენ ბრტყელ მინის ფსკერიან ცილინდრულ ჭურჭელში 1 და 2. მათი აწვე-დაწვეა შეიძლება ამწევი 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.

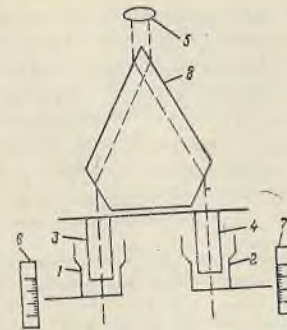
სინათლის სხივთა სელა კოლორიმეტრში ნაჩვენებია წყვეტილი ხაზით, სინათლის ნაკადი მოდის ქვემოდან, გაივლის ცილინდრების (3 და 4) ფსკერქვეშ მყოფ შეფერილი ხსნარის ფენას და შემდეგ ხვდება პრიზმაში (8).

პრიზმის დანიშნულებაა, რომ ერთმანეთისაგან საკმაოდ დაშორებული 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 წარმოებებს გამზომი სკალებით.

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 გადვილებსათვის მოხერხებულია საკვლევი 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.

ამწევი მექანიზმის ხრახნის ბრუნვით ცვლიან სტანდარტული ხსნარის ფენის სისქეს მანამ, ვიდრე ორივე ნახევარი ოკულარის მხედველობის არისა არ იქნება ერთნაირად შეფერილი.

* კოლორიმეტრთა ზოგიერთ სისტემებში, პირიქით, უძრავად არის დამაგრებული 1 და 2 ცილინდრული ჭურჭელი ხსნარებისათვის, ხოლო 3 და 4 მთლიან ცილინდრებს შეუძლია გადაინაცვლება ზემოთ და ქვემოთ.



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.

თუ სტანდარტული ხსნარი n -ჯერ უფრო კონცენტრირებული იყო, ვიდრე საკვლევი ხსნარი, მაშინ ორივე ნახევარის ოკულარის მხედველობის არისა ერთნაირი შეფერვა ექნება სტანდარტული ხსნარის ფენის ნაკლები სისქის დროს, რომელიც უდრის e_d ამ დროს, ცხადია, სიდიდე e_d . 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

$$C_x = \frac{O_{\text{სტ.}}}{I_x} \cdot I_{\text{სტ.}}$$

სადაც $C_{\text{სტ.}}$ სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაციაა.

კოლორიმეტრიულ განსაზღვრას ასრულებენ შემდეგნაირად. საკვლევი ნივთიერების ხსნარის ცნობილ რაოდენობაში განსაზღვრავ კომპონენტს ვადაიყვანენ შეფერილ შენაერთში. მიღებულ ხსნარს ათავსებენ საზომ კოლბაში, ჩვეულებრივ სარგებლობენ 50 მლ ტევადობის საზომი კოლბით. ხსნარს საზომ კოლბაში აზავენ ზუსტად ჰდმდე. შემდეგ მიღებული ხსნარის ნებისმიერ ნაწილს ასხამენ კოლორიმეტრის ცილინდრულ ჭურჭელში ისე, რომ შიგა ცილინდრი იყოს ჩაშვებული ხსნარში. ზუსტად ასევე ამზადებენ სტანდარტულ ხსნარსაც, ხოლო მას ათავსებენ კოლორიმეტრის მეორე ჭურჭელში.

საჭიროა გვახსოვდეს, რომ კოლორიმეტრი მოწყობილია კონცენტრაციით თანაფარდობის გასაზომად. კოლორიმეტრის ცილინდრები არ გამოდგება მოცულობების გასაზომად, ამიტომ ხსნარებს, როგორც ნაიქვამი იყო, აზავენ განსაზღვრულ მოცულობაში, საზომ კოლბებში, გამოანგარიშების შედეგად ნახულობენ კონცენტრაციას ან ნივთიერების რაოდენობას ხსნარის მთელ მოცულობაში, რაც უდრის სამუშაოდ იღებულ საზომი კოლბის მოცულობას (მაგალითად 50 მლ).

ასე, მაგალითად, თუ სტანდარტულ ხსნარიან კოლბაში 1 მგ რკინაა, $I_x = 5$ სმ, ხოლო $I_{\text{სტ.}} = 3$ 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 იღებულა 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 ბეჭი ხსნარის ჩასხმა ცილინდრებში, რადგანაც ფენის სისქის შემცირებისას სითხე გადმოიღვრება ჭურჭლიდან და შეიძლება გაფუჭდეს სარკე, რომელიც მოთავსებულია ხელსაწყოთა ქვედა ნაწილში. მეორე მხრივ, ხსნარის ფენა არ უნდა იქნეს ძლიერ მკირე, რადგანაც სითხის ზედაპირსა და შიგა ცილინდრის ქვედა ზედაპირს შორის დარჩება ჰაერის ფენა ან ბუშტი მუშაობის დამთავრების შემდეგ ცილინდრული ჭურჭლები (1, 2) უნდა დაუშვან სულ ბოლომდე* და მხოლოდ ამის შემდეგ ამოიღონ ცილინდრები ბუდიდან (მათი გატეხის ან შიგა ცილინდრის მინის დაზიანების თავიდან ასაცილებლად).

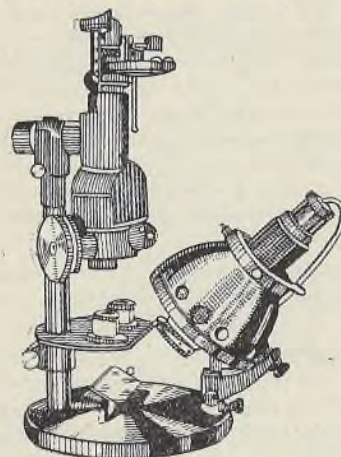
ხსნარიანი ცილინდრული ჭურჭლის ამოღებისას იმედროულად ზედა (შიგა) ცილინდრის ქვეშ შედგამენ ჰიქას და წყლით რეცხავენ ზედა მთლიან ცილინდრს გამრეცხი კოლბიდან. შემდეგ მას ამშრალენ ფილტრის ქაღალდით.

დიაფრაგმიანი ფოტომეტრი. სინათლის ნაკადის ინტენსივობის შეცვლა შეიძლება გამოვიყენოთ დიაფრაგმის საშუალებით. ჰულფრიხის ტიპის ΦM მარკის ფოტო-

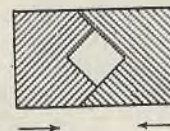
* კოლორიმეტრების სისტემებში, რომელშიც გარე ცილინდრები (1, 2) მუდმივი სიმაღლისაა, საჭიროა ცილინდრების (3, 4) აწევა რაც შეიძლება მაღალ მდგომარეობაში.

შეტრში (ნახ. 65) იყენებენ ორი ფირფიტისაგან შემდგარ დიაფრაგმებს, რომლებსაც აქვთ ამონაპერი (ნახ. 66). ხრახნის საშუალებით (ნახატზე არაა ნაჩვენები), რომელიც გამოშვებულ დისკოსთანაა შეერთებული, ფირფიტებს შეუძლიათ იმოძრაონ, როგორც ისრებით ნაჩვენები, ისე საწინააღმდეგო მიმართულებითაც. ამასთან დაკავშირებით დიაფრაგმის ზერელი შესაბამისად მცირდება ან ღიადდება.

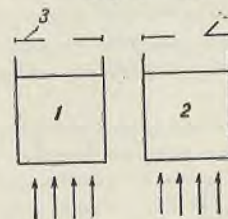
ხელსაწყოში ორი ასეთი დიაფრაგმაა 3 და 4 (ნახ. 67). გაზომვისათვის გამოყენებულია სინათლე, რომელიც ახლოა მონოქრომატულიან. ამისათვის იყენებენ შუქფილტრებს, რომლებიც სპექტრის მხოლოდ მცირე ნაწილს ატარებს. ასეთი



ნახ. 65. ΦM ფოტომეტრის საერთო ზედი.



ნახ. 66. ΦM ფოტომეტრის დიაფრაგმის სქემა.



ნახ. 67. ΦM ფოტომეტრში კიუვეტებისა და დიაფრაგმების განლაგება: 1, 2—კიუვეტები; 3—4 დიაფრაგმები.

შუქფილტრების ანაწყოები მოთავსებულია ხელსაწყოში ზედა ნაწილში. ამას გარდა დიაფრაგმის (3, 4) ზემოთ მოთავსებულია ოპტიკური სისტემა, რომელიც 293 გვერდზე აღწერილის ანალოგიურია.

ფოტოელექტროკოლორიმეტრი ($\Phi E K$). ზემოთ აღწერილია ვიზუალური კოლორიმეტრიული მეთოდების მთელი რიგი. ამ მეთოდებით მუშაობის დროს შეფერილობის ან ხსნარის ფერის ინტენსივობის გაზომვას აწარმოებენ თვალთა უშუალო დაკვირვებით. ამ ვიზუალური მეთოდების გარდა, იყენებენ აგრეთვე კოლორიმეტრის 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 არქონას. ფოტოელემენტის სხვადასხვა ტიპი განსხვავდება სპექტრის სხვადასხვა ნაწილისადმი მგრძნობიარობის მიხედვით. სელენის ფოტოელემენტის სპექტრალურ მგრძნობიარობა ახლოს არის თვალის სპექტრალურ მგრძნობიარობასთან. ამასთან დაკავშირებით ვიზუალური კოლორიმეტრიისათვის დამუშავებული მეთოდების გამოყენება შეიძლება ყოველგვარი სიძნელის გარეშე ფოტომეტრიისათვის სელენის ფოტოელემენტის გამოყენებისას.

ვერცხლის სულფიდის ფოტოელემენტების (ფსც) სპექტრალური დახასიათება მეკეთრად განსხვავდება თვალის სპექტრალური მგრძნობიარობისაგან. მთავარი განსხვავება ისაა, რომ ვერცხლის სულფიდის ფოტოელემენტები ძლიერ მგრძნობიარეა ინფრაწითელი სხივებისადმი. ამიტომ ამ ფოტოელემენტების გამოყენებისას, რომლებიც საერთოდ რომ ითქვას, უფრო მგრძნობიარეა, საჭიროა მთელი რიგი დამატებითი პირობები, რადგანაც მრავალი ნივთიერება, რომლებიც ვიზუალური დაკვირვებისას უფერულია, შთანთქავს სინათლის ვერცხლის სულფიდის ფოტოკოლორიმეტრში დაკვირვებისას. ასე მაგალითად, წყალი ასევე 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.

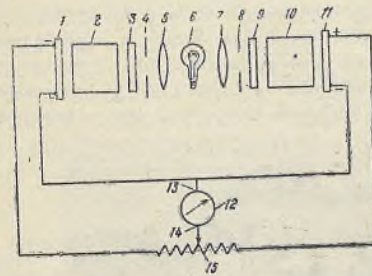
ორმხრიანი ფოტოკოლორიმეტრები უფრო მოხერხებულია, რადგან ასეთი ხელსაწყოებით ანათვალი ნაკლებად არის დამოკიდებული მანათობელი ხელსაწყოთა წრედში დენის მერყეობაზე. ორმხრიანი ფოტოკოლორიმეტრის სქემა ნაჩვენებია 6-ე ნახაზზე. სინათლე ნათურიდან (6) ვადის ორ ურთიერთსაწინააღმდეგოდ მიმართულ კონდენსატორში (5 და 7) ორ დიფრაქციაში (4, 8), ორ შუქფილტრში (3, 9) და ორ კიუვეტში (2, 10). ერთში ასხია საკვლევი ხსნარი, მეორეში გამოსნეული (ან ხსნარი შედარებისათვის). შემდეგ სინათლე ეცემა ფოტოელემენტებზე (1, 11).

ფოტოელემენტი (1) ავზანის დენს გალვანომეტრის (12) გავლით კლუმა (მომკერი) 13-დან 14-საკენ. შემდეგ დენი გაივლის წინააღობის (15) მარცხენა ნაწილს და ბრუნდება ფოტოელემენტთან (1). ფოტოელემენტიდან (11) დენი გალვანომეტრის გავლით მიემართება უკუმიმართულებით, ე.ი. 14 კლემიდან 13-საკენ ფოტოელემენტის (11) დადებითი პოლუსიდან დენი მიდის წინააღობის (15) მარჯვენა ნაწილის გავლით, შემდეგ გაივლის გალვანომეტრის (14) კლემიდან 13-საკენ, რის შემდეგ ბრუნდება ფოტოელემენტის (11) უარყოფით პოლუსთან. ამგვარად დენი ორივე ფოტოელემენტიდან, გალვანომეტრის გავლით, საწინააღმდეგოდ მიმართულებით მიდის.

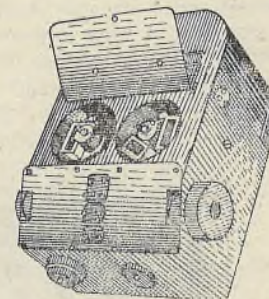
ორივე ფოტოელემენტის ერთნაირი განათებისა და ერთნაირი მგრძნობიარობის გალვანომეტრის ისარი არ გადაიხრება. თუ ერთ-ერთ კიუვეტში არის გამხსნელი, ხოლო მეორეში — შეფერილი ხსნარი, მაშინ წარმოიქმნება ორივე ფოტოელემენტის ფოტოელექტრული დენების გარკვეული სხვაობა. ამ სხვაობის გაზომვა შეიძლება უშუალოდ გალვანომეტრით (12). სხვაობის კომპენსირება შეიძლება აგრეთვე მცოცხე კონტაქტის გამზომ წინააღობაზე (15) გადანაცვლებით. წინააღობის კომპენსირება აგრეთვე შეიძლება გამზომი დიფრაქციების (4, 8) გამოყენებით. სხვადასხვა ხელსაწყოში იყენებენ გაზომვის სხვადასხვა სქემებს.

69-ე ნახაზზე ნაჩვენებია $\Phi\Xi K-M$ სისტემის ფოტოკოლორიმეტრის საერთო ხედი, მრავალ ხელსაწყოში ოპტიკური და ელექტრული ნაწილები დაფარულია ხელსაწყო პანელით.

განსაზღვრის სიზუსტე ფოტოკოლორიმეტრით მუშაობისას, ისე, როგორც ყველა კოლორიმეტრული განსაზღვრისას, დამოკიდებულია, უპირველესად ყოვე-

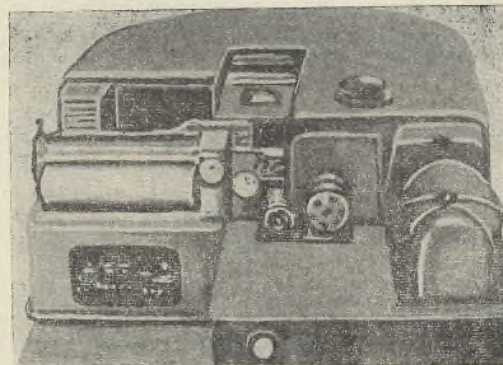


ნახ. 68. ორმხრიანი ფოტოკოლორიმეტრის სქემა: 1, 11—ფოტოელემენტები; 2, 10—კონვერტები; 3, 9—შუქფილტრები; 4, 8—დიაფრაგმები; 5, 7—კონდენსორები; 6—გამანათებელი; 12—გალვანომეტრი; 13, 14—გალვანომეტრის კლემები; 15—წინალობა.



ნახ. 69. $\Phi\Xi K-M$ სისტემის ფოტოკოლორიმეტრი.

ლისა, კომპონენტის შეფერილ შენაერთში გადაყვანისას ქიმიური პირობების დაცვაზე. შეფერვის ინტენსივობის გაზომვისას ფოტოკოლორიმეტრები, განსაკუთრე-

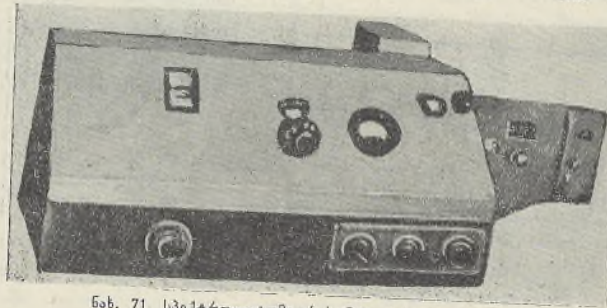


ნახ. 70. სპექტროფოტომეტრ $C\Phi-2$ -ის საერთო ხედი.

ბით ორმხრიანი, იძლევა საკმაოდ კარგ შედეგებს, თუ დაცულია მუშაობის გარკვეული პირობები.

ფოტოელემენტებს, თვალის მსგავსად, აქვთ ზოგიერთი ნაქლი, 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 ხელოვნური განათებისას. როგორც აღნიშნული იყო, ყველა კოლორიმეტრიული მეთოდის სიზუსტე და მგრძნობიარობა ძლიერ იზრდება შუქფილტრების გამოყენებისას.

ქიდეგ უფრო სრულყოფილია სპექტროფოტომეტრები. ამ ტიპის ხელსაწყოთა შორის, რომლებსაც ამჟამად სსრ კავშირში უშეებენ, შეიძლება დავასახელოთ შემდეგი: ხელსაწყო **СФ-2** აღჭურვილია თვითნაწილობით (ნახ. 70), იძლევა სრული სპექტრის შთანთქმის მრუდს ხილულ ნაწილში, ხელსაწყო **СФ-4** კვარცის ოპტიკით (ნახ. 71) შთანთქმის სპექტრების შესწავლის საშუალებას იძლევა ხილულსა



ნახ. 71. სპექტროფოტომეტრის **СФ-4** საერთო ხედი.

და ულტრაიისფერ ნაწილში. აგრეთვე შესაძლებელია სინათლის შთანთქმის გაზომვა მოცემული ტალღის სიგრძის შემთხვევაში.

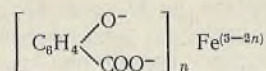
სპექტრომეტრი საშუალებას იძლევა გაიზომოს შთანთქმა ტალღის ისეთი სიგრძის დროს, რომელიც ზუსტად შეესაბამება შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმს, ასეთი განსაზღვრები უფრო მგრძნობიარეა და ამ დროს უკეთ არის დაცული ბერის კანონი.

კოლორიმეტრიული განსაზღვრის მანალიტეზი

§ 66. რკინის განსაზღვრა

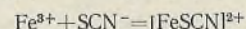
რკინის სამვალენტოვანი იონები წარმოქმნის შეფერილ შენაერთებს სხვადასხვა ორგანულ და არაორგანულ რეაქტივთან.

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

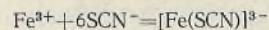


არაორგანული რეაქტივებიდან ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ როდანიდ-იონებს, რომლებიც წარმოქმნის წითელი ფერის რამდენიმე კომპლექსს.

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:

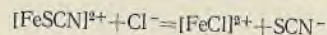


შეფერვის ინტენსივობა, კომპლექსებისა, რომლებსაც არაერთნაირი რაოდენობით აქვთ კოორდინირებული როდანიდ-იონები, სხვადასხვანაირია; ის მით მეტია, რაც მეტი როდანიდ-იონები შედის კომპლექსურ ჯგუფში.

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 საკმარისად დიდი და ზუსტად ერთნაირი, როგორც საანალიზო, ისე სტანდარტულ ხსნარებში.

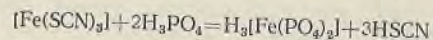
წინააღმდეგ შემთხვევაში რკინის ერთი და იგივე რაოდენობისას ორივე ხსნარის შეფერვა ერთნაირი არ იქნება, რადგანაც ისინი იქნება შემდგარი სხვადასხვა შედგენილობის კომპლექსებისაგან. საჭიროა ხსნარის შესამჩნევად შემაჯავებ, pH-ის გადიდების მოპყვება რკინის მარილის პიდროლიზი და ფუძე მარილების ან პიდროფანგების წარმოქმნა. ამ შემთხვევაში კალიუმის როდანიდის დამატებისას შეფერვა შეიძლება სრულიადაც არ გამოჩნდეს.

შესამაჯებლად 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 სულ-უფრო მეტ რაოდენობას შეზოჭავს ქლორიდ-იონები და როდანიდული რეაქციის მგრძნობიარობა შემცირდება.

ანალოგიურ მოვლენას ამჩნევენ ფოსფორმჟავასა და ფოსფატების თანაობისას, მაგალითად:



ზოგიერთი სხვა ანიონი (ფტორიდ-ტარტრატ-არსენატ-აცეტატ-იონები) აგრეთვე აჯავშირებენ რკინას ნაკლებად დისოცირებულ შენაერთებში.

თუ ხსნარში ქლორიდ-იონებია და ზოგიერთი სხვა, რომლებიც შეფერვას ასუსტებს, მაშინ ყველაზე უკეთესია ჯერ დალექონ რკინა ამონიუმის პიდროფან-გით, 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 საანალოზო და სტანდარტულ ხსნარებში ერთნაირი იყოს.

ხელშემშლელი 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 ალდგენს სამვალენტოვან რკინას ორვალენტოვანად.

დამჟანგველთა (მაგალითად, KMnO_4 , Br_2 და სხვ.) უმნიშვნელო რაოდენობები, რომლებიც საკვლევ ხსნარში იმყოფება, ხელს არ უშლის, რადგანაც ჩვეულებრივ როდანიდს დიდი სიჭარბით იყენებენ, იგი მაშინვე აღადგენს ძლიერ დამჟანგავებს. თუმცა აზოტოვანი მჟავა 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 აზოტმჟავით შემჟავებულ წყალში ხსნიან რკინა-ამონიუმის შაბის $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ წონას და ხსნარს აზავენ წყლით 1 ლ-მდე.

შაბის წონაკის სიდიდის გაანგარიშება ადვილია. შაბის მოლეკულური წონა 964,4, რკინის ატომური წონა 55,85. მაშინ

$$964,4 \text{ გ} - 111,7 \text{ გ}$$

$$x - 0,1 \text{ გ}$$

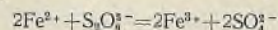
$$x = \frac{964,4 \cdot 0,1}{111,7} = 0,863 \text{ გ.}$$

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 აზავენ, ამისათვის იღებენ პიპეტით 25 მლ სტანდარტულ ხსნარს, გადაიტანენ 250 მლ-იან საზომ კოლბაში, მიუმატებენ ხსნარს 5 მლ აზოტმჟავას და შემდეგ მიიყვანენ წყლით ჭდემდე და მოუხრევენ.

ანალიზის მსვლელობა. მოგვყავს 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 ბრტყელსკერიან კოლბაში. მეორე ასეთივე კოლბაში ასხამენ 25 მლ გამოზდილ წყალს. შემდეგ თითოეულ კოლბაში ასხამენ თითო მლ (1 : 1) განზავებულ აზოტმჟავას და შეაქვთ ხსნარში ამონიუმის პერსულფატის 2—3 კრისტალი, ორივე კოლბას საათის მინით დახურვის შემდეგ აცხელებენ მღუღარე წყლის აბაზანაზე 10 წუთს, ამ დროს ორვალენტოვანი რკინა იქანგება:



შემდეგ კოლბის შიგთავსებს აცივენ ოთახის ტემპერატურამდე და გადაასხამენ კოლორიმეტრის ცილინდრებში. თითოეულ ცილინდრში ასხამენ კალიუმის ან ამონიუმის* როდანიდის დაახლოებით 10%-იანი ხსნარის 5—5 მლ-ს და კარგად ატრევენ. ამის შემდეგ საკვლევ წყლიან ცილინდრს დგამენ იმ ცილინდრის ვერტიკალურად, რომელშიც მოთავსებულია იგივე რეაქტივები და იმავე რაოდენობით, და უკანასკნელში ბიურეტიდან წვეთ-წვეთობით ამატებენ რკინა-ამონიუმის შაბის

* 10 გ NH_4SCN ან KSCN ხსნიან წყალში და აზავენ 100 მლ-მდე. ხსნარს ინახვენ მუქი მინის ჭურჭელში.

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 გამოხდილ 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 ვიღებდით 25 მლ წყალს, ანუ ლიტრის 1/40 ნაწილს.

$$x = V \cdot 0,01 \cdot 40,$$

სადაც V სტანდარტული ხსნარის მილილიტრების რიცხვია.

საპონტროლო კითხვები

1. წყალსაღების წყალში რკინის განსაზღვრისათვის შეასრულეს შემდეგი ოპერაციები: ა) 25 მლ საანალიზო წყალს დაუმატეს 1 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავა; ბ) მიუმატეს პერსულფატი, გააცხელეს; გ) მიუმატეს როდანიდის 10%-იანი ხსნარის 5 მლ; დ) შესაღებელ ცილინდრში აიღეს საცვლედი ხსნარის მოცულობის ტოლი გამოხდილი წყალი; ე) დაუმატეს 5 მლ ამონიუმის როდანიდის ხსნარი; ვ) მიყრობიურეტიდან 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 დაღმქვას ფოსფატით აზოტმჟავა ხსნარიდან, ბისმუტის ფოსფატის გაფილტვრით მოცილების შემდეგ კი რკინის განსაზღვრას როდანიდული მეთოდით. შეიძლება თუ არა ასეთი მეთოდის რეკომენდება?

3. სამვალენტოვანი რკინის განსაზღვრისათვის ათი სინჯის ყველა ხსნარს დაუმატეს აზოტმჟავა და ამონიუმის როდანიდი. შემდეგ რეაგენტებით იღებდნენ თითოეულ სინჯს და საზღვრავდნენ რკინას კოლორიმეტრიული გატიტვრით, რომელ სინჯეშია მოსალოდნელი არასწორი შედეგები?

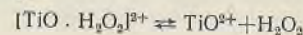
§ 67. ტიტანის განსაზღვრა

ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრა დამყარებულია წყალბადის ზეჟანგთან რეაქციაზე. ტიტანი ხსნარში ჩვეულებრივ იმყოფება ტიტანილის იონის TiO^{2+} სახით. ტიტანის მარილის მჟავა ხსნარზე წყალბადის ზეჟანგის დამატებისას წარმოიქმნება ყვითლად შეფერილი მიერთების პროდუქტი:



შეფერვის ინტენსივობას ადარებენ კოლორიმეტრში სტანდარტული ხსნარის შეფერვის ინტენსივობასთან. შეიძლება აგრეთვე სტანდარტული სერიების ან კოლორიმეტრიული გატიტერის მეთოდით სარგებლობა.

შეფერილი შენაერთის დახასიათება. ტიტანის ზეჟანგის შენაერთის მღვრლობა დიდი არ არის, მისი დისოციაციის კონსტანტა უდროს $1 \cdot 10^{-4}$. ამიტომ წყალბადის ზეჟანგის არასაქმარ სიჭარბისას ან ხსნარის განზავების დროს, ხდება მნიშვნელოვანი დისოციაცია:



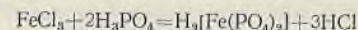
და შეფერვა სუსტდება. ტიტანის შეფერილ შენაერთში სრულ შესაჯავშირებლად საჭიროა წყალბადის ზეჟანგის რაღაც სიჭარბე.

ყვითლად შეფერილი ტიტანის ზეჟანგის შენაერთი მიიღება მხოლოდ მჟავე: ხსნარებში. pH-ის გაღივებისას შეფერვა სუსტდება ან სრულებით ქრება შეფერილი კომპლექსის სხვა შედგენილობის უფერულ შენაერთად გარდაქმნის გამო.

ხელშემშლელი ელემენტები. ზოგიერთი ანიონი ტიტანის იონთან წარმოქმნის მის ზეჟანგთან 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 ჰიდროჟანგის სახით. ამ დროს ხუთვალენტოვანი ვანადიუმი და ექვსვალენტოვანი მოლიბდენი რჩება ხსნარში NaVO_3 და Na_2MoO_4 -ის სახით. ტიტანის ჰიდროჟანგს კი შემდეგ ხსნიან გოგირდმჟავაში. ცერიუმს აცილებენ მცირედ 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 შემთხვევაში ქლორიდული კომპლექსის ყვითელი შეფერვა შეიძლება ავიცილოთ ფოსფორმჟავას დამატებით, რომელიც რკინას ბოჭავს უფერულ კომპლექსურ შენაერთში:



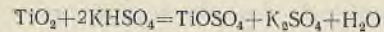
ამ ხერხის უარყოფითი მხარე იმაშია, რომ ფოსფორმჟავა კომპლექსს წარმოქმნის ტიტანთანაც, ეს კომპლექსი ნაკლებად მდგრადია, მაგრამ ტიტანის ზეჟანგური შენაერთის შეფერვა რამდენადმე სუსტდება და რეაქციის მგრძნობიარობა მცირდება.

ყველაზე უკეთესია ტიტანისა და რკინის დალექვა ამონიუმის ჰიდროჟანგით, მიღებული ნალექების გაფილტვრით გამოყოფა და შემდეგ მათი გახსნა გოგირდმჟავაში. რკინის სულფატის მჟავე 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 გამოწვლილებაში. ტიტანის (IV) ქლორიდი არ გამოიწვლილება ეთერით.

და ბოლოს, ტიტანის განსაზღვრისათვის შავ მეტალებში და შენადნობებში ხშირად რკინის დაცილებებისათვის იყენებენ კუპფერონს (იხ. § 23). ეს ხერხი იმაზეა დამყარებული, რომ ტიტანის კუპფერონატი ვაცილებით ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე ორვალენტოვანი რკინის კუპფერონატი. ტიტანის იონისა და ორვალენტოვანი რკინის შემცველ ხსნარზე იმატებენ კუპფერონის ხსნარს, სანამ ტიტანის

* ფტორიდების მოქმედებით ტიტანის ზეჟანგოვანი შენაერთის ყვითელი შეფერვის გაუფორღების მოვლენაზე დამყარებულია ფტორის შენაერთების განსაზღვრის კოლორიმეტრიული მეთოდი. მეთოდი მდგომარეობს ფტორიდის სათანაო ხსნარის დამატებაში ტიტანის ყვითელი ზეჟანგოვანი შენაერთის ხსნარზე. შეფერვის შესუსტება დამატებული ფტორიდის პროპორციულია.

კუპფერონატის ბაცი ყვითელი ნალექის ნაცვლად დაიწყებს გამოყოფას რკინის კუპფერონატის ყაიისფერი ნალექი. ასე აცილებენ ტიტანს რკინის ძირითადი მასიდან. ტიტანთან ერთად დალექილი, რკინის მცირე რაოდენობა არ უშლის ხელს განსაზღვრას. შემდეგ კუპფერონატს გაახურებენ და მიღებულ ტიტანის ორქანგს ალღობენ კალიუმის ჰიდროსულფატთან.



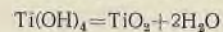
ტიტანილის სულფატს ხსნიან გოგირდმჟავაში და ტიტანს საზღვრავენ კოლორიმეტრიულად.

სტანდარტული ხსნარის მომზადება. ჩვეულებრივ სარგებლობენ ტიტანის სულფატის ხსნარით, რომლის 1 მლ-ში 0,1 მგ ტიტანია. 0,2 გ ტიტანის ორქანგს შეუტრევენ პლატინის ან ფაიფურის ტიგელში რვაჯერ მეტ კალიუმის ჰიდროსულფატთან ან ჰიროსულფატთან; ნარევს ალღობენ ბენზინისა ან გაზის ნათურაზე.

ტიგელს ახურებენ სუსტ ალზე მხოლოდ მუქ-წითელ ვარვარებამდე, სანამ ტიგელში მყოფი მასა არ გალღვება და სითხე სრულიად ერთგვაროვანი არ გახდება. შემდეგ შენაილობს აცივებენ, გადაიტანენ ტიგელიდან ჭიქაში, ასხამენ ჭიქაში 50—60 მლ 10%-იან გოგირდმჟავას და ჭიქის შიგთავსს აცხელებენ, შენადნობს კი მინის ფილთაქვით აწვრილმანებენ. შენადნობი თითქმის არასოდეს არ იხსნება სრულად და ტიტანის რალაც ნაწილი რჩება ნალექში. შემდეგ ნალექს გაფილტვრით გამოყოფენ, ხოლო ფილტრატს აზავენ 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 პიპეტით გადააქვთ ჭიქაში, აცხელებენ მას ადუღებამდე და ტიტანს ლექავენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით, უკანასკნელის ოდნავ ჰარბად დამატებით (სუსტ სუნამდე). რამდენიმე წუთის შემდეგ, როცა ნალექი ჭიქის ფსკერზე მოგროვდება, მას არამკვრივ (თეთრზოლიან) ფილტრში გაფილტვრით გამოყოფენ და რეცხავენ ცხელი წყლით. ფილტრს ნალექთან ერთად აშორებენ და ახურებენ 900—1000° C-ზე.

ამასთანვე ტიტანის ჰიდროქსიდი კარგავს წყალს:



ტიტანის ორქანგს წონიან და ანგარიშობენ ტიტანის რაოდენობას გამზადებული ხსნარის 1 მლ-ში. ჩვეულებრივ 1 მლ ხსნარში 0,1 მგ-ზე მეტი ტიტანია. მაშინ ხსნარს აზავენ 5%-იანი გოგირდმჟავით იმ ანგარიშით, რომ ხსნარის 1 მლ-ში იყოს 0,1 მგ ტიტანი.

ანალიზის მსვლელობა. ტიტანის კოლორიმეტრული 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 ისეთივე 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 მანათი მოცულობა ორივე ცილინდრში ერთნაირი იყოს. საჭიროების დროს ერთერთ ცილინდრში უმატებენ მცირედენ 5%-იან გოგირდმჟავას.

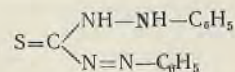
ტიტანის რაოდენობის გამოანგარიშებისათვის დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობას ამრავლებენ ტიტანის შემცველობაზე ამ ხსნარის ერთ მლ-ში.

§ 68. ტყვიის განსაზღვრა

ტყვიის იონები წარმოქმნის შეფერილ შენაერთებს ზოგიერთ არაორგანულ რეაქტივთან. ასე მაგალითად, ნატრიუმის სულფიდთან ტყვია წარმოქმნის შავი ფერის სულფიდს, კალიუმის ქრომატთან — ყვეთელი ფერის ქრომატს და ა. შ. ამ შენაერთებს იყენებენ ტყვიის მცირე რაოდენობის კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის. მაგრამ განსაზღვრა გართულებულია აღნიშნული მარილების უხსნადობით, რის გამოც საჭიროა სპეციალური ზომების მიღება უხსნადი შენაერთების კოლოიდურ სუსპენზიად შენარჩუნებისათვის.

კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას უკეთეს შედეგებს იღებენ მთელი რიგი ორგანული რეაქტივების გამოყენების დროს, რომელთაგან უმეტესი გამოყენება ლითიონს აქვს. ეს რეაქტივი შეფერილ შენაერთს წარმოქმნის არა მარტო ტყვიის იონებთან, არამედ ურთიერთმოქმედებს აგრეთვე ბევრი სხვა მეთალის იონებთან, მაგალითად ვერცხლისწყლის, ვერცხლის, სპილენძის, თუთიის, კადმიუმისა და ა. შ. თუმცა სხვადასხვა იონებთან ლითიონი ურთიერთმოქმედებს არაერთნაირ პირობებში, კერძოდ ღიდი მნიშვნელობა აქვს გარემოს pH-ის სიდიდეს, ხსნარის სათანადო მჟავიანობის შერჩევისას შეიძლება ტყვია განისაზღვროს ზოგიერთი ჩამოთვლილი იონების თანაობისასაც. მხოლოდ სხვების წინასწარი მოცილება აუცილებელია. ტყვიის (და სხვა კატიონების) განსაზღვრისას ლითიონური მეთოდის მთავარ უპირატესობას წარმოადგენს რეაქციის განსაკუთრებული მაღალი მგრძნობიარობა; ლითიონი იძლევა შესამჩნევ წითელ შეფერვას 0,005 მკგ (5 მიკროგრამ) ტყვიასთან. ლითიონის მაღალი მგრძნობიარობის გამო ანალიზისათვის საჭიროა რეაქტივისა და ჭურჭლის ზედმიწევნით ბეჯითად გასუფთავება. მძიმე მეთალების უმნიშვნელო კვალი იწვევს შეფერვის ცვლილებას დამიჯავართ შეცდომებთან.

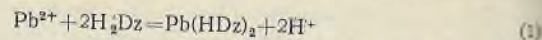
რეაქტივისა და შეფერილი შენაერთების დახასიათება. ლითიონის (ლითიონილიოკარბაზონის)



მოლეკულაში გოგირდის ატომის გავლენით NH ჯგუფის პირველი და აგრეთვე მეორე წყალბადის ატომები იძენენ მჟავურ თვისებებს და მეთალით ჩანაცვლების უნარს კომპლექსური მარილების წარმოქმნით.

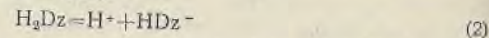
გოგირდთან უფრო ახლოს მდგომი წყალბადის ატომის მჟავური თვისება უფრო მკვეთრად გამოსახული, ვიდრე მეორე წყალბადის ატომის მჟავური თვისება. ამის შესაბამისად ლითიონი მჟავე ხსნარში წარმოქმნის მხოლოდ ერთიან-ცვლებულ კომპლექსურ მარილებს: წყალბადის მეორე ატომის ჩანაცვლება ხდება მხოლოდ ძლიერ ტუტე არეში. ტყვიისა და სხვა მეთალების კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის მნიშვნელობა აქვს ერთიან-ცვლებული მარილების წარმოქმნას.

რეაქცია ტყვიის იონებსა და დითიზონის შორის შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ*:

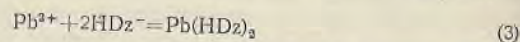


როგორც თვით რეაქტივი, ისე წარმოქმნილი ტყვიის დითიზონატი წყალში მკურნელ ხსნადია, ამიტომ რეაქციისათვის იყენებენ დითიზონის ქლოროფორმში CHCl_3 ან ოთხქლორიან ნახშირბადად CCl_4 ხსნარს. დითიზონის ხსნარს ამ გამხსნელებში მწვანე ფერი აქვს, ხოლო ტყვიის დითიზონატი ქლოროფორმს ან ოთხქლორიან ნახშირბადად აძლევს წითელ ფერს. პრაქტიკულად ასე იქცევიან ტყვიის მარილის წყალხსნარზე ამატებენ დითიზონის (მწვანე ფერის) არაწყალხსნარს და ნარევეს ენერგიულად ანჯღრევენ. ქლოროფორმი ან ოთხქლორიანი ნახშირბადი თითქმის უხსნადია წყალში და ნჯღრევის შემდეგ არაწყალხსნარის ფაზა გამოეყოფა წყლისას. ამ შემთხვევაში ორგანულ გამხსნელს ექნება არა მწვანე, არამედ წითელი ფერი, რადგან ის შეიცავს რეაქციის დროს წარმოქმნილ ტყვიის დითიზონატს.

ტყვიის მარილის წყალხსნარის დითიზონის არაწყალხსნართან შენჯღრევის დროს დითიზონის მოლეკულების რომელიაღაც ნაწილი გადადის წყალხსნარში და ნაწილობრივ დისოცირდება იონებად:



დითიზონის ანიონები უერთდება რა ტყვიის კატიონებს, წარმოქმნის ტყვიის დითიზონატს:



ტყვიის დითიზონატი თითქმის უხსნადია წყალში, მაგრამ კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელში; ამიტომ ის მაშინვე გადადის არაწყალფენაში და აწითლებს მას. (3) რეაქციის მიმდინარეობის გამო, (2) რეაქციის წონასწორობა ინაცვლებს მარჯვნივ, თანაც დითიზონის იონებისა და მოლეკულების კონცენტრაცია მცირდება. ამიტომ ორგანული გამხსნელიდან წყლის ფაზაში ხელახლა გადადის H_2Dz -ის მოლეკულების რომელიაღაც რაოდენობა. H^+ -თა ხელსაყრელი კონცენტრაციის დროს პროცესი მანამდე მიდის, სანამ მთელი ტყვია არ შევა რეაქციაში დითიზონთან, ხოლო ტყვიის დითიზონატი გაიხსნება ორგანულ გამხსნელში.

(2) და (3) განტოლებიდან ჩანს, რომ ტყვიის დითიზონატის წარმოქმნისათვის უფრო ხელსაყრელი პირობები იქმნება იმ შემთხვევაში, როდესაც ანიონების HDz^- კონცენტრაცია წყლის ფაზაში მაქსიმალურია. HDz კონცენტრაცია, თავის მხრივ, დამოკიდებულია წყლის ფაზის pH-ის სიდიდეზე.

განსახვრისათვის საჭირო pH-ის სიდიდის გაანგარიშება შეიძლება დითიზონის, როგორც მჟავას, დისოციაციის კონსტანტისა და ტყვიის დითიზონატის უმდგარდობის კონსტანტიდან. გამოანგარიშება აჩვენებს, რომ ტყვიის დითიზონატის წარმოქმნა ხდება როდესაც pH-ის მნიშვნელობა ხსნარში 5-დან 11-მდეა. უფრო მაღალი მჟავიანობის შემთხვევაში ტყვია არ ურთიერთმოქმედებს დითიზონთან. ტუტე აერში კი, როდესაც $\text{pH} > 11$ -ზე ტყვიის დითიზონატი იშლება პლუმბიტის წარმოქმნით.

ორგანულ გამხსნელში ტყვიის დითიზონატის წითელ შეფერვას ადარებენ კოლორიმეტრში ან კოლორიმეტრიულ გაციტერის მეთოდით სტანდარტული ხსნარის შეფერვასთან.

* დითიზონს, რომელიც ორფუტხიან მჟავას წარმოადგენს, შემოკლებით ასე წერენ H_2Dz .

ლითონის ხსნარის მომზადება და გასუფთავება. ლითონი შედარებით იდვილად იჭანება, ჭანსაყუთებით ტუტე არეში. ღებანგვის პროდუქტები შედგირილია და ხელს უშლიან კოლორი-
მეტრიკებას. ლითონის გასუფთავებისათვის შემდეგნაირად იქცევიან. ლითონის წონავს 30—
40 გ ხსნიან 100 მლ ქლოროფორმში (ან თხევალური ნახშირბადში); ფილტრირებენ უხსნადი ნაშ-
თის მოსაცილებლად და ფილტრატს თანმიმდევრობით ანჭრევენ გამყოფ ძაბრში ამონიუმის
პლარტინგის განზავებული (1 : 100) ხსნარის მცირე ულუფებითან. ამ პირობებში ლითონი წარ-
მოქმნის ამონიუმის მარილს და გადის წყლის ფაზაში, ხოლო მინარევები რჩება ქლოროფორმში.
მინარევების შემცველი ქლოროფორმის ფენის მოშორების შემდეგ, ლითონის ამიყურ ხსნარს
უმატებენ 50—100 მლ ქლოროფორმს, შემდეგ ხსნარს შეამჯავებენ 1%-იანი გოგირდმჟავის ხსნა-
რით და შენეობით გამოწვლილად სუფთა ლითონის ორგანული გამხსნელის ფენაში. ლით-
ონის ქლოროფორმიან ხსნარს ამორებენ წყლის ფაზისაგან და აზავებენ ქლოროფორმით 500
მლ-მდე. ხსნარს ინახავენ 1%-იანი გოგირდმჟავა ფენის ქვეშ მუქ ბოთლში.

ტყვიის მარილის სტანდარტული ხსნარის მომზადება. 0,160 გ ტყვიის ნიტრატზე ამატებენ
2—3 მლ აზოტმჟავას და მცირეოდენ 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 ტყვიას.

ტყვიის განსაზღვრა წყალში. განსაზღვრისათვის ყველაზე უფრო მარტივია კოლორიმეტრიული
გატიტრის გამოყენება. იღებენ 100 მლ-მდე ტევადობის ორ ცილინდრს (მოხერხებულია კარგად
მიხეჩილსაცობიანი საზომი ცილინდრებით სარგებლობა) და კარგად რეცხავენ ქრომის ნარევი-
თ, შემდეგ წყალსადენისა და გამოხდილი წყლით, რის შემდეგ ავლებენ აგრეთვე ორჯერ გამოხდილ
წყალს.

ანალიზის მსვლელობა. 0,0005-დან 0,01 მგ-მდე ტყვიის შემცველ საკვლევ
წყალს, ათავსებენ ერთ ცილინდრში, უმატებენ მას ნატრიუმის აცეტატის* 2%-
იანი ხსნარის 5 მლ-ს, შემდეგ ბიურეტიდან (ან ცილინდრული პიპეტით) უმატე-
ბენ მცირე რაოდენობით (თითო მლ) ლითონის ხსნარს და ენერგიულად ანჭრე-
ვენ რეაქტივის ყოველი ახალი რაოდენობის დამატების შემდეგ. ლითონის პირ-
ველი რაოდენობები სრულად რეაგირებს ტყვიასთან და ქლოროფორმის ფენა
იღებს წითელ ფერს. ლითონის ხსნარს მანამ უმატებენ, სანამ იგი ერთგვარი
სიყარბით არ იქნება დამატებული და ქლოროფორმის ფენა არ მიიღებს შუალედ
(შერეულ) შეფერვას.

ამის შემდეგ მეორე ცილინდრში ასხამენ ზუსტად ისეთივე მოცულობის ლით-
ონის ხსნარს. ამ ცილინდრში ასხამენ ნატრიუმის აცეტატის 2%-იანი ხსნარის
5 მლ და ცილინდრის (3) შიგთავსს ტიტრირებენ ტყვიის ნიტრატის სტანდარტული
ხსნარით. ამასთან კარგად ანჭრევენ სტანდარტული ხსნარის ყოველი ახალი
რაოდენობის დამატების შემდეგ. გატიტრებას წყვეტენ იმის შემდეგ, როგორც კი
მიიღება ორივე ცილინდრში არაწყალხსნარის ერთნაირი შეფერვა. გატიტრებაზე
დახარჯული ტყვიის მარილის სტანდარტული ხსნარის მოცულობის მიხედვით პოუ-
ლობენ საანალიზო ნიმუშში ტყვიის რაოდენობას.

* ნატრიუმის აცეტატის ხსნარი წინასწარ უნდა გასუფთავდეს მინარევებისაგან. ამისა-
თვის მას ანჭრევენ გამყოფ ძაბრში მცირე რაოდენობის ლითონის ხსნართან, ვიდრე უკანასკნელად
დამატებული ხსნარის მწიანე ფერი უცვლელი არ დარჩება.

ნ ა წ ი ლ ი მ ე ო რ ე

გივრიძევილი (მოცულობითი) ანალიზი
(რეაქციის რაოდენობის გაზომვაზე
დამყარებული მეთოდები)

მოცულობითი ანალიზის ზოგადი დებულებანი

§ 69. მოცულობითი ანალიზის მეთოდების ზოგადი დახასიათება

წიგნის ნაწილში, რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციის შესახებ (იხ. § 5), ნაჩვენებია იყო, რომ მთავარი მნიშვნელობა მეთოდების ორ ჯგუფს აქვს.

პირველ ჯგუფში ამა თუ იმ კომპონენტის შემცველობას არკვევენ რეაქციის პროდუქტის 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 კონცენტრაციას მოცულობით ანალიზში ჩვეულებრივ გამოსახვენ ნივთიერების გრამ-ეკვივალენტის რიცხვით ერთ ლიტრ ხსნარში. ამ რიცხვს ხსნარის ნორმალობა ეწოდება. ასე, მაგალითად, მწვანე ნატრიუმის 0,1 ნორმალური (შეკვეცილად 0,1 N) ხსნარი შეიცავს NaOH-ის 0,1 გრამ-ეკვივალენტს (ან 4 გ მწვანე ნატრიუმს) 1 ლ-ში.

ზოგჯერ კონცენტრაციის გამოსახატავად იყენებენ სხვა ხერხს, სახელდობრ, ხსნარების კონცენტრაციას წონით ერთეულებში გამოხატავენ — ხსნარის 1 მლ-ში ნივთიერების გრამების რიცხვით, ამ რიცხვს ტიტრი ეწოდება. სიტყვა „ტიტრიდან“ წარმოშობილია სხვადასხვა ტერმინი. გატიტრება ეწოდება ბიურეტიდან 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, კონცენტრაციას ჩვეულებრივ ხსნარის ნორმალობით გამოხატავენ.

რეაქტივის ხსნარს, რომლის კონცენტრაცია ზუსტადაა ცნობილი სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ან მარტივად სამუშაო ხსნარს

უწოდებენ*; ზოგჯერ ამავე მიზნისათვის იყენებენ ტერმინს ს ტ ა ნ დ ა რ ტ უ ლ ი ხ ს ნ ა რ ი.

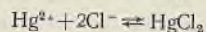
მოცულობითი ანალიზის მთავარი ღირსება განსაზღვრის სისწრაფეა, აგრეთვე მას ახასიათებს ნივთიერებათა სხვადასხვა ქიმიური თვისებების ფართოდ გამოყენების შესაძლებლობა. წონით ანალიზში რეაქტივის შესრულება საგულისხმო მომენტი, მხოლოდ მუშაობის დასაწყისში. დალექვის შემდეგ საჭიროა გარკვეული დროით დაცდა ნალექის სრული დაკრისტალებისათვის. შემდეგ საჭიროა გაფილტვრით მისი დაცილება და გაგარვარება. მაშინ, როდესაც მოცულობით ანალიზში რეაქტივის შესრულებისას (ე. ი. გატიტვრის 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 თვისებებებს. სახელობრ, განსაზღვრისას სხვადასხვა ტიპის ქიმიური რეაქტივის გამოყენების ფართო შესაძლებლობას.

ადრე განხილული მეთოდების პირველ ჯგუფში იყენებენ, უმთავრესად, უხსნადი შენაერთებისა და შეფერილი კომპლექსების წარმოქმნის რეაქციებს. მოცულობით ანალიზში იყენებენ დასახელებული ტიპების რეაქციებს, მაგრამ მათ გარდა სხვა რეაქციებსაც.

პალოდ-იონების წონითი განსაზღვრისას, მაგალითად, ნატრიუმქლორიდის ანალიზისას ქლორ-იონებს ლექვენ ვერცხლის ქლორიდის სახით. ნალექს გაფილტვრით აცილებენ, რეცხავენ, აშრობენ და წონიან. უკანასკნელი ოპერაციები მოცულობითი ანალიზის გამოყენებისას საჭირო აღარ არის. ასე მაგალითად, ნატრიუმქლორიდის ხსნარის გატიტვრა შესაძლებელია ვერცხლის ნიტრატის სამუშაო ხსნარით. ფერად ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატს. დასაწყისში ვერცხლ-იონები რეაგირებს ქლორ-იონებთან, რადგან ვერცხლის ქლორიდი უფრო მცირედ ხსნადია, ვიდრე ვერცხლის ქრომატი. როდესაც ხსნარში შეიქმნება ვერცხლის იონების მცირე სიჭარბე, წარმოიქმნება ვერცხლის ქრომატის მკვეთრად 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 საზღვრად აგრეთვე კომპლექსის წარმოქმნელი რეაქტივის გამოყენებით. მაგალითად ასე, ნატრიუმქლორიდის ხსნარის გატიტვრა შესაძლებელია ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატის $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 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.



გატიტვრის დამთავრების მომენტი, როდესაც ხსნარში ვერცხლისწყლის იონების მცირე სიჭარბე შეიქმნება, შესაძლებელია აღინიშნოს ვერცხლისწყლის იონებზე შესაფერი რეაგენტის, მაგალითად, დიფენილკარბაზონის მოქმედებით, რო-

* ტერმინს ს ა მ უ შ ა ო ხ ს ნ ა რ ი მაშინ იყენებენ, როდესაც სიტყვა „გატიტრების“ გარეშეც კხდია, რომ ლაბარაჟია გატიტვრაზე; ასე მაგალითად, რომ არ თქვან, „ტიტრირება“ გატიტრული ხსნარით“, ამბობენ „ტიტრირება სამუშაო ხსნარით“.

მელიც Hg^{2+} -ის იონებთან იძლევა ინტენსიურად შეფერილ ლურჯი ფერის შენაერთს, თუ ამგვარად გვეკოდინება ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატის სამუშაო ხსნარის მოცულობა, რომელიც დაიხარჯა ნატრიუმქლორიდის ხსნარის გატიტრებაზე, შესაძლებელია ქლორიდების შემცველობის გამოთვლა.

მოყვანილი მაგალითები მოწმობს იმას, რომ დაღეპვის 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 შენაერთთა საგულისხმო ჯგუფებისათვის. მოცულობით ანალიზში რეაქციის გამოყენებისას ასე მკვეთრად გამოხატული თვისებები სრულიადაც არ არის საჭირო. კიდევ მეტი, როგორც აღრე იყო აღნიშნული (იხ. § 5), ნალექის ან რეაქციის შეფერილი პროდუქტის წარმოქმნა, ჩვეულებრივ ხელს უშლის განსაზღვრას, რადგან ამნელებს დაკვირვებას ინდიკატორის შეფერვაზე.

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 უნარიც, 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: $G a n s a s a z l e r a v e n i e r e b e s a s a d a r e a k t i v s s o r i s u r t i e r t k e d e b a u n d a m i m d i n a r e o b d e s g a r k e v u l i s t e k i o m e t r i u l i s e f a r d e b i t$.

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.

თანამედ პროცესების გავლენის მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ მანგანუმის, ნიკელის ან კობალტის განსაზღვრა მათი მარილების გატიტრებით დამყანგავის სამუშაო ხსნარით ტუტე არეში. მანგანუმის, ნიკელის ან კობალტის მარილთა ხსნარების მწვავე ტუტით ან დამყანგავით დამუშავებისას გამოიყოფა უმაღლესი ჟანგვულების შავი ნალექები. ამ ჟანგვულებს ჩვეულებრივ არ ახასიათებს გარკვეული შედგენილობა; მაგალითად, ნიკელის დაღეპვისას ჩვეულებრივ მიიღება, ნარევი $Ni(OH)_2$ და $Ni(OH)_3$, გარდა ამისა, მანგანუმში ტუტე არეში ნაწილობ-

რაც იქანგება პირის უანგბადით და ასე შემდეგ. ამიტომ დამენგავის რაოდენობა, რომელიც დაიხარჯა დასახელებული ელემენტების დასაუნგად ტუტე არეში, სტეკიომეტრიულად ზუსტად არ უპასუხებს ნიკელის ან მანგანუმის რაოდენობას. ასეთ შემთხვევაში, როგორც ჩანს, მოცულობითი მეთოდი არ გამოდგება*.

ამავე დროს დალექვის რეაქციების გამოყენება შესაძლებელია დასახელებული ელემენტების დასადაცობად; დალექების გადაყვანა გარკვეული შედგენილობის (ქანგეულები ან სულფატები) წონით ფორმაში აღვილადა შესაძლებელი გაგარგარების შესაფერ პირობებში.

სხვა შემთხვევაში ზუსტი სტეკიომეტრიული თანფარდობის დარღვევა, როგორც ნათქვამი იყო, შესაძლებელია, გაპირობებული იყო გარეშე ნივთიერებების თანაობით, რომლებიც რეაგირებენ რეაქტივთან განსასაზღვრავი ნივთიერების მსგავსად. როგორც ჩანს, ვერცხლის ნიტრატის გატიტრით, როგორც განხილული იყო, არ შეიძლება ქლორის იონების კონცენტრაციების განსაზღვრა პალლიდების სხვა იონების ან ანიონების S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ და სხვ. თანაობისას. აგრეთვე არ შეიძლება ტუტის სამუშაო ხსნარით ძმარმქავის გატიტრება, თუ CH_3COOH -ის ხსნარში ურევია გოგირდმქავა ან ალუმინის მარილები.

მოცულობით ანალიზში გამოყენებული რეაქციებისადმი წაყენებული სხვა მოთხოვნებიდან შეიძლება დავასახელოთ შემდეგი. განსასაზღვრავ ნივთიერებასა და რეაქტივს შორის რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს დიდი სიჩქარით, რაც განსაკუთრებით საგულისხმოა პირდაპირი გატიტრისას. ხშირად 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 გატიტრებენ 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.

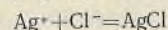
§ 70. ეკვივალენტობის ფიზიკური. ინდიკატორები

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 თანფარდობა. 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 შეუსვლედი) იონის კონცენტრაციის გამოთვლა, თუმცა ეს კონცენტრაცია შესაძლებელია მცირეა, ვიდრე კონცენტრაცია დარჩენილი განსასა-

* მეტად თუ ნაკლებად ზუსტი შედეგების მიღება მანგანუმისა და კობალტის შესახებ შესაძლებელია განსაკუთრებულ, ბევრთად შერჩეული რეაქციის პირობებში.

ზღვრავი იონისა. ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ, პირიქით, ხსნარში შეიქმნება რეაქტივის იონების სიჭარბე, ხოლო განსასაზღვრავი იონების წონასწორობა კონცენტრაცია იქნება მნიშვნელოვნად მცირე. როგორც ჩანს ეკვივალენტობის წერტილში ერთნაირი მუხტის ორივე იონთა კონცენტრაციები ტოლი იქნება. ასე, მაგალითად ვერცხლნიტრატის ნატრიუმქლორიდით გატიტვრისას შეიძლება დაიწეროს რეაქციის 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:

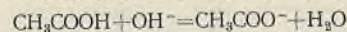
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{Lp_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,10^{-10}} = 1,10^{-5} \text{ გ-იონ/ლ}$$

ნატრიუმის ფოსფატის გატიტვრა 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.

$$[\text{Ag}^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

ამარმუჯავს გატიტვრა მწვავე ტუტით შეიძლება გამოვხატოთ განტოლებით:



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.

გატიტვრის იმ მომენტს, როდესაც ინდიკატორი იცვლის ფერს, უწოდებენ გატიტვრის დამთავრების წერტილს. როგორც ჩანს, საჭიროა ინდიკატორისა და გატიტვრის პირობების ისე შერჩევა, რომ გატიტვრის დამთავრების წერტილი დაემთხვეს ეკვივალენტობის წერტილს ან შესაძლო ფარგლებში ახლოს იყოს უკანასკნელთან.

საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმას, რომ ინდიკატორად არ შეიძლება ნებისმიერი ნივთიერების გამოყენება, რომელიც მგრძნობიარე ფერად რეაქციას იძლევა განსასაზღვრავ ნივთიერებასთან, თუ რეაქტივთან. ეკვივალენტობის წერტილის განხილული დამახასიათებელნი ჩანს, რომ გატიტვრისას არ არის საჭირო ნივთიერების მორეაგირე ნივთიერების მინიმალურ რაოდენობის, ან მისი არარსებობის მხოლოდ დადგენა. გატიტვრისას საჭიროა მორეაგირე იონთა თითოეული რეაქციისათვის რომელიმე დამახასიათებელი კონცენტრაციის აღნიშვნა. ასე მაგალითად, თუ ვერცხლნიტრატის ნატრიუმქლორიდით გატიტვრისას ინდიკატორად გამოიყენებენ მალალი მგრძნობიარეობის რეაქტივს ვერცხლზე (მაგალითად დითიზონს), მაშინ ეკვივალენტობის წერტილში ინდიკატორი არ შეიცვლის თავის ფერს. ვერცხლის კონცენტრაცია ეკვივალენტობის წერტილში უდრის $[\text{Ag}^+] = 1,10^{-5}$ გ-იონს/ლ. ეს კონცენტრაცია „დილია“ ზოგი მგრძნობიარე რეაქტივებისათვის ვერცხლზე, ამრიგად, ინდიკატორისა და მისი გამოყენების პირობების შერჩევა

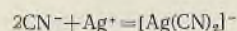
ვალენტური წერტილის მიღწევის შემდეგ წვეთური სინჯი ინდიკატორულ ქაღალდზე არ იწვევს წითელი ლაქის წარმოშობას.

გარე ინდიკატორით გატიტრება ნაელზე მოხერხებულია 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.

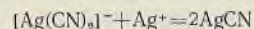
ხასიათის მიხედვით ასხვავებენ ინდიკატორთა შემდეგ ჯგუფებს.

1. ჩ ე ე 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 ო 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 გატიტრება 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 გატიტრებისას უფრო მოხერხებულია ინდიკატორად ვერცხლის იოდიდის ნალექის გამოყენება, რომელიც ყვითლად 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 გატიტრებისას ზოგჯერ იყენებენ ნივთიერებებს, რომლებიც ულტრაიისფერი სხივებით გაშუქებისას იცვლიან თავისი ნათების ხასიათს (გარემოს შეცვლასთან დამოკიდებულებით).

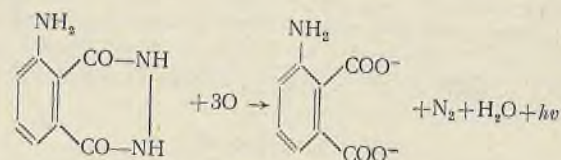
4. ო რ გ ა ნ უ ლ ი გ ა მ ხ ს ნ ე ლ ე ბ ი თ ე ქ ს ტ რ ა გ ი რ ე ბ ე ლ ი ინდიკატორები**. ასეთი ინდიკატორები ზოგ შემთხვევაში წარმატებითაა გამოყენებული შეფერილი ან მღვრიე წყალხსნარების გატიტრებისას; შეფერვის გამოცვლა შესამჩნევია ორგანული გამხსნელის ფენაში.

5. ფ ი ზ ი კ უ რ ა ქ 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 დაწვრილებით განხილულია 23-ე თავში.

* Е. М. 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-ფენოლურის) 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 დაჟანგვასთან. ქემილუმინისცენცია ნივთიერებისა, რომელსაც იყენებენ, როგორც ინდიკატორებს, პირველად შემჩნეული იყო 1928 წ. ბოლო დროს უფრო ხშირად იყენებენ ლუმინალს (ამინოფტალის მჟავას პიდრაზიდს). 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 გატიტვრა. თუ დავუმატებთ ლუმინოლს, H_2O_2 -სა და კატალიზატორს, მაშინ ხსნარი გატიტვრისას ეკვივალენტობის წერტილში იწყებს ნათებას.

ქემილუმინისცენტური ინდიკატორების უპირატესობა ფლუოროსცენტურებთან შედარებით ისაა, რომ პირველი არ მოითხოვენ სპეციალურ დანადგარს ულტრაიისფერი განათებისთვის; საკმარისია გატიტვრა ხდებოდეს ბნელ ოთახში.

ახლახან ქემილუმინისცენტური მეთოდები გამოიყენეს ზოგიერთი მეტალის* გასატიტრად ეთილენდიამინოტეტრაამჟამჟავის (EDTA) დახმარებით. მაგალითად, EDTA-ს ტუტე ხსნარს ლუმინოლისა და H_2O_2 თანაობისას ტიტრავენ სპილენძის მარილი; 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 ნაჩვენები იყო, განსაკუთრებით დიდ მნიშვნელობა აქვს მორეაგირე ნივთიერებების ურთიერთქმედების ქიმიკის 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 საინალიზოდ მომზადების დროს ხელის შემშლელი კომპონენტების მოსაცილებლად ან შესაყვამირებლად ყველა მეთოდში ფართოდ იყენებენ რეაქტივების სხვადასხვა ტიპს. მაგრამ განსაზღვრის ბოლო ეტაპი უმრავლეს შემთხვევაში დაკავშირებულია რეაქტივის ერთ-ერთ ტიპთან. რეაქტივის მიხედვით, ამათუ იმ კომპონენტის განსაზღვრის მეთოდს აკუთვნებენ მოცულობითი ანალიზის მეთოდების შესაბამის ჯგუფს. ასე მაგალითად, კალციუმის განსაზღვრა სილიკატებში შეიძლება შემდეგი გზით: სილიკატის დაშლის შემდეგ ხსნარს უმატებენ ლიმონიტს, რათა შეზოგონ ალუმინი და რკინა (კომპლექსის წარმოქმნის რეაქცია), შემდეგ ლექვენ კალციუმს ამონიუმის ოქსალატით (დალექის რეაქცია); კალციუმის ოქსალატის გარეცხილ ნალექს ხსნიან მჟავაში და განთავისუფლებულ მჟაუნმჟავას ტიტრებენ (ჟანგავენ) პერმანგანატით. მიუხედავად იმისა, რომ ანალიზის მსგელობისას გამოყენებულია რეაქტივის სხვადასხვა ტიპი, კალციუმის განსაზღვრის აღწერილ მეთოდს აკუთვნიან ჟანგვა-აღდგენის მეთოდთა ჯგუფს.

რეაქტივების ტიპების მიხედვით მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს ყოფენ ოთხ დიდ ჯგუფად: თითოეული ეს ჯგუფი ჩვეულებრივ, თავისთავად, შეიცავს რამდენიმე განსხვავებულ მეთოდს.

მჟავურ-ფუძოვანი გატიტრება (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 ნივთიერებებისაც, 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 გავაფართოვოთ ნივთიერებათა რიცხვი, რომელთა განსაზღვრა შესაძლებელია მჟავებით ან ფუძეებით გატიტრების საშუალებით.

გატიტრება დამჟანგავებითა და აღმდგენელებით. სამუშაო გატიტრულ ხსნარებად იყენებენ სხვადასხვა დამჟანგავებს (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, J_2 და ასე შემდეგ), ან აღმდგენელებს (TiCl_3 , CrCl_3 , HAsO_2 და სხვ.). დამჟანგავებითა და აღმდგენელებით გატიტრებას მეტად დიდი მნიშვნელობა აქვს, განსაკუთრებით მრავალი ელემენტის განსაზღვრისას, რომლებიც დ. ი. მენდელეევის პერიოდულობის სისტემის დიდი პერიოდების შუაშია; როგორც ცნობილია, ასეთ ელემენტებს ხშირად შეუძლია ვალენტოვნების შეცვლა საკმაოდ დიდ ზღვრებში. ჟანგვა-აღდგენის მეთოდები ფართოდაა გამოყენებული აგრეთვე ზოგი ორგანული ნივთიერების მრავალი ანიონის განსაზღვრისას და ასე შემდეგ.

დალექის მეთოდი. დალექის რეაქტივებს მოცულობით ანალიზში შედარებით იშვიათად იყენებენ. ნალექის წარმოქმნა რამდენადმე აძნელებს ინდიკატორის შეფერვაზე დაკვირვების. უფრო ფართოდ დალექის მეთოდებს იყენებენ პალიოდების 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 ზშირად მცირედ განსხვავდება ერთმანეთი-საგან თვისებებით. რომელიც ნაწილით სიმწვლეები გაპირობებულია კომპლექ-სების წარმოქმნის რეაქციების არასაკმარის შესწავლით. მიუხედავად ამისა, მოცუ-ლობით ანალიზში ცნობილია, კომპლექსების წარმოქმნის რეაქციებზე დამყარე-ბული მთელი რიგი მნიშვნელოვანი მეთოდები. ასე მაგალითად, ქლორიდების მოხერხებულად განსაზღვრა შესაძლებელია ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატის ხსნა-რით გატიტრისას (იხ. § 119). ასეთი მეთოდი საშუალებას იძლევა ქლორიდების განსაზღვრისას ვერცხლის მარილები შევცვალოთ ვერცხლისწყლის (II) ნიტრა-ტით და ამიტომ იგი საკმაოდ ფართოდაა გამოყენებული. აგრეთვე მეტად ფართო-დაა გამოყენებული მრავალი კატიონის გატიტვრა ეთილენდიამინტეტრამმრის მეფას საშუალებით, რომელიც მტკიცე კომპლექსებს წარმოქმნის კალციუმთან, მაგნიუმთან, რკინასთან, თუთიასთან, ტყვიასთან და სხვ.

კომპლექსური შენაერთების წარმოქმნაზე დამყარებული სხვა მეთოდებიდან შეიძლება დავასახელოთ სპილენძის ან ნიკელის გატიტვრა კალიუმციანიდის ხსნარით, აგრეთვე მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია ფტორიდული კომპლექ-სების წარმოქმნაზე და სხვ.

§ 72. ბატიტმრის სიზუსტე

მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრების სიზუსტე დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე. მთავარი მნიშვნელობა აქვს ინდიკატორისა და განსასაზღვრავი ნივ-თიერების ქიმიურ თვისებებს, აგრეთვე მოცულობის გაზომვის სიზუსტეს. ჩვეულებ-რივი ბიურეტებით გატიტრისას, გარკვეულ ჩვეუების მიღების შემდეგ, მოცუ-ლობის გაზომვა შესაძლებელია $\pm 0,01$ მლ სიზუსტით. თუ გატიტვრაზე დახარჯუ-ლია 25 მლ ხსნარი, მაშინ შეფარდებითი ცდომილება (D), რომელიც გაპირობე-ბულია მოცულობის არაზუსტი გაზომვით, შეადგენს

$$D = \frac{0,01 \cdot 100}{25} = 0,04\%.$$

პრაქტიკული დასკვნები შემდეგია:

1. განსაზღვრისათვის საჭიროა საანალიზო ნივთიერების ისეთი რაოდენობა, რომ მის გატიტვრაზე დაიხარჯოს არანაკლებ 10—20 მლ სამუშაო ხსნარი, რადგან ამ მოცულობის შემცირებისას მოცულობითი გაზომვის შეფარდებითი ცდომი-ლება იზრდება. მაგალითად, თუ გატიტვრაზე 10 მლ დაიხარჯა, მაშინ მოცულობის არაზუსტი გაზომვით გამოწვეული ცდომილება შეადგენს:

$$D = \frac{0,01 \cdot 100}{10} = 0,1\%.$$

და თუ გატიტვრაზე დაიხარჯა 1 მლ, მაშინ ცდომილება იქნება უკვე

$$D = \frac{0,01 \cdot 100}{1} = 1\%.$$

ე. ი. შედარებითი ცდომილება შეადგენს 1%.

2. განსაზღვრის შედეგების გამოსახვისას მხედველობაშია მისაღები მოცუ-ლობის გაზომვის ცდომილება და მის მიხედვით არ უნდა დაიწეროს ზედმეტი ნიშ-ნადი 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 ზერხებს. მაგალითად სარგებლობენ წონითი ბიურეტებით. 25 მლ ღაზარჯული ხსნარის აწონა $\pm 0,001$ გ (± 1 მგ) სიზუსტითაც კი მოცულობის გაზომვის საშუალებას იძლევა ისეთი ცდომილებით, რომელიც არ აღემატება სიდიდეს

$$D = \frac{0,001 \cdot 100}{25} = 0,004\%.$$

(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 მუდმივითი (ე. ი. ქიმიური სწრაფვის მცირე ენერგიით).

ამის შედეგად ეკვივალენტობის წერტილის მახასიათებლად მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები არასაკმარის მკვეთრად იცვლება, ამიტომ ძნელია გატიტრის დამთავრების წერტილის დადგენა.

შემდეგ ნაჩვენებია იქნება, რომ ორივე ეს მიზეზი ურთიერთკავშირშია. პირველი მათგანი უშუალოდ ურთიერთობაშია ინდიკატორის შერჩევასთან, ანუ 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.

ძმარმტყავს მწვავე ნატრიუმით გატიტრისას ეკვივალენტობის წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის აცეტატი. ამ მარილს ჰიდროლიზის შედეგად აქვს ტუტე რეაქცია (pH 9). ინდიკატორად რომ ლაქმუსი გამოვიყენოთ, რომელიც ფერს იცვლის მკაცრად ნეიტრალური არედან (pH 7) უკვე მცირე ვადახრისას, ცხადია,

* გატიტრის მაჩვენებელს ჩვეულებრივ გამოსახევენ ლოგარიტმული ფორმით, სახელდობრ $pT = -\lg [x]$, სადაც $[x]$ იონის (რეაქტივის ან განსასაზღვრავი კომპონენტის) კონცენტრაციაა, რომელზედაც ინდიკატორი მკვეთრად იცვლის ფერს. სპეციალური ინდიკატორებისათვის (სახამებელი და სხვ.) ამ მახასიათებელს ზოგჯერ სხვა ფორმაში გამოსახევენ, თუმცა გამოსახვის აზრი იგივე რჩება.

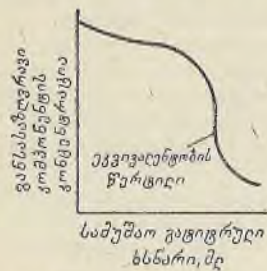
გატიტვრა არ იქნება ზუსტი. დასახელებული გატიტვისათვის იყენებენ მხოლოდ ინდიკატორს, სახელობარ, ფენოლფტალინს, რომელიც ნეიტრალურ და მჟავა არეში უფეროა. ის შეიფერება წითლად მხოლოდ სუსტ ტუტე არეში (pH 9), ე. ი. შეესაბამება ეკვივალენტობის წერტილის მოცემული გატიტვის დროს. ამგვარ და მოკიდებულებებს ვხვდებით მოცულობითი ანალიზის სხვა მეთოდებშიც.

ნათქვამიდან შეიძლება შემდეგი დასკვნა გავაკეთოთ: საუკეთესო ინდიკატორი (ამა თუ იმ გატიტვისას) ისაა, რომელიც იცვლის ფერს მორეაგირე იონების იმ კონცენტრაციებში, რომლებიც ეკვივალენტობის წერტილს შეესაბამება. სხვანაირად რომ ვთქვათ, ინდიკატორის გატიტვის 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 მეთოდების საყრდენით ზუსტად შესრულება ყოველთვის არ შეიძლება. ასე, როგორც ჩანს, მორეაგირე იონთა კონცენტრაცია ეკვივალენტობის წერტილში რამდენადმე იცვლება საწყისი კონცენტრაციების, ტემპერატურისა და სხვ. დამოკიდებულებით. შემდეგ, ძალიან ძნელი იქნებოდა გვეჩვენა ინდიკატორთა მეტად ფართო ანაწყოები, რათა შეგვეძლებოდა თითოეული შემთხვევისათვის შეგვეჩინა ინდიკატორი ზუსტად საჭირო მაჩვენებლით. ამ საკითხის უფრო დაწვრილებით განხილვისას ირკვევა, რომ არ არის აუცილებელი გატიტვის მაჩვენებელი და ეკვივალენტობის წერტილი ზუსტად ემთხვეოდეს. მრავალ შემთხვევაში ინდიკატორის გატიტვის მაჩვენებლის შესაძენვე გადახრას კონცენტრაციების მნიშვნელობიდან ეკვივალენტობის წერტილში არსებითი მნიშვნელობა არ აქვს, ე. ი. ცდომილება არ აღემატება მოცულობის არაზუსტ გაზომვას. სხვა შემთხვევებში, პირიქით, მცირე გადახრებ-

საც კი მიეყვარათ დიდ ცდომილებებთან. გატიტვის შეცდომის გასაანგარიშებლად, რაც ზემოთ ნათქვამითაა გაპირობებული, არსებობს რამდენიმე მეთოდი. ერთ-ერთი მათგანი უფრო დაწვრილებით აღწერილია 83—84 პარაგრაფებში.

თუ გატიტვის პროცესზე ზოგადად ვიმსჯელებთ, შეიძლება შემდეგი შევნიშნოთ. გატიტვისას იცვლება ორივე მორეაგირე კომპონენტის კონცენტრაცია. ერთი (ან ორივე) მორეაგირე კომპონენტის კონცენტრაციის შეცვლის დამოკიდებულება დამატებული სამუშაო ხსნარის რაოდენობაზე (მოცულობაზე) გამოისახება გატიტვის მრუდით. გატიტვის მრუდი ეკვივალენტობის წერ-



ნახ. 72. ნივთიერების კონცენტრაციის ცვლა გატიტვის პროცესში (გატიტვის მრუდი).

ტილის მახლობლად ხასიათდება მეტად თუ ნაკლებად მკვეთრი ნახტომითა და გადახრით. განვიხილოთ გატიტვის მრუდის უფრო მარტივი და ზოგადი მაგალითი (ნახ. 72). აბსცისთა ღერძზე გადაზომივენ მიმატებული სამუშაო ხსნარის

* შევნიშნავთ, რომ ინდიკატორის გატიტვის მაჩვენებელი და კონცენტრაციები გამოისახება ერთი ხასიათის ერთეულებში, ე. ი. ყველა კონცენტრაციის სახით, ან კონცენტრაციის უარყოფითი ლოგარითმის სახით, ან პოტენციალების სახით.

რაოდენობას მილილიტრებით ან პროცენტული შეფარდებით ეკვივალენტურ რაოდენობასთან. ორდინატთა ღერძზე ვადაზომავენ ერთ-ერთი მორეაგირე კომპონენტის კონცენტრაციას ან (უფრო ზნირად) 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 განსასაზღვრავად იონის კონცენტრაცია ათჯერ მცირდება. 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 ისევ შეიცვლება ათჯერ, თუმცა ამისათვის ათჯერ მცირე რაოდენობის სამუშაო ხსნარი დავუჭირებთ (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, საჭიროა ყოველთვის მივუმატოთ სამუშაო ხსნარის უფრო მცირე რაოდენობა. სხვანაირად რომ ვთქვათ, სამუშაო ხსნარის თანაბრად მიმატებისას განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაცია ნახტომებით იცვლება.

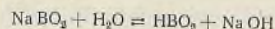
ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად გამოთვლები რთულდება, რადგან მაშინ მხედველობაში მისაღები რეაქციის პროდუქტების ხსნალობა ან მათი დისოციაცია. თვით ეკვივალენტობის წერტილში კონცენტრაციის მნიშვნელობას უშუალოდ გამოითვლიან რეაქციის პროდუქტის მახასიათებლიდან, ე. ი. რეაქტივისა და განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაციის ეკვივალენტობის პრინციპიდან (მარტივ შემთხვევაში — ტოლობიდან). ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ წონასწორობის პირობებს საზღვრავენ არა განსასაზღვრავი კომპონენტის ნაშთით, არამედ რეაქტივის (სამუშაო ხსნარის) სიჭარბით. ასე, თუ მივუმატებთ რეაქტივს 0,1% სიჭარბით (ე. ი. ეკვივალენტური რაოდენობის სულ 100,1%-ს), ხსნარში იღებენ რეაქტივის კონცენტრაციას, რალაც სიჭარბით. თუ რეაქტივს 1% სიჭარბით დავუმატებთ, მისი კონცენტრაცია ათჯერ გაიზარდება. 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 ხედი 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 რეაქციის პროდუქტი გარკვეულ ზემოქმედებას ახდენს განსასაზღვრავი ნივთიერების მდგომარეობაზე ხსნარში. ასე მაგალითად, ძმარმჟავას მწვავე ტუტით გატიტრების წარმოიქმნება ნატრიუმის აცეტატი. როგორც ცნობილია, უკანასკნელი ამცირებს ძმარმჟავას დისოციაციას. ამრიგად, გატიტრებისას ხსნარის მჟავიანობის შემცირება ხდება არა მარტო ძმარმჟავას კონცენტრაციის შემცირებასთან დაკავშირებით (მისი ნაწილობრივი ნეიტრალიზა-

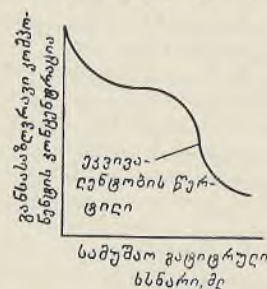
* მაგალითად, როდესაც იყენებენ გაკილებით უფრო დიდი კონცენტრაციის სამუშაო ხსნარს, ვიდრე საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია.

ციის გამო), არამედ მისი დისოციაციის შემცირებითაც. ეს უკანასკნელი მდგომარეობა აპირობებს კონცენტრაციის საკმარის შეცვლას უბანს გატიტრის დაწყებისთანავე (იხ. ნახ. 73) და გატიტრის მრუდის პირველ ტატიის რაღაც საერთო ვალანსცულს.

მსგავსი სახე აქვს სხვა სუსტი მჟავების ფუძეთა ხსნარებით გატიტრის მრუდებს, აგრეთვე სუსტ მჟავათა მარილების ძლიერი მჟავების ხსნარებით გატიტრის მრუდებს და მთელ რიგ სხვა მრუდებს. ასე მაგალითად, NaBO_2 -ის მარილმჟავით გატიტრისას ხსნარს საწყისში ტუტე რეაქცია აქვს NaBO_2 -ის ჰიდროლიზის გამო:



ტუტა რეაქციით მარილმჟავის დამატებისას NaBO_2 -ის კონცენტრაცია მცირდება. ამისთანავე ხსნარში ჩნდება ბორმჟავა, რის შედეგად მეტად მცირდება NaBO_2 -ის ჰიდროლიზის ხარისხი. ეს აპირობებს მრუდის დამატებით ლუწს გატიტრის დაწყებისთანავე.



ნახ. 73. სუსტი მჟავის ძლიერი ტუტით გატიტრის მრუდი.



ნახ. 74. ორი ნივთიერების გატიტრის მრუდი.

მსგავსად გამოიყურება დამატებულ პროცენტში გატიტრის მრუდები, რადგან აქ რეაქციის პროდუქტი აგრეთვე გავლენას ახდენს განსასაზღვრავი ნივთიერების ფიზიკურ-ქიმიურ მახასიათებელზე, მაგალითად, ორგანულტოვანი რკინის მარილების გატიტრისას რომელიმე დამატებით ხსნარის ქანგითი პოტენციალი დიდდება (დიდებითი ხდება) არა მარტო ორგანულტოვანი რკინის კონცენტრაციის შემცირებით. უკვე გატიტრის დაწყებისთანავე ჩნდება Fe^{3+} იონების რაღაც რაოდენობა, რომლებიც გავლენას ახდენენ პოტენციალზე შემდეგი განტოლების მიხედვით:

$$E_x = E_0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

ამის შედეგად, როგორც წინა შემთხვევებში, გატიტრის მრუდის საწყისშივე ამჩნევენ საკმარის ნახტომს და მრუდის მთელი ტოტი რამდენადმე ვალანსცულს.

მრუდების მესამე სახე დამახასიათებელია რამდენიმე იონის ნარევის გატიტრისას (მაგალითად, გატიტრა Fe^{2+} და V^{4+} პერმანგანატით), ან მრავალფუძიანი მჟავების (მაგალითად H_3PO_4) ან მათი მარილების (Na_2CO_3) და ა. შ. გატიტრისას. ასეთ შემთხვევებში ამჩნევენ გატიტრის მრუდის რამდენიმე ნახტომს (იხ. ნახ. 74).

უნდა აღინიშნოს, რომ გატიტრის მრუდებს არ აქვთ უშუალო დამოკიდებულება ამა თუ იმ გატიტრისას ინდიკატორის შერჩევაზე. გვერდულტოვან წერტილის მახასიათებელს აღგენენ არა ინსალბური გეომეტრიის კანონებით, როგორც გატიტრის მრუდის წერტილის გადართულებისას. ასეთი ხერხი გამოყენებულია პოტენციომეტრიული გატიტრის მხოლოდ ზოგიერთ შემთხვევაში.

გვერდულტოვან წერტილს (გატიტრის მრუდის განვარტებისასაც კი) პოულობენ მორეაგირე იონთა გვერდულტოვან პირობიდან (ან სიჭარბის არარსებობისას) აგრეთვე კონსტანტიდან, რომელიც ახასიათებს რეაქციის პროდუქტის ხსნალობას ან დისოციაციის და მათ მსგავს თვისებებს. ამრიგად, ინდიკატორის შესარჩევად არ არის აუცილებელი გატიტრის მთელი მრუდის განვარტება, ეს იქნებოდა არსებითად მარტივი საკითხის უსარგებლოდ ვართულება.

გატიტრის მრუდებს იქვს ის მნიშვნელობა, რომ გატიტრის დროს ზოგადი წარმოდგენა ეო-
ქონიო მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების შეცვლაზე და ეკვივალენტობის წერტილში
საფუძვრებრივ ცვლილებებზე. გატიტრის მრუდები შესაძლებელია მოცულობითი ანალიზის გა-
მოყენების შესაძლებლობის დადგენა ამა თუ იმ პირობებში ცალკეული კომპონენტების განსა-
ზღვრისათვის. თავდაპირველად შევადაროთ ერთი და იგივე ნივთიერების გატიტრის პირობები,
როდესაც საანალიზო და სამუშაო ხსნარების კონცენტრაციები მცირდება.

ცხადია, რომ საწყისი კონცენტრაციების შემცირებისას გატიტრის მრუდი შეესაბამება გან-
საზღვრავი იონის უფრო დაბალ კონცენტრაციებს (იხ. წყვეტ. ხაზი ნახ. 75). ეს შევიყვანს კონ-
ცენტრაციის ნახტომის სიდიდის შემცირებასთან ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად. ნახტო-
მის შემცირება კიდევ უფრო შესამჩნევი იქნება რეაქტივის კონცენტრაციის შემცირებისას. რად-
გან ასეთ შემთხვევაში შემცირდება რეაქტივის სიჭარბის გავლენა რეაქციის პროდუქტის ხსნალო-
მაზე (დისოციაციაზე და სხვ.).

ამრიგად, თანდათან უფრო მეტად განზავებული ხსნარების გატიტრისას კონცენტრაციის ნახ-
ტომი ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად მცირდება და გატიტრის მრუდი უფრო ნაკლებად
შეკეთრი გადელუნვით ხასიათდება, ე. ი. ეკვი-
ვალენტობის წერტილის მახლობლად მორეაგირე
ნივთიერებათა კონცენტრაციები არამკვეთრად
იცვლება. ეს შეცდომის შესაძლებლობას აღიღებს,
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 ენერგია,
ე. ი. შესაბამისი კონსტანტის ($K_{\text{მეფ. ან } L_p}$)
გაიიღებისას. მაგალითად, იოდიდების ვერცხლის
მარილებით გატიტრისას ეკვივალენტობის წერ-
ტილის მახლობლად ამჩნევენ კონცენტრაციის
დიდ ნახტომს, რადგან ვერცხლის იოდიდის ხსნა-
ლობის ნაშრავი (LP_{AgI}) ძალიან მცირეა
($LP_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$), ე. ი. ვერცხლისა და იოდის
იონთა შორის ქიმიური სწრაფვის ენერგია ძალიან დიდია. ამიტომ, მაგალითად, 0,1 N ხსნარების
გატიტრისას ისე, რომ ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის ერთი პროცენტი აცლდეს, ხსნა-

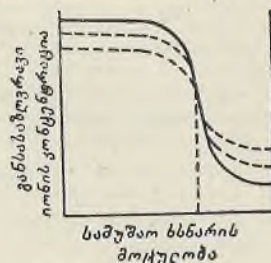
რის 1 ლ-ში კიდევ იქნება დარჩენილი იოდის $\frac{0,1 \cdot 1}{100} = 10^{-3}$ გ-იონი, რაც შეესაბამება ვერ-
ცხლის იონების კონცენტრაციას:

$$[Ag^+] = \frac{LP_{AgI}}{[I^-]} = \frac{10^{-16}}{10^{-3}} = 10^{-13} \text{ გ-იონს/ლ}$$

ხსნარში, ვერცხლის ნიტრატის 0,1N ხსნარის 1% სიჭარბით შეყვანისას, იქნება 10^{-3}
გ-იონი ვერცხლი. ამრიგად, ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად ($\pm 1\%$) კონცენტრაცია შე-
იცვლება 10^{-3} ; $10^{-13} = 10^{10}$ ფერ. კლორიდების ამნაირადვე გატიტრისას კი წარმოიქმნება ვაცილე-
ბით უფრო ხსნადი ნალექი ($LP_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$), ე. ი. ქიმიური ნათესაობის ენერგია ვერცხლისა
და კლოროიდების შორის გაცილებით მცირეა. ამიტომ, ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად
კონცენტრაცია გაცილებით არამკვეთრად იცვლება. ზემოთ მოყვანილი გამოთვლების ანალიზიუ-
რად კლორისა და ვერცხლის იონების კონცენტრაციის ეპოულობით ეკვივალენტობის წერტილის
მიღწევას 1% რომ დააყვანო:

$$[Cl^-] = \frac{0,1 \cdot 1}{100} = 10^{-3} \text{ და } [Ag^+] = \frac{LP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7}.$$

* pH-ის გარკვეული სიდიდის მიღწევის სიზუსტე გატიტრის ჩვეულებრივ პირობებში მკვერ-
ფუძვინი ინდიკატორებით არ იღვამება pH-ის ± 3 ერთეულს (პოტენციომეტრიული გატი-
ტრისას (იხ. § 122) შესაძლებელია უფრო კარგი შედეგების მიღება; სიზუსტე შეიძენს დაახლოე-
ბით 0,1 -დან +0,15 pH-ის ერთეულს. მსგავსი შეფარდებები ახასიათებს გატიტრას დილუქციის
რეაქციებშიც.



ნახ. 75. მორეაგირე კომპონენტების კონ-
ცენტრაციის გავლენა გატიტრის მრუდის
მსვლელობაზე.

ვერცხლის ნიტრატის $0,1N$ ხსნარის 1% სიჭარბისას $[Ag^+] = 10^{-7}$ (დამოკიდებლად იმისა, როგორ ანიონს ტიტრავდნენ). ამრიგად, ამ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად ($\pm 1\%$) ვერცხლის იონების კონცენტრაცია შეიცვლება მხოლოდ $10^{-8} : 10^{-7} \approx 10^1$ -ჯერ. ამგვარადვე შესაძლებელია გაანგარიშება, რომ ნალექისათვის, რომლის ხსნადობის ნამრავლზე $1 \cdot 10^{-8}$ არის (მაგალითად, $LpH_2SO_4 = 1 \cdot 10^{-8}$) კონცენტრაციები იმავე პირობებში შეიცვლება მხოლოდ 10^2 -ჯერ, ხოლო უფრო განზავებული ხსნარების გატიტრება შეუძლებელია ან დაჯავშინებულია დიდ ცდომილებასთან.

ანალოგიურ დამოკიდებულებას ეხებებით სხვა სახის რეაქციების დროსაც. ასე მაგალითად, $0,1N$ მმარმავა ხსნარის ($K_{გაფ.} = 2 \cdot 10^{-5}$) ზუსტად გატიტრება შესაძლებელია მწვეფ ტუტის $0,1N$ ხსნარით. თუმცა ზორმედი ($K_{გაფ.} = 6 \cdot 10^{-10}$) გატიტრება იმავე პირობებში დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით შეუძლებელია. პირიქით შეტაღოსფორმავა ნატრიუმის გატიტრება მარილმკვადით შესაძლებელია, ხოლო ნატრიუმის აცეტატისა—არა. აქ მოყვანილი ზოგიერთი მაგალითი უფრო დიფერენციით განხილულია ცალკეული მეთოდების შესწავლისას. გატიტრების ცდომილების განსაზღვრებლად, რაც გაპირობებულია ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად, მცირე ნახტომით (ან, უფრო ზუსტად, გატიტრების მრუდის არამკვეთრი გადახრით), არსებობს მეტ-ნაკლებად რთული რამდენიმე მეთოდი. ერთი უფრო მარტივიაგანი, კ. იეციმირსკის* მიერ მოწოდებული მეთოდი კვეთათა მოკლედ განხილული.

რომ შესაძლებელი იყოს ინდიკატორის საშუალებით საესეებით ზუსტად (ე. ი. უშეცდომოდ) იონების საჭირო კონცენტრაციის დადგენა (რომელიც ეკვივალენტობის წერტილის შესაფერისია), გატიტრება შეიძლება მოხდეს ქიმიური სწრაფის ძალზე მცირე ენერგიის შემთხვევაშიც. ასე მაგალითად, დაეუშვათ, რომ რეაქცია ორ A და B კომპონენტს შორის იმდენად ცუდად მიმდინარეობს, რომ ეკვივალენტობის წერტილში რეაქციის პროდუქტი AB ნახევრადია დისოცირებული (50% -ით) საწყისი ნივთიერებების A და B -ს წარმოქმნით. მიუხედავად ამისა, ეკვივალენტობის წერტილში A და B იონთა კონცენტრაციები საესებით გარკვეული მნიშვნელობისაა, რომლებიც (50% -ით) განსხვავდება საწყისი კონცენტრაციებიდან. ინდიკატორის საშუალებით კონცენტრაციის დადგენისას ცდომილების საესებით გამორიცხვის შემთხვევაში გატიტრება 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, შემოთ აღწერილ შემთხვევაში გატიტრების ცდომილებამ შეიძლება მიაღწიოს დაუშვებელ მნიშვნელობას (მიახლოებით $\pm 50\%$ -ს), რადგან ეკვივალენტობის წერტილში მორეაგირე ნივთიერებათა თითქმის ნახევარი არ შესულა რეაქციაში და ღარჩა თავისუფალი რეაქციის პროდუქტთან წონასწორობაში.

მოცულობის გაზომვის სიზუსტე დაახლოებით უდრის $\pm 0,1\%$, ამიტომ შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ მოცულობით ანალიზში შესაძლებელია გამოყენება მხოლოდ ისეთი რეაქციებისა და მათი ჩატარების პირობებისა, თუ ეკვივალენტობის წერტილში წონასწორობის მდგომარეობაში იმყოფება რეაქციაში შეუსვლელ კომპონენტთა არაუმეტეს $0,1\%$ -ისა.

ამ დებულების საფუძველზე უფრო დაწვრილებითი გაანგარიშებები საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ შემდეგი პრაქტიკული დისკვნები. მოცულობითი ანალიზის მჭიდვრ-მჭიდვრით მეთოდებით სარგებლობისას შეიძლება მხოლოდ ისეთი

* К. Б. Яацмирский. ЖАХ, 7, 206, 1952; 10, 94, 1955.

რეაქციების გამოყენება, სადაც წარმოიქმნება პროდუქტები, რომელთათვისაც 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% ($[H^+]_{\text{საშ.}} = 10^{-4}$), 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 ვრცელდება მოცულობითი ანალიზის ყველა მეთოდზე. ასე მაგალითად, ლალექის მეთოდის გამოყენებისას შეიძლება შემდეგი დამოკიდებულების მონახვა. ერთ-ნიური მუხტის იონთა შორის რეაქტიისათვის AB ნალექის წარმოქმნით შეიძლება ხსნადობის ნამრავლის ზღვრული დასაშვები მნიშვნელობის გამოთვლა, გატიტრებისათვის იყენებენ 0,1N ხსნარებს; გვერდიანობის წერტილში შეუცვლელი უნდა ღირეს (წონასწორობის მდგომარეობაში) საწყისი კონცენტრაციის არა უმეტეს 0,1%-ისა, ე. ი. არა უმეტეს

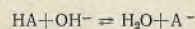
$$\frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

ხსნადობის ნამრავლის შესაფერისი მნიშვნელობა შეადგენს:

$$Lp_{AB} = (10^{-4})^2 = 10^{-8}$$

ამიტომ მოცულობით ანალიზში შეიძლება გამოყენება მხოლოდ ლალექის ისეთი რეაქტიებისა, რომლის ღრისაც მიიღება ნალექები, რომელთა ხსნადობის ნამრავლის სიდიდე $Lp < 10^{-8}$.

სუსტი მჟავების ვასატირად ამდაგვარადვე შესაძლებელია შემდეგი დებულების გამოყენება. განსაზღვრა ეყრდნობა რეაქციას



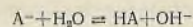
საჭიროა, რომ გვერდიანობის წერტილში წარმოქმნილი მარილის არა უმეტეს 0,1%-ისა იყოს პილროლიზებული. მარილის კონცენტრაცია გვერდიანობის წერტილში დაახლოებით შეადგენს 0,1 გ-გვ./ლ. ამრიგად, საჭიროა, რომ გვერდიანობის წერტილში პილროლიზ-იონთა კონცენტრაცია (რომლებიც მარილის პილროლიზით წარმოიქმნება) არ აღემატებოდეს სიდიდეს

$$\frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ გ-იონს/ლ.}$$

ეს მნიშვნელობა შეესაბამება pH 10.

ამრიგად, მოცულობით ანალიზში არ უნდა გამოიყენონ ისეთი მჟავურ-ფუძოვანი რეაქტივები, რომელთა ღრისაც წარმოიქმნება პროდუქტები, რომელთა pH > 10 (მოცემულ პირობებში).

სხვა ფორმით ამ მოთხოვნის დახასიათება შემდეგნაირად შეიძლება. პილროლიზის რეაქტიისათვის



შეიძლება ლიწეროს კონსტანტის გამოსახულება (დაწერილობით იხ. § 78):

$$K_{\text{პირ.}} = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

* ინდიკატორების გამოყენება, რომელთა pT 4-ზე მცირეა ან 10-ზე მეტია, ამას გარდა მოუზრებელია იმით, რომ ასეთი ინდიკატორის ფერის შეცვლისათვის საკონტროლო ცდაში დიზაინება დიდი რაოდენობით მჟავა (ინდიკატორზე, რომლის pT < 4) ან ტუტე. ამას შესაძლებელია მოჰყვეს დამატებითი ცდომილება.

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ $[OH^-] = 10^{-4}$ (იხ. ზემოთ), $[A^-] = 10^{-1}$ და $K_{HA} = 10^{-7}$ ვნახავთ:

$$K_{HA} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{[10^{-4}]^2} = 10^{-7}.$$

ამრიგად, ჩვეულებრივ პირობებში შეუძლებელია დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით გატარება ისეთი მკვლევების, რომელთათვის $K_{HA} < 10^{-7}$.

მკვლევითი ხასიათის პრობლემების წარმოქმნის შემთხვევაში ასეთივე განგარიშება შეგვიძლია შევადგინოთ იქნება: არ შეიძლება ისეთი მკვლევარ-ფიზიკოსი რეაქციების გამოყენება, რომელთა შედეგად მიღებული პრობლემების $pH < 4$.

ანალოგიური დისკუსიების გამოყენება შეიძლება ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების მიმართაც. თუკი ამ შემთხვევაში შევადგინოთ უფრო მკითხველურ მნიშვნელობა აქვს, რადგან განსასაზღვრავი ნივთიერებისა და რეაქტივის ქანცით პოტენციალით სხვაობა ჩვეულებრივ საკმაოდ დიდია და უზრუნველყოფს რეაქციის პრაქტიკულად სრულ დამთავრებას.

მკვლევარ-ფიზიკოსს მეთოდებში კონცენტრაციის ცვლა შესაძლებელია ზღვრებში 0,1N მკვლევარიდან 0,1N ფუძეებამდე, ე. ი. $[H^+] = 10^{-1}$ -დან $[H^+] = 10^{-12}$ -მდე, სხვათადასაზღვრავად რომ ვთქვათ, 12 რიგის სიდიდით.

ჟანგვა-აღდგენის პროცესებში ნერვების ფორმულის შესაბამისად, მავალითად, ორმუხტიანი იონის კონცენტრაციის შეცვლას ერთი რიგით შეესაბამება პოტენციალით სხვაობა

$$\Delta E = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ V.}$$

ამრიგად, ორმუხტი რიგს შეესაბამება პოტენციალით სხვაობა: 0,03, 12=0,36 V. ჩვეულებრივ ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების დროს ამჩნევენ პოტენციალით კიდევ უფრო მეტ სხვაობას, ე. ი. ნახტომი ეკვივალენტობის წერტილის მიხედვით საკმაოდ დიდია (მეტია, ვიდრე მკვლევარისა და ფუძეების გატიტრების). ჟანგვა-აღდგენის მეთოდების ცდომილებანი გაპირობებულია სხვა მიზეზებით—ჟანგვა-აღდგენის შეუძლებელი რეაქციებით (იხ. § 96).

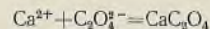
§ 73. ჩანაცვლების მეთოდი და ნაშთების მეთოდი

ზემოთ განხილულია, ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია რეაქტივის ტიპთან დამოკიდებულებით, რომელზედაც დამყარებულია განსაზღვრა. ამას გარდა, მოცულობითი ანალიზის მეთოდებს ასხვავებენ გატიტრების ზერით. ყველაზე უმარტივესია პირდაპირი გატიტრების მეთოდი, როდესაც განსასაზღვრავი იონი უშუალოდ რეაგირებს სამუშაო ხსნართან. პირდაპირი გატიტრების 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 არაპირდაპირი მეთოდებს. ამ არაპირდაპირი მეთოდებიდან უფრო მნიშვნელოვანია ჩანაცვლების მეთოდი და ნაშთების მეთოდი.

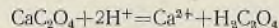
ჩანაცვლების მეთოდი. ხშირად საჭიროა ისეთი იონის შემცველობის განსაზღვრა, რომელიც უშუალოდ არ რეაგირებს ჩვეულებრივ სამუშაო გატიტრულ ხსნარებთან ან რეაგირებს არასტეკიომეტრიული შეფარდებით, ან, დაბოლოს, არ ურთიერებენ ინდიკატორთან. ასეთ შემთხვევებში განსასაზღვრავი იონი გადაჰყავთ რომელიმე ქიმიურ ნაერთში, რომლის უშუალო გატიტრება სამუშაო ხსნარით შესაძლებელია.

ასე მაგალითად, კალციუმის იონების გატიტრება უშუალოდ მკვლევარ ან ტუტით არ შეიძლება (კალციუმის ჰიდროქსიდი საკმაოდ კარგად იხსნება), აგრეთვე არ შეიძლება დამჟანგავებით ან აღმდგენლებით გატიტრება. კალციუმის მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისათვის მას ლუქავენ ოქსალატის სახით, რის შემდეგ გატიტრებენ კალციუმთან დაკავშირებულ $C_2O_4^{2-}$ -იონს კალციუმის პერმანგანატით.

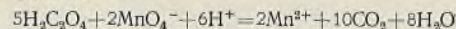
ნატის ხსნარით. ამგვარად, განსაზღვრა დამყარებულია შემდეგ რეაქციებზე დალექვა



ნალექიდან მჟაუნმჟავას გამოყოფა

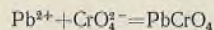


პერმანგანატით გატიტვრა

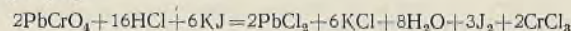


აგრეთვე არ შეიძლება ან მოუხერხებელია ჩვეულებრივ პირობებში ტყვიის იონების უშუალო გატიტვრა სამუშაო ხსნარებით, რომლებსაც იყენებენ მჟავურ-ფუფიან მეთოდებში ან ჟანგვა-აღდგენის მეთოდებში. ტყვიის მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისას მას ლექვენ ქრომატის სახით და შემდეგ გარეცხილ ნალექს ხსნიან მჟავაში და საზღვრავენ ტყვიასთან დაკავშირებულ CrO_4^{2-} იონს. ამ განსაზღვრისათვის შესაძლებელია, მაგალითად, ქრომატ-იონის გატიტვრა რკინის (II) სულფატის ხსნარით ან დამუშავება კალიუმის იოდიდის ხსნარით, ამასთანავე გამოიყოფა იოდი, რომელსაც შემდეგ გატიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით. ამრიგად, ტყვიის განსაზღვრა ემყარება შემდეგ რეაქციებს:

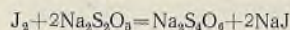
დალექვა



იოდის გამოყოფა

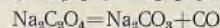
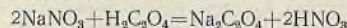


გატიტვრა



ნატრიუმის ნიტრატი უშუალოდ არ რეაგირებს არც ერთ სამუშაო ხსნართან. ნატრიუმის ნიტრატის მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისათვის, ნ. ტანანაევის* მიხედვით, საკვლე ხსნარს ამოაშრობენ მჟაუნმჟავასთან ერთად და მშრალ ნაშთს გაავარდარებენ.

ორთქლებისას და გავარდარებისას დასაწყისში მჟაუნმჟავა, როგორც ნაკლებად აქროლადი, აძევებს აზოტმჟავას, შემდეგ ჭარბი მჟაუნმჟავა აქროლდება და ბოლოს გავარდარების გაგრძელებისას წარმოქმნილი ნატრიუმის ოქსალატი გარდაიქმნება ნატრიუმის კარბონატად:



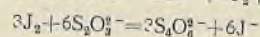
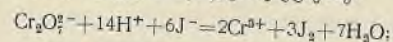
წარმოქმნილ ნატრიუმის კარბონატს ტიტრავენ მარილმჟავით.

მრავალი დამყანავი რეაგირებს ნატრიუმის თიოსულფატის სამუშაო ხსნართან არა გარკვეული სტექიომეტრიული განტოლებით. ასე, მაგალითად, ნატრიუმის თიოსულფატით კალიუმის ბიქრომატის გატიტვრისას ნაწილი თიოსულფატი იონებისა იჟანგება ტეტრათიონატ-იონებად, ნაწილი კი სულფატ-იონებად.

ამას გარდა, სიძნელეებს ვხვდებით ინდიკატორის შერჩევისასაც, ამიტომ კალიუმის ბიქრომატს ჯერ ამუშავებენ კალიუმის იოდიდით (მჟავა არეში). ამასთანავე გამოიყოფა იოდი კალიუმის ბიქრომატის ეკვივალენტური რაოდენობით. გამოყოფილ იოდს შემდეგ ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის სამუშაო ხსნარ-

* Н. А. Тананаяев. Объемный анализ. ГОНТИ, 1939.

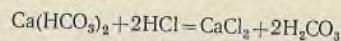
რით, რეაქცია იოლსა და ნატრიუმის თიოსულფატს შორის მიმდინარეობს ზუს-
ტად გარკვეული სტექიომეტრიული განტოლებით. ამრიგად, კალიუმის ბიქრომ-
ტის განსაზღვრა დამყარებულია შემდეგ რეაქციებზე:



განხილული მაგალითები გვიჩვენებს ჩანაცვლების მეთოდის დიდ შესაძლებლო-
ბებს. ჩანაცვლების მეთოდს ძალიან ფართოდ იყენებენ მოცულობითი ანალიზის
პრაქტიკაში. ამასთან უნდა გვახსოვდეს, რომ ჩანაცვლების მეთოდით განსაზღვრ-
ა არაპირდაპირია და სწორი შედეგების მიღება შესაძლებელია მხოლოდ იმ პირო-
ბით, თუ სწორადაა შესრულებული ყველა მოსამზადებელი ოპერაცია და ანგა-
რიშშია მიღებული გატიტრის მეთოდის ხასიათი.

ასე, მაგალითად, ზემოთ აღწერილი კალციუმის განსაზღვრა იძლევა კარგ შე-
დეგებს. თუმცა რეაქციის შესრულებისას საჭიროა ყურადღება მიექცეს არა მარ-
ტო კალიუმის პერმანგანატით შეაღწევა გატიტრის სიზუსტეს, არამედ CaC_2O_4 -
ის წმინდა ნალექის მიღებასაც. სავსებით ცხადია, რომ თუ კალციუმის ოქსალა-
ტის წარმოქმნისას დიდი ქება მაგნიუმიც (ან, მაგალითად, ნალექი ცუდად გა-
რეცხილი იქნება), კალციუმისათვის მიიღება გადიდებული შედეგები, რა ზუსტა-
დაც არ უნდა ჩატარდეს გატიტრა.

წყლის დროებითი სიხისტე გამოიხატებულია მასში კალციუმის ჰიდროკარბონატის (ავრთვე
მაგნიუმის) თანაობით. ბუნებრივი წყლის სიხისტის განსაზღვრისას კალციუმის (და მაგნიუმის)
ჰიდროკარბონატს ტიტრავენ მარილმკვანთი:



უმრავლეს შემთხვევაში ეს მეთოდი სწორ შედეგებს იძლევა. მიუხედავად ამისა, მხოლოდ-
ბაშია მისაღები, რომ კალციუმის განსაზღვრის ეს მეთოდი არაპირდაპირია; სიმართლე რომ ვთქვათ,
მარილმკვანთი ტიტრავენ ჰიდროკარბონატ-იონებს.

ზოგიერთი ბუნებრივი წყალი შესამჩნევი რაოდენობით შეიცავს ნატრიუმის ჰიდროკარბო-
ნატს. ასეთი წყალი არსებითად რბილია; მიუხედავად ამისა, მარილმკვანთი გატიტრის და ჩვეულო-
ბრივი გამოთვლა (ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის თანაობის ანგარიშში მიღებულად) გვიჩვენებს
დიდ დროებით სიხისტეს: ეს „სიხისტე“ ზოგჯერ კიდევ გუარბებს კალციუმის (და მაგნიუმის) სა-
ერთო შემცველობას, რაც იწვევს ცდომილებებს წყლის თვისებების შეფასებისას.

ნაშთების მეთოდი. რიგ შემთხვევაში ნივთიერებას, რომლის განსაზღვრა სურთ,
შეუძლია რეაგირება ერთ-ერთ ჩვეულებრივ სამუშაო ხსნართან, თუმცა რეაქ-
ციას ამ დროს არ ახასიათებს ეკვივალენტობის წერტილში კონცენტრაციის მკვეთ-
რი შეცვლა. ზოგჯერ ამას აპირებენ რეაქციის ნელი მიმდინარეობა. ზოგიერთ
რეაქციაში არ ხერხდება ინდიკატორის შერჩევა პირდაპირი გატიტრისათვის.
ასეთ შემთხვევაში ხშირად სარგებლობენ ნაშთების მეთოდით. საკვლევი ნივთიე-
რებას ამუშავებენ ამ მეთოდის ერთ-ერთ სამუშაო გატიტრული ხსნარის ვარბი
რაოდენობით, ხოლო შემდეგ პირველი სამუშაო ხსნარის ნაშთს ტიტრავენ მე-
ორე სამუშაო ხსნარით.

ასე მაგალითად, კალციუმის კარბონატის პრეპარატის ანალიზს ან კირქვაში
 CaCO_3 -ის განსაზღვრას ასრულებენ ასე. კალციუმის კარბონატს შეუძლია რეა-
გირება გატიტრის მეთოდ-ფუძვლიანი მეთოდის ერთ-ერთ სამუშაო ხსნართან,
სახელდობრ მარილმკვანთ ხსნართან, მაგრამ რეაქცია ნელა მიმდინარეობს, რად-
გან კალციუმის კარბონატი მცირედ ხსნალობს და პირდაპირი გატიტრა გაძნე-
ლებულია. უფრო მოხერხებულია კალციუმის კარბონატის წონაქს გარკვეული სი-

ჭარბით დაუმატონ მარილმყავას სამუშაო გატიტრული ხსნარი, გააცხელონ კალციუმის კარბონატის სრულ გახსნამდე, ხოლო შემდეგ მარილმყავას ნაშთი გატიტრონ მწვანე ტუტის ხსნარით. თუ გვეცოდინება ანალიზისათვის აღებული მარილმყავას საერთო რაოდენობა და ვავსაზღვრავთ რეაქციაში შეუსვლელ მყავას შემცველობას, გავიგებთ მყავას რაოდენობას, რომელიც დიხარჯა კალციუმის კარბონატთან რეაქციაში.

ამონიუმის მარილების ტექნიკურ პრეპარატებში ამონიუმის იონის შემცველობის განსაზღვრისათვის საკვლევ ხსნარს ამუშავებენ მწვანე ტუტის ჭარბი გატიტრული ხსნარით და აორთქლებენ ამიაკის მოსაცილებლად. შემდეგ მწვანე ტუტის ნაშთს ტიტრებენ მარილმყავას ხსნარით.

ნაშთების მეთოდს აქვს მნიშვნელობა მთელი რიგი ორგანული ნივთიერების ანალიზისათვის დაქანგვის (ან ბრომირების და ა.შ.) რეაქციის გამოყენებით. მრავალი ორგანული ნივთიერება საკმაოდ ნელა ურთიერთქმედებს დამჟანგავებთან. ამას გარდა, ასეთი რეაქციისათვის ზოგჯერ საჭიროა განსაკუთრებული გარემო, რომელიც უზერხულია გატიტვრისათვის. ასეთ შემთხვევებში საკვლევ ხსნარს ჯერ უმატებენ ჭარბ დამჟანგავს, შესაფერ პირობებში აღარებენ რეაქციის განსაზღვრავ ნივთიერებასთან და შემდეგ ტიტრებენ დამჟანგავის ნაშთს. ასეთ მეთოდს იყენებენ, მაგალითად, ფორმალდეჰიდის (HCHO) იოდმეტრიული განსაზღვრისას, წყლის დაქანგვის განსაზღვრისას და ა. შ.

ნაშთების მეთოდი და ჩანაცვლების მეთოდი მათი სწორად გამოყენებისას საკმაოდ დამაკმაყოფილებელ შედეგს იძლევა და ძალზე აფართოებს მოცულობითი მეთოდების გამოყენების შესაძლებლობას.

§ 74. ზამთრის მთხრობით ანალიზში

სხვა მეთოდებთან შედარებით მოცულობითი ანალიზის ერთ-ერთი მთავარი უპირატესობაა განსაზღვრის სისწრაფე. თუმცა ეს უპირატესობა სრულებით გამოუყენებელია, 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.

კარგადაა 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 მოცულობითი ანალიზში გამოთვლების დროს.

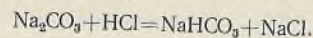
გრამ-ეკვივალენტი. გ რ ა მ ე კ ვ ი ვ ა ლ ე ნ ტ ი ე წ ო დ ე ბ ა გ რ ა მ ე ბ ი თ გ ა მ ო ს ა ხ უ ლ ნ ი ვ თ ი ე რ ე ბ ი ს რ ა ო დ ე ნ ო ბ ა ს , რ ო მ ე ლ ი ც შ ე ე ს ა ბ ა მ ე ბ ა წ ყ ა ლ ბ ა დ ი ს ე რ თ გ რ ა მ ა ტ ო მ ს მ ო ც ე მ უ ლ რ ე ა ქ ი ა შ ი. საღარ ერთეულად შეიძლება გამოვიყენოთ არა

მარტო წყალბადის გ-ატომი, არამედ ჟანგბადის 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 შეფარდებით, რომლებიც მათ ეკვივალენტებს შე-
ესაბამება. ამიტომ ხსნარები, რომლებიც შეიცავს ნივთიერების 1 გ-მკვ 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. სი-
ძნელები და შეცდომები იმ შემთხვევაში იჩენს თავს, როდესაც ივიწყებენ, რომ
გრამ-ეკვივალენტი არ არის მოცემული ნივთიერების საერთოდ მუდმივი დამახა-
სიათებელი, არამედ ექვთენის მხოლოდ გარკვეულ რეაქციას. ამიტომ, ვიდრე გა-
მოითვლიდნენ გრამ-ეკვივალენტის სიდიდეს, საჭიროა დაიწეროს ქიმიური რეაქ-
ციის განტოლება.

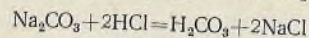
ასე მაგალითად, არ შეიძლება ლაბარაჟი ნატრიუმის კარბონატის გრამ-ეკვი-
ვალენტზე ზოგადად. ნატრიუმის კარბონატის გატიტვრა შეიძლება მარილმჟავა-
თი ნატრიუმის ჰიდროკარბონატამდე:



ამ შემთხვევაში ნატრიუმის კარბონატის 1 გრამ-მოლეკულა შეესაბამება წყალბა-
დის 1 გრამ-ატომს და მისი გრამ-ეკვივალენტი ($\text{ЭNa}_2\text{CO}_3$) ტოლი იქნება მოლე-
კულური წონის (მ. წ.)

$$\text{ЭNa}_2\text{CO}_3 = \text{მ. წ.}$$

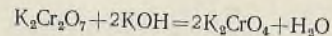
ნატრიუმის კარბონატის გატიტვრა შეიძლება ნახშირმჟავამდე



ამ შემთხვევაში, ცხადია, რომ ნატრიუმის კარბონატის 1 გრამ-მოლი შეესაბამება
წყალბადის 2 გ-ატომს, ამიტომ:

$$\text{ЭNa}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{მ. წ.}}{2}.$$

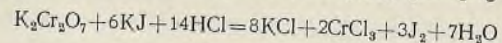
კალიუმის ბიქრომატის ხსნარს სუსტი მჟავე რეაქცია აქვს და გატიტვისათვის
შეიძლება მწვავე ტუტის გამოყენება (ფენოლფთალეინის, როგორც ინდიკატო-
რის თანაობისას):



ამ შემთხვევაში:

$$\text{ЭK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{\text{მ. წ.}}{2}.$$

ხსნარში კალიუმის ბიქრომატის შემცველობის განსაზღვრა შესაძლებელია
აგრეთვე ელემენტური იოდის რაოდენობით, რომელიც გამოიყოფა მჟავე არეში:

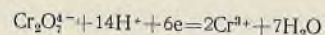


ამ რეაქციაში მონაწილეობს სამი კომპონენტი: კალიუმის ბიქრომატი, კალიუმის იოდდი და მარილმჟავა. თუ კალიუმის ბიქრომატის შემცველობას განვიგარიშებთ დახარჯული მჟავას საფუძველზე, ცხადია, უნდა ჩავთვალოთ, რომ $K_2Cr_2O_7$ -ის 1 გ-მოლი შეესაბამება წყალბადის 14 გ-იონს და ამიტომ $K_2Cr_2O_7$ -ის გრამ-ეკვივალენტი ტოლი იქნება მოლეკულური წონის $1/14$ -ისა.

მაგრამ, მთელი რიგი მიზეზების გამო, რომლებიც დაწვრილებითაა მოცემული ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების განხილვისას, ამ გზით განსაზღვრის 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, შესაძარებელ ერთეულად უნდა მივიჩნიოთ იოდის რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ ერთი-გ-მოლი $K_2Cr_2O_7$ შეესაბამება იოდის 6 გ-ატომს; მაშასადამე, მოცემულ რეაქციაში:

$$\partial K_2Cr_2O_7 = \frac{2 \cdot \text{წ.}}{6}.$$

ასეთივე შედეგს მივიღებთ, თუ გ-ეკვივალენტს განვსაზღვრავთ ელექტრონების რაოდენობით, რომლებიც J^- ანიონებიდან გადადის $Cr_2O_7^{2-}$ ანიონებზე. ელექტრონ-იონური აღდგენის რეაქციის განტოლება მოცემულ შემთხვევაში შეიძლება ასე დაიწეროს:

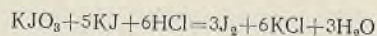


1 გ-იონი $Cr_2O_7^{2-}$ იერთებს 6 ელექტრონს და ამრიგად $K_2Cr_2O_7$ -ის გრამ-ეკვივალენტი ტოლი იქნება მოლეკულური წონის $1/6$ -ის.

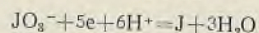
მეტ წილ დაქანგვა-აღდგენის რეაქციებში შეიძლება უკანასკნელი წესით სარგებლობა; თუმცა საუკვო შემთხვევაში უმჯობესია პირველი უფრო ზოგადი დებულება. საჭიროა გვახსოვდეს რომ გრამ-ეკვივალენტის სიდიდის გაანგარიშების მიზანია შეფარდების დადგენა რეაქტივსა და განსასაზღვრავ ნივთიერებას შორის, ე. ი. გატიტრის შედეგების გაანგარიშება დახარჯული სამუშაო ხსნარის რაოდენობის მიხედვით.

გამოთვლის უფრო რთული შემთხვევის მაგალითისათვის შეიძლება იოდატების იოდმეტრული განსაზღვრის რეაქციის განხილვა.

კალიუმის იოდატი მჟავა არეში კალიუმის იოდდითან ურთიერთქმედებისას გამოყოფს იოდს თანახმად რეაქციისა:



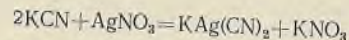
ამ რეაქციაში იოდატ-იონი იერთებს 5 ელექტრონს:



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 KJO_3 -ის 1 გ-მოლი გამოყოფს იოდის 6 გ-ატომს; მაშასადამე, გატიტრებაზე დაიხარჯება ნატრიუმის თიოსულფატის (ან სხვა აღმდგენის) 6 გ-ეკვივალენტი, ამიტომ გატიტრის შედეგების გასაანგარიშებლად საჭიროა მივიღოთ, რომ კალიუმის იოდატის გ-ეკვივალენტი უდრის:

$$\partial_{KNO_3} = \frac{\partial \cdot \nabla}{6}$$

საჭიროა ყურადღება მიექცეს იმასაც, რომ შენაერთის გრამ-გვერდიანი ელექტრონის 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 გვერდიანობის წერტილის მიღწევის ნიშანია.

რეაქციის განტოლების საფუძველზე შეიძლება გამოთვლა, რომ ვერცხლის გატომს შეესაბამება კალიუმის ციანიდის 2 გ-მოლი, ე. ი.

$$\partial_{KCN} = 2 \cdot (\partial \cdot \nabla)$$

ამოცანათა და სავარჯიშოების კრებულში მოცულობით ანალიზში გაანგარიშებისათვის* გრამ-გვერდიანობის გამოსათვლელად მოცემულია მთელი წყება მაგალითებისა.

გამოთვლების ძირითადი ფორმულები. ხსნარის ნორმალობას (ან ნორმალურ კონცენტრაციას) უწოდებენ ნივთიერების გრამ-გვერდიანობის რიცხვს, რომელსაც 1 ლ ხსნარი შეიცავს. ხსნარის ნორმალობას ფორმულებში აღნიშნავენ N ასოთი. გამოთვლებისათვის მთავარი მნიშვნელობა აქვს ამ რიცხვის შემდეგ ძალზე საგულისხმო მახასიათებელი: თუ მოცემული ხსნარის მოცულობას (V) ამ ხსნარის ნორმალობაზე (N) გავამრავლებთ, მივიღებთ ზუსტად ერთ ნორმალური ხსნარის გრამ-გვერდიანობის 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 რაღაც მოცულობის V₁ საკვლევი ხსნარის გასატიტრად დაი-

* А. П. Мусакни, А. И. Храпковский, С. П. Шайкинд, С. М. Эфрос. Задачник по количественному анализу, Госхимиздат, 1953.

** ზოგჯერ სარგებლობენ იგრეთ წოდებულ შესწორების კოეფიციენტით, რომელიც გვიჩვენებს რომელ რიცხვზე უნდა გავამრავლოთ მოცემული ხსნარის მოცულობა, რომ ის მიეყვანოს ზუსტად 0,1N ხსნარის მოცულობასთან. შესწორების კოეფიციენტი სარგებლობა არც იმდენად მოხერხებულია.

*** ლაბორატორიაში სასწავლო ამოცანების შესრულებისას საჭიროა სამუშაო ხსნარის მხოლოდ კონცენტრაციის ზუსტად დადგენა, მაგრამ არ არის საჭირო ღრთის დაჯერება ამ ხსნარის ზუსტად 0,1N-მდე დასაყვანად. თუმცა ერთნაირი ტიპის მრავალი ამოცანის შესრულებისას, ჩვეულებრივ, ამაღლებენ ზუსტად 0,1N (ან 0,05N და ა. შ.) ხსნარებს გაზაფხის გზით ან კონცენტრირებული ხსნარის დამატებით.

ხარჯა სამუშაო ხსნარის ცნობილი მოცულობა V_2 ორივე ხსნარის ნორმალუბის მნიშვნელობებისათვის (შესაბამისად N_1 და N_2) და მოცულობებისათვის (V_1 და V_2) არსებობს მარტივი თანადარობა:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (1)$$

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 · 0,001 გ რაში. ამრიგად, დამოკიდებულება ნივთიერების წონასა გრამებით (წ), ხსნარის მოცულობასა (V) და მისი ნორმალუბის (N) შორის შეიძლება გამოისახოს ტოლობით:

$$\text{წ} = 0,001 \cdot N V \quad (2)$$

ამ ურთიერთობას იყენებენ სხვადასხვაგვარი გამოთვლებისათვის. ასე მაგალითად, (2) ფორმულით სარგებლობენ წმინდა ნივთიერების წონაკის (წ) გამოსათვლელად, რომელიც საჭიროა ცნობილი ნორმალუბის (N) ხსნარის გარკვეული მოცულობის (V) მისაღებად; მოცულობის (V) გამოსათვლელად, რომელშიც საჭიროა წმინდა ნივთიერების მოცემული წონაკის (წ) გახსნა, რათა მიიღონ საჭირო კონცენტრაციის ხსნარი და ასე შემდეგ.

უფრო ხშირად საჭიროა საკვლევ ხსნარში განსაზღვრავი ნივთიერების წონითი შემცველობის (წ) გამოთვლა; თუ გვეცოდინება ამ ნივთიერების გრამ-ეკვივალენტი (გ), შეიძლება დაიწეროს:

$$\text{წ} = 0,001 \cdot N_1 V_1 \text{ გ} \quad (3)$$

მაგრამ არ არის საჭირო ვიცოდეთ სიდიდეები N_1 და V_1 და სადგებით მიზანშეუწონელია მათი გაანგარიშება, თუ სპეციალურად არ ისმის საკითხი საკვლევი ხსნარის ნორმალუბის შესახებ. წონითი თუ პროცენტული შემცველობის გამოსათვლელად საკმარისია ვიცოდეთ სამუშაო ხსნარის მოცულობა და მისი ნორმალუბა. მართლაც (1) და (2) განტოლების თანახმად (3) განტოლების მაგიერ შეიძლება დაიწეროს:

$$\text{წ} = 0,001 \cdot N_2 V_2 \text{ გ} \quad (4)$$

თუ საჭიროა ნივთიერების პროცენტული შემცველობის გამოთვლა, მხედველობაში იღებენ ნივთიერების წონაკს (გ). როგორც ჩანს, ნივთიერების შემცველობა პროცენტებში (C) ტოლი იქნება

$$C = \frac{\text{წ} \cdot 100}{g} \quad (5)$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ (4) განტოლებას, გვექნება:

$$C = \frac{0,001 N_2 V_2 \text{ გ} \cdot 100}{g}$$

ან

$$C = \frac{N_2 V_2 \text{ გ}}{10g} \quad (6)$$

(6) ფორმულით უფრო ხშირად სარგებლობენ მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრების შედეგების გამოთვლისას. შეცდომების ასაცილებლად უნდა გავიხსენოთ, რომ მნიშვნელში მოცემულია წონაკის სიდიდე (გ), რომელიც შეეფერება ხსნარის იმ რაოდენობას, რომელიც აღებულია განსაზღვრისათვის. სხვანაირად

რომ ვთქვათ, წონაკი g ნივთიერების ის წონითი რაოდენობაა, რომლის გატიტრებაზე დაიხარჯა სამუშაო ხსნარის V_g მლ. არაიშვიათად მოცულობით-ანალიზური განსაზღვრისათვის იღებენ რამდენჯერმე მეტ წონაკს, ვიდრე ერთი გატიტრისათვისაა საჭირო. ამ წონაკს ხსნიან, ხსნარი გადააქვთ საზომ კოლბაში, რის შემდეგ პიპეტით იღებენ ხსნარის ნაწილს. თანახმად (6) განტოლებისა, მნიშვნელში უნდა ჩაისვას სიდიდე g , რომელიც პასუხობს გატიტრებაზე 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 გატიტრისათვის აღებული იყო 25 მლ, მაშინ შედეგების გამოთვლისას მნიშვნელში ათავსებენ სიდიდეს $g=0,8 : 4=0,2$. ანალოგიური შენიშვნა შეეხება (4) ფორმულასაც.

ხშირად გვხვდება 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:

$$f = \frac{N_x g}{10g} \quad (7)$$

შემდეგ ცალკეული განსაზღვრების შედეგების გამოსათვლელად დახარჯული სამუშაო ხსნარის მილილიტრების რიცხვს (V_g) ამრავლებენ ფაქტორზე (f).

გამოთვლის განხილული ხერხის გამოყენება შეიძლება აგრეთვე ნაშთის მიხედვით გატიტრისას. ასეთი გატიტრისას განსაზღვრავი ნივთიერების რაოდენობას, რაც ზუსტად 1 N ხსნარის $N_x V_x$ მილილიტრებს შეესაბამება, ამუშავებენ პირველი სამუშაო გატიტრული ხსნარის ჭარბი 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 გატიტრისას, თუ რეაქცია ნალექის წარმოქმნასთანაა დაკავშირებული, შემდეგ ხერხს იყენებენ. საკვლევი ნივთიერების წონაკი გადააქვთ 100 მლ ტევადობის კოლბაში, ასხამენ მასში პირველი სამუშაო გატიტრული ხსნარის 50 მლ და შემდეგ ხსნარი აყავთ ჭდეშდე და მოლერევენ. შემდეგ ფილტრავენ მშრალ ფილტრში და ფილტრატს აკრთვებენ მშრალ ქიქიში, 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 ღროს 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-

შ ა გ ა ლ ი თ ი 1. გამოვთვალოთ ჰიდროკარბონატის pH. ნაწილის მჟავასთვის ვაულობთ $pK_1=6,5$ და $pK_2=10,2$, აქედან მჟავე მარილის NaHCO_3 ხსნარისათვის:

$$\text{pH} = \frac{6,5+10,2}{2} = 8,35 \text{ (ტუტე რეაქცია)}.$$

შ ა გ ა ლ ი თ ი 2. გამოვთვალოთ pH NaHSO_4 -ის ხსნარისათვის. გოგირდოვანი მჟავასათვის ვაუტეს: $pK_1=1,8$ და $pK_2=7,2$. ამგვარად, მჟავე მარილის NaHSO_4 -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 მჟავებისა და მათი მარილების ნარევის. სუსტი მჟავების ან მათი მარილების გატიტრებასთან 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 აუცილებელია და მეტად საჭიროა. ძლიერი მჟავას მარილები პრაქტიკულად არ ახდენენ გავლენას ერთსახელიანი მჟავების 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 მეტოდში. 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:

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

მაგრამ აღნიშნულ პირობებში ერთ-ერთი ცვლადი სიდიდე, სახელდობრ $[A^-]$ ლეზულობს უკვე სხვა მნიშვნელობას. სუსტი მჟავას ხსნარში წარმოიქმნება $[A^-]$ 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 ნარევი ანიონები $[A^-]$ წარმოიქმნება მხოლოდ მარილის დისოციაციის შედეგად. ამგვარად,

$$[A^-] = C_{\text{მარილი}} \quad (1)$$

სუსტი მჟავას მცირე დისოციაციის გამო, განსაკუთრებით მისი მარილის თანაობისას, შეიძლება დავუშვათ, რომ მჟავას მოლეკულების კონცენტრაცია ტოლია მჟავას საერთო კონცენტრაციისა,

$$[HA] = C_{\text{მჟავა}} \quad (2)$$

დისოციაციის კონსტანტის გამოსახულებაში $[A^-]$ და $[HA]$ მნიშვნელობების ჩასმით ვღებულობთ:

$$K_{\text{ფ.}} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot C_{\text{ფ.}}}{C_{\text{ფ.}}}$$

და შემდეგ

$$[H^+] = K_{\text{ფ.}} \cdot \frac{C_{\text{ფ.}}}{C_{\text{ფ.}}} \quad (3)$$

(3) განტოლების ვალოგარიტმებით და ნიშნების შეცვლით ვღებულობთ:

$$-\lg [H^+] = -\lg K_{\text{ფ.}} - \lg C_{\text{ფ.}} + \lg C_{\text{ფ.}}$$

ჩვეულებრივი აღნიშვნების გამოყენებით, შეიძლება დაიწეროს სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ნარევის pH-ისათვის საბოლოო გამოსახულება:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ფ.}} + \lg \frac{C_{\text{ფ.}}}{C_{\text{ფ.}}} \quad (4)$$

(4) ფორმულიდან ჩანს, რომ სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ნარევს აქვს რაღაც განსაკუთრებული თვისებები, ამიტომ ასეთ ნარევს უწოდებენ ბუფერულს. ეს განსაკუთრებული თვისებები მდგომარეობს შემდეგში. სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ნარევის pH მნიშვნელობა არ არის დამოკიდებული კომპონენტების აბსოლუტურ კონცენტრაციაზე, არამედ დამოკიდებულია მხოლოდ $C_{\text{ფ.}} : C_{\text{ფ.}}$ კონცენტრაციათა ფარდობაზე.

ამგვარად, ბუფერული ხსნარის pH არ იცვლება მისი წყლით განზავებისას. თუ დავამზადებთ გარკვეული pH მქონე ბუფერულ ნარევს და მას რომელიმე სხვა ხსნარში (ისეთ ხსნარში, რომელიც არ შეიცავს სხვა მჟავების, ფუძეების და ძლიერ პილროლიზებული 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 უქანასენლის წყალბად-იონები არ ცვლიან უშუალო ხსნარის pH. წყალბად-იონები უერთდებიან ჰარბად არსებულ მარილის A^- ანიონებს და მათი ნაწილი გარდაიქმნება სუსტი მჟავა HA მოლეკულებში. ბუფერული ნარევის (A^- და HA) კომპონენტების საკმაო რაოდენობით არსებობისას A^- იონის მცირე ნაწილი გარდაიქმნება HA მოლეკულაში, რაც იწვევს $C_{\text{ფ.}} : C_{\text{ფ.}}$ ფარდობის უმნიშვნელო დარღვევას და ხსნარის pH ძლიერ მცირედ იცვლება.

1M ხსნარებისათვის ან საერთოდ ისეთი ხსნარებისათვის, რომლებიც შეიცავენ მჟავასა და მისი მარილის ეკვივალენტურ კონცენტრაციებს, (4) განტოლება მართდება: $C_{\text{ფ.}} = C_{\text{ფ.}}$ დროს

$$\lg \frac{C_{\text{ფ.}}}{C_{\text{ფ.}}} = \lg 1 = 0$$

და ფორმულა მიიღებს შემდეგ სახეს:

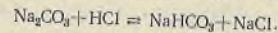
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ფ.}} \quad (5)$$

მარილისა და მჟავის ფარდობის 10-ჯერ შეცვლას უპასუხებს pH მნიშვნელობის ერთი შეცვლა [იხ. განტოლება (4)].

მაგალითი 1. გამოთვალეთ ძმარმჟავის 0,03N და ნატრიუმის აცეტატის 0,1N ხსნარების ნარევის pH. ძმარმჟავასათვის ცნობარში ეპოულობთ $K_{a_1}=4,8$. (4) განტოლების მიხედვით გაიანგარიშებთ

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{a_1} + \lg \frac{C_{\text{მარ.}}}{C_{\text{აქ.}}} = 4,8 + \lg 10^{-1} - \lg 3 \cdot 10^{-2} = \\ &= 4,8 - 1 - (0,5 - 2) = 4,8 - 1 + 1,5 = 5,3 \end{aligned}$$

მაგალითი 2. გამოთვალეთ pH იმ ნარევისათვის, რომელიც მიღებულია ნატრიუმის კარბონატის 0,1M ხსნარის 100 მლ შერევით შარილმჟავას 0,1M ხსნარის 25 მლ-თან. შარილმჟავა რეაგირებს ნატრიუმის კარბონატთან შემდეგი განტოლების თანახმად:



რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ნატრიუმის მჟავე კარბონატი HCl-ის 0,1M 25 მლ ხსნარის ექვივალენტური 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:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

მოცემულ შემთხვევაში გაანგარიშებისათვის გამოიყენება ფორმულა:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaHCO}_3]}$$

ამ დროს აღვიღებელი არა აბსოლუტური კონცენტრაციების მნიშვნელობის ცოდნა, არამედ მხოლოდ მათი ფარდობისა. კონცენტრაციათა ფარდობა შეიძლება შევეცვალოთ ერთნაირი მოლარობის ხსნარების მოცულობებით. ზემოთ მოყვანილის შესაბამისად, ეპოულობთ:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaHCO}_3]} = 10,2 + \lg \frac{75}{25} = 10,2 + \lg 3 = 10,7.$$

მაგალითი 3. გამოთვალეთ ტუტით ნახევრად გაინეიტრალებული ჰიანჰველმჟავის ხსნარის pH. HCOOH -სათვის ეპოულობთ $\text{p}K_{a_1}=3,75$. ტუტით ნახევრად გაინეიტრალებული მჟავას ხსნარში იმყოფება ჰიანჰველმჟავე და მისი მარილი ექვივალენტური რაოდენობით. ამიტომ (5) ფორმულის შესაბამისად ვღებულობთ $\text{pH}=\text{p}K_{a_1}=3,75$.

§ 80. ხსნართა pH ბამოთვლის გრაფიკული წესი

სხვადასხვა ელექტროლიტების და ზოგიერთი ნარევის, განსაკუთრებით მრავალფუძიანი მჟავეებისა და მათი მარილების უფრო რთულ შემთხვევებში, ხსნართა pH გამოთვლისათვის მოხერხებულია გრაფიკული ზერხით სარგებლობა*. K_{a_1} მნიშვნელობის შესაბამისად pH-ის ყველა პრაქტიკულად მნიშვნელოვან სიდიდეს გამოსაზღვენ რიცხვებით 0-დან (1N ძლიერი მჟავე) 14-მდე (1N ტუტე). ამიტომ pH-ის სხვადასხვა სიდიდეები მოხერხებულია გადმოზომის 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 ზერხის პრინციპი მოწოდებულია ნ. ბიურუმის მიერ. ამის შესახებ დაწერილია: ბით იხ. Н. А. Тананаев, Объемный анализ, ГОНТИ, 1939.

ბის და სხვ. ხსნარების pH გამოსათვლელი ფორმულები შეიძლება შემდეგნაირად გარდაიქმნას.

1M თავისუფალი სუსტი მჟავას ხსნარისათვის:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{მჟ.}} = \frac{0 + \text{p}K_{\text{მჟ.}}}{2} \quad (1)$$

1N სუსტი მჟავას სრული მარილის ხსნარისათვის:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{მჟ.}} = \frac{14 + \text{p}K_{\text{მჟ.}}}{2} \quad (2)$$

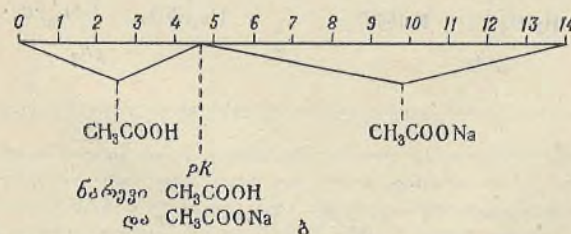
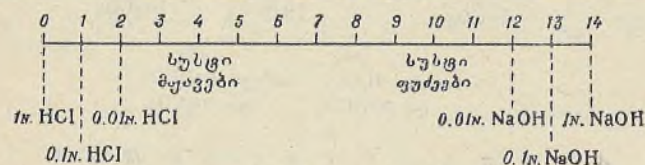
მჟავე მარილისა (კონცენტრაციისაგან დამოუკიდებლად) და 1M (ან საერთოდ ეკვივალენტური რაოდენობების) სუსტი მჟავასა და მისი მარილის ხსნართა ნარევის pH გამოსათვლელი ფორმულების სახე მოხერხებულია გრაფიკული გამოსახვისათვის. ადრე ნაჩვენები იყო, რომ დასახელებულ პირობებში მჟავასა და მისი მარილის ნარევის pH შეიძლება გამოვთვალოთ ფორმულით:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{მჟ.}} \quad (3)$$

და მჟავე მარილისათვის:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} \quad (4)$$

ერთფუძიანი მჟავას გრაფიკის მაგალითად განვიხილოთ გრაფიკი ძმარმჟავასათვის ($\text{p}K_{\text{მჟ.}} = 4,8$). უპირველესად გრაფიკზე (ნახ. 77 ბ) აღვნიშნავთ $\text{p}K_{\text{მჟ.}}$.



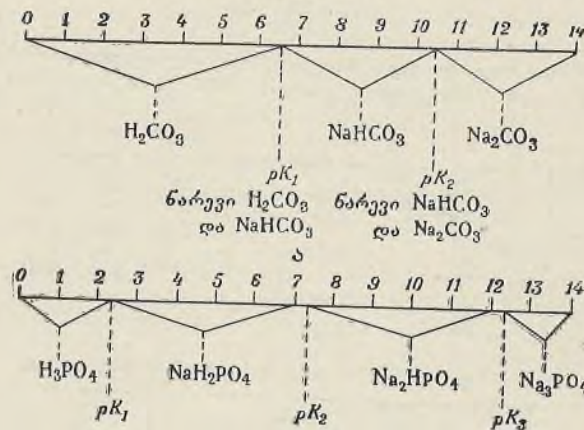
ნახ. 77. გრაფიკი ერთფუძიანი მჟავეებისა და მათი მარილების pH-განსაზღვრისათვის.

მნიშვნელობას. (3) ფორმულიდან ჩანს, რომ ამ წერტილს შეესაბამება ძმარმჟავასა და ნატრიუმის აცეტატის ეკვივალენტური რაოდენობების ნარევის pH. (1) ფორმულიდან ჩანს, რომ სუსტი მჟავას 1M ხსნარის pH გეომეტრიული ადგილი მდებარეობს ორ წერტილს შორის, რომელთა კოორდინატები 0 და $\text{p}K_{\text{მჟ.}}$ ტოლია.

ამიტომ თუ მანძილს 0 და pK_{a_2} შორის შუაზე გავყოფთ, ვიპოვით 1M ძმარმჟავას ხსნარისათვის pH მნიშვნელობას (იხ. ნახ. 77 ბ); ის ტოლია 2,4.

(2) ფორმულიდან ჩანს, რომ სუსტი მჟავას მარილის 1M ხსნარის pH მდებარეობს იმ წერტილთა შუა ადგილას, რომელთა კოორდინატები 14 და pK_{a_2} ტოლია. ამიტომ, თუ მანძილს pK_{a_2} და ზაზის 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 სრული ფორმულებით. შეიძლება აგრეთვე ვისარგებლოთ გრაფიკით, თუ კონცენტრაციები 10-ჯერ, 100-ჯერ და ა. შ. იცვლება. ასე მაგალითად, ძმარმჟავას 10-ჯერ განზავებისას pH მნიშვნელობის საპასუხო წერტილი გადაინაცვლებს (ნეიტრალური ხსნარისაკენ) 0,5-ით. სუსტი მჟავას მარილის ხსნარის განზავებისას აგრეთვე ხდება გადაზრა მარცხნივ (ე. ი. ხსნარის თვისებები აგრეთვე უახლოვდება ნეიტრალური ხსნარის თვისებებს). სუსტი მჟავას და მისი მარილის ნარევის თანაფარდობის 10-ჯერ შეცვლას შეესაბამება pH მნიშვნელობის შესაბამისი წერტილის ერთი გადაინაცვლება. ამ დროს, ცხადია, თუ ხსნარში მატულობს



ნახ. 78. მრავალფუძიანი მჟავებისა და მათი მარილების pH-ის განსაზღვრის გრაფიკი.

მარილის კონცენტრაცია (მაგალითად CH_3COONa), მაშინ წერტილში უნდა გადაინაცვლოს ერთი მარჯვნივ, ხოლო თუ მჟავა მატულობს — მარცხნივ.

ორფუძიანი მჟავებისათვის გრაფიკის აგება განვიხილოთ ნახშირმჟავას მაგალითზე. 14 ნაწილად გაყოფილ ზაზზე აღვნიშნავთ ორ წერტილს, რომლებიც შეესაბამებიან $pK_1=6,5$ და $pK_2=10,2$ (ნახ. 78 ა). ადრე გამოყვანილი განტოლებების შესაბამისად და სხვადასხვა შემთხვევაში საფუძვლებრივი დისოციაციის კონსტანტების შერჩევის შესახებ მონაცემებით ეპოულობთ შესაბამის წერტილებს. H_2CO_3 -ის 1M ხსნარისათვის pH მნიშვნელობა იმყოფება 0 და pK_1 შუაში და, ცხადია, 3,25 ტოლია. ნატრიუმის ბიდროკარბონატის ხსნარისათვის pH მნიშვნელობა 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 მეფავს 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. ნახშირმეფავა და ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ნარევის აქვს აგრეთვე ბუფერული ხსნარის თვისებები, სადაც NaHCO_3 ასრულებს მარილის როლს H_2CO_3 -ის, როგორც მეფავს მიმართ. ასეთი ნარევის pH გეომეტრიული ადგილი შეესაბამება pK_1 წერტილს.

სამფუძიანი მეფავს გრაფიკის აგება შეიძლება განხილულ იქნას ფოსფორმეფავს მაგალითზე. H_3PO_4 -ისათვის ცნობარის ცხრილებში ვპოულობთ:

$$pK_1 \approx 2,1; \quad pK_2 = 7,2; \quad pK_3 = 12,3.$$

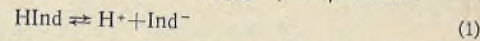
მოცემულ სისტემაში სხვადასხვა ნერთების და ნარევების ძირითადი წერტილების გრაფიკული გამოსახვა ნაჩვენებია 78 ბ ნახაზზე.

pH გამოთვლის გრაფიკული ხერხი აადვილებს ცალკეულ ფორმულებს შორის კავშირის დამყარებას და აგრეთვე მრავალფუძიანი მეფავების 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_{aH} ნაცვლად გამოვიყენებთ pOH და $pK_{\text{ფუძ}}$. შესაბამის მნიშვნელობებს.

მჟავებით და ტუტეებით გატიტვრა
(ნეიტრალიზაციის მეთოდი)

§ 81. ინდიკატორის ფერის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე

მჟავებით და ფუძეებით გატიტვისას სარგებლობენ ეკვივალენტობის წერტილის დადგენის სხვადასხვა მეთოდებით (იხ. § 70). ამ მიზნისათვის უფრო ფართოდ გამოიყენება მჟავური ხსნარის სხვადასხვა ორგანული ნივთიერებები, რომლებიც შეფერილობას იცვლიან ხსნარის pH სიდიდესთან დაკავშირებით. ზოგიერთი ინდიკატორი ამჟოლიტს 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 HInd შეფერილობით განსხვავდება იონური (მარილის) ფორმის Ind⁻ შეფერილობისაგან.

ინდიკატორის ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანი მახასიათებელია მისი დისოციაციის კონსტანტა:

$$K_{\text{ინდ}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2)$$

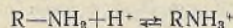
მე-8 ცხრილში მოყვანილია ხშირად გამოყენებული ზოგიერთი ინდიკატორის დახასიათება. დისოციაციის კონსტანტებით ვლინდება მათი მჟავური ქცევა:

ც ხ რ ი 8

ზოგიერთი ინდიკატორის დისოციაციის კონსტანტები და მოლეკულური და იონური ფორმის შეფერილობა.

ინდიკატორი	$pK_{\text{ინდ}} = -\lg K_{\text{ინდ}}$	მოლეკულური ფორმის შეფერილობა	იონური ფორმის შეფერილობა
მეთილნარინჯი	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 ინდიკატორები-სათვის დამახასიათებელია ამინური ჯგუფი—NH₂. ასეთი ინდიკატორები თავისი ფუძე-მჟავური თვისებებით წარმოადგენენ ამიაკის ნაწარმს და ზოგადად გამო-ისახებიან ფორმულით R—NH₂, სადაც R — ორგანული რადიკალია. ასეთი ინ-დიკატორების ფერის ცვლილება განპირობებულია წონასწორობის

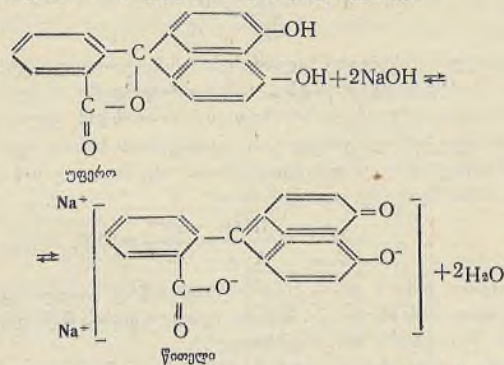


გადახრით.

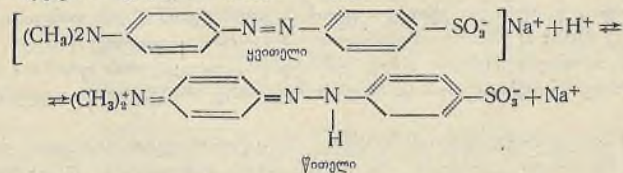
აქ მოლეკულურ (ძირითად) ფორმასაც R—NH₂ სხვანაირი შეფერვა აქვს, ვიდრე იონური (მარილის) ფორმას R—NH₃⁺ ცხადია მჟავური ინდიკატორებისა-თვის დადგენილი ყველა დამოკიდებულებანი შეიძლება ანალოგიურად მივეუყე-ნოთ ფუძე ინდიკატორებსაც, ამიტომ სრულიად საკმარისია მჟავური ხასიათის ფერადი ინდიკატორების გამოყენების შესწავლა.

ინდიკატორთა აგებულების ცვლილების წარმოსადგენად მოლეკულური (მჟავური ან ფუძე) ფორმიდან იონურ (მარილის) ფორმაში გადასვლის პროცესში მოგვყავს მონაცემები ფენოლფტა-ლუინისა და მეთილწარმოქმნისათვის*.

ფენოლფტალინი მჟავური ხასიათის ნაერთია. მისი მოლეკულა შეიცავს ორ ფენოლურ პირო-ქსილს. მარილების წარმოქმნა ტუტე არეში დაკავშირებულია ფენოლის პიროქსილში წყალბადის ატომების მეტალით (ნატრიუმით) ჩანაცვლებასთან. მჟავე ხსნარიდან ტუტე არეში გადასვლო-მას (pH=10) ფენოლფტალინის სტრუქტურაში ხდება შემდეგი ცვლილება:



ძლიერ ტუტე არეში (pH≈13,5—14) ფენოლფტალინი გადადის მეორე უფერო ფორმაში და განაიხებულ წყალხსნარში (აგრეთვე ტუტე ხსნარში) ის იმყოფება დიმეთილამინოაზო-ბენზოლსულფონმეივას ნატრიუმის მარილის სახით. ხსნარზე მჟავას დამატებისას (pH ≈ 3-მდე) ზღბა ინდიკატორის აგებულების შემდგენილი შეცვლა:



* უფრო დაწვრილებით ორგანული საღებავების შეფერვასა და აგებულებას შორის კავში-რის შესახებ იხ. А. Е. Чижибакин. Основные начала органической химии. Т. 2. Госхимиздат. 1957, გვ. 367 და შემდეგი.

ინდიკატორის გადასვლის ინტერვალი. ზემოთ ნაჩვენებში იყო, რომ მჟავური 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 (მიახლოებით):

$$K_{\text{ინდ}} = \frac{[H^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{-4} \quad (3)$$

მეთილნარინჯის მოლეკულური ფორმა შეფერილია წითლად, იონური — ყვითლად. მოლეკულური ფორმის კონცენტრაცია აღვნიშნოთ $C_{\text{წით.}}$ და იონური ფორმის კონცენტრაცია $C_{\text{ყვ.}}$. ამ მნიშვნელობების (3) ფორმულაში შეყვანით ვღებულობთ:

$$\frac{[H^+] C_{\text{ყვ.}}}{C_{\text{წით.}}} = 10^{-4} \quad (4)$$

ინდიკატორის ხსნარის ფერი განისაზღვრება მის მოლეკულურ და იონურ ფორმათა თანაფარდობით; ეს თანაფარდობა დამოკიდებულია წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე:

$$\frac{C_{\text{წით.}}}{C_{\text{ყვ.}}} = \frac{[H^+]}{10^{-4}} \quad (5)$$

სპეციალური ოპტიკური ხელსაწყოების (სპექტროფოტომეტრი და სხვა) დახმარებით დამტკიცდეს, რომ $C_{\text{წით.}} : C_{\text{ყვ.}}$ თანაფარდობა იცვლება (5) განტოლების შესაბამისად, ძლიერ ფართო ზღვრებში ხსნარის pH ცვლილების პირობებში.

მაგრამ ჩვეულებრივი ვიზუალური დაკვირვებისას ხსნარის ფერის ცვლილება არ არის შესამჩნევად ყოველი pH ცვლილებისას. ასე მაგ., თუ $\text{pH}=1$, ე. ი. $[H^+] = 10^{-1}$, მაშინ შეიძლება გავიანგარიშოთ

$$\frac{C_{\text{წით.}}}{C_{\text{ყვით.}}} = \frac{[H^+]}{K_{\text{ინდ}}} = \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 1000.$$

მაშასადამე, $\text{pH}=1$ დროს ხსნარში 1000 ნაწილ წითელი ფერის ნივთიერებასთან ერთად არის მხოლოდ 1 ნაწილი ყვითელი ფერის ნივთიერება. თვალი ასეთ შეფერვას შეიგრძნობს როგორც წითელს*.

ხსნარის მჟავიანობის შეცვლისას $\text{pH}=2$ -მდე ანალოგიურად ვპოულობთ:

$$\frac{C_{\text{წით.}}}{C_{\text{ყვით.}}} = \frac{[H^+]}{K_{\text{ინდ}}} = \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 100$$

ცხადია, წითელი და ყვითელი ფერის ნივთიერებების ასეთი თანაფარდობის დროსაც (100 ± 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 გადიდებისას შეიმჩნევა ინდიკატორის ფერის ერთგვარი, უფრო მეტად შესამჩნევი ცვლილება. ასე $\text{pH}=3$ დროს თანაფარდობა $C_{\text{წით.}} : C_{\text{ყვით.}} = 10 \pm 1$; ახლა ხსნარის ფერი შეიგრძნობა როგორც წითელი ნარინჯისფერი ელ.

* სინათლის შთანთქმის ინტენსივობა სპექტრის შესაბამის უბნებში ორივე ფორმისათვის მიახლოებით ერთნაირია.

ფერით. pH-4 დროს ფარდობა $C_{\text{ნოი}} : C_{\text{ვეთ}} = 1 : 1$ და ხსნარს ნარინჯისფერი აქვს. pH=5 დროს ხსნარი შეფერილია ყვითლად სუსტი ნარინჯისფერი ელფერით. შემდგომი ცვლილებების 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:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{ჩვ}} \pm 1 \quad (6)$$

ფერის გადასვლის ინტერვალი არ წარმოადგენს სავეებით ზუსტ მახასიათებელს ის დამოკიდებულია ორივე ფორმის შეფერილობის სხვადასხვა ინტენსივობაზე და თვალის 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 გვქონდეს რამდენიმე ინდიკატორის ანაწყოები. მე-9 ცხრილში ნაჩვენებია ზოგიერთი ინდიკატორის ფერის გადასვლის ინტერვალი.

ზოგიერთი ინდიკატორის ფერის გადასვლის ინტერვალი

ცხრილი 9

ინდიკატორი	pH სიდიდე												
	0	2	4	6	8	10	12	14					
მეთილისფერი	ყ/ღ	ღ											
თიმოლეურტი (I გადასვლა)	წ	ყ											
მეთილნარიწი		წ	ყ										
ბრომთენოიდურტი		ყ	ღ										
მეთილწითელი			წ	ყ									
დაკმუსი			წ	ღ									
ნეიტრალური წითელი				წ	ყ								
ფენილწითელი				ყ	წ								
თიმოლეურტი (II გადასვლა)				ყ	ღ								
ფენოლფტალეინი					ყ/წ								
თიმოლფტალეინი						ყ/წ							

* pH-ის მიახლოებითი განსაზღვრისათვის ზოგჯერ იყენებენ ევრეთ წოდებულ „უნივერსალურ ინდიკატორებს“ ხსნარის ან სათანადო ნივთიერებით გაფენილი ქაღალდის 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 შეტად მოხერხებულია pH მიახლოებითი განსაზღვრისათვის (ცდომილება ± 1), მაგრამ მიუღებელია ზუსტი განსაზღვრისათვის, რადგანაც pH მცირე ცვლილებისას შედრება იცვლება ძლიერ მცირედ.

ინდიკატორებს, რომლებიც მქავე არეში იცვლიან ფერს, ზოგჯერ უწოდებენ ძლიერ ლისოციტრეგებთან და ამიტომ იონური ფორმის შეფერვა აქვთ. ინდიკატორებს ფერის გადასვლის $pH > 7$ ინტერვალში უწოდებენ სუსტებს. ზოგიერთ ინდიკატორს, მაგალითად თიმოლლურჯს (იხ. ცხრილი 9) აქვთ ორფუძიანი მქავეს თვისებები და ამის შესაბამისად ამქავენებენ ფერის გადასვლის ორ ინტერვალს სხვადასხვა pH -ზე.

ფენოლფტალეინი ამქავენებს მრავალფუძიანი მქავეს თვისებებს და ამასთან დაქავეშირებით, უფერულდება კონცენტრირებული ტუტის ხსნარებში.

ინდიკატორის გატიტრის მაჩვენებელი. მოცულობით ანალიზში ხშირად უფრო მოხერხებულია ინდიკატორის დახასიათება არა ფერის გადასვლის ინტერვალში, 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 მკვეთრი ცვლილებას. ამქავერად, 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 განზილვის საფუძველზე ჩანს, რომ pT სიდიდეს აქვს $pK_{\text{არე}}$. მიახლოებითი მნიშვნელობა და იმყოფება დაახლოებით გადასვლის ინტერვალის შუა წერტილთან. pT ჩვეულებრივ ნაკლებად არის დამოკიდებული ინდიკატორის კონცენტრაციაზე, ვინაიდან ფერის ცვლილება გამოწვეულია განსხვავებული შეფერილობის (ეგრეთ უწოდებული ორფერი ინდიკატორის) ორი ფორმის (მოლეკულური და იონური) თანაფარდობის მკვეთრი ცვლილებით. ამ მხრივ ზოგიერთი თვისებებებით ხასიათდება ერთი ფერის ინდიკატორები, რომლებსაც ერთ-ერთი ფორმა, ჩვეულებრივად მოლეკულური, აქვთ, უფრო*. ერთი ფერის ინდიკატორების გატიტრის მაჩვენებელი (და აგრეთვე ფერის გადასვლის ინტერვალი) მნიშვნელოვანი ხარისხით არის დამოკიდებული კონცენტრაციაზე, ასე მაგალითად, ფენოლფტალეინის ლისოციტრეგის კონსტანტის გამოსახვაზე დაყრდნობით

$$K_{\text{არე}} = \frac{[H^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{-9}$$

შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი დასკვნები. ფენოლფტალეინის მოლეკულური ფორმა უფროა, იონური კი შეფერილია წითლად. 9 pH -ის, ე. ი. $[H^+] = 10^{-9}$ 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 ჩვეულებრივ 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 ნალექში გამოყოფილი 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.

ზშირად გამოყენებული ინდიკატორებისათვის შეიძლება მივიღოთ გატიტვრის მაჩვენებლის შემდეგი მნიშვნელობები:

	pT მნიშვნელობა
მეთილნარინჯი	4
მეთილწითელი	5
ლაქმსი	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 ნატურებით ხელოვნური განათებისას. ფერის ცვლილება უფრო შესამჩნევი იქნება, თუ გამოვიყენებთ შერეულ ინდიკატორს. ამისათვის შეარჩევენ ორი ინდიკატორის გარკვეულ ნარევს 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 გაეხადოთ უფრო შესამჩნევი, თუ შევერევთ 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, გატიტვრის დამთავრებისას შერეული ინდიკატორი იძლევა მწვანედან იისფერში გადასვლას. ფერის ეს ცვლილება უფრო შესამჩნევი, ვიდრე ყვითელიდან წითელში.

§ 82. ინდიკატორების შერჩევა მუშაობისას და ფუძეებით გატიტვრისას

ძირითადი მოთხოვნა ინდიკატორის შერჩევისას (იხ. § 72) იმაში მდგომარეობს, რომ ინდიკატორის გატიტვრის მაჩვენებელი შესაძლებლობის ფარგლებში, ახლოს იყოს ეკვივალენტობის წერტილის pH-თან. ამგვარად, ინდიკატორის შერჩევისათვის აუცილებელია, პირველყოვლისა, რეაქტიის განტოლების შედგენა და ეკვივალენტობის წერტილში ხსნარის pH გამოთვლა. შემდეგ შეარჩევენ ინდიკატორს, რომლის pT სიდიდე ეკვივალენტური წერტილის pH სიდიდის ტოლია.

ს ა მ უ შ ა ო ტ ი ტ რ ი ა ნ ხ ს ნ ა რ ე ბ ა დ ჩვეულებრივ ძლიერ მჟავებს და ფუძეებს იყენებენ. უშუალოდ გატიტვრით 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 გატიტვრის უფრო მეტად მნიშვნელოვანი ტიპები.

ძლიერი ფუძეების გატიტვრა. გატიტვრის 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 შესაფერი ინდიკატორია ლაქმუსი ან ნეიტრალურ წითელი (pT 7).

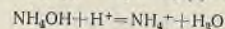
ხსნარში ნახშირორჟანგის არსებობასთან დაკავშირებით, ჩვეულებრივ იყენებენ მეთილნარინჯს (pT 4). ამ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილის pH-დან მეთილნარინჯის pT-ს გადახრას არა აქვს მნიშვნელობა, ვინაიდან ინდიკატორის ფერის შესაცვლელად საკმარისია ხსნარს დაეუმატოთ მარილმჟავას 0,1N ხსნარის-სულ მცირე სიჭარბე.

თუ დავაყენებთ საკონტროლო ცდას, ეს ნაჭარბი შეიძლება ზუსტად დავადგინოთ (უფრო დაწვრილებით—იხ. § 83—84) და ამით გამოვრიცხოთ ცდომილება.

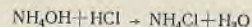
იმ შემთხვევაში, როდესაც ხსნარში სრულებით არ არის ნახშირორჟანგი ან სპეციალურად საჭიროა ტუტეში კარბონატების არსებობის დადგენა, შეიძლება გატიტვრა ფენოლფტალეინის თანაობით. რასაკვირველია, pT 9 (ფენოლფტალეინისათვის) დროს გაუტიტრავი დარჩება ტუტის მცირე რაოდენობა. ეს რაოდენობა მცირეა და შეიძლება მისი აღრიცხვა, 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. შეაჩივთ ინდიკატორი ამონიუმის ჰიდროქსიდის 0,1N ხსნარის მარილმჟავას სამუშაო 0,1N ხსნარის გატიტვრისათვის. რეაქციის განტოლება:



ან



ეკვივალენტურ წერტილში უნდა იყოს ამონიუმის ქლორიდის მხოლოდ 0,05N* ხსნარი და არ უნდა იქნეს ჰარბად** არც ამონიუმის ჰიდროქსიდი და არც მარილმჟავა. სუსტი ფუძისა და ძლიერი მჟავას მარილის ხსნარის pOH გამოთვლელი ფორმულით ვღებულობთ:

$$\text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,7 + \frac{1}{2} 1,5 \cdot 10^{-8} = 7 + 2,4 - 0,7 = 8,7$$

აქედან ვღებულობთ:

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

ინდიკატორია ჩვეულებრივი ანაწილიდან ყველაზე უფრო შესაფერია მეთილწითელი (pT 5).

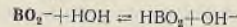
სუსტი მჟავეებისა და ძლიერი ფუძეების მარილების გატიტვრა. ასეთი მარილის ძლიერ მჟავასთან რეაქციის შედეგად გამოიყოფა სუსტი მჟავა, ე. ი. ეკვივალენტობის წერტილში ხსნარს ექნება მჟავე რეაქცია. მაშასადამე, აუცილებელია გამოყენებულ იქნას ინდიკატორი pT < 7 (ძლიერი ინდიკატორი).

ზნირად წამოიჭრება ისეთი 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 უკანასკნელი თვალსაზრისით. ანალიტიკური საკითხი ისმის სხვა ტიპის რეაქციების განხილვისას.

* გატიტვრის შედეგად ხსნარის მოცულობა დაახლოებით ორჯერ იზრდება, და მაშასადამე, 0,1N NH_4OH გატიტვრის ბოლოს მიიღება NH_4Cl -ის 0,05N ხსნარი.

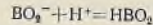
** NH_4OH რაღაც რაოდენობა და მისი ეკვივალენტური HCl წარმოიქმნება ამონიუმის ქლორიდის ჰიდროლიზის შედეგად.

გვერდით, როგორც მაგალითი, ნატრიუმის მეთაბორატის თვისებები. ჰიდროლიზის რეაქციის განტოლებას შემდეგი სახე აქვს:



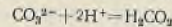
ჰიდროქსილის იონები, სხვა თანაბარ პირობებში, წყალბადის იონებს უკავშირდება უფრო ძლიერ, ვიდრე BO_2^- . მაგრამ მოცემულ შემთხვევაში ერთ ფაზაში მყოფი OH^- და BO_2^- იონები წონასწორობაშია, ამიტომ მათი კონცენტრაციები ტოლია, სხვანაირად რომ ვთქვათ, ისინი თერმოდინამიკურად ტოლფასია. ამგვარად, კონცენტრაციების მოცემული თანაფარდობისას მათ ერთნაირი ხარისხით შეუძლიათ შეზოგონ H^+ იონები. NaBO_2 -ის 0,1N ხსნარში pH-ის მნიშვნელობა 11, ე. ი. $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ და ჰიდროლიზის ხარისხი 1% შეადგენს. NaBO_2 -ის ხსნარზე დამატებული მარილმჟავას ყოველი წვეთი რეაგირებს როგორც BO_2^- იონებთან, ისე OH^- იონებთან.

რადგანაც მარილის 99% იმყოფება BO_2^- სახით, რეაქციის ძირითადი განტოლება უნდა დაიწეროს ასე:



სუსტ მჟავის იმიტომ უწოდებენ, რომ მისი ანიონები მჭიდროდ იკავშირებენ H^+ იონებს. არაწყალხსნარებში გატეხვა კარგად ასაბუთებს ამ დისკუსიას. ამგვარად, არაფორთხი საფუძველი არა გვაქვს ვთქვათ, რომ სუსტი მჟავის მარილის გატეხვა დიფუზიონურად მხოლოდ სუსტი მჟავის მარილის ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილ ტუტის ნეიტრალიზაციამდე.

შ ა გ ა ლ ი თ ი. შეირჩეს ინდიკატორი ნატრიუმის კარბონატის 0,03 N ხსნარის ნახშირმჟავამდე გატეხვისათვის. მოცემულ შემთხვევაში შეიძლება პროცესის საფუძვრებრივი მსგეულობის უგულებელყოფა და რეაქციის განტოლების შემდეგნაირად გამოსახვა:



ან



ექვივალენტობის წერტილში მიიღება ნახშირმჟავას ხსნარი. თუ გატეხვისათვის იყენებენ 0,1 N (ან უფრო კონცენტრირებულ) მარილმჟავას, შეიძლება ხსნარის მოცულობა უცვლელად ჩათვალოს და დაეუშვათ, რომ გატეხვის დამთავრებისას წარმოიქმნება ნახშირის მჟავას 0,03 M ხსნარი. სუსტი მჟავის ხსნარის pH გამოსათვლელი ფორმულით (იხ. § 77) გამოვლინობთ:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} 6,5 - \frac{1}{2} \lg 3 \cdot 10^{-2} = 3,3 + 0,2 = 3,5.$$

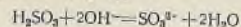
უფრო მეტად შესაფერ ინდიკატორს წარმოადგენს მეთილწითელი (pT=4). მეთილწითელის გამოყენების შემთხვევაში (pT=5) ინდიკატორი იცვლის ფერს გაცილებით ადრე ექვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე და შედეგები არასწორი იქნება.

ძლიერი მჟავების გატეხვა. სამუშაო ტიტრირება ხსნარებზე ჩვეულებრივ იყენებენ ძლიერ ფუძეებს. ამგვარად, გატეხვის ეს შემთხვევა ძლიერი ფუძეების გატეხვის ანალოგიურია. ტუტის სამუშაო ხსნარი ჩვეულებრივ შეიცავს კარბონატების მინარევს, პერიოდულად 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 მეთილწითელი.

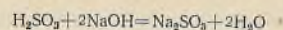
სუსტი მჟავების გატეხვა. სუსტი მჟავის ხსნარის ძლიერი ფუძის სამუშაო ხსნარით გატეხვისას მიიღება მარილი, რომელსაც ჰიდროლიზის შედეგად ტუტე რეაქცია აქვს. ამიტომ აუცილებელია pT>7-ის ინდიკატორის გამოყენება (სუსტი ინდიკატორი). უფრო ზუსტი დაზუსტება მიიღება ექვივალენტობის წერტილში pH-ის გამოთვლის გზით.

შ ა გ ა ლ ი თ ი. შეირჩეს ინდიკატორი, გოგირდოვანი მჟავის სრულ მარილამდე გატეხვისათვის.

რეაქცია შეიძლება გამოვსახოთ განტოლებით:



ან



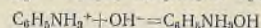
გვერვალენტობის წერტილში ნივთიერების კონცენტრაცია შეიძლება მივიღოთ 0,1M-ის ტოლად. მაშინ ორფუძიანი მჟავას მარილის ხსნარის pH გამოსათვლელი ფორმულით (იხ. § 78) ვპოულობთ:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარილი}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 7,2 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 7 + 3,6 - 0,5 = 10,1$$

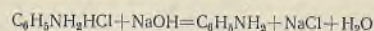
ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია თიმოლფტალეინი (pT=10). თუ ფენოლფტალეინს გამოვიყენებთ, მისი შეფერვა, ცხელია, გვერვალენტობის წერტილის მიღწევამდე შეიცვლება.

სუსტი ფუძეებისა და ძლიერი მჟავების მარილების გატიტრება. სუსტი ფუძისა და ძლიერი მჟავას მარილებს შეუძლიათ ირეაგირონ ტუტეებთან. გვერვალენტობის წერტილში მიიღება სუსტი ფუძის ხსნარი, ამიტომ აუცილებელია სუსტი ინდიკატორის (pT>7) გამოყენება.

მაგალითი. შეირჩეს ინდიკატორი მარილმჟავა ანილინის ხსნარის გასატიტრად ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, ან უფრო ზუსტად $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$) რეაქციის განტოლება:



ან



თავისუფალი ანილინის კონცენტრაციას გვერვალენტობის წერტილში თვლიან $C_{\text{ფუძე}} = 0,1\text{N}$ -ის ტოლად. სუსტი ფუძის ხსნარის (§ 77) pOH გამოსათვლელი ფორმულით ვპოულობთ:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} K_{\text{ფუძე}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{ფუძე}} = \frac{1}{2} 9,4 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 4,7 + 0,5 = 5,2.$$

აქედან

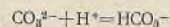
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,2 = 8,8$$

ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალეინი (pT=9). თუ თიმოლფტალეინს (pT=10) გამოვიყენებთ, მაშინ გვერვალენტობის წერტილში ჯერ კიდევ არ შეიცვლება ინდიკატორის ფერი. მაშასადამე, თიმოლფტალეინის თანაობით გატიტრების ბოლოს (ლურჯი შეფერვის წარმოქმნისას) ხსნარში ჭარბად იქნება მწვანე ტუტე, რაც საკონტროლო ცდით შეიძლება დავადგინოთ.

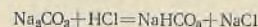
მრავალფუძიანი მჟავას (ან მისი საშუალო მარილის) გატიტრება მჟავე მარილამდე. გარდა განხილული განსაზღვრებისა, არის კიდევ მთელი რივი სხვა განსაზღვრები, როგორც მაგალითად, სუსტი არაორგანული ფუძეების მარილების (მაგ. AlCl_3) გატიტრება უხსნადი ფუძეების წარმოქმნით, ზოგიერთი კომპლექსური იონის (მაგ. SiF_6^{4-}) გატიტრება და ა. შ. ყველაზე უფრო ხშირად არის გამოყენებული მრავალფუძიანი მჟავას (ან მათი საშუალო მარილების) გატიტრება გვერვალენტობის წერტილში მჟავე მარილის წარმოქმნით. ადრე ნაჩვენები იყო, რომ მჟავე მარილებს შეიძლება ჰქონდეს როგორც მჟავე, ისე ტუტე რეაქცია, იმის მიხედვით, თუ როგორია საფუძვლებრივი დისოციაციის კონსტანტების თანაფარდობა. ამიტომ ინდიკატორის შერჩევისათვის აუცილებელია ყოველ ცალკეულ შემთხვევაში მიღებული მჟავე მარილის შესაბამისი pH-ის გამოთვლა.

მაგალითი 1. უნდა შეირჩეს ინდიკატორი ნატრიუმის კარბონატის მჟავე მარილამდე გასატიტრად.

რეაქციის განტოლება:



ან



მჟავე მარილის ხსნარის pH გამოსათვლელი ფორმულით ვპოულობთ:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,25$$

ინდიკატორად შეიძლება ფენოლფთალეინის ($pT=9$) გამოყენება. ამ წესით გატიტრება დაწყებული პირველი განხილულია § 83-ში.

მაგალითი 2. შეირჩეს ინდიკატორი ვოგირდოვანი მჟავას გასატიტრავად შეიკეთა მარილმდამლუ. მივიღეთ რა მხედველობაში ვოგირდოვანი მჟავის კონსტანტების მნიშვნელობებს ($pK_1=1,8$ და $pK_2=7,2$) ვპოულობთ:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1,8 + 7,2}{2} = 4,5$$

შესაფერის ინდიკატორს წარმოადგენს მეთილნარიჩი [უმჯობესია გატიტრება ძალიან სუსტ ვარდისფერ ელფერამდე (იხ. ცხ. 9, გვ. 303)], ან მეთილწითელი [უკეთესია გატიტრება ინტენსიური წითელი შეფერვის მხოლოდ შესუსტებამდე (გაყვითლდება)].

§ 83. გატიტრების მართვა

გატიტრების 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 გვაძლევენ ანალიზის მოცულობითი მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობის სრულ დახასიათებას. ყოველთვის არ ხერხდება ისეთი ინდიკატორის შერჩევა, რომლის გატიტრების მაჩვენებელი (pT), ზუსტად დაემთხვევა ეკვივალენტობის წერტილის pH. გარდა ამისა, ისიც უნდა მივიღოთ მხედველობაში, რომ pT მნიშვნელობა არის მიახლოებითი. უკვე ნათქვამი იყო, რომ გატიტრების ჩვეულებრივ პირობებში ინდიკატორის ფერის ცვლილება შეიმჩნევა $pT \pm 0,3$ დარგლებში. 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 გატიტრების საგრძნობ ცდომილებას იწვევს.

გატიტრების ცდომილების საკითხი განხილულია § 84-ში. ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად pH -ის ცვლილების ზოგადი დახასიათებისათვის მიზანშეწონილია ზოგიერთი გატიტრების მართვის განხილვა.

განსაზღვრული რაოდენობის საცვლევი ხსნარისადმი სამუშაო ხსნარის თანდათანობით მიმატებისას შესაბამისად იცვლება pH -ის მნიშვნელობებიც. გატიტრების მართვები ამ უკანასკნელის ცვლილებათა გრაფიკული გამოხატვაა. აბსცისის ღერძზე წერენ სამუშაო ხსნარის დამატებულ რაოდენობას, ხოლო ორდინატა ღერძზე კი ხსნარის pH მნიშვნელობას. გატიტრების მართვის ცალკეულ წერტილებს ანგარიშობენ* შესაბამისი ელექტროლიტის pH -ის გამოსათვლელი ჩვეულებრივი ფორმულების მიხედვით.

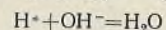
მოყვანილ მაგალითებში მიღებულია, რომ 100 მლ ხსნარი იტიტრება ტოლი ნორმალობის სამუშაო ხსნარით. ამგვარად, მიმატებული ხსნარის რაოდენობა (მილილიტრებში) ამავე დროს უჩვენებს გატიტრული ნივთიერების რაოდენობას პროცენტებში. შემდგომ მსჯელობის გამარტივებისათვის მიღებულია, რომ გატიტრების პროცესში ხსნარის მოცულობა პრაქტიკულად არ იცვლება**.

* თუ შესაბამისი დისოციაციის კონსტანტები არ არის ცნობილი ან გატიტრება რთული ხასიათისაა, გატიტრების მართვებს აღგენენ ექსპერიმენტულად, პოტენციომეტრიული მეთოდით.

** შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ აღებული უფრო კონცენტრირებული, მაგალითად 1 N სამუშაო ხსნარი, ხოლო შედგებს იწერენ შესაბამისი რაოდენობის 0,1 N ხსნარის მილილიტრების სახით.

ძლიერი მჟავას ძლიერი ფუძით გატიტვრა. ძლიერი მჟავეებისა და ძლიერი ტუტეების გატიტვრისას pH-ის ცვლილების წარმოსადგენად შეიძლება გამოვთვალოთ 0,1N მარილმჟავას 0,1N ნატრიუმის ტუტით გატიტვრის მრუდი. გატიტვრის დასაწყისში (ე. ი. 0 მლ ტუტის დროს), გვაქვს 0,1N მარილმჟავა, რომლის $pH = -\lg C_{H^+} = 1$. თუ NaOH-ის 0,1N ხსნარს დავუმატებთ 90 მლ რაოდენობით, მაშინ 100 მლ მოცულობაში დარჩება გაუტიტრავი 10 მლ 0,1N მარილმჟავა, ე. ი. HCl-ის კონცენტრაცია გაუტოლდება 0,01 N*-; ასეთი ხსნარისათვის $pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 10^{-2} = 2$. გატიტვრის მრუდის ზოგიერთი სხვა წერტილი მოცემულია მე-10 ცხრილში.

გატიტვრის რეაქციის განტოლება ასეთია:



მაშასადამე, ეკვივალენტობის წერტილში (CO₂-სა და სხვა მინარევების არათანაობისას გვექნება:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

თუ გატიტვრას ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგაც ვანვაგრძობთ, წყალბად-იონთა კონცენტრაციის განმსაზღვრელი იქნება ტუტის ნაჭარბი.

ც ხ რ ი ლ ი 10

ძლიერი მჟავას ძლიერი ტუტით გატიტვრა

მომატებულია ტუტის 0,1 N ხსნარის მლ (გატიტრულია მარილმჟავას %)	ხსნარში pH-ის განმსაზღვრელი ელექტროლიტი	ხსნარის pH-ის გამოთვლილი 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 დარჩება მჟავას განეიტრალებად, 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

$$pOH = 4 \text{ ან } pH = 10.$$

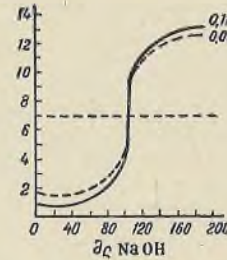
ანალოგიურად შეიძლება მრუდის სხვა წერტილების გამოთვლა (იხ. 10 ცხრ.)- მე-10 ცხრილის მონაცემების გრაფიკული გამოსახვა ნაჩვენებია 79-ე ნახაზზე უწყვეტი ხაზით. ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს მრუდი ხასიათდება pH-ის

* 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 აღვიღოთ ალირიცხოს შესაბამისი გამოთვლებით ან საკონტროლო ცდის დახმარებით (იხ. §84).

მჟავათა უფრო განზავებული ხსნარების გატიტრის დროს ანალოგიური მრუდები 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 გაჩემობებიანი ამცირებენ გატიტრის სიზუსტეს. გატიტრის შესაბამისი მრუდი გამოსახულია იმავე 79-ე ნახაზზე წყვეტილი ხაზით.



ნახ. 79. ძლიერი მჟავის ძლიერი ფუძით გატიტრის მრუდი.

სუსტი მჟავის გატიტრა. მაგალითის სახით შეიძლება განვიხილოთ ძმარმჟავას გატიტრა მწვავე ტუტით. გატიტრის პირობები წინა მაგალითის ანალოგიურია. გატიტრის დასაწყისში ხსნარში იმყოფება 0,1N ძმარმჟავა, რომლისთვისაც ვპოულობთ:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_2} - \frac{1}{2} \lg C_{a_2} = \frac{4,8}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,4 + 0,5 = 2,9.$$

თუ მივუმატებთ 0,1N ტუტის ხსნარს, 9 მოლის რაოდენობით, მაშინ ძმარმჟავას 9% გადავა მარილში (CH_3COONa) და დარჩება 91% გაუტიტრავი ძმარმჟავა. ამგვარად, მიიღება ბუფერული ხსნარი, ამასთან მარილისა და მჟავას კონცენტრაციათა ფარდობა იქნება:

$$C_{მარ.} : C_{a_2} = 9 : 91 \approx 1 : 10$$

ასეთი ხსნარის pH იქნება:

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{C_{მარ.}}{C_{a_2}} = 4,8 + \lg 1 - \lg 10 = 3,8$$

ზოგიერთი სხვა მონაცემები მოცემულია მე-11 ცხრილში.

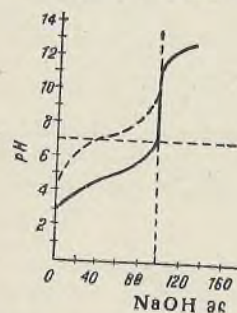
ეკვივალენტობის წერტილში pH -ის მნიშვნელობები გამოითვლება სუსტი მჟავების მარილთა ხსნარებისათვის არსებული ფორმულით (იხ. § 78). ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ ხსნარში აღმოჩნდება ჰარბი ტუტე, ნატრიუმის აცეტატის სუსტი, ტუტე რეაქციის არა აქვს მნიშვნელობა იმასთან შედარებით, რაც გამოწვეულია ჰარბი ტუტით. ამგვარად, 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 მითხროვნილება

სუსტი მჟავას გატიტრება ძლიერი ტუტით

დამატებულია ტუტის 0,1N ხსნარი მლ (გატიტრებულია მჟავა მგ-ით %).	ხსნარის pH-ის განმსაზღვრელი ელექტროლიტი	pH-ის გამოსათვლელი ფორმულა	pH
0	0,1 N CH_3COOH	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{a}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{a}}.$	2,9
9	ბუფერული ნარევი ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} + \lg \frac{C_{\text{ბაზ.}}}{C_{\text{მჟ.}}}$	3,8
50	იგივე	იგივე	4,8
91	"	"	5,8
99	"	"	6,8
100 (მვ, წერტ.)	CH_3COONa	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{a}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{NaOH}}$	8,9
100,1	NaOH	$\text{pOH} = -\lg C_{\text{NaOH}}$	10
101	იგივე	იგივე	11
110	"	"	12

იზრდება. ასე მაგალითად, მე-80 ნახაზიდან (იხ. აგრეთვე ცხ. 11) ჩანს, რომ ინდიკატორად მეთილნარიჯის გამოყენება უხეშ შეცდომას გამოიწვევს. მეთილნარიჯი შეფერვას შეიცვლის ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე დიდი ხნით.



ნახ. 80. სუსტი მჟავების ძლიერი ტუტეებით გატიტრების მრუდები.

მჟავას) პრაქტიკულად შეუძლებელია ჩვეულებრივ პირობებში, მე-80 ნახაზზე წყვეტილი ხაზით ნაჩვენებია (მაგალითის სახით) სუსტი მჟავას გატიტრების მრუდი, რომლის შესაბამისი დისოციაციის კონსტანტა 10^{-7} ტოლია. მსგავსი დასკვნები შეიძლება მივიღოთ სუსტი ტუტეების გატიტრების შემთხვევაში.

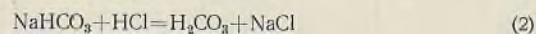
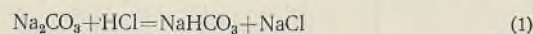
მრავალფუძიანი მჟავების და მათი მარილების გატიტრება. მრავალფუძიანი მჟავები უმრავლეს შემთხვევებში წარმოადგენენ სუსტ ელექტროლიტებს, რომლებიც საფეხურებად დისოცირდებიან; ცალკეული დისოციაციის კონსტანტები ხშირად საკმაოდ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ორფუძიანი მჟავებისა (და მათი მარილებისათვის) გატიტრების მრუდზე ორი გადანალენი და ორი ეკვივალენტობის წერტილი შეიმჩნევა: ერთი შეესაბამება მჟავე მარილის წარმოქმნას, მეორე — სრული მარილის (ან თავისუფალი მჟავას) წარმოქმნას. pH ცვლილების

საერთო ღიაპაზონი რჩება, ცხადია, ისეთივე, როგორც სუსტი მჟავების შემთხვევაში იყო. ამიტომ pH ცვლილებას ეკვივალენტობის თითოეული წერტილის მახლობლად აქვს ნაკლებად მკვეთრი ხასიათი.

თუ ღისოციაციის ცალკეული საფეხურის კონსტანტები მცირედ განსხვავდებიან, მაშინ მჟავე მარილამდე გატიტვრა ძლიერ გაძნელებულია. ასე მაგალითად, მჟაუნმჟავასათვის $pK_1=1,2$ და $pK_2=4$. მჟაუნმჟავას გატიტვრა მჟავე მარილამდე ჩვეულებრივ პირობებში პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან მიიღება $\pm 10\%$ რიგის შეცდომები. თუ ღისოციაციის ცალკეული კონსტანტები განსხვავდებიან 10^{-6} — 10^{-7} -ჯერ, მაშინ მჟავე მარილამდე გატიტვრა შესაძლებელია, მაგრამ ასეთი გატიტვრის სიზუსტე ჩვეულებრივ მცირეა.

მრავალფუძიანი მჟავას გატიტვრის მნიშვნელოვან მაგალითად განვიხილოთ ნატრიუმის კარბონატის მარილმჟავით გატიტვრა. გატიტვრის საერთო პირობები შეიძლება მივიღოთ ისეთივე, როგორც წინა მაგალითებში: ხსნარის მოცულობა 100 მლ, კონცენტრაცია 0,1M. გატიტვრაზე დახარჯული მარილმჟავას რაოდენობა ეკვივალენტური იქნება 0,1N ხსნარის 200 მლ-ის. თუ გატიტვრისათვის გამოვიყენებთ მჟავას უფრო კონცენტრირებულ ხსნარს* (მაგალითად, 1 და 2N), მაშინ ხსნარის მოცულობა გატიტვრის დროს პრაქტიკულად არ შეიცვლება.

რეაქციის განტოლება



ორფუძიანი მჟავას საშუალო მარილის ხსნარის pH-ის გამოსათვლელი ფორმული ნატრიუმის 0,1M ხსნარისათვის გვექნება:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარ}} = 7 + \frac{1}{2} 10,2 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = \\ &= 7, + 5,1 - 0,5 = 11,6. \end{aligned}$$

გატიტვრის პირველი სტადიის დროს წარმოიქმნება ბუფერული ხსნარები, რომლებშიც ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი მჟავას როლს თამაშობს, ხოლო ნატრიუმის კარბონატი — ამ მჟავას მარილის როლს. ასე მაგალითად, თუ დავუმატებთ მარილმჟავას 0,1M ხსნარს 9 მლ-ის რაოდენობით, ხსნარში წარმოიქმნება 9 მლ 0,1M NaHCO_3 და დარჩება 91 მლ 0,1M Na_2CO_3 . ცხადია, მარილისა და მჟავას კონცენტრაციათა ფარდობა ამ ბუფერულ ხსნარში იქნება

$$C_{\text{მარ}} : C_{\text{მჟ}} = 91 : 9 = 10 : 1.$$

აქედან ვპოულობთ:

$$\text{pH} = pK_2 + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,2 + \lg 10 = 11,2$$

სხვა წერტილებისათვის pH-ის გამოთვლის შედეგები მოტანილია მე-12 ცხრილში.

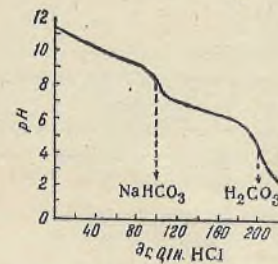
* გატიტვრის შედეგები, შეთანხმების თანახმად, გამოსახულია 0,1 N ხსნარის მილილიტრებში.

ნატრიუმის კარბონატის გატიტრება მარილის მჟავათი

დამატებულია HCl-ის 0,1 N ხსნარი მლ.	ხსნარის pH-ის გამსაზღვრელი 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 (მკვ. I წერტ.)	NaHCO ₃	$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$	8,35
110	ბუფერული ნარევი NaHCO ₃ +H ₂ CO ₃	$pH = pK_1 + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	7,5
150	იგივე	იგივე	6,5
190	"	"	5,5
200 (მკვ. II წერტ.)	H ₂ CO ₃	$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარი.}}$	3,75
201	0,001N HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	3,0
210	0,01N HCl	იგივე	2,0

ექვივალენტობის პირველ წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი, რომლისთვისაც მჟავა 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. ნახშირმჟავა ნატრიუმის ძლიერი მჟავით გატიტრების მრუდი.

გატიტრების მრუდი მოტანილია 81-ე ნახაზზე. ეკვივალენტობის ორივე წერტილის ახლოს აღინიშნება არა ძლიერი, მაგრამ საკმაოდ შესამჩნევი pH-ის ცვლილება, ამასთან ეს ცვლილება უფრო მკვეთრი ხდება ეკვივალენტობის მეორე წერტილში.

ექვივალენტობის პირველი წერტილის შემდეგ მიიღება H₂CO₃-ის (სუსტი მჟავა) და NaHCO₃-ის (სუსტი მჟავის 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 მჟავას 0,1M ხსნარი*, ეკვივალენტობის მეორე წერტილის შემდეგ ხსნარში იქნება ჭარბი მარილმჟავა.

* ამ წერტილისათვის მე-12 ცხრილში მოტანილ შედეგებს რამდენაღმე პირობითი ხასიათი იქვს, რადგან ჩვეულებრივი წნევისა და ტემპერატურისას H₂CO₃-ის ხსნალობა 0,1 M-ზე ნაკლებია.

ტილიდან ახლოს. ნატრიუმის კარბონატის გასატიტრებლად ჰიდროკარბონატამდე ინდიკატორად ჩვეულებრივ იყენებენ ფენოლფთალინის, ხოლო ნახშირმჟავამდე გასატიტრად — მეთილნარინჯს, უკანასკნელი იძლევა უფრო ზუსტ შედეგს.

§ 84. ფუძე-მჟავური გატიტრების ცდომილება

ფუძე-მჟავური გატიტრებისას, 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 სიძველეთი. ამ შეცდომების აღრიცხვა შეიძლება სხვადასხვა ხერხით, რისთვისაც მოწოდებულია რიგი ფორმულები და მეთოდები. განვიხილოთ ფუძე-მჟავური გატიტრების ცდომილებათა თეორიის ძირითადი დებულებები.

გატიტრების დროს სამუშაო ხსნარებად ჩვეულებრივ იყენებენ ძლიერი მჟავებისა და ფუძეების ხსნარებს. უფრო ხშირად საჭიროა ძლიერი მჟავების და ფუძეების, სუსტი მჟავების და ფუძეების და აგრეთვე მათი მარილების განსაზღვრა. ამ დროს გატიტრების ცდომილება შეიძლება ორ ჯგუფად გავყოთ. ერთ შემთხვევაში ინდიკატორის ფერის ცვლილება შეიმჩნევა თავისუფალი ძლიერი მჟავას ან ტუტის რამდენადმე სიჭარბისას. სხვა შემთხვევაში გატიტრების ბოლოს, ე. ი. ინდიკატორის ფერის ცვლილების მომენტში ხსნარში რჩება რაღაც რაოდენობა გაუტიტრავი სუსტი მჟავა ან მისი მარილი (იგივე ითქმის სუსტი ფუძეების შესახებ). ამავდროულად გავსვენოთ მჟავა მარილებამდე გატიტრება, ამასთან ზოგჯერ ინდიკატორის ფერის ცვლილება იწყება სამუშაო ხსნარის მხოლოდ ერთ-გვარი საჭარბით დამატების შემდეგ, მაგრამ ამ შემთხვევაში ჭარბი NaOH ან HCl არ რჩება თავისუფალი, არამედ წარმოქმნის საშუალო მარილს ან სუსტ მჟავას.

დასახელებული ჯგუფებიდან ყოველ შემთხვევაში აღრიცხვენ სხვადასხვა ხერხით. ამიტომ, პირველ ყოვლისა, საჭიროა ცალკეული შემთხვევისათვის დადგენილ იქნას ცდომილების კერძოდ რომელ სახეს აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა ეკვივალენტობის წერტილში მოცემული pH და ინდიკატორის მოცემული pT-ს დროს. ამ საკითხის გადაწყვეტის საერთო წესი ძალიან დიდი რეაქციის ტოლობის განზილვისა და ეკვივალენტობის წერტილში pH ინდიკატორის pT-თან შედარებისას ადვილად გაირკვევა შეცდომის ხასიათი და სიდიდე ყოველ ცალკეულ შემთხვევაში.

ცდომილებათა თეორიის შემდგომ განხილვას საფუძვლად უდევს ნ. ბერტუმის* ნაშრომი. ბერტუმის თეორია უფრო ზუსტად გადმოცემულია ნ. ა. ტანანაივის მოცულობითი ანალიზის კურსში. მხოლოდ ბერტუმის თეორიის მიხედვით თითოეული შემთხვევისათვის უნდა გამოვსახოთ ცდომილების მნიშვნელობა. ორი მათგანი, როგორც წესი, ძალიან მცირეა და მათი შესაძლებლობა ცდომილებას აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა.

ასე მაგალითად, რომელიმე ინდიკატორით ძმარმჟავას გასატიტრებისას მოთვლილ იქნას ჭარბი H^+ -ის კონცენტრაცია, OH^- იონების ძმარმჟავის რაოდენობა, ხოლო შემდგომ უნდა აღირიცხოს უკანააღივლიანი მარილის რაოდენობა და იმავე დროს გადითიტრაციის დროს შეუძლებელია ერთსა და იმავე დროს გადითიტრაციის დროს (CH_3COOH) -ის ნაშთი და მიღებულ იქნას გადითიტრაციის დროს სწორი და მარტივი, არსებითი შეცდომების, ეკვივალენტობის წერტილში pH-სა და pT-ს სიდიდის (pH-ის ერთეულებში), შეიძლება აგრეთვე ადვილად გამოვსახოთ ცდომილების ხასიათი და სიდიდე.

* Z. analyt. Chem, 56, 81, 1917.

აღ-
დით-
პროცენ-
ა.
ბერტუმის
ნაშრომი
E. M. III
23, 1957
374

ტილონ ახლოს. ნატრიუმის კარბონატის გასატიტრავად პიდროკარბონატამდე ინდიკატორად ჩვეულებრივ იყენებენ ფენოლფთალინის, ხოლო ნახშირმჟავამდე გასატიტრად — მეთილწარინეს. უკანასკნელი იძლევა უფრო ზუსტ შედეგს.

§ 84. ფუძე-მჟავური ბატიტვრის ცდომილება

ფუძე-მჟავური ბატიტვრისას, 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 არსაკმაო სიმკვეთრე. ამ შეცდომების აღრიცხვა შეიძლება სხვადასხვა ხერხით, რისთვისაც მოწოდებულია რიგი ფორმულები და მეთოდები. განვიხილოთ ფუძე-მჟავური ბატიტვრის ცდომილებათა თეორიის ძირითადი დებულებები.

ბატიტვრის 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 ბატიტვრის ცდომილება შეიძლება ორ ჯგუფად გავყოთ. ერთ შემთხვევაში ინდიკატორის ფერის ცვლილება შეიმჩნევა თავისუფალი ძლიერი მჟავას ან ტუტის რამდენადმე სიჭარბისას. სხვა შემთხვევაში ბატიტვრის 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 ბატიტვრა, ამასთან ზოგჯერ ინდიკატორის ფერის ცვლილება იწყება სამუშაო ხსნარის მხოლოდ ერთ-გვარი საჭარბით დამატების შემდეგ, მაგრამ ამ შემთხვევაში ჭარბი NaOH ან HCl არ რჩება თავისუფალი, არამედ წარმოქმნის საშუალო მარილს ან სუსტ მჟავას.

დასახელებული ჯგუფებიდან ყოველ შემთხვევაში აღრიცხავენ სხვადასხვა ხერხით. ამიტომ, პირველ ყოვლისა, საჭიროა ცალკეული შემთხვევისათვის დადგენილ იქნას ცდომილების კერძოდ რომელ სახეს აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა ეკვივალენტობის წერტილში მოცემული pH და ინდიკატორის მოცემული pT-ს დროს. ამ საკითხის გადაწყვეტის საერთო წესი ძალიან დიდი რეაქციის ტოლობის 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. ტანანაივის 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 მმარმევის ბატიტვრისათვის აუცილებელია გამოთვლილ იქნას ჭარბი H^+ -ის კონცენტრაცია, OH^- იონების კონცენტრაცია და გაუტიტრავი მმარმევის რაოდენობა, ხოლო შემდგომ უნდა აღირიცხოს შედარებით არსებითი ცდომილება. ცხადია, შეუძლებელია ეროსა და იმავე დროს გიდიტიტრის მმარმევა (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 მხედველობაში მივიღებთ, რომ pT-ს სიდიდე მიიღწევა პრაქტიკულად $\pm 0,3$ სიზუსტით (pH-ის ერთეულებში), შეიძლება აგრეთვე ადვილად აღვრიცხოთ ბატიტვრის მრუდზე ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს გადახრის მეთი ან ნაკლები სიმკვეთრე.

* Z. analyt. Chem., 56, 81, 1917.

ამ შემთხვევისათვის ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია მეთილწითელი (pT 5). დავუშვათ, 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 რამდენიმე ჰარბი რაოდენობის დამატებისას. მარილმჟავას ეს ნაჰარბი უფრო მოზერხებულია აღირიცხოს ბრმა ცდის დაზნარებით. ბრმა ცდის ჩატარებისათვის იქცევითან შემდეგნაირად. იღებენ ისეთივე ჰიქას (ან ჯამს) როგორშიაც საცვლევი 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 ეპოვოთ აგრეთვე გამოთვლის გზით. ამ გამოთვლას მნიშვნელობა აქვს უფრო ზოგადი დასკვნის გამოტანისათვის (იხ. ქვემოთ). დავუშვათ, რომ გატიტრის ბოლოს ხსნარის მოცულობა (V_H) შეადგენს 50 მლ. ამ მოცულობაში წყალბად-იონთა ისეთი კონცენტრაციის შესაქმნელად, რომელიც აუცილებელია ინდიკატორის ფერის ცვლილებისათვის, სახელობარ $[\text{H}^+] = 10^{-pT} = 10^{-4}$ საჭიროა მჟავის რაღაც ნაჰარბი. დავუშვათ (V_{HCl}). მივიღებთ რა, რომ მარილმჟავას სამუშაო ხსნარის კონცენტრაცია NHCl ტოლია 0,1 N, ეპოვით ჰარბი ძლიერი მჟავასათვის

$$V_{HCl} = \frac{10^{-pT} \cdot V_H}{N_{HCl}} = \frac{10^{-4} \cdot 50}{10^{-1}} = 0,05 \text{ მლ.}$$

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 უკანასკნელი მაგალითიდან შეიძლება შემდეგი ზოგადი დასკვნის გამოყენება: ფუქი-შეაფუქრი გატიტრის ჩვეულებრივ პირობებში არ შეიძლება იმ ინდიკატორების გამოყენება, რომელთა $pT < 4$ (იხ. აგრეთვე § 72). მართლაც, თუ ხსნარში სრულიად არ იქნება განსასაზღვრავი მნიშვნელობა, მართო ინდიკატორის ფერის შეცვლაზე დაიხარჯება მარილმჟავას სამუშაო ხსნარის დაახლოებით 0,5 მლ. (ან მეტი).

* წვეთის ნაწილები შეიძლება მოწყდეს ბიურეტის კაპილარის მინის წყირით ან ჰიქის კედლებთან ფრთხილი შეხებით.

** აუცილებელია ყურადღება მივაქციოთ იმას, რომ ბრმა ცდა ეწოდება საერთოდ ექსპერიმენტს, რომელშიაც აკვირდებიან ყველა კომპონენტის (წყალი, რეაქტივები, ინდიკატორები და სხვ.) ურთიერთქმედების ეფექტს, განსასაზღვრავი კომპონენტის გარეშე. ცდის დაწყება 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 გვიჩვენებს, რომ ინდიკატორის ფერის შესაცვლელად ნამდვილად საჭიროა ჰარბი სამუშაო ხსნარი. ქვემოთ ნაჩვენები იქნება, რომ სიღრმის გატიტრის დროს მეთილნარინჯი იცვლის შეფერვას ეკვივალენტობის წერტილამდე, როდესაც ხსნარში კიდევ რჩება გატიტრავი სიღრმის რაღაც ნაწილი. ამ შემთხვევაში შესწორება ინდიკატორზე საკონტროლო ცდის გზით არა თუ აგვაკლავს შეცდომას, არამედ გაზრდის მას.

*** თუ გატიტრებაზე დაიხარჯა სამუშაო ხსნარის მხოლოდ 25 მლ, ცდომილება პროცენტებში იქნება:

$$\frac{0,5 \cdot 100}{25} = 2 \%.$$

სრულიად ანალოგიური დასკვნები შეიძლება მივიღოთ სუსტი მჟავას ან სუსტის წერტილში pH-ისა და ინდიკატორის pT-ს შედარებას ხშირად აგრეთვე მიეყვარა 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 გატიტრება. ეკვივალენტობის წერტილში მიიღება ნატრიუმის აცეტატის 0,1M ხსნარი, რომლისთვისაც ვლებულობთ:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{ac} + \frac{1}{2} \lg C_{ac} = 7 + \frac{4.8}{2} + \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 7 + 2.4 - 0.5 = 8.9$$

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 შეცვლისთვის აუცილებელია ხსნარში ტუტე რეაქციის შექმნა, რომელიც შეესაბამება $pOH = 14 - pH = 14 - 10 = 4$, ან. ი. $[OH^-] = 10^{-4}$. მივიღებთ რა, რომ ტუტის საშუალო ხსნარის კონცენტრაცია $N_{NaOH} = 0.1N$ და ხსნარის მოცულობა გატიტრის ბოლოს $V_R = 10$ მლ, ვპოულობთ:

$$V_{NaOH} = \frac{[OH^-] \cdot V_R}{N_{NaOH}} = \frac{10^{-4} \cdot 50}{10^{-1}} = 0.05 \text{ მლ}$$

თუ ვვიღებთ ინდიკატორს pT=11-ით, ის შეიცვლის ფერს პილროქსილ-ონებს $[OH^-] = 10^{-2}$ კონცენტრაციისათვის. ამისთვის ჩვეულებრივ პირობებში საჭირო იქნება 0,5 მლ ტუტის საშუალო ხსნარის დამატება. ასეთი შეცდომა ძლოერ დიდია. ეს ანგარიში საფუძველია ისეთი დასკვნისა, რომელიც წინა დასკვნის ანალოგიურია: ჩვეულებრივ პირობებში ფუძე-მჟავური გატიტრისათვის არ შეიძლება გამოყენებულ იქნას ინდიკატორი, რომლის pT=10 (იხ. აგრეთვე § 72).

სუსტი მჟავას ან მისი მარილის არასრული გატიტრებით გამოწვეული შეცდომის განსაზღვრა. ზოგიერთ შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის შედარებით ინდიკატორის pT-თან მივდივართ 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. კ.) იზომება განსასაზღვრავი ნივთიერების გაუტიტრავი და გატიტრული ნაწილების კონცენტრაციების შეფარდებით. შეფარდებას გამოსახავენ წილადის სახით ან პროცენტებში (გ. კ. %).

* გატიტრის ცდომილება ეწოდება ნივთიერების გაუტიტრავი ნაწილის ფარლობას მის მოცულობის კონცენტრაციასთან. გატიტრის ცდომილება გამოიანგარიშება შემოთვალისწინებულ განგარიშების მიხედვით არის მიხედვითი, ეკვივალენტობის წერტილშია კი, მაგალითად, ძმარმჟავას ნატრიუმის აცეტატამდე გატიტრისას არის თავისუფალი ძმარმჟავას მოლუკულების რაღაც რაოდენობა მარილის პილროქსილის შედეგად. მიუხედავად ამისა, გაანგარიშება სრულიად დამაკმაყოფილებელ შედეგს იძლევა ინდიკატორის გამოყენების პირობების შეფასებით.

სუსტი მჟავას მარილის გატიტრისას რეაქციის განტოლება შემდეგი სახისაა: $A^- + H^+ = HA$. თუ მარილის რალაც (A^-) რაოდენობა გაუტიტრავი რჩება, მაშინ გატიტრის ცდომილების მნიშვნელობას (მარილის ცდომილება) ითვლიან ფორმულით:

$$გ. ც. = \frac{[გაუტიტრავი]}{[გატიტრული]} = \frac{[A^-]}{[HA]}$$

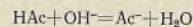
თუ სუსტ მჟავას ტიტრავენ, მაშინ რეაქციის განტოლების $HA + OH^- = A^- + H_2O$ შესაბამისად გატიტრის ცდომილება შემდეგნაირად გამოისახება (მჟავური ცდომილება):

$$გ. ც. = \frac{[გაუტიტრავი]}{[გატიტრული]} = \frac{[HA]}{[A^-]}$$

ფარდობა $[A^-] : [HA]$ ან $[HA] : [A^-]$ დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე. გატიტრის ცდომილების გამოანგარიშებისათვის ჩვენ გვაინტერესებს ეს ფარდობა $pH = pT$ დროს.

ინდიკატორის მოცემული pT-ს დროს ადვილია გატიტრის ცდომილების განგარიშება შესაბამისი მჟავას დისოციაციის კონსტანტის გამოსახულებიდან.

მაგალითი 1. განვიხილოთ მმარმჟავას გატიტრის პირობები, მმარმჟავა აღენიშნოთ HAc და შევადგინოთ რეაქციის განტოლება:



ზემოთ (იხ. გვ. 376) გამოთვლილი იყო, რომ ეკვივალენტობის წერტილში 0,1 M ხსნარის გატიტრისას $pH = 8,9$. ასეთ პირობებში უმჯობესია ფენოლფტალეინის გამოყენება. ფენოლფტალეინის გამოყენების შემთხვევაში აუცილებელია ბრმა ცდის დახმარებით იმ ჭარბი ტუტის აღრიცხვა, რომელიც ინდიკატორის ფერის შეცვლაზე დაიხარჯა.

ახლა განვიხილოთ ლაკმუსის გამოყენების შესაძლებლობა, რომელიც, როგორც ცნობილია, შეფერვას იცვლის ნეიტრალურ არეში ($pT = 7$). ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის ლაკმუსის pT-ს შედარება გვიჩვენებს, რომ ეს ინდიკატორი იცვლის შეფერვას გატიტრის იმ მომენტში, როცა ხსნარში კიდევ იქნება რაღაც რაოდენობა გაუტიტრავი მმარმჟავა (HAc, იხ. რეაქციის განტოლება). გატიტრის ცდომილების გამოანგარიშებისათვის იყენებენ ფორმულას:

$$გ. ც. = \frac{[გაუტიტრავი]}{[გატიტრული]} = \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

დავწეროთ მმარმჟავას დისოციაციის მუდმივას გამოსახვა

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K_{HAc} = 2 \cdot 10^{-5}$$

ვისარგებლებთ რა ამ გამოსახულებით, გატიტრის ცდომილებისათვის შეიძლება დავწეროთ:

$$გ. ც. = \frac{[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HAc}}$$

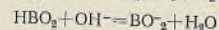
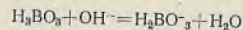
მოცემულ შემთხვევაში აუცილებელია გამოვთვალოთ ფარდობა $(HAc) : [Ac^-]$, წყალბად-იონთა იმ კონცენტრაციაზე, რომლის დროსაც აღებული ინდიკატორი იცვლის შეფერვას, ე. ი. როცა $[H^+] = 10^{-pT} = 10^{-7}$, ამგვარად, ვღებულობთ:

$$გ. ც. = \frac{[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HAc}} = \frac{10^{-7}}{2 \cdot 10^{-5}} = 0,5 \cdot 10^{-2}$$

გატიტრის ცდომილების მნიშვნელობა პროცენტებში:

$$გ. ც. \% = 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 100 = 0,5.$$

შ ა გ ა ლ ი თ ი 2. განვიხილოთ ბორის მჟავას გატიტრების პირობები. რეაქციის განტოლება ასეთია:



pH-ის მნიშვნელობას ეკვივალენტობის წერტილში პოულობენ ფორმულით:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{a}_2} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{a}_2} = 7 + \frac{9,2}{2} = 0,5 = 11,1$$

გატიტრისათვის საჭირო იყო ისეთი ინდიკატორის გამოყენება, რომლის pT=11. მაგრამ წარმოქმნილი მარილი (NaBO_2) ძლიერ ჰიდროლიზებულია და ინდიკატორი pT>10 ანალიზის ჩვეულებრივ პირობებში უვარგისია*, ამიტომ განვიხილოთ ისეთი ინდიკატორის გამოყენების შემთხვევა, რომლის გატიტრების მაჩვენებელი ახლოსაა 10-თან, სახელდობრ თიმოფტალეინი (pT=10). ინდიკატორის pT-ს და ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის შედარება გვიჩვენებს, რომ თიმოფტალეინი იცვლის შეფერვას გატიტრების იმ მომენტში, როცა ხსნარში კიდევ იქნება გაუტიტრება ბორის მჟავის რაღაც რაოდენობა. პირველი მაგალითის ანალიზიურად გამოვთვლით:

$$\text{გ. ც.} = \frac{[\text{HBO}_2]}{[\text{BO}_2^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HBO}_2}} = \frac{10^{-10}}{6 \cdot 10^{-10}} = \frac{1}{6} \approx 0,17.$$

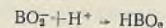
გატიტრის ცდომილება პროცენტებში დაახლოებით იქნება:

$$\text{გ. ც. \%} = 0,17 \cdot 100 = 17\%.$$

შევიდარებთ რა ამ შედეგებს წინა შედეგებთან (მიღებული იმ ინდიკატორისათვის, რომლის pT=11), მივიღოთ დასკვნამდე, რომ ამ ხერხით ჩვეულებრივ პირობებში ბორის მჟავას რაოდენობის განსაზღვრა დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით შეუძლებელია.

მართლაც ბორის მჟავას განსაზღვრისათვის იყენებენ სპეციალურ პირობებს, სახელდობრ, ხსნარზე ამიტებენ მანიტს, გლუკოზას, გლიცერინს ან ზოგჯერ სხვა ნივთიერებას (იხ. § 93). ბორის მჟავა წარმოქმნის გლიცერინთან ან სხვა მრავალატომიან სპირტთან კომპლექსურ მჟავას, რომელიც მნიშვნელოვნად ძლიერ ღისოციირდება, ამ კომპლექსური მჟავას გატიტრება შეუძლებელია.

შ ა გ ა ლ ი თ ი 3. განვიხილოთ ნატრიუმის მეთაბორატის გატიტრების პირობები. რეაქცია შემდეგი განტოლებით შეიძლება წარმოვიდგინოთ:



ზემოთ ნაჩვენები იყო (იხ. 374 გვ.), რომ ეკვივალენტობის წერტილში pH=5,1, ამიტომ ყველაზე შესაფერის ინდიკატორად ითვლება მეთილწითელი (pT 5); მეთილწითლის გამოყენების შემთხვევაში აუცილებელია, რომ ბრმა ცდის საშუალებით აღირიცხოს ინდიკატორის ფერის ცვლილებაზე დახარჯული სამუშაო ხსნარის მოცულობა.

ახლა განვიხილოთ გატიტრების ის ცდომილება, რომელიც მიიღება თენოლფტალეინის (pT 9) გამოყენებისას. ცხადია, ეს ინდიკატორი შეიცვლის შეფერვას მაშინ, როცა ხსნარში დარჩება რაღაც რაოდენობა გაუტიტრები BO_2^- . გატიტრების ცდომილება ტოლი იქნება:

$$\text{გატიტრის ცდომილება} = \frac{\text{გაუტიტრები}}{\text{გატიტრული}} = \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]}$$

გატიტრის ცდომილების გამოთვლა შეიძლება ბორის მჟავას ღისოციაციის კონსტანტის დახმარებით:

$$K_{\text{HBO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} = 6 \cdot 10^{-10}.$$

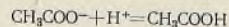
ფარდობა $[\text{BO}_2^-] : [\text{HBO}_2]$ დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე; 9 pH დროს, როდესაც თენოლფტალეინი შეფერვას იცვლის, ვპოულობთ:

$$\text{გატიტრის ცდომილება} = \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} = \frac{K_{\text{HBO}_2}}{[\text{H}^+]} = \frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-9}} = 0,6.$$

* იხ. § 72 და იგრეთვე 316 გვ.

ამგვარად, გატიტრის ცდომილება დაახლოებით* 60%-ია. მაშასადამე, ფენოლფტალინი სრულიად უფარგისია ნატრიუმის მეთაზორატის გასატიტრავად; აუცილებელია მეთილწითელის ან მეთილწითლის გამოყენება.

მაგალითი 4. განვიხილოთ ნატრიუმის აცეტატის მარილმჟავით გატიტრის პირობები და შეხადლებლობა, რეაქცია მიდის შემდეგი განტოლებით:



გვევალენტობის წერტილში უნდა იყოს 0,1 N ძმარმჟავა, რომლისთვისაც გამოვთვლით:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{მჟ.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{მჟ.}} = \frac{4,5}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,4 + 0,5 = 2,9.$$

მაგრამ ჩვეულებრივ პირობებში იმ ინდიკატორის გამოყენება, რომლის pT 3 დაუშვებელია (იხ. 375 გვ.).

განვიხილოთ გატიტრის უფრო ახლო მაჩვენებელიანი ინდიკატორის გამოყენების შესაძლებლობა, სახელდობრ, მეთილწითლის (pT 4). ცხადია, მეთილწითლი შეიცვლის შეფერვას, როცა ხსნარში ჯერ კიდევ იქნება გაუტიტრავი ნატრიუმის აცეტატი, გატიტრის ცდომილებას გამოვთვლით ჩვეულებრივი წესით:

$$\text{გატიტრის ცდომილება} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{[\text{H}^+]} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,2$$

ან

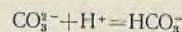
გატიტრის ცდომილება % ≈ 20 .

ამგვარად, შეუძლებელია ნატრიუმის აცეტატის მარილმჟავით გატიტრა ჩვეულებრივ პირობებში დამკვეთი სიზუსტით. ამ შემთხვევაში იყენებენ არაწყალხსნარებში გატიტრას (იხ. § 85).

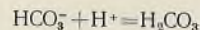
მრავალფუძიანი მჟავების და მათი მარილების გატიტრის ცდომილება. მრავალფუძიანი მჟავებისა და მათი მარილებისათვის გატიტრის ცდომილებათა გამოთვლა ზემოთ განხილული გამოთვლების სრულიად ანალოგიურია. მხოლოდ აუცილებელია მათი საფეხურებრივი გატიტრის გათვალისწინება. ამას გარდა, ზოგიერთი თავისებურება შეიმჩნევა მრავალფუძიანი მჟავების მჟავე მარილებამდე გატიტრისას. ასე მაგალითად, თუ ტიტრავენ გოგირდოვან მჟავას ტუტით NaHSO_3 -მდე და ამ დროს ხსნარში მცირე სიჭარბითაც კი შეიტანენ ტუტეს, ტუტე თავისუფალი სახით არ დარჩება, ის ირეაგირებს NaHSO_3 -თან საშუალო მარილის წარმოქმნით, ამ მარილის რაოდენობა გატიტრის ცდომილებაა.

მაგალითის სახით განვიხილოთ ზოგადი ფორმით ნატრიუმის კარბონატის გატიტრა. ამ მარილის მარილმჟავით (გატიტრა შეიძლება ჰიდროკარბონატამდე ან ნახშირმჟავამდე. რეაქციები (იონურ ფორმაში) გამოისახება განტოლებებით:

პირველი სტადია:



მეორე სტადია:



გატიტრის 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: გატიტრის ცდომილება % $= 0,6/1 + 0,6 = 40$ (იხ. შენიშვნა) 376 გვ.

განვიხილოთ სასარგებლო შევადგინოთ ნახშირის მჟავასა და მისი მარილის შემცველ სისტემაში pH მნიშვნელობების გრაფიკი (იხ. ნახ. 78 და ცხრილი 12). პირველად განვიხილოთ ნატრიუმის კარბონატის გატიტრება ნატრიუმის ჰიდროკარბონატამდე. ეკვივალენტობის წერტილში pH-ის მნიშვნელობას ვპოულობთ ფორმულით (მჟავე მარილი)

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

1. განვიხილოთ გატიტრება 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, გატიტრების ამ მომენტში ხსნარში ღარება ნატრიუმის კარბონატის რაღაც რაოდენობა. ამგვარად გატიტრების ცდომილება ტოლია:

$$\text{გატიტრების ცდომილება} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

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 საინტერესო $pH = pT = 9$ -ისათვის ეს ფარდობა უდრის:

$$\text{გატიტრების ცდომილება} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{6 \cdot 10^{-11}}{10^{-9}} = 6 \cdot 10^{-2}$$

გატიტრების ცდომილება პროცენტებში დაახლოებით შეადგენს

$$\text{გატიტრების ცდომილება } \% = 0,06 \cdot 100 = 6.$$

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. გატიტრების მეორე სტადიის განტოლება), ხსნარში იქნება თავისუფალი ნახშირმჟავას რაღაც რაოდენობა („გადატიტრული ნაწილი“). ამგვარად, ამ შემთხვევაში გატიტრების ცდომილება ტოლია:

$$\text{გატიტრების ცდომილება} = \frac{[\text{გაუტიტრავი}]}{[\text{გატიტრული}]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

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, $[\text{H}^+] = 10^{-pT} = 10^{-8}$, რომლის დროსაც ინდიკატორი ფერს იცვლის, ვპოულობთ:

$$\text{გატიტრების ცდომილება} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{10^{-8}}{3 \cdot 10^{-7}} \approx 0,03$$

ან %-ში გატიტრების ცდომილება $\% = 3$.

ამგვარად, გატიტრება 8 pH-მდე იძლევა რამდენადმე უკეთეს შედეგებს, ვიდრე წინა მაგალითში ვგვონდა. ამასთან, როგორც გამოთვლის ორივე მაგალითიდან ჩანს, ნატრიუმის კარბონატის გატიტრება ჰიდროკარბონატამდე საკმაოდ მცირე სიზუსტით ხასიათდება.

განსხვავება ღისოციაციის ორივე კონსტანტას შორის ($K_1 : K_2 = 5000$), სხვა მრავალფუძიანი მჟავას კონსტანტებთან შედარებით, საკმაოდ ღილია; 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 გატიტვრა მჟავე მარილამდე პრაქტიკულად შეუძლებელია.

განხილული გატიტვრის სიზუსტე შეიძლება რამდენადმე გაზარდონ „მოწმის“ გამოყენებით. ამ მიზნისათვის იღებენ სპეციალურად 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 საკვლევ ხსნარს. უკანასკნელს ტიტრავენ მანამდე, სანამ ფენოლფტალეინის ძალიან სუსტი, „მოწმის“ თანაბარი შეფერვა არ დარჩება.

3. ნატრიუმის კარბონატის ნახშირმჟავამდე გატიტვრა უფრო ზუსტ შედეგს იძლევა, ვიდრე ნატრიუმის ჰიდროკარბონატამდე გატიტვრა.

ზემოთ განხილულის შესაბამისად ეკვივალენტობის წერტილისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ

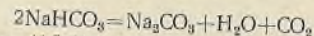
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{6,5}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} \approx 3,8.$$

მეთინარინჯი იცვლის შეფერვას pT 4-ის დროს, ე. ი. უფრო ნაკლებად მჟავე არეში, ვიდრე ეკვივალენტობის წერტილის pH. ამგვარად, ინდიკატორად მეთინარინჯის გამოყენებისას გატიტვრა ბოლომდე არ მიჰყავთ, გაუტიტრავი HCO_3^- იონის მინარევის არსებობით გამოწვეული ცდომილება (pT=4 დროს) შეიძლება გაანგარიშებულ იქნას შემდეგნაირად:

$$\begin{aligned} \text{გატიტვრის ცდომილება} &= \frac{\text{გაუტიტრავი}}{\text{გატიტრული}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{3 \cdot 10^{-7}}{10^{-4}} = \\ &= 3 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

ან %-ში გატიტვრის ცდომილების $\% = 0,3$.

ეს ცდომილება შეიძლება აღირიცხოს გატიტვრის შედეგების გამოანგარიშებისას. უკეთესია, რომ შემდეგნაირად მოიქცნენ. მეთილნარინჯის წითლად შეფერვის შემდეგ ხსნარს აცხელებენ აღუღებამდე, ამ დროს ხსნარს სცილდება გატიტვრის შედეგად წარმოქმნილი ნახშირის ორჟანგი, ხოლო NaHCO_3 -ის მცირე ნაშთი გადის Na_2CO_3 -ში.



გაცივების შემდეგ ხსნარს ყვითელი ფერი აქვს; ახლა გატიტრავენ Na_2CO_3 -ის ნაშთს.

* შერალი სახით პრეპარატი NaHCO_3 საკმაოდ კარგად ინახება, მაგრამ ხსნარში სწრაფად იწყებს დაშლას CO_2 -ის გამოყოფით.

** ზოგჯერ ბორაქსის გატიტვრის ანალიზურად (იხ. ზემოთ მაგალითი NaBO_2 და აგრეთვე § 86) სოდის მეთილნარინჯის თანაობით გატიტვრისას აყენებენ აგრეთვე ბრმა ცდას და აღრიცხავენ მარილმჟავას იმ რაოდენობას, რომელიც ინდიკატორის ფერის შეცვლაზე დაიხარჯა. მაგრამ მეთილნარინჯის pT-ს შედარება ეკვივალენტობის წერტილის pH-თან გვიჩვენებს, რომ მოცემულ შემთხვევაში ინდიკატორი იცვლის ფერს არა ჰარბი მარილმჟავით, არამედ რაღაც რაოდენობა გაუტიტრავი სოდის (ჰიდროკარბონატის) თანაობისას. ამგვარად ბრმა ცდა ამ შემთხვევაში სრულიად გაუმართლებელია და პირობით უფრო აუარესებს შედეგებს.

§ 85. ფუძე-მჟავური ბატატმრა არაფჰალსნარეგში

მრავალი ნივთიერება გამხსნელის მიხედვით მკვეთრად იცვლის თავის ფუძე-მჟავურ თვისებებს, რაც მოცულობითი განსაზღვრების ზოგ ახალ შესაძლებლობებს ქმნის*.

მრავალ გამხსნელში ძლიერ იზრდება ცალკეული მჟავის დისოციაციის კონსტანტათა შორის განსხვავება. ასე მაგალითად, აცეტონში $(CH_3)_2C=O$ ზოგიერთი მჟავის ძალა და მათი განსაზღვრის პირობები იცვლება შემდეგნაირად.

მონოქლორმარმჟავას $CH_3ClCOOH$ დისოციაციის კონსტანტა წყალხსნარებში ტოლია $K_{CH_3ClCOOH} = 1,4 \cdot 10^{-3}$. ეს მჟავა მარილმჟავასთან ნარევეში შეიძლება განისაზღვროს (სხვადასხვა ინდიკატორის დახმარებით) ძლიერ არაზუსტად; გატიტრის ცდომილება 3%-ს აღემატება. ამასთან, მონოქლორმარმჟავის დისოციაციის კონსტანტა აცეტონში მცირდება და ეს მჟავა ხდება 10^2 -ჯერ უფრო სუსტი, ვიდრე მარილმჟავა. ამ პირობებში HCl -სა და $CH_3ClCOOH$ -ის ნარევის ანალიზი იძლევა ძალიან ზუსტ შედეგებს.

ტრიქლორმარმჟავა CCl_3COOH წყალხსნარებში საკმაოდ ძლიერ მჟავად ითვლება ($K_{CCl_3COOH} = 1,3 \cdot 10^{-1}$). ამ მჟავის მარილმჟავასთან ნარევეში თითოეულის ცალ-ცალკე განსაზღვრა შეუძლებელია. აცეტონში კი ტრიქლორმარმჟავა 1000-ჯერ სუსტი ხდება მარილმჟავასთან შედარებით და მჟავათა ნარევის ანალიზი შესაძლებელი ხდება.

წინა პარაგრაფის ერთ-ერთ მაგალითში ნაჩვენები იყო, რომ ჩვეულებრივ პირობებში ნატრიუმის აცეტატის ზუსტი გატიტრვა შეუძლებელია. განთავისუფლებული მმარმჟავა საკმაოდ ძლიერ დისოცირდება და იწვევს მეტილნარიჩის ფერის შეცვლას დიდი ხნით ადრე ეკვივალენტობის წერტილამდე. გამხსნელად სპირტის ან აცეტონის გამოყენება საშუალებას იძლევა ნატრიუმის აცეტატის გატიტრის გასაუმჯობესებლად, იმიტომ, რომ ამ პირობებში ძლიერ მცირდება მმარმჟავის დისოციაცია. ჩვეულებრივ იყენებენ აცეტონის (ან სპირტის) ნარევეს წყალთან, რადგან უწყლო აცეტონში მრავალი მარილი ცუდად იხსნება. 30% წყლისა და 70% აცეტონის ნარევეში შეიძლება ორგანული მჟავების თითქმის ყველა მარილის გატიტრვა მარილმჟავათი.

* იხ. И. А. Измайлов, ЖЛХ, 4, вып. 5, 247—285, 1949; Зав. лаб. 26, 29, 1960.

მშავეზით და ფუძეებით ბატიტზორის მახალითები

§ 86. მშავეზის სამუშაო ბატიტზორის ხსნარის მომზადება

მარილმჟავას ხსნარის მომზადება. ბატიტზორისათვის 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 ბატიტრული ხსნარის დამზადება კონცენტრირებული მჟავას აწონილი ან გაზომილი რაოდენობის გარკვეულ მოცულობაზე 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:

$$\frac{100\text{გ}-37\text{ გ}}{X-3,65} = \frac{100 \cdot 3,65}{38} \approx 10\text{ გ},$$

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 აზავენენ წყლით 1 ლ-მდე.

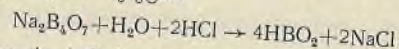
არაწყალ ხსნარებში ბატიტზორისათვის შეიძლება მომზადდეს მარილმჟავას აცეტონური ან ეთილენგლიკოლური ხსნარები, იყენებენ.

აგრეთვე სხვა გამხსნელებსაც. ეთილენგლიკოლის სიბლანტის შესამცირებლად მას ჩვეულებრივ ურევვენ ნორმალური ბუტილის (ან იზოპროპილის) სპირტთან მოცულობითი თანაფარდობით 3 : 7 ან 1 : 1.

ჩვეულებრივი პრეპარატის, კონცენტრირებული მარილმჟავას 8—9 მლ ხსნაინ ასეთ შერეულ გამხსნელში ან აცეტონის 70% წყალხსნარში და ამავე გამხსნელით მიიყვანენ 1 ლ-მდე. ასე ლებულობენ HCl დაახლოებით 0,1 N ხსნარს.

საწყისი ნივთიერებანი. მარილმჟავას ხსნარის ტიტრის დასადგენად იყენებენ ბორაქსს, ნატრიუმის კარბონატს, ვერცხლისწყლის ქანკს, ნატრიუმის ქვეიოდატს, ნატრიუმის ოქსალატს და სხვ. ქვემოთ დაწვრილებითაა განხილული პირველი ორი საწყისი ნივთიერების თვისებები.

ბორაქსი. ბორაქსის $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ მარილმჟავითი ნეიტრალიზაციის დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



ბორაქსის, როგორც საწყისი ნივთიერების, უპირატესობა მდგომარეობს მის მაღალ ეკვივალენტურ წონაში: ბორაქსის გრამ-ეკვივალენტი, როგორც რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, ტოლია:

$$g = \frac{M \cdot B}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71.$$

ბორაქსის ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ ათწლეუნი მარილი შენახვისას თანდათან კარგავს კრისტალიზაციური წყლის ნაწილს და ისეთი გამოფიტული მარილის შედგენილობა არ შეესაბამება ქიმიურ ფორმულას. ამიტომ ბორაქსი უნდა გადაკრისტალდეს და ისე იქნას გამოყენებული მკვდარი ნორმალუბის დასადგენად. გადაკრისტალდება უნდა მოახდინონ 60°C-ზე, უფრო მაღალი ტემპერატურის დროს ხსნარიდან გამოიყოფა მარილი ზუთი მოლექულა წყლით.

გადაკრისტალიზაციისთვის 50 მლ წყალში აღდულებამდე გაცხელებით ხსნიან 23 გ* ბორაქსს. ცხელ ხსნარს ფილტრებზე, ფილტრატს აგროვებენ კონულურ ჭიქაში. ცხელი ნაყერი ხსნარის გაცივებისას მისგან გამოკრისტალდება ათწლეუნი ჰიდრატ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. კრისტალიზაციის დასაჩქარებლად ხსნარს გამოდმებით ურევვენ შინის წყრით. ამ პირობებში ბორაქსი გამოიყოფა ხსნარიდან ძალზე წვრილი კრისტალების სახით. პირიქით ნელი გაცივებისას მიიღება დიდი კრისტალები, რომლებიც ყოველთვის შეიცავენ დედა ხსნარს და არ გამოდგებიან მკვდარი ნორმალუბის დასადგენად.

ათწლეუნი ბორაქსის წვრილ ფხენილს ფილტრებზე, წურავენ ფილტრის ქაღალდის ფურცელზე შორის და აშრობენ ჰაერზე. გამოშრობა დამთავრებულია, როცა ფხენილის შორევისას ცალკეული კრისტალები არ მიეცვრება შინის წყრის. მშრალ ფხენილს ინახავენ მახეხილსაცობიან ქილაში.

ნატრიუმის კარბონატი. მკვდარს სამუშაო ხსნარის ნორმალუბის დასადგენად იყენებენ უწყლო სოდას Na_2CO_3 პრეპარატს.

სოდას ნაკლი ბორაქსთან შედარებით არის ნაკლები ეკვივალენტური წონა, რასთან დაკავშირებითაც იზრდება აწონის ფარდობითი ცდომილება. ამას გარდა, უწყლო სოდა ჰიგროსკოპიულია და ამიტომ გამოყენების წინ აუცილებელია მისი გახურება სინესტის მოსაშორებლად.

მარილმჟავას ხსნარის ნორმალუბის დადგენა. დადგენა ბორაქსის მიხედვით.

პირველად ამზადებენ ბორაქსის 0,1N ხსნარს. ამისათვის ანალიზურ სასწორზე წონიან გადაკრისტალებული და გამომშრალი ათწლეუნი მარილის საჭირო რაოდენობას. ჩვეულებრივ საკმარისია 250 მლ ხსნარი. ბორაქსის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია 190, 71, ამიტომ 250 მლ-სათვის აღებულ უნდა იქნეს $\frac{190,71}{4 \cdot 10} = 4,7678$ გ.

* 60°C-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 წონაკი საკმაოდ ნელა იხსნება. გახსნის დასაჩქარებლად იღებენ ცხელ წყალს. მარილის წონაკს გადაიტანენ 250—300 მლ მოცულობის ჭიქაში, ასხამენ მასში 150—160 მლ ცხელ წყალს და ბრუნვითი მოძრაობით აურევენ ჭიქის შიგთავსს. წონაკის სრულად გახსნის შემდეგ ხსნარს აცივებენ და ძაბრის საშუალებით გადაასხამენ 250 მლ საზომ კოლბაში, ჭიქას და ძაბრს რამდენჯერმე მოაველებენ წყალს, რასაც იმავე საზომ კოლბაში ასხამენ. შემდეგ ხსნარს მიიყვანენ წყლით ქღემდე და ხსნარს კარგად აურევენ.

მჟავას ნორმალუბის დასადგენად კონუსურ კოლბებში 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 მჟავას, რომელიც განაპირობებს ხსნარის სუსტ მჟავე რეაქციას. pH მნიშვნელობა ეკვივალენტობის წერტილში შეიძლება გამოვთვალოთ, თუ გამოვალთ ბორის მჟავას დისოციაციის კონსტანტიდან. ცნობილია, რომ სუსტი მჟავასათვის $pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_{\text{ავ}}$. გატიტვრის ბოლოს ბორის მჟავას

კონცენტრაცია დაახლოებით 0,1 N-ის ტოლია, ხოლო $pK = 9,2$.

მაშასადამე,

$$pH = 4,6 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 4,6 + 0,5 = 5,1.$$

გატიტვრა 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 მეთილწითელი გამოდგება, რადგანაც მისთვის $pT = 5$. შეიძლება აგრეთვე მეთილნარინჯის ალბა, თუმცა ამ ინდიკატორის თანაობით გატიტვრისას იხარჯება მარილმჟავას რაღაც სიჭარბე, რაც შეიძლება აღრიცხულ იქნას ბრმა ცდის საშუალებით.

იმისათვის, რომ გაადვილდეს შეფერვის გადასვლის შემჩნევა, შეიძლება გატიტვრა „მოწმის“ თანაობისას. „მოწმედ“ იღებენ მცირე რაოდენობა ბორაქსის ხსნარს და წყლით მიჰყავთ საცვლევი ხსნარის იმ მოცულობამდე, რომელიც მას გატიტვრის ბოლოს აქვს. ასეთი „მოწმით“ სარგებლობისას გატიტვრას აწარმოებენ საცვლე ხსნარში ნარინჯის ელფერის გამოჩენამდე, რაც აღვილი შესამჩნევია „მოწმის“ ყვითელ შეფერვასთან შედარებისას.

მჟავას ნორმალუბას სწორად დადგენილად თვლიან, თუ სამი თანმიმდევრული გატიტვრა უჩვენებს, რომ მათ შორის განსხვავება არ აღემატება 0,02—0,03 მლ. მაშინ მჟავას კონცენტრაციის გამოთვლისათვის იღებენ მიღებული შედეგების საშუალო არითმეტიკულს. როცა ინდიკატორად მეთილწითელს იყენებენ, მაშინ მარილმჟავას სამუშაო ხსნარის ნორმალუბის გამოანგარიშებისათვის მხედველობაში ღებულობენ მჟავას მთელ დახარჯულ მოცულობას.

მეთილწითელის თანაობით გატიტვრისას იხარჯება რამდენადმე მეტი მარილმჟავა (იხ. § 84), რადგან ეკვივალენტობის წერტილში ეს ინდიკატორი კიდევ არ იცვლის შეფერვას. მეთილნარინჯის წითელი ფერის მოლექტულური ფორმის წარმოქმნა შეიმჩნევა, ხსნარზე რაღაც რაოდენობა ჭარბი მარილმჟავას დამატებისას. მჟავას ამ რაოდენობის აღრიცხვა ბრმა ცდის საშუალებით აუცილებელია.

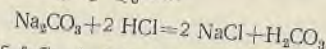
ყველაზე უფრო მარტივია ბრმა ცდის შემდეგნაირად ჩატარება: წინასწარ დაადგენ 1 წვეთის მოცულობას მოცემული ბიურეტისათვის. ამ მიზნით ბიურეტიდან წელა გაუშვებენ ხსნარის 20 ან 50 წვეთს, აღრიცხავენ მოცულობას და ყოფენ მას წვეთების რიცხვზე (წვეთის მოცულობა კარგონკანონი ბიურეტისათვის უნდა შეადგენდეს 0,03—0,04 მლ, მაგრამ არა უმეტეს 0,05 მლ). ახლა კიჭაში იღებენ იმდენივე წყალს, რამდენიცაა ხსნარი კიჭაში ბორაქსის გატიტვრის დამთავრებისას. უმატებენ ხსნარს მეთილნარინჯის და (წვეთობით) მარილმჟავას, მანამ, სანამ ორივე კიჭაში ერთნაირი შეფერვა არ მიიღება. ამ ბრმა ცდაზე უნდა დაიბარგოს მარილმჟავას ხსნარის არა უმეტეს 1—2 წვეთი.

ამგვარად ნაპოვნ მარილმჟავას მოცულობას, რაც ინდიკატორის ფერის შეცვლაზე დაიხარჯა, აკლებენ გატიტვრაზე დახარჯული მჟავას საერთო მოცულობიდან, ასე მაგალითად, თუ ბორაქსის გატიტვრაზე 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-ქურჭელში, მასზე დააწებებენ ეტიკეტს, რაზედაც უჩვენებენ მჟავას ნორმალობას, მისი დადგენის თარიღს, საწყის ნივთიერებას, რომლის მიხედვითაც დაადგინეს მჟავას კონცენტრაცია, ინდიკატორის და ბოლოს შემსრულებლის გვარს.

და დ გ ე ნ ა ნ ა ტ რ ი უ მ ი ს ქ ა რ ბ ა ნ ა ტ ი ს მ ი ხ ე დ ვ ი თ. რეაქცია მიმდინარეობის 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. წონავს გადაიტანენ 1 ლ საზომ კოლაში, ხსნაინ წყალში და ხსნარი მიჰყავთ ქღმდე.

რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ ეკვივალენტობის წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარი და ნახშირის მჟავა. უკანასკნელი რალაც ხარისხით იშლება წყლად და ნახშირორჟანგად, რომელიც ხსნარიდან ქროლდეზა, მაგრამ ნახშირმჟავას მნიშვნელოვანი ნაწილი რჩება ხსნარში და მას აღლევს სუსტ მჟავე რეაქციას. ნახშირმჟავას კონცენტრაცია ნაჯერ ხსნარში უდრის დაახლოებით 5 · 10⁻² მოლ/ლ; დისოციაციის პირველი კონსტანტა $K_1 = 10^{-4,4}$ ან $pK_1 = 4,4$. ამ მონაცემებიდან ანგარიშობენ pH ეკვივალენტობის წერტილში შემდეგი განტოლებით:

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_{Na_2CO_3} = 3,3 + 0,65 = 3,95.$$

მაშასადამე, გატიტვრისათვის უნდა გამოიყენონ ინდიკატორი გატიტვრის მაჩვენებლით $pT = 4$. ყველაზე უკეთესია მეთილნარინჯი. მეთილწითელი სარგებლობა არ შეიძლება, რადგან ამ ინდიკატორის გატიტვრის მაჩვენებელი უფრო ტუტე არეშია. მეთილნარინჯის თანაობისას გატიტვრა უნდა წარმოებდეს სუსტ მოწითალო შეფერვამდე (უფრო დაწვრილებით იხ. § 84).

სავსებით ზუსტად შეიძლება გატიტვრის წარმოება, თუ განსაზღვრის დამთავ-

რების წინ ხსნარიდან დღეებით მოაცილებენ ნაჭშირორქანგს. შემდეგ ხსნარს აცი-
ვებენ და ამთავრებენ გატიტვრას ინდიკატორის ფერის გადასვლამდე ყვითლი-
დან ნარინჯში.

მეფავს ნორმალობის დასადგენად იღებენ კონუსურ კოლბაში ნატრიუმის კარ-
ბონატის 0,1 N ხსნარს 25 მლ, მას უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარინჯს და ხსნარს
ტიტრირებენ ბიურეტიდან მარილმეფავთი ნარინჯი-წითელი შეფერვის წარმოქმ-
ნამდე. ახდენენ არანაკლებ სამ პარალელურ გატიტვრას და ნორმალობის გამოან-
გარიშებისათვის იღებენ სამი კარგად თანხვედრილი შედეგის საშუალოს.

მეფავს ნორმალობის დადგენა ცალკეული წონაკების მიხედვით. მუშაობის
უფრო ზუსტი ზერხი იმაში მდგომარეობს, რომ ყოველი პარალელური გატიტვ-
რისათვის იღებენ საწყისი ნივთიერების მცირე წონაკს და ხსნიან მას წყლის ნე-
ბისმიერ მოცულობაში (20—25 მლ). წონაკის სიდიდე უნდა იყოს ისეთი, რომ
გატიტვრაზე დაიხარჯოს დაახლოებით 25 მლ მეფავი, ე. ი. აღებული წონაკი უნდა
შეესაბამებოდეს 0,1 N ხსნარის დაახლოებით 25 მლ.

მაშასადამე, თითოეული გატიტვრისათვის უნდა იწონოს საწყისი ნივთიერება

$$B = 0,001 \cdot N \cdot V \cdot \vartheta = 0,001 \cdot 0,1 \cdot 25 \cdot \vartheta = \frac{\vartheta}{400} \text{ გ}$$

ნორმალობის დადგენა ცალკეული წონაკებით მეტ დროს მოითხოვს, მაგრამ
ეს ზერხი უფრო ზუსტია და ამიტომ მას იყენებენ განსაკუთრებით საპასუხისმგებ-
ლო ანალიზების წარმოებისას.

მეფავს არაწყალხსნარის ნორმალობის დადგენა. მეფავს ნორმალობას აღგე-
ნენ ნატრიუმის კარბონატის ან ნატრიუმის ტუტის წყალხსნარით. ინდიკატორად
იყენებენ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს. გატიტვრის ტექნიკა არაფრით არ
განსხვავდება ზემოთ წყალხსნარებისათვის აღწერილისაგან.

სამკონტროლო კითხვები

1. ქვემოთ მოტანილია ბორაქსის მარილმეფავთი გატიტვრის შედეგები სხვადასხვა ინდიკატო-
რით და რამდენადმე სხვადასხვა პირობებში. ამ შედეგებიდან რომელი უნდა მივიღოთ მხედველო-
ბაში საშუალო არითმეტიკულისა და მეფავს ნორმალობის გამოანგარიშებისას? რატომ არ არის
სწორი დანარჩენი შედეგები? რით უნდა აიხსნას უკანასკნელ სვეტში თითოეული სტრიქონის გა-
დახრა?

ბორაქსის 0,1N ხსნარის 25 მლ გატიტვრაზე დახარჯულია მარილმეფავი, მლ.:

ინდიკატორი	იღებენ ინდიკატ. 1 წვ.			იღებენ ინდიკ. 10 წვეთს.
ფენოლფთალიეინი	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 მარილმეფავს ხსნარის ნორმალო-
ბის ბორაქსით დადგენისას დაშვებულ იქნა შემდეგი დარღვევები:

- ბორაქსი ვადაცირისტალეს მდუღარე ხსნარიდან;
- ბორაქსის წონაკის ცხელ წყალში გახსნის შემდეგ დაევიწყდათ ხსნარის გაცივება საჯომი
კოლბის ჭედმდე განზავების წინ;
- ბორაქსის ხსნარის ჭედმდე განზავებისას უნებლიეთ მიუმატეს წყილი ჭედს ზევით;
- კარგად გარეცხილი ბიურეტის შევსებისას დაევიწყდათ მარილმეფავს პირველი პორციის
გადაღვრა.

3. შეიძლება თუ არა, რომ მარილმეფავს ნორმალობის სიღრმის მიხედვით დადგენისას აღებულ
იქნას ფენოლწითელი ან ლაკმუსი? რომელი დასახელებული ინდიკატორის თანაობისას იქნება ნა-
კლები გატიტვრის ცდომილება?

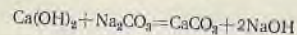
ტუტეზის სამუშაო ხსნარები. ჩვეულებრივ გატიტვისათვის იყენებენ ნატრიუმს ან კალიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარებს. ნატრიუმის ტუტის ხსნარი უფრო გამოსადგეია, რადგან კარბონატებისაგან თავისუფალი ნატრიუმის ტუტის მიღება უფრო ადვილია. ზოგჯერ სარგებლობენ ბარიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარით. ბარიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის გამოყენების უპირატესობა კალიუმის ან ნატრიუმის ტუტის ხსნარებთან შედარებით ის არის, რომ ბარიუმის ჰიდროქსიდი არ შეიცავს კარბონატების ნარევის. 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 ნაწირობიდან რეაგირებისას თანდათან გამოიყოფა ბარიუმის ჰიდროქსიდი. ეს ნალექი გააქუჭიანებს ბიურეტს და გაქუდავს მის ონქანებს. ამავე მიზეზით ხსნარის ნორმალუბა იცვლება და აუცილებელია დროდადრო მისი შემოწმება.

უფრო ხშირად ამზადებენ ნატრიუმის ტუტის 0,1 N ხსნარებს. ნატრიუმის ტუტეს არ აქვს საწყისი ნივთიერების თვისებები; ის ჰიდროსკოპულია და ადვილად რეაგირებს ჰაერის ნაწირობიდან. 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 ნივთიერების მიხედვით.

ნატრიუმის ტუტის ხსნარში კარბონატების მინარევი მრავალ შემთხვევაში ართულებს გატიტვას, განსაკუთრებით ფენოლფთალეინის გამოყენებისას (სუსტი მჟავების განსაზღვრისას). კარბონატებისაგან თავისუფალი სამუშაო ხსნარის მოსამზადებლად არსებობს რამდენიმე ხერხი.

ერთი მათგანი ემყარება ნატრიუმის კარბონატის ნატრიუმის ტუტის* კონცენტრირებულ ხსნარში უხსნადობას. 50 გ ჭუჭყიან ნატრიუმის ტუტეს ძლიერი მორევიტ ხსნიან 50 მლ წყალში და ხსნარს ვადასხამენ მაღალ ცილინდრში, რომელსაც კარგად ჰურავენ რეზინის საცობით, რამდენიმე ხნის შემდეგ Na_2CO_3 ილექება ცილინდრის ფსკერზე, ხოლო ნალექის ზემოთ ტუტის გამჭვირვალე ხსნარი არ შეცავს ნატრიუმის კარბონატს. ამ ხსნარის სიჭირბოროტობას დროთიწოდებენ პიკეტით და აზადებენ 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 ამტენენ კალციუმის ჰიდროქსიდს ან ახლად გაწმენდილ კალციუმის ქანკს. კალციუმის ჰიდროქსიდი რეაგირებს კარბონატებთან, გარდაქმნის მათ ჰიდროქსიდებად და ამ დროს წარმოიქმნება კალციუმის კარბონატი:



კალციუმის ჰიდროქსიდი მცირედ ხსნადია წყალში, ჭარბი ნატრიუმის (ან კალიუმის) თანაობისას კალციუმის ჰიდროქსიდის ხსნადობა კიდევ უფრო მცირდება. ამგვარად ხსნარი შენეირდება და დაწვლის შემდეგ შეიცავს სუფთა ნატრიუმის ტუტეს, ხოლო ფსკერზე არის კალციუმის კარბონატი და ჭარბი კალციუმის ჰიდროქსიდი. 0,1N ხსნარის მოსამზადებლად ფრთხილად გადმოასხამენ (ან პიკეტით იილევენ) 100 მლ ხსნარს და 1 ლ-მდე გააზავებენ.

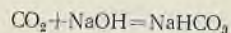
შედარებით ნაკლები კარბონატების შემცველი ნატრიუმის ტუტის ხსნარი შეიძლება შემდეგნაირად მომზადდეს: წონიან ტექნიკურ სასწორზე ნატრიუმის ტუტეს, რომელიც ნამდენადმე მეთია 0,1N ხსნარის დასამზადებლად საჭირო ტუტის რაოდენობაზე, ისე 1 ლ 0,1 N ხსნარისათვის ილევენ 4 გ მაგვირად 5—6 გ ნატრიუმის ტუტეს. აწონილ ნიჭერს თავსებენ ჭიქაში და 2—3ჯერ

* კალიუმის კარბონატი ხსნადია კალიუმის ტუტის კონცენტრირებულ ხსნარში და ამიტომ აღწერილი ხერხი გამოუსადეარია KOH-ის სუფთა ხსნარის მოსამზადებლად.

სწრაფად ავლენს წყლის მცირე პორციებს, რასაც გადაღვრიან, 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 ქერტი, რომელიც ნატრიუმის ტუტის ნაჭერს ზევიდან ფარავს, წყლით გავლუბისას იხსნება.

ზოგჯერ ნატრიუმის ტუტის ხსნარს, რომელიც კარბონატების კვლასაც კი არ შეიცავს, ამაღებენ მეტალური ნატრიუმისაგან მასზე წყლის ორთქლის მოქმედებით დაბურულ კუთრულში, ან პირველად ხსნიან მას უწყლო სპირტში, ხოლო შემდეგ ხსნარს ახავენ CO_2 -საგან თავისუფალი წყლით.

მომზადების ნებისმიერი წესის დროს აუცილებელია ხსნარები განზავებულ იქნას წყლით, რომელიც CO_2 -ს რ შეიცავს. ახლად გადაღვნილი 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. შეცდომა, დავაშვებულად, კარბონატების არსებობასთან ასეთ მცირე კონცენტრაციაში არის უმნიშვნელო და მას ჩვეულებრივ უგულებელყოფენ. იმ შემთხვევაში, როცა არ არიან დარწმუნებული გახსნილ CO_2 -ის არათანაობაში, აუცილებელია სპეციალური სინჯის აღება. 300—500 მლ წყალს უმატებენ 2—3 წვეთ ფენოლფტალეინს და ხსნარს ტიტრირებენ ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარით ვარდისფერ შეფერვამდე. ამ დროს მიღის რეაქცია:



გატიტრირებ 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 წამოდუღდეს.

ნატრიუმის ტუტის სამუშაო ხსნარები შენახვისას დაცულ უნდა იქნან ჰაერიდან ნახშირორჟანგის შეხებისაგან. ტუტის ხსნარების მუდმივი ხმარებისას უკეთესია ტუტეანი ჭურჭელი ბიურეტს შევუერთოთ ისე, რომ სრულად ავიცილოთ თავიდან ხსნარის შეხება ნახშირორჟანგის შემცველ ატმოსფეროსთან. ამისათვის ტუტეანი ჭურჭელს ხურავენ ორნახვრეტიანი საცობით; ერთ მათგანში სვამენ ქლორკალციუმის მილს ნატრიუმის კირით, მეორეში — მიწის მილს ბიურეტთან შესაერთებლად. ბიურეტს ავსებენ ტუტით, გამოწოვენ ჰაერს რეზინის მილით, რომელიც შეერთებულია ბიურეტის გადაყვანთან. გადაყვანისა და რეზინის მილს შორის უერთებენ კიდევ ერთ ქლორკალციუმის 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 მჟაუნ-მჟავა, ბენზოის მჟავა, კალიუმის ჰიდროფტალატი, ქარვის მჟავა. იშვიათად იყენებენ ზოგიერთ სხვა ნივთიერებებს, მაგალითად $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

მ ჟ ა უ ნ მ ჟ ა ვ ა $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. მჟაუნმჟავა კრისტალდება ორ მოლეკულა წყალთან. მჟავას შენახვისას წყლის რაღაც რაოდენობა მოსცილდება, და პრეპარატის შედგენილობა არ შეესაბამება გარკვეულ ქიმიურ ფორმულას. ამიტომ

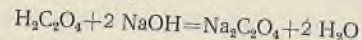
ნატრიუმის ტუტის ნორმალობას დაადგენენ აბლად გადაკრისტალეზული მჟაუნ-
მეფავს მიხედვით.

გადაკრისტალეზისათვის ამზადებენ მეფავს ცხელ ნაწერ ხსნარს. ხსნარს, თუ საჭიროა, ფილტ-
რავენ; ფილტრატს სწრაფად აცილებენ. გამოყოფილ კრისტალებს ფილტრავენ. რეცხავენ 1—2-
ჯერ ცივი წყლით და გაწურავენ ფილტრის ქაღალდის ფურცლებს შორის. ნესტიან კრისტალებს
დაყრიან თხელი ფენის სახით ფილტრის ქაღალდის ფურცელზე და აშრობენ ჰაერზე. შშრალ მეფა-
ვას, რომლის წვრილი კრისტალები მორევის დროს შინის წყირს არ უნდა მიეკრას, ინახავენ მიხეზილ-
საცობიან ჭურჭელში.

მჟაუნმეფავს ხშირად შეიცავს მინარევებს, უმთავრესად კალციუმის მარილებს. ასეთ შემთხვე-
ვაში მჟაუნმეფავს აუცილებლად ზედახლა უნდა გადაკრისტალეზს მარილმეფავს ხსნარიდან. შემდეგ
ქლორიდების მოსაცილებლად მეფავს გადაკრისტალეზს წყალხსნარიდან.

მჟაუნმეფავს, როგორც საწყისი ნივთიერების ნაჯლი იმაში მდგომარეობს, რომ
აუცილებელია მისი გულმოდგინედ გაწმენდა მინარევებისაგან და ნორმალობის
დადგენამდე. წინასწარ განმეორებით გადაკრისტალეზა ორწყლიანი ჰიდრატის
მისაღებად.

ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალობის დადგენა. და დ გ ე ნ ა მ ჟ ა უ ნ-
მ ჟ ა ვ ა ს მ ი ხ ე დ ვ ი თ. რეაქცია მჟაუნმეფავსა და ნატრიუმის ტუტეს შორის
მიღის შემდეგი განტოლების მიხედვით:



მჟაუნმეფავს გრამ-ექვივალენტი უდრის მოლეკულური წონის ნახევარს, ე. ი.
 $\frac{126,07}{2} = 63,04$. ხსნარის ნორმალობის დასადგენად საკმარისია მეფავს 0,1 N

ხსნარის 250 მლ. გადაკრისტალეზული და გამოშშრალი მეფავს წონაქს გადაიტა-
ნენ 250 მლ-იან საზომ კოლბაში, ხსნიან ნახშირორჟანგისაგან განთავისუფლებულ
წყალში, მიჰყავთ ხსნარის მოცულობა წყლით ქლემდე და კარგად აურევენ.

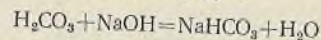
მჟაუნმეფავს წარმოადგენს სუსტ მეფავს ($K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$). სუს-
ტი მეფავების გატიტრისას იღებენ სუსტ ინდიკატორს ($pT > 7$), მაგალითად, ფე-
ნოლფტალინს. ეკვივალენტობის წერტილში წარმოიქმნება ნატრიუმის ოქსალა-
ტი, რომელსაც როგორც სუსტი მეფავსა და ძლიერი ტუტის მარილს, ხსნარში ტუ-
ტე რეაქცია აქვს. ამ ხსნარის pH შეიძლება გამოვიანგარიშოთ განტოლებით:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{ახ.}}$$

მჟაუნმეფავსათვის $\text{p}K_2 = 4,2$. გატიტრის ბოლოს მარილის კონცენტრაცია
0,1 N მეფავთი გატიტრის ბოლოს უდრის დაახლოებით $5 \cdot 10^{-2}$, ამიტომ.

$$\text{pH} = 7 + 2,1 - 0,65 = 8,45.$$

ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალინი ($pT = 9$).
გატიტრა ფენოლფტალინის თანობით შეიძლება იქნეს ზუსტი მხოლოდ იმ
შემთხვევაში, თუ ხსნარი არ შეიცავს ნახშირორჟანგს. CO_2 -ის თანობისას გატი-
ტრაზე იხარჯება ნატრიუმის ტუტის უფრო მეტი ხსნარი, ვიდრე მჟაუნმეფავს
ეკვივალენტური რაოდენობაა. ინდიკატორის წითელი შეფერვა წარმოიქმნება
მხოლოდ მის შემდეგ, რაც დამთავრდება რეაქცია:



ამიტომ მჟაუნმეფავს ხსნარის მოსამზადებლად იყენებენ CO_2 -გან თავისუფალ
წყალს.

ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალუბის განსაზღვრისათვის პიპეტით კონულურ კოლბაში გადმოიღებენ მჟავნმჟავას 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. აკეთებენ 3—4 პარალელურ ვატიტრას და ნორმალუბის გამოანგარიშებისათვის იღებენ კარგად თანხვედნილი შედეგების საშუალოს.

დაყენება მარილმჟავას სამუშაო ვატიტრული ხსნარის მიხედვით. ეს ხერხი ნაკლებ ზუსტია, რადგან მუშაობისას შეიძლება მოხდეს ერთნაირი შეცდომების შეკრება, რომლებიც დაშვებულია საწყისი ნივთიერების მიხედვით მარილმჟავას ნორმალუბისა და ტუტის ნორმალუბის მარილმჟავას მიხედვით დადგენისას. ამიტომ ასეთი ვატიტრება მიზანშეწონილია მთავრად მხოლოდ ორივე სამუშაო ვატიტრული ხსნარების ნორმალუბის დადგენის სისწორის შესამოწმებლად.

მარილმჟავას მიხედვით ტუტის ხსნარის ნორმალუბის დადგენისას გამოსადეგია ძლიერი და სუსტი ინდიკატორები. ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს ხდება pH დიდი ცვლილება, რომლის ზღვრებშიაც იმყოფება ძლიერი და სუსტი ინდიკატორების ვატიტრის მაჩვენებლები. იმის გამო, რომ ტუტის ხსნარში ნატრიუმის კარბონატის მინარევია, უკეთესია ვატიტრება მეთილნარიწის თანაობისას.

ტუტის ნორმალუბის დასადგენად მეთილნარიწის თანაობისას 100 მლ-იან კონულურ კოლბაში იღებენ პიპეტით 20 ან 25 მლ ნატრიუმის ტუტის ხსნარს. ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარიწს და ტიტრავენ ბიურეტულიდან მარილმჟავას სამუშაო ხსნარით ნარიწის ფერის წარმოქმნამდე. ვატიტრის ასეთი წესის დროს დაიშვება რაღაც შეცდომა, რადგან მარილმჟავას მცირე რაოდენობა იხარჯება ინდიკატორთან რეაქციაზე. ეს შეცდომა შეიძლება აღირიცხოს საკონტროლო ცდით.

საკონტროლო კითხვები

1. მჟავნმჟავას 0,1N ხსნარს ტიტრავენ ნატრიუმის ტუტის ხსნარით ინდიკატორ ფენოლფტალეინის (pT 8) თანაობისას.

რომელი ქვემოთ მოყვანილი ნივთიერება იქნება ხსნარში ვატიტრის 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 ნორმალუბის დასადგენად აღებული იყო ორწყლიანი მჟავნმჟავას ოდნავ 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 ვატიტრად ინდიკატორების ფენოლფტალეინისა და მეთილნარიწის თანაობისას. იქნება თუ არა ორივე შემთხვევაში ვატიტრაზე დახარჯული ნატრიუმის ტუტის ხსნარის მოცულობა ერთნაირი? ახსენით შედეგების სხვადასხვაობის მიზეზი. ვატიტრის როგორი წესი უნდა იქნას გამოყენებული ორივე ინდიკატორით ერთნაირი შედეგების მისაღებად?

§ 88. Na_2CO_3 -ისა და NaHCO_3 -ის განსაზღვრა

Na_2CO_3 -ის განსაზღვრა. მიღების ხერხისა და სოლის პრეპარატის ხარისხის მიხედვით პრეპარატში სუფთა ნატრიუმის კარბონატის შემცველობა სხვადასხვა-ნაირი შეიძლება იყოს. მთავარი მინარევებია ნატრიუმის ქლორიდი და სულფატი, ზოგჯერ ნატრიუმის ტუტე, მცირე რაოდენობით უსხანადი ნაშთი და სხვა. ამას გარდა უწყლო სოდა ძლიერ ჰიგროსკოპულია. სოლის პრეპარატის ხარისხი გა-

ნასაზღვრება მასში სუფთა ნატრიუმის კარბონატის პროცენტული შემცველობით. Na_2CO_3 -ის შემცველობის განსაზღვრისათვის სოლას ხსნაი წყალში და ტიტრირება მარილმჟავას 0,1N ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას.

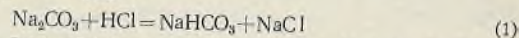
განსაზღვრის ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება ზემოთ აღწერილი სოლის მიხედვით მჟავას ნორმალობის დადგენისაგან. მიიღებენ რა მხედველობაში, რომ სოლის პრეპარატიან ტურპელში სხვადასხვა ადგილზე სხვადასხვა რაოდენობით შეიძლება იქნეს სინესტე, უკეთესია ალებულ იქნას ერთი დიდი წონაჟი, მაგ. 2,0—2,5 გ. გახსნიან წყალში, ხსნარს გატიტრებენ 250 მლ საზომ კოლბაში, ხსნარის მოცულობას წყლით მიიყვანენ ტღემდე და შემდეგ პარალელური განსაზღვრებისათვის პიპეტით იღებენ 20 ან 25 მლ ხსნარს. ნატრიუმის კარბონატის პროცენტულ შემცველობას ახგარიშობენ ფორმულით:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{g \cdot 10}$$

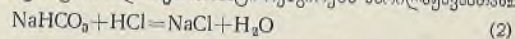
სადაც N_{HCl} —მარილმჟავას ნორმალობა; V_{HCl} —გატიტრებაზე დახარჯული მარილმჟავას მოცულობა, მლ; $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ —ნატრიუმის კარბონატის ეკვივალენტი—წონაჟი, გ.

არ უნდა დავივიწყოთ, რომ წონაჟის 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 სოლის მარილმჟავით გატიტრის მრუდზე, და რეაქცია ხასიათდება ეკვივალენტობის ორი წერტილით. ეკვივალენტობის პირველი წერტილი დგება იმის შემდეგ, რაც მთელი ნატრიუმის კარბონატი განეიტრალებულია მარილმჟავით (1) განტოლების მიხედვით და ხსნარი შეიცავს მხოლოდ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს და ნატრიუმის ქლორიდს. pH სიდიდე ეკვივალენტობის პირველ წერტილში შეადგენს:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

ეკვივალენტობის პირველ წერტილამდე გატიტრისათვის ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორია ფენოლფტალეინი.

ეკვივალენტობის მეორე წერტილი მიიღწევა იმის შემდეგ, რაც მთელი ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი განეიტრალებულია მარილმჟავით (2) განტოლების მიხედვით. ხსნარი ეკვივალენტობის მეორე წერტილში შეიცავს ნატრიუმის ქლორიდს და ამასთანავე გაჯერებულია ნახშირორჟანგით. pH რიცხვითი მნიშვნელობა შეიძლება გამოთვლილ იქნას განტოლებიდან:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{a}_2}$$

რადგან $\text{pK}_1 = 6,5$, ხოლო $C_{\text{a}_2} = 5 \cdot 10^{-2}$, მაშინ $\text{pH} = 3,9$.

ექვივალენტობის მეორე წერტილამდე გატიტრისათვის ყველაზე უფრო შე-
საფერისი ინდიკატორია მეთილნარინჯი.

ამ ხერხის ძირითადი ნაკლი ექვივალენტობის პირველი წერტილის განსაზღვრის
სიმძნელეა.

უკეთესი შედეგები მიიღება „მოწმის“ თანაობით გატიტრისას. „მოწმედ“
იყენებენ სუფთა NaHCO_3 -ის ახლად მომზადებულ ხსნარს.

ანალიზის მსვლელობა. ანალიზისათვის იღებენ რამდენიმე წო-
ნას 0,2—0,25 გ და თითოეულს ხსნიან 25—30 მლ წყალში. შეიძლება აგრეთვე
აიღონ ერთი დიდი წონაყი — დაახლოებით 2 გ. მაშინ ყოველი გატიტრისათვის
პიპეტით იღებენ ხსნარის ნაწილს, რომელიც საზომ კოლბაში 200 ან 250 მლ არის
მიყვანილი. სწორი შედეგების მისაღებად ძალიან მნიშვნელოვანია წონაყის 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 ჰიდროკარბონატის ხსნარს 25—30 მლ წყალში და მას უმატებენ
ზუსტად იმავე რაოდენობა ინდიკატორს, რაც საკელეფ ხსნარს დაუმატეს. შემდეგ
მარილმჟავას ტიტრავენ 0,1N ხსნარით, სანამ ფენოლფტალეინის შეფერვის ინ-
ტენსივობა ორივე ხსნარში სრულიად ერთნაირი არ გახდება.

მას შემდეგ, რაც ექვივალენტობის პირველი წერტილი მიღწეულია, ბიურეტზე
აითვლიან დახარჯული მჟავას მოცულობას. შემდეგ ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ
მეთილნარინჯს და აგრძელებენ გატიტრას ინდიკატორის მოწითალო შეფერვამ-
დე. ახლა მეორედ აითვლიან ბიურეტზე.

ნიმუშში Na_2CO_3 და NaHCO_3 შემცველობას გამოიანგარიშებენ ასე: ვთქვათ,
გატიტრაზე ფენოლფტალეინის თანაობისას დახარჯულია მარილმჟავას 0,1N
ხსნარის V_1 მლ, ხოლო მჟავას საერთო რაოდენობა, რომელიც დახარჯულია მთელ
გატიტრაზე (ფენოლფტალეინისა და მეთილნარინჯის თანაობისას) უდრის V_2 მლ.

მაშინ ნატრიუმის კარბონატის პროცენტული შემცველობა ტოლია:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{N \cdot V_1 \cdot \text{მლ. წონა}}{g \cdot 10},$$

სადაც: N — მარილმჟავას ნორმალუბა; V_1 — გატიტრაზე დახარჯული მარილ-
მჟავას მოცულობა მლ; მლ. წონა — ნატრიუმის კარბონატის გრამექვივალენტი;
g — წონაყი გ.

ზემოდ მოტანილი (1) განტოლების შესაბამისად Na_2CO_3 გრამ-ექვივალენტი
ამ რეაქციაში ტოლია: $\text{მლ. წონა} = \frac{\text{მლ. წონა}}{1} = \text{მლ. წონა, ე. ი. } 106 \text{ გ.}$

გატიტრაზე დახარჯულია ($V_2 - V_1$) მლ მჟავა, მაგრამ მჟავას მთელი ეს რაო-
დენობა არ უნდა მივიღოთ ანგარიშში ანალიზის შედეგების გამოანგარიშებისას.
მართლაც, მარილმჟავას ($V_2 - V_1$) მლ დახარჯულია არა მარტო იმ NaHCO_3 გა-
ტიტრაზე, 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 გატიტრაზე დახარჯუ-
ლია მჟავას V_1 მლ, მაშასადამე, მარილმჟავასა და ნატრიუმის კარბონატს შორის
რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი NaHCO_3 განეიტრალებაზე დახარჯული იყო
მარილმჟავას ჯდება ასეთი რაოდენობა, ე. ი. V_1 მლ. ამიტომ ნიმუშში პირველად
შემაველი NaHCO_3 -ის გატიტრაზე დახარჯული მჟავას რაოდენობა ტოლია ($V_2 -$

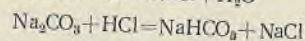
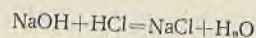
$V_2 - V_1$, ვ. ი. $V_2 - 2V_1$ მლ. ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ განტოლებით:

$$\text{NaHCO}_3\% = \frac{N(V_2 - 2V_1) \cdot 9}{g \cdot 10}.$$

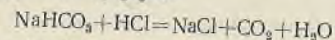
ზემოთ მოტანილი (2) განტოლებიდან ჩანს, რომ NaHCO_3 გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მოლექტლური წონისა.

§ 89. Na_2CO_3 -ისა და NaOH -ის ნარევიანი განსაზღვრა

ამ განსაზღვრას მნიშვნელობა აქვს ნატრიუმის ტუტის პრეპარატის სისუფთავის შემოწმებისა და ზოგიერთ სხვა შემთხვევაში. ნატრიუმის ტუტისა და ნატრიუმის კარბონატის ნარევის მარილმჟავათი ფენოლფტალეინის თანობით გატიტრებისას ნატრიუმის ტუტის მთელი და ნატრიუმის კარბონატის ნახევარი რაოდენობის განეიტრალება 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 განეიტრალებს მარილმჟავათი



ხსნარი ეკვივალენტობის მეორე წერტილში შეიცავს ნატრიუმის ქლორიდს და გაჯერებული ნახშირორჟანგით; ასეთი ხსნარის pH ტოლია 3,9 (იხ. § 88), ყველაზე უფრო შესაფერისი ინდიკატორი მეთილნარინჯია. ეკვივალენტობის პირველი წერტილი, როგორც Na_2CO_3 და NaHCO_3 ნარევის გატიტრის შემთხვევაში უმეტესია დადგენილ იქნას წმინდა ნატრიუმის კარბონატის ხსნარის „მოწმის“ თანაობისას.

ნ 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 წონაყს თითოეული 0,1—0,12 გ და წონაყებს ხსნიან 20—25 მლ CO_2 -ის მოსაშორებლად წინასწარ წამონალულებ წყალში. საანალიზო ხსნარს ათავსებენ კონუსურ კოლბაში და ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ ფენოლფტალეინს. მეორე 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 ტიტრავენ მარილმჟავას 0,1N ხსნარით მანამ, სანამ ფენოლფტალეინის შეფერვა ორივე კოლბაში ერთნაირი არ გახდება. ამის შემდეგ ბიურეტზე აითვლიან დახარჯული მჟავის რაოდენობას (V_1). შემდეგ ხსნარს კოლბაში უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარინჯს და აგრძელებენ გატიტრებას ინდიკატორის მოწითალო შეფერვის მიღებამდე. ახლა ბიურეტზე იღებენ მეორე ანთვალს (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 მწვავე 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 განსაზღვრებაზე 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:

$$NaOH\% = \frac{N_{HCl} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot \vartheta_{NaOH}}{g \cdot 10},$$

ხოლო Na_2CO_3 შემცველობა უდრის:

$$Na_2CO_3\% = \frac{N_{HCl} \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot \vartheta_{Na_2CO_3}}{g \cdot 10},$$

სადაც

$$\vartheta_{Na_2CO_3} = \frac{\text{მოლ. წონა}}{2} = \frac{106}{2} = 53.$$

საკონტროლო კითხვები

1. სოლის ტექნიკური პრეპარატის 20 მლ ხსნარის გატიტრებაზე დაიხარჯა მარილმჟავას 0,1N ხსნარის შემდეგი რაოდენობები:

ნიმუშის ნომრები	დახარჯულია ფენოლფტალეინით	დახარჯულია მეთილწითლით (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 "

რომელი ხსნარი შეიცავს კარბონატთან ერთად ნატრიუმის ტუტეს, და რომელი—ჰიდროკარბონატს? გამოთვალეთ კომპონენტების შემცველობა ცალკეულ ნიმუშში.

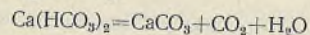
2. შეიძლება თუ არა სოლის პრეპარატში ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის მინარევების განსაზღვრა მწვავე ტუტის სამუშაო ხსნარით გატიტრებით?

3. გამოთვალეთ ნატრიუმის კარბონატის მარილმჟავით გატიტრების ცდომილება ინდიკატორ ფენოლფტალეინის ($pT=9$) და მეთილწითლის ($pT=5,2$) თანაობისას. ახსენით რატომ არის განსაზღვრის სიზუსტე ამ ორ შემთხვევაში სხვადასხვა?

§ 90. წყლის კარბონატული სიხისტის განსაზღვრა

წყლის სიხისტეს იწვევს კალციუმის და მაგნიუმის ხსნადი მარილები. სიხისტე ორგვარია: კარბონატული და აკარბონატული.

კარბონატული სიხისტე დამოკიდებულია წყალში კალციუმისა და მაგნიუმის ჰიდროკარბონატების არსებობაზე. ეს სიხისტე თითქმის მთლიანად სცილდება ხსნარის ადუღებამდე გაცხელებით. ამ დროს კალციუმის ჰიდროკარბონატი იშლება და ილექება კალციუმის კარბონატი*



აკარბონატული სიხისტე გამოწვეულია კალციუმისა და მაგნიუმის ქლორიდებისა და სულფატების არსებობით. ეს მარილები დუღებისას ხსნარში რჩებიან.

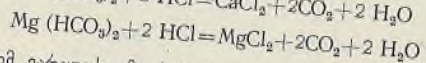
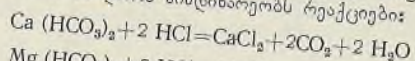
* მაგნიუმის ჰიდროკარბონატიც აგრეთვე იშლება, მაგრამ წარმოქმნილი მაგნიუმის კარბონატი შესამჩნევად ხსნადი წყალში (0,1 გ. 1 ლ.).

იმ შემთხვევაში, თუ გვიანტერესებს კალციუმისა და მაგნიუმის გახსნილი მარილების შემცველობა ანიონის ბუნებისაგან დამოუკიდებლად—ლაბარატორიულად ვერც წოდებული ს ა ე რ თ ო ს ი ხ ი ს ტ ი ს შესახებ.

წყლის სიხისტეს აღრე გამოსახედნენ გრადუსებში. 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 გამოსახად კალციუმისა და მაგნიუმის ხსნადი მარილების მილიგრამ-ექვივალენტებში, ე. ი. ურგუნებენ 1000-ზე გამრავლებულ ხსნარის ნორმალობას.

კარბონატული სიხისტის განსაზღვრა. კარბონატული სიხისტის განსაზღვრისათვის წყლის რაღაც მოცულობას ტიტრავენ მარილმჟავას სამუშაო ხსნარით მეთილნარიქის თანაობისას. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქციები:



ეს ხერხი იმ ვარაუდს ემყარება, რომ წყალი არ შეიცავს სხვა მეტალების ჰიდროკარბონატებს, მაგ. ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს.

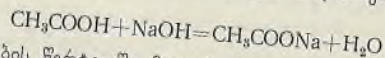
განსაზღვრისათვის პიპეტით ან საზომი ცილინდრით იღებენ 100 მლ საანალიზო წყალს, უმატებენ მას 2—3 წვეთ მეთილნარიქს და შემდეგ ტიტრავენ მარილმჟავას 0,1N ხსნარით, სანამ ინდიკატორის შეფერვა ყვითლიდან ნარიქში არ გადავა. კარბონატული სიხისტის მილიგრამ-ექვივალენტებში გამოსახვისათვის 1 ლ წყალში ანგარიშობენ ხსნარის ნორმალობას და ამრავლებენ 1000-ზე:

$$\text{სიხისტე} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{100} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 10 \text{ მგ. ეკვ.}$$

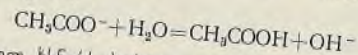
სადაც N_{HCl} — მარილმჟავას ხსნარის ნორმალობა; V_{HCl} — მარილმჟავას მოცულობა, რომელიც დახარჯულია 100 მლ საანალიზო წყლის განეიტრალებაზე.

§ 91. ძმარმჟავას ბანსაზღვრა. ნატრიუმის აცეტატის ბატიტვრა არაფუჰალხსნარში

ძმარმჟავას წყალხსნარის ბატიტვრა. ძმარმჟავას განსაზღვრა წარმოადგენს სუსტი მჟავების ნატრიუმის ტუტის სამუშაო ხსნარით ბატიტვრის ერთ-ერთ მაგალითს. ძმარმჟავასა და ტუტეს შორის რეაქცია მიდის შემდეგი განტოლების მიხედვით:



ექვივალენტობის წერტილში მიიღება ნატრიუმის აცეტატის ხსნარი. ეს მარილი განიცდის ჰიდროლიზს:



ამიტომ ბატიტრულ ხსნარს სუსტი ტუტე რეაქცია აქვს; ექვივალენტობის წერტილში pH-ის გამოთვლა შეიძლება შემდეგი განტოლების მიხედვით:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{მარილი}}$$

ძმარმჟავასათვის $\text{pK} = 4,8$. მარილის კონცენტრაცია ბატიტვრის ბოლოს დაახლოებით 0,05N შეადგენს, მაშასადამე,

$$\text{pH} = 7 + 2,4 - 0,7 = 8,7$$

ამ გამოთვლიდან ჩანს, რომ გატიტრისათვის უნდა აიღონ 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 განზილვისას ნაჩვენები იყო, რომ განეიტრალებისას ფენოლფტალეინის თანაობით Na_2CO_3 რეაგირებს მჟავასთან არასრულად. ამგვარად, თუ ტუტის სამუშაო ხსნარის ნორმალუბას 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 მჟავას განსაზღვრისათვის ფენოლფტალეინით, მიიღება არასწორი შედეგები. ამ შეცდომის თავიდან ასაცილებლად იყენებენ სხვადასხვა მეთოდს. ყველაზე მარტივია უშუალოდ სუსტი მჟავას გატიტრის წინ აიღონ პიპეტით 25 მლ მმარმეავს 0,1N ხსნარი და გატიტრონ ის მოცემული მწვავე ტუტის სამუშაო ხსნარით ფენოლფტალეინის თანაობისას. ამ გატიტრის შედეგების საფუძველზე ითვლიან მწვავე ტუტის ხსნარის ნორმალუბას (ფენოლფტალეინის მიხედვით); სუსტი მჟავას შემცველობის გამოანგარიშებისათვის სარგებლობენ ნორმალუბის ამ კოეფიციენტით.

ანალიზის მსვლელობა. მმარმეავს ხსნარი ჩვეულებრივ შეიცავს 80%-სა და მეტ CH_3COOH . ეგრეთ წოდებული უინულოვანი მჟავა 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 მმარმეავს და ზელახლა აწონიან. წონაჲ გადააქვთ 250 მლ საზომ კოლბაში, ხსნიან წყალში და ხსნარი წყლით მიჰყავთ ჰდემდე. ასე ღებულობენ მჟავას დაახლოებით 0,1N ხსნარს. საზომი კოლბიდან პიპეტით იღებენ 25 მლ ხსნარს, გადააქვთ კონუსურ კოლბაში, შემდეგ უმატებენ 2—3 წვეთ ფენოლფტალეინს და ტიტრავენ ტუტის 0,1N ხსნარით, მდგრადი ვარდისფერი შეფერვის მიღებამდე. მმარმეავს 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 ნორმალუბა; V_{NaOH} — გატიტრებაზე დახარჯული მწვავე ტუტის ხსნარის მოცულობა მლ; 3 — მმარმეავს გრამ-ეკვივალენტი; g — წონაჲ, აღებული ერთ გატიტრებაზე, გ.

ნატრიუმის აცეტატის გატიტრა არაწყალხსნარში. როგორც აღნიშნული იყო § 85-ში, ნატრიუმის აცეტატისა და სუსტი ორგანული მჟავების სხვა მარილების წყალხსნარში გატიტრა არ შეიძლება, რადგანაც ინდიკატორი ეკვივალენტობის წერტილამდე დიდი ხნით ადრე იცვლის შეფერვას. თუმცა არაწყალხსნარში მმარმეავა ხდება უფრო სუსტი და ნატრიუმის აცეტატის გატიტრა შესაძლებელი ხდება.

არაწყალხსნარებში გატიტრას შემდეგნაირად ახდენენ: 0,2 გ ნატრიუმის აცეტატის შემცველ წყალხსნარს აორთქლებენ ფაიფურის ჯამში წყლის აბაზანაზე მშრალ ნაშთამდე. ამ უკანასკნელს 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 აცე-ტონური ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას ყვითელი ფერის ნარინჯისფერში გადასვლამდე. განსაზღვრის შედეგებს გამოითვლიან ჩვეულებრივი ხერხით.

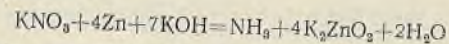
საკონტროლო კითხვები

1. 25 მლ ძმარმჟავას ხსნარის გატიტრებაზე სხვადასხვა ინდიკატორის თანაობისას დახარჯუ-ლია ნატრიუმის ტუტის 0,1 N ხსნარის ქვემოთ დასაბეღებელი რაოდენობანი. მოყვანილი შედე-გებიდან რომელია სწორი? რატომ არ არის სწორი სხვა შედეგები?
ა) ინდიკატორი მეთილნარინჯი — 8,3 მლ; ბ) 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 ძმარმჟავას ნატრიუმის ტუტით გა-ტიტრება ფენოლფტალეინის თანაობისას, თუ ტუტის ხსნარი კარბონატს შეიცავს და ამასთან, ტუ-ტის ნორმალობა დიდგენილია მარილმჟავას მიხედვით მეთილნარინჯის თანაობისას.
3. როგორ შეცდომას (სიდიდის რიგი) გამოიწვევს ძმარმჟავას მიმართ 10%-მდე ფენოლით გაჭუჭყიანებული ძმარმჟავას ტუტით გატიტრება ფენოლფტალეინის თანაობისას?
4. გატიტრების მრუდების საერთო ხასიათის მხედველობაში მიღებით, აღნიშნავენ რომელ შემთხვევაშია მოსალოდნელი შედეგების მეტი დაცობა: 0,1 N თუ 0,01 N ძმარმჟავითი გატი-ტრებისას.

§ 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 ორ-განულ ნივთიერებას შლიან კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან გახურებით. ამ დროს აზოტსემცველი ნაერთები გადადის ამონიუმის მარილში $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$. დაშლიან რა ამ მარილს, განსაზღვრავენ გამოყოფილ ამიაკს, რის შემდეგაც ან-გარიშობენ 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 შენად-ნობით ტუტე არეში:

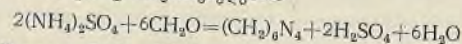


ამიაკის განსაზღვრას აწარმოებენ აგრეთვე ამონიუმის მარილების ანალიზის დროს მათი სიწმინდის ზარისხის დასადგენად და რიგ სხვა შემთხვევებში.

არსებობს ამონიუმის მარილებში ამიაკის განსაზღვრის რამდენიმე ხერხი. უფრო მეტად იყენებენ იმ ხერხს, რომლის დროსაც ამონიუმის მარილების შემ-ცველ ხსნარს ამუშავენ ჰარბი ტუტით. გამოყოფილ ამიაკს გადადენიან და შეაგ-როვებენ მარილმჟავას ან გოგირდმჟავას გატიტრულ სამუშაო ხსნარში. ამის შემ-დეგ 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 გადად-ენა საჭიროა გადასადენ ხელსაწყოში, რაც საკმაოდ დიდ დროს მოითხოვს. ამი-ტომ ამონიუმის მარილების ისეთი პრეპარატების ანალიზის დროს, რომლებიც თავისუფალ მჟავებსა და ამონიუმის მარილებს არ შეიცავენ, იყენებენ სხვა ხერხს. ამონიუმის მარილს ამუშავენ ჰარბი ნატრიუმის ტუტის სამუშაო ხსნარით.

და გამოყოფილ ამიაკს აცილებენ ღუღეებით; შემდეგ დარჩენილ ნატრიუმის ტუტეს ტიტრირებენ მარილმჟავას საშუალო 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 ტიტრირებენ ნატრიუმის ტუტის ხსნარით.

ამიაკის განსაზღვრა ამონიუმის მარილში. წონიან ანალიზურ სასწორზე ამონიუმის მარილის წონას ისეთი ანგარიშით, რომ მიღებულ იქნას 250 მლ დაახლოებით 0,1N ხსნარი. ასე მაგალითად, ამონიუმის სულფატის ანალიზის დროს რომლის გრამეკვივალენტი უდრის $\frac{\text{წონა}}{2} = \frac{132,15}{2} = 66,08$, წონაკის სი-

დიდე დაახლოებით 1,6 გ წონაკი გადააქვთ 250 მლ-იან საზომ კოლბაში, ხსნიან წყალში და ხსნარის მოცულობა მიჰყავთ ჰდემდე. იღებენ კოლბიდან პიპეტით 25 მლ ხსნარს, გადააქვთ ჰიკაში და უმატებენ მას ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარის 50 მლ. ხსნარს ჰიკით აცხელებენ თითქმის აღუღებამდე და აგრძელებენ გააცხელებას 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_3 -ით დასველებული ქაღალდი არ უნდა გაშავდეს). ამიაკის მთლიანად მოცილების შემდეგ ხსნარს აცივებენ და ტიტრირებენ მარილმჟავას 0,1N ხსნარით მეთილნარინჯის თანაბრისას. ამიაკის შემცველობას ამონიუმის მარილში ანგარიშობენ ფორმულით:

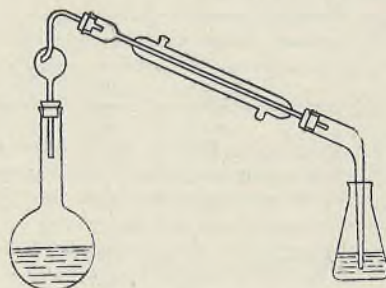
$$\text{NH}_3\% = \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})}{g \cdot 10} \cdot \vartheta_{\text{NH}_3}$$

სადაც N_{NaOH} და N_{HCl} — ნატრიუმის ტუტისა და მარილმჟავას ხსნარების ნორმალუბა; V_{NaOH} და V_{HCl} — გატიტვრაზე 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 ნახვრეტისა და საცობით, რომელშიაც ჩასმულია მონხრილი მინის მილი კოლბის მაცივართან შესაერთებლად. მინის მილს შუაში აქვს გაფართოებული ნაწილი წვეთდამჭერით. წვეთდამჭერი იჭერს ნატრიუმის ტუტის შეფუბს, რომლებიც წვეთდამჭერის გარეშე შეიძლება მოხვედრილიყვნენ ამიაკთან ერთად მიმღებში. მაცივრის ქვედა ბოლო შეერთებულია მინის ჩამოსაცმელთან, რომლის ბოლო ჩაშვებულია მიმღებში მოთავსებულ მჟავაში. მთელი დანადგარი ნაჭენებია მ2-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 კარგა ბოლოს მოლუწიან და შეუერთებენ ორთქლის წარმოშობის. ამ წესით მუშაობისას გამოსახდელი კოლბის გახურება საჭირო არ არის.

კოლბაში ასხამენ ამონიუმის მარილის საკვლევ ხსნარს, ხოლო მიმღებში — მარილმჟავას ან გოგირდმჟავას 0,1N ხსნარის 50 მლ. შემდეგ კოლბაში ჰარბად უმატებენ ნატრიუმის ტუტის ხსნარს, რომელიც საკმარისია ტუტე რეაქციის შესაქმნელად, სწრაფად ხურავენ კოლბას საცობით და მაცივრის ქვედა ბოლოზე მიერთებულ მინის ჩამოსაცმელს ჩაუშვებენ მიმღებში მოთავსებულ მჟავაში. ამის შემდეგ იწყებენ კოლბაში სითხის გახურებას. გადაღენას აწარმოებენ მანამ, ვიდრე ხსნარის მოცულობის დაახლოებით 2/3 არ გადაიდენება მიმღებში. გადა-



ნახ. 82. დანადგარი ამიაკის გადაღებით განსაზღვრისათვის.

ღენისას ყურადღებით უნდა ვაკვირდებოდეთ, რომ სითხე მუდამ ღუღღეს და გაცხელება არ შესუსტდეს. წინააღმდეგ შემთხვევაში წნევის შემცირებისას კოლბაში, სითხე მიმღებიდან მაცივრის გავლით შეიძლება მოხდეს გადასადენ კოლბაში.

როდესაც გამოხდა დამთავრებულია, გაცხელების შეუწყვეტლად ამოიღებენ მიმღებიდან ჩამოსაცმელის ბოლოს და მოავლებენ მას გამოხდილ წყალს გამრეცხი კოლბიდან. შემდეგ მჟავას ნაშთს მიმღებში ტიტრავენ 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 გადაღენის მეთოდით მიმღებში მარილმჟავას ნაშთის გატიტრისათვის ფენოლფტალეინის გამოყენება?

2. ქვემოთ ჩამოთვლილი ინდიკატორებიდან ამოირჩიეთ ამონიუმის ჰიდროქანიდის მარილმჟავას ხსნარით გასატიტრებლად ყველაზე უფრო შესაფერი ინდიკატორი. რატომ არ არის გამოსადეგი სხვა ინდიკატორი? რომელი ინდიკატორით სარგებლობის დროს იქნება გატიტრების შედეგებიდან ნაპოვნი ამონიუმის ჰიდროქანიდის შემცველობა დაბალი და რომლის დროს მაღალი ნამდვილ შემცველობასთან შედარებით? ა) მეთილნარინჯი; ბ) ბრომფენოლლურჩი; გ) ბრომკრეზოლპურჩი; დ) ნეიტრალური წითელი.

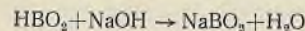
3. რამელი ქვემოთ მოყვანილ გამოსახულება ახასიათებს სწორად იონიზების პირობების მართლმართლ გათვალისწინებით ღრის ეკვივალენტობის წერტილში კომპონენტთა კონცენტრაციების თანაფარდობას.

ა) $[\text{NH}_4^+] = [\text{H}^+]$; ბ) $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4^+]$; გ) $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$; დ) $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+]$?

§ 93. ბორის მუხვას განსაზღვრა

ბორი შედის მრავალი მთის ქანისა და მინერალის შედგენილობაში. ბორის ჟანგი (B_2O_3) ხშირად შედის ზოგიერთი სპეციალური ხარისხის მინებში (მაგალითად, „პირექსი“ და სხვა) და სხვა მასალებში. ამ ნივთიერებების ანალიზის დროს ბორს ჩვეულებრივ საზღვრავენ მოცულობითი მეთოდით, კომპლექსური ბორგლიცე-რინის მჟავას ნატრიუმის ტუტის ხსნარით გატიტვრის 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 $\text{pK} = 9,2$. მჟავას ნატრიუმის ტუტით გატიტვრის დროს წარმოიქმნება ნატრიუმის მეთაბორატი:



pH-ის მნიშვნელობა ეკვივალენტურ წერტილში შეიძლება გამოვთვალოთ ფორმულით:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg C.$$

როცა $C \approx 0,1$

$$\text{pH} = 7 + 4,6 - 0,5 = 11,1.$$

ეს შედეგი საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ დასკვნა, რომ წარმოქმნილი მა-რალი ძლიერ პირობიზებულია და გატიტვრის მრუდი ხასიათდება სუსტი გადანა-ლუნით ეკვივალენტობის წერტილის ახლოს. ინდიკატორები $\text{pT} = 11$ -ით არ გა-მოიყენება მოცულობით ანალიზში (იხ. § 72, 84), ამიტომ განსაზღვრას არასო-დეს არ ახდენენ ბორის მჟავას უშუალო გატიტვრით ნატრიუმის ტუტის ხსნარით.

ბორის მჟავა რეაგირებს ზოგიერთ მრავალატომიან სპირტთან. ამ დროს წარ-მოიქმნება კომპლექსური ნაერთები, რომელთაც მჟავას თვისებები აქვს. მნიშვნე-ლოვნად მეტი დისოციაციის კონსტანტით, ვიდრე ბორის მჟავას დისოციაციის კონსტანტაა. ამნაირად მრავალატომიანი სპირტების ხსნარების შერევით ბორის მჟავასთან ამ უკანასკნელის დისოციაცია ძლიერდება და შესაძლებელი ხდება მისი პირდაპირი გატიტვრა ნატრიუმის ტუტით ინდიკატორად ფენოლფტალინის გა-მოყენებით. ჩვეულებრივ ამ მიზნისათვის იყენებენ გლუკოზას* ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). გლუ-კოზის ხსნარი უნდა იქნეს უფერული და ნეიტრალური. აუცილებლობის შემთხ-ვევაში ხსნარს ანეიტრალეზენ ნატრიუმის ტუტით ფენოლფტალინის მიხედვით.

გატიტვრის დროს ინდიკატორის შეფერვის უფრო მკვეთრი გადასვლა ეკვი-ვალენტობის წერტილში იმ შემთხვევაში მიიღება, თუ ნატრიუმის ტუტის 0,1N ხსნარის ნაცვლად იიღებენ უფრო კონცენტრირებულ ხსნარს, მაგალითად 0,5N.

* გლუკოზის ნაცვლად უყიფისა ინვერსიული შაქრის გამოყენება, რომელიც შეიცავს ფრუქ-ტოზის; უკანასკნელი ბორის მჟავასთან წარმოქმნის უფრო ძლიერ კომპლექსურ მჟავას. შეიძლება აგრეთვე მისიის $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_6$ ან გლიცერინის $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$ გამოყენება.

ბორის მჟავას სხვა მჟავების არათანაობისას საზღვრავენ პირდაპირი ვატიტრის გზით ნატრიუმის ტუტის ისეთი ხსნარით, რომელსაც წინასწარ დამატებული აქვს გლუკოზა, მაგრამ რთული მასალების ანალიზის დროს ხშირად საჭირო ხდება ბორის მჟავას განსაზღვრა სხვა მჟავების თანაობისას. მაგ. ბორის მჟავას განსაზღვრისათვის მინაში შემდეგნაირად იქცევიან: მინის წონაჟს ალღობენ სოდასთან და შენადნობს შლიან მარილმჟავით. ამის შედეგად ლეზულობენ ხსნარს, რომელიც ბორის მჟავასთან ერთად შეიცავს ჰარზ მარილმჟავას და ამას გარდა კოლოიდურ მდგომარეობაში სილიციუმის მჟავას. ასეთ შემთხვევაში პირველად ანეიტრალეზენ მარილმჟავას. ნეიტრალიზაცია მოხერხებულად წარმოებს, ხსნარზე ჰარზ-კალციუმის კარბონატის დამატებით:



მარილმჟავას განეიტრალეზის დამთავრების ნიშანია კალციუმის კარბონატის გახსნის შეწყვეტა. ხსნარს გაფილტვრით აშორებენ ჰარზ CaCO_3 ; ფილტრატი შეიცავს მთელ ბორის მჟავას და ის გაფრებულია ნახშირორჟანგით. CO_2 -ის მოსაშორებლად ხსნარს ადუღებენ 15—20 წუთს, უკუმაცივრით, შემდეგ აცივებენ და გლუკოზის დამატების შემდეგ ტიტრირებენ ნატრიუმის ტუტით. უფრო რთულ შემთხვევებში ბორის მჟავას თავიდანვე გადადენიან ბორის მჟავას მეთილის ეთერის სახით, ხოლო შემდეგ ტიტრირებენ.

ანალიზის მსგელო ბა. 5 გ ბორის მჟავას ხსნიან 100—150 მლ. CO_2 -ის მოსაცილებლად წინასწარ ნადულარ ცხელ წყალში. შემდეგ ხსნარს გადააქვთ 250 მლ საზომ კოლბაში და გამოხდელი წყლით მიჰყავთ ჭდეშდე-ილებზე პიპეტით 50 მლ ხსნარს, გადააქვთ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 4—5 წვეთ ფენოლფტალეინს და 20 მლ 20%-იან ფენოლფტალეინის მიხედვით განეიტრალეზებულ გლუკოზის ხსნარს და ტიტრირებენ ნატრიუმის ტუტის 0,5N ხსნარით წითელი შეფერვის წარმოქმნამდე. შემდეგ კიდევ უმატებენ გლუკოზის 10 მლ ხსნარს თან თუ ხსნარი უფერულდება, მას ხელახლა ტიტრირებენ ტუტით შეფერვის წარმოქმნამდე. გლუკოზის დამატების და ტიტრირის ნატრიუმის ტუტით აგრძელებენ მანამ, სანამ გლუკოზის მორიგი პორციით ინდიკატორი გაუფერულდება არ შეწყვეტს და ხსნარი წითელი ფერის არ დარჩება. ბორის მჟავას პროცენტულ შემცველობას პრეპარატში ანგარიშობენ ფორმულით:

$$\text{H}_2\text{BO}_3\% = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{H}_2\text{BO}_3}}{g \cdot 10},$$

სადაც N_{NaOH} — ნატრიუმის ტუტის ხსნარის ნორმალობა; V_{NaOH} — ვატიტრირაზე დახარჯული ნატრიუმის ტუტის ხსნარის მოცულობა, მლ; $M_{\text{H}_2\text{BO}_3}$ — ბორის მჟავას გრამეკვივალენტი; g — წონაჟი, გ.

ბორის მჟავას გრამეკვივალენტი უდრის მოლეკულურ წონას, ე. ი. 61,84.

საკონტროლო კითხვები

1. შეიძლება თუ არა ბორის მჟავას განსაზღვრის ზემოთ აღწერილ მეთოდებში მარილმჟავას გასანეიტრალეზად, ნაცულად კალციუმის კარბონატისა, ნატრიუმის კარბონატით სარგებლობა, თუ ნეიტრალიზაციის ბოლო წერტილის დასადგენად ფენოლფტალეინს გამოვიყენებთ.

§ 94. pH-ის ფოტომეტრიული განსაზღვრა

pH-ის ფოტომეტრიული განსაზღვრისათვის არსებობს რამდენიმე ხერხი. მათგან ყველაზე უფრო მარტივი დამყარებულია ინდიკატორის მოლეკულური (მჟავური) და იონური (მარილის) ფორმების თანაფარდობის გაზომვაზე საკვლევ ხსნარში.

(იხ. § 81). იყენებენ ამ ხერხის ორ ვარიანტს: ერთფერა და ორფერა ინდიკატორებით.

ერთფერა ინდიკატორებზე 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 სათანადოგო ხსნარების (წყალში) ჩვეულებრივ გამოყენებული კონცენტრაციები მოტანილია ქვემოთ:

ინდიკატორი	pK	შეფერვის გადასვლა pH-ის ინტერვალი	სათადარიგო ხსნარის კონცენტრაცია %
α-დინიტროფენოლი	4,06	2,8—4,4	0,05
γ-დინიტროფენოლი	5,15	4,0—5,4	0,02
m-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 ნარევის, 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 ასახმენ 5 მლ საკვლევ ხსნარს და უმატებენ მას კარგი საწვეთურიდან ან პიპეტით 10 წვეთ ინდიკატორს. მეორე სინჯარაში ასახმენ 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 5 აწილი გადავიდა იონურ (ყვითელ) ფორმაში. ამასთან ტუტე ხსნარში დამატებული ინდიკატორი მთლიანად გადადის იონურ ფორმაში. დავუშვათ, მაგალითად, რომ ორივე 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

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{3}{7} \quad \text{და} \quad \text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{3}{7}$$

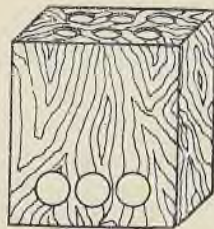
თუ განსაზღვრისათვის იღებდნენ, მაგალითად, ინდიკატორს M-ნიტროფენოლს (pK 8,33), მაშინ

$$\text{pH} = 8,33 + \lg \frac{3}{7} = 7,95.$$

ლაბორატორიებში, სადაც ხშირად უხდებათ pH განსაზღვრა, სარგებლობენ მიხაელსისის სპეციალური ხელსაწყოთი, რომელშიაც შევსებული სინჯარების კომპლექტია. ამ სინჯარებში ზემოთ აღნიშნულის შესაბამისად ინდიკატორის გამოთვ-

ლილი რაოდენობაა. თითოეული ინდიკატორის შეფერვა სინჯარაში შეესაბამება გარკვეულ pH.

სინჯარების წყობისა და სათადარიგო ხსნარების გარდა, ზელსაწყოში არის კომპარატორი (ნახ. 83). ამ მარტივ მოწყობილობას იყენებენ სხვადასხვა გამოკვლევებში, ამიტომ აუცილებელია მისი მოკლედ განხილვა.



ნახ. 83. კომპარატორი.

ეროვნული ინდიკატორებით 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 ხსნარისა და ინდიკატორის ურთიერთქმედებით, ისე საკვლევი ხსნარის სიმღვრივით. საკვლევი ხსნარიდან მარჯვნივ და მარცხნივ დგამენ სინჯარებს ეტალონით ან ტუტის ხსნარით, რომლებშიც დამატებულია ინდიკატორი. ქვედა გვერდითი ნახვრეტიდან ეტალონთან სინჯარებში შეიმჩნევა მხოლოდ ინდიკატორის ფერით გამოწვეული ეფექტი.

სიმღვრივით გამოწვეული სხვაობის კომპენსირებისათვის ეტალონების უკან დგამენ საკვლევხსნარიან სინჯარებს უინდიკატოროდ, თუ ახლა დავაყვირდებით შეფერილობას, ქვედა გვერდითი ნახვრეტიდან, შევამჩნევთ, რომ ეტალონიან სინჯარაში ინდიკატორის ფერი ჯამდება ამ სინჯარის უკან მოთავსებულ სიმღვრევსთან. ამგვარად, ხდება სიმღვრივით ან სუსტი საკუთარი შეფერილობით გამოწვეული ზელსაწყოში 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 გამოხდილი წყლით. წყლიანი სინჯარიდან მარცხნივ და მარჯვნივ ათავსებენ სინჯარებს საკვლევი ხსნარით, მაგრამ უინდიკატოროდ. წინა მწკრივში ათავსებენ ეტალონებს შედარებისათვის.

§ 95. ინდიკატორების (მუშაგატა ტიპის) შეფერვის პანსაჟლის ინტერვალის განსაზღვრა

ასეთი განსაზღვრა აუცილებელია ინდიკატორული თვისებების მქონე ახალი ორგანული ნივთიერებების შესწავლისას ან კიდევ ქველი 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 იგებენ ინდიკატორთა 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 მჟავა 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 მჟავა 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 ხსნარს 25 მლ-ს. სამივე კიქაში უმატებენ საკვლევი ინდიკატორის 3 წვეთს. ცხადია, ძმარმჟავიან კიქებში ინდიკატორი იმყოფება მოლეკულურ (მჟავურ) ფორმაში და ამონიუმის ჰიდროქსიდან კიქაში იონურ (მარილის) ფორმაში. შემდეგ ძმარმჟავას ერთ კიქაში ტიტრებენ 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 დიდგენის დროს ხსნარების მოცულობა ორივე კიქაში იყოს მიახლოებით ერთნაირი, ამისათვის „მოწმინა“ კიქაში უმატებენ წყლის საჭირო რაოდენობას. ამის შემდეგ ჩაიწერენ გატიტრებაზე დახარჯული ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის მილილიტრების რაოდენობას. დაეუშვათ, რომ ის 3,2 მლ ტოლია.

აგრძელებენ გატიტრას 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 გატიტრებაზე დახარჯული (ერთნაირი შეფერვის მიღებამდე) სამუშაო ხსნარის მილილიტრების რაოდენობას. დაეუშვათ, რომ ის 17,3 მლ ტოლია.

ამ მონაცემებიდან ანგარიშობენ pH კვება 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 შეიკავდა 25,0—3,2=21,8 მლ 0,1N ძმარმჟავას და 3,2 მლ 0,1N ამონიუმის აცეტატს, ხსნარის pH ანგარიშობენ განტოლებით:

$$pH = pK + \lg \frac{C_{\text{ა.ი.}}}{C_{\text{ბ.ი.}}} = 4,8 + \lg \frac{3,2}{21,8} = 4,8 - 0,8 = 4,0.$$

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.

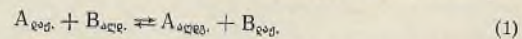
სუსტი ინდიკატორის შეფერვის გადასვლის ინტერვალის დადგენას ახდენენ პირუკუ. იღებენ ორ ჭიქას NH_4OH -ის ხსნარით და ერთ ჭიქას ძმარმჟავას ხსნარით. ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარს ტიტრირებენ ძმარმჟავას ხსნარით. შეფერვის გადასვლის დასაწყისის „მოწმეს“ წარმოადგენს ამონიუმის ჰიდროქსიდის ჭიქა. გადასვლის ბოლოს დააღვენენ სატიტრაჟ ხსნარში ინდიკატორის შეფერვის შედარებით ძმარმჟავას 0,1N ხსნარში ინდიკატორის შეფერვასთან.

დაქანგვა-აღდგენის მეთოდები

§ 96. დაქანგვის კობენციალი

მოცულობით ანალიზში ფართოდაა გამოყენებული ელემენტების ვალენტობის ცვლილებების პროცესები. Fe, Cr, Mn, Cu, Sn, Sb, U და სხვა მნიშვნელოვანი მეტალების, ჰალოგენების, მთელი რიგი ანიონებისა და სხვა განსაზღვრები დამყარებულია დაქანგვა-აღდგენის რეაქციებზე. ეს რეაქციები გაცილებით უფრო რთულია, ვიდრე ფუძოვან-მჟავური პროცესები. ჩვეულებრივ, ვალენტობის ცვლილებისას, იცვლება აგრეთვე მოცემული ელემენტის ფუძოვან-მჟავური თვისებები. ამასთან დაკავშირებით, რეაქციებში იშვიათად ლეზულობს მონაწილეობას მხოლოდ ორი ნივთიერება — დამქანგავი და აღმდგენელი; ძალიან ხშირად წონასწორობის მნიშვნელოვანი კომპონენტია აგრეთვე მჟავა ან ფუძე. ვალენტობის ცვლილების პროცესის ქიმიზმი საკმაოდ რთულია. ხშირად დამქანგავის და აღმდგენლის ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება სხვადასხვა, ზოგჯერ ძალიან აქტიური, შუალედი ნაერთი, რის შედეგადაც აღიძვრება თანაური რეაქციები.

ზემოთ დასახელებული ფაქტორები, ხსნარის pH გავლენა და რეაქციის ქიმიზმის ზოგიერთი სხვა თავისებურება, 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:

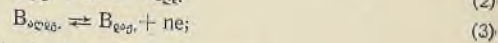
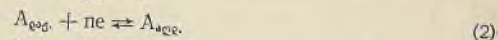


ელემენტი (აგრეთვე იონი ან იონთა ჯგუფი) A, დაქანგვის გარკვეულ უმაღლეს ხარისხში აღებული ($A_{\text{დვ.}}$), ურთიერთქმედებს დაქანგვის რომელიმაც შედარებით დაბალ ხარისხში, ე. ი. აღდგენილ ფორმაში მყოფ B ელემენტთან ($B_{\text{აღ.}}$). ამ დროს ელემენტი A გადადის აღდგენილ ფორმაში ($A_{\text{აღ.}}$) და ელემენტი B — დაქანგვულ ფორმაში ($B_{\text{დვ.}}$).

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*.

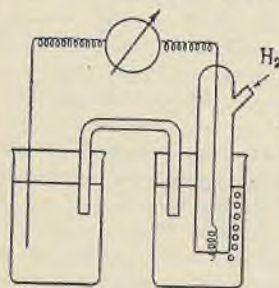
* А. И. Бродский, ЖОХ, 9, 86, 1939.

ელემენტებისა და მათი შენაერთების დაჟანგვა-აღდგენის მრავალი პროცესი შეიძლება ჩავატაროთ ელექტროქიმიური გზით ცალკე A და ცალკე B ელემენტისათვის. ამასთან, $A_{\text{აღ.}}$ იერთებს ელექტრონებს (კათოდური პროცესი) და გარდაიქმნება $A_{\text{აღ.}}$ -ად. ელემენტ $B_{\text{აღ.}}$ კი შეუძლია გასცეს ელექტრონები (ანოდური პროცესი) და გადავიდეს $B_{\text{აღ.}}$ -ში. ამ დროს მიმდინარე ცალკეულ ელექტრონულ-იონური რეაქციები შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი განტოლებებით (A და B უკოფიციენტოდ გწერთ):



სადაც n — ელექტრონების რიცხვი.

პროცესების ელექტროქიმიური გზით ჩატარება საშუალებას გვაძლევს ვანგ-საზღვრით მორეაგირე კომპონენტების მეტად მნიშვნელოვანი მახასიათებლები. ასეთ მახასიათებელს, მაგალითად A ელემენტისათვის წარმოადგენს დაჟანგვის უმაღლესი ხარისხის $A_{\text{აღ.}}$ ელექტრონებისადმი სწრაფვის ენერგია მისი ვალენტ-



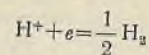
ნახ. 84. დაჟანგვის პოტენციალის გასაზომი ჰელსანგის სქემა.

ლისა გარკვეულ აღდგენილ ფორმაში $A_{\text{აღ.}}$ დაჟანგული ფორმის აღდგენილ ფორმაში გადასვლისას $A_{\text{აღ.}}$ -სადმი ელექტრონების მიზიდულობის ინტენსივობა შეიძლება გავზომოთ და გამოვსახოთ დაჟანგვის პოტენციალის სახით ვოლტებით. რაც უფრო დადებითია მისი სიდიდე, მით უფრო ძლიერ დამჟანგავს წარმოადგენს $A_{\text{აღ.}}$ და პირიქით.

ვალენტობის ცვლილებით მიმდინარე რეაქციებისათვის დაჟანგვის პოტენციალს ისეთივე მნიშვნელობა აქვს, როგორიც ნალექის წარმოქმნისა და გახსნის პროცესებისათვის ხსნადობის ნამრავლს, ან ფუძოვან-მჟავური პროცესებისათვის მჟავისა და ფუძის დისოციაციის მუდმივებს. ცხადია, რეაქცია (1) წავა-

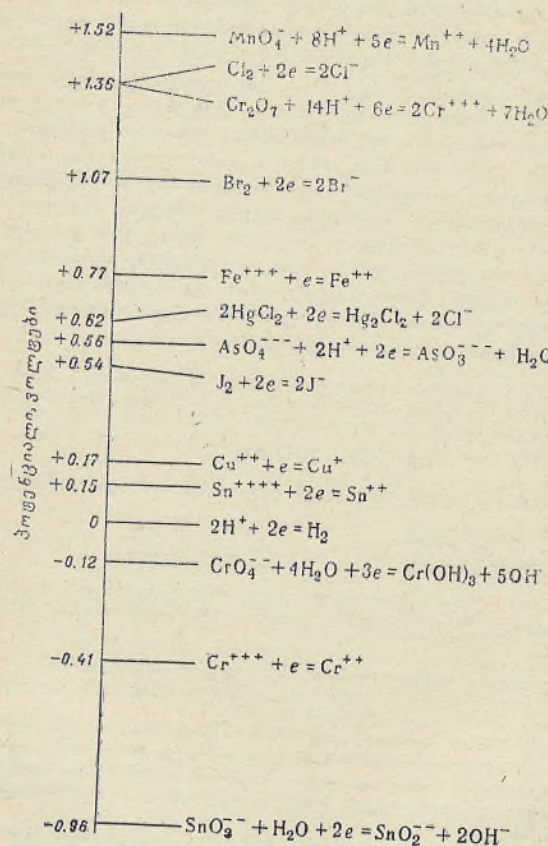
მარჯვნივ იმ შემთხვევაში, თუ $A_{\text{აღ.}}$ უფრო ძლიერად იზიდავს ელექტრონებს, ვიდრე $B_{\text{აღ.}}$.

დაჟანგვის პოტენციალის სიდიდეს საზღვრავენ იმის მსგავსად, როგორც ეს აღწერილი იყო დაბადულობის მწკრივში მეტალის ადგილის განსაზღვრის დროს (იხ. § 50). შეიძლება მომზადდეს ხსნარი, რომელიც შეიცავს მოცემული ელემენტის როგორც დაჟანგულ, ისე აღდგენილ ფორმებს ($A_{\text{აღ.}}$, $A_{\text{აღ.}}$), ტოლი და საკმაოდ დიდი კონცენტრაციით, მაგალითად $1M^*$. მაშინ (2) პროცესი შეიძლება წავიღეს ორივე მიმართულებით და ელექტრონების შემოერთებით ან გაცემით გამოწვეული წონასწორობის რაღაც გადახრა კონცენტრაციებს არსებითად არ შეცვლის. ასეთ ხსნარში უშვებენ პლათინის მავთულს და მას აერთებენ წყალბადის ელექტროდთან გალვანურ ელემენტში (ნახ. 84). წყალბადის ელექტროდის დაწვრილებითი აღწერა ნახეთ § 50. წყალბადის ელექტროდზე შესაძლებელია პროცესი:



* საკმაოდ კარგად შესწავლილი სისტემებისათვის პოტენციალს ზომიდან ისეთ ხსნარში, სადაც $A_{\text{აღ.}}$ 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 დაფანგული ფორმა უფრო ძლიერად აკავშირებს ელექტრონებს, ვიდრე H^+ იონები, მაშინ გაღვანურ ელემენტში ელექტრონების ნაკადი, პოტენციომეტრის გავლით, მიიმართება წყალბადის ელექ-



ნახ. 85. ზოგიერთი სისტემის დაფანგვის პოტენციალის მწკრივი.

ტროდიდან საკვლევისაკენ. დენის მიმართულებად მიღებულია ელექტრონების მოძრაობის საწინააღმდეგო მიმართულება*, ამრიგად, საკვლევი ელექტროდი ამ

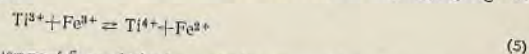
* ელექტროდნი არის ელექტრონების გარკვეული მიმართულებით მოძრაობა. ამიტომ უმჯობესია დენის მიმართულებად მივიჩნიოთ არა ელექტრონების მოძრაობის საწინააღმდეგო მიმართულება, არამედ მათი მოძრაობის თანხვედრილი. ქართული თარგმანის რედაქტორი (გრ.ს).

შემთხვევაში იქნება დადებითი. პოტენციალის ნიშანი* და მისი რიცხვითი მნიშვნელობა ვოლტებით ისაზღვრება პოტენციომეტრით. თუ ავიღებთ, როგორც აღნიშნული იყო 1M ხსნარს A_{Ag} და A_{AgCl} მიმართ, მაშინ გაზომვა გვაძლევს ნორმალური დაჟანგვის პოტენციალის სიდიდეს**, რომელსაც E_0 -ით აღნიშნავენ.

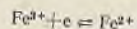
85-ე ნახაზზე მოცემულია დაჟანგვის პოტენციალის მნიშვნელობა ზოგიერთი სისტემისათვის (დაძაბულობის რიგის ანალოგიურად—იხ. ნახ. 37, გვ. 232). ნახაზზე ნაჩვენებია დაჟანგვის უმაღლესი და უმდაბლესი ფორმა და მოცემულია ნორმალური პოტენციალების სიდიდეები ვოლტობის ცვილების დროს***.

თუ ვიცით A_{Ag} , A_{AgCl} და B_{Ag} , B_{AgCl} გადასვლების დაჟანგვის პოტენციალები, როდესაც მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციები უდრის 1M (ან მყარი ფაზის თანაობისას, თუ წონასწორობის ერთ-ერთი კომპონენტი უხსნადია). შეიძლება გავითვალისწინოთ პროცესის მიმართულება. რაც 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 გრაფიკზე (ნახ. 85) მეორეზე უფრო მაღლაა, შეუძლია წაართვას ელექტრონები უქანასკნელს. ამგვარად, ყოველ სისტემას, რომელიც ზემოთაა მოთავსებული მასზე ქვემოთ მოთავსებული სისტემის მიმართ შეუძლია იყოს დამჟანგავი****.

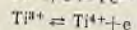
მ ა გ ა ლ ი თ ი. პროცესის მიმართულების საკითხი 1M ხსნარებისათვის წყდება შესაბამისი ნორმალური პოტენციალების უბრალო შედარებით. ასე მაგალითად, იმის გასაგებად თუ რა მიმართულებით წავა რეაქცია



უპოვლობთ შესაბამისი ცალკეული (ან ელექტრონულ-იონური) პროცესების ნორმალურ პოტენციალებს.



$$E_0' = +0,77 \text{ V};$$



$$E_0'' = +0,10 \text{ V};$$

იქედან ჩანს, რომ Fe^{3+}/Fe^{2+} სისტემა უფრო ძლიერად იზიდავს ელექტრონებს, ვიდრე, Ti^{4+}/Ti^{3+} სისტემა. ამიტომ თუ შევიდგენთ გაღვანურ ელემენტს 1M ხსნარებისაგან Fe^{3+} Fe^{2+} -თან (ერთი

* პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობა ვოლტებით ისაზღვრება პოტენციომეტრით, ხოლო პოტენციალის ნიშნის განსაზღვრა პოტენციომეტრით შეუძლებელია. ეფიქრობთ, რომ ეს გაუაზრებლად გაპარული კორექტურული შეცდომაა.

პოტენციალის ნიშანი პოლიუსი (+) თუ მინუსი (—) პირობითია, იგი დამოკიდებულია მასზე პოტენციალის ნიშნის რომელ სისტემას იზიარებს ესა თუ ის ავტორი—ლუისისა თუ ლუტერისას. (სამწუხაროდ სილღვისოდ პოტენციალის ნიშნის შესახებ არ არსებობს საერთაშორისო შეთანხმება, რაც ხშირად გაუგებრობას იწვევს, ზოგჯერ კი — კუროიზსაც. ქართული თარგმანის რედაქტორი (გრ. ს.).

** თუ პოტენციული ცვლთვის ხსნარს, რომელშიაც A_{Ag} და A_{AgCl} აქტივობა უდრის ერთს, ლაბარატორიულ სტანდარტული დაჟანგვის პოტენციალზე.

*** იმ შემთხვევაში, როცა რეაქციაში მონაწილეობას იღებს წყალბადის (ჰიდროქსიდის) იონები, 85-ე ნახაზზე მოცემული პოტენციალების სიდიდეები განკუთვნილია ამ იონების 1M კონცენტრაციებისათვის.

**** მაგრამ ეს იმას როდი ნიშნავს, რომ ზემოთ მოთავსებული სისტემის პოტენციალი უფრო მაღალია მის ქვემოთ მოთავსებულ სისტემის პოტენციალზე (ნახ. 85).

ნორმალურ პოტენციალთა ევრტიკალურ მწკრივში დადებითი პოტენციალების განლაგება წყალბადის ნორმალური პოტენციალის ზემოთ უდევდ პირობითია, რადგან არსებობს და მიღებული საწინააღმდეგო განლაგება—უარყოფითი პოტენციალებისა წყალბადისაზე ზემოთ, და-

ნახევარულმენტი), და Ti^{4+}/Ti^{3+} -თან (მეორე ნახევარულმენტი), ელექტრონების ნაკადი წავა Ti^{4+}/Ti^{3+} სისტემიდან Fe^{3+}/Fe^{2+} სისტემისაკენ და პოტენციომეტრი გვიჩვენებს: $0,77-0,10=0,67 V$. ამგვარად, სამვალენტოვანი რკინა შეიძლება იყოს დამეანგვი სამვალენტოვანი ტიტანის რკინის მიმართ, ე. ი. რეაქცია (5) წავა მარჯვნივ.

რეაქციის მიმართულების გასაგებად დამეანგვა-ალდგენის პოტენციალების გამოყენების ზოგადი საკითხები და აგრეთვე დამეანგვა-ალდგენის რეაქციების წონასწორობის მუდმივასა და პოტენციალს შორის კავშირი, განხილულია თვისებითი ანალიზის კურსში*.

ქვემოთ ეხილეთ საკითხებს, რომლებიც უფრო სპეციფიკურია რაოდენობითი ანალიზისათვის. უპირველეს ყოვლისა, მათ მიეკუთვნება გარემოს და კომპონენტების კონცენტრაციის გეულენა. ამისათვის შეიძლება ვისარგებლოთ პოტენციალისა და წონასწორობის მუდმივას შორის კავშირის განტოლებით. მაგრამ ხსენებული განტოლების გამოყენება საკმაოდ რთულია, ამიტომ ცალკეული ამოცანების ამოხსნისას ქვემოთ გამოყენებულია მიახლოებითი გამოთვლის შედარებით მარტივი ხერხი.

პოტენციალის დამოკიდებულება რეაქციის ხასიათზე, არესა და კონცენტრაციასზე. დამეანგვა-ალდგენის რეაქციის განხილვისას მხედველობაში უნდა გვქონდეს დამეანგვის პოტენციალის შემდეგი თავისებურება.

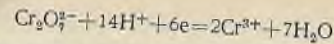
1. E_0 მნიშვნელობა ეკუთვნის არა ელემენტს, არამედ განსაზღვრულ სისტემას, ე. ი. ვალენტობის შეცვლის განსაზღვრულ რეაქციას. ამიტომ ელემენტებისათვის რომლებიც ორზე მეტ ვალენტურ ფორმაში არსებობს, მოცემულია პოტენციალის რამდენიმე მნიშვნელობა. ასე მაგ. (იხ. ნახ. 85) ქრომის ვალენტობის შეცვლას 6-დან 3-მდე ($Cr_2O_7^{2-}$ -ის გადასვლა Cr^{3+} -ში მჟავე არეში), ახასიათებს ნორმალური პოტენციალის სიდიდე $E_0^+ = +1,36V$, ხოლო ვალენტობის შეცვლას 3-დან 2-მდე (ე. ი. წონასწორობისათვის $Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$) ნორმალური პოტენციალის სიდიდე $E_0'' = -0,41V$ არ შეიძლება აგრეთვე ვილაპარაკოთ, მაგალითად, „რკინის დამეანგვის პოტენციალის“ გარკვეულ სიდიდეზე, რადგან რეაქციისათვის $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ნორმალური პოტენციალი $E_0^+ = +0,77V$, ხოლო რკინის გადასვლას ორვალენტოვანიდან მეტალურში ($Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe^0$) ახასიათებს სულ სხვა ნორმალური პოტენციალის მნიშვნელობა: $E_0''' = -0,44V$; და ბოლოს შესაძლებელია სამვალენტოვანი რკინის გადასვლა მეტალურში ($Fe^{3+} + 3e = Fe^0$) რომლისთვისაც დამახასიათებელი სიდიდეა $E_0^{''''} = -0,04V$.

2. ნორმალური პოტენციალის მნიშვნელობა ეკუთვნის არეს გარკვეულ პირობებს. ასე მაგალითად, 85-ე ნახაზზე მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ჩვეულებრივ პირობებში (მჟავე არეში) ორ და ოთხვალენტოვან კალას შორის წონასწორობისათვის ნორმალურ პოტენციალს აქვს მნიშვნელობა $E_0^+ = +0,15V$. იგივე ვალენტური გადასვლა კალისათვის ტუტე არეში, როცა პილროქსილო-იონების კონცენტრაცია არის $1M$ (ე. ი. სისტემა: სტანატი-სტანიტი), ხასიათდება უფრო უარყოფითი პოტენციალით: $E_0'' = -0,96V$. ამრიგად, Na_2SnO_3 (ტუტე არეში) წარმოადგენს გაცილებით უფრო ძლიერ აღმდგენელს, ვიდრე Sn^{2+} მჟავე არეში.

85-ე ნახაზზე მოცემულია ექვსვალენტოვანი ქრომის სამვალენტოვანში (და პირიქით**) 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, დამეანგვის პოტენციალი ასახავს, უმდაბლეს ვალენტურ ფორმასთან წონასწორობაში მყოფ უმაღლესი ვალენტური ფორმის, ელექტრონებისადმი სწრაფვის ენერგიას. ამრიგად, დამეანგვის პოტენციალის ნიშანი და სიდიდე არ არის დამოკიდებული რეაქციის განტოლების შედგენის ამა თუ იმ წესზე.



მნიშვნელობა $E_0 = 1,36 \text{ V}$ ექუთენის ყველა კომპონენტის, მათ შორის წყალბად-იონების, $1M$ კონცენტრაციებს. მაგრამ, როგორც რეაქციის ელექტრონულ-იონური ვანტალეებიდან ჩანს, დაჟანგვა-აღდგენის პროცესში მონაწილეობას ლე-ბულოს წყალბად-იონები და ამიტომ მათი კონცენტრაციის შეცვლა დიდ გავლენას ახდენს პოტენციალის მნიშვნელობაზე. მართლაც, იგივე ვალენტური გადასვლა ქრომისათვის (ექვსვალენტოვანიდან სამვალენტოვანამდე), ტუტე არეში, როცა ჰიდროქსილ-იონების კონცენტრაცია არის $1M$, დაჟანგვის პოტენციალის გაცილებით უარყოფითი მნიშვნელობით ხასიათდება, სახელდობრ $E_0 = -0,12V$.

ამრიგად, ქრომატი (ან ბიქრომატი) მჟავე არეში ძლიერი დამჟანგავია; თუმცა უკვე სუსტ მჟავე არეში იგი არ გამოყოფს მაგალითად იოდს, კალიუმის იოდის ხსნარიდან. ქრომის შებრუნებული გადასვლისათვის სამვალენტოვანიდან ექვსვალენტოვანამდე, როგორც იმავე ელექტრონულ-იონური რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, საჭიროა წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირება, ე. ი. ტუტე არე ხელს უწყობს ქრომის დაჟანგვას, თუ საჭიროა ქრომის დაჟანგვა, რაც იმას ნიშნავს, რომ მან ითამაშოს აღმდგენელის როლი, ამისათვის საჭიროა უფრო უარყოფითი ვახვადოთ მისი პოტენციალი. ამის მიღწევა შეიძლება წყალბად-იონების კონცენტრაციის შემცირებით.

დაჟანგვის პოტენციალის სიდიდეზე, წყალბად-იონების კონცენტრაციის გარდა, გავლენას ახდენს აგრეთვე სხვა ფაქტორები, მაგალითად კომპლექსირებამა და ა. შ. ამიტომ საცნობარო ცხრილებში ნორმალური პოტენციალის მოძებნისას ყურადღება უნდა მივაქციოთ არა მარტო დასაქანგი ან აღსადგენი კომპონენტების ვალენტურ ფორმებს, არამედ აგრეთვე რეაქციის არეს. ცხრილებში მოტანილი ნორმალური პოტენციალის მნიშვნელობები ექუთენის მოცემულ ცალკეულ $1M$ კონცენტრაციას (1g-იონი 1 ლ-ში).

3. დაჟანგვის პოტენციალი აგრეთვე იცვლება კონცენტრაციების თანაფარდობის შეცვლით. ცხადია, რაც მეტია დაჟანგული ფორმის შედარებითი შემცველობა, იმდენად უფრო დადებითია სისტემის დაჟანგვის პოტენციალი; და პირიქით, რაც მეტია აღდგენილი ფორმის კონცენტრაცია, იმდენად უფრო უარყოფითია სისტემის დაჟანგვის პოტენციალი. დაჟანგვის 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 გამოისახება ნერნსტის ფორმულით:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{დგ.}}]}{[A_{\text{ჟანგ.}}]}, \quad (6)$$

სადაც E_x არის სისტემის ($A_{\text{დგ.}} + ne = A_{\text{ჟანგ.}}$) 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).

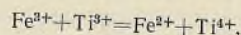
შესაბამისი მუდმივი სიდიდეების მნიშვნელობების ჩასმით (T -სათვის მიღებულია მნიშვნელობა $273 + 30$, ე. ი. 30° ასგრადუსიანი სკალის მიხედვით), და თუ ნატურალური ლოგარითმებიდან ათობით ლოგარითმებზე გადასვლისას გადაყვა-

ნის კოეფიციენტს შევიტანოთ, ზემოთ აღნიშნული განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[A_{\text{ფაქტ.}}]}{[A_{\text{აღმ.}}]}. \quad (7)$$

ამ ფორმულით სარგებლობენ დაჟანგვის 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:

$$E'_x = E'_0 + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

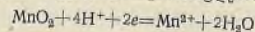
$$E''_x = E''_0 + 0,06 \lg \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = 0,10 + 0,06 \lg \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$$

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 აღდგენაზე, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ოთხვალენტოვანი ტიტანი. ამრიგად, ურთიერთქმედების შედეგად ამ ორი ელექტრონულ-იონური პროცესის პოტენციალი სხვაობა მცირდება. წონასწორობა დამყარდება კონცენტრაციების ისეთი შეფარდებისას, როდესაც ორივე პოტენციალი (E'_x და E''_x) ერთმანეთს გაუტოლდება. მოცემულ შემთხვევაში ეს მოხდება პოტენციალის შემდეგი მნიშვნელობისას:

$$E'_x = E''_x = \frac{E'_0 + E''_0}{2} = +0,44 v.$$

ზოგად შემთხვევაში, თუ მორეაგირე ნივთიერებები აღებულია ეკვივალენტური რაოდენობით, წონასწორობა მყარდება ისეთი კონცენტრაციების დროს, რომელიც უპასუხებს პოტენციალის შემდეგ მნიშვნელობას**.

* თუ ერთ-ერთი კომპონენტი უხსნადია, მაშინ პოტენციალის მნიშვნელობა ექვთენის ნაჯერ ხსნარს (მყარი ფაზის სიჭარბის დროს). ასეთ პირობებში მოცემული კომპონენტის კონცენტრაცია მუდმივია და ამიტომ არ შედის პოტენციალის გამოსახულებაში. ასე მაგალითად, რეაქციისათვის



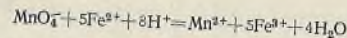
პოტენციალის გამოსახულების აქვს ასეთი სახე:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}$$

** ამ განტოლების გამოყენება მოცემულია პოტენციომეტრიული ანალიზის სახელმძღვანელოებში.

$$E = \frac{bE'_0 + aE''_0}{a+b},$$

სიდაც E'_0 და E''_0 დაეანგული და აღდგენილი სისტემების ნორმალური პოტენციალებია, ხოლო a და b რეაქციის განტოლებაში კოეფიციენტები დამკანგავთან და აღმდგენელთან. ასე მაგ. რეაქციისთვის:

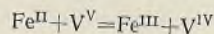


წონასწორობის მდგომარებაში პოტენციალი ტოლია:

$$E = \frac{5 \cdot 1,52 + 1 \cdot 0,77}{5+1} = 1,39 \text{ v.}$$

გატიტვის მრუდები. დაეანგვა-აღდგენითი გატიტვის პროცესში მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციისა და პოტენციალის ცვლილებები შესწავლილია ექსპერიმენტულად და რიგ შემთხვევაში შესაძლებელია მათი გამოთვლა ნერნსტის ფორმულის საფუძველზე.

გასატიტრ ხსნარში შეიძლება ჩაეუშვათ პლატინის ელექტროდი და ხსნარი ნახევრად შეღწეული ტიხრით შევადერთოთ წყალბადის ნორმალურ ელექტროდთან ისე, როგორც ეს აღწერილია დაეანგვის პოტენციალის შესახებ საკითხის განხილვისას. გასატიტრ ხსნარში ჩაშვებული პლატინის ელექტროდს წყალბადის ელექტროდთან ერთად უერთებენ პოტენციომეტრს. გატიტვის პროცესში იცვლება დაეანგული და აღდგენილი ფორმების კონცენტრაციები და ამიტომ იცვლება სისტემის დაეანგვის პოტენციალიც. ასე მაგ. ორვალენტოვანი რკინის (შემდგომ აღნიშნულია Fe^{II}) მარილის ხსნარის გატიტვისას, ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის (შემდგომ აღნიშნულია V^V); მარილის ხსნარით, წარმოიქმნება სამვალენტოვანი რკინის (Fe^{III}) და ოთხვალენტოვანი ვანადიუმის (V^{IV}) შესაბამისი შენადერთები). რეაქცია შეიძლება გამოვსახოთ სქემით:



ვინაიდან გატიტვის დასაწყისში აღმდგენელი დიდი რაოდენობითაა, ამიტომ სისტემის დაეანგვის პოტენციალი უფრო უარყოფითი იქნება. გატიტვის დროს სამვალენტოვანი რკინის კონცენტრაცია თანდათან მატულობს და ამიტომ ნერნსტის ფორმულის თანახმად:

$$E_x = E'_0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{III}]}{[\text{Fe}^{II}]}$$

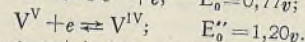
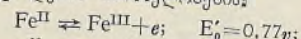
პოტენციალიც თანდათან უფრო დადებითი ხდება. ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად (როგორც გატიტვის სხვა შემთხვევაში, იხ. § 72) კონცენტრაცია მკვეთრად იცვლება, რადგან მცირე რაოდენობა V^V მიმატებისას იფანგება ნარჩენი Fe^{II} და შეფარდება $[\text{Fe}^{III}] : [\text{Fe}^{II}]$ მკვეთრად მატულობს, ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ პოტენციალი იცვლება — დასაწყისში უფრო მკვეთრად, შემდეგ კი — თანდათანობით. ეს გამოწვეულია იმით, რომ დასაწყისში წარმოიქმნება V^V შესამჩნევი ტარბი რაოდენობა, რის გამოც შეფარდება $[\text{V}^V] : [\text{V}^{IV}]$ მკვეთრად მატულობს, რის გამოც პოტენციალი უფრო დადებითი ხდება.

ამონიუმის ვანადატის ხსნარით 100 მლ 0,1 N FeSO_4 ხსნარის გატიტრება ცხრილი 14
 10 N H_2SO_4 თანაობისას *

მიმატებულია 0,1N ამონიუმის ვანადატის ხსნარი მლ (გატიტრებულია Fe^{II} პროცენტობით)	სისტემის პოტენციალის განმსაზღვრელი იონების კონცენტრაციების შეფარდება	პოტენციალი $E_x = E_0 + 0,06 \lg \frac{[A_{\text{დფ.}}]}{[A_{\text{დგ.}}]}$ v;
0	$\frac{[\text{Fe}^{III}]}{[\text{Fe}^{II}]} \approx \frac{0,01}{100} = 10^{-4}$	$0,77 + 0,06 \lg 10^{-4} = 0,53$
1	$\frac{[\text{Fe}^{III}]}{[\text{Fe}^{II}]} \approx \frac{1}{100} = 10^{-2}$	$0,77 + 0,06 \lg 10^{-2} = 0,65$
9	$\frac{[\text{Fe}^{III}]}{[\text{Fe}^{II}]} \approx \frac{9}{91} = 10^{-1}$	$0,77 + 0,06 \lg 10^{-1} = 0,71$
50	$\frac{[\text{Fe}^{III}]}{[\text{Fe}^{II}]} \approx \frac{50}{50} = 1$	$0,77 + 0,06 \lg 1 = 0,77$
91	$\frac{[\text{Fe}^{III}]}{[\text{Fe}^{II}]} \approx \frac{91}{9} = 10$	$0,77 + 0,06 \lg 10 = 0,83$
99	$\frac{[\text{Fe}^{III}]}{[\text{Fe}^{II}]} \approx \frac{99}{1} = 100$	$0,77 + 0,06 \lg 100 = 0,89$
100	$\frac{[\text{V}^V]}{[\text{V}^{IV}]} = \frac{[\text{Fe}^{II}]}{[\text{Fe}^{III}]}$	$\frac{E_0' + E_0''}{2} = \frac{0,77 + 1,20}{2} = 0,99$
101	$\frac{[\text{V}^V]}{[\text{V}^{IV}]} \approx \frac{1}{100} = 10^{-2}$	$1,20 + 0,06 \lg 10^{-2} = 1,08$
110	$\frac{[\text{V}^V]}{[\text{V}^{IV}]} \approx \frac{10}{100} = 10^{-1}$	$1,20 + 0,06 \lg 10^{-1} = 1,14$

$$E_x' = E_0'' + 0,06 \lg \frac{[\text{V}^V]}{[\text{V}^{IV}]}$$

ამის შემდეგ V^V შემცველი ხსნარის სიჭარბით დამატებისას, V^V კონცენტრაცია უკვე არც ისე მკვეთრად იზრდება **. განტოლებები და ცალკეული წერტილების გამოთვლის დეტალები, წყალბად-იონების მუდმივი კონცენტრაციის დროს, მოცემულია მე-14 ცხრილში. გატიტრების დასაწყისში მიღებულია (პირობით), რომ ორვალენტოვანი რკინის მარილის ხსნარი, მინარევის სახით, შეიცავს 0,01% სამვალენტოვან რკინას. ნორმალური პოტენციალების მნიშვნელობებია:



გატიტრების მრუდის ზოგადი სახე მოცემულია 86-ე ნახაზზე.

* 10 N H_2SO_4 არეში V^V/V^{IV} სისტემის ნორმალური პოტენციალი $E_0'' = 1,2 \text{ v}$. იხ.: В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко. Ванадатометрия, Металлургиздат, 1950.

** კონცენტრაციის ერთდამოკიდებლობა გაზრდისათვის საჭიროა V^V — შემცველი ხსნარის სულ უფრო მეტი რაოდენობით დამატება; იხ. ანალიგიური მრუდები § 72.

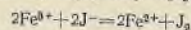


ნახ. 86. ორვალენტოვანი რკინის მარილის 0,1N ხსნარის ვანადატით გატიტრების მრუდი.

§ 97. ხსნარის pH-ის გავლენა დაჟანგვის პოტენციალზე

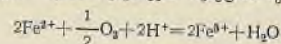
დაჟანგვის პოტენციალი მჭიდრო კავშირშია მოცემული ელემენტის დამახასიათებელ თვისებებთან. ამასთან ერთად, დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციები დიდწილად დამოკიდებული გარემოს პირობებზე, განსაკუთრებით კი ხსნარის pH-ზე.

სიჭირთა განვსვავით, ვალენტობის ცვლილებასთან დაკავშირებულ რეაქციებზე ხსნარის შედგენის 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 საერთო განტოლებასთან. ასე მაგალითად, რეაქციის განტოლებაში



სულ არ შედის წყალბად-იონები, მაგრამ რეაქცია გაცილებით სწრაფად მიდის ხსნარის შემადგენლისა.

უანგბადით ორგანულტოვანი რკინის დაჟანგვის რეაქციას აქვს შემდეგი სახე:

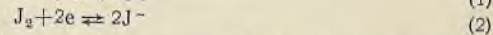
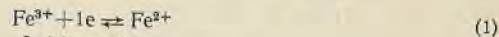


ამ განტოლების მიხედვით წყალბად-იონების კონცენტრაციის გაღილება იწვევს წონისწორობის გაღიზიანებას მარჯვნივ* (ე. ი. საბოლოო ქაში ზრდის დაქანებული რკინის პროცენტულ შემცველობას). მაგრამ pH გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე აქვს სრულიად საწინააღმდეგო ხასიათი: ძლიერ შემეფიებულ ხსნებში რკინის დაჟანგვა მიდის ძალიან ნელა, ამრიგად, სხვადასხვა კატალიზატორების (მათ შორის H^+ იონების) გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე აქვს თავისებური ხასიათი და ჩვეულებრივ არ არის უშუალოდ დაკავშირებული დაჟანგვის პოტენციალის ცვლილებასთან.

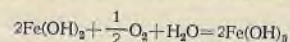
სხვა შემთხვევაში წყალბადის იონების კონცენტრაცია ხშირად უშუალო გავლენას ახდენს დაჟანგვის პოტენციალზე და ამრიგად, განსაზღვრავს პროცესის მიმართულებას. ცნობილია, მაგალითად, რომ კალუმის პერმანგანატი ან კალუმის ბიქრომატი მკაფივ არეში კალუმის ბრომიდიდან გამოყოფს ბრომს, ტუტე არეში კი პირიქით, ბრომი (ნატრიუმის ჰიპობრომიტი, Cu^{2+} -ის როგორც კატალიზატორის თანაობისას) ჟანგავს Mn^{2+} და Cr^{3+} იონებს პერმანგანატამდე და ქრომატამდე.

დაჟანგვა-აღდგენის პროცესის მიმართულებაზე წყალბად-იონების კონცენტრაციის გავლენა საერთოდ საკმაოდ რთულია*. ძირითადად ეს გავლენა მდგომარეობს შემდეგში.

ვალენტობის ცვლილების ზოგიერთი ელექტრონულ-იონური (ვალკეული) პროცესები არ არის დამოკიდებული (ან თითქმის არ არის დამოკიდებული) ხსნარის pH-ზე, რადგან წყალბად-იონები არ შედიან რეაქციის განტოლებაში. ასეთია, მაგალითად, პროცესები***.



* ტუტე ხსნარებში რეაქციის განტოლება იცვლება, რადგან წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდის ნალექი:

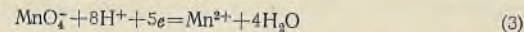


ჰიდროქსილიონების კონცენტრაციის გაზრდისას წონისწორობა გადაიხრება მარჯვნივ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ის $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -თან შედარებით უფრო ნაკლები ხსნადობის გამო.

** იხ. მაგალითად, Я. И. Михайленко. 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 თბოულობაზე რეაქციის განტოლების შესაბამისად შეცვლის. ასე მაგ. pH 3 დროს (1) სისტემაში წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდის ნალექი; pH=9-ის დროს (2) სისტემაში წარმოიქმნება H_2O შესამჩნევ რაოდენობა. ტექსტში მხედველობაშია მიღებული pH-ის მხოლოდ განსაზღვრული ინტერვალი, როცა იდგები ან აქვს თანაურ პროცესებს.

მაგრამ დიფანგულ (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.:



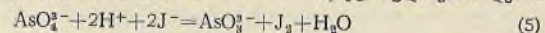
ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ პერმანგანატის ალდგენა არ არის დაკავშირებული მართლ 5 ელექტრონის შეძენასთან. ერთდროულად აქ მიმდინარეობს MnO_4^- რთული იონის დაშლა და წყლის მოლეკულების წარმოქმნა ქანგბადისა და წყალბადის იონებისაგან*. პროცესის ამ მხარეს დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის საერთო ენერგეტიკული დახასიათებისათვის. ასეთ შემთხვევაში დაჟანგვის პოტენციალი დამოკიდებულია არა მართლ დაჟანგული (MnO_4^-) და ალდგენილი (Mn^{2+}) ფორმების კონცენტრაციებზე, არამედ აგრეთვე წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (4)$$

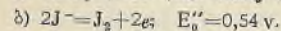
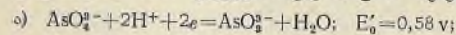
ხარისხი, რომელშიც შედის $[\text{H}^+]$ (4) განტოლების უკანასკნელ წევრში, განისაზღვრება (3) ელექტრონულ-იონურ რეაქციაში წყალბად-იონებთან დასმული კოეფიციენტით.

ამრიგად, pH-ის შეცვლა ერთი ერთეულით იწვევს ლოგარითმის ნიშნის შემდეგ მდგარი წილადის მნიშვნელობის შეცვლას $10^{\pm 1}$ -ჯერ.

წყალბად-იონების კონცენტრაციის გავლენა დამახასიათებელია, მაგ., რეაქციისათვის, რომელზედაც დამყარებულია დარიშხანის იოდმეტრიული განსაზღვრა:



განვიხილოთ ორი ელექტრონულ-იონური რეაქცია:



ბ. სისტემის დაჟანგვის პოტენციალი, საკმაოდ ფართო ზღვრებში არ არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე. ამასთან, ა რეაქციაში მიმდინარეობს არა მართლ ზუთვალენტოვანი დარიშხანის მიერ ორი ელექტრონის შეძენა; ერთდროულად აუცილებელია ნაწილობრივ დავშალოთ არსენატის რთული იონი; სახელდობრ, შევბოჭოთ ქანგბადის ერთი იონი, რისთვისაც საჭიროა დავხარჯოთ 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 მორავიერი 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 მყივე არეში ზუთვალენტოვანი დარიშხანი კალთუმის იო-

* შეიღველენტოვანი მანგანუმის კაუმირს ქანგბადთან აქვს კოვალენტური ხასიათი, ამიტომ ტერმინი „ქანგბადის იონები“ რამდენადმე პირობითია.

დან გამოყოფს იოდს. უფრო მაღალი მჟავიანობისას (6—10N HCl). გამოყოფილი იოდის რაოდენობის მიხედვით შეიძლება განსაზღვროთ დარიშხანის მჟავა. მჟავიანობის შემცირებისას α 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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7}$$

ვპოულობთ

$$E'_x = E'_0 + \frac{0,06}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0,58 + 0,03 \lg (10^{-7})^2 = 0,58 - 0,42 = 0,16 \text{ v.}$$

ამრიგად, გარემოს შეცვლით ძლიერი მჟავიდან ნეიტრალურამდე α სისტემის დაქანების 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 სამვალენტოვანი დარიშხანი ხუთვალენტოვანად. ამიტომ ნეიტრალურ (ან სუსტ ტუტე) არეში დარიშხანოვანი მჟავა და მისი მარილები შეიძლება გავტეროთ იოდის ხსნარით.

ხსნარის pH-ის გავლენის სხვა მაგალითები აგრეთვე დალექვისა და კომპლექს-წარმოქმნის რეაქციების გავლენა მოცემულია შესაბამისი განსაზღვრის მეთოდების განხილვისას.

§ 98. დაშანგვისა და აღდგენის შემუღლებული რეაქციები

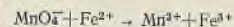
ხშირ შემთხვევაში დაქანგვა-აღდგენის რეაქციები მიმდინარეობენ გაცილებით უფრო რთულად, ვიდრე ეს საერთო განტოლების მიხედვით გვეჩვენება. რეაქციის განტოლება ასახავს მხოლოდ საწყის ნივთიერებებს და საბოლოო პროდუქტებს, მაშინ როცა ვალენტობის შეცვლის პროცესში ხშირად წარმოიქმნება სხვადასხვა შუალედი პროდუქტები, რომელთაც 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, გოგირდმჟავასთანობისას შედეგების გამოთვლისთვის არა აქვს მნიშვნელობა ზოგიერთი შუალედი შენაერთების წარმოქმნას; მნიშვნელოვანია ეცოლით 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 დამჟავავთან, არც აღდგენელთან. 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-აღდგენის შემუღლებული რეაქციები ეწოდებათ.

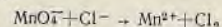
* ანალიტიკურად შეგიძლია გამოთვალეთ, რომ pH-ის შეცვლით 0-დან 14-მდე (სხვა ერთნაირი პირობების დროს) პოტენციალი იცვლება 0,84V-ით. ეს მნიშვნელობები დამახასიათებელია მრავალი პროცესისთვის, როცა ელექტრონულ-იონურ განტოლებაში ელექტრონების რიცხვი წყალბად-იონების რიცხვის ტოლია. თუ უკანასკნელ პირობას არა აქვს იდგილი, ცვლილების სიდიდე იქნება სხვა, მაგრამ მისი ნიშანი დარჩება წინააღმდეგობა. ხსნარის pH-ის გარდათ დაქანგვის პოტენციალი ყოველთვის უფრო უარყოფითი ხდება.

შეუღლებული რეაქციების განხილვისას ზოგჯერ სარგებლობენ ზოგიერთი სპეციალური ტერმინებით. ძირითად რეაქციას უწოდებენ პირველადს, ხოლო რეაქციას გარეშე ნივთიერების მონაწილეობით—შეორადს. ასე მაგ., (სქემატურად):

პირველადი რეაქცია:



შეორადი რეაქცია



ნივთიერებას, რომელიც ღებულობს მონაწილეობას ორივე პროცესში (მოცემულ მაგალითში MnO_4^-), ეწოდება აქტორი. ნივთიერებას, რომელიც უშუალოდ მონაწილეობს აქტორთან და ამ რეაქციით „აინდუცირებს“ მეორად პროცესს, ეწოდება ინდუქტორი. ნივთიერებას, რომელიც თავისთავად (მოცემულ პირობებში) არ რეაგირებს აქტორთან, მაგრამ ებმება მეორად რეაქციაში (ქლორის იონები), ეწოდება აქცეპტორი.

ეს ტერმინები რამდენადაც ამსუბუქებს პროცესის აღწერას, მაგრამ არ აშკარავებს მის არსს. ასე მაგ.: ცხადია, მეორედ რეაქციაში „აქტორი“ სულაც არ არის „აქტორი“ და „აქცეპტორთან“ რეაგირებს მხოლოდ ძირითადი პროცესის დროს წარმოქმნილი შუალედი პროდუქტი. ამგვარად, აღნიშნული ტერმინები პირობითია და არ აქვთ სახელწოდების შესახამისი ფიზიკური არსი.

ზოგიერთ შემთხვევებში, მაგ. აზოტმჟავასა და მეტალურ თუთიას შორის რეაქციის დროს, აქტიური შუალედი პროდუქტები საკმაოდ ცნობილია. განზავებულ ხსნარებში, მეტალური თუთიის მოქმედებისას, შეიძლება NO_2^- -იონი რაოდენობრივად აღვადგინოთ ამიაცამდე (ან NO_2^- -იონებამდე). ამ დროს რეაქციის პროცესში ადგილი აქვს ზოგიერთი შუალედი პროდუქტების, როგორცაა აზოტის ორჟანგი (NO_2) ან აზოტოვანი მჟავა, წარმოქმნას*. მაგრამ პრაქტიკულად ამ შუალედი პროდუქტების წარმოქმნა არ ახდენს გავლენას რეაქციის მსვლელობაზე, რადგან ამ ნაერთების შემდგომი აღდგენისას მიიღება ამიაცი.

მდგომარეობა იცვლება ზოგიერთი გარეშე ნივთიერებების, მაგ. კალიუმის იოდიდის თანაობისას. ცნობილია, რომ განზავებულ ხსნარებში აზოტის მჟავა კალიუმის იოდიდთან არ გამოყოფს იოდს. მაგრამ თუ თუთიასა და აზოტმჟავას შორის მიმდინარეობს რეაქცია და ხსნარში არის კალიუმის იოდидი, მაშინ ადგილი აქვს იოდის გამოყოფას. შუალედი პროდუქტები NO_2 და HNO_2 წარმოადგენენ უფრო ენერგიულ დამჟავებებს, ვიდრე აზოტის მჟავა, და ამიტომ ჟანგავენ იოდის იონს. ეს შეუღლებული რეაქცია გამოიყენება NO_2^- -იონის აღმოსაჩენად თვისებით ანალიზში.

დაჟანგვა-აღდგენის დროს შუალედი პროდუქტების წარმოქმნას დიდი მნიშვნელობა აქვს სხვადასხვა ქიმიური რეაქციებისა და მრავალი სხვა მნიშვნელოვანი მოვლენების (ნელი ჟანგვა სხვადასხვა ბიოქიმიური პროცესების დროს, გაზის-ნაირი საწვავის წვაძრავებში და ა. შ.) დასახასიათებლად. საბჭოთა ბიოქიმიის ფუძემდებელმა აკად. ა. ნ. ბახმა** გვიჩვენა, რომ ცოცხალ ორგანიზმში ჟანგვითი პროცესები დაკავშირებულია მრავალი ზეეფანგური ხასიათის შენაერთების წარმოქმნასთან. მრავალ აღმდგენელზე ჟანგბადის მოქმედებით ის კი არ აღდგება უშუალოდ წყლამდე, ე. ი. O^{2-} -მდე, არამედ წარმოქმნის შუალედ საფეხურს—წყალბადის ზეეფანგს, რომელიც ძალიან აქტიური ნაერთია.

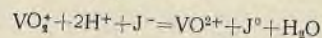
სხვადასხვა ტიპის დაჟანგვის შეუღლებული რეაქციები ფართოდ შეისწავლა შილოვმა***. ვრცელ ექსპერიმენტულ გამოკვლევებთან ერთად შილოვმა ღრმად განავითარა შეუღლებული რეაქციების თეორია, მოგვცა ძირითადი კლასიფიკაცია

* В. 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 ამჟამად. შეუღლებული რეაქციები, სხვადასხვა აქტიური შუალედური საფეხურების წარმოქმნის გარდა, ზოგიერთ შემთხვევაში, დაკავშირებულია კომპლექსწარმოქმნასთან. ასე მაგალითად: ღვინის მკვასთან კომპლექსში დაკავშირებული Fe^{3+} , Pt^{2+} და სხვა იონების დაჟანგვისას ხშირად შეიმჩნევა ღვინის მკვას შეუღლებული დაჟანგვა, თუმცა ეს უკანასკნელი თავისთავად, იმავე პირობებში, არ იჟანგება მოკუმული დამჟანგავით. გარეშე ნივთიერებების ჩაბმა დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციებში დიდ ინტერესს იწვევს ვალენტობის ცვლილების პროცესის კიმიზმის 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 ჟანგბადი პრაქტიკულად არ ჟანგავს ხსნარში არსებულ აღმდგენებს. ჟანგბადი კალიუმის იოდიდის შემთავებული ხსნარიდან ძალიან ნელა გამოყოფს იოდს. იმ შემთხვევაში კი თუ ხსნარში, რომელშიც ჟანგბადია გახსნილი, მიდის რეაქცია ხუთვალენტოვან ვანადიუმსა და კალიუმის იოდიდს შორის:

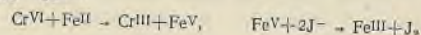


მაშინ გამოყოფილი იოდის რაოდენობა გაცილებით მეტია, ვიდრე ეს ვანადიუმის ეკვივალენტურ რაოდენობას შეესაბამება. სწორი შედეგები მიიღება თუ ნახშირორჟანგის წინასწარი ჩაბერვით მოვაცილებთ გახსნილ ჟანგბადს. ორვალენტოვანი რკინის პერმანგანატით გატიტრების დროს მარილმკვას ხსნარში შეიმჩნევა ქლორიონების შეუღლებული დაჟანგვა. პერმანგანატის განზავებული ხსნარი ძალიან ნელა გამოყოფს ქლორის მარილმკვასდან. ამიტომ მრავალი ნივთიერება, მაგალითად, $SbCl_3$, $SnCl_4$ და სხვა, შეიძლება გავტიტროთ პერმანგანატით მარილმკვასით შემთავებულ ხსნარში, მაგრამ ასეთ პირობებში ორვალენტოვანი რკინის გატიტრების დროს იხარჯება მეტი პერმანგანატი, ვიდრე ეს უბასუხებს რკინის შემცველობას, რკინის* დაჟანგვის დროს წარმოქმნილი შუალედი პროდუქტები, ჟანგვენ ქლორის იონებს და წარმოქმნილი ქლორი ნაწილობრივ ქოლდება. ამ მოვლენის თავიდან აცილება შეიძლება, თუ ხსნარში ჰარბად შევიტანთ ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილებს. მანგანუმის იონების კონცენტრაციის გაზრდით პერმანგანატის დაჟანგვის პოტენციალი მცირდება:

$$E_x = E_0 + \frac{0.06}{5} \lg \frac{[MnO_2] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

ამიტომ ორვალენტოვანი რკინის დაჟანგვა მიდის ნაკლებ ენერგიულად და აქტიური შუალედი ჟანგის წარმოქმნის შესაძლებლობა მცირდება. გარდა ამისა, აქტიურ უმაღლეს ხარისხში დაჟანგული რკინა ალბათ უფრო სწრაფად რეაგირებს

* აქტიური შუალედი ნაერთის შედგენილობა ზუსტად არაა დიდებული; ვიზუალურად ხუთვალენტოვანი რკინის ნაერთის წარმოქმნის. ამ ვიზუალს საფუძვლად უდევს მანგანის შრომები (დოქტორებით ამის შესახებ ნახეთ ნ. ა. მილვის წიგნი). ასე მაგალითად, თუ $K_2Cr_2O_7$ და KJ -ის ხსნარის გაცივებულ ნარევი (შეუმკვებლად ამ ხსნარში იოდი არ გამოიყოფა) უმატებენ $FeSO_4$ -ის განსაზღვრულ რაოდენობას, ბიკრომიტი ჟანგავს ორვალენტოვან რკინას და ერთდროულად გამოიყოფა იოდი (შეუღლებული დაჟანგვა). განსაზღვრულ პირობებში შეიმჩნევა, რომ 1 გ-იონ დაჟანგულ რკინაზე გამოიყოფა 2 გ-იონი იოდი. ამიტომ ვარაუდობენ, რომ რეაქციები მიდის შემდეგი სქემით:



Mn^{2+} იონთან, ვიდრე ქლორი-იონთან; წარმოქმნილი მანგანუმის უმაღლესი ვალენტური ფორმები ქლორისაგან განსხვავებით, არ ქროლდება და ეანგავს ხსნარში დარჩენილ ორვალენტოვან რკინას.

შეუღლებელი რეაქციების თეორიის სხვადასხვა საკითხებიდან მნიშვნელოვან ინტერესს იმსახურებს ზოგიერთი შეუღლები ქანვეულების მაღალი აქტივობა. ასე მაგ.: აზოტის მეფას აღდგენით მიღებული აზოტოვანი მეფეა წარმოადგენს უფრო ენერგიულ დამფანგავს, ვიდრე აზოტის მეფეა. წყალბადის ზეფანგი (H_2O_2 ან O_2^{2-} იონი) წარმოადგენს ქანგბადის აღდგენის პროდუქტს, მაგრამ H_2O_2 უფრო ძლიერი დამფანგავია, ვიდრე ქანგბადი. უფრო მეტიც, H_2O_2 შეიძლება იყოს აგრეთვე აღმდგენელიც ($O_2^{2-} = O_2 + 2e$); მეფე არეში პერმანგანატთან ურთიერთქმედების დროს წყალბადის ზეფანგი იქანგება ქანგბადამდე. ამავე დროს წყალი, რომელიც წარმოადგენს ქანგბადის დამფანგვის დამალ საფეხურს, არ იღადგენს პერმანგანატს. ამრიგად, H_2O_2 (ქანგბადის დამფანგვის საშუალო ხარისხი) წარმოადგენს უფრო ძლიერ დამფანგავს, ვიდრე უმაღლესი ხარისხი (O_2) და ამავე დროს—უფრო ძლიერ აღმდგენელს, ვიდრე ქანგბადის სრული აღდგენის პროდუქტი (H_2O). შეუღლები პროდუქტების მთელი რიგი თავისებური თვისებების ახსნა მდგომარეობს (სქემატურად) შემდეგში: განვიხილოთ ელემენტი A დამფანგვის სამ საფეხურზე: A_1 (დამალ საფეხური), A_2 (საშუალო) და A_3 (უმაღლესი), ამასთან სხვადასხვა საფეხურები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ვალენტობის ერთი ერთეულით. ვალენტობის შეცვლის პროცესის მუშაობა შეიძლება გამოვსახოთ სიდიდით E_1, E_2, E_3 . პოტენციალის E (ინტენსივობის ფაქტორი) და ელექტრონების რიცხვის n (ტევადობის ფაქტორი) ნამრავლით. მოცემულ შემთხვევაში შესაძლებელია შემდეგი პროცესები, რომელთაგან შემდგომი პოტენციალის 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, უქანსენელი პროცესის მუშაობა ტოლი უნდა იყოს პირველი ორი პროცესის მუშაობის ჯამისა. ვიღებთ რა მხედველობაში, რომ მესამე პროცესში მონაწილეობას ღებულობს ორი ელექტრონი, ვპოულობთ:

$$E_{1-3} \cdot 2 = E_{1-2} + E_{2-3}$$

აქედან

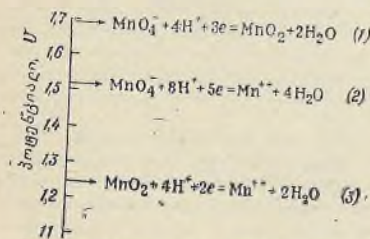
$$E_{1-3} = \frac{E_{1-2} + E_{2-3}}{2}$$

ამრიგად, დამფანგვის უმაღლესიდან უმაღლეს საფეხურზე გადასვლის პოტენციალი E_{1-2} წარმოადგენს საშუალო სიდიდეს ორ პოტენციალს შორის. შესაძლებელია დასახელებული სიდიდეების ორი თანმიმდევრობა:

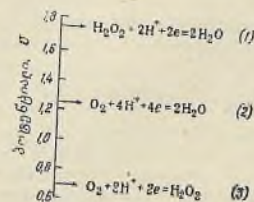
$$\begin{aligned} (a) \quad E_{1-2} &< E_{1-3} < E_{2-3}; \\ (b) \quad E_{1-2} &> E_{1-3} > E_{2-3}; \end{aligned}$$

ორივე შემთხვევაში E_{1-3} სიდიდეს აქვს საშუალოს მნიშვნელობა.

პოტენციალების პირველი თანმიმდევრობის მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ $Mn^{2+} \rightleftharpoons MnO_4^-$ სისტემის თვისებები (ყველა წონისწილობები მეფე არეშია).



ნახ. 87. პოტენციალების თანმიმდევრობა დამფანგვა-აღდგენის სისტემაში MnO_4^-/MnO_2 (1); MnO_4^-/Mn^{2+} (2); MnO_2/Mn^{2+} (3);



ნახ. 88. პოტენციალების თანმიმდევრობა დამფანგვა-აღდგენის სისტემაში $H_2O_2 - / 2H_2O$ (1); $O_2 / 2H_2O$ (2); O_2 / H_2O_2 (3);

87-ზე ნახაზზე აღნიშნული ცალკეული პროცესები (1, 2, 3) და პოტენციალის შესაბამისი მნიშვნელობები.

აქ უმაღლესი ვალენტური ხარისხი (MnO_4^-) წარმოადგენს უფრო ძლიერ დამჟანგავს, ვიდრე საშუალო (MnO_2); უმაღლესი ვალენტური ხარისხი (Mn^{2+}) კი წარმოადგენს უფრო ძლიერ აღმდგენს (იხ. ნახ. 87, 2, 3), ვიდრე საშუალო (იხ. ნახ. 87, 1). პოტენციალების ასეთი შეფარდება ცნობილია მრავალი შემთხვევებისათვის.

შეიძლება ყუილდება მივაქციოთ ზოგიერთ, ერთს შეხედვით უჩვეულო, მაგრამ სინამდვილეში, ჩვეულებრივი სისტემის თავისებურებას. მუხტების რიცხვიდან და პროცესის საერთო მუშაობიდან გამომდინარე პერმანენატის მიღება უფრო იდვილია მანგანუმის ორჟანგიდან, ვიდრე ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილიდან, მაგრამ შესაბამისი დამჟანგავის შერჩევისას კი პირიქით, ორვალენტოვანი მანგანუმის დაჟანგვა უფრო იდვილია, ვიდრე მანგანუმის ორჟანგისა. მანგანუმი იონების MnO_4^- -ად დასაქანგავად საკმარისია $E_2=1,52$ V-ზე ცოტა უფრო დაღებული პოტენციალის მინიჭება. მაშინ როცა მანგანუმის ორჟანგს დასაქანგავად MnO_4^- -ად საჭიროა გაცილებით უფრო ძლიერი დამჟანგავი, რომლის ქანგვის პოტენციალი უფრო დაღებულია, ვიდრე $E_1=1,67$ V-ია. ეს გაგრძელება წარმოადგენს მანგანუმის პერმანენატად დაჟანგვის დროს კატალიზატორის გამოყენების აუცილებლობის ერთ-ერთ მიზეზს. თუ არ დავაჩქარებთ რეაქცია $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$, მაშინ წარმოიქმნება მანგანუმის ორჟანგი და პერმანენატამდე დაჟანგვა გაძნელებულია.

ამ სისტემის მეორე თავისებურებანი მდგომარეობს შემდეგში. მანგანუმის იონების დაჟანგვისთვის MnO_4^- -ად აუცილებელია ავიღოთ ისეთი დამჟანგავი, რომელსაც $E_2=1,52$ V-ზე ოდნავ უფრო დაღებული პოტენციალი აქვს, მაგალითად, 1,55 V. ამ დროს წარმოქმნილ უმაღლეს ვალენტურ ხარისხს MnO_4^- მანგანუმის ორჟანგად აღდგენისას აქვს უფრო დაღებული პოტენციალი ($E=1,67$ V), ვიდრე დამჟანგავს, რომელმაც გამოიწვია პერმანენატის წარმოქმნა.

ახლა განვიხილოთ A_2 შეუღელი ქანგის თვისება სიდიდეების მეორე თანმიმდევრობის დროს. $A_2 \rightarrow A_1$ გადასვლისას საშუალო ხარისხი წარმოადგენს დამჟანგავს, მისთვის დამახასიათებელია პოტენციალის სიდიდე E_{1-2} , რომლის მნიშვნელობა უფრო დაღებულია, ვიდრე უმაღლესი ხარისხის დაჟანგვის მნიშვნელობა, მიუხედავად იმისა, გადადის უმაღლესი ხარისხი საშუალოში (E_{2-3}), თუ უშუალოდ უმაღლესში (E_{1-3}). საშუალო ხარისხი უმაღლესში გადასვლისას ($A_2 \rightarrow A_3$) შეიძლება იყოს აღმდგენი. აღმდგენი უნდა იყოს აგრეთვე დაბალი, ე. ი. უფრო იდგენილი ხარისხი, საშუალო ან უმაღლესში გადასვლისას. სხვადასხვა აღმდგენებიდან უფრო ძლიერი ის, რომელსაც აქვს პოტენციალის უფრო უარყოფითი მნიშვნელობა. პოტენციალის მეორე თანმიმდევრობიდან ჩანს, რომ უმცირესი მნიშვნელობა აქვს E_{2-3} პოტენციალს. ამრიგად, მოცემულ შემთხვევაში საშუალო ხარისხი წარმოადგენს უფრო ძლიერ აღმდგენს, ვიდრე დაბალი, ამავე დროს როგორც ნახევრები იყო, საშუალო ხარისხი წარმოადგენს უფრო ძლიერ დამჟანგავს, ვიდრე უმაღლესი. პოტენციალების ეს თავისებურებები ხსნიან ისეთი ნერთების თვისებებს, როგორიცაა H_2O_2 , HNO_2 , $HBrO$ და ა. შ.*

განსახილველი (ბ) ჯგუფის დაჟანგვა-აღდგენის დამახასიათებელ თვისებებებს წარმოადგენს დაჟანგვის საშუალო საფეხურის A_2 უმდგრადობა (დროში). ეს გაპირობებულია იმით, რომ A_2 ერთ ნაწილს, A_1 -მდე აღდგენისას, შეუძლია დაჟანგოს მეორე ნაწილი A_2 -მდე. ცხადია, ისეთი პროცესისათვის აუცილებელია, რომ $E_{2-1} > E_{2-2}$, რასაც იდგილ აქვს (ბ) შემთხვევაში.

მსგავსი სისტემების პოტენციალის განსაზღვრა, რომლის დროსაც ზღბა აქტიური და უმდგრადი შეუღელი ქანგების წარმოქმნა, ძნელია. მაგალითისათვის მამე ნახაზზე მოცემული (მეხვე არეში) პროცესის მახასიათებლები სისტემისათვის: ქანგბალი-წყალბადის ზეცენი-წყალი. მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ წყალბადის ზეცენი წარმოადგენს უფრო ძლიერ აღმდგენს, ვიდრე ქანგბადის დაჟანგვის დაბალი საფეხური — წყალი ($E_2 < E_3 < E_1$) და ამავე დროს H_2O_2 უფრო ძლიერი დამჟანგავი, ვიდრე დაჟანგვის უმაღლესი ხარისხი — თანდაყოლი ქანგბადი ($E_1 > E_2 > E_3$).

დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციის კინეტიკაში მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ზოგიერთი შეუღელი ქანგების რადიკალების თვისებებს. რადიკალები ეწოდებათ მოლეკულებს ან იონებს, რომელთაც აქვთ არაგაწყვეტილი ელექტრონები. ასეთი ნაწილაკები ხასიათდებიან მაღალი რეაქციის უნარიანობით და შეუძლიათ გადასცენ ელექტრონის ალგზნებული მდგომარეობა სხვა ნაწილაკებს, რის შედეგადაც აღიჭვრება ქაბეური რეაქცია**.

* იხ. ზემოთ დისახლებული ნ. ა. შილოვის მონოგრაფია.

** იხილეთ კრებული: „Образование и стабилизация свободных радикалов“, ИЛ, 1962.

§ 99. ღაქანგვა-აღმგენის მეთოდში გამოყენებული ინდიკატორები

გატიტრის დროს, რომელიც დაყარებულია განსაზღვრავი ნივთიერების დაჟანგვის ან აღდგენის რეაქციებზე, იცვლება ხსნარის დაჟანგვის პოტენციალი; განსაკუთრებით მკვეთრი ცვლილება შეიმჩნევა ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად. ამიტომ, თითქოს უცუთესი ინდიკატორები უნდა იყოს ნივთიერებები, რომლებიც ფერს იცვლიან ხსნარის განსაზღვრული დაჟანგვის პოტენციალის დროს, მსგავსად ფუძე-მჟავური გატიტრის 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, როგორიცაა 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 ევალენტობის შეცვლაზე დამყარებულ მეთოდებში იყენებენ რამდენიმე სხვადასხვა ტიპის ინდიკატორებს.

სპეციფიკური რეაქტივები, როგორც ინდიკატორები. ზოგიერთ მეთოდში ინდიკატორად იყენებენ ნივთიერებებს, რომლებიც წარმოადგენენ სპეციფიკურ რეაქტივებს, ამის გამო გატიტრის დამოაზრებისას შეიმჩნევა სამუშაო ხსნარისათვის, ან მოცემული განსაზღვრავი ნივთიერებისათვის დამახასიათებელი ფერის გაქრობა ან წარმოქმნა.

ამ ჯგუფს შეიძლება მივაკუთვნოთ კალიუმის პერმანგანატი, რომელიც ერთდროულად წარმოადგენს სამუშაო ხსნარს და ინდიკატორსაც, რადგან პერმანგანატიონების მცირე სიჭარბე, ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ, გვაძლევს ინტენსიურ შეფერვას.

იოდმეტრიაში (იოდით და თიოსულფატით გატიტრის დროს) გამოიყენება სახამებელი; ამ ინდიკატორის თავისებურებები დაწერილებით განიხილება § 111—112-ში. სამვალენტოვანი რკინის მარილების აღმდგენელის (მაგალითად, TiCl_3) სამუშაო ხსნარით გატიტრის დროს ინდიკატორად გამოიყენება კალიუმის როდანდი, ამასთან ეკვივალენტობის წერტილში შეიმჩნევა ხსნარის გაუფერულება.

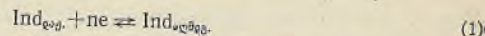
მოცემული ჯგუფის ინდიკატორებს აქვთ სპეციფიკური ხასიათი, ისინი არ გამოიყენებიან სხვა მეთოდებში, — მაგალითად, კალიუმის ბრომატით ან კალიუმის ბიქრომატით გატიტრის დროს. მიუხედავად ამისა, განსაზღვრული მეთოდის ზღვრებში ასეთი ინდიკატორები ძალიან მოსახერხებელია და გვაძლევს კარგ შედეგებს.

ინდიკატორები, რომლებიც ფერს იცვლიან ხსნარის დაჟანგვის პოტენციალის მიხედვით. ამ ჯგუფის ინდიკატორების ძირითადი უპირატესობა ისაა, რომ მათი გამოყენება შეიძლება სხვადასხვა სამუშაო ხსნარებისათვის. ამრიგად, მოცემული განსაზღვრავი ნივთიერების გატიტრისათვის პირობების მიხედვით შეიძლება შევარჩიოთ უფრო შესაფერისი სამუშაო ხსნარი (დამჟანგავი ან აღმდგენელი). იმ

ვარაუდით, რომ რეაქცია მიმდინარეობდეს სტექიომეტრიულად და საკმარის სწრაფად. შესაძლებელია კიდევ პოტენციალების სხვადასხვა მნიშვნელობის მქონე რამდენიმე დამყანავის ან აღმდგენლის ნარევის დიფერენციალური გატიტრება.

ამ მოზნებისთვის მოწოდებული მრავალი ნივთიერებიდან პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს მხოლოდ რამდენიმე მათგანს. ძირითადი სიმძნელე, როგორც აღნიშნული იყო, დაკავშირებულია ხსნარის pH-ის გავლენასთან და ფერის შეცვლის არასაკმარის სიჩქარესთან.

მოცემული ჯგუფის ინდიკატორები ხასიათდებიან სხვადასხვა შეფერილობის მქონე დაჟანგული ($\text{Ind}_{\text{ფგ.}}$) და აღდგენილი ($\text{Ind}_{\text{აღმდგ.}}$) ფორმის წონასწორობით.



დაჟანგვის პოტენციალისთვის შესაბამის გამოსახულებას აქვს სახე:

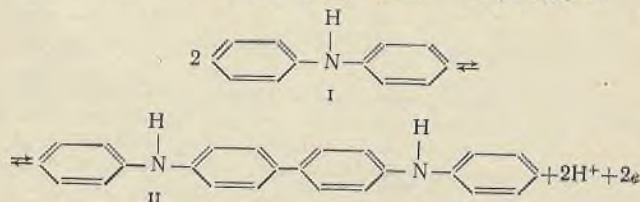
$$E_x = E_0 + \frac{0.06}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ფგ.}}]}{[\text{Ind}_{\text{აღმდგ.}}]} \quad (2)$$

გატიტრის დროს, მაშინ როცა ხსნარში არის განსასაზღვრავი ნივთიერებისა და სამუშაო ხსნართან რეაქციის პროდუქტების მნიშვნელოვანი რაოდენობა, ხსნარს მცირე რაოდენობით უმატებენ ინდიკატორს, ამრიგად, ხსნარის დაჟანგვის პოტენციალი განისაზღვრება ამ ნივთიერებებით და ხსნარის პოტენციალის მიხედვით იცვლება ინდიკატორის წონასწორობის (1) მდგომარეობა.

დ ი ფ ე ნ ი ლ ა მ ი ნ ი. ეს ინდიკატორი თითქმის არ იხსნება წყალში, ამიტომ მის ხსნარს ამზადებენ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში. დიფენილამინი ხშირად გამოიყენება თვისებით ანალიზში აზოტის მჟავას და სხვა დამყანავების აღმოჩენისათვის (კონცენტრირებული გოგირდმჟავას ან ფოსფორმჟავას არეში). დიფენილამინის დაჟანგული ფორმა ინტენსიურადაა შეფერილი ლურჯ-იისფრად; აღდგენილი ფორმა უფეროა. პოტენციალი, რომლის დროსაც შეიმჩნევა დიფენილამინის ფერის მკვეთრი ცვლილება ტოლია $E_{\text{ნგ}} = +0,76\text{V}$.

დიფენილამინის გამოყენების ძირითადი პირობაა ძლიერ მჟავე არე ($\sim 1\text{N}$); გარდა ამისა, საჭიროა ინდიკატორის მცირე რაოდენობით დამატება. დიფენილამინის დაჟანგვისას ჯერ წარმოიქმნება უფერო პროდუქტი, რომელიც როგორც დიფენილამინი, მცირედ ხსნადია. შემდეგ ამ შუალედ პროდუქტს შეუძლია მოგვეცეს დიფენილამინის დაჟანგულ ფორმასთან (რომელიც ლურჯი-იისფერი) მწვავე ფერის მცირე ინტენსივობის შეფერილობის ძნელად ხსნადი მოლეკულური ნაერთი. ამიტომ მნიშვნელოვანია, რომ დიფენილამინი იყოს მცირე რაოდენობით და დამყანავის უმნიშვნელო სიჭარბისას ინდიკატორი სწრაფად და მთლიანად გადავიდეს დაჟანგულ (იისფერ) ფორმაში*.

* დიფენილამინზე (I) დამყანავების მოქმედებით პირველად წარმოიქმნება უფერო შენაერთი—დიფენილბენზიდინი (II), რომელსაც აგრეთვე იყენებენ როგორც ინდიკატორს:



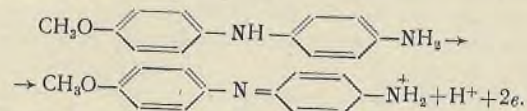
სუსტად შეფერილი მწვანე შენაერთის წარმოქმნა შეიმჩნევა აგრეთვე ძალიან ნელი გატიტვისას.

დიფენილამინი გამოყენებულია კალიუმის ბიქრომატით, ამონიუმის ვანადატით (NH_4VO_3) და სხვა სამუშაო ხსნარებით სხვადასხვა ნივთიერების გატიტვის დროს. ის გამოიყენება აგრეთვე კალიუმის პერმანგანატის განზავებული ხსნარით გატიტვის 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 სოლის ხსნარში. აღდგენილი ფორმა უფეროა, დაჟანგული შეფერილია წითელ-იისფრად. ფერის მკვეთრი ცვლილება შეიმჩნევა $E_{\text{red}} = +1,08\text{V}$ პოტენციალის დროს.

ეს ინდიკატორი მოწოდებულია კირსანოვის და ჩერკასოვის მიერ. მისი გამოყენება ფართოდ დამუშავდა სიროკომსკიმ და სტეპინმა**. ამ ინდიკატორის გამოყენებით გატიტვის დროს ხსნარის ფერის ცვლილება უკეთესად ჩანს, ვიდრე დიფენილამინის გამოყენებისას.

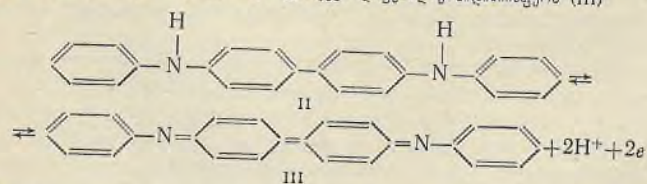
ვარიამინის ლურჯი. ინდიკატორის აღდგენილი ფორმა უფეროა. დაჟანგული შეფერილია ლურჯად. ინდიკატორის დაჟანგვა მიმდინარეობს შემდეგი განტოლების შესაბამისად:



ეს გადასვლა ხდება pH 2 და დაახლოებით 0,6V პოტენციალის დროს. pH-ის გაზრდით ფერის შეცვლის პოტენციალი უფრო უარყოფითი ხდება.

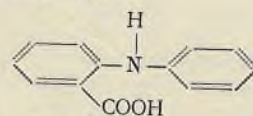
ამ ტიპის სხვა ინდიკატორების უმრავლესობიდან პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს ნეიტრალურ წითელს ($E_{\text{red}} = 0,24\text{V}$), მეთილის ლურჯს ($E_{\text{red}} = 0,53\text{V}$) და სხვა. გარდა ამისა, ცნობილია, ზოგიერთი შეფერილი არაორგანული ნაერთის.

შემდეგ დიფენილბენზიდინი იჟანგება და გვაძლევს დიფენილბენზიდინისფერს (III)



(III) შენაერთი დიფენილბენზიდინთან ნელი რეაქციის შედეგად, წარმოქმნის სუსტად შეფერილ მწვანე ფერის მოლეკულურ ნაერთს.

* ფენილანტრანოლის მჟავას ფორმულაა



** А. В. Кирсанов и В. М. Черкасов. Зав. лаб. 5, 186, 1936; В. С. Сырокомский и В. В. Степин. Там же, стр. 144 და სხვ.; В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко, Ванадатометрия. Металлургиядат, 1950.

გამოყენება ჟანგვა-აღდგენის ინდიკატორად. ასე მაგ., სილიციუმმოლიბდენის მეთა-ვის $H_4Si(Mo_2O_7)_4$ აქვს სუსტი ყვითელი შეფერვა; ძლიერი აღმდგენლების, მაგ. $SnCl_2$, მოქმედებისას, წარმოიქმნება ინტენსიურად შეფერილი მოლიბდენის ლურჯი. ეს ინდიკატორი გამოიყენება რკინის განსაზღვრისათვის შემდეგი მეთოდით*.

სამელენტოვან რკინას წინასწარ აღადგენენ ორქლორიანი კალის მცირე სი-ჭარბით. ხსნარს უმატებენ სილიციუმმოლიბდენის მეთავს. ამ დროს წარმოიქმნე-ბა ლურჯი შეფერვა. შემდეგ ნელ-ნელა უმატებენ კალიუმის ბიქრომატს ნარჩენი ორქლორიანი კალის დასაქანგავად; მოლიბდენის ლურჯის შეფერვის გაქრობა და-ჟანგვის დამთავრების მაჩვენებელია. შემდეგ ორელენტოვან რკინას ტიტრავენ კალიუმის ბიქრომატის სამუშაო ხსნარით ფენილანტრანოლის მეთავს, როგორც ინდიკატორის თანაობისას.

შეუქცევადი ინდიკატორები. ზემოთ ჩამოთვლილი თითქმის ყველა ინდიკა-ტორების ფერის შეცვლა ხდება შეუქცევადად; თუ დამქანგავის სიჭარბე იწვევს შეფერვის წარმოქმნას, აღმდგენლის დამატება კი პირიქით, იწვევს შეფერილო-ბის გაქრობას. ამ ინდიკატორებთან ერთად ერთგვარი, ძალიან შეზღუდული გა-მოყენება აქვს საღებავებს, რომლებიც უფერულდება დამქანგავის სიჭარბის და-მატებით, ამასთან ეს გადასვლა შეუქცევადია.

ასეთი ინდიკატორები ნაკლებად მოსახერხებელია სამუშაოდ. გატიტრის დროს არასაკმარისი ნჯღრვისას ხსნარის ზოგიერთ ნაწილებში წარმოიქმნება დამქანგა-ვის ადგილობრივი სიჭარბე, რომელიც იწვევს ინდიკატორის გაუფერულებას. ხსნარის შემდგომი ნჯღრვისას დამქანგავის ადგილობრივი სიჭარბე 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 სიმედო ნიშანს. გაუ-ფერულების შემდეგ საჭიროა მივუმატოთ კიდევ ცოტა ინდიკატორი. თუ ხსნარში სინამდვილეში არის დამქანგავის რაღაც სიჭარბე, მაშინ შეტანილი ინდიკატორი იმ წამს გაუფერულდება. თუ შეფერილობა იგივე დარჩა, აუცილებელია გატიტრის გაგრძელება.

შეუქცევად ინდიკატორებს პრაქტიკული გამოყენება აქვს მხოლოდ კალიუმის ბრომატით გატიტრის დროს. ინდიკატორად ჩვეულებრივად იყენებენ მეთილ-ნარინჯს ან მეთილწითელს. დასაწყისში, რადგან გატიტრვა მიმდინარეობს მკაფი-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 ნაჭარბი აუფერულდება, ან სუსტ ყვითლად ფერავს ხსნარს.

§ 100. წინასწარი აღდგენის მეთოდები

დამქანგავებით და აღმდგენლებით გატიტრის პირობების ზოგადი დახა-ზითება. ვალენტობის შეცვლაზე დამყარებული მეთოდების დროს, სამუშაო ტიტ-რთან ხსნარებად იყენებენ სხვადასხვა დამქანგავებსა და აღმდგენებს. პირველთ

* С. Ю. Файнберг и Т. В. Загладина, Зав. лаб, 11, 381, 1945, Ю. И. Усатенко и П. А. Булахова, Там же, 14, 1420, 1948.

აქვეთ საკმაოდ ფართო გამოყენება. აღმდგენლის სამუშაო ტიტრირანი ხსნარის დამზადება და განსაკუთრებით შენახვა, ჩვეულებრივ გაძნელებულია აღმდგენელი ნივთიერებების ჰაერის ქანგბადით დაჟანგვის გამო*. ცალკეულ შემთხვევებში იყენებენ სხვადასხვა მოწყობილობებს იმისათვის, რომ სათანადო სამუშაო ხსნარში არ მოხდეს 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 ბიკრომატი ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), კალიუმის ბრომატი (KBrO_3), იოდი, ნატრიუმის პიპოლორტი (NaClO), ამონიუმის ვანადატი (NH_4VO_3) და მრავალი სხვა.

კალიუმის პერმანგანატი წარმოადგენს ძალიან ძლიერ დამჟანგავს მკაფე არეში. მიუხედავად ამისა, გამოცდილება გვიჩვენებს, რომ არ შეიძლება შევიზღუდოთ მართლ ამ სამუშაო ხსნარის გამოყენებით. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ სისტემის მაღალი დაჟანგვის პოტენციალი (მკაფე არეში) ზოგჯერ წარმოადგენს ნაკლს, რადგან ხელს უწყობს აქტიური შუალედი პროდუქტების წარმოქმნას, რის შედეგად აღიძვრება დაჟანგვის შეუღლებული რეაქციები. ამიტომ რიგ შემთხვევებში კალიუმის პერმანგანატის მავიერად მოსახერხებელია კალიუმის ბიკრომატის (ინდიკატორად გამოიყენება დიფენილამინი ან ფენილანტრანოლის მკაფე) ან ამონიუმის ვანადატის გამოყენება.

სხვა შემთხვევებში განსასაზღვრავ ნივთიერებასა და პერმანგანატი-იონს შორის რეაქცია არ მიდის სტექიომეტრიულად. ასე მაგ.: მრავალ ორგანულ ნივთიერებასთან რეაქციებში პერმანგანატი ხანგრძლივი მოქმედების შედეგად ქანგავს მათ შთლიანად, მაგალითად, ნახშირორჟანგამდე და წყლამდე. მაგრამ რეაქცია მიდის საკმარისად ნელა და წარმოშობილ შუალედ სტადიებს არა აქვთ მკვეთრი საფეხურებრივი ხასიათი. ამიტომ ზოგიერთ ორგანულ ნაერთის განსაზღვრის დროს კალიუმის პერმანგანატის ნაცვლად ხმარობენ კალიუმის ბრომატს, იოდს 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 სტექიომეტრიული თანაფარდობით მრავალი ორგანული ნაერთის მოლეკულებთან. ამრიგად, კონკრეტული პირობების მიხედვით სხვადასხვა დამჟანგავის გამოყენების აუცილებლობას ვანაპირობებს მთელი რიგი 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 აღდგენილ ფორმაში. ამასთან, როცა საანალიზოდ ვამზადებთ ნივთიერებას, ჩვეულებრივ მიიღება დაჟანგული ფორმა, ასე მაგალითად, სილიკატების დაშლის დროს, მალენბისა და შენადნობების ხსნარში გადაყვანისას, საჭიროა მათი ჰაერზე შეღებვა, ან აზოტის მკაფათი დამუშავება და ა.შ. ამრიგად, განსასაზღვრავი ელემენტი უმეტეს შემთხვევაში გადადის უმაღლეს ვალენტურ ფორმაში. ცხადია, გატიტრის წინ საჭიროა განსასაზღვრავი ელემენტი წინასწარ აღვადგინოთ რომელიმე დიზალ ვალენტობამდე.

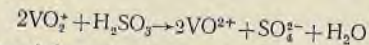
* ცალკეული შემთხვევებისათვის შემუშავებულია ჰაერზე მდგრადი აღმდგენლების სამუშაო ხსნარით გატიტრის მეთოდები. ასე მაგ.: მოწოდებულია სამედიკინტოვან რკინის მარილის ხსნარის ასკობინის მკაფას (ვიტამინი C) ხსნარით გატიტრის მეთოდი (იხ. H. Flascka, H. Lawugge, Z. analyt. Chemie, 182, 170, 1951).

ცნობილია მრავალი საემაოდ ძლიერი აღმდგენელი, მაგრამ შესაფერისი ნივთიერებას შერჩევა და მათი გამოყენების პირობების დადგენა მოცულობით ანალიზში დაკავშირებულია მნიშვნელოვან სიძნელეებთან. ერთი და იგივე ელემენტის განსაზღვრის ცალკეული მეთოდები ხშირად განსხვავდებიან, სახელობარ, მაღალი წინასწარი აღდგენის პირობების შერჩევით, მაშინ როცა გატიტრება უმეტეს შემთხვევაში შეიძლება ჩატარდეს ნებისმიერი დამჟავავის სამუშაო ხსნარით.

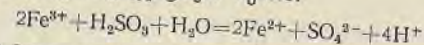
სიძნელეები გაპირობებულია იმით, რომ განსაზღვრულ ვალენტურ ფორმამდე აღდგენა საჭიროა ჩატარდეს რაოდენობრივად და გარდა ამისა, უნდა გვექონდეს შესაძლებლობა ადვილად და მთლიანად მოვიცილოთ აღმდგენლის სიჭარბე. უკანასკნელი გარემოება, ე. ი. აღმდგენლის სიჭარბის მოხერხებული და რაოდენობრივი აცილების სწრაფი აუცილებლობა (ისე რომ განსაზღვრავი 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 ზეთვალენტოვან ვანადიუმს ოთხვალენტოვანამდე:

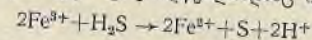


ის აღადგენს აგრეთვე სამვალენტოვან რკინას:



აღდგენის შემდეგ გოგირდოვანი ანჰიდრიდის ნარჩენს მჟავე ხსნარიდან იცოლებენ დულებით. ჩვეულებრივად ამ დროს ხსნარში ატარებენ ნახშირჟანგს, რომ გააადვილონ გოგირდის ორჟანგის მოცილება და ამავე დროს არ ჰქონდეს ადგილი განსაზღვრავი ნივთიერების დაჟანგვას ჰერის ქანგბადით.

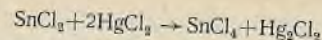
რკინის აღსადგენად ზოგჯერ გოგირდწყალბადსაც იყენებენ:



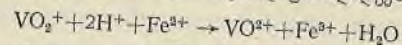
ჰარბ გოგირდწყალბადს აცილებენ ხსნარის აღულებით. ამ ხერხს შეზღუდული გამოყენება აქვს, რადგან გოგირდწყალბადით მრავალი ელემენტი ილექება; გარდა ამისა, გამოიყოფა გოგირდის ნალექი, რომელიც ხელს უშლის ვატატერას.

აღმდგენების ხსნარები. წყალში ხსნადი ცნობილი აღმდგენლების უდიდესი უმრავლესობიდან აღნიშნული მიზნებისათვის გამოიყენება მხოლოდ ზოგიერთი მათგანი. არააქროლადი, წყალში ჯარვად ხსნადი აღმდგენლის სიჭარბის მოსაცილებლად საჭიროა ხსნარში შევიტანოთ შესაფერისი, ისეთი ზომიერი დამჟავავი, რომელიც დაჟანგავდა ჰარბ აღმდგენელს და არ დაჟანგავდა განსაზღვრავ ნივთიერებას. ამრიგად, შესაბამისი მეთოდები ხასიათდება სირთულით და შედარებით ნაკლები სიზუსტით, რადგან შესაძლოა სხვადასხვა შუალედი პროცესები, მათ შორის შეუღლებული რეაქციებიც.

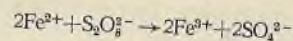
მაღნებში და სხვა ობიექტებში რკინის განსაზღვრის ერთ-ერთ გავრცელებულ მეთოდში სამვალენტოვანი რკინის წინასწარი აღდგენისათვის სარგებლობენ ორქლორიანი კალით. ჰარბ ორქლორიან კალას ქანგავენ ქლორიანი ვერცხლისწყლის (სულემა) სიჭარბის დამატებით, რომელიც ქანგავს Sn^{2+} , მაგრამ არ ქანგავს ორვალენტოვანი რკინის იონებს; ვერცხლისწყლის ქლორიდსა და ორქლორიან კალას შორის რეაქციის შედეგად გამოიყოფა Hg_2Cl_2 ნალექი (კალმელი):



ამრიგად, აღმდგენლის სიჭარბე, არსებითად არ სცილდება და რადგან Hg_2Cl_2 წალეჭი თუმცა წელა, მაგრამ მაინც ურთიერთქმედებს პერმანგანატის იონებთან, მოსალოდნელია შეცდომა. რკინის გატიტვის დროს შეიმჩნევა ჯერ პერმანგანატ-იონის სწრაფი გაუფრულება და რკინის დაჟანგვის შემდეგ ხსნარი იფერება ჰარ-ბი პერმანგანატით. ეს შეფერვა არასაკმარისად მდგრადია იმიტომ, რომ პერმანგანატი თანდათან უფერულდება კალმელით აღდგენის გამო. ამიტომ მეთოდი არასრულყოფილია, განსაკუთრებით მცირე რაოდენობა რკინის განსაზღვრისათვის. კარგი ჩვენების მიუხედავად ხანდახან შეიმჩნევა სისტემატური შეცდომები. ვანადიუმის განსაზღვრისათვის გამოიყენება შემდეგი ხერხი: ხსნარს, რომელიც შეიცავს ხუთვალენტოვან ვანადიუმს, ამუშავებენ ორვალენტოვანი რკინის ზსნარის ჰარბი რაოდენობით. ამ დროს ვანადიუმი აღსდგება ოთხვალენტოვანამდე:



ორვალენტოვანი რკინის ნარჩენს უანგავენ კალიუმის ან ამონიუმის პერსულფატით:



პერსულფატ-იონი ცივად ეანგავს მხოლოდ რკინას და არა ვანადიუმს. ოთხვალენტოვან ვანადიუმს კი შემდეგ წელ-წელა ტიტრავენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარით. სირკოვსკის და ყუკოვას* მიერ რკინის წინასწარი აღდგენისათვის მოწოდებულია ორვალენტოვანი ქრომის შენეურები, რომლებიც წარმოადგენენ ძლიერ აღმდგენლებს (რეაქციისათვის $\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + e$ სილიდე $E_0 = -0,4\text{V}$).

ორვალენტოვანი ქრომის მარილთა ხსნარები უმდგრადებია**, ამიტომ მათ ამზადებენ განსაზღვრის წინ, უმეტესად CrCl_3 ან $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ხსნარის წვრევით თუთიის ამალგამისთან ლურჯი ფერის ხსნარის მიღებამდე.

Fe^{2+} Fe^{3+} -ში გადასაცანად სამვალენტოვანი რკინის მარილის ხსნარს უმატებენ ორვალენტოვანი ქრომის მარილის ჰარბ ხსნარს. შემდეგ ხსნარს აწვრევენ 3—5 წუთის განმავლობაში ან აყოვნებენ 10—15 წუთს. ამ დროს ორვალენტოვანი ქრომი მთლანად იჟანგება ჰერის ეანგბადით, მაშინ როცა ორვალენტოვანი რკინა, ძლიერ მჟავე ხსნარში, ეანგბადის მიმართ საკმარისად მდგრადია. ორვალენტოვანი ქრომის დაჟანგვის შემდეგ ორვალენტოვან რკინას ტიტრავენ ამა თუ იმ დამჟანგავით.

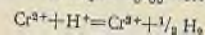
აღმდგენლად ორვალენტოვანი ქრომის გამოყენებას ის ნაკლი აქვს, რომ ქრომის მარილთა ხსნარები (ორ და სამვალენტოვანი) საკმაოდ შეფერილები არიან, ამიტომ ძნელია რკინის აღდგენის სისრულის და აგრეთვე რკინის გატიტვის დროს ექვივალენტობის წერტილის დადგენა.

მნიშვნელოვანი რაოდენობა რკინის განსაზღვრისათვის მერ ნაწილს აღადგენენ ორქლორიანი კალით. შემდეგ კი უმატებენ ორვალენტოვანი ქრომის მარილის ხსნარს და ამთავრებენ განსაზღვრას, როგორც ზემოთ იყო აღწერილი.

მეტალების თხევადი ამალგამები. აღმდგენლების ეს სახეობა ძალიან მოსახერხებელია, განსაკუთრებით ერთეული ანალიზური განსაზღვრების ჩატარების დროს.

* В. С. Сырокомский и Жукова. Зав. лан., II, № 5, 1935.

** ორვალენტოვანი ქრომის მარილთა მჟავე ხსნარები წელა გამოყოფენ წყალბადს:



თხევადი ამაღვამების დასამზადებლად 3—5 გ ბურბუშელას ან მეტალის პატარა ნაჭრებს ხსნიან 100 გ ვერცხლისწყალში*. მეტალის ჯანგის ფურჩის მოსაცილებლად, ასველებენ განზავებული მჟავით და აცხელებენ ვერცხლისწყალთან. ცნობილია ბისმუტის, ტყვიის, კადმიუმის, თუთიისა და სხვა მეტალების თხევადი ამაღვამების 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 იხარჯება მჟავასთან რეაქციაზე და ხდება წყალბადის გამოყოფა. ამრიგად, აღმდგენლის მნიშვნელოვანი ნაწილი იხარჯება თანამდე პროცესზე; გარდა ამისა, ხსნარის მჟავიანობა მცირდება, რაც იწვევს ახალ თანაურ პროცესს, მაგალითად, აღსადგენი მეტალის მარილის ჰიდროლიზს. ამასთან ვერცხლისწყალში გახსნილი თუთია ძირითადად იხარჯება 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 გადამბევისთან.

თუთიის თხევადი ამაღვამის შენახვისას ან მისი ნვრევისას მჟავასთან წყალბადი შეიძლება გამოიყოს აგრეთვე მხოლოდ ვერცხლისწყლის გლუვ ზედაპირზე, რადგან სისტემაში არ არის თუთიის ან სხვა მეტალის წვრილი კრისტალები, რომლებიც მყარი მეტალის გახსნისას წარმოადგენენ წყალბადის ბუშტულების წარმოქმნის ცენტრებს. ამიტომ თუთიის თხევადი ამაღვამა, მჟავას ხსნართან ნვრევისას, ძალიან ნელა გამოიყოფს წყალბადს**.

ამაღვამების სხვა უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ ნვრევის დროს რეაქციის უნარის მქონე ზედაპირი ძლიერ იზრდება და აღდგენა სწრაფად მიდის. ნვრევის შემდეგ კი ამაღვამის წვეთები ადვილად ერთდება და ამიტომ ამაღვამის მოცილება არ წარმოადგენს სიძნელეს.

ამაღვამები მოსახერხებელია გამოვიყენოთ ცალკეული განსაზღვრების ჩატარების დროს და თუ ლაბორატორიაში გვჭირდება ერთდროულად დიდი რაოდენობა ერთნაირი ტიპის — ანალიზების შესრულება, მაშინ კოლბების ნვრევა ამაღვამით დამქანცველია (მექანიკური სანვრეველას 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 ამაღვამების დროს. ამრიგად, განსაზღვრა ამაღვამების გამოყენებით შეიძლება შევასრულოთ შევამამისი მყარი მეტალების რედუქტორში.

თხევადი ამაღვამების გამოყენება გვაძლევს კარგ შედეგებს უმდაბლეს ვალენტურ ფორმებში რკინის, ვანადიუმის, მოლიბდენის, ურანის და სხვა მეტალების გადაყვანისას. სხვადასხვა ამაღვამების (ან მყარი მეტალების) საშუალებით შეგვი-

* მეტალურ ვერცხლისწყალთან და ამაღვამებთან მუშაობის დროს მხედველობაში უნდა მოვიდეთ ვერცხლისწყლის მომწამავი თვისებები.

** წყალბადის გამოყოფა ძლიერდება, თუ ვერცხლისწყლის ზედაპირი ჭუჭყიანდება ხსნარადან მეტალური ანთიმონის ან დარიშხანის დაღვევის გამო.

*** დიდი დრო იხარჯება როგორც კოლბების, ისე საცობების დამაგრებაზე; თუ საცობს მაგრად არ დავამაგრებთ, ის შეიძლება ამოვდოს წყალბადის წნევამ, რასაც მისდევს ამაღვამის გასხეულება.

ძლია ისეთი ხსნარის ანალიზის ჩატარება, რომლის შემცველი ნივთიერებები პოტენციალის სხვადასხვა მნიშვნელობაზე აღდგებიან.

ასე მაგალითად, ფერომოლიბდენის ანალიზის დროს იქცევიან შემდეგნაირად... შენადნობი გადაჰყავთ ხსნარში. ამ დროს წარმოიქმნება სამვალენტოვანი რკინის და ექვსვალენტოვანი მოლიბდენის მარილები. ხსნარის ერთ ნაწილში ახდენენ ბისმუტის ამაღვამით აღდგენას, ამასთან ორივე ისინი აღდგება ვალენტობის ერთი ერთეულით, ე. ი. მიიღება Fe^{2+} და MoV . ამ ხსნარის გატიტვრაზე იხარჯება დამუშავების სამუშაო ხსნარის რაღაც მოცულობა (V_1); ხსნარის მეორე ნაწილში აღდგენას აწარმოებენ თუთიის (ან კადმიუმის) ამაღვამით, ამასთან მიიღება ორვალენტოვანი რკინის იონები და სამვალენტოვანი მოლიბდენის იონები. ახლა გატიტვრაზე იხარჯება სამუშაო ხსნარის (V_2) მოცულობა, უფრო მეტი, რადგან მოლიბდენი აღსდგა დამუშავების უფრო დაბალ საფეხურამდე. ცხადია, სხვაობა ($V_2 - V_1$) ექვსვალენტურია მოლიბდენის შემცველობისა (თუ მივიღებთ, რომ მოლიბდენის

გრამ-ექვივალენტი $M_{Mo} = \frac{ატ \cdot \overline{V}}{2}$); სხვაობა ($V_1 - \frac{V_2 - V_1}{2}$) რკინის რაოდენობის ექვივალენტურია (აქ მიღებულია $M_{Fe} = ატ \cdot \overline{V}$).

მეარმეტალიანი რედუქტორების გამოყენება. ადრე ძალიან ხშირად სამვალენტოვანი რკინის აღსადგენად სარგებლობდნენ შემდეგი მეთოდით. მცავე ხსნარში, შექონდათ მეტალური თუთია (ან სხვა მეტალი) დიდი სიჭარბით, 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 სპეციალურ 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, ბურბუშელის ან ღრუბლების სახით; უმრავლეს შემთხვევებში საკმარისია მეტალის ფენა ავიღოთ 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 მცავეთი და მიღებულ ხსნარს მთლიანად ტიტრირავენ დამუშავების ტიტრთან ხსნარით, თუ რედუქტორი, მუშაობის შემდეგ რამდენიმე ხანს უმოქმედოდ რჩება, მაშინ მას რეცხავენ წყლით და მეტალის დამუშავების შესამცირებლად ხურავენ საცობით.



ნახ. 89. რედუქტორი მეტალებით აღდგენისათვის.

* ანალოგიური პრინციპით სარგებლობენ იონგამცვლელებთან (იხ. § 17) და სხვა შემთხვევებში მუშაობის დროს.

რედუქტორში აღდგენისათვის იყენებენ სხვადასხვა მეტალებს: თუთიას, კალ-
შიუმს, ტუთიას, ბისმუტს და სხვა*. ცნობილია, აგრეთვე, მეტალური ვერცხლის
გამოყენება, რომელიც კარგად აღადგენს სამვალენტოვანი რკინის იონებს მარილ-
მჟავა ხსნარში; ვერცხლი ამ დროს გარდაიქმნება ქლორიდად და ადვილად შეიძ-
ლება რეგენირდეს.

რედუქტორებს იყენებენ რკინის, მოლიბდენის, ურანის, ტიტანის, კალის და
სხვა მეტალთა ვალენტობის დაბალ საფეხურამდე აღსადგენად. ამასთან, მეტალუ-
რი ბისმუტი, რომელიც წარმოადგენს სუსტ აღმდგენელს, გოგირდმჟავა ხსნარში
აღადგენს Fe^{III} , V^V , Mo^{IV} და W^{VI} ვალენტობის ერთი ერთეულით და არ რეაგირ-
ებს 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 ნარევი. სილიკატში, რომელიც შეიცავს ტიტანს,
რკინის განსაზღვრისათვის აუცილებელია ვისარგებლოთ ბისმუტის რედუქტო-
რით, 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 მთლი-
ანად აღდგება 4—6 წუთის განმავლობაში. რედუქტორში გატარებისას აღდგენის
ხარისხი შეიძლება იცვლებოდეს იმის მიხედვით, ალებულია მარილმჟავა თუ გო-
გირდმჟავა ხსნარი. ასე მაგ. მეტალური ბისმუტი მარილმჟავა ხსნარში წარმოად-
გენს უფრო ძლიერ აღმდგენელს. ეს განპირობებულია ბისმუტ-იონების შებოჭ-
ვით კომპლექსურ მჟავაში HBiCl_4 , რის შედეგად ბისმუტ-იონების კონცენტრა-
ცია მცირდება და მისი დიფუზიის პოტენციალი უფრო უარყოფითი ხდება.

ყველა შემთხვევაში მეტალებით და აგრეთვე მეტალების ამალგამებით აღდგე-
ნისას დაუშვებელია აზოტმჟავის არსებობა. მცირე რაოდენობა NO_3^- იონების
არსებობაც კი იწვევს არასწორი შედეგების მიღებას, რადგან აზოტმჟავას მეტალე-
ბით აღდგენისას წარმოიქმნება აქტიური აზოტის ქანგებულები.

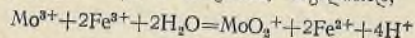
ვალენტობის დაბალ საფეხურამდე აღდგენისას მხედველობაში უნდა მივიღოთ
ჰაერის ქანგბადის მოქმედება. ორვალენტოვანი რკინა, ხუთვალენტოვანი მო-
ლიბდენი, ოთხვალენტოვანი ვანადიუმი და ურანი ჰაერზე საკმარისად მდგრადია.
ამ შემთხვევაში ჰაერის მოქმედების ასაცილებლად შეიძლება არ მივიღოთ ზომები.
ურანის თუთიით ან კადმიუმით აღდგენის დროს ნაწილობრივ წარმოიქმნება სამ-
ვალენტოვანი ურანი; ჰაერზე ნჯღრევისას ეს უკანასკნელი გადადის U^{IV} ; ამრი-
გად, ჰაერის საჭიროება აქ თითქმის აუცილებელია.

რიგ სხვა შემთხვევებში მიიღება განსაზღვრული ვალენტური ნაერთები, მაგ-
რამ ისინი ადვილად იჟანგებიან ჰაერის ქანგბადით. ამის თავიდან ასაცილებლად
ჭოლებას, რომელშიაც აგროვებდნენ ხსნარს, აღდგენის შემდეგ ავსებენ ნახშირორ-

* ზოგჯერ ზოგიერთ მათგანს (მაგ. თუთიას) ამალგამებენ, რათა შეასუსტონ მჟავის მეტალზე-
თან ურთიერთქმედებისას წყალბადის გამოყოფა და შეამცირონ მეტალის ზარალი.

** აღდგენის დაჩქარების აუცილებლობის დროს იყენებენ აქტივატორებს—მეტალთა მარი-
ლების დამატებებს, რომლებიც აღმდგენელს ზედაპირზე წარმოქმნიან ვალენტურ წყვილს. ასე
მაგალითად, აზოტმჟავა ვერცხლის კვალის შეტანით შეიძლება აღადგინოთ 200 მლ-მდე ტიტანის
ხსნარი (სამწირობოლო ხსნარის შეფარდებისას) 1 წუთში (იხ. Есимур, РЖХ, 10047,
1956). აუცილებელია, რომ მეტალის ფენა დიფერენციალური იყოს ხსნარით. ჰაერის მოხვედრა იწვევს
მთელ რიგ შეცდომებს, რომლებიდანაც შეიძლება დავასახელოთ წყალბადის ზეგავლენის წარმოქ-
მნა, რომელიც შემდეგ უნდა აღდგენილ ხსნარს.

ქანეთ. ზოგჯერ ხსნარს, რომელიც გამოედინება რედუქტორიდან, აგროვებენ ქონუსურ კოლბაში, რომელშიც მოთავსებულია 10—15 მლ 20% რკინის შაბის ხსნარი. დაქანვის უმდაბლეს საფეხურამდე აღდგენილი ელემენტი მაშინვე რეაგირებს სამვალენტოვანი რკინის იონებთან, მაგალითად,



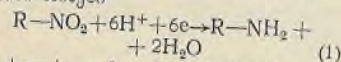
ამ დროს წარმოიქმნება ეკვივალენტური რაოდენობის ორვალენტოვანი რკინა; ორვალენტოვანი რკინის იონები, ისევე როგორც ხუთვალენტოვანი მოლიბდენის MoO_4^{2-} , საკმარისად მდგრადია პაერზე. მთლიან საველე ხსნარის რედუქტორზე გატარებისას და რედუქტორის გარეცხვის შემდეგ მიღებულ მთელ ხსნარს ტიტრ-რავენ შესაბამისი დამყანგავით.

§ 101. ალმდგენლების სამუშაო ტიტრირანი ხსნარები

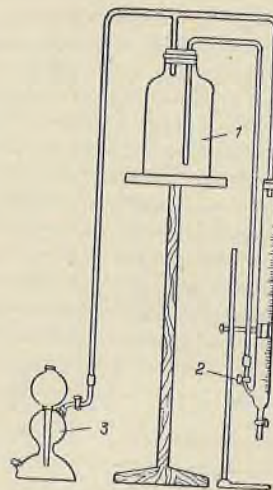
მრავალი ნივთიერება, რომელსაც აქვს დამყანგავის თვისება, შეიძლება განესაზღვროთ მოცულობითი მეთოდით აღმდგენლის სამუშაო ტიტრირანი ხსნარის გამოყენებით. ამ ტიპის ანალიზების დიდი ნაწილი შეიძლება ჩავატაროთ იოდმეტრიულად (ჩანაცვლების მეთოდით). მაგრამ ზოგჯერ იოდმეტრიის გამოყენება მოუხერხებელია იოდის პრეპარატის სიძვირის 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 შევასრულოთ სწრაფად. ასე მაგ. მრავალი საღებავის განსაზღვრა დაფუძნებულია მათ რეაქციებზე ძლიერ აღმდგენლებთან, ამ დროს წარმოიქმნება უფერო ნერთები.

აღმდგენლების სამუშაო ტიტრირანი ხსნარებს იყენებენ აგრეთვე რიგი ორგანული ნიტროშენაერთების განსაზღვრისათვის, ამ დროს წარმოიქმნება შესაბამისი ამინები



ძლიერი აღმდგენლების სამუშაო ტიტრირანი ხსნარებზე მუშაობის დროს იყენებენ სხვადასხვა ხელსაწყოებს, რადგან მათი შენახვისა და ამ ხსნარებით ბიურეტის გასვლისას პაერზე ხსნარების ნორმალუბა სწრაფად იცვლება. ერთ-ერთი ხელსაწყო, რომელსაც იყენებენ გატიტრებისათვის, ნაჩვენებია 90-ე ნახაზზე. სა-



ნახ. 90. ძლიერი აღმდგენლის ხსნარის შესანახი მოწყობილობა: 1—ჭურჭელი სითხისათვის; 2—ონკანი ბიურეტის და ჭურჭლის შემავრთველ სიფონზე; 3—კიპის აპარატი.

თიღარიგო ხსნარი მოთავსებულია 1 ჭურჭელში. სიფონის 2^ა ონკანის ვალვით ავსებენ ბიურეტს გვერდითი მილიდან. აღვილი ხსნარს ზემოთ ჭურჭელში 1 და ბიურეტში ყოველთვის ვავსებთ ნახშირის ორჟანგით ან წყალბადით. კიბის აპარატის ონკანი 3 ყოველთვის ღიაა და ხსნარის ზარჯის მიხედვით ინერტული ვაზი ავსებს ხსნარის ზემოთ აღვილს.

ხელსაწყოს იწყობისას მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ მრავალი ძლიერი აღმდგენელი შლის რეზინს. აუცილებელია აგრეთვე ხსნარები შეძლებისდაგვარად შევინახოთ სიბნელეში.

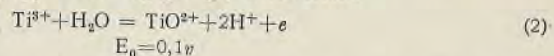
ძლიერი აღმდგენლების შენახვა და გადაზიდვა მოუხერხებელია, ამიტომ სათადარიგო ხსნარებს ამზადებენ ლაბორატორიებში. ამ დროს სარგებლობენ ელექტროლიტური აღმდგენლებით* ან ზემოთ აღწერილი (ნახ. § 100) რედუქტორებით, ამოღებებით და ა. შ. ხსნარების შენახვის ტექნიკური სიძნელების გამო ზოგჯერ აღმდგენლის სამუშაო ხსნარს ამზადებენ 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) წვრილი მარცვლების, ბურბუშელის ან ელექტროლიტური ბოჭკოსებური მეტალის სახით. ბიურეტში ასხამენ ოთხვალენტოვანი ტიტანის ტიტრირის ხსნარს, რომელიც ვიივლის რა კადმიუმის ფენას, ასლდება, როგორც ჩვეულებრივ რედუქტორში. ამრიგად, ბიურეტიდან გამოვლინება სამვალენტოვანი ტიტანის მარილის ხსნარი; მისი ნორმალუბა ოთხვალენტოვანი ტიტანის მარილის ტიტრირის ხსნარის ნორმალუბის ტოლია. ანალიტიკური ხელსაწყოები გამოიყენება სამვალენტოვანი ვანადიუმის ხსნარის მისაღებად ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მეტალური ბისმუტით აღდგენის გზით.

აღმდგენლების სამუშაო ხსნარებით გატიტრის დროს აუცილებელია საცვლევი ხსნარიდან გახსნილი ჟანგბადის მოცილება, აგრეთვე გატიტრის დროს საცვლევი ხსნარიანი ჭურჭლის ნახშირის ორჟანგით ვავსება.

სხვადასხვა აღმდგენლების სამუშაო ტიტრირის ხსნარიდან უფრო ხშირად იყენებენ სამვალენტოვანი ტიტანის სულფატის (ან ქლორიდის) ხსნარს, რომელიც, სუსტად არის შეფერილი მწვანე-იისფრად.

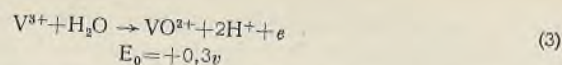
გატიტრის დროს წარმოიქმნება ოთხვალენტოვანი ტიტანი (უფერული), რომელიც ხსნარში იმყოფება TiO^{2+} (ტიტანილი) იონის სახით:



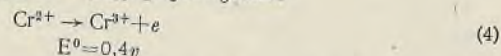
სამვალენტოვანი ტიტანის მარილის ხსნარით ტიტრირენ სამვალენტოვან რკინას. ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის როდანიდს. კარგადაა აგრეთვე დამუშავებული რიგი ნიტროშენაერთებისა და საღებავების განსაზღვრის მეთოდები. ცნობილია, სამვალენტოვანი ვანადიუმის გამოყენება, რომელიც გატიტრის ჩვეულებრივ პირობებში გადადის ოთხვალენტოვანში.

* Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955 (приготовление раствора соли трехвалентного титана); В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко. Ванадометрия. Металлургиздат, 1950 (приготовление раствора трехвалентного ванадия) и др.

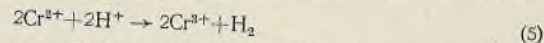
** А. К. Бабко, зав. лаб. № 953, 1937.



ძლიერ აღმდგენლად ითვლება ორვალენტოვანი ქრომი:



მაგრამ ორვალენტოვანი ქრომის მარილების მკაფიო ხსნარების შენახვის დროს, თუნდაც უჟანგბადო გარემოში, მიმდინარეობს ქრომის დაჟანგვა და წყალბადის გამოყოფა:



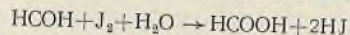
ამიტომ განსაზღვრულ კონცენტრაციის სამუშაო ხსნარების დასამზადებლად ორვალენტოვან ქრომის მარილებს იშვიათად იყენებენ. უფრო ხშირად ორვალენტოვანი ქრომის შენაერთებს იყენებენ აღმდგენლად, რომელიც შეჰყავთ სიჭარბით და რომლის ნარჩენი იჟანგება ხსნარის ჰაერზე დაჟანგვისას (ნახ. § 100).

§ 102. რამპცეის სინჰარმ. ანალიზის კინეტიკური და კატალიზური მეთოდები

ცნობილია, რომ დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციები ხშირად გაცილებით რთულად მიდის, ვიდრე ეს ზოგადი ქიმიური განტოლებებით 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 გადაჯგუფება*. 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 დამჟანგვა-აღდგენის პროცესის შენელება თამაშობს როგორც დადებით, ისე უარყოფით როლს. ერთის მხრივ რეაქციის ნელი მიმდინარეობა აძლევს გატიტრას. ასე მაგ. მჟანგმჟავა საკმარისად ნელა მოქმედებს პერმანგანატთან; გაცხელება და კატალიზატორები — ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილები — აჩქარებენ რეაქციას და გატიტრა შესაძლებელი ხდება. ფორმალდეჰიდის პირდაპირი გატიტრა იოლით შეუძლებელია, რადგან რეაქცია:



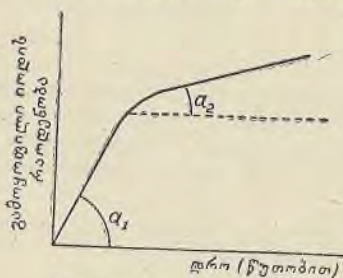
მიდის ძალიან ნელა. მის დასაჩქარებლად ფორმალდეჰიდის ხსნარს უმატებენ ჰარბი იოდის ხსნარს და კმნიან ტუტე არეს (ნარჩენის მეთოდი). რამდენიმე წნის შემდეგ ხსნარს ამჟავებენ და იოდის ნარჩენს ტიტრირებენ თიოსულფატით.

დამჟანგვის შერჩევასა საკმარისი არ არის ვიცოდეთ მისი დაჟანგვა-აღდგენის პოტენციალი. თუ ასე ვიმსჯელებთ, პოტენციალის მიხედვით კალიუმის ბი-

* Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. Курс химического качественного анализа, Госхимиздат, 1960, стр. 194.

ქრომატი მჟავე არეში უფრო ძლიერი დამჟანგავია, ვიდრე ბრომატი. მიუხედავად ამისა, ბრომატი რეაგირებს ზოგიერთ, განსაკუთრებით ორგანულ შენაერთებთან (ფენოლებთან და სხვა), გაცილებით სწრაფად, ვიდრე ბიქრომატი.

მეორეს მხრივ, დიჟანგვა-აღდგენის რეაქციების მცირე სიჩქარე ზოგჯერ დადებით როლს თამაშობს. პერმანგანატის ხსნარის პოტენციალი მჟავე არეში უფრო დაბალია, ვიდრე წყლის პოტენციალი გარდაქმნაში $O^{2-} \rightarrow 1/2O_2$. მაგრამ ეს გარდაქმნა მიმდინარეობს ძალიან ნელა და მხოლოდ ამიტომ პერმანგანატის ხსნარი მდგრადია მჟავე ხსნარებში.



ნახ. 91. ორი დამჟანგავის ნარევის კინეტიკური მრუდი.

წყალბადის ზეჟანგის არსებობა შესაძლებელია მხოლოდ იმიტომ, რომ ის ძალიან ნელა იჟანგება-აღდგება ჟანგბადამდე და წყლამდე.

ხსნარში სულფიტი საკმარისად სწრაფად იჟანგება პაერზე სულფატამდე. დიჟანგვა ძალიან ჩქარდება სხვადასხვა კატალიზატორების, მათ შორის სპილენძის კვალით, რომელიც ხშირად მოიპოვება გამოხდილ წყალში. ამიტომ ზოგიერთი ნივთიერებები, რომლებიც აკავშირებენ სპილენძს კომპლექს-

ში (მაგ. ეთილენდიამინტეტრააცეტატი) ზრდის სულფიტის ხსნარის მდგრადობას, რაც გამოყენებულია ანალიზში.

კინეტიკური და კატალიზური მეთოდები. ამ ახალ დარგში ჯერ კიდევ არ არის დადგენილი ნომენკლატურა. ზოგჯერ გვხვდება ასეთი დასახელება ქრონომეტრული ანალიზი, ტემპომეტრული ანალიზი, კატალიზური მეთოდები და სხვა. მიზანშეწონილია განვასხვავოთ მეთოდების ორი ჯგუფი.

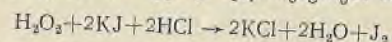
საკუთრივ კინეტიკური მეთოდები. საზღვრავენ დამჟანგავის ან აღმდგენლის კონცენტრაციას, რომელიც ნელა რეაგირებს შესაბამის ნივთიერებასთან ხსნარში. განსაზღვრა დამყარებულია რეაქციის სიჩქარის გაზომვაზე. ურევან საკვლევ და სამუშაო ხსნარს, უკანასკნელს იღებენ სიჭარბით. დროის განსაზღვრული შუალედის შემდეგ საზღვრავენ რეაქციის პროდუქტის ან რეაქტიაში შესული სამუშაო ხსნარის რაოდენობას. აღგენენ გრაფიკს, აბსცისის ღერძზე გადაზომიან დროს და ორდინატის ღერძზე განსაზღვრის შედეგს. მრუდის დახრის კუთხის მიხედვით შეიძლება გამოვითვალოთ განსასაზღვრავე კომპონენტის რაოდენობა. რეაქციის ეფექტის დამოკიდებულებას განსასაზღვრავე კომპონენტის კონცენტრაციასთან ადგენენ ექსპერიმენტულად, ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარების საშუალებით.

უფრო მნიშვნელოვანია ამ მეთოდის გამოყენება ორი კომპონენტის განსაზღვრისათვის ნარეგში — ასე მაგ. წყალბადის ზეჟანგისა და ორგანული ზეჟანგების ნარევის ანალიზისას საკვლევ ხსნარს უმატებენ იოდთან კალიუმს და დროის ტოლ შუალედებში იოდის რაოდენობას ზომიან 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 გამოვთვალოთ ცალკეული კომპონენტების შემცველობა, რადგან კუთხის ტანგენტები 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 მიკრორეაქტორებში კატალიზატორების განსასაზღვრავად. ამ მეთოდების ძირითადი უპირატესობა მათი მაღალი მგრძნობიარებაა. კატალიზატორის მცირე რაოდენობა იძლევა მნიშვნელოვანი რაოდენობით შევიდნენ რეაქციაში მორეაგირე ნივთიერებები, რომლებსაც შეუძლიათ, მაგალითად, მოგვცენ 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:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = A[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}]^2$$

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 მაღალ მგრძნობიარებას. მოლიბდენით განსაზღვრის ჩვეულებრივ მეთოდებთან შედარებით, სადაც მოლიბდენის რაოდენობასა და რეაქციის პროდუქტის რაოდენობას შორის არსებობს მხოლოდ მარტივი სტექიომეტრიული შეფარდება.

ყველა კატალიზური მეთოდში ჩვეულებრივად სარგებლობენ ემპირიული საკალიბრო მრუდით: აუცილებელია მკაცრად დავიცვათ მუშაობის პირობების უცვლელობა, კერძოდ ცდები ჩავატაროთ თერმოსტატში, დავვირეგებინათვის ძირითადად იყენებენ შემდეგ ხერხებს.

1. მკაცრად განსაზღვრული დროის მონაცემთის, 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 აგებენ დროისა და რეაქციის ეფექტის დამოკიდებულების გრაფიკს. მრუდის დახრის კუთხის მიხედვით ანგარიშობენ კატალიზატორის კონცენტრაციას.

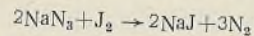
ლიტერატურაში აღწერილია ორმოცზე მეტი სხვადასხვა იონების განსაზღვრის კატალიზური (კინეტიკური) მეთოდი. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ 10^{-2} გ ა მ მ დ ე და უფრო ნაკლები რაოდენობა*. ყველაზე მეტად კატალი-

* К. Б. Яцимирский, Кинетические методы анализа, Изд-во «Химия». 1967.

ზური რეაქცია ცნობილია სპილენძისათვის, რომელიც აჩქარებს რეაქციას წყალბადის ზეჟანგსა და მრავალ ორგანულ ნერთს შორის, რკინის მარილებსა და თიოსულფატს შორის, სამვალენტოვანი რკინის ალდგენის რეაქციას როდანის 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 გამოვყოთ განსასაზღვრავი კომპონენტი, დიდი ნაწილი გარეშე ელემენტებისაგან.

მეტალებში სულფიდის განსაზღვრისათვის* წონაკს, დამყანგავის არათანაობისას, ხსნიან მარილის მყავაში, გოგირდის მყავაში ან სხვა მყავაში. გამოყოფილ წყალბადს და გოგირდწყალბადს ატარებენ ტუტის ხსნარში. ანალიზისათვის სარგებლობენ ხსნარით შთანთქმელი ქურჭლიდან. რეაქტივად იყენებენ ნატრიუმის აზიდისა და იოდის ნარევეს, კალიუმის იოდიდის თანამყოფობაში. რეაქცია მიმდინარეობს განტოლებით:



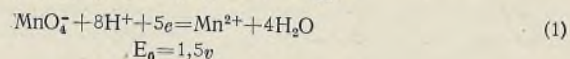
მაგრამ რეაქციის სიჩქარე ჩვეულებრივ პირობებში იმდენად მცირეა, რომ ძალიან მცირე კონცენტრაციის იოდის ხსნარის შეფერილობაც კი არ სუსტდება საკმარისად დიდხანს. სულფიდების და გოგირდის ზოგიერთი ნერთის თანამყოფობაში, სიჩქარე მკვეთრად იზრდება. აზიდისა და J_2 -ის ნარევეს უმატებენ სულფიდის საანალიზო ხსნარს და 10 წუთის შემდეგ საზღვრავენ იოდის კონცენტრაციის შემცირებას. ამ დროის განმავლობაში ერთი გრამ-იონი სულფიდი აკატალიზებს დაახლოებით 100 გრამ-იონ აზიდსა და 50 გრამ-იონ იოდს შორის ურთიერთქმედებას. წინასწარ დადგენილი საკალიბრო გრაფიკის მიხედვით ითვლიან სულფიდის რაოდენობას და აქედან კი გოგირდის რაოდენობას საცვლევ მეტალში. ამ მეთოდით ერთ გრამ მეტალში შეიძლება განესაზღვროთ გოგირდი 10^{-4} -დან 10^{-6} პროცენტამდე.

* А. К. Бабко, Л. В. Маркова, Зав. лаб. 25, 1283, 1959.

პერმანგანატით ბატიტვრა (პერმანგანატმეტრია)

§ 103. კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ტიტრირი
ხსნარის დამზადება

ძლიერ მჟავე არეში პერმანგანატ-იონი ჟანგავს მრავალ ნივთიერებას და თვითონ აღსდგება ორვალენტოვანი მანგანუმის იონამდე:



პერმანგანატის ძალიან დაღებილი დამჟანგავი პოტენციალის გამო მისი გამოყენება შეიძლება თითქმის ყველა ნივთიერების გასატიტრავად, რომლებსაც დაჟანგვის უნარი აქვთ.

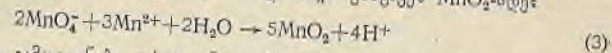
პერმანგანატით გატიტვრის ძირითადი პირობაა გარემოს მაღალი მჟავიანობა. დაჟანგვის პოტენციალი დიდადაა დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე, რაც ჩანს განტოლებიდან:

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (2)$$

ამიტომ განსაზღვრისათვის საჭირო მჟავას რაოდენობის გამოთვლა რეაქციის სტექიომეტრიული განტოლების მიხედვით არ შეიძლება. თუ ხსნარს დავუმატებთ მხოლოდ განტოლების მიხედვით გამოთვლილ მჟავას რაოდენობას, მაშინ გატიტვრის ბოლოს, რეაქციაზე მჟავას ხარჯის გამო, წყალბად-იონების კონცენტრაცია ძალიან შემცირდება. ეს იწვევს პოტენციალის შემცირებას და აგრეთვე თანამდე პროცესს — გამოიყოფა მანგანუმის ორჟანგის ნალექი (იხ. ქვემოთ განტოლება (3)). ამიტომ აუცილებელია, რომ ხსნარი იყოს მჟავას მიმართ 1N.

უფრო ხშირად შემჟავებისათვის იყენებენ გოგირდმჟავას. მარილმჟავა ამ მიზნისათვის ნაჯელად გამოსაყენებელია, რადგან ამ დროს მოსალოდნელია ქლორიონების დაჟანგვა პერმანგანატით ან ძირითადი რეაქციის დროს წარმოქმნილი სხვადასხვა შუალეული ჟანგეულებით. ამიტომ მარილმჟავა ხსნარებს იყენებენ მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ეს აუცილებელია საანალიზო მასალის ხსნარში გადასაყვანად. აზოტმჟავაც, განსაკუთრებით აზოტის ჟანგეულების მინარევების შემცველი, არ გამოიყენება, რადგან მას შეუძლია გამოიწვიოს მთელი რიგი თანამდე პროცესები.

სუსტ მჟავე, ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში გატიტრების ბოლოს აღიძვრება თანამდე პროცესი. პერმანგანატის ანიონები რეაგირებენ ადრე წარმოქმნილი ორვალენტოვანი მანგანუმის კატიონებთან და Mn^{2+} ქანგავენ MnO_2 -მდე:



ეს რეაქცია გამოიყენება ორვალენტოვანი მანგანუმის განსაზღვრისათვის; ამ მიზნისათვის ქმნიან დაახლოებით ნეიტრალურ არეს. სხვა ნივთიერების განსაზღვრის დროს ხსნარის არასაქმარისი მჟავიანობის შემთხვევაში ამ რეაქციას ზოგჯერ შეცდომებთან მიეყავართ, რადგან ეკვივალენტობის წერტილი მკვეთრად არ შეიმჩნევა.

პერმანგანატი გატიტრების დროს ჩვეულებრივ ინდიკატორს არ იყენებენ, რადგან რეაქტივის საკუთარი შეფერვა საკმაოდ ინტენსიურია. ძალიან ვანზავებული ხსნარებით (0,01 N და უფრო სუსტი) გატიტრებისას ზოგჯერ ინდიკატორად იყენებენ დიფენილამინს ან ფენილანტრანინის 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 ხშირად შეიცავს მცირე რაოდენობით სხვადასხვა მინარევს, რომელთაგან მთავარია მანგანუმის ორჟანგი, რომელიც წარმოიქმნება პერმანგანატის ალდგენისას. კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის კონცენტრაცია დამზადების შემდეგ რიგი მიზეზების გამო ერთხანს ნელა იცვლება. ამიტომ ზუსტად მოცემული კონცენტრაციის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს ჩვეულებრივად არ ამზადებენ უშუალოდ ზუსტი წონაიდან; ხსნარის ნორმალობას ადგენენ რომელიმე საწყისი ნივთიერების საშუალებით.

ხსნარის დასამზადებლად საჭიროა ავიღოთ ახლად გადადენილი გამოხდილი წყალი. ნაღვამ გამოხდილი წყალში ხვდება ორგანულ ნივთიერებების (მტვერი და სხვა) მინარევები, რომლებიც იჟანგებიან პერმანგანატი, რაც იწვევს ხსნარის კონცენტრაციის შემცირებას. გარდა ამისა, მანგანუმის ორჟანგი, რომელიც წარმოიქმნება პერმანგანატის ორგანული ნივთიერებებით ალდგენის შემდეგ, კატალიზურად აჩქარებს პერმანგანატის თავისთავად დაშლას ქანგბადის გამოყოფით. ამიტომ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის დასამზადებლად უმჯობესია გამოხდილი წყალი მეორედ გადავლენოთ და გადადენის წინ დავუმატოთ ცოტა პერმანგანატი და ტუტე. ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია იმ შემთხვევაში, როდესაც პერმანგანატის ხსნარს ვამზადებთ სუფთა პერმანგანატის წონაიდან ან სტანდარტ-ტიტრიდან. თუ ორჯერ გამოხდილი წყლით არ ვისარგებლებთ, ამ შემთხვევაში საჭიროა ხსნარი ერთხანს დავაყოვნოთ ორგანული ნივთიერებების დასაქანგად და ამის შემდეგ მტვერისაგან თავისუფალ ოთახში მინის ფილტრზე გაფილტვრით დავაცილოთ მანგანუმის ორჟანგის ნალექი. ქაღალდის ფილტრის გამოყენება არ შეიძლება, რადგან კალიუმის პერმანგანატი ამ დროს ნაწილობრივ აღსდგება.

კალიუმის პერმანგანატის ხსნარები საჭიროა დავიცვათ მათში მტვერის მოხვედრისაგან.

ლაბორატორიებში, სადაც სისტემატურად ხმარობენ კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ტიტრირის ხსნარს, მას ინახავენ მუქ ბოთლში, რომელიც ბიურეტთან სიფონითაა შეერთებული. ამ შემთხვევაში ბოთლს ახურავენ ქარგ კორპის ან რეზინის,

საცობს ორი ხვრელით. ერთ ხვრელში ატარებენ მინის სიფონს, რომელიც დაკავშირებულია ბიურეტთან, ხოლო მეორეში დგამენ U-ს მავვარ 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 ჭურჭელში. ყველა ამ სიფრთხილის დაცვით შენახული 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნარი მდგრადია და მისი კონცენტრაცია იცვლება ძალიან ნელა. მიუხედავად ამისა, დროდადრო ხსნარის ნორმალუბა უნდა შევამოწმოთ რომელიმე საწყისი ნივთიერებით.

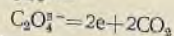
უფრო განზავებული ხსნარები, მაგ. 0,01N გაცილებით ნაკლებად მდგრადია და მათი დიდხანს შენახვა არ შეიძლება. 0,01N ხსნარით გატიტრების საჭიროების შემთხვევაში მას ამზადებენ უშუალოდ განსაზღვრის წინ 0,1N ხსნარიდან მისი განზავებით.

დაახლოებით 0,1N ხსნარის დასამზადებლად ტექნიკურ სასწორზე წონიან 3,16 გ $KMnO_4$ -ს, ვადაკეთ ლიტრიან გამზომ კოლბაში და ხსნიან 300—400 მლ გამოხდილ წყალში. გახსნა მიმდინარეობს საკმაოდ ნელა, ამიტომ მას აჩქარებენ კარგი ნჯღრევით. გახსნის დამთავრების დადგენა ძნელია, რადგან კალიუმის პერმანგანატის კრისტალები არ ჩანს იისფერ-წითლად შეფერილ ხსნარში. სრული გახსნის შემდეგ ხსნარს აზავებენ ჭდეშდე გამოხდილი წყლით და კარგად ურევვენ.

საწყისი ნივთიერებები. პერმანგანატის ხსნარით ნორმალუბის დასადგენად იყენებენ მჟაუნმჟავას, ნატრიუმის ოქსალატს, დარიშხანის სამეანგს, ვოგირდმჟავა რკინა ამონიუმს და სხვა ნივთიერებებს. ჩამოთვლილ ნივთიერებებიდან უფრო ხშირად იყენებენ პირველ ორს.

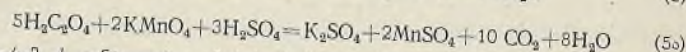
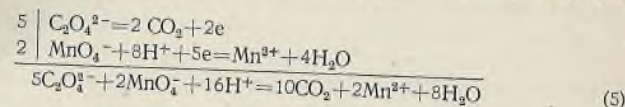
მჟაუნმჟავა და ნატრიუმის ოქსალატი. მჟაუნმჟავას, როგორც საწყისი ნივთიერების, თვისება განხილული იყო ფუფონან-მჟავური გატიტრისათვის ხსნარების დამზადების დროს (§ 87). მჟაუნმჟავას ძირითადი ნაკლები მდგომარეობს იმაში, რომ ის იფიტება კრისტალიზაციური წყლის თანდათან დაკარგვის გამო, და ამიტომ აუცილებელია მისი ვადაყრისტალება. ამ მხრივ $KMnO_4$ -ის ტიტრის დასადგენად გაცილებით უკეთესი საწყისი ნივთიერებაა ნატრიუმის ოქსალატი; $Na_2C_2O_4$ -დან მჟავე არეში წარმოიქმნება ეკვივალენტური რაოდენობა მჟაუნმჟავა.

ნატრიუმის ოქსალატი $Na_2C_2O_4$ არ შეიცავს კრისტალიზაციურ წყალს და თითქმის არაპიკროსკოპიულია. სუფთა მარილი აღვილად შეიძლება მივიღოთ ვადაყრისტალებით და 110° — 115° გამოშრობით. მას ინახავენ დახურულ ჭურჭელში 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 სათანადოგო ხსნარების მომზადება არ არის საჭირო. ნატრიუმის ოქსალატის (ან მჟაუნმჟავას) დაუანგვის რეაქცია მიმდინარეობს განტოლების მიხედვით:



განტოლებიდან ჩანს, რომ მჟაუნმჟავას იონი CO_2 -მდე დაუანგვისას კარგავს ორ ელექტრონს, ცხადია, ნატრიუმის ოქსალატის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლეკულური 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 ნორმალის დადგენა მეთუნეშავას ან ნატრიუმის ოქსალატის მიხედვით. პერმანგანატით მეთუნეშავას დაჟანგვის რეაქცია მიმდინარეობს განტოლებით:



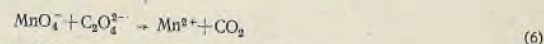
მაგრამ ეს განტოლება გამოსახავს რეაქციის მხოლოდ ჯამურ შედეგს. სინამდვილეში დაჟანგვის პროცესი მიმდინარეობს გაცილებით რთულად.

კალოუმის პერმანგანატსა და მეთუნეშავას შორის ურთიერთქმედება წარმოადგენს ისეთ პროცესს, რომელიც მიმდინარეობს შუალედი შენეერტების წარმოქმნით, ამასთან ასეთი უფრო რთულია, თუმცა უფრო „მოკლე“. პერმანგანატის ანიონები მეთუნეშავას ანიონებთან უშუალოდ ურთიერთქმედებენ ძალიან ნელა, თუ კალოუმის პერმანგანატის ხსნარს გავათავისუფლებთ შეწონილი მანგანუმის ორჟანგის კვლიდან, რომელიც ჩვეულებრივად იმყოფება ამ ხსნარში, მაშინ მეთუნეშავასთან რეაქცია ძალიან ნელა მიდის გაცილებითაღ კი.

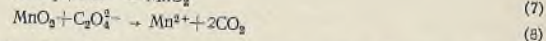
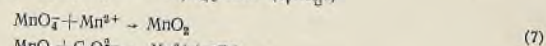
პერმანგანატი სწრაფად რეაგირებს ორვალენტოვან მანგანუმთან და წარმოქმნის შუალედ ენგულებს (მანგანუმის ორჟანგს ან სამვალენტოვან მანგანუმის კომპლექსურ შენეერტებს ფტორ-და მეთუნეშავა იონებთან და სხვა). ასეთი შუალედი ენგულები რიგ შემთხვევაში, განსაკუთრებით გაცილებით, გამოყოფილია ინდივიდუალური შენეერტების სახით.

ამრიგად, პერმანგანატსა და მეთუნეშავას შორის ურთიერთქმედება შეიძლება წავიდეს ორი გზით, რომლებიც სტემატურად შეიძლება გამოვსახოთ ამგვარად:

1. ძირითადი რეაქცია (ძალიან ნელი):



2. რეაქციები შუალედი შენეერტების მონაწილეობით (სწრაფი)

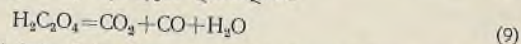


საბოლოო პროდუქტები ორივე შემთხვევაში ერთი და იგივეა, ამიტომ შუალედი შენეერტის წარმოქმნა არ იხსნება გატიტრის შედეგებზე. მაგრამ პროცესის რთული ხასიათი განაპირობებს რიგ დამახასიათებელ თავისებურებებს. ასე მაგ. კალოუმის პერმანგანატის ხსნარის პირველი წვეთები ძალიან ნელა უფერულდება, ხოლო შემდეგ, წარმოქმნილი ორვალენტოვანი მანგანუმის რაოდენობის ზრდასთან ერთად, რეაქცია მნიშვნელოვნად ჩქარდება.

რეაქციის დაჩქარება შეიძლება თავიდანვე, თუ ხსნარს მივუმატებთ ცოტა ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილს. რეაქციის განტოლების (5) შესაბამისად ორვალენტოვანი მანგანუმის იონები რაღაც ხარისხით უნდა იწვევდნენ წონასწორობის გადახრას მარცხნივ. მაგრამ ამას არა აქვს შესაძენი უარყოფითი გავლენა შედეგ არეში პერმანგანატ-იონების ორვალენტოვან მანგანუმში გადასვლის დაჟანგვის მთლიანი პოტენციალის გამო.

როგორც აღნიშნული იყო (§ 97), წონასწორობის მდგომარეობაზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენას შეიძლება სხვა ხასიათი ჰქონდეს, ვიდრე იგივე ფაქტორების გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე. ორვალენტოვანი მანგანუმის იონები რამდენადმე გადახრიან 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 გაცილებელ მეთუნეშავას ხსნარზე, ხსნარი არ უნდა გავაცხელოთ ადულებამდე, რადგან მეთუნეშავა ნაწილობრივ შეიძლება დაიშალოს:



გარდა ამისა, ადულებისას მიმდინარეობს თვით პერმანგანატის ნაწილობრივი დაშლა ენგვადის გამოყოფით. მეთუნეშავას ცხელი ხსნარი უმჯობესია მოვამზადოთ

ცივი მჟავის 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 მჟაუნ-მჟავას ფენა, რომელიც შეიძლება დაიშალოს კოლბის ზედა ნაწილის ცხელი ჰაერით გაღახურების შედეგად.

მეთენმჟავას ცხელ ხსნარს გატიტვრის წინ უმატებენ 10—15 მლ განზავებულ (1 : 4) გოგირდმჟავას. მჟავიანობის უკმარისისას მიღის შეუღელი პროცესი—გამოიყოფა მანგანუმის ორჟანგის ნალექი [ნახ. ზემოთ რეაქცია (3)].

გატიტვრის დროს ჯერ უმატებენ რამდენიმე წვეთ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს და უცდიან სანამ ხსნარი გაუფერულდება. სამუშაო ხსნარის შემდეგი ულუფების აღდგენა მიღის უკვე სწრაფად. გატიტვრის დამთავრებას საზღვრავენ უჭრობადი ვარდისფერის წარმოქმნით. ამ მომენტში დამატებულია უკვე სამუშაო ხსნარის რაღაც უმნიშვნელო სიჭარბე, რომელიც საჭიროების შემთხვევაში შეიძლება განვსაზღვროთ ბრმა ცდით. ამისათვის კოლბაში იღებენ გამოზდილ 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 დაეუმატეთ წყალს, ასეთი საცონტროლო ცდის ჩასატარებლად, დაეცლებენ გატიტვრაზე დანარჩუნ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის რაოდენობას.

საპრობროლო კითხვები

იღებულა 25 მლ 0,1 N მეთენმჟავას ხსნარი, დამატებულია 15 მლ გოგირდის მჟავა (1 : 4); რამდენიმე წვეთ 0,1N პერმანგანატის ხსნარის მიმატების შემდეგ ხსნარი შეიფერა წითელ-იისფრად. რა უნდა გავიეთოთ, რომ გატიტვრა ჩატარდეს ნორმალურად?

§ 104. რკინის ბანსაზღვრა

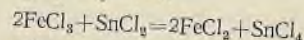
რკინის განსაზღვრის ზოგადი დახასიათება მოყვანილია § 40. სამვალენტოვანი რკინის მოცულობითი განსაზღვრის დროს ზოგჯერ იყენებენ იოდმეტრულ მეთოდს. ეს მეთოდი დამყარებულია სამვალენტოვანი რკინით კალიუმის იოდიდის ხსნარიდან იოდის გამოყოფაზე და გამოყოფილი იოდის გატიტვრაზე ნატრიუმის თიოსულფატით. კალიუმის იოდიდის შედარებითი სიძვირის გამო მეთოდს შეზღუდული გამოყენება აქვს მასობრივი ანალიზებისათვის.

კარგი შედეგები მიიღება აგრეთვე სხვადასხვა რედუქტორების (იხ. § 100 და 109) გამოყენების დროს. ამ შემთხვევაში აღუცილებელია მხედველობაში მივიღოთ, რომ მრავალ ბუნებრივ მასალაში რკინასთან ერთად არის ტიტანიც. ტიტანის არათანაობისას შეიძლება გამოვიყენოთ თუთიის, კადმიუმის და სხვა რედუქტორები, მაგრამ მეტალების უმრავლესობა აღადგენს ტიტანსაც. ამიტომ ტიტანის თანაობისას რკინის აღსადგენად საჭიროა ვისარგებლოთ მეტალით, რომელსაც აქვს უფრო უარყოფითი დაჟანგვის პოტენციალი, ვიდრე რკინას, მაგრამ უფრო დაღებული, ვიდრე ტიტანს (სამვალენტოვანში გადასვლისას). ყველაზე უფრო ხელმისაწვდომი და საკმარისად შესწავლილ აღმდგენელს ამ მიზნებისათვის წარმოადგენს მეტალური ბისმუტი. ბისმუტის რედუქტორის საშუალებით რკინის აღდგენის შემდეგ ხსნარს ტიტრავენ კალიუმის პერმანგანატის ან კალიუმის ბიქრომატის ხსნარით.

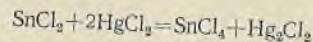
ნაკლებად ზუსტი, მაგრამ საკმაოდ გავრცელებულია ქვემოთ აღწერილი მეთოდი, რომელიც დამყარებულია კალის ქლორიდით რკინის აღდგენაზე, რის შემ-

დღე კალის ქლორიდის სიჭარბეს ქანგავენ სულემით, ხოლო ორვალენტოვანი რკინის KMnO_4 ან $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ხსნარით. მეთოდი შემუშავებული იყო ისეთი რკინის მადნების საანალიზოდ, რომლებიც ძნელად იხსნებიან სხვადასხვა მჟავებში, მაგრამ სწრაფად გადადიან ხსნარში მარილმჟავასა და კალის ქლორიდთან გაცხელებით. ეს მნიშვნელოვნად აჩქარებს ანალიზს და გვაძლევს შესაძლებლობას რიგ შემთხვევებში თავიდან ავიცილოთ შეუღებლობა. 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 გვაძლევს. დაწვრილებით განვიხილოთ კალის ქლორიდით რკინის აღდგენაზე დამყარებული მეთოდები.

მეთოდის სქემა. სამვალენტოვანი რკინის მარილმჟავა ხსნარს უმატებენ კალის ქლორიდის, ხსნარს მცირე სიჭარბით:

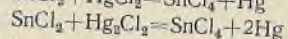
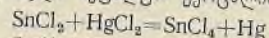


ჭარბი კალის ქლორიდი აუცილებელია გატიტრის წინ დავუანგოთ, რადგან კალიუმის პერმანგანატი დაიხარჯება არა მარტო ორვალენტოვანი რკინის, არამედ კალის ქლორიდის დაჟანგვაზეც. კალის ქლორიდს ქანგავენ ორქლორიანი ვერცხლისწყლის (სულემა) ხსნარით:



ამ დროს გამოიყოფა კალომელის (Hg_2Cl_2) ნალექი, რომელიც მხოლოდ ძალიან ნელა რეაგირებს პერმანგანატთან, ასეთი სახით მომზადებულ რკინის ქლორიდის ციფ 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—არაუმეტეს 2—3 წვეთისა. ღილი სიჭარბის დროს ორქლორიანი კალა აღადგენს სულემას და აგრეთვე კალომელს მეტალურ ვერცხლისწყლამდე:

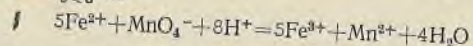


ვერცხლისწყალი გამოიყოფა ძალიან წვრილად დანაწილებული წვეთების სახით და ასეთი სახით ის ადვილად იჟანგება კალიუმის პერმანგანატით.

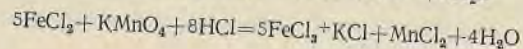
იმისათვის, რომ შესაძლებელი იყოს იმ მომენტის დადგენა, როცა ორქლორიანი კალა დამატებულია საჭმარისი რაოდენობით, საჭიროა სამქლორიანი რკინის ხსნარი აღდგენის წინ გავაცხელოთ აღუღებამდე. ეს იწვევს ყვითელი ფერის ინტენსივობის მნიშვნელოვნად გაძლიერებას, რაც გამოწვეულია რკინის ქლორიდული კომპლექსის დისოციაციის შემცირებით. 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 გავაცივოთ და რამდენჯერმე განვაზავოთ ციფი გამოხდილი წყლით. ცხელ ხსნარში შესაძლებელია მარილმჟავას დაჟანგვა კალიუმის პერმანგანატით.

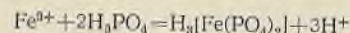
პერმანგანატით ორვალენტოვანი რკინის იონების დაჟანგვა მიდის შემდეგი განტოლების მიხედვით:



ან

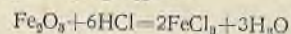


გატიტვის დროს ხსნარში წარმოიქმნება სამვალენტოვანი რკინის სულ უფრო მეტი რაოდენობა, რომელიც მარილმჟავა აჩვენებს შეფერილობა ყვითლად; ამიტომ ეკვივალენტობის წერტილში აღინიშნება ფერის გადასვლა ყვითლიდან ვარდისფერში. ეს გადასვლა არც ისე ადვილი შესამჩნევია თვლით. ფერის გადასვლის სიმკვეთრის გასაძლიერებლად ხსნარს გატიტვის წინ უმატებენ ფოსფორის მჟავას, რომელიც სამვალენტოვანი რკინის იონებთან წარმოქმნის უფერულ კომპლექსურ შენაერთს:



ორვალენტოვანი რკინის გატიტვა უმჯობესია ჩაატაროთ გოგირდმჟავა ხსნარში, რადგან ამ დროს არ მიმდინარეობს არაერთი შეუღები რეაქციები, მაგრამ როგორც აღნიშნული იყო, რკინის მადნები, რომლებიც წარმოადგენენ რკინის სხვადასხვა ქანგეულებს, გაცილებით ადვილად იხსნებიან მარილმჟავაში, ვიდრე გოგირდმჟავაში. მარილმჟავა ხსნარში გატიტვა რთულდება მარილმჟავას დაჟანგვის შეუღებულ რეაქციით (იხ. § 98). აქტიური შეუღები ქანგეულები, რომლებიც წარმოიქმნებიან პერმანგანატისა და ორვალენტოვანი რკინის რეაქციის შედეგად, ნაწილობრივ ქანგავენ მარილმჟავას ქლორამდე. ქლორის ნაწილი გამოიყოფა ხსნარიდან გაზის სახით, ამის შედეგად პერმანგანატი იხარჯება მეტი, ვიდრე ეს საჭიროა ორვალენტოვანი რკინის დასაქანგავად და განსაზღვრის შედეგები მიიღება გადიდებული. მარილმჟავას შეუღებულ დაჟანგვა არ შეიმჩნევა იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარში შეიცავს Mn^{2+} იონების მნიშვნელოვან სიჭარბეს.

ნამუშის დაშლა და ხელისშემშლელი ელემენტების მოცილება. რკინის მადნების ანალიზის დროს უფრო ხშირად გამოიყენება პერმანგანატი გატიტვა. ნიმუშის დაშლის მეთოდები უკვე განვიხილეთ რკინის წონითი მეთოდით განსაზღვრის დროს (§ 39); ისინი თითქმის ყოველთვის მდგომარეობს კონცენტრირებულ მარილის მჟავათი ნიმუშის დამუშავებაში:



იმისათვის, რომ გახსნა დავაჩქაროთ, ხსნარს ამატებენ ცოტა ორქლორიან კალას; ორქლორიანი კალა აღადგენს სამვალენტოვან რკინას, რის შედეგად Fe^{3+} კონცენტრაცია მცირდება და რეაქციის წონასწორული მდგომარეობა გადაიხრება მარჯვნივ. გაუხსნელ სილიკატურ ნარჩენს ფილტრავენ და საჭიროების შემთხვევაში (თუ ის შეიცავს რკინას, რაც ჩანს ნარჩენის მუქი ფერით) აწარმოებენ დამატებით დამუშავებას (შეღობას) როგორც აღწერილია 129-ე პარაგრაფში.

მიღებულ მარილმჟავა ხსნარში უშუალოდ საზღვრავენ რკინას. ძალიან იშვიათად, რომ საქმე გვქონდეს ხელისშემშლელ ელემენტებთან და დავგჭირდეს მათი მოცილება. ასეთ ელემენტებს მიეკუთვნება ვანადიუმი, მოლიბდენი და ეოლფრამი, რომლებიც ზოგჯერ შეიძლება იყვნენ მცირე რაოდენობით რკინის მადანში; ორქლორიანი კალით რკინის აღდგენის დროს ეს ელემენტებიც აღდგებიან დაჟანგვის დაბალ ხარისხამდე, და იტიტრებიან პერმანგანატი. მათი თანაობისას ანალიზი რთულდება და რკინის განსაზღვრისათვის იძულებული ვართ მივმართოთ სხვა მეთოდებს ან შევიტანოთ რიგი დამატებითი ოპერაციები, რომლებიც დაწვრილებით განიხილება ანალიზის სპეციალურ კურსებში.

სხვადასხვა მასალის გახსნისას ზოგჯერ გვხვდება დავუმატოთ აზოტის მჟავა, ამ დროს ხსნარში შეიძლება დარჩეს აზოტის ქანგეულები, რაც იწვევს შეუღებულ პარტეებს; აზოტის ქანგეულები კატალიზურად აჩქარებენ რკინის დაჟანგვას ჰაერის ქანგადით და ა. შ. ამ გარემოებას მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე რკინის განსაზღვრის სხვა მეთოდებშიც (იოდმეტრიული ან რედუქტორის გამოყენებით).

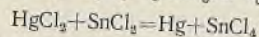
ამიტომ იმ შემთხვევაში, როცა დაშლისათვის გამოიყენება აზოტის მჟავა, აზოტის ჟანგბულებს გულდასმით აცილებენ განზავებული ხსნარის დუღებით. უფრო საიმედოა აზოტის მჟავას სრული მოცილება ჰარზ მარილმჟავასთან ან გოგირდმჟავასთან ხსნარის ამოშრობით.

ანალიზის მსვლელობა. წონაჲს გ ა ხ ს ა. წვრილად დაფხვიერებულ მადნის წონაჲს იღებენ ისეთი ანგარიშით, რომ მიიღონ დაახლოებით 100 მლ 0,1N რკინის მარილის ხსნარი; მაგ. თუ მადანი შეიცავს დაახლოებით 50% რკინის ჟანგს, წონიან ანალიზურ სასწორზე 1,5 გ მადანს, წონაჲს გადააქვთ 250—300 მლ-იან ტევადობის ჰიჲაში; უმატებენ 15—20 მლ კონცენტრირებულ მარილის მჟავას და ჰიჲას შიგთავსით აცხელებენ ჰურაზე, სანამ მის ძირზე არ დარჩება მხოლოდ უმნიშვნელო თეთრი მონაცრისფრო ნარჩენი (სილიციუმის მჟავა და სხვა).

გახსნის დროს ჰიჲა დახურული უნდა იყოს საათის მინით. გახსნის დასაჲქარებლად ჰიჲაში უმატებენ ორჲლორიანი კალის ხსნარს. წონაჲს დაშლის დამთავრების შემდეგ ზდიან საათის მინას, ავლებენ წყალს და ასხამენ ჰიჲის შიგთავსს გაუხსნელ ნარჩენთან ერთად 100 მლ-იან საჲომ კოლბაში; ჰიჲის ძირს და კედლებს გულდასმით რეცხავენ წყლით, ჩანარეცხ წყალს აგროვებენ იმავე საჲომ კოლბაში. ხსნარს კოლბაში, გაცივების შემდეგ, ჰდემდე შეავსებენ წყლით და ჰარგად აურევენ. თითოეული გაჲტივრისათვის იღებენ ჰიჲებით 20 ან 25 მლ ხსნარს.

ა ღ ღ გ ე ა. 25 მლ სამჲლორიანი რკინის მარილმჟავა ხსნარი გადააქვთ კონუსურ კოლბაში და აცხელებენ თითჲმის აღუღებამდე. შემდეგ წვეთობით უმატებენ კალოუმის პერმანგანატის ხსნარს ვარდისფერი შეფერილობის ან ჲლორის მჟაფიო სუნის მიღებამდე*.

ცხელ ხსნარს წვეთობით უმატებენ ორჲლორიანი კალის ხსნარს. ამ მიზნისათვის მოსახერხებელია ბიურეტით სარგებლობა. ორჲლორიან კალას** უმატებენ, სანამ მადნის ხსნარი კოლბაში არ გახდება სრულიად უფერული, და ჲედმეტად კიდე 1—2 წვეთს. ყვითელი ფერის შეფერილობის გაჲრობა ჰარგად შეიმჩნევა თეთრი ჲალაღის ფურცლის ფონზე. კოლბას ხსნარით აცივებენ (ონკანის ჲვეშ) და შემდეგ უმატებენ 10 მლ 5%-იან სულემის ხსნარს. ხსნარი საჲიროა დავისხათ სწრაფად, რადგან ნელი დასხმისას შეიძლება წარმოიჲმნას ორჲლორიანი კალის დიდი შეფარდებითი სიჲარბე და გამოიყოს მეტალური გერცხლისწყალი:



მეტალური გერცხლისწყალი კი სწრაფად რეაგირებს პერმანგანატთან.

ჰარგად ჩატარებული აღდგენის შემთხვევაში გამოიყოფა კალომელის აბრეშუმისნარი თეთრი ფერის ნალეჲი. თუ აღდგენა მოხდა მეტალურ გერცხლისწყალამდე, რაც მოსალოდნელია ორჲლორიანი კალის დიდი სიჲარბის შემთხვევაში, მაშინ განსაზღვრისათვის აუცილებელია ავილოთ სამჲლორიანი რკინის ახალი ულუფა და გავიმეოროთ აღდგენა. გაფუჲებულ ნიმუშს, მეტალური გერცხლისწყლის ნალეჲით, გადაღვრიან, ასევე იჲცევიან, თუ სულემის ხსნარის დამატებისას

* ამას იმიტომ იყვებენ, რომ დავენგით ორგანული ნივთიერება, რომელიც ჲშირად შიიპოეება მადნში.

** ორჲლორიანი კალის ხსნარს ამზადებენ ასე: 100—150 გრ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ხსნიან გაცივებით 1 ლ განზავებულ (1:2) მარილის მჟაფიოში. ხსნარს ინახავენ დახურულ ჲურჲელში. ჰავრით დაჲმგვის თიფიდან ასაცილებლად ჲურჲელის ძირზე ათივსებენ მეტალური კალის მარცვლებს.

არ წარმოიქმნა არავითარი ნალექი (დამატებული ყოფილა ორქლორიანი კალის-არასიკმარისი რაოდენობა).

გ ა ტ ი ტ ვ ა. ხსნარს, რომელიც შეიცავს ორგანულენტოვან რკინას, უმატებენ 10—15 მლ დამცველ ნარევს* და აზავენ 2—3-ჯერ ცივი გამობლილი წყლით. ცივ ხსნარს, ნელა, კარგი ნჯღრევისას, ტიტრავენ 0,1 N $KMnO_4$ -ის ხსნარით ერთი წუთის განმავლობაში, უქრობადი ვარდისფერი შეფერილობის მიღებამდე. ფერის შემდგომ გაქრობას (რალაც ღროის გავლის შემდეგ) არ აქცევენ ყურადღებას, რადგან ეს აიხსნება კალიუმის პერმანგანატის ნელი აღდგენით კალიუმ-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 ქანვის) პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით

$$\% Fe = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{Fe}}{g \cdot 10}$$

სადაც N_{KMnO_4} არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა; V_{KMnO_4} — კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობა, რომელიც დიხარჯა გატიტრებაზე, მლ M_{Fe} — რკინის გრამ-ეკვივალენტი, გ — მადნის წონაკი გასატიტრებლად აღებული ხსნარის ალიკვოტურ ნაწილში, გ.

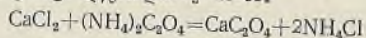
პერმანგანატთან რეაქციაში რკინის გრამ-ეკვივალენტი უდრის ატომურ წონას, რადგან დაჟანგვისას მიმდინარეობს ვალენტობის შეცვლა ერთი ერთეულით; რკინის ქანვის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლეკულური წონის ნახევარს.

საპონტროლო კითხვები

1. სამვილენტოვანი რკინის ხსნარს დაუმატეს ორქლორიანი კალა; ქლორიანი ვერცხლისწყლის შემდგომი დამატებისას აღვილი აქვს ქვემოთ დასახელებულ ეფექტს. რომელი შედეგი უნდა ჩაეთვალოთ სწორად და რატომ არ გამოდგება მუშაობისათვის სხვა შედეგები? ა) არავითარი ნალექი არ წარმოიქმნება; ბ) გამოიყოფა შავი ნალექი; გ) გამოიყოფა ნაცრისფერი ნალექი; დ) გამოიყოფა თეთრი ნალექი.
2. ხსნარს გატიტრის შემდეგ აქვს ქლორის სუნი. დამცველი ნარევის რომელი კომპონენტი უნდა დავუმატოთ, მეტი რაოდენობით განმეორებითი გატიტრებისას?
3. გატიტრისას ხსნარი იღებს ყვითელ ელფერს, თუმცა ქლორის სუნი არ იქვს. დამცველი ნარევის რომელი კომპონენტი უნდა დავუმატოთ.
4. ლაბორატორიაში არა გვაქვს მზად ორქლორიანი კალის ხსნარი; შეიძლება თუ არა შევცვალოთ ის სხვა აღმდგენლით, მაგალითად დავუმატოთ პიდროქსილამინი?
5. ლაბორატორიაში არა გვაქვს მზად ქლორიანი ვერცხლისწყლის ხსნარი; შეიძლება თუ არა ის შევცვალოთ ვერცხლისწყლის ნიტრატით (II)? შეიძლება თუ არა ის შევცვალოთ ვერცხლისწყლის ქანვის ხსნარით მარილმჟავაში?
6. პერმანგანატით გატიტრის დამთავრებიდან 5—6 წუთის შემდეგ ხსნარი გაუფერულდა, სპირობა თუ არა გატიტრის გაგრძელება?

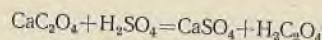
§ 105. კალციუმის ბანსაზღვრა

მეთოდის სქემა. კალციუმის იონს ლეჟავენ მჟაუნმჟავას ან ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, როგორც აღწერილია § 41-ში:

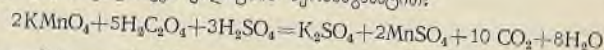


* დამცველი ნარევის (ციმერმან-რეინგარდის ნარევი) დამზადებისათვის 70 გ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ხსნიან 500 მლ წყალში, ხსნარს უმატებენ 125 მლ კონც. გოგირდმჟავას და 125 მლ 85% ფოსფორის მჟავას, რის შემდეგ აზავენ წყლით 1 ლ-მდე. ორგანულენტოვანი მანგანუმის მარილისა და ფოსფორის მჟავას გავლენა განხილული იყო იდრე. გოგირდმჟავას უმატებენ ფოსფორმჟავის კალის ძნელად ხსნადი ნალექის წარმოქმნის თავიდან ასაცილებლად.

კალციუმის ოქსალატის ნალექს, გაფილტვრის და გარეცხვის შემდეგ ხსნაინ ცხელ განზავებულ გოგირდის მქავეაში, ამ ღროს გამოიყოფა კალციუმის ეკვივალენტური მქაუნმქაეას რაოდენობა



მქაუნმქაეას ტიტრირენ კალიუმის პერმანგანატით:



კალციუმის დალექვის მეთოდოქა არაფრით არ განსხვავდება ჭ 41-ში აღწერილისაგან. განსხვავებაა მხოლოდ ნალექის ჩარეცხვაში. წონითი განსაზღვრის ღროს კალციუმის ოქსალატის ნალექს რეცხავენ, მისი ხსნალობის შესამქირებლად 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, უქანასქნელის გოგიდქაეა-ვაში გახსნისას გაიტირება აგრეთვე პერმანგანატით. ამის გამო განსაზღვრის შემდეგი მიიღება გადიდებული. სწორი შედეგის მიღებისათვის ნალექს რეცხავენ არა ამონიუმის ოქსალატის ხსნარით, არამედ ცივი წყლით. აუცილებელია მხედველობაში გექონდეს, რომ კალციუმის ოქსალატი საგრძნობლად იხსნება ცივ წყალშიც კი და ამიტომ ნალექის დიღხანს რეცხვა არ შეიძლება. ფილტრზე ნალექის ძირითადი მასის გადატანის შემდეგ საქმარისია ნალექიანი ფილტრი ავასოთ წყლით 5-6-ჯერ.

ზოგჯერ კალციუმის დალექვისათვის სარგებლობენ მქაუნმქაეას ან ამონიუმის ოქსალატის ტიტრირენ ხსნარით; ამ შემთხვევაში ტიტრირენ კალციუმის ოქსალატის დალექვის შემდეგ ხსნარში დარჩენილ მქაუნმქაეას ანიონების სიჭარბეს. კალციუმის რაოდენობას გამოთვლიან სხვაობით, ერთის მხრივ კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ხსნარის მოცულობასა, რომელიც იხარჯება იმ რაოდენობა მქაუნმქაეას გასატიტრავად, რომელიც დამატებული იყო დალექვისათვის და მეორეს მხრივ კალიუმის პერმანგანატის იმ ხსნარის მოცულობას შორის, რომელიც იხარჯება ფილტრატის გატიტრავაზე კალციუმის ოქსალატის დალექვის შემდეგ. უფრო ზუსტია გატიტრა პირველი ზერხით.

ანალიზის მსვლელობა. უმჯობესია, თუ კალციუმის მარილის რაოდენობა ხსნარში დაახლოებით უღრის გრამ-ეკვივალენტის 1/400 ნაწილს; ამ შემთხვევაში გატიტრავაზე იხარჯება 25 მლ-მდე 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნარი.

კალციუმის მარილის მქაეე ხსნარს უმატებენ 5-6 მლ 1N მქაუნმქაეას და ნარევს აცხელებენ აღულებამდე. ნარევს უმატებენ 2-3 წვეთ მეთილორანეს და ლექავენ კალციუმის ოქსალატს ამონიუმის ტუტის ხსნარის ნელ-ნელა დამატებით, სანამ ინდიკატორის ფერი წითლიდან არ გადავა ყვითელში. იმის შემდეგ, როცა ნალექი მოგროვდება ქიქის ძირზე (დაახლოებით 1 საათის შემდეგ), გამჭვირვალე ხსნარს ფილტრავენ მქვრივ ფილტრზე და ნალექს ქიქაში რეცხავენ დეკანტაციით 2-3-ჯერ ცივი წყლით. შემდეგ ნალექი გადააქვთ ფილტრზე და ქიქის 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 მქირე ულუფებით. შემდეგ ძაბრს დახრინ ქიქაზე და ჩამორეცხავენ ნალექის ძირითად ნაწილს ფილტრიდან ქიქაში, რომელშიც მოვახდინეთ დალექვა.

ძაბრს ამაგრებენ ტიქაზე და ფილტრზე ასხამენ რამდენიმეჯერ 5—10 მილი-ლიტრით ცხელ განზავებულ (1 : 5) გოგირდის მკაფას. ფილტრატს აგროვებენ იმავე ნალექთან ტიქაში, შემდეგ ტიქის შიგთავსს გულდასმით ანჭორევენ და აცხელებენ გახსნამდე. ცხელ ხსნარს ტიტრირებენ 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნარით, უქრობად ვარდისფერის მიღებამდე.

გატიტრების ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება მეთუნეშეკვას მიხედვით კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალუბის დადგენის აღრე აღწერილი მეთოდისაგან. კალციუმის რაოდენობას გრამებში (x) გამოთვლიან ფორმულის მიხედვით:

$$x = N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot 0,001 \cdot M_{Ca}$$

სადაც N_{KMnO_4} -არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალუბა; V_{KMnO_4} — გატიტრებაზე დიხარჯული მანგანუმშეკვა კალიუმის ხსნარის მოცულობა მლ-ში; M_{Ca} — კალციუმის გრამ-ეკვივალენტი.

მეთუნეშეკვას რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ნალექის გახსნის დროს, კალიუმის რაოდენობის ეკვივალენტურია. მეთუნეშეკვას გრამ-ეკვივალენტი მოლვეკულური წონის ნახევრის ტოლია.

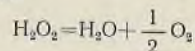
საონტროლო კითხვები

1. შეიძლება თუ არა პერმანგანატმეტრიული განზაღვრისას კალციუმის ოქსალატის ნალექის გასახსნელად გოგირდმკაფას ნაცვლად გამოვიყენოთ შარილმკაფა, აზოტმეფა ან ფოსფორმკაფა? პასუხი განმარტეთ.

2. კალციუმის განზაღვრისათვის მისი მარილის წყალხსნარს დაუმატეს ამონიუმის ოქსალატის ტიტრირი ხსნარი. კალციუმის ოქსალატის დილექვის შემდეგ გაფილტრეს, ფილტრატი შეამკაფეს ძმარმკაფით და გატიტრეს კალიუმის პერმანგანატის ხსნარით. რა შეცდომაა დამეებული? რატომ არ ოქნება სწორი ინალიზის შედეგები აღწერილი მეთოდით?

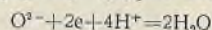
§ 106. წყალბადის ზიშანგის ბანსაზღვრა

წყალბადის ზეჟანგის გასაყიდი პრეპარატი (პერჰიდროლი) შეიცავს 30%-მდე H_2O_2 ; პრეპარატის ზარისხი განისაზღვრება წყალბადის ზეჟანგის პროცენტული შემცველობით. დროთა განმავლობაში წყალბადის ზეჟანგი თანდათანობით იშვლება ჟანგბადის გამოყოფით:

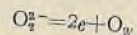


ეს დაშლა შნიშენელოვნად ნელდება ეგრეთ წოდებული სტაბილიზატორების თანაობისას. სტაბილიზატორად უმეტეს შემთხვევებში იყენებენ სალიცილის მკაფას ან ნატრიუმის პიროსულფატს, რომლებსაც მკირე რაოდენობით უმატებენ წყალბადის ზეჟანგის ხსნარს. მაგრამ ხანგრძლივი შენახვისას, სტაბილიზატორების ყოფნის დროსაც კი, წყალბადის ზეჟანგი თანდათანობით იშვლება და წყალბადის ზეჟანგის შემცველობა მკირდება. ამიტომ რეაქტივის ხარისხის შესამოწმებლად საჭიროა განსაზღვროთ წყალბადის ზეჟანგის პროცენტული შემცველობა.

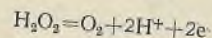
მეთოდის სქემა. წყალბადის ზეჟანგს ახასიათებს ერთდროულად დამჟანგავის და აღმდგენის თვისებები. ეს აიხსნება იმით, რომ ჟანგბადის ვალენტობა წყალბადის ზეჟანგში წარმოადგენს შუალედურს, H_2O და O_2 -ში მის ვალენტობას შორის. როდესაც წყალბადის ზეჟანგი წარმოადგენს დამჟანგავს, ჟანგბად-იონი იერთებს ორ ელექტრონს, მაგალითად რეაქციის მიხედვით:



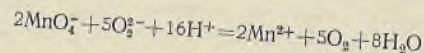
პირველად, მოქმედებს რა, როგორც აღმდგენელი, ჟანგბად-იონი გასცემს თავის ელექტრონებს და წარმოიქმნება ელემენტარული ჟანგბადი:



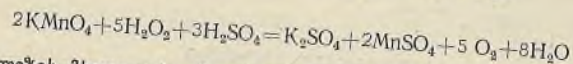
ან



წყალბადის ზეჟანგის დაჟანგვა-აღდგენითი თვისებები განხილული იყო § 98-ში. წყალბადის ზეჟანგის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ მისი როგორც ჟანგვითი, ისე აღდგენითი თვისებები. წყალბადის ზეჟანგის განსაზღვრის პერმანგანატმეტრიული მეთოდი მდგომარეობს მის დაჟანგვაში აღმდგენლის თვისებაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი განტოლების მიხედვით:



ან



ანალიზის მსვლელობა. წყალბადის ზეჟანგის წონას 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. $\frac{34,016}{2} = 17,01$; ცხადია, 100 მლ 0,1N ხსნარი უნდა შეიცავდეს $\frac{17}{10 \cdot 10} = 0,17$ გ წყალბადის ზეჟანგს. პერპიდროლი შეიცავს დაახლოებით

30% წყალბადის ზეჟანგს, ამიტომ ანალიზისათვის უნდა ავწონოთ $\frac{0,17 \cdot 100}{30} \approx 0,6$ გ პრეპარატი.

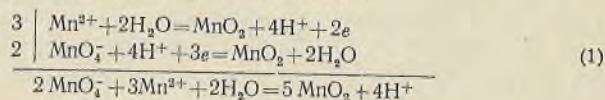
წონას იღებენ ანალიზურ სასწორზე ჩვეულებრივი სიზუსტით. ჯერ წონიან ცარიელ ბიუქსს, ხოლო შემდეგ ასხამენ შიგ 0,5—0,6 მლ პერპიდროლს და ისევ წონიან. ამის შემდეგ ბიუქსში ასხამენ 15—20 მლ წყალს, ხსნარი რაოდენობრივად გადააქვთ 100 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში, ავსებენ ჰლმდე გამოხდილი წყლით და კოლბის შიგთავსს გულდასმით ანჯღრევენ.

განსაზღვრისათვის იღებენ პიპეტით 20 ან 25 მლ ხსნარს. გადააქვთ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 10—15 მლ განზავებულ (1:4) გოგირდმჟავას და კოლბის შიგთავსს ტიტრავენ (გაუცხელებლად) კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ხსნარით უტრობადი ვარდისფერი შეფერილობის წარმოქმნამდე. გატიტვრას იმეორებენ კიდევ 1—2-ჯერ, როგორც ჩვეულებრივად, გამოთვლების დროს მხედველობაში იღებენ გატიტვრისათვის აღებული წონაკის შესაბამის ნაწილს. წყალბადის ზეჟანგის პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

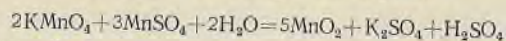
$$\% H_2O_2 = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{H_2O_2}}{g \cdot 10}$$

სადაც N_{KMnO_4} — არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალუბა; V_{KMnO_4} — გატიტვრაზე დახარჯული კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობა, მლ $M_{H_2O_2}$ — წყალბადის ზეჟანგის გრამ-ეკვივალენტი; g — წონაკი, გ.

მეთოდის სქემა. ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილები იჟანგება ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე ხსნარში პერმანგანატით მანგანუმის ორჟანგამდე, ამასთან პერმანგანატის ალსდება აგრეთვე მანგანუმის ორჟანგამდე:

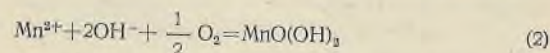


ან



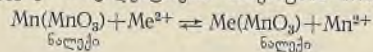
მანგანუმის ორჟანგი გატიტრის დროს გამოიყოფა მურა ფერის ნალექის სახით. ეს იწვევს ზოგიერთ სიძნელეებს გატიტრის დამთავრების განსაზღვრისათვის და ითხოვს მუშაობის განსაკუთრებულ ტექნიკას (იხ. ქვემოთ).

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 ქვეჟანგის ჰიდრატი, რომელიც აღვილად იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით:

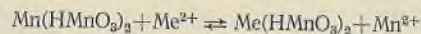


ამრიგად, თუ ხსნარს დავუმატებთ ტუტეს, მაშინ ორვალენტოვანი მანგანუმის ნაწილი იჟანგება არა პერმანგანატით, არამედ ჰაერის ჟანგბადით და გატიტრის შედეგები არ იქნება სწორი. გატიტრისათვის გაცილებით ხელსაყრელი არეა, როდესაც ხსნარს აქვს pH დაახლოებით 5 ან 6. ასეთ პირობებში წყალბად-იონებს კონცენტრაცია საკმარისად შემცირებულია იმისათვის, რომ (1) რეაქციის წონასწორობა გადახრათ მარჯვნივ და ამავე დროს ჰიდროქსილ-იონების კონცენტრაცია არ არის ჯერ კიდევ საკმარისი, რომ შესამჩნევად წავიღეს (2) რეაქცია.

ამ მეთოდით მანგანუმის განსაზღვრის მეორე მნიშვნელოვანი თავისებურებაა შემდეგი. რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი მანგანუმის ორჟანგის ნალექს აქვს მჟავური ხასიათი*. ამიტომ მანგანუმის ორჟანგს შეუძლია ნაწილობრივ მოგვცეს მარილები ზოგიერთ ფუძეებთან ან, ყოველ შემთხვევაში, შესამჩნევად აღსორბიროს სხვადასხვა ფუძეების კატიონები. თუ ხსნარში ძირითადად მოიპოვება ორვალენტოვანი მანგანუმის კატიონები (გატიტრის დასაწყისში), მაშინ ისინი მნიშვნელოვანი ხარისხით იზოჰებიან მანგანუმის ორჟანგით და მასთან ერთად გადადიან ნალექში. ნალექის მიერ წატაცებული ორვალენტოვანი მანგანუმის დაჟანგვა პერმანგანატით მიდის ძალიან ნელა და გატიტრის ბოლო არ არის მკვეთრი. იმისათვის, რომ ორვალენტოვანი მანგანუმის იონები მოვაცილოთ ნალექს და გადავიყვანოთ ხსნარში, საჭიროა ხსნარში შევიყვანოთ სხვა კატიონები, რომლებიც გამოაქვებენ ორვალენტოვანი მანგანუმის იონებს



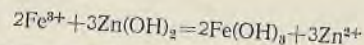
ან



* ხიზი რომ გავუსვით მანგანუმის ორჟანგის ამ თვისებას, მის ფორმულას ხანდახან წერენ მჟავას სახით H_2MnO_3 .

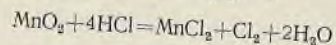
ამ მიზნისათვის გასინჯული კატიონებიდან ყველაზე კარგ შედეგს გვაძლევს Zn^{2+} , ამიტომ პერმანგანატით მანგანუმის იონების გატიტრისას ხსნარში უნდა იყოს თუთიის იონები; ამ შემთხვევაში შეფერილობის შეცვლა ექვივალენტობის წერტილის მახლობლად უფრო მკვეთრად შეიმჩნევა და შედეგები სწორი მიიღება. განხილული მეთოდის ორი 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 მჟავე ხსნარს გატიტრის წინ უმატებენ თუთიის ქანკს.

განხილული მეთოდი ხშირად გამოიყენება მანგანუმის განსაზღვრისათვის, შენადნობებში, მადნებში და წილებში, სადაც ჩვეულებრივად დიდი რაოდენობით შედის რკინა. თუთიის ქანკი ლექავს რკინის იონებს, ამასთან ხსნარში ჩნდება თუთიის იონები, რომლებიც საჭიროა ნალექის მიერ ადსორბირებული მანგანუმის იონების გამოსაძეებლად:

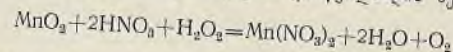


გატიტრას ჩვეულებრივად აწარმოებენ რკინის ჰიდროქსიდის ნალექის გაუფილტრავად. თუ მანგანუმს ტიტრირებენ რკინის მარილების და თავისუფალი მჟავების არათანაოებისას, ხსნარში შეიძლება შევიტანოთ ძალიან ცოტა თუთიის ქანკი (ან შეიძლება სულ არ შევიტანოთ), რადგან გატიტრვა მიმდინარეობს ძალიან განზავებულ ხსნარებში. მაგრამ საჭიროა დავუმატოთ თუთიის ხსნადი მარილი, მაგ. თუთიის სულფატი ან ქლორიდი.

ნეიტრალურ ხსნარებში მანგანუმის განსაზღვრას პერმანგანატის ხსნარის საშუალებით უფრო ხშირად მიმართავენ მანგანუმით მდიდარ მანგანუმის მადნებში. მანგანუმის მინერალები ჩვეულებრივად წარმოადგენენ მანგანუმის სხვადასხვა ქანგეულებს; მაგ. პიროლუზიტი წარმოადგენს მანგანუმის ორქანკს; მანგანუმის ქანგეულების გარდა მადნები შეიცავს კიდევ სილიკატებს რაღაც რაოდენობით და სხვა მინერალების მინარევებს. მანგანუმის მინერალების გასახსნელად მადნებს ამულშავებენ კონცენტრირებული მარილის მჟავათი:



ზოგჯერ გამოიყენება აგრეთვე აზოტის მჟავასა და წყალბადის ზეჟანგის ნარევი:



გახსნის შემდეგ აუცილებელია (პირველ შემთხვევაში) ქლორის ან (მეორე შემთხვევაში) წყალბადის ზეჟანგის სრული მოცილება.

ანალიზის მსვლელობა. წონაკის გახსნა. მადნის წონაკს იღებენ იმ ვარაუდით, რომ მივიღოთ 100 მლ დაახლოებით 0,1N ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილის ხსნარი, ე. ი. დაახლოებით 0,01 გრამ-ექვივალენტი. მანგანუმის ორქანკის გრამ-ექვივალენტი ტოლია მოლეკულური წონის ნახევრისა, ე. ი. $\frac{86,96}{2} = 43,47$. თუ მადანი შეიცავს 50%-მდე მანგანუმის ორქანკს, მაშინ წონაკის სიდიდე უნდა იყოს დაახლოებით 1 გ.

წონაკი გადაქვთ 250—300 მლ ტევადობის ჭიქაში და უმატებენ 15—20 მლ კონცენტრირებულ მარილის მჟავას. ჭიქას დაახლოებენ საათის მინას და აცხელებენ ქურაზე მადნის სრულ დაშლამდე და ქლორის მოცილებამდე. გაუხსნელი ნაშთი

არ უნდა იყოს მუქი ფერის, რაც ნიშანია იმისა, რომ ნაშთი შეიძლება შეიცავდეს რაღაც რაოდენობით მანგანუმს*.

ხსნარი გაუხსნელ თეთრ ნაშთთან ერთად გადააქვთ 100 მლ ტევადობის სა- ზომ კოლბაში. ჰიქსს ავლენენ გამობდილ წყალს და ჩაბრუნებ წყალს ავროვებენ იმავე კოლბაში. სითხე ჰიქსში მიჰყავთ ქღემდე წყლით და კოლბის შიგთავსს გულ- დასმით ანჯღრევენ. ყოველ გატიტრებაზე 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 მჟავე ხსნარს, რომელიც შეიცავს 0,05—0,1 გ მანგანუმს, ათავსებენ 400—500 მლ ტევადობის კონუსურ კოლბაში. ხსნარს წვეთ-წვეთობით უმატებენ ამონიუმის პილროჟანგს (ან ნატრიუმის კარბონატის ხსნარს) სიმღ- რივის წარმოქმნამდე, რომელიც არ ქრება ნჯღრევით. ეს წარმოადგენს იმის ნი- შანს, რომ თავისუფალი მჟავა განეიტრალებულა. სიმღვრივეს ხსნაიან რამდენიმე წვეთ მარილის მჟავაში, წინააღმდეგ შემთხვევაში მანგანუმის ნაწილი შეიძლება აღმოჩნდეს ნალექში ქვეყანგის პილრატის სახით, რომელიც ადვილად იქანება ჰაერის ქანგბადით. გამჭვირვალე ხსნარს უმატებენ წყალში ამღვრულ თუთიის ქანგს. ვიდრე ZnO არ შეწყვეტს გახსნას და კოლბის ძირზე არ დარჩება ZnO -ს თეთრი ნალექი.

თუთიის ქანგით ნეიტრალიზაციის დროს თითქმის ყოველთვის ხდება მოწითა- ლო მურა ფერის რკინის პილროჟანგის ნალექის წარმოქმნა, რადგან მანგანუმის მაღალი ჩვეულებრივად მეტ-ნაკლები რაოდენობით შეიცავს რკინას.

გ ა ტ ი ტ რ ა . როგორც (1) განტოლებიდან ჩანს, რეაქციის შედეგად წარ- მოიქმნება მანგანუმის ორქანგი, რომელიც გამოიყოფა შავი-მურა ფერის ნალე- კის სახით. ამ პირობებში ჩვეულებრივი წესით გატიტრება შეუძლებელია, რადგან ძნელია პერმანგანატის სიჭარბით გამოწვეული შეფერისა და წარმოქმნის შემჩ- ნევა. ამიტომ პერმანგანატის ყოველი ულუფის დამატების შემდეგ საჭიროა რაღაც დროით დაყოვნება, სანამ მანგანუმის ორქანგი 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 მიახლოებით, რისთვისაც პერმანგანატს უმატებენ 1—2 მილილიტრიან ი ულუფებით. საკვლევი ხსნარის მეორე ნაწილის გატიტრისათვის კი კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ხსნარის საჭირო რაოდენობას უმატებენ უცხაო, თითქმის მთლიანად და უკანასკნელ 1—2 მლ ნელა, წვეთობით**. გაცხელებით მანგანუმის ორქანგი კოაგულირდება უფრო სწრაფად. გარდა ამისა, დაკვირვება ადვილდება იმით, რომ ეკვივალენტობის წერტილის მახლობლად, როცა მანგანუმის იონების კონცენტრაცია საგრძნობლად მცირდება, მანგანუმის ორქანგის ნალექი, მორევის შედეგად, საკმაოდ, კარგად კოაგულირდება. მიუხედავად ამისა, ნალექს დიდი მო- ცულობა უჭირავს და ამიტომ გატიტრის წინ საკვლევი ხსნარს აზავებენ წყლით.

* ამ შემთხვევაში ნაშთს გაფილტვრით აცილებენ, ახურებენ და ალღობენ სოდასთან პლატი- ნის ტიგელში. შენალოვს შლიან მარილის მჟავით და მიღებულ ხსნარს უმატებენ ძირითადად.

** ამის ნაცვლად ზოგჯერ შემდეგ ხერხს მიმართავენ. საანალიზოდ აზომილ საკვლევი ხსნარის

მცირე ნაწილს $\left(\text{დაახლოებით } \frac{1}{5} \right)$ გადაიტანენ სუფთა სინჯარაში ან სხვა ჰიქსში, იწყებენ ხსნარის

ძირითადი ნაწილის გატიტრებას პერმანგანატის დიდი ულუფებით. როცა ასეთი გატიტრისას მივი- დებთ კალიუმის პერმანგანატის შესამჩნევ სიჭარბეს, საკვლევი ხსნარს სინჯარიდან უმატებენ გადა- ტანილ ნაწილს და გატიტრებას აგრძელებენ ნელა, წვეთობით.

მსგავს ხერხს იყენებენ აგრეთვე სხვა შემთხვევებში, განსაკუთრებით კი, როცა საკვლევი ხსნარი გვიცხვანსაზღვრული რაოდენობით.

გატიტერის ტექნიკა ასეთია: საანალიზოდ მომზადებული ხსნარს ანზავებენ აღულებული წყლით 250—300 მლ-მდე და იწყებენ გატიტერას. კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ყოველი ახალი ულუფის დამატების შემდეგ კოლბის ტრიალით ძლიერად ანჯღრევენ მის შიგთავსს. შემდეგ აცდიან, სანამ წარმოქმნილი მანგანუმის ორჟანგის მურა ფერის ნალექი ცოტა არ დაილექება და აკვირდებიან სითხის ფერს ნალექის ზემოთ.

რაც უფრო ვუახლოვდებით ეკვივალენტობის წერტილს, მანგანუმის ორჟანგის კოლოიდური ხსნარის კოაგულაცია სულ უფრო ჩქარა მიმდინარეობს და მანგანუმის ორჟანგი მკერძი 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 მივაქციოთ, რომ სითხე კოლბაში თითქმის აღულებამდე იყოს გაცხელებული. უფრო მოხერხებულია ხსნარის დაწმენის დროს კოლბა დაეადგათ წყლის აბაზანაზე (ან ჩაედგათ ცხელ წყალში). საჭიროების 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 დამატების 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 აცდიან, 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 მეთუნეაზე. ამ რეაქტივის დროს პერმანგანატი აღსდგება ორ ეკვივალენტოვანად და კალიუმის პერმანგანატის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია მოლექტულის წონის $\frac{1}{5}$, ხოლო ორეკვივალენტი მანგანუმის გატიტერისას პერმანგანატი აღსდგება მანგანუმის ორჟანგამდე და, ცხადია, კალიუმის პერმანგანატის გრამ-ეკვივალენტი უდრის მოლექტულის წონის $\frac{1}{5}$. ამიტომ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა, მანგანუმის განსაზღვრის შემთხვევაში შეადგენს მეთუნეაგას მიხედვით დადგენილი ნორმალობის $\frac{2}{5}$ -ს. ამრიგად, თუ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობას, რომელიც დადგენილია მეთუნეაგას მიხედვით აღვნიშნავთ N_0 და იმავე პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობას Mn^{2+} რეაქტივის მიხედვით N_x -ით, მაშინ:

$$N_x = \frac{3}{5} N_0.$$

სხვაწარად განხილული რეაქციის მიმართ 0,1N კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის დასამზადებლად საჭირო იყო აგველო კრისტალური კალიუმის პერმანგანატის მეტი რაოდენობა (გრამმოლეკულის $\frac{1}{5}$). რადგა სინამდვილეში აღებული იყო ნაკლები რაოდენობა (გრამმოლეკულის $\frac{1}{5}$) ამ ხსნარის ნორმალობა გამოისახება ნაკლები რიცხვით. ცხადია, ანალიზის შედეგების გამოსათვლელად საჭიროა მქაუნძეყვას მიხედვით დადგენილი კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა გავამრავლოთ კოეფიციენტზე $\frac{3}{5} = 0,6$ მაშინ:

$$\%M_n = \frac{0,6 \cdot N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot \mathcal{M}_n}{g \cdot 10}$$

სადაც N_{KMnO_4} არის კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის ნორმალობა; V_{KMnO_4} — გატიტვრაზე დახარჯული კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის მოცულობა, მლ; $\mathcal{M}_n$ — მანგანუმის გრამ-ეკვივალენტი; g — მადნის წონაჟი გასატიტრად აღებული ხსნარის ალიკვოტურ ნაწილში, გ.

ორეკლენტოვანი მანგანუმი გატიტვრის დროს იყანგება ოთხეკლენტოვანმდე, ამიტომ

$$\mathcal{M}_n = \frac{A_{Mn}}{2},$$

სადაც A_{Mn} — არის მანგანუმის ატომური წონა.

საკონტროლო კითხვები

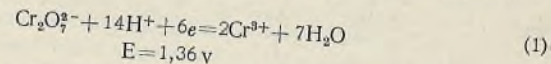
1. დაგვიწერეთ ორეკლენტოვან მანგანუმსა და პერმანგანატს შორის რეაქციის განტოლება, აგვიხსენით სწორი გატიტვრისათვის რატომია საჭირო ხსნარის pH-ის გაზრდა.
2. როგორი შეცდომა (დადებითი თუ უარყოფითი) მიიღება, თუ პერმანგანატით მანგანუმის გატიტვრის დროს pH გაზრდის მიზნით დავუმატებთ ნატრიუმის პიღროჟანგის ხსნარს?
3. ჟეჟმით ჩამოთვლილ რომელ შემთხვევაშია მიზანშეწონილი თუთიის ჟანგის მაგვირად იგილოთ თუთიის სულფატი; აგვიხსენით ასეთი შეცდომა რატომ არ არის სწორი სხეა შემთხვევებში? ა) მანგანუმის მარილის ნეიტრალური ხსნარის გატიტვრა; ბ) მანგანუმის მარილის მქავე ხსნარის გატიტვრა; გ) მანგანუმის გატიტვრა მქავეში თუჯის გახსნის შემდეგ.
4. შეიძლება თუ არა მანგანუმის გატიტვრა ალუმინის მარილების თანაობისას? ჟრომის მარილების? რკინის მარილების? კალციუმის მარილების? დიდი რაოდენობა ჟლორიდების თანაობისას?

**ბიქრომატიტ, ბრომატიტ და მანადატიტ ბატიტვრბ.
თხევადი ამაღგამეზისა და რედუქტორების
გამოყენება**

§ 108. ბიქრომატიტ, ბრომატიტა და მანადატიტ ბატიტვრის
მიმოღების ზოგადი დახასიათება

როგორც აღნიშნული იყო (იხ. § 103) პერმანგანატის დიდი ჟანგვითი პოტენ-
ციალი ზოგჯერ ნაკლად შეიძლება ჩაითვალოს, რადგან რეაქციები ზოგიერთ
შემთხვევაში არ მიემართება ერთი სტექიომეტრიული განტოლებით. ამიტომ სა-
მუშაო ხსნარებელ ხშირად სხვა დამჟანგავებსაც იყენებენ. მათგან უფრო გავრცე-
ლებულია და მოხერხებული ბიქრომატი, ვანადატი და ბრომატი.

ბიქრომატიტ გატიტვრა. $K_2Cr_2O_7$ -ის სამუშაო ხსნარს ჩვეულებრივ ამზადებენ
სუფთა პრეპარატის ზუსტი წონაის გამოყენებით. ხსნარი შენახვისას კარგი მდგრა-
დობით ხასიათდება. სხვადასხვა ნივთიერების გატიტვრისას ხდება აღდგენა სამ-
ვალენტოვან ქრომამდე:



წარმოქმნილი სამვალენტოვანი ქრომის მარილები ხსნარს მწვანედ შეფერავს
(ზოგჯერ ტემპერატურისა და სხვა პირობების მიხედვით — იისფრად). ამიტომ,
მიუხედავად ბიქრომატის იონების ინტენსიური შეფერვისა, აუცილებელია ინდი-
კატორის გამოყენება, ინდიკატორად ჩვეულებრივ დიფენილამინს ან ფენილანტ-
რანილმეფას იყენებენ.

ბიქრომატ-იონების ჟანგვითი პოტენციალი ძლიერაა დამოკიდებული ხსნარის
მეფიანობაზე. (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 ბიქრომატიტ გატიტვრა აუცილებელია წარმოებდეს ძლიერ მეფე არე-
ში, გატიტვრის დროს ხსნარი წყალბადის იონების მიმართ უნდა იყოს დაახლოე-
ბით 1N.

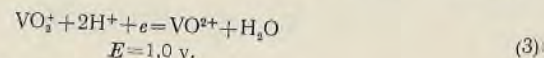
კალიუმის ბიქრომატის სამუშაო ხსნარით შეიძლება თითქმის ყველა იმ ნივთიე-
რების განსაზღვრა, რომელთაც საზღვრავენ კალიუმის პერმანგანატიტ. გამოწა-

კლის წარმოადგენს ისეთი შემთხვევები, როცა აუცილებელია ძლიერ დიდი ენდო-
ვითი პოტენციალის გამოყენება, როგორც მაგალითად, ოთხვალენტოვანი ვანა-
დიუმის, წყალბადის ზეფანგის, ნიტრიტებისა და სხვათა გატიტრის დროს. კა-
ლიუმის ბიქრომატით გატიტრას (ქრომატმეტრიას) იყენებენ სამვალენტოვანი
რკინის განსაზღვრისათვის, მისი აღდგენის შემდეგ. კალიუმის ბიქრომატით ვა-
ტიტრის დროს სხვადასხვანაირი აქტიური შუალედი პროდუქტების წარმოქმნას
არ ამჩნევენ ან მათ უფრო ნაკლები მნიშვნელობა აქვს, ვიდრე პერმანგანატით
მუშაობის დროს.

გატიტრა ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მარილების ხსნარებით. ხუთვალენ-
ტოვანი ვანადიუმის ნაერთები წარმოადგენს დამჟანგავებს, ამასთან ვანადიუმი შეი-
ძლება აღდგეს სხვადასხვა (4,3 და 2) ვალენტობამდე, ეს გარემოება ერთგვარ უხერ-
ხელობას ქმნის, რადგანაც ყოველთვის აუცილებელია მხედველობაში იქნეს მი-
ღებული ზუსტად განსაზღვრული პირობები.

ყველაზე უფრო მარტივი იქნება აღმდგენლის ხსნარი გატიტრის მანამდე, ვიდ-
რე ხსნარში ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მცირე სიჭარბეს არ მიიღებენ. ამ
დროს, გატიტრის საწყის სტადიებში, შესაძლებელია ორი და სამვალენტოვანი
ვანადიუმის ნაერთების წარმოქმნა, მაგრამ ისინი ირეაგირებენ ხუთვალენტოვანი
ვანადიუმის ხსნართან ოთხვალენტოვანი ვანადიუმის ნაერთების წარმოქმნით. თუ
გატიტრის დროს ინდიკატორად ფენილანტრანის მჟავას იყენებენ, მაშინ მისი
შეფერვის ცვლილებას შეამჩნევენ როდესაც ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის კვა-
ლი წინასწარობაში იქნება ოთხვალენტოვანთან.

ვანადიუმის მარილები ხსნარში სხვადასხვა კომპლექსური იონების სახითაა,
ასე მაგალითად, ხუთვალენტოვანი ვანადიუმი წარმოქმნის ვანადილის VO_3^+ მა-
რილებს, აგრეთვე პოლიიონის $V_5O_{14}^{3+}$ ნაერთებს და სხვ. (ხსნარის მჟავიანობისა
და ანიონური შედგენილობის მიხედვით), ამიტომ აღდგენის რეაქციის განტოლება,
მხოლოდ მიახლოებითაა:



(გოგირდმჟავას მიმართ 0,5N ხსნარში).

ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის მარილის ხსნარებით გატიტრის მეთოდები
დამუშავებულია უმთავრესად ვ. ს. სირაკოვსკის მიერ თანამშრომლებთან ერთად*.
დამჟანგავის საბუთად ხსნარად იყენებენ ხუთვალენტოვან ვანადიუმს, ხოლო აღმ-
დგენლის საბუთად ხსნარად — სამვალენტოვანს. ვანადიუმის სხვადასხვა ვალენ-
ტობის ნაერთთ ტიტრებაზე დამყარებული მეთოდების გამოყენება გაერთიანე-
ბულია ვანადატმეტრიის სახელწოდებით.

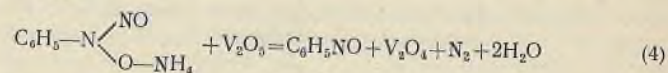
სისტემის $VV + e = VIV$ დაჟანგვის პოტენციალი უფრო მცირეა, ვიდრე ადრე,
აღწერილი დამჟანგავებისა. ჩშირად საჭიროა პოტენციალის გადიდება. ამას ალ-
წევენ ხსნარის მჟავიანობის გაზრდით. ასე, 5N გოგირდმჟავას ხსნარში სისტემის,
(3) პოტენციალი უდრის 1,1 v**.

* В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко. Ванадатометрия, Металур-
гия, 1950.

** ვ. ს. სირაკოვსკი და ი. ვ. კლიმენკო პოტენციალის დამოკიდებულებას
ხსნარის მჟავიანობაზე თვლიან ვანადატმეტრიის მნიშვნელოვან თავისებურებად და მის უპირა-
ტესობად სხვა მეთოდებთან შედარებით. ამასთან, მეტი წილი სხვა დამჟანგავების უმჯობესი პო-
ტენციალი ძლიერად დამოკიდებული არის მჟავიანობაზე, სისტემის VV/VIV პოტენციალის მცირე,
მნიშვნელობა უფრო მეთოდის ნაკლია. ვანადატმეტრიაში საბუთად ლირსება მდგომარეობს ვა-

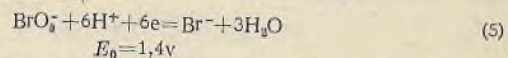
სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ჩვეულებრივ ამზადებენ ქიმიურად წმინდა პრეპარატის ამონიუმის ვანადატის NH_4VO_3 ზუსტი წონაჟიდან. წონაჟს ხსნიან წყალში, შემდეგ ხსნარს უმატებენ ჰარბ გოგირდმჟავას (იმ ანგარიშით, რომ საბოლოო მოცულობაში გოგირდმჟავა $6N$ იყოს) და აზავებენ წყლით საზომ კოლბაში. ხსნარი შენახვისას საესებით 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, როგორიცაა კუპფერონი, დიმეთილგლიოქსიმი და სხვ.

23-ე პარაგრაფში აღნიშნული იყო, რომ მჟავე ხსნარში კუპფერონი ლექავს რკინას, ტიტანს, ცირკონიუმს და სხვ. ნალექებს ჩვეულებრივ ახურებენ და წონიან ქანგულუბის სახით. ამის ნაცვლად შეიძლება ნალექის გაფილტვრით გამოყოფა, გარეცხვა და დამუშავება ჰარბი ამონიუმის ვანადატის სამუშაო ხსნარით. კუპფერონი, რომელიც აღრე ამა თუ იმ კატიონით იყო შეკავშირებული, გახურებისას იჟანგება ხუთვალენტოვანი ვანადიუმით. რეაქცია მიდის შემდეგი განტოლების მიხედვით*.

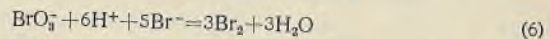


შემდეგ ხუთვალენტოვანი ვანადიუმის ნაშთს ტიტრებენ ორვალენტოვანი რკინის მარილით ფენილანტრანილმჟავას თანაობისას.

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 ბრომიდი-იონებს შორის (5) წონასწორობა შეუძლებელია, რადგან ისინი ურთიერთქმედებენ და გამოიყოფა ელემენტარული ბრომი:



ამგვარად, დამჟანგავს არსებითად ბრომი წარმოადგენს, რომლის პოტენციალი ვაცილებით უფრო მცირეა, ვიდრე ბრომატისა:



საბოლოო პროდუქტია ბრომი-იონი: ამგვარად, განტოლების შედგენისა და სტექიომეტრიული გაანგარიშებისათვის შეიძლება (5) რეაქციის სქემით სარგებ-

ლენტოვნების შეცდომა დამყარებული მთელი წყება მეთოდების გამოყენებაში. ამ მეთოდების უკანასკნელი ეტაპი — გატიტრვა — ჩვეულებრივ შეიძლება შესრულებულ იქნეს სხვა სამუშაო ხსნარებით (პერმანგანატით, ბიქრომატით).

* რეაქცია სინამდვილეში უფრო რთულია და კუპფერონის დიჟანგავზე დახარჯული ვანადიუმის რაოდენობა ძლიერაა დამოკიდებული რეაქციის შესრულების პირობებზე. ამიტომ მეთოდი გამოსადეგია გარკვეული რეცეპტის მხოლოდ ზუსტად დაცვისას.

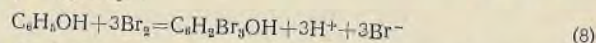
ლობა. კალიუმის ბრომატის ეკვივალენტი უდრის $\frac{2}{6} \cdot \frac{1}{100}$, იმის მიუხე-

დავად, გამოიანგარიშებენ მას (5) განტოლების მიხედვით, თუ მხედველობაში მიიღებენ პროცესის საფეხურებრივ მსვლელობას (6 და 7 განტოლება).

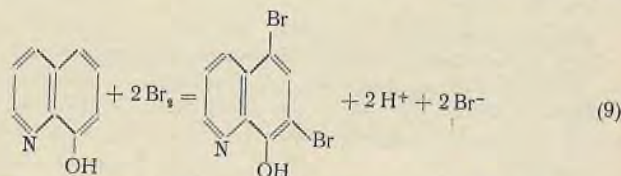
სამუშაო გატიტრულ ხსნარს ჩვეულებრივ ამზადებენ კალიუმის ბრომატის $KBrO_3$ -ის წმინდა პრეპარატის ზუსტი წონაყიდან. საჭირო შემთხვევაში ხსნარის ნორმალუბას აღგენენ იოდმეტრიული მეთოდით. ხსნარი მდგარიდა შენახვისას. ხშირად ხსნარის მომზადებისას მას უმატებენ ჭარბ კალიუმის ბრომიდს, რათა მტავე ხსნარში ტიტვრის დროს გაადვილდეს ბრომის გამოყოფა [იხ. (6) განტო-

ლება]. კალიუმის ბრომატს ზოგჯერ იყენებენ სამეალენტოვანი დარიშხანისა და სტი-
ბიუმის გასატიტრავად, განსაკუთრებით, როცა ისინი მიიღება გადადენის შემდეგ
ძლიერ მარილმტავე ხსნარში აქროლადი ქლორიდების სახით (იხ. § 26).

მაგრამ უფრო დამახასიათებელია კალიუმის ბრომატის გამოყენება $[KBr$ -ის
სიჭარბისას 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
ნივთიერების შემცველობის განსაზღვრა. ამასთან, ბევრი ორგანული ნაერთის
ბრომირება მიმდინარეობს განსაზღვრული სტექიომეტრიული 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 მარილმტავეში და გამოყოფილ ოქსიქინოლინს ტიტრავენ
(KBr -ის თანაობისას) ბრომატის ხსნარით. ოქსიქინოლინი რეაგირებს ოთხ ატომ
ბრომთან:



ინდიკატორად იყენებენ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს. შეფერვის შეუქ-
ცევადობის გამო (იხ. § 99) გატიტვრა საჭიროებს ერთგვარ ჩვევებს. ამიტომ
ზოგჯერ უმატებენ $KBrO_3$ -ის ტიტრთან ხსნარს გარკვეული სიჭარბით, ამ დროს
გამოიყოფა ბრომი, შემდეგ ბრომის ნაშთს საზღვრავენ იოდმეტრიული მეთოდით.

§ 109. ბიპრომატით ბატიტვრა (ბრომატმეტრია)

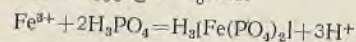
კალიუმის ბიპრომატის სამუშაო ხსნარის მომზადება. კალიუმის ბიპრომატის
მინარეგებისაგან განთავისუფლებისათვის მას გადააკრისტალებენ, მიღებულ პრე-
პარატს აშრობენ საშრობ კარადაში 130°C -ზე და ინახავენ დახურულ ქილაში. გამომ-
შრალი მარილი ჰიგროსკოპიული არ არის და მისი უშუალოდ გამოყენება შესაძ-
ლებელია სამუშაო ხსნარის მოსაზადებლად.

$K_2Cr_2O_7$ -ის თითოეული მოლეკულა აღდგენის დროს იერთებს 6 ელექტრონს ამიტომ ბიქრომატის 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, წონაქს ხსნიან წყალში და ხსნარს აზავენ 1 ლ-მდე *.

კალიუმის ბიქრომატის 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 ფენილანტრანოლმეთას** და სხვ. ეს ინდიკატორები ჰარბი კალიუმის ბიქრომატით იჟანგება და წარმოქმნის მურა-იისფერ პრაოდუქტებს. დამჟანგავ-აღმდგენელი ინდიკატორების დაწვრილებითი დახასიათება და დაჟანგვის ქიმიზმი განხილულია § 99.

სამვალენტოვანი რკინის ორვალენტოვნამდე დაჟანგვის პოტენციალი ($E_0 = -0,77$ v) საკმაოდ ახლოსაა დიფენილამინის გადასვლის პოტენციალთან ($E_{red} = -0,76$ v). ამიტომ დიფენილამინი ნაწილობრივ იჟანგება სამვალენტოვანი რკინით. ეს რეაქცია ნელა მიდის, მიუხედავად ამისა, დიფენილამინის შეფერვა წარმოქმნება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე, რადგან გატიტვრისას სამვალენტოვანი რკინის იონების კონცენტრაცია სულ უფრო მეტად იზრდება. ამის თავიდან ასაცილებლად ხსნარს გატიტვრის წინ უმატებენ H_3PO_4 ; იგი სამვალენტოვანი რკინის იონებთან წარმოქმნის კომპლექსურ ნაერთს:



ამის გამო სამვალენტოვანი რკინის თავისუფალი იონების კონცენტრაცია მცირდება და დიფენილამინის დაჟანგვა არ ხდება.

ფენილანტრანოლმეთას გადასვლის უანგვითი პოტენციალი ($E_0 \approx 1$ v) გაცილებით უფრო დადებითია, ვიდრე სამვალენტოვანი რკინის პოტენციალი: ამიტომ ფენილანტრანოლმეთას ინდიკატორად გამოყენებისას ფოსფორმეთას 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 მეთალის ამაღვამით (იხ. აგრეთვე § 100).

სამვალენტოვანი რკინა აღვილად აღდგება თუთიის, ტყვიის, კადმიუმის ბისმუტისა და სხვა ამაღვამით.

თუთიის (ფრთვე კადმიუმისა და სხვა მეთალების) ამაღვამის აზადებენ შემდგენიარად. ელექტროქურათა ღებენ ფაფურის სამკუთხედს და მასზე დგამენ ფაფურის ჯამს. ჯამში ასხამენ $100-130$ გ მეთალურ ვერცხლისწყალს ($8-10$ მლ) და უმატებენ $10-20$ მლ ($1:5$) განზავებულ მარილმეთას, ეს საჭიროა ჟანგულების აჰკის გასახსნელად, რომელიც ჩვეულებრივ ფორავს გასახს-

* $K_2Cr_2O_7$ -ის ნეიტრალური ხსნარის შემცველი ბიურეტი რამდენიმე ხნის შემდეგ ჭუჭყიანდება, ბიურეტის შიგა გვერდები აღარ სველდება და ხსნარი ცალკეული წვეთებით ეცვრის მათ. მოცულობის თვლაში რომ შეცდომა ავიცილოთ, ამისათვის საჭიროა ბიურეტის დროდადრო გასუფთავება ან მექანიკურად (ჭაგრისით), ან ტუტის კონცენტრირებული ხსნარით.

** ინდიკატორს აზადებენ 1 გ ნივთიერების 100 მლ კონცენტრირებულ გოჯირდმეთაში გახსნით. ფენილანტრანოლმეთას გახსნა, ამას გარდა, შესაძლებელია ტუტის ან სოდის ხსნარში.

ნელ მეტალს. შემდეგ შეიქმნა 3 გ მარცვლოვანი მეტალური თუთია (ან სხვა მეტალი), ჯამში მოთავსებული ნარევის ატყელბენ და ურევენ მინის წკირით. რამდენიმე ხნის შემდეგ (5—10 წუთი) მეტალი იხსნება ვერცხლისწყალში*. იმის შემდეგ, რაც გახსნა დამთავრდება, თხევად ამაღამის გადასამენ სქელვლუბიან შუშაში, რომელსაც კარგად მორგებული რეზინის საცობი აქვს (საცობი 2/3-ზე უნდა იყოს ჩასული შუშის ყელში). ამაღამის მოსაცილებლად მარილმკვასიან სარგებლობენ გამყოფი ძაბრით.

ელემენტის ალდგენისა და ალდგენის დამთავრების შემდეგ ამაღამის მოსაცილებლად მუშაობის პირობების მიხედვით იყენებენ სამ სხვადასხვა ზერხს:

1. გაზომილი მოცულობის საკვლევ ხსნარს ანჯღრევენ ამაღამისთან სპეციალურ ხელსაწყოში ან გამყოფ ძაბრში. ალდგენის შემდეგ ამაღამის გადმოსახამენ და იმავე ხელსაწყოში ტიტრავენ საკვლევ ხსნარს.

2. საკვლევი ხსნარის მოცულობის გაუზომლად შეიქმნა მისი რომელიღაც რაოდენობა რეზინის საცობიან მშრალ შუშაში და მას უმატებენ ამაღამის, აგრეთვე შეიძლება შუშასა და ამაღამის წინასწარ გაველოს საკვლევი ხსნარი. ალდგენის შემდეგ აიღებენ ხსნარის გარკვეულ მოცულობას, გადაიტანენ საზომ კოლბაში და ტიტრავენ.

3. გაზომილი მოცულობის საკვლევ ხსნარს ანჯღრევენ ამაღამისთან ერთად ვიწრო შუშაში ან კარგად მორგებულ საცობიან ცილინდრში. ალდგენის შემდეგ შუშაში ასხამენ 10—30 მლ ოთხქლორიან ნახშირბადს. ეს ნივთიერება წყალში არ იხსნება. მისი კუთრი წონა უდრის 1,6. ამგვარად, ოთხქლორიანი ნახშირბადის ფენა აცალკევებს ამაღამისა და წყლის ფენას. ამის შემდეგ, ფრთხილი მორევის შემდეგ, ტიტრავენ საკვლევ ხსნარს.

ამაღამებთან მუშაობისას ყველა შემთხვევაში აუცილებელია შუშებისათვის კარგი საცობების შერჩევა. ამას გარდა, ნჯღრევის დროს, რაც ჩვეულებრივ 5—10 წუთს გრძელდება, დროგამოშვებით სჭირია საცობის მოხსნა და წყალბადის გამოშვება. წყალბადის გამოყოფა ზოგჯერ ძლიერდება, განსაკუთრებით, თუ ხსნარში არის დარიშხანის, სტიბიუმისა და სხვა მეტალების მინარევები, რომლებიც ალდგება, მაგრამ ვერცხლისწყალში არ იხსნება და წარმოქმნის წვრილ ფხვნილს. ამ ფხვნილის ზედაბირზე იწყებს გამოყოფას წყალბადი. წნევის მომატების გამო ნჯღრევის დროს შეიძლება მოხდეს ხსნარისა და ვერცხლისწყლის გაშხვდება. ვერცხლისწყლის ორთქლი წამლავს ჰერს შენობაში. ამიტომ ნჯღრევის დროს საცობი მაგრად უნდა დაეხუროს. დროგამოშვებით შუშის ნჯღრევას შეწყვეტენ, შემდეგ ამოწევენ საცობს, რათა შეამცირონ წნევა შუშაში და ზელახლა აგრძელებენ ნჯღრევას.

რედუქტორის გამოყენება. რედუქტორების ზოგადი დიხასიათება მოცემულია მე-100 პარაგრაფში. რედუქტორის ავსებენ მეტალური კადმიუმით, ნიკელით ან ბისმუტით და საკვლევ ხსნარს აღსადგენად ატარებენ მეტალის ფენაში.

რედუქტორის შესავსები კადმიუმის მიღება კარგად ზერხდება კადმიუმის სულფატის კონცენტრირებული (20—30%-იანი) ხსნარის ელექტროლით 3—6 A დენის ძალის გამოყენებით. ანოდოდ იღებენ პლატინას ან უკეთესია, მეტალური კადმიუმის დირფიტას, კათოდოდ შეიძლება მეტალური პლატინის, რეინის და სხვ. აღება. დენის საცმარისი სიმკვრივის დროს მეტალური კადმიუმის მიღება რბილი ბოჭკოს სახით, რაც ძლიერ მოხერხებულია მუშაობისათვის, ამგვარადვე შეიძლება მეტალური თუთიის მიღება, მაგრამ თუთიის ბოჭკოები უფრო უხეშია.

* ხშირად გახსნისა და გაცივების შემდეგ მიიღება მკირე რაოდენობით მყარი თუთიის ამაღამა, მას ინახავენ ცალკე ბოუქსში ან სინჯარაში და იყენებენ ამაღამის ახალ ულუფის მოსამზადებლად იმის მიხედვით, რაც ვერცხლისწყალში გახსნილი თუთია დიხარება ალდგენაზე.

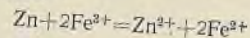
კიდმიუმისა და ტყუილ ადგენა შეიძლება აგრეთვე ზურბულშელას ან საშუალო ზომის, არამსხვილი (დაახლოებით 2—3 მმ დიამეტრის) მარცვლების სახით. მეტალური ზისმუტი მსხვრევალია, ამიტომ ზისმუტის რედუქტორის მოსამზადებლად მეტალს ჩვეულებრივ აწვრთნიან როდინში და შემდეგ კრიან ორ საცერში ისე, რომ აირჩეს მარცვლების საშუალო ზრატკია 2—3 მმ დიამეტრით.

რედუქტორის ასევე შეიძლება აგრეთვე აღებულ იქნას მარცვლოვანი თუთია. აღდგენისას თუთიის ნაწილი იხარება მკაცრად რეაქციაზე. იმისათვის, რომ შენეულდეს მკაცრად გახსნა, თუთია უნდა დაიფაროს ამალგამით. ამისათვის თუთიის მარცვლებს მცირე ხნით ჩაყრიან $HgCl_2$ -ის 1%-იან ან $Hg(NO_3)_2$ -ის განზავებული აზოტმჟავითი შემზავებულ ხსნარში. შემდეგ თუთიას რეცხავენ წყლით და ათავსებენ რედუქტორში.

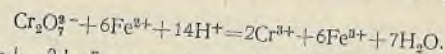
რედუქტორში მეტალის ჩაწყობისას მეტალის ნაწილაკები ძლიერ არ უნდა შეამჭიდროვონ. თუმცა ჯერადლება უნდა მიეკეცეს, რომ ზურბულშელას ან მარცვლებს შორის არ დარჩეს დიდი ნაპრალები, ასეთ ნაპრალებში ხსნარის ნაწილი შეიძლება გაიაროს ისე, რომ ვერ მოასწროს აღდგენა. მეტალს რედუქტორში ინახავენ წყლის ფენის ქვეშ. ძალიან მნიშვნელოვანია, რომ აღდგენის დროს მეტალი არ შეეხოს პერს. ამიტომ სითხე რედუქტორიდან მთლიანად არ უნდა გადაღვარდეს არამედ თანდათან დაუმატონ ხსნარი ან გამრეცხი სითხე მეტალის ფენის დონის ცოტა მაღლა. მეტალის ფენა რედუქტორში უნდა იყოს არა ნაკლებ 6—8 სმ.

რკინის განსაზღვრა. მე თ ო დ ი ს ს ქ ე მ ა. მაღანში 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 ამალგამით. თუთიით აღდგენის დროს ხდება რეაქცია:



შემდეგ ორვალენტოვან რკინას ტიტრატენ ბიკრომატით გარე ან შიგა ინდიკატორით:



ან ა ლ ი ს მ ს მ ჯ ლ ო ბ ა. ა მ ა ლ გ ა მ ი თ ა ლ დ გ ე ნ ა. ამალგამიან შუშის გამოვლებენ პირველად მცირე რაოდენობებით რკინის (III) ქლო-



ნახ. 92. ამალგამატორი.

რიდის განსაზღვრავად მომზადებულ ხსნარს. ყოველი გამოვლების შემდეგ ხსნარს კი არ გადაღვრიან ნიუარაში, არამედ წინასწარ ასხამენ ჯამში ან კიქაში (დასაწდომად), რადგან მოსალოდნელია ვერცხლისწყლის დაკარგვა. შემდეგ ამალგამიან შუშაში ასხამენ დაახლოებით 60—70 მლ საცვლევ ხსნარს, ხურავენ შუშას რეზინის საცობით და 5—10 წუთის განმავლობაში ძლიერ ანჯღრევენ. ამის შემდეგ იღებენ 2—3 მლ ხსნარს სამვალენტოვანი რკინის იონების თანაობაზე შესამოწმებლად.

აღდგენა დამთავრებულად ითვლება, თუ ხსნარის აღებულ სინჯზე ამონიუმის როდანიდის დამატებისას არ წარმოიქმნება წითელი შეფერვა. შემდეგ შუშვიდან პიპეტით იღებენ მიღებული ხსნარის ნაწილს და გადააქვთ კონუსურ კოლბაში გასატიტრებლად.

აღდგენისათვის შეიძლება აგრეთვე სარგებლობა სპეციალური ხელსაწყოთი—ამალგამატორით (ნახ. 92). ხელსაწყოთს ქვედა ნაწილი, ონკანის ქვეშ, განკუთვნილია აღდგენის დამთავრებისთანავე ამალგამის ჩასასხმელად. ამალგამატორთან მუშაობის წესი შემდეგია. ხელსაწყოთს ქვედა გაფართოებულ ნაწილს ავსებენ ამალგამით, შემდეგ ხურავენ ონკანს და ჭარბ ამალგამის გადასხამენ ზედა ნახვრეტით.

დან. ამის შემდეგ ასხამენ ხელსაწყოში პიპეტით გაზომილი მოცულობის (მაგალითად, 50 მლ) რკინის (III) ქლორიდის ხსნარს, ახურავენ საცობს, აღებენ ონკანს და გაღებარუნებენ ამაღლამატორს. ამ დროს ამაღლამა ვადისხმება ხელსაწყო სფეროსებურ ნაწილში, სადაც მოთავსებულია საკვლევი ხსნარი; კეტავენ ონკანს და ხსნარს ამაღლამასთან ერთად ენერგიულად ანჯღრევენ, ვიდრე აღდგენა სრულიად არ დამთავრდება; გააღებენ ონკანს, ამასთანავე ამაღლამა ხელსაწყოს ქვედა ნაწილს აავსებს და ხელახლა დაკეტავენ ონკანს. ხელსაწყოს ზედა ნაწილში მოექცევა ორვალენტოვანი რკინის მარილის ხსნარი. მოხდის საცობს, მოაღებენ მას წყალს ისე, რომ ის ამაღლამატორში ჩადინდეს, რის შემდეგ ხსნარს ტიტრავენ უშუალოდ ხელსაწყოში.

ა ღ გ ე ნ ა რ ე ლ ე ქ ტ ო რ შ ი. პირველად მეთალს რედუქტორში რეცხავენ 75—100 მლ განზავებული (5%-იანი) გოგირდმჟავით, ამ ხსნარს გადაღერიან, 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 გაგრძელდეს არა ნაკლებ 2—3 წუთისა. ამის შემდეგ მეთალს რედუქტორში რეცხავენ რამდენჯერმე განზავებული (5%-იანი) გოგირდმჟავის მცირე ნაწილებით, გარეცხვაზე უნდა დაიხარჯოს დაახლოებით 100 მლ მჟავა. ნარეცხ წყალს ამატებენ ძირითად ხსნარს. რედუქტორი გამოყენებისა და მჟავითი გარეცხვის შემდეგ საჭიროა კარგად გაირეცხოს წყლით, შენახვისას მეთალის კოროზიის შესამცივრებლად.

გ ა ტ ი ტ ვ რ ა. რკინის (II) ქლორიდის ხსნარს უმატებენ 5—10 მლ ფოსფორმჟავას, 2—3 წვეთ დიფენილამინს და ნარეცხ ტიტრავენ კალიუმის ბიქრომის 0,1N ხსნარით მოიისფრო-ლურჯი შეფერვის წარმოქმნამდე.

§ 110. ბრომატით ბატიტვრა (ბრომატმეტრიკა)

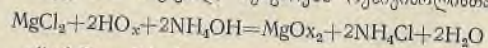
$KBrO_3$ -ის ხსნარის გამოყენების ზოგადი ღახასიათება (იხ. § 108).

კალიუმის ბრომატის სამუშაო ხსნარის მომზადება. კალიუმის ბრომატის მინარევებისაგან გაწმენდა წყალხსნარიდან მისი გადაკრისტალებით ადვილია. გადაკრისტალებულ 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-ეკვივალენტი 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 დაწვრილებით იხ. § 23 და აგრეთვე ალუმინის განსაზღვრის მეთოდის აღწერის დროს—§ 47.

მაგნიუმი, ალუმინის მსგავსად, რეაგირებს ოქსიქინოლინთან:



აქ HOx — ოქსიქინოლინის მოლეკულაა.

მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატი მომწვანო-ყვითელი ფერის კრისტალური ნალექაა, რომელიც 4 მოლეკულა წყალს შეიცავს. 105°-ზე გაშრობისას ნალექი კარგავს ორ მოლეკულა წყალს, ხოლო 130—140°-ზე მისი სრული გაუწყლოება ხდება. მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატის დალექვისათვის საჭიროა ტუტე არე (pH 9,5—12,7). დალექვას აწარმოებენ მაგნიუმის ამიაკურ ხსნარზე ოქსიჰინოლინის დამატებით, ან პირაქით, მაგნიუმის ონებისა და ქარბი ოქსიჰინოლინის შემცველი მჟავე ხსნარის ამიაკით განეიტრალებით. ორივე შემთხვევაში მაგნიუმის მარილის ხსნარს საჭიროა დალექვის წინ დაემატოს ამონიუმის ქლორიდი, რათა არ წარმოიქმნას მაგნიუმის ჰიდროქანი.

ოქსიჰინოლინით დალექვას იყენებენ მაგნიუმის განსაზღვრისათვის ალუმინის და რკინის თანაობისას მათი წინასწარი დაცილების გარეშე და აგრეთვე მაგნიუმის განსაზღვრისათვის კალციუმის თანაობისას, პირველ შემთხვევაში მაგნიუმს ლექავენ 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 რაღაც რაოდენობას.

ბრომატმეტრიული ვატიტრით 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 წონით ფორმის $Mg_2P_2O_7$ -ის მიღებასთანა დაკავშირებული. ოქსიჰინოლინური მეთოდით განსაზღვრის სწორად შესრულებისას ზემოთ აღნიშნული ნაკლოვანებები გამორიცხულია. § 47-ში ნაჩვენებები იყო, რომ მეტალოთ ოქსიჰინოლინატების დალექვისას თითქმის არაა შემჩნეული თანდალექვისა და ადსორბციის მოვლენა. დალექვისას ადვილია წმინდა ნალექის მიღება, რომლის შედგენილობა შეესაბამება ქიმიურ ფორმულას, ხოლო განსაზღვრის ბრომატმეტრიული დასრულებისას მოხსნილია ნალექის წონით ფორმაში გადაყვანასთან დაკავშირებული სიძნელებები.

რეაქტიის ტოლობის შესაბამისად (დაწვრილებით გაანგარიშების შესახებ იხ. გვ. 465) ბრომატის 0,1N ხსნარის 1 მლ ეკვივალენტურია 0,3 მგ მაგნიუმისა. ასეთი თანფარდობა უზრუნველყოფს მაგნიუმის განსაზღვრის სიზუსტეს 0,03 მგ-მდე, ისეთ შემთხვევაშიც კი, როცა ბიურეტზე ათვლას 0,1 მლ-ის სიზუსტით ახდენენ. ეს მნიშვნელოვნად ქარბობს 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 გახსნის შემდეგ 5—10 მლ ამონიუმის ჰიდროქანგს. თუ ამის შემდეგ მაგნიუმის ჰიდროქანგის ამორფული ნალექი წარმოიქმნა, მაშინ საჭიროა ამონიუმის ქლორიდის დამატება, სანამ ხსნარი სრულიად გამჭვირვალე არ გახდება.

მიღებულ ამიაყურ ხსნარს აცხელებენ 60—70°-მდე და მაგნიუმს ლექავენ ოქსიკინოლინის 2%-იანი სპირტხსნარის მცირე სიჭარბით, 1 მგ მაგნიუმის დასა-
ლექავად საჭიროა დაახლოებით 12 მგ ოქსიკინოლინი (ეკვივალენტური რაოდენო-
ბა), ე. ი. დაახლოებით 0,6 მლ ოქსიკინოლინის 2%-იანი ხსნარი. დამლექავის
რალაც საჭიროა უზრუნველყოფად საჭიროსია ყოველ 1 მგ მაგნიუმზე
მოდოდეს ოქსიკინოლინის 2%-იანი ხსნარის 1 მლ, თუ ხსნარში მაგნიუმის მიახ-
ლოებით შემცველობა უცნობია, ოქსიკინოლინს უმატებენ მანამ, ვიდრე ნალე-
ქის ზემოთ ხსნარი არ გაყვითლდება, რაც გამოწვეულია ინტენსიურად შეფერილი
ამონიუმის ოქსიკინოლინატის წარმოქმნით.

ოქსიკინოლინის ხსნარის დამატების შემდეგ ხსნარს ნალექთან ერთად აცხე-
ლებენ დუღილის დაწყებამდე, შემდეგ იცდიან სანამ ნალექი კიქის ფსკერზე
შოიყრის თავს. ცხელ ხსნარს დეკანტაციით ფილტრავენ არამკვრივ ქაღალდის
ფილტრში. ნალექს ფილტრზე და კიქაშიც რეცხავენ მცირეოდენი ამიაყის 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 ა. მაგნიუმის ოქსიკინოლინა-
ტის ნალექს ფილტრზე ხსნიან 2 N მარილმჟავაში და ხსნარს აგროვებენ იმ კიქა-
ში ინკოლბაში, სადაც დალექვა აწარმოეს. ნალექის სრული გახსნის შემდეგ ფილტრს
რეცხავენ 6—7-ჯერ 2N მარილმჟავით. განარეცხ სითხეს იმავე კიქაში აგრო-
ვებენ. ხსნარს უმატებენ 1 გ კალიუმის ბრომიდს და მისი გახსნის შემდეგ, 2—3
წვეთ მეთილწითელს (ან მეთილწითელს); ტიტრავენ $KBrO_3$ -ის 0,1 N ხსნარით,
თან კარგად მოურევინ ხსნარს კიქაში. გატიტრების პროცესში ინდიკატორის წი-
თელი ფერი თანდათან ბაცდება და ბოლოს თითქმის სრულიად შეუმჩნეველი
ხდება. მაშინ უმატებენ კიდევ 1—2 წვეთ ინდიკატორს და აგრძელებენ გატიტრებას,
სანამ ხსნარი სრულიად არ გაუფერულდება და ინდიკატორის ახლად დამატებუ-
ლი წვეთიც ბრომატის დაუმატებლად ფერს არ დაკარგავს.

არასაჭიროის ჩვევის შემთხვევაში უკეთესია გატიტრვა წმინდა ყვითელი შე-
ფერვის მიღებამდე, რასაც ბრომის რალაც 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 დიბრომოქსიკინოლინის არამდგრად ნაერთს
წარმოადგენს. ამ ნალექს ყურადღებას არ აქცევენ, რადგან ის ადვილად იხსნება
მომდევნო გატიტრების დროს.

ნალექიან ხსნარს ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის 0,1N ხსნარით ყავის-
ფერი ნალექის გახსნამდე. ამის შემდეგ ხსნარში შეაქვთ 2—3 მლ სახამებელი და
აგრძელებენ გატიტრებას ლურჯი შეფერვის გაქრობამდე. ამ დროს გატიტრების 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

$$x = (N_{KBrO_3} \cdot V_{KBrO_3} - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}) \cdot 0,001 \cdot M_{Mg}$$

სადაც N_{KBrO_3} და $N_{Na_2S_2O_3}$ კალიუმის ბრომატისა და ნატრიუმის თიოსულფა-
ტის ხსნარების ნორმალუბაა; V_{KBrO_3} და $V_{Na_2S_2O_3}$ გატიტრებაზე დახარჯული
კალიუმის ბრომატისა და ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარების მოცულობაა, მლ;
 M_{Mg} მაგნიუმის გრამ-ეკვივალენტია.

მაგნიუმის გრამ-ეკვივალენტის სიდიდეს ანგარიშობენ შემდეგი მოსაზრებების მიხედვით. მაგნიუმის თითოეული ატომი უერთდება ოქსიჰინოლინის ორ მოლეკულას. თითოეული მოლეკულა ოქსიჰინოლინი, თავის მხრივ, ბრომის ოთხი ატომის ეკვივალენტურია, როგორც ეს ოქსიჰინოლინის 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 ბატიტვრა (იოდმეტრია)

§ 111. მეთოდის სამართო დახასიათება

იოდის გამოყოფაზე ან შთანთქმაზე დამყარებულ მეთოდებს ქანგვა-აღდგენის სხვა მეთოდთა შორის განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს. იოდმეტრიის თავისებურებანი უმთავრესად განპირობებულია დაბალი ქანგვითი 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. დაწვე-რილებით განვიხილოთ იოდმეტრიის ეს თავისებურებანი.

ყველა იოდმეტრიული განსაზღვრისათვის დამახასიათებელია დაქანგვა-აღდგენის წონასწორობა:

$$\begin{aligned} J_2 + 2e &= 2J^- \\ E_0 &= 0,53 \text{ v} \end{aligned} \quad (1)$$

ამ სისტემის ქანგვით პოტენციალს შუალედი ადგილი უჭირავს ტიპურ ძლიერ აღმდგენელთა და ძლიერ დამქანგავთა პოტენციალის მნიშვნელობებს შორის (იხ. ნახ. 85 § 96). ამიტომ იოდმეტრიულ მეთოდებს იყენებენ, როგორც აღმდგენელთა, ისე დამქანგავთა განსაზღვრისას.

ძლიერ აღმდგენლებს, როგორცაა კალის (II) ქლორიდი, ნატრიუმის არსენიტი და სხვა, საზღვრავენ პირდაპირი გატიტვრით იოდის სამუშაო ხსნარით, იმის მსგავსად, როგორც ეს ხდება პერმანგანატის ბიქრომატისა და სხვა დამქანგავთა გამოყენებისას. იოდის გადასვლა იოდიდში არ არის დაკავშირებული დაქანგვის რაიმე შუალედური პროდუქტების წარმოქმნასთან, ამიტომ სხვადასხვა თანამდე პროცესი იშვიათად შეინიშნება. თუ ხსნარიდან ჰაერი გამოდევნილია, გატიტვრა ჩვეულებრივ უფრო ზუსტად მიმდინარეობს, ვიდრე სხვა მეთოდების გამოყენებისას.

უფრო სუსტი აღმდგენლების გატიტვრა იოდით, როგორცაა ერთვალენტოვანი სპილენძის ან ორვალენტოვანი რკინის მარილები, ჩვეულებრივ პირობებში, არ შეიძლება. თუმცა ასეთი სისტემების პოტენციალი შეიძლება დავწიოთ გატიტვრამდე ხსნარში შესაფერისი კომპლექსწარმოქმნელის შეტანით (პიროფოსფატი, ლეინის მჟავას ანიონები და სხვა.), შემდეგ კი გავტიტროთ იოდის ხსნარით.

კარგადაა დამუშავებული აგრეთვე იოდმეტრიული მეთოდები რიც მეტალთა განსაზღვრისათვის ისეთ ფხვნილებში, რომლებიც ნაწილობრივ მეტალთა ქანგს

შეიცავს (მაგალითად, ცინკის მტვერი). ამ შემთხვევაში და აგრეთვე ზოგიერთი ორგანული შენაერთის იოდმეტრიული განსაზღვრისას რეაქცია შედარებით ნელა მიმდინარეობს, ამიტომ ხშირად განსაზღვრას ახდენენ ნარჩენების მეთოდით. ნივთიერების წონაჲს (მაგ. ცინკის მტვერს) ამუშავებენ იოდის ტიტრირებით ხსნარის გარკვეული სიჭარბით, ხოლო რეაქციის დამთავრების შემდეგ, ტიტრირება რეაქციაში შეუსვლელ იოდს ნატრიუმის თიოსულფატის ან ნატრიუმის არსენიტის სა-მუშაო ხსნარით.

ამავე სამუშაო ხსნარებს იყენებენ იმ ელემენტთა განსაზღვრისას, რომლებიც დაჟანგვის უმაღლეს ხარისხში იმყოფება, თუ შესაბამისი პროცესების ეანგვიითი პოტენციალი უფრო დადებითია, ვიდრე ზემოთ მოყვანილი $J_2 + 2e = 2J^-$ წონას-წორობისათვის.

განსაზღვრას ახდენენ ჩანაცვლების* მეთოდით შემდეგნაირად: დამჟანგავის ხსნარს ამატებენ კარბ კალიუმის იოდიდს, რის შედეგად გამოიყოფა დამჟან-გავის ეკვივალენტური რაოდენობის იოდი. მას ტიტრირება ნატრიუმის თიოსულ-ფატის ან არსენიტის ხსნარით, ამ ხერხით ადგენენ პერმანგანატის, ბიკრომატის, ბრომატისა და სხვა ხსნართა ნორმალუბას, საზღვრავენ თავისუფალ პალოგენებს, მათ ჟანგბადოვან მჟავებს 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) აღიქმება ანიონის (IO^-) წარმოქმნის თანაური პროცესი სხვადასხვა კომპლექსწარმოქმნელი (პიროფოსფატი, ფტორიდი და სხვ.) აგრე-თვე არ ახდენს ვავლენას იოდის პოტენციალის სიდიდეზე მაშინ, როცა მრავალი სხვა დაჟანგვა-აღდგენის სისტემის პოტენციალი ძლიერ დამოკიდებულია ხსნა-რის pH-სა და სხვა პირობებზე. ეს თავისებურებანი აფართოებს იოდმეტრიუ-ლი განსაზღვრების შესაძლებლობებს. გარემოს პირობებს შეარჩევნ მხოლოდ განსაზღვრავი ნივთიერებების თვისებების მიხედვით, ამ მეთოდით შესა-ძლებელია რამდენიმე დამჟანგავისა და აღმდგენლის დიფერენციალური გან-საზღვრა.

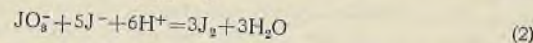
ნარევეში, რომელიც შეიცავს სამ და ხუთვალენტოვანი დარიშხანის შენაერთებს, შეიძლება იოდმეტრიული მეთოდით განისაზღვროს თითოეული მათგანი. ძლიერ მჟავე არეში, კალიუმის იოდიდის თანაობისას ხუთვალენტოვანი დარიშხანი გამო-ყოფს ეკვივალენტური რაოდენობის იოდს, რომელსაც ტიტრირება ნატრიუმის თიო-სულფატის სამუშაო ხსნარით. ხსნარის მეორე სინჯში, ნეიტრალურ არეში ტიტრა-ვენ სამვალენტოვან დარიშხანს იოდის სამუშაო ხსნარით.

სპილენძის** არსენიტის ანალიზისას, როგორც სპილენძს, ისე დარიშხანს იოდ-მეტრიულად საზღვრავენ. მჟავე არეში სპილენძი ურთიერთმოქმედებს კალიუმის იოდიდთან, ეკვივალენტური რაოდენობის იოდის გამოყოფით, რომელსაც ტიტ-რირება ნატრიუმის თიოსულფატით. ხსნარის მეორე სინჯში სპილენძი კომპლექს-ნაერთში გადაქცევა ნატრიუმის ტარტრატით, ხოლო AsO_2^+ ანიონს იოდის სა-მუშაო ხსნარით ტიტრირებენ.

* კალიუმის იოდიდით ან თიოსულფატებით პირდაპირი გაიტერება შეუძლებელია, რადგან იოდ-მეტრიულად იყენებენ სპეციფიკურ ინდიკატორს—სახამუხელს, 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 პიროლიზებული მარილების (ალუმინის ქლორიდის და სხვა) იოდმეტრიული განსაზღვრა. იგი დამყარებულია რეაქციაზე:



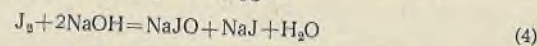
იოდმეტრიის ნაჩვენები თავისებურებანი განაპირობებს ამ მეთოდის დიდ მნიშვნელობას. იოდმეტრიის ფართო გამოყენებას მასობრივი ანალიზებისას ზღუდავს იოდისა და კალიუმის იოდიდის საკმაოდ მაღალი ღირებულება. ამიტომ საჭიროა იოდის შენაერთების ნარჩენთა შეგროვება და მათი აღდგენა*. იოდის ხარჯის შესამცირებლად და აგრეთვე ნივთიერებების მცირე რაოდენობის განსაზღვრის აუცილებლობისას სარგებლობენ 0,05N ან 0,01N ხსნარებითაც 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 პოლიიოდდი:



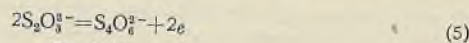
აღმდგენლის მიხედვით, იოდით გატიტვრა შეიძლება წარმოებდეს როგორც მჟავა, ისე ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე არეში. ასე მაგალითად, ორგანულ ნივთიერებებთან კალს ჩვეულებრივ ტიტრაცენ მჟავა არეში, ხოლო სამვალენტოვან დარიშხანს— ნეიტრალურთან ახლო არეში. ასეთ არეში გატიტვრის აუცილებლობის შემთხვევაში, საკვლევ ხსნარს უნდა დაემატოს ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი, ნატრიუმის ტარტრეტი, პიროფოსფატი ან სხვა მარილები**.

ძლიერ ტუტე არეში იოდით გატიტვრა შეუძლებელია, როდესაც $\text{pH} > 9$ და უფრო მეტიც, შესამჩნევად მიმდინარეობს რეაქცია:



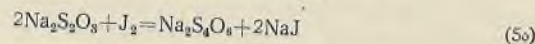
ამ დროს იოდის ეკვივალენტური რაოდენობით წარმოიქმნება ნატრიუმის ჰიპოიტი. იგი საკმაოდ ძლიერი დამჟანგავია და მისი წარმოქმნა ხელს არ უშლის თვით იოდის რეაქციას განსაზღვრავ აღმდგენელთან***. მაგრამ სახამებელი არ იძლევა ნატრიუმის ჰიპოიტიდან შეფერვას და ამიტომ ამ შენაერთის წარმოქმნა გატიტვრას შეუძლებელს ხდის.

სხვადასხვა დამჟანგავთა იოდმეტრიული განსაზღვრისათვის მათ ამოწმებენ კალიუმის იოდიდით, რის შემდეგ გამოყოფილ იოდს ტიტრაცენ. ამ დროს სამუშაო ხსნარად ჩვეულებრივ იყენებენ ნატრიუმის თიოსულფატს, რომელიც გადადის ტეტრათიონატში:



$$E = 0,15 \text{ v}$$

ან



* იოდის ნარჩენების აღდგენის შესახებ იხილეთ Ю. В. Карякин И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.

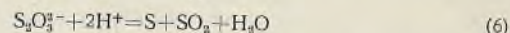
** ამონიუმის ჰიდროქსიდის დამატება დაუშვებელია, რადგან ამ დროს წარმოიქმნება სხვადასხვა თანამდებრობის, მათ რიცხვში შეიძლება გამოიყოს აზოტის იოდდი.

*** ზოგჯერ ამ დროს ნაწილობრივ სხვა ნივთიერებაც წარმოიქმნება. ზოგიერთ ორგანულ ნივთიერებათა ანალიზისას დაჟანგვას, პირიქით, ტუტე არეში ატარებენ, მაგრამ ნარჩენი იოდის გატიტვრის წინ ხსნარს ამჟავებენ.

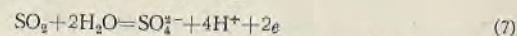
ნატრიუმის თიოსულფატის ძირითადი უპირატესობა, რაც განსაკუთრებით საგულსხმოა იოდის თვისებებთან დაკავშირებით, იმაშია, რომ როგორც (5) განტოლებებიდან ჩანს, ნატრიუმის თიოსულფატის ჟანგვის პოტენციალი ტეტრა-თიონატში გადასვლისას არ არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ზე. ამგვარად, იოდ-მეტრის ორივე ძირითადი ხსნარის გამოყენება, სხვა მეთოდში ხმარებული უმრავლესი ხსნარებისაგან განსხვავებით, შეიძლება წყალბად-იონთა კონცენტრაციის ცვლილების ფართო ზღვრებში — ძლიერ მკავე არიდან ტუტე არემდე (pH 9). ეს საშუალებას იძლევა სხვადასხვა ნივთიერებათა განსაზღვრისას, მათ თვისებებზე დამოკიდებით, შეეჭმნათ საუკეთესო ხელისშემწყობი პირობები.

ნატრიუმის თიოსულფატი საკმაოდ ძლიერი აღმდგენელია. მაგრამ მისი ხსნარი კარგად ინახება; სხვა მრავალი აღმდგენლისაგან განსხვავებით თიოსულფატის დაჟანგვა ჰაერის ჟანგბადით ნელა მიმდინარეობს.

ნატრიუმის თიოსულფატს ბევრი უარყოფითი თვისება აქვს. მათგან მთავარია ის, რომ იგი მკავეების მოქმედებით იშლება:



სუსტი მკავეები, როგორცაა ნახშირმკავე, ნატრიუმის თიოსულფატს ნელ-ნელა შლის, ამიტომ თიოსულფატის ხსნარის დამზადებისას იყენებენ CO_2 -ისაგან თავისუფალ წყალს. (6) რეაქციის შედეგად გამოყოფილი გოგირდოვანი ანჰიდრიდი აგრეთვე შეიძლება აღმდგენლად გამოდგეს.



მაგრამ (7) განტოლებიდან ჩანს, რომ გოგირდოვანი ანჰიდრიდის გრამ-ეკვივალენტი ტოლია $\frac{2}{2} = \frac{\text{მოლ. წ.}}{2}$ (იხ. განტ. 6) მაშინ, როდესაც შესაბამისი რაოდენობა

ნატრიუმის თიოსულფატის გრამ-ეკვივალენტი, (5) განტოლების თანახმად, ტოლია $\frac{2}{2} = \frac{\text{მოლ. წ.}}{2}$.

$Na_2S_2O_3$ -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 იჟანგება, მხოლოდ ნატრიუმის ტეტრათიონატამდე. დამჟანგავთა დიდი ნაწილი (იოდისა და მცირე რაოდენობა სხვა დამჟანგავების გარდა) ჟანგავს ნატრიუმის თიოსულფატს პოლითიომკავებამდე ან გოგირდმკავეამდე კი. ამიტომ ნატრიუმის თიოსულფატის გამოყენება არ არის მოხერხებული პერმანგანატის, ბიკრომატისა და მათ მსგავს დამჟანგავთა პირდაპირი გატიტრისათვის; ყოველთვის ამ უკანასკნელთ ჯერ კალიუმის იოდლით ამუშავებენ, ხოლო შემდეგ გამოყოფილ იოდს ტიტრებენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით. მუშაობის დროს ნატრიუმის თიოსულფატის ზემოთ აღნიშნული თავისებურებანი აუცილებლად მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული, თუმცა შესაფერი პირობების შერჩევისას ისინი გავლენას არ ახდენენ. თიოსულფატის მკავეებით დაშლა [განტოლება (6)] საკმაოდ ნელა მიმდინარეობს, ხოლო იოდთან ურთიერთქმედება [განტოლება (5a)] — ძალზე ჩქარა. თუ მკავე არეში იოდის გატიტრისას ხსნარს ცუდად ურევენ*, მაშინ ხსნარის რალაც ნაწილში

* მაგალითად, ერთბაშად უმეტეს შემთხვევაში 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 შეავათი-
შლება, თუმცა მუშაობაში გარკვეული გამოცდილების მიღებისას, ასეთი "შეც"-
ლომები აღარ ხდება.

ზემოთ ნახსენები იყო, რომ იოდის ტუტე ხსნარებში წარმოიქმნება NaJO .
ნატრიუმის პიპოიდილი უანგავს თიოსულფატს არა $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -მდე, არამედ სხვა
პოლითიომეტავას მარილებამდე. ამიტომ (და აგრეთვე სახამებლის თვისებებთან
დაკავშირებით) იოდმეტრიულ განსაზღვრებს აწარმოებენ მუავე, ნეიტრალურ ან,
უკიდურეს შემთხვევაში, სუსტ ტუტე არეში (pH არაუმალეს 6-ისა ან 9-ისა).

იოდმეტრიაში დამხმარე ხსნარად (გაურკვეველი ნორმალობის) ხშირად იყე-
ნებენ კალიუმის იოდიდის ხსნარს. ეს ხსნარი, განსაკუთრებით სინათლეზე, სწრა-
ფად შთანთქავს პერის ენგბაღს, რის შედეგადაც ხსნარში წარმოიქმნება KJO
(ან KJO_2); KJ -ის მუავე ხსნარებიდან აგრეთვე სწრაფად გამოიყოფა იოდი. მშრა-
ლი სახით პრეპარატი გარვად ინახება. ამიტომ იოდმეტრიული განსაზღვრისას
სარგებლობენ ან მშრალი პრეპარატებით ან KJ -ის ახლადდამზადებული ხსნა-
რით.

სახამებელი. სახამებელი წყალში არ იხსნება და მას იყენებენ კოლოიდური
ხსნარის სახით, რომელიც მიიღება შეწონილ მღვომარეობაში მყოფი სახამებლის
აღულებამდე გაცხელებით. სახამებლის, როგორც ინდიკატორის თვისებები, ნაწი-
ლობრივ განხილულია ზემოთ (იხ. § 99). სახამებლის მგრძნობიარობა იოდის
წყალხსნარებისადმი შედარებით მცირეა, მაგრამ გასატიტრ ხსნარში KJ -ის თა-
ნაობისას — მკვეთრად დიდდება. ამგვარად, ინტენსიური ლურჯი ფერის აღსორბ-
ეული შენაერთი წარმოიქმნება პოლიიოდილ-იონის I_3^- -ის თანაობისას.

იოდის სახამებელი — ეგრეთ წოდებულ ჩართვის* ნაერთი წარმოადგენს. სახამებელს
ფიგანტური ქაჭვური მოლეკულები აქვს ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) შედგენილობით, სხვადასხვა ფაქტორების მოქ-
მელობით იგი იშლება შედარებით მცირე ნაწილებად — დექსტრინებად, დექსტრინების შენაერთე-
ბი იოდთან შესწავლილია რენტგენოგრაფიულად. იოდის ატომები განლაგებულია დექსტრინის
რგოლებისაგან შემდგარი სპირალის შიგნით (ლერძის გასწვრივ) იოდის მოლეკულა ძლიერ „დაწე-
ნილია“ და ატომებს შორის მანძილი შეადგენს 3,06 Å, ნაცელად ნორმალურისა 2,66 Å. მან-
ძილის გაზრდა შეესაბამება ძლიერ აღზნებულ მდგომარეობას, რის შედეგადაც „იოდანი სახა-
მებელი“ სინათლეს შთანთქავს, რამდენიმე ათასჯერ უფრო ძლიერად, ვიდრე იოდის ორთქლი
340°C-ზე.

სახამებელს შეუძლია ნაწილობრივ ალაღვინოს ზოგიერთი დამჟანგავი, რო-
მელიც იოდმეტრიულად ისაზღვრება. ამიტომ, მრავალ ინდიკატორთან განსხ-
ვავებით, სახამებელი ხსნარში შეაქვთ მხოლოდ გატიტრის 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 უფერულდე-
ბიან თიოსულფატით. სახამებლის შეტანა ხსნარში გატიტრის დამთავრების წინ
უმრავლეს შემთხვევაში არ წარმოადგენს დიდ სიძნელეს, რადგან იოდის ხსნარები
საკმაოდ ინტენსიურადაა შეფერილი. ცხადია, იოდის სამუშაო ხსნარით აღმდგე-
ნელთა გატიტრისას (მაგ. SnCl_2) სახამებელს უმატებენ გატიტრის დაწყე-
ბის წინ.

სახამებლის მგრძნობიარობა გაცხელებით მცირდება. სახამებლის ხსნარს ობის
გაჩენისა და ბაქტერიებით დაშლისაგან დასაცავად უმატებენ მცირე რაოდენო-
ბით ვერცხლისწყლის იოდიდს.

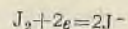
* იხ. Ф. Крамер. Соединения включения, ИЛ, 1958

სახამებლის გარდა, ხშირად იყენებენ სხვა ინდიკატორებსაც, მაგ., წყალში შეუტრევად ორგანულ გამხსნელებს, რომლებიც წყალხსნარებიდან ნაწილობრივ აუკსტრაგირებენ იოდის 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 მყარდებოლეს წონასწორობა. გატიტრის დროს იოდის თანდათან შეზოქვის მიხედვით, ის გადადის არაწყალფაზიდან, უჟანასკნელის შეფერვა მცირდება და ბოლოს ეკვივალენტობის წერტილში ქრება. ასეთი ინდიკატორების გამოყენება ხელსაყრელია, მაგალითად, ძლიერ მჟავა არეში, როდესაც სახამებელი ფერის არამკვეთრ გადასვლას იძლევა.

§ 112. სამუშაო ხსნარების მომზადება

იოდმეტრიულ მეთოდში იყენებენ ორ სამუშაო ხსნარს: იოდის ხსნარს, რომელსაც ხმარობენ აღმდგენელთა განსაზღვრისათვის და ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარს, რომელსაც ხმარობენ დამჟანგავთა განსაზღვრისათვის.

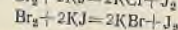
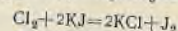
იოდის სამუშაო ხსნარის დამზადება. იოდის აღდგენა მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციით:



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.

რეაქტია იოდსა და ზოგიერთ აღმდგენელს შორის საკმაოდ მგრძნობიარეა, ამიტომ ხშირად იყენებენ 0,05 ან 0,02N ხსნარებს (სასწავლო ამოცანის შესასრულებლად საკმარისია სამუშაო ხსნარის 250 მლ).

კრისტალური იოდი წვეულებრივ სხვადასხვა მინარევითაა გაჭუჭყიანებული და სამუშაო ხსნარის დასამზადებლად უშუალოდ წონადიდან გამოუსადეგარია. მაგრამ თუ მას გავასუფთავებთ აქროლებით*, მაშინ პრეპარატი საწყის ნივთიერებად გამოდგება იოდის გასასუფთავებლად ჯერ გასრტენ კრისტალებს მცირეოდენი კალიუმის იოდიდში და კალციუმის ქანგში. ამ ოპერაციის მიზანი იმაში მდგომარეობს, რომ იოდი გაათავისუფლონ ქლორისა და ბრომის მინარევებისაგან, რომლებიც ხშირად იოდიში. რეაქტია ისე მიმდინარეობს



ამ რეაქციის შედეგად ქლორისა და ბრომის მინარევები კავშირდებიან არაქროლად ნაერთში. კალციუმის ქანგი იხმარება იოდში შემავალი ტენის მოსაცილებლად და გოგირდმჟავას მინარევის შესაბოჭავად. იოდის, KJ და CaO -ს ნარევის ათავსებენ ჭიქაში, რომელსაც აბურავს მშრალი საათის მინა ან ცივი წყლით სავსე კრისტალიზატორი. ჭიქას ათავსებენ ჭურაზე; გახურებისას იოდი აქროლდება და კრისტალების სახით კონდენსირდება საათის მინის ცივ ზედაპირზე. სუფთა იოდს დროდადრო აცილებენ მინიდან და განაგრძობენ ახალი ულუფის აქროლებას. გაღადნეილ იოდს ინახავენ კალციუმის ქლორიდან ექსცატორში.

იოდი წყალში ცუდად ხსნადია, ამიტომ იოდის სამუშაო ხსნარს ამზადებენ KJ-ის ხსნარის გამოყენებით. კალიუმის იოდიდი იოდის წონასთან შედარებით, სამჯერ მეტი რაოდენობით უნდა იქნეს ალებული. სუფთა იოდი აქროლადია, ამიტომ ანალიზურ სასწორზე ძნელია ზუსტი წონაყის ალება.

* იოდის ორთქლის დრეკადობა ტოლია 760 მმ ვერც. სვეტ. ლლობის უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე იოდის ლლობის ტემპერატურაა, იოდის გადაყვანა შეიძლება თხევად მდგომარეობაში მხოლოდ გარკვეული წვევის ქვეშ. მყარი ნივთიერების აქროლებას (თხევადი ფაზის წარმოქმნის გარეშე) სუბლიმაცია ეწოდება.

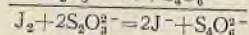
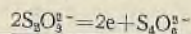
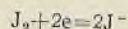
აწონის შეცდომების თავიდან აცილების მიზნით, ბიუქსში მცირე რაოდენობა წყალში ხსნიან კალიუმის იოდიდს, რომელსაც იღებენ სამჯერ მეტი რაოდენობით. როდესაც ხსნარი მიიღებს ჰაერის ტემპერატურას (KJ-ის გახსნისას ხსნარი ცივდება), ბიუქსს ახურავენ სახურავს და წონიან მას ანალიზურ სასწორზე. ტექნიკურ სასწორზე (საათის მინაზე) წონიან საჭირო რაოდენობით აქროლებულ მშრალ იოდს და გადააქვთ ბიუქსში, რომელშიც KJ-ის ხსნარია მოთავსებული. კალიუმის იოდიდის კონცენტრირებულ ხსნარში იოდი სწრაფად იხსნება. მისი აქროლადობა ხსნარში ვაცილებით 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 გადაასხავენ საზომ კოლბაში, ბიუქსს გულმოდგინედ რეცხავენ წყლით და ნარეცხი წყლით შეავსებენ კოლბას ჭდედღე. ხსნარის ნორმალობას იგებენ აღებული წონაყის გაყოფით 0,001 გრამ-ეკვივალენტზე და ხსნარის მოცულობაზე.

$$N = \frac{g}{0,001 \cdot g \cdot V}$$

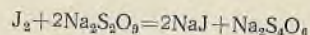
სადაც N — იოდის ხსნარის ნორმალობა; g — იოდის წონაყი გ-ში; g — იოდის გრამ-ეკვივალენტი; V — ხსნარის მოცულობა მლ-ში.

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



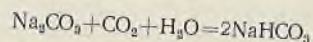
თიოსულფატის იოდით დაჟანგვისას წარმოიქმნება ნატრიუმის ტეტრათიონატი $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. როგორც განტოლებიდან ჩანს, ორი მოლეკულა $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ურთიერთქმედებს იოდის ორი ატომი (ან ორი $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ დაჟანგვისას გასცემს 2e). მაშასადამე, ნატრიუმის თიოსულფატის გრამ-ეკვივალენტი იოდთან რეაქციაში $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ მოლეკულური წონის ტოლია. გრამ-ეკვივალენტის გამოთვლისას იუცილებელია მხედველობაში მივიღოთ, რომ მარილი 5 მოლეკულა კრისტალიზაციურ წყალს შეიცავს.

მშრალი მარილი შენახვისას თანდათან იფიტება და კარგავს კრისტალიზაციურ წყალს. ახლად დამზადებული ხსნარი პირველ ხსნარებში თიოსულფატის დამზადების შედეგად ნელა იცვლის ტიტრს. ამიტომ ჩვეულებრივ ამზადებენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის მიაზლოებით 0,1N ხსნარს და ნორმალობას ადგენენ სხვა საწყისი ნივთიერებით. რადგანაც $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის დამლა ძირითადად პირველ დღეებში მიმდინარეობს, უმჯობესია ნორმალობის დადგენა ხსნარის მომზადებიდან 8—10 დღის შემდეგ. ნატრიუმის თიოსულფატის მდგრადობასა და თვისებებზე იხ. § 111.

იმისათვის, რომ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის დამლა H_2CO_3 -ით თავიდან ავიცილოთ, მარილს ხსნიან CO_2 -საგან თავისუფალ წყალში. წყალს აღუდებენ რამდენიმე ხანს და შემდეგ აციებენ და მასთან მას იცავენ ჰაერის CO_2 -ისაგან ქლორკალციუმის მი-

ლით, რომელიც შეესებოდა ნატრიუმის კირით. ამავე გზით იცავენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარებს შენახვისას პაერის ზეგავლენისაგან.

CO_2 -ის მიერ 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 პიდროკარბონატს, რომელსაც სუსტი ტუტე რეაქცია აქვს:



თიოსულფატის დაშლა და აგრეთვე პაერის ჟანგბადის დაჟანგვა მნიშვნელოვნად ჩქარდება ძალზე მცირე რაოდენობა სპილენძის თანაობისას, რომელიც მოქმედებს როგორც კატალიზატორი. სპილენძის მინარევი ზოგჯერ თვით გამოხდის წყალში (მაგალითად, მაცივარში მოკალური ფენის მოცილებისას). ამიტომ წყალი, რომელიც გამოიყენება $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ხსნარის დასამზადებლად, უმჯობესია წინასწარ გამოიხადოს მინის მაცივრის გამოყენებით.

რადგანაც სინათლისა და მზის სხივების პირდაპირი მოქმედებით მნიშვნელოვნად ჩქარდება ხსნარის დაშლის პროცესები, ამიტომ თიოსულფატის სამუშაო ხსნარს ინახავენ მუქ ჭურჭელში.

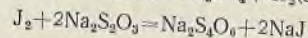
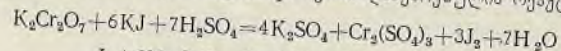
ინდიკატორი. ხსნარის მოსამზადებლად 2 გრამ სახამებელს გასრესენ მცირე რაოდენობა წყალში თხელ ფაფისებურ მდგომარეობამდე და ჩაასხამენ მას ერთ ლიტრ მდლურე გამოხდის წყალში. ღებებს აგრძელებენ ორ-სამ წუთს და შემდეგ გამჭვირვალე ხსნარს აცივებენ. ხსნარი გამჭვირვალე უნდა იყოს და არ უნდა შეიცავდეს სახამებლის პატარა გუნდებს. სახამებლის ხსნარის მდგრადობა მცირეა. რამდენიმე ხნის შემდეგ მასში წარმოიქმნება ობი, შედეგადანი 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 გამოიცვალოს.

ტემპერატურის გაზრდით იოდსახამებლის რეაქციის მგრძნობიარობა ძალზე ეცემა, ამიტომ ამ ინდიკატორს იყენებენ მხოლოდ ცივი ხსნარების გატიტრისას.

სამუშაო ხსნარების ნორმალუბის დადგენა. თიოსულფატის ხსნარის ნორმალუბის დადგენა კალიუმის ბიქრომატით. ეს ხერხი დამყარებულია რეაქციებზე:



კალიუმის ბიქრომატსა და კალიუმის იოდის შორის რეაქციის შედეგად დამჟანგვის ექვივალენტური რაოდენობით გამოიყოფა იოდი, რომელსაც შემდეგ ტიტრავენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ით. მაშასადამე, თიოსულფატის დახარჯული რაოდენობა

აღებული $K_2Cr_2O_7$ -ის რაოდენობის ეკვივალენტურია. $Na_2S_2O_3$ კონცენტრაციას პოულბენ გატიტრის მონაცემებიდან

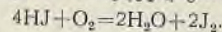
$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

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;

$V_{Na_2S_2O_3}$ გატიტვრაზე დახარჯული ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის მოცულობა, მლ.

რეაქტივების იღებენ სამ-ოთხჯერ ჰარბ კალიუმის იოდიდს იმ რაოდენობასთან შეფარდებით, რომელიც საჭიროა $K_2Cr_2O_7$ -ის აღსადგენად. ეს სიჭარბე საჭიროა რეაქტივის შედგად გამოყოფილი თავისუფალი იოდის გასახსნელად. წინააღმდეგ შემთხვევაში იოდი გამოიყოფა მყარი სახით და ძალზე ნელა იმოქმედებს ნატრიუმის თიოსულფატთან. KJ სიჭარბე აუცილებელია აგრეთვე იოდის აქროლადობის შესამცირებლად. 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 ნაჭარბი — $0,2 \cdot 4 = 0,8$ გ.

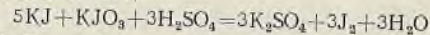
მ ე ა ვ ი ა ნ ბ ი ს გ ა ვ ლ ე ნ ა. კალიუმის ბიქრომატის KJ დაქანვევისათვის საჭიროა თავისუფალი მჟავას არსებობა (იხ. რეაქტივის განტოლება). ხსნარის მჟავიანობას არსებითი მნიშვნელობა აქვს ზუსტი შედეგების მისაღებად. მჟავას ნაკლებობისას დაქანვევის რეაქცია შედარებით ნელა მიმდინარეობს და გატიტრის დამთავრების შემდეგ შეინიშნება მცირეოდენი იოდის დამატებითი გამოყოფა. მეტად მაღალი მჟავიანობაც მავნებელია, რადგანაც ხელს უწყობს HJ -ის დაქანვას ჰაერის ჟანგბადით, რის შედეგად გამოიყოფა ელემენტარული იოდი:



ეს რეაქცია ნაკლებად მჟავე ხსნარებშიც მიმდინარეობს, მაგრამ მისი სიჭარბე მჟავიანობის გაზრდით მნიშვნელოვანად მატულობს. KJ -ის ჰაერის ჟანგბადით დაქანვევის თავიდან ასაცილებლად საჭიროა გატიტვრა დავიწყოთ ხსნარების შერევის შემდეგ მალე. ეს მოთხოვნა უნდა შესრულდეს იმიტომაც, რომ ხანგრძლივი დაყოვნებისას აქროლების შედეგად იკარგება იოდის მნიშვნელოვანი ნაწილი.

ცლებით დადგენილია, რომ ოპტიმალური მჟავიანობა, რომლის დროსაც სწრაფად მიმდინარეობს კალიუმის იოდიდის დაქანვაც კალიუმის ბიქრომატით, მაგრამ ამასთან ჰაერის ჟანგბადის გავლენით ჯერ კიდევ არ გამოიყოფა იოდი—შეესაბამება დაახლოებით 15—20 მლ განზავებულ (1:5) გოგირდმჟავას 50—100 მლ ხსნარის საერთო მოცულობაზე. საჭიროა გვახსოვდეს, რომ კონცენტრირებული გოგირდმჟავა დამყანავს წარმოადგენს და კალიუმის იოდდიდან გამოყოფს თავისუფალ იოდს; ამიტომ ხსნარში KJ -ის დამატებამდე მაგარი H_2SO_4 უნდა გაზავდეს. გოგირდის მჟავას ნაცვლად შეიძლება მარილმჟავას გამოყენება.

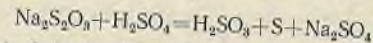
კალიუმის იოდდი ზოგჯერ მცირე რაოდენობით KJO_3 -ის მინარევს შეიცავს. ამ შემთხვევაში კალიუმის იოდდის ხსნარების შემთხვევისას გამოიყოფა მცირე რაოდენობის თავისუფალი იოდი.



იმის ნიშანი, რომ კალიუმის იოდდი შეიცავს KJO_3 , არის შემთხვევების შემდეგ ხსნარის გაყვითლება. კალიუმის იოდდის ყვითელ ხსნარს წინასწარ აუფერულებ-

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. გატიტრებისას 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 მიეყვება $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის მჭავათი დაშლამდე გოგირდის გამოყოფით და გოგირდოვანი მუავასა და Na_2SO_4 -ის წარმოშობით.



კარგი მორევისას ამ რეაქციას არასოდეს არ ექნება ადვილი, რადგანაც იოდისა და ნატრიუმის თიოსულფატის ურთიერთქმედების სიჩქარე მნიშვნელოვნად მეტია, ვიდრე $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის მუავასთან ურთიერთქმედების სიჩქარე.

ინდიკატორის გამოყენება. ხანგრძლივი ურთიერთქმედების დროს დიდი კონცენტრაციის იოდი ნაწილობრივ უანავს სახამებელს. ამიტომ გასატიტრ ხსნარზე ინდიკატორს არ უმატებენ მყისვე გატიტრის დაწყებისას, იოდის დიდი სიჭარბე ადვილად შესამჩნევია ხსნარის მურა ფერით. მხოლოდ მაშინ, როდესაც იოდის კონცენტრაცია იმდენად შემცირდება, რომ ძნელდება თვალით მისი შემჩნევა, უმატებენ ინდიკატორს და გატიტრას ამთავრებენ. გატიტრის ბოლოს შემჩნევა ლურჯის შეფერვის მწვანეში გადასვლა. იმისათვის რომ სამეალენტოვანი ქრომის მწვანე შეფერვის ინტენსივობა შემცირდეს და გატიტრის ბოლოს დაკვირვება უფრო ადვილი გახდეს, გატიტრის 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 (რაოდენობა, რომელიც საჭიროა ოთხი განსაზღვრის ჩასატარებლად 0,05N ხსნარით). მიღებულ ხსნარს უმატებენ 60 მლ განზავებულ (1:5) გოგირდმუავას. 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 ჭიქაში ასხამენ 25 მლ უფრო შემავებულ 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. გატიტრისას მუქი მურა ხსნარი თანდათან ბაცდება და ბოლოს მოყვითალო მწვანე შეფერვას იღებს. ამის შემდეგ უმატებენ 2—3 მლ სახამებლის ხსნარს და აკრძალეება. გატიტრისას 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 სიძნელებთან არ არის დაკავშირებული.

ზოგჯერ 10—15 წუთის შემდეგ გატიტრული ხსნარი კვლავ ლურჯდება, რასაც არ უნდა მიეჭყეს ყურადღება, რადგან ხსნარის გალურჯებას იწვევს მკაფიო ხსნარში მყოფი კალიუმის იოდიდის ჰაერის უანგბადით ნელი დაჟანგვა.

იოდის ხსნარის ნორმალური დაღვენა $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის საშუალო ხსნარით. იოდის ხსნარის 25 მლ ათავსებენ კონუსურ კოლბაში და ტიტრებენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით ჯერ უინდიკატოროდ, მოყვითალო-ჩალისფერის მიღებამდე, შემდეგ შეაქვთ 2—3 მლ სახამებლის ხსნარი და აგრძელებენ გატიტრებას სრულ გაუფერულებამდე.

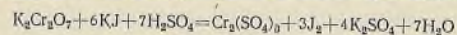
საპონტროლო კითხვები

1. უჩვენეთ ორი ძირითადი მიზეზი, რომლის გამოც არ შეიძლება უშუალოდ კალიუმის ბიქრომატის თიოსულფატით გატიტრება.

2. მიზანშეწონილია თუ არა ბიქრომატით თიოსულფატის ტიტრის დადგენისას გოგირდმცხვას შეცვლა ძმარმკაფიით?

3. 0,2N კალიუმის ბიქრომატის ხსნარს დაუმატეს გოგირდმცხვას და კალიუმის იოდიდის საკმაოდ კარგი რაოდენობა. ხსნარის ინტენსიური შეფერვის გამო ჯერ ტიტრებდნენ თიოსულფატის ხსნარის ხუთ-ხუთი მილილიტრით, როდესაც შეფერვა უფრო ბაცი გახდა, ხსნარი განაზავეს, დაუმატეს სახამებელი და ნელა განუწყვეტელი მორევით, უმატებდნენ თიოსულფატს შევლურჯი შეფერვის ღია რუხ-მწვანეში გადასვლამდე. ხსნარი გატიტრების შემდეგ ამღვრულ დაჩა. რაში იყო დაშვებული შეცდომა?

4. რეაქციის განტოლება ბიქრომატსა და იოდის შორის გამოისახება ტოლობით:



ქვემოთ მოყვანილ ბიქრომატის ეკვივალენტის სავარაუდო გამოსათვლელი განტოლებებიდან რომელია სწორი?

ა) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{2}$ (ბიქრომატის მოლეკულაში შედის ქრომის ორი ატომი);

ბ) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{4}$ (რეაქციის შედეგად მიიღება კალიუმის სულფატის 4 გ-მოლი);

გ) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{6}$ (რეაქციის შედეგად გამოიყოფა იოდის 6 გრამ-ატომი);

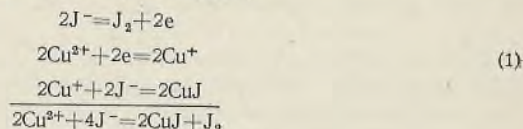
დ) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{12}$ (რეაქციაში მონაწილეობას იღებს ექვსვალენტოვანი ქრომის ორი გრამ-ატომი);

ე) $\frac{\text{მოლ. წონ.}}{14}$ (რეაქციაში მონაწილეობას იღებს წყალბადის 14 გრამ-ატომი).

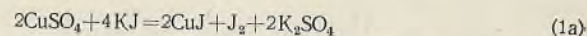
§ 113. სპილენძის იოდმეტრიული განსაზღვრა

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 ილექებიან სპილენძთან ერთად ან ხელს უშლიან მის განსაზღვრას. გარდა ამისა, იოდმეტრიული მეთოდი მნიშვნელოვნად უფრო ჩქარია ელექტროლიტურზე.

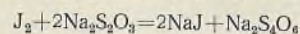
მეთოდის პრინციპი. ორვალენტოვანი სპილენძის სუსტ მეავე ხსნარზე კალიუმის იოდიდის დამატებისას მიმდინარეობს რეაქცია:



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 საშუაო 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 იოდოდი. 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 ნაჯერ CuJ-ის ხსნარში, $0,1N$ KJ-ის ხსნარის თანაობისას, შეიძლება ნალექის ხსნალობის ნამრავლიდან;

$$L_{pCuJ} = [Cu^+] \cdot [J^-] = 10^{-12}$$

აქედან

$$[Cu^+] = \frac{L_{pCuJ}}{[J^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11}$$

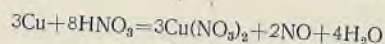
მაშინ

$$E_x'' = 0,16 + 0,06 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-11}} = 0,16 + 0,60 = 0,76 \text{v}^*.$$

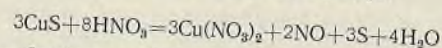
ამგვარად, ერთვალენტოვანი სპილენძის იონების შებოჭვა CuJ მცირედ ხსნად-
ნაერთში იწვევს $[\text{Cu}^+]$ კონცენტრაციის მკვეთრად შემცირებას, რაც $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$
სისტემის ქანგვით პოტენციალს უფრო დადებითს ხდის $E_x' = 0,76$ სიდიდემდე.
ეს სიდიდე უფრო დადებითია, ვიდრე იოდის ქანგვითი პოტენციალის სიდიდე
(იოდის იოდ-იონში ვადსვლისას), ამიტომ CuSO_4 და KJ შორის რეაქცია პრაქ-
ტიკულად ბოლომდე მიდის მარცხნიდან მარჯვნივ.

ხსნარის მჟავიანობა არ უნდა იყოს ძალზე მაღალი, რადგანაც მაღალი მჟავიანო-
ბისას იოდ-იონი შესამჩნევად იქანგება ჰაერის ქანგბადით, ხოლო მეტად და-
ბალი მჟავიანობისას (1) რეაქცია ძლიერ ნელდება და ზშირად გაუფერულდება
რამდენიმე ხნის გავლის შემდეგ კვლავ იწყება იოდის გამოყოფა. მოსახერხებე-
ლია ხსნარში ძმარმჟავა გარემოს შექმნა ნატრიუმის ან ამონიუმის აცეტატის და-
მატებით, მაშინ ხსნარის pH იქნება 4,5—5,0.

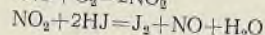
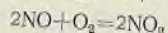
სინჯის დაშლა და ხელისშემშლელი ელემენტების მოშორება. იოდმეტრიუ-
ლი მეთოდის გამოყენება შეიძლება სპილენძის გასასაზღვრავად სხვადასხვაგვარ
მასალებში, რომელთაგან მთავარია მადნები და შენადნობები. როგორც ერთ, ისე
მეორე შემთხვევაში უფრო ხშირად სინჯს ამუშავებენ აზოტის მჟავით, ამას-
თან მეტალური სპილენძი, ან მისი უხსნადი ქანგეულები და აგრეთვე მარილები
გადადის ხსნარში.



ან



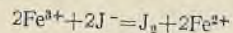
სპილენძის იოდმეტრიულ განსაზღვრას ხელს უშლის ის იონები და ნაერთები,
რომლებიც ურთიერთქმედებენ KJ -თან თავისუფალი იოდის გამოყოფით, ან
თვით იქანგებიან თავისუფალი იოდით, მათ რიცხვს ეკუთვნის აზოტის ქანგეუ-
ლები, რომლებიც ყოველთვის მიიღებიან წონაყის აზოტმჟავაში გახსნისას



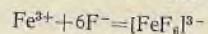
აზოტის ქანგი სწრაფად იქანგება ჰაერის ქანგბადით, ხოლო NO_2 თავის მხრივ
ქანგავს იოდ-იონს. ამგვარად, NO წარმოადგენს ნაერთს, რომელიც კატალიზუ-
რად აჩქარებს რეაქციას იოდიდსა და ჰაერის ქანგბადს შორის; მცირე რაოდე-
ნობით NO -ს თანყოფნაც კი იწვევს იოდის გამოყოფას, ამიტომ აუცილებელია სე-
რიოზული ყურადღება მიექცეს აზოტის ქანგეულების მთლიანად მოცილებას.
მათი მოცილებისთვის საჭიროა ხსნარი ბეჭითად ვადულოთ. უკეთესია, თუ აზოტ-
მჟავას სრულად მოვაცილებთ აზოტმჟავიანი ხსნარის ამოშრობით გოგირდმჟა-
ვისთან ერთად, გოგირდმჟავას თეორი, მძიმე ბოლის წარ-
მოქმნამდე. საჭიროა შემოწმება HNO_3 -ის სრულ მოცილებაზე (გოგირდ-
მჟავას ორთქლში მისი დიფუზიონით შემოწმება), დადებითი რეაქციის შემთხ-
ვევაში ხსნარს გაცივების შემდეგ ფრთხილად აზავებენ წყლით და იმეორებენ
ამოშრობას.

* $\text{Cu}^{2+} + \text{J}^- + e = \text{CuJ}$ რეაქციისთვის ქანგვითი პოტენციალი შეიძლება მოიძებნოს უშუალოდ
ნარმალურ პოტენციალთა ცხრილებში. იხ. მაგ. Ю. Ю. Лурье, «Справочник по аналити-
ческой химии», Госхимиздат, М. 1962 г.

სამვალენტოვანი რკინის მარილები აგრეთვე რეაგირებენ კალუმის იოდიდთან იოდის გამოყოფით.



თუ რკინის რაოდენობა ღია, 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, $\text{J}_2/2\text{J}$ სისტემის პოტენციალზე ნაკლები ხდება და იოდიდის დაჟანგვა არ ხდება*.

ხუთვალენტოვანი დარიშხანი და ანთიმონი უანგვენ იოდიდებს, მაგრამ ეს რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ ძლიერ მჟავებში. სპილენძს კი ტიტრირებენ სუსტ მჟავებში (pH 4—5), ამიტომ დარიშხანის და ანთიმონის თანაობას ანგარიშს არ უწევს.

სამვალენტოვანი დარიშხანი და ანთიმონი სუსტ მჟავებში თავისუფალი იოდით იჟანგებიან ხუთვალენტოვანად 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 იჟანგება დარიშხანმჟავად.

ანალიზის მსვლელობა. წონაკის განსაზღვრა. სპილენძის შენადნობისა და სუფთა სპილენძის ანალიზისას შემდგენარად იქცევიან. ანალიზურ სასწორზე წონიან წონაკს იმ ანგარიშით, რომ გატიტრებულ 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-ექვივალენტი მისი ატომური წონის ტოლია. შენადნობში სპილენძის პროცენტული შემცველობა ჩვეულებრივ ცნობილია და ანალიზისათვის საჭირო წონაკის გაანგარიშება საცდებით შესაძლებელია. ასე მაგალითად, თითბერის ანალიზისათვის, რომელიც 50—60% სპილენძს შეიცავს, საჭიროა დაახლოებით 0,2 გ სინჯის აღება.

წონაკი გადააქვთ 300 მლ ტევადობის ჭიქაში, უმატებენ 5—10 მლ წყალს, ამდენივე კონცენტრირებულ HNO_3 -ს და ჭიქას საათის მინით ხურავენ. მძაფრი რეაქციის დამთავრების შემდეგ, ჭიქის შიგთავსს აცხელებენ წონაკის გახსნამდე.

შემდეგ** საათის მინას წყლით რეცხავენ, უმატებენ 5 მლ განზავებულ H_2SO_4 -ს და აშრობენ ჭურბზე H_2SO_4 -ის თეთრი ბოლის წარმოქმნამდე. ორთქლში შეაქვთ მინის წვირი, რომელიც დასველებულია დიფენილამინის ხსნარით კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში. თუ დიფენილამინი გალურჯდა, ჭიქას აცივებენ, ფრთხილად

* 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 მასალი შეიცავს სტიბიუმს (და კალას) საჭიროა მეტასტიბიუმის (და მეტაკალის) მჟავების ნალექის წინასწარი მოცილება გაფილტვრით.

ლად უმატებენ მცირე რაოდენობით წყალს და იმეორებენ ამოშრობას, აზოტმე-
ვას სრულ მოცილებამდე (სინჯი დიფენილამინით). ქიქის შიგთავსს აციევენ, აზო-
ვებენ 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 ლ ა გ ა ტ ი ტ ვ რ ა. CuSO_4 -ის ხსნარს,
რომელიც დაახლოებით 0,1 გ სპილენძს შეიცავს, ანეიტრალეზენ ამონიუმის ჰილ-
როფანგით ლურჯი ფერის სპილენძის კომპლექსური ამოიკატის წარმოქმნამდე.
ლურჯად შეფერილ ხსნარს უმატებენ ძმარმჟავას ჯერ ინტენსიური ლურჯი შეფერ-
ვის გაქრობამდე და შემდეგ კიდევ 3—4 მლ 80%-იან ძმარმჟავას ხსნარს აციე-
ვენ ოთახის ტემპერატურამდე და უმატებენ 0,1—0,2 გ ნატრიუმის ფტორიდს
ან ნატრიუმის ჰიროფოსფატს. შემდეგ ხსნარს 3—4 გ KJ მცირე რაოდენობა
წყალში და მიღებულ ხსნარს უმატებენ სპილენძის აცეტატის ხსნარს.

ქიქის შიგთავსს კარგად ურევენ* და 2—3 წუთის შემდეგ გამოყოფილ იოდს
ტიტრირებენ 0,05 N ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით.

როდესაც ნარევის მღრა შეფერვა შეიცვლება მოყვითალო-ჩალისფერით,
ხსნარს უმატებენ 2—3 მლ სახამებლის ხსნარს და გატიტვრას აგრძელებენ, სანამ
ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის ერთი წვეთის შეტანა არ გამოიწვევს ხსნარის
შეფერვის ცვლილებას შავ-ლურჯიდან მოყვითალო-თეთრამდე.

ექვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ ხსნარი გამჭვირვალე არ გახ-
დება. წარმოქმნილი CuI ნალექი მას მოყვითალო-თეთრ შეფერვას აძლევს.

გატიტვრაზე დახარჯული $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარის მოცულობის მიხედვით გამოი-
თვლიან წონაში სპილენძის %-ულ შემცველობას.

$$\% \text{Cu} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \rho_{\text{Cu}}}{g \cdot 10}$$

სადაც $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის ნორმალობა;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის მოცულობა მლ-ში, რო-
მელიც დაიხარჯა გატიტვრაზე;

ρ_{Cu} — სპილენძის გრამ-ექვივალენტი;

g — წონა, გ.

არ არის სავალდებულო ძმარმჟავას გამოყენება; ბევრ რეცეპტში ძმარმჟავას
ნაცვლად რეკომენდებულია H_2SO_4 -ის გამოყენება. თუმცა მომუშავეს გამოუცდე-
ლობის შემთხვევაში ხშირად ძლიერი მჟავე არე იქმნება, რაც იოდის გამოყოფას
იწვევს. ეს აიხსნება As^{3+} და Fe^{3+} -ის მოქმედებით, ვინაიდან ამ უკანასკნელის ფტო-
რიდული კომპლექსი ძლიერი მჟავეებით იშლება. ამიტომ IOCT -ის მოთხოვნაა—
გამოყენებულ იქნეს სწორედ ძმარმჟავა. შესაძლებელია აგრეთვე სპილენძის და
განსაკუთრებით აზოტის ქანგეულების კატალიზური მოქმედება ჰაერის ქანგბად-
სა და იოდის შორის მიმდინარე რეაქციაზე. ამიტომ საჭიროა დიდი ყურადღება
მიექცეს ტექსტში აღნიშნულ მითითებებს, რომლებიც ითვალისწინებენ აზო-
ტის მჟავას და აზოტის ქანგეულების მოცილებას და აგრეთვე შესაძლებლობის
ფარგლებში ჰაერის ქანგბადთან ხანგრძლივ შეხების თავიდან აცილებას KJ-ის
დამატების შემდეგ.

* იმისათვის რომ მთლიანად აიცილონ KJ-ის დავანჯვის შესაძლებლობა ჰაერის ქანგბადით
და მიიღწიონ ზუსტ შედეგებს, უმჯობესია გატიტვრა აწარმოონ ნახშირმჟავას ატმოსფეროში. ამი-
სათვის სპილენძის ძმარმჟავა ხსნარში KJ-ის დამატებამდე ატარებენ ნახშირორქანს მანამ, სანამ
კოლბის თავიდან მრტანოი ასანთი არ ჩაქრება. ამის ნაცვლად შეიძლება მჟავე ხსნარს დაემატოს
1—1,5 გ. ნატრიუმის პიროფარბონატი.

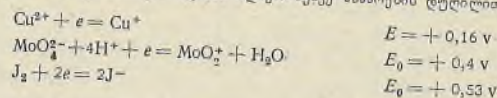
საკონტროლო კითხვები

1. ქვემოთ ჩამოთვლილ მინარევთაგან რომელი უშლის ხელს სპილენძის იოდმეტრიულ განსაზღვრას; რაში გამოიხატება ხელშეშული მოქმედება, თითოეული ცალკეული შემთხვევისათვის: ა) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; ბ) NO ; გ) AsCl_3 ; დ) $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; ე) PbSO_4 .
თუ დასახელებული მინარევები მცირე რაოდენობითაა, მათი გავლენა შეიძლება აცილებულ იქნას; ჩამოთვლილ ხერხთაგან რომელი უფრო რაციონალურია, რომ გამოვიყენოთ თითოეული დასახელებული მინარევის ხელისშეშული მოქმედების ასაცილებლად.

- ა) წინასწარი დალევა ამიაკით და ნალექის გაფილტვრით მოცილება;
- ბ) მეთილანობის დაწევა pH 4-მდე;
- გ) ხსნარის წინასწარი აღულება;
- დ) ნატრიუმის ფტორიდის დამატება;
- ე) ნატრიუმის აცეტატის დამატება.

2. სპილენძის იოდმეტრიული განსაზღვრისათვის თითბერის წონაჟი გახსნის აზოტმეფავში, განაზავებს წყლით, დაუმატებს კალიუმის იოდიდს და ვატიტრეს თიოსულფატით. შედეგი არის წონა, რომელი ოპერაცია იქნა გამოტოვებული?

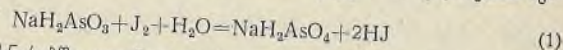
3. ქვემოთ ჩამოწერილია რეაქციები და მათი შესაბამისი ნორმალური პოტენციალები. ახსენით რატომ ისაზღვრება სპილენძი იოდმეტრიულად იდვილად, მაშინ როდესაც მოლიბდენი (VI) გამოყოფს იოდის მხოლოდ მისი გამოხდისას ძლიერ მჟავე ხსნარების დუღილით?



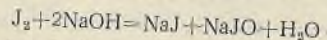
§ 114. ღარიშხანის იოდმეტრიული განსაზღვრა

იოდმეტრიული მეთოდი გამოიყენება აგრეთვე სამვალენტოვანი და ხუთვალენტოვანი ღარიშხანის განსაზღვრავად (იხ. § 97 და § 111). ხუთვალენტოვანი ღარიშხანის განსაზღვრა ემყარება ძლიერ მჟავე ხსნარში ღარიშხანის მჟავას აღდგენაზე KJ-ით, ექვივალენტური რაოდენობით იოდის გამოყოფაზე, რომელიც შემდეგ იტიტრება თიოსულფატით. პირიქით სუსტ ტუტე ხსნარებში ღარიშხანოვანი მჟავა ადვილად იჟანგება თავისუფალი იოდით. ამჟავა დამყარებული მისი იოდმეტრიული განსაზღვრა. განვიხილოთ დაწვრილებით არსენიტების განსაზღვრის იოდმეტრიული მეთოდი.

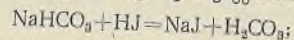
მეთოდის პრინციპი. არსენიტსა და იოდის შორის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი განტოლებით



ძლიერ ტუტე ხსნარებში დაჟანგვა უფრო ადვილად მიმდინარეობს, მაგრამ იოდი ურთიერთქმედებს ტუტესთან.



როდესაც ღარიშხანოვანი მჟავას დაჟანგვა დამთავრდება, იოდის ნაჭარბი არ მოგვცემს სახამებელთან შეფერვას, რადგანაც იოდი რეაქციაში შევა NaOH -თან. ამიტომ რეაქციის (1) შედეგად გამოყოფილი მჟავას გასაწეიტრალეზად უმჯობესია ნატრიუმის ჰიდროკარბონატი გამოვიყენოთ.



მჟავე ნახშირმჟავა ნატრიუმის ხსნარის pH ტოლია

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

HJ და NaHCO_3 -ის ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ბუფერული ნარევი ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), რომლის pH დაახლოებით 6 ან 7-ის ტოლია.

ანალიზის მსვლელობა. სამვალენტოვანი დარიშხანის მარილის ხსნარს ასხამენ მჟავას ან ტუტეს სუსტ მჟავე რეაქციაზე ფენოლფტალეინის მიხედვით. უმატებენ 1 გრამ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს და მისი გახსნის შემდეგ 2—3 მლ სახამებელს. მიღებულ ხსნარს ტიტრირებენ იოდის 0,1N ხსნარით, გაუქრობელი ლურჯი შეფერვის მიღებამდე. გატიტრების ბოლოს დარიშხანოვან მჟავასა და იოდს შორის რეაქცია წელდება, რის გამოც ლურჯი შეფერვა ჯერ კიდევ ეკვივალენტობის წერტილამდე წარმოიქმნება. მაგრამ მცირე ხნის შემდეგ შეფერვა ქრება. ამიტომ გატიტრება უნდა წარმოებდეს შენჯღრევის პირთბებში გაუქრობელი შეფერვის მიღებამდე, რაც დარიშხანოვანი მჟავას სრული დაჟინგვის მაჩვენებელია.

საკონტროლო კითხვები

1. ნატრიუმის არსენიტი NaAsO_2 შეიცავს ერთ ატომ ერთვალენტოვან ნატრიუმს, 2 ატომ ორვალენტოვან ქანებადს, 1 ატომ სამვალენტოვან დარიშხანს, რომელიც იჟანგება ზუთვალენტოვანად. რას უდრის არსენიტის გრამ-ეკვივალენტი იოდმეტრიული განსაზღვრისას?

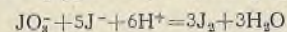
$$\text{ა) } \frac{\text{მოლ. წონა}}{1}; \quad \text{ბ) } \frac{\text{მოლ. წონა}}{2}; \quad \text{გ) } \frac{\text{მოლ. წონა}}{3}; \quad \text{დ) } \frac{\text{მოლ. წონა}}{4}; \quad \text{ე) } \frac{\text{მოლ. წონა}}{5} ?$$

2. ქვემოთ ჩამოთვლილ pH მნიშვნელობებიდან რომელი ოპტიმალური არსენიტის იოდით გატიტრისას? pH-ის სხვა მნიშვნელობების შემთხვევაში როგორი შეცდომა შეიძლება წარმოიქმნას? ა) pH=0; ბ) pH=5; გ) pH=10; დ) pH=12.

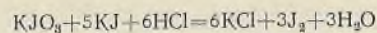
3. არსენიტის გატიტრისას იოდით ერთ-ერთმა ქიმიკოსმა ხსნარი გააცხელა (რეაქციის დაჩქარებისათვის), მეორე არ აცხელებდა. პირველმა ქიმიკოსმა გატიტრება დახარჯა 15,5 მლ იოდი, მეორემ 16,3 მლ. რომელი შედეგია უფრო სწორი?

§ 115. მჟავების იოდმეტრიული განსაზღვრა

შეთოდის პრინციპი. კალიუმის იოდიდსა და კალიუმის იოდატის ნეიტრალური ხსნარები ერთმანეთთან არ ურთიერთქმედებენ, მაგრამ თუ ამ ხსნართა ნარევეს ძლიერ მჟავას დავუმატებთ, მაშინ JO_3^- ანიონი ქანგავს J^- ანიონებს თავისუფალი იოდის გამოყოფით. რეაქცია მიმდინარეობს განტოლებით:

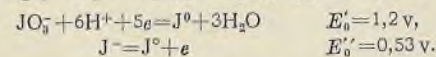


ან



გამოყოფილი იოდის რაოდენობა მიმატებული მჟავას რაოდენობის ეკვივალენტურია; ყოველ გრამ-ეკვივალენტ მჟავაზე მოდის 1 გრამ-ეკვივალენტი იოდი. გამოყოფილი იოდს ტიტრირებენ 0,1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარით; გატიტრებაზე დახარჯული სიმუშაო ხსნარის მოცულობის მიხედვით გამოითვლიან მჟავას რაოდენობას. კავშირი ურთიერთმოქმედ ნივთიერებათა ქანგვის პოტენციალებსა და ხსნარის pH-ს შორის შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად.

ელექტრონულ-იონური რეაქციის განტოლებას ასეთი სახე აქვს:



სისტემის იოდატ-იოდის ქანგვის პოტენციალი ძლიერაა 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_3^- , J^- და თავისუფალი იოდის კონცენტრაცია მიახლოებით მუდმივი და ერთნაირია (მაგალითად $0,1\text{N}$), წყალბად-იონთა კონცენტრაცია კი ფართო ზღვრებში იცვლება. ცხადია, რომ თუ $[\text{H}^+] = 1\text{N}$ (და $[\text{JO}_3^-] = [\text{J}^-]$), განტოლების მეორე წევრი ნულის ტოლი გახდება, რადგან

$$\lg \frac{[\text{JO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{J}^6]} = \lg 1 = 0,$$

და, ამრიგად, $E'_x = E'_0 = 1,2\text{v}$. მაშასადამე, როცა შეავს კონცენტრაცია 1N , იოდატ-იოდის სისტემის ქანგვითი პოტენციალი ($E'_x = 1,2\text{v}$) შედარებით უფრო დაბეზითი იქნება, ვიდრე იოდიდ-იოდის სისტემისა $E'_0 = 0,53\text{v}$ და იოდატი გამოყოფს იოდს კალიუმის იოდიდლიდან. შეავს დახარჯვასთან ერთად წყალბად-იონთა კონცენტრაცია მცირდება, ამიტომ იოდატის პოტენციალიც გაუარყოფითდება. როცა ეს უკანასკნელი პოტენციალი (E'_x) იოდიდ-იოდის სისტემის პოტენციალის ($0,53\text{v}$) ტოლი გახდება, მაშინ იოდი შეწყვეტს გამოყოფას. შეიძლება გამოვთვალოთ წყალბად-იონთა კონცენტრაცია იმ მომენტისათვის, როცა შეწყდება იოდის გამოყოფა:

$$\begin{aligned} E'_x = 0,53 = 1,2 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{JO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{J}^6]} &= 1,2 + \frac{0,06}{5} \lg [\text{H}^+]^6 = \\ &= 1,2 + \frac{0,06 \cdot 6}{5} \lg [\text{H}^+] \end{aligned}$$

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 იოდიდლიდან 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*

$$\lg K_{\text{წონ}} = \frac{n(E'_0 - E'_x)}{0,059} = \frac{5(1,2 - 0,53)}{0,059} = 57.$$

ამრიგად,

$$K_{\text{წონ}} = \frac{[\text{J}_2]^3}{[\text{JO}_3^-][\text{J}^-]^5[\text{H}^+]^6} = 10^{57}.$$

ანალიზის პირობებში შეიძლება მივიღოთ, რომ პრაქტიკულად იოდის გამოყოფის შეწყვეტის პასუხობს იოდის კონცენტრაცია $[\text{J}_2] \approx 10^{-6}$, ხოლო სხვა კომპონენტების კონცენტრაცია ახლოსაა შემდეგ მნიშვნელობებთან:

$$[\text{J}^-] = 10^{-2} \quad \text{და} \quad [\text{JO}_3^-] = 10^{-2}$$

აქედან შეიძლება გამოთვალოთ

$$[\text{H}^+]^6 = \frac{[\text{J}_2]^3}{[\text{JO}_3^-][\text{J}^-]^5 \cdot K_{\text{წონ}}} = \frac{(10^{-6})^3}{10^{-2} \cdot (10^{-2})^5 \cdot 10^{57}} = \frac{10^{-18}}{10^{45}} = 10^{-63},$$

* Ю. А. К л я ч к о, С. А. Ш а п и р о. Курс химического качественного анализа Госхимиздат, 1960, стр. 184.

საიდანაც

$$[H^+] = \sqrt[6]{10^{-62}} = 10^{-10,5} \text{ ან } pH = 10,5.$$

რეაქციის მექანიზმი უფრო რთულია, ამიტომ ორივე გაანგარიშება მიახლოებითაა; პრაქტიკულად იოლი აღარ გამოიყოფა უკვე $pH \geq 7$.

მევათა განსაზღვრის იოდმეტრიული მეთოდი საშუალებას გვაძლევს დავადგინოთ კავშირი მოცულობითი ანალიზის ორ მეთოდს შორის — ნეიტრალიზაციისა და იოდმეტრიის მეთოდებს შორის.

იოდმეტრიულ მეთოდს იყენებენ ძლიერი მჟავების გოგირდის, მარილის და აზოტის მჟავების რაოდენობითი განსაზღვრისათვის. სუსტ მევათა ხსნარებში წყალბად-იონთა კონცენტრაცია მცირეა და რეაქცია ნელა მიმდინარეობს.

ანალიზის მსვლელობა. ცხადია, კალიუმის იოდიდისა და კალიუმის იოდატის ალბა საჭიროა ჰარბად მეავას ნავარაუდევ რაოდენობასთან შედარებით. მოხერხებულია თითოეულის განსაზღვრისათვის მეავას 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

$$g' = N \cdot V \cdot 0,001 \cdot \beta = 0,05 \cdot 25 \cdot 0,036 \approx 0,05 \text{ გ.}$$

იმისათვის, რომ უზრუნველყოთ KJO_3 -ის სიჭარბე, ყოველ განსაზღვრაზე მას იღებენ დაახლოებით 0,1—0,15 გ-ს. კალიუმის იოდიდის გრამ-ეკვივალენტი მოცემულ რეაქციაში მოლეკულური წონის $\frac{5}{6}$ -ის ტოლია. რადგანაც რეაქციაში 5 გ მოლ KJ -ზე გამოიყოფა 6 გ-ათომი იოდი, ამიტომ 25 გ 0,05N ხსნარზე საჭიროა ავილოთ

$$g' = N \cdot V \cdot 0,001 \cdot \beta = 0,05 \cdot 25 \cdot 0,14 \approx 0,18 \text{ გ } KJ$$

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 შემდეგნაირად 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 $KH(JO_3)_2$ -ის მოქმედებით. მაშინ ხსნარს წვეთ-წვეთობით უმატებენ (0,01N) ნატრიუმის თიოსულფატის განზავებულ ხსნარს ყვითელი შეფერვის გაქრობამდე. უფრო ხსნარზე ამატებენ საანალიზო მეავას, კარგად ურევენ კოლბის შიგთავსს და გამოყოფილ იოდს ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით ტიტრავენ. 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 მეავას გრამ-ეკვივალენტი მოლეკულური წონის ტოლია.

საკონტროლო კითხვები

1. შეიძლება თუ არა იოდატის განსასაზღვრად გამოვიყენოთ რეაქცია იოდატსა და იოდიდს შორის, თუ ავიღებთ მჟავასა და კალიუმის იოდიდის ნაჭარბს? შეიძლება თუ არა იგივე რეაქცია გამოვიყენოთ იოდიდის განსასაზღვრავად, თუ ავიღებთ იოდატისა და მჟავას ნაჭარბს, და შემდეგ გამოყოფილ იოდს ვავტიტრავთ თიოსულფატით?

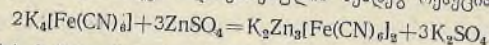
2. მჟავას განსასაზღვრავად კარბადაა აღებული იოდატი და უცნობი კონცენტრაციის მქონე იოდიდის ხსნარი. ხსნართა შერევის შემდეგ გამოიყო შავი-მურა ფერის ნალექი. რატომ უნდა მომხდარიყო ეს?

დალემჰვისა და კომპლექსწარმოქმნის მეთოდები

§ 116. დალემჰვისა და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების
საერთო დახასიათება

როგორც უკვე იყო ნაჩვენები (§ 71), დალემჰვისა და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციებს პირდაპირი გატიტრის დროს შედარებით იშვიათად იყენებენ. ნალექების წარმოქმნისას ხშირად ამჩნევენ აღსორბების მოვლენებს, რაც ხელს უშლის ეკვივალენტობის წერტილის ზუსტ დადგენას. წარმოქმნილი ნალექი აწნელებს დაკვირვებას ინდიკატორის შეფერვაზე. უფრო ხშირად იყენებენ ვერცხლის მარილებით გატიტრას (არგენტუმეტრია). ამ მეთოდით ისაზღვრება ანიონების მთელი რიგი.

იყენებენ აგრეთვე დალემჰვის რეაქციას, რომლის დროსაც ეკვივალენტობის წერტილში ხდება ხსნარის ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალის ცვლილება. ასე მაგალითად, თუთიის განსაზღვრა დამყარებულია შემდეგ რეაქციაზე.



კალიუმის ჰექსაციანოფერატის სამუშაო ხსნარს უმატებენ მცირე რაოდენობით $K_4[Fe(CN)_6]$; ეს მარილი წარმოადგენს დამჟანგავს და მჟავე 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 ხსნადია, ვიდრე შესაბამისი ანიონის $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ნაერთი, ამიტომ $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ იონების კონცენტრაციათა ფარდობა ხსნარში ნალექის ზემოთ მატულობს, რაც ჟანგვით პოტენციალს უფრო დადებითს ხდის. ნერნსტის ფორმულის შესაბამისად,

$$E_x = E_0 + 0,06 \lg \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

გატიტრის დროს სისტემის ჟანგვითი პოტენციალი კიდევ უფრო იზრდება, რადგანაც $[Fe(CN)_6]^{4-}$ იონები ხსნარიდან გამოაქვებიან $[Fe(CN)_6]^{3-}$ იონებს თუთიის უფრო ხსნადი მარილებიდან. ამგვარად, გატიტრის პროცესში დიფენილამინის შეფერვა ძლიერდება. მაგრამ ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევისთანავე ხსნარში წარმოიქმნება რეაქტივის იონების $[Fe(CN)_6]^{4-}$ რაღაც სიჭარბე. ნერნსტის ფორმულის თანახმად, ჟანგვითი პოტენციალის სიდიდე უფრო უარყოფითი ხდება და დიფენილამინი უფერულდება.

კომპლექსნაერთთა წარმოქმნის რეაქციები შედარებით ნაკლებად შესწავლილია. გარდა ამისა, ამ რეაქციების გამოყენება პირდაპირი გატიტრის დროს აწუდება ზოგიერთ სპეციფიკურ სიძნელეებს. ხსნარში კომპლექსწარმოქმნის მრავალი რეაქცია მიმდინარეობს საფეხურებრივად და ხშირად არ ზერხდება ცალკეულ საფეხურებს შორის ზღვრის დადგენა. კომპლექსურ ნერთებს ფართოდ იყენებენ იმისათვის, რომ თავიდან აიცილონ ცალკეული იონების მავნე გავლენა ანალიზის სხვადასხვა მეთოდში, და საკმაოდ იშვიათად, პირდაპირი გატიტრისას. პირდაპირი გატიტრის მეთოდებიდან საჭიროა, უპირველეს ყოვლისა, აღინიშნოს სხვადასხვა მეთაღთა კატიონების განსაზღვრის მეთოდები, დამყარებული ეთილენდიამიტეტრაამტარმეფას ან სხვა, „კომპლექს-იონების“ გამოყენებაზე (იხ. § 121). ამის გარდა, ზოგიერთი მეთაღების (თუთია, ნიკელი და სხვა) განსაზღვრისათვის პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს კალიუმის ციანიდის ხსნარის გამოყენებას. ინდიკატორად იყენებენ, მაგალითად, ვერცხლის იოდიდის კოლოიდურ ხსნარს; კალიუმის ციანიდის სიჭარბისას ვერცხლის იოდიდი გადის ხსნარში იმის გამო, რომ ვერცხლის იონები შეკავშირდება ხსნად ციანიდურ კომპლექსში $KIAg(CN)_2$. ხშირად ქლორ-იონების შემცველობას საზღვრად იყენებენ ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლის მარილებით გატიტრის გზით. რამდენაღმე განსაკუთრებულადვილს იჭერს მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია მარტივ და კომპლექსური ფტორიდების წარმოქმნაზე ან დაშლაზე.

§ 117. ბატიტმრა მირცხლის მარილმგით (დალმეჟვის მითოდ)

ძნელდხსნადი ვერცხლის მარილების წარმოქმნაზე დამყარებული რეაქციები დასაწყისში გამოყენებული იყო ვერცხლის განსაზღვრისათვის; ამ მეთოდებით ახლაც სარგებლობენ ვერცხლის პროცენტული შედგენილობის დასადგენად შენადნობებში (სინჯური ანალიზი) და მადნების 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, გამოსაყვლევ ხსნარს ამუშავენ, სამუშაო გატიტრული ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის ნაჭარბით. ნალექს გამოყოფენ და შემდეგ ჭარბ ვერცხლის ნაშთს ტიტრავენ სხვა სამუშაო ხსნარით, მაგალითად, ამონიუმის როდანლით.

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 ნიტრალურ არეში (მორის მეთოდი). განსაზღვრა დამყარებულია ვერცხლის ქლორიდის ნალექის წარმოქმნაზე. ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატს K_2CrO_4 , რომელიც ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ ჭარბ ვერცხლის იონებთან იძლევა აგურისფერ-წითელ ნალექს Ag_2CrO_4 , ვერცხლის ქრომატი, როგორც სუსტი მჟავას მარილი, იხსნება წყალბად-იონების კონცენტრაციის გადიდებისას. ამიტომ მეთოდს უმთავრესად იყენებენ ქლორიდების გატიტრისათვის. მჟავე ხსნარები შეიძლება წინასწარ განეიტრალდეს ტუტით ფენოლფტალეინის თანაობისას და შემდეგ დაემატოს განზავებული ძმარმჟავა 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 ქლორ-იონის განსაზღვრისათვის ხშირად ინდიკატორად იყენებენ K_2CrO_4 , თუმცა ვერცხლის ნიტრატის სიძვირის გამო ამ მეთოდის ნაკლებად, ხშირად იყენებენ ვერცხლისწყლის (II) ნიტრატით $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ გატიტრას (იხ. § 119).

ინდიკატორის საჭირო კონცენტრაცია შეიძლება გამოვთვალოთ შემდეგნაირად. ექვივალენტობის წერტილში ვერცხლისა და ქლორის იონების კონცენტრაცია უნდა იყოს თანაბარი. მაშასადამე,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{L_{\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

ამ პირობებში ვერცხლის ქრომატის ნალექის წარმოსაქმნელად საჭიროა, რომ CrO_4^{2-} იონების კონცენტრაცია ტოლი იყოს

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 0,01\text{N.}$$

ჩვეულებრივ უმატებენ კალიუმის ქრომატის ნაჯერი ხსნარის 1—2 წვეთს, რაც დაახლოებით აქ მოტანილ კონცენტრაციას შეესაბამება.

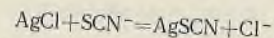
ქლორიდების გატიტრა მჟავა არეში (ფოლგარდის მეთოდი). ქლორიდების მჟავე (ან ტუტე) ხსნარები შეიძლება წინასწარ განეიტრალდეს და განისაზღვროს ქლორიდები ისე, როგორც ეს ნაჩვენებია ზემოთ. მაგრამ ხსნარის ზუსტი განეიტრალება ყოველთვის მოსახერხებელი არ არის, კერძოდ, ალუმინის, რკინისა და სხვათა მარილების თანაობისას, ამის გარდა, საკვლევ ხსნარში ქლორიდებთან ერთად შეიძლება იმყოფებოდეს სხვა ანიონები (მაგალითად CO_3^{2-}), რომლებიც აგრეთვე ილექება ვერცხლის იონით. ამისათვის ზოგჯერ ქლორ-იონების შემცველობის განსაზღვრა საჭიროა ჩატარდეს მჟავე ხსნარებში.

განსაზღვრას ნარჩენების მეთოდით ატარებენ, საკვლევო ხსნარზე ამატებენ ვერცხლის ნიტრატის საშუალო გატიტრულ ხსნარს და შემდეგ ჰარბ ვერცხლის ნიტრატს ტიტრირებენ კალიუმის (ან ამონიუმის) როდანიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ რკინის ნიტრატს ან რკინის შაბის ხსნარს. ექვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ ხსნარში მიიღება როდანიდ-იონების სიჭარბე, რომელიც სამვალენტოვანი რკინის იონებთან იძლევა წითლად შეფერილ კომპლექს-იონს $[\text{Fe CNS}]^{2+}$.

ვერცხლის ქლორიდის ნალექის თანაობისას ვერცხლის ნიტრატის ნარჩენის გატიტრა კალიუმის როდანიდით რამდენადმე გაძნელებულია. ხსნადობის ნამრავლის შესაბამისი სიდიდეების შედარება

$$L_{\text{AgCl}} = 10^{-10} \quad \text{და} \quad L_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$$

გვიჩვენებს, რომ ვერცხლის როდანიდის ხსნადობა ნაკლებია, ამიტომ ჰარბი როდანიდ-იონები, მართალია ნელა, მაგრამ მაინც შედის რეაქციაში ვერცხლის ქლორიდის ნალექთან



გატიტრის ბოლოს ჰარბი როდანიდ-იონები რკინის იონებთან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსს. ეს შეფერვა ზოგჯერ არამდგრადია და შენეღრევისას ქრება, რადგან ვერცხლის როდანიდის ნალექი ჩვეულებრივ გარკვეულ რაოდენობა აღსორბირებულ ვერცხლის იონებს შეიცავს. ამიტომ საჭიროა გატიტრა წარმოებდეს მდგრადი შეფერვის მიღებამდე. თუმცა ამავე დროს, შეიძლება მიმდინარეობა

ედეს ზემოთ აღნიშნულ როდანიდის იონსა და ვერცხლის ქლორიდის ნალექს შორის ურთიერთქმედება. ამგვარად, ძნელია ზუსტად ეკვივალენტობის წერტილის დადგენა. შეცდომების თავიდან ასაცილებლად შეიძლება ვერცხლის ქლორიდის ნალექის მოკლება 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 შეუერევადი) ასველებს ვერცხლის ქლორიდის ნალექს ზედაპირს და ხელს უშლის ნალექის ურთიერთქმედებას როდანიდ-იონებთან.

გატიტვრა აღსორბციული ინდიკატორებით. აღსორბციული პროცესების განხილვის დროს (იხ. § 16) ნაჩვენები იყო, რომ ნალექი ჩვეულებრივ უფრო აღსორბირებს საერთო (ერთსახელიან) იონებს, რომლებიც მოცემულ პირობებში იმყოფებიან ჭარბად. ქლორ-იონების გატიტვრისას ვერცხლის მარილის ხსნარით ვერცხლის ქლორიდის ნალექის ნაწილაკები დატვირთულია უარყოფითად მანამდე, სანამ ხსნარში ქლორ-იონების სიჭარბეა. ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს ნალექის ნაწილაკები ვასცემს აღსორბირებულ ქლორ-იონებს, ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ აღსორბირებს ვერცხლის იონებს და იტვირთება 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 ფლუორესცენინის თანაობისას, შეიმჩნევა შემდეგი. როცა ხსნარში ნალექი არ არის, ფლუორესცენინს აქვს ყვითელ-მომწვანო შეფერვა და არ იცვლება ის ქლორიდების ან ვერცხლის იონების ცალ-ცალკე შეტანით. მანამდე, სანამ გატიტვრის დროს ხსნარში არსებობს ქლორ-იონების სიჭარბე, ფლუორესცენინი ასევე არ იცვლის შეფერვას. ფლუორესცენინი მჟავა 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 დაემატოს ინდიკატორის რაც შეიძლება მცირე რაოდენობა, წინააღმდეგ შემთხვევაში ხსნარში რჩება ბევრი არააღსორბირებული ინდიკატორი და ამიტომ ფერის გადასვლა მნიშვნელოვნად არამკვეთრია.

ფლუორესცენინის თანაობისას გატიტვრა საჭიროა ჩატარდეს ნეიტრალურ ხსნარში, რადგანაც წყალბად-იონების კონცენტრაციის გაზრდისას მცირდება ფლუორესცენინის დისოციაცია და, ამგვარად, სუსტდება მისი ანიონების აღსორბცია.

ზოგიერთი სხვა საღებავის (კერძოდ ფუძოვანი ხასიათის ნაერთების) გამოყენება შეიძლება მჟავა არეში გატიტვრისას.

აღსორბციული ინდიკატორი შეიძლება გამოვიყენოთ 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 ბატიტების მაგალითები

გატიტრა ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით. ვერცხლის ნიტრატის სამუშაო ხსნარის მომზადება. ვერცხლის ნიტრატი შეიცავს რაოდენობა მინარევს (0,25%-მდე) ზოგჯერ AgNO_3 -ის პრეპარატებს აქვს მუქი ფერი მათში მეტალური ვერცხლის არსებობის გამო, რომელიც წარმოიქმნება ვერცხლის ნიტრატის სინათლეზე აღდგენით. უშუალოდ წონაქიდან ზუსტი კონცენტრაციის ხსნარის მოსამზადებლად, შეიძლება გამოვიყენოთ გადამკრისტალებული და 200—210°-ზე გამომშრალი პრეპარატი. უმრავლეს შემთხვევაში ამჟონებენ ვერცხლის ნიტრატის მიახლოებითი კონცენტრაციის ხსნარის დამზადებას და შემდეგ მისი ნორმალუბის 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 ჭურჭელში.

საწყისი ნივთიერებები. ვერცხლის ნიტრატის ნორმალუბას აღგენენ ნატრიუმის ან კალიუმის ქლორიდის ხსნარით. ნატრიუმის ქლორიდს წინასწარ ასუფთავებენ მინარევებისაგან გადამკრისტალებით, მარილმჟავას თანაობისას; გარეცხილ ნატრიუმის ქლორიდს აშრობენ 500—600° 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, აზავებენ ჭედმდე და კარგად ურევენ.

არ არის აუცილებელი სახელდობრ 2,9225 გ აწონა. შეიძლება წონაქი აღებულ იყოს გამოთვლილის ახლოს, მაგრამ აწონა აუცილებელია მილიგრამის მეთოდის სიზუსტით.

ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატის 5%-იან (ან ნაჯერ) ხსნარს.

სამუშაო ხსნარის ნორმალუბის 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 მდგრიე ხსნარი გამჭვირვალე გახდება. ამ მომენტიდან სამუშაო ხსნარს უმატებენ ნელა წვეთ-წვეთობით, მუდმივი მორევით. ეკვივალენტობის წერტილში შეიმჩნევა ხსნარის ყვითელი შეფერვის გადასვლა მოწითალოში, ვერცხლის ქრომატის შეფერილი ნალექის წარმოქმნის გამო.

გატიტრულ ხსნარს იტოვებენ როგორც „მოწმეს“ და გატიტვრას იმეორებენ ხელმოკრედ. ხელმოკრედ გატიტვრისას გასატიტრო ხსნარის შეფერვის შედარება „მოწმის“ შეფერვასთან ადვილეს 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 გამოაგლდეს გატიტრებაზე 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} — გატიტრებაზე 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. ნივთიერების წონაც ხსნიან წყალში და ტიტრებენ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ კალიუმის ქრომატს. საჭიროა, რომ საანალიზო ხსნარის რეაქცია იყოს ნეიტრალური ან სუსტი ტუტე (pH 6,6—10,0). თავისუფალი მჟავას არსებობა ხელს უშლის გატიტრებას, რადგანაც ვერცხლის ქრომატის წითელი ნალექი მჟავაში ხსნადია, რაც ხელს უშლის ეკვივალენტობის წერტილის დადგენას. გატიტრების წინ მჟავა ხსნარს ანეიტრალეზენ 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 დავირებებს; ბარიუმისა და ტყვიის კატიონები ხელს უშლის იმით, რომ ინდიკატორთან წარმოქმნის ქრომატების უხსნად ნალექებს; ჰიდროლიზის გამო რკინისა და ალუმინის მარილები მჟავა 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 ნეიტრალური, ან სუსტი ტუტე საანალიზო ხსნარის უმატებენ რამდენიმე წვეთ ინდიკატორს და მუდმივი მორევისას ტიტრებენ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით. ეკვივალენტობის წერტილთან მიახლოების ნიშანს წარმოადგენს ვერცხლის ქლორიდის ნალექის კოაგულაცია, რის გამოც მღვრიე ხსნარი ნალექის ზემოთ გამჭვირვალე ხდება. ეკვივალენტობის წერტილში თეთრი ნალექის ზედაპირზე ადსორბირდება ფლუორესცენინის იონები, რის გამოც ნალექი წითლად შეიფერება.

* გატიტრული ხსნარის კოლბიდან ნივარაში გადაღვრა არ შეიძლება, საჭიროა ჩაისხას სპეციალურ ქურქელში. ვერცხლი წარმოადგენს ძვირფას მეტალს და ამიტომ ვერცხლის უხსნადი მარილები საუკლებულოა ჩაბარდეს შემდეგი რეგენერაციისათვის.

გატიტვრა საჭიროა გაბნეულ სინათლეზე წარმოებდეს. მზის პირდაპირი შუქის დროს ვერცხლის ქლორიდის ნალექი მალე შავდება, და ეკვივალენტობის წერტილი აღინიშნება არამკვეთრად.

ფლუორესციონით გატიტვრა არ შეიძლება მჟავე არეში. წყალბად-იონების კონცენტრაციის გაზრდისას ფლუორესციონის დისოციაციის ხარისხი მცირდება და იმდენად უმნიშვნელო ხდება, რომ იგი არ აღსორბირდება ნალექის ზედაპირზე. თავისუფალი ტუტის თანაობა ხელს უშლის განსაზღვრას, რადგან გატიტვრის პროცესში წარმოიქმნება ვერცხლის ქანვის მურა ფერის ნალექი. გატიტვრას ხელს უშლის ყველა ის იონები, რომლებიც ჩამოთვლილი იყო მორის მეთოდის აღწერისას, Ba^{2+} და Pb^{2+} გამოკლებით.

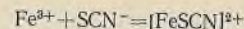
დიქლორფლუორესციონი წარმოადგენს უფრო ძლიერ მჟავას, ვიდრე ფლუორესციონი. დიქლორფლუორესციონით გატიტვრისას ინდიკატორის ანიონის აღსორბევა და ეკვივალენტობის წერტილში ნალექის შეფერვა ხდება წყალბად-იონების უფრო მაღალი კონცენტრაციის პირობებში ($pH=4-5$). ეს საშუალებას იძლევა ქლორიდები განისაზღვროს ალუმინის, რკინის, თუთიის და სხვა მარილების თანაობისას.

ფლუორესციონით და დიქლორფლუორესციონით 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 ($pH 2-10$).

კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდის ხსნარით გატიტვრა. მჟავე ხსნარში პალატიონების ამ მეთოდით განსაზღვრის დროს საჭიროა ორი სამუშაო გატიტრული ხსნარი, ვერცხლის ნიტრატი და კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდი. ვერცხლის ნიტრატის გატიტრული ხსნარის მომზადება აღწერილია 491 გვერდზე. კალიუმის (ან ამონიუმის) როდანიდს საწყის ნივთიერებად არ გამოიყენებენ მათი პიკროსკოპიულობის გამო. ამიტომ ჯერ 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 აზოტმჟავას და ხსნიან 100 მლ ცივ წყალში. რკინის მარილების ჰიდროლიზის თავიდან აცილების მიზნით საანალიზო ხსნარს გატიტვრის წინ უმატებენ 5—6 მლ 6N აზოტმჟავას ხსნარს. თითოეულ გატიტვრაზე 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 და დ გ ე ა ზ 0,5N ვერცხლის ნიტრატის სამუშაო ხსნარიდან პიპეტით იღებენ 20—25 მლ ხსნარს, ათავსებენ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 2 მლ ინდიკატორს და 5 მლ 6N აზოტმჟავას ხსნარს, შემდეგ ბიურეტით ნელა, მცირე ნაწილებით და მუდმივი მორევით უმატებენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარს. გატიტვრის დასასრულს ხდება ვერცხლის როდანიდის კოლოიდური ხსნარის კოაგულაცია და ნალექის ზემოთ მდგრიე ხსნარი გამჭვირვალე ხდება. ნალექის ზედაპირი აღსორბირებს რაღაც რაოდენობა ვერცხლის იონებს და რკინის როდანიდის შეფერვა გამოჩნდება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე. მაგრამ ეს შეფერვა კრება, რადგან ვერცხლის იონები თანდათან ურთიერთქმედებს როდანიდთან. გატიტვრას ამთავრებენ მის შემდეგ, როცა ენერგიული ნჯღრვის პირობებში მიიღება რკინის როდანიდთან ყავისფერი-მოვარდისფრო მდგრადი შეფერილობა.



ვერცხლის განსაზღვრა შენადნობში. შენადნობს ხსნიან აზოტმეფავში და მიღებულ ხსნარს ტიტრავენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ რკინა-ამონიუმის შავს. გატიტვრის ტექნიკა არაფრით არ განსხვავდება NH_4SCN სამუშაო ხსნარის ნორმალუბის დაღვენის ტექნიკისაგან.

შენადნობის წონაკს იმ ვარაუდით იღებენ, რომ შეიძლება ჩატარებული იყოს რამდენიმე (2—3) პარალელური გატიტვრა და თითოეულ გატიტვრაზე 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

$$\frac{107,880 \cdot 5}{1000} \approx 0,5 \text{ გ.}$$

დავუშვათ, რომ შენადნობში ვერცხლის საორიენტაციო შემცველობა ცნობილია და ტოლია 50%, მაშინ წონაკის რაოდენობა უნდა შეადგენდეს 1 გ.

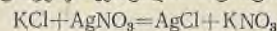
ანალიზურ საწორზე აწონილი წონაკი გადააქვთ ჭიქაში, უმატებენ 10—15 მლ განზავებულ (1:1) აზოტმეფავს და მაშინვე ხურავენ ჭიქას საათის მიწით. გასახსნელად აუცილებელია ისეთი აზოტმეფავი, რომელიც არ შეიცავს ქლორიდებს. წინააღმდეგ შემთხვევაში წარმოიქმნება ვერცხლის ქლორიდი. წონაკის გახსნის შემდეგ ხსნარს ადუღებენ აზოტის ქანგეულების სრულ მოშორებამდე. ეს საჭიროა გაკეთდეს, რადგან სხვანაირად გატიტვრის პროცესში კალიუმის როდანიდის ნაწილი აზოტმეფავით იქანება და გატიტვრაზე სამუშაო ხსნარის დიდი რაოდენობა დაიხარჯება. გარდა ამისა, აზოტოვანმეფავი როდანწყალბადმეფავსთან წარმოქმნის წითლად შეფერილ შენაერთს, რომლის შეფერვა ხელს უშლის გატიტვრას. აზოტის ქანგეულების მოშორების შემდეგ ხსნარი გადააქვთ 100 მლ საზომ კოლბაში, ჭიქას გულდასმით გამოავლებენ წყალს, კოლბაში ხსნარს მიიყვანენ ქვემდე და კარგად აურევენ. კოლბიდან 25 მლ-იანი პიპეტის საშუალებით იღებენ ხსნარს, გადააქვთ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 2—3 მლ ინდიკატორს და ტიტრავენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარით მდგრად მოყავისფრო-წითელ შეფერვამდე, რომელიც არ ქრება შენჯღრევისას. გატიტვრას იმეორებენ კიდევ 1—2-ჯერ.

გამოთვლისათვის იღებენ კარგად თანმთხვევადი პარალელური განსაზღვრებიდან საშუალოს. შენადნობში ვერცხლის პროცენტულ შემცველობას გამოთვლიან ფორმულით

$$\% \text{Ag} = \frac{N_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot \partial_{\text{Ag}}}{g \cdot 10}$$

სადაც $N_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ — ამონიუმის როდანიდის ხსნარის ნორმალუბა; $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ — გატიტვრაზე დახარჯული ამონიუმის როდანიდის ხსნარის მოცულობა მლ-ით; ∂_{Ag} — ვერცხლის გრამ-ეკვივალენტი; g — წონაკი გ-ით ხსნარის იმ მოცულობისა, რომელიც აღებული იყო გატიტვრისათვის.

ქლორიდების განსაზღვრა. მეთოდის სქემა. ქლორიდის მკაფიო ხსნარს უმატებენ ვერცხლის ნიტრატის ჭარბ რაოდენობას



კალიუმის ქლორიდთან რეაქციაში შეუსვლელ ვერცხლის ნიტრატს შემდეგ ტიტრავენ ამონიუმის როდანიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ რკინა-ამონიუმის შავს.

განსაზღვრის პირობები. ვერცხლის როდანიდისა და ქლორიდის ნალექთა ხსნადობის შეფარდებათა მნიშვნელობა განხილულია წინა პარაგრაფში.

ზუსტი გატიტრვა შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მიღებულია ზომები ვერცხლის ქლორიდისა და ქარბ როდანიდის შორის რეაქციის შესაწავლად, ან მისი თავიდან ასაცილებლად. ეს შეიძლება მიღწეულიყნას რამდენიმე წესით. ყველაზე უმჯობესია ქარბი ვერცხლის ნიტრატის როდანიდით გატიტრვის წინ ვერცხლის ქლორიდის ნალექის გაფილტვრით მოცილება.

ამის ნაცვლად, ვერცხლის ქლორიდის ნალექის გაფილტვრის მოცილებლად, 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 ექვეყნუენტობის წერტილში ფერის გადასვლა მკვეთრი ხდება.

შეიძლება აგრეთვე ვერცხლის ქლორიდის ნალექი წინასწარ წამოვადულოთ. მაშინ ნალექი დიდ კოშტებზე 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 ხსნადობა ისეთივეა როგორც ვერცხლის როდანიდის, ვერცხლის იოდიდი 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 სამყალენტოვანი რკინის მარილები უანგავს იოდიდებს, თავისუფალი იოდის გამოყოფით. ამისათვის ინდიკატორი შეაქვეთ 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 დ რ ი ს მ ს ვ ლ ე ო ბ ა . ქლორიდის წონაყს იღებენ იმ ანგარიშით, რომ მიიღონ დაახლოებით 25—50 მლ 0,05 N ხსნარი.

ქლორიდისა და 5—10 მლ 6N აზოტმეყავს შემცველ ხსნარზე ბიურეტიდან ქარბად უმატებენ ვერცხლის ნიტრატის გატიტრულ ხსნარს და ნარეყს ძლიერ ანჯღრევენ. საჭიროა ვერცხლის ნიტრატის იმდენი სიჭარბით შეტანა, რომ მის მომდევნო გატიტრვაზე ისარჯებოდეს ამონიუმის როდანიდის ხსნარის არა ნაყლებ 10—15 მლ. წინააღმდეგ შემთხვევაში შესამჩნევი იქნება განსაზღვრის ცდომილება, რომელსაც იწვევს ბიურეტის მიხედვით მოცულობის ათვლა. შემდეგ ვერცხლის ნიტრატის ნალექს გაფილტვრით აშორებენ ან როდანიდისა და ნალექს შორის რეაქციის თავიდან ასაცილებლად ლებულობენ სხვა ზომებს.

ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს ტიტრავენ ქალიუმის, ან ამონიუმის როდანიდის ხსნარით. ქლორიდების წონით შემცველობას (გ) გამოთვლიან ფორმულით:

$$g = (N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} - N_{NH_4SCN} V_{NH_4SCN}) \frac{261}{1000}$$

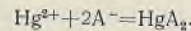
სადაც N_{AgNO_3} და N_{NH_4SCN} — ვერცხლის ნიტრატისა და ამონიუმის როდანიდის ნორმალუბები; V_{AgNO_3} და V_{NH_4SCN} — გატიტრვაზე დახარჯული ვერცხლის ნიტრატისა და ამონიუმის როდანიდის ხსნარის მოცულობები, მლ; 261 — ქლორიონის გრამ-ექვივალენტი.

საკონტროლო კითხვები

1. ვერცხლის იონები წარმოქმნიან შეფერულ ნალექებს იოდის ანიონთან (ყვითელი ფერი) და სულფიდთან (შავი ფერის). შეიძლება თუ არა მორის მეთოდში კალუმის კრთმადი შეიცვალოს კალუმის იოდით, ან ნატრიუმის სულფიდით?
2. ქვემოთ ჩამოთვლილი ანიონებიდან რომლებია ზელის შემშლელი ფოლგარის მეთოდით ქლორის-განსაზღვრის დროს? ა) PO_4^{3-} ; ბ) F^- ; გ) S^{2-} ; დ) CO_3^{2-} ; ე) $\text{C}_6\text{O}_4^{2-}$. ახსენით მიზეზი.

§ 119. ორვალენტოვანი ვერცხლის წყლის მარილების ბატიზმრა

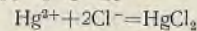
ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლის მარილების უმრავლესობა (კიანდი, როდანიდი და სხვა) ჯომბლექსური ხასიათის შენეერტებს წარმოადგენს და ძალზე მცირედ დისოცირდება. ასეთი არადისოცირებული მოლეკულების წარმოქმნა საფუძველს წარმოადგენს შესაბამისი ანიონების განსაზღვრისათვის შემდეგი რეაქციის მიხედვით



სამუშაო ხსნარად გამოიყენება $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ან $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. ვერცხლისწყლის მარილები სიწამლავია, ამიტომ საჭიროა მუშაობისას გარკვეული სიფრთხილე; კერძოდ, საჭიროა ჩამკეტ რეზინისმილიანი და მინის ბუთულისანი (ან წკირიანი) ბიურეტით სარგებლობა; მინის ონკანები ზოგჯერ მცირე რაოდენობით უშვებენ ხსნარს და ვერცხლისწყლის მარილი შეიძლება მომუშავეს ხელებს მოხვდეს.

ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლით გატიტვრა (მერკურიმეტრია) ფართოდ გამოიყენება ბუნებრივ და ტექნიკურ წყლებში ქლორ-იონების განსაზღვრისათვის. თუ შევადარებთ ანალიტიკურ მეთოდთან, რომელიც დამყარებულია ვერცხლის უხსნადი მარილების წარმოქმნაზე, ორვალენტოვანი ვერცხლისწყლით გატიტვრა არ საჭიროებს ვერცხლის ძვირფასი პრეპარატის ხარჯვას; გარდა ამისა, განსაზღვრა სრულდება მთავრად ირეში პირდაპირი გატიტვრით და არა ნარჩენების მეთოდით.

თუ ქლორიდის ხსნარს თანდათანობით დავუმატებთ ორვალენტოვან ვერცხლისწყლის ნიტრატის სამუშაო ხსნარს, მაშინ ვერცხლისწყლის იონები (Hg^{2+}) ჯერ დაუკავშირდება ქლორიდებს პრაქტიკულად არადისოცირებული სულემის მოლეკულის წარმოქმნით. თუ უშუალოდ 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 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$, 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 ფორმულა $\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH} - \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{NC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. ვერცხლისწყლის იონი ორ

მოლეკულა რეაქტივში ჩაანაცვლებს იმინოჯგუფის ორ წყალბადის ატომს.

** გარდა ამისა, ინდიკატორად მოწოდებული β ნიტროზო-α-ნაფთოლი (იხ. A. M. Kysh-ბერგ. И. С. Мустафин. Зав. лан., 17, 412 1951).

ანალიტიკური მეთოდები გამოიყენება ზოგიერთი სხვა ანიონების გასატიტრავად და აგრეთვე ვერცხლისწყლის დისოცირებული მარილების განსაზღვრისათვის. ამ დროს ზოგჯერ იყენებენ სხვა ინდიკატორებს; ასე მაგალითად, როდანიდების განსაზღვრისათვის ინდიკატორად იყენებენ სამვალენტოვან რკინის ნიტრატს.

სამუშაო ხსნარები. იყენებენ 0,1 N ვერცხლისწყლის ნიტრატის ხსნარს. ტექნიკურ სასწორზე წონიან $17 \text{ გ } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. წონაკი გადაქვთ 1 ლ ტევადობის საზომ კოლბაში, უმატებენ მიახლოებით 2 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას (ვერცხლისწყლის მარილის ჰიდროლიზის თავიდან ასაცილებლად) და მცირე რაოდენობა წყალს. მარილის სრული გახსნის შემდეგ ხსნარი წყლით აპყავთ ჭდეშდე და კარგად აურიევენ. ვერცხლისწყლის მარილის ნორმალუბას ადგენენ 0,1N ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარით. ინდიკატორად იყენებენ დიფენილკარბაზონის 2%-იან სპირტხსნარს.

ვერცხლისწყლის მარილის ხსნარის ნორმალუბის დასადგენად, პიპეტით იღებენ 20 მლ ნატრიუმის ქლორიდის 0,1N ხსნარს, ასხამენ კონუსისებრ კოლბაში და მას აზაგებენ წყლით 80—100 მლ, უმატებენ 5 წვეთ ინდიკატორის ხსნარს და 4 მლ 0,2N აზოტმჟავას. ამის შემდეგ ტიტრავენ ვერცხლისწყლის ნიტრატით მოიისფრო-ლურჯ შეფერვამდე. საჭიროა ზემოთ ნაჩვენები ხსნარის მჟავიანობის დაცვა (pH უნდა იყოს 1,5—2-ის ფარგლებში), რადგანაც მაღალი მჟავიანობის დროს შეფერვა წარმოიქმნება ეკვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ, ხოლო არასაკმარისი მჟავიანობის დროს ეკვივალენტობის წერტილი დგება გაცილებით უფრო ადრე.

ქლორიდების განსაზღვრა. 100 მლ ნეიტრალური ქლორიდის ხსნარს უმატებენ 4 მლ 0,2N აზოტმჟავას, 5 წვეთ ინდიკატორს და ნარევეს ტიტრავენ ვერცხლისწყლის მარილის ხსნარით ლურჯ-იისფერის მიღებამდე. მეთოდი გამოსადგვია აგრეთვე ბრომიდების განსაზღვრისათვის, მხოლოდ ამ შემთხვევაში ხსნარის მჟავიანობა უნდა შეადგენდეს 0,15—0,20N.

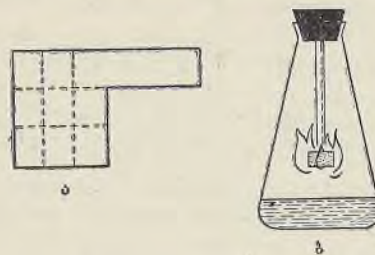
§ 120. ქლორის განსაზღვრა ორგანულ ნაერთებში

ორგანულ ნაერთების უმრავლესობა, რომელთა შემადგენლობაში ქლორი შედის, ამ უქანასკნელს შეიცავს არა იონოვებული ფორმით, ამიტომ საჭიროა ორგანული ნივთიერებების წინასწარ დაშლა და ქლორის იონურ მდგომარეობაში გადაყვანა. ამისთვის არსებობს სხვადასხვა მეთოდი; ნივთიერების გახურება აზოტმჟავასთან ერთად შეუღობილ მილში (კარიუსის მეთოდი), ნივთიერების შეუღობა მეტალურ კალიუმთან ან მაგნიუმთან, ნატრიუმის ზეჟანგის მოქმედება ნიკელის ყუმბარაში და სხვა.

უქანასკნელ დროს მოწოდებულია* ახალი, მეტად სადა ხერხი, რომელიც მდგომარეობს ორგანული ნივთიერების ეანგბადის ატმოსფეროში დაწვაში პლატინის კატალიზატორის თანაობისას. იქცევიან შემდეგნაირად: 8—10 მგ საანალიზო სინჯს დაყრიან უნაცრო ფილტრის ქაღალდზე, რომელსაც ისეთი ფორმა აქვს, როგორც ნახ. 93 ა-ზეა ნაჩვენები. შემდეგ ფილტრის ქაღალდს კეცავენ კონვერტის სახით წყვეტილი ხაზის მიხედვით (იხ. ნახაზი 93ა), ისე რომ ნივთიერების წონაკი იყოს შუაში, ქაღალდის გაგრძელებული ნაწილი ამ დროს რჩება დაუხვეველი ზოლის სახით. კონვერტს ათავსებენ პლატინის მავთულის მარყუქში, რომელიც მირჩილულია რეზინის საცობზე გამაგრებულ მინის მილში.

* W. Schöninger. Mikrochim. acta, 123 (1955); 899 (1956); J. Horaček. Chem. Listy, 23, 6 (1959); X. Я. Кые, Л. А. Мум. ЖАН, 21, 1103 (1966).

კონუსისებრი კოლბაში ასხამენ 10 მლ 2N მწვანე ნატრიუმის ხსნარს და 4—5 წვეთ პერპიდროლს და კოლბას ბალონიდან ავსებენ ჟანგბადით. შეუხვეველ ფილტრის ქაღალდის ბოლოს აანთებენ, მინის მილი, რომელსაც წონაკი აქვს მიმაგრებული, შეაქვთ კოლბაში და ამ უკანასკნელს მაგრად უკობენ საცობს (ნახ. 93 ბ). ჟანგბადის ატმოსფეროში ფილტრის ქაღალდი წონაკით სწრაფად იწვის, წვის



ნახ. 93. პალაგენების განსაზღვრა ორგანულ ნაერთებში.

ა. წონაკის შესახვევი ქაღალდის ფორმა;
ბ. სინჯის დაწვა ჟანგბადის ატმოსფეროში.

პროდუქტები, რომლებიც მინერალურ ფორმაში მთელ ქლორს შეიცავს, შთაინთქმება მწვანე ნატრიუმის ხსნარით, კოლბის 5—10 წუთით შემწვრებისას. ამის შემდეგ მოხდინა საცობს და კოლბის კედლებს ჩარეცხავენ გამობლიო წყლით. მიღებულ ხსნარში ახლა შეიძლება ქლორის განსაზღვრა მერკურიმეტრიულად, ფოლგარდის და სხვა მეთოდებით. პირველ შემთხვევაში კოლბაში ასხამენ დაახლოებით 10 მლ აზოტმკავას 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 შთაინთქმის შედეგად მიღებულ ხსნარს ამჟავებენ 10—15 მლ 6N აზოტმკავას ხსნარით, უმატებენ 10 მლ 0,01N ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს და ამ უკანასკნელის ნაჭარბს ტიტრავენ ამონიუმის როდანიდის 0,01N ხსნარით ისე, როგორც ეს აღწერილია § 118.

აღწერილი მეთოდი გამოსადგავა აგრეთვე ბრომისა და გოგირდის განსაზღვრისათვის, გოგირდი ნივთიერების დაწვის შემდეგ, წვის პროდუქტების წყლის შთაინთქმისა და წყალბადის ზეჟანგის მოქმედებით გარდაიქმნება H_2SO_4 -ად.

§ 121. ფტორმეტრია

ფტორის თავისებური ქიმიური თვისება და მისი მრავალი ნაერთის ღირებული პრაქტიკული მნიშვნელობა აპირობებს მთელი რიგი მეთოდების განვითარებას, რომლებიც დამყარებულია უხსნადი კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნაზე ან დაშლაზე. ცნობილია, რომ ფტორის იონები წყალხსნარებში წარმოქმნის მდგრად კომპლექსურ (ზოგჯერ უხსნად) ნაერთებს ალუმინთან, რკინასთან, სილიციუმთან, ცირკონიუმთან, ურანთან, ტიტანთან და სხვა ელემენტებთან. ზოგიერთი ნაერთები (მაგალითად, ალუმინის ფტორიდი) წყალში ხსნადია, მაგრამ ძლიერ მცირედ დისოცირდება და და თითქმის არ განიცდის ჰიდროლიზს. ფტორის ნაერთების ამ თვისებებს ფართოდ იყენებენ ქიმიურ ანალიზში მთელი რიგი ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრისათვის და აგრეთვე ფტორის განსაზღვრისათვის*, იმ მე-

* იხ. შრომები ი. ტანანაევის თანამშრომლებთან ერთად: Труды комиссии по аналитическому химии, т. III (VI) стр. 69, 1951, ЖАХ, 2, 93, 1947; ЖОХ, 8, 1120, 1938 და სხვ. იხილეთ აგრეთვე Н. А. Тананаяев, Общественный анализ. ГОНТИ, 1939, Л. М. Дубников, И. Ф. Тихомиров, Зав. лаб. 12, 773, 1947.

თოდებისათვის, რომლებიც დამყარებულია ფტორის ნერთების წარმოქმნაზე ან დაშლაზე, დამახასიათებელი რეაქციების შემდეგი ჯგუფები.

ძნელად ხსნადი ფტორიდების დალექვა. უფრო ადრე ფტორის განსაზღვრისათვის ლექვადნენ მას კალციუმის ფტორიდის სახით. მაგრამ ეს ნალექი შესამჩნევად ხსნადია ($LP_{CaF_2} = 4 \cdot 10^{-11}$); როგორც ცნობილია, კალციუმის იონების კონცენტრაციის შექმნა, ფტორ-იონების პრაქტიკულად სრული დალექვისათვის, შეუძლებელია. ამას გარდა, კალციუმის ფტორიდის ნალექი, 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 წონითი და მოცულობითი განსაზღვრისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს დალექვას ორმაგი მარილის სახით $PbFCl$. ეს ნერთი მიიღება კარგად გასაფილტრი ნალექის სახით. თუ ხსნად ფტორიდებს დაამუშავებენ ჰარბი ტყვიის ქლორიდის ნაჭერი ხსნარით (ან ტყვიის ნიტრატისა და ქლორიდის ნარევით). $PbFCl$ ნალექს რეცხავენ და წონიან ან საზღვრავენ მოცულობითი მეთოდით, მაგალითად $PbFCl$ -ის ნალექში შეკავშირებული ქლორ-იონების ვერცხლის ნიტრატით გაიტყვრით. გარდა ჩამოთვლილი ნერთებისა, ძალიან ძნელად ხსნადია ბევრ იშვიათ მიწათა მელტალუმების ფტორიდები.

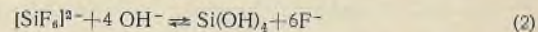
ფტორის ძნელად ხსნადი კომპლექსური ნერთების წარმოქმნა. რეაქციების ამ ჯგუფიდან უფრო დიდი მნიშვნელობა აქვს კრიოლიტის $Na_3[AlF_6]$ ტიპის ნერთების წარმოქმნას; ანალოგიურ ძნელად ხსნად კომპლექსებს წარმოქმნის სამკალენტოვანი რკინის და ასევე ქრომის იონები. ამ ნერთებს იყენებენ ჩამოთვლილი ელემენტების დასაცილებლად, და აგრეთვე, მათი წონითი და მოცულობითი ანალიზური განსაზღვრისათვის. უკანასკნელ შემთხვევაში მხედველობაში უნდა გვქონდეს, რომ ნალექის შედგენილობა ჩვეულებრივ პირობებში ზუსტად არ უპასუხებს მოყვანილ ფორმულას, სახელდობრ ფტორის მოცულობა მასში მცირეა ($2AlF_3 \cdot 5NaF$); კრიოლიტ $Na_3(AlF_6)$ 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, ჰიდროლიზის გამო აქვს მჟავე რეაქცია მეთილწითელის მიხედვით. ასეთი ხსნარი შეიძლება გაიტყვროს ნატრიუმის ფტორიდის სამუშაო ხსნარით. ამ დროს წარმოიქმნება მცირედ დისოცირებული ალუმინის ფტორიდი:



ამრიგად, ეკვივალენტების წერტილში შეიმჩნევა მეთილწითელის ფერის გადასვლა. ანალოგიურ რეაქციას იყენებენ ფტორის განსაზღვრისათვის. ფტორის განსაზღვრის მთელი რიგი მეთოდები დამყარებულია მცირედ დისოცირებული თორიუმის ან ცირკონიუმის (ThF_4 ან ZnF_4) ნერთების წარმოქმნაზე. ინდიკატორად იყენებენ ალიზარინს (ალიზარინსულფომაჟას ნატრიუმის მარილი), რომელიც წარმოადგენს ძლიერ მგრძნობიარე რეაქტივს თორიუმისა და ცირკონიუმისათვის, წარმოქმნის რა მათთან წითელი-იისფრად შეფერილ ნერთებს, ნატრიუმის ფტორიდის საკვლევ ხსნარს ტიტრავენ თორიუმის ან ცირკონიუმის ნიტრატის სამუშაო ხსნარით, სუსტ მჟავე არეში. უმთავრესად ამ მეთოდს იყენებენ ბუნებრივ წყლებსა და სხვადასხვა მასალებში მცირე რაოდენობა ფტორის განსაზღვრისათვის.

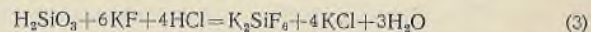
კომპლექსური ფტორიდების ფუძოვან-მჟავური რეაქციები. ამ ჯგუფის რეაქციებიდან უფრო მნიშვნელოვანია შემდეგი:



ამ რეაქციას იყენებენ სხვადასხვა მეტალის (Na, K, Ba, Mg და სხვა) სილიციუმ-ფტორიდების პირდაპირი გატიტრისათვის, რომლებიც იხმარება ინსექტიციდებად და სხვა მიზნებისათვის. შემდეგ, ამ რეაქციას სხვადასხვა ფორმით აგრეთვე იყენებენ სილიციუმმკვას განსაზღვრისათვის.

ასე მაგალითად, კალიუმის ფტორიდის მჟავე 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 მჟავას ნარჩენების განეიტრალება. ამის შემდეგ ხსნარს აზაბენენ წყლით, აცხელებენ და ტიტრავენ ტუტით.

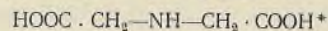
მეორე მეთოდს იყენებენ სილიკატის ანალიზის დროს, სილიციუმმკვას გამოყოფისა, გაფილტვრით მოშორებისა და ნალექის გარეცხვის შემდეგ. სილიციუმმკვას ნალექს, რომელიც არ შეიცავს გარეშე მჟავეებს, ამუშავენ კალიუმის ფტორიდის ნაჭარბით და მარილმკვას სამუშაო ხსნარის განსაზღვრული ნაჭარბით. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



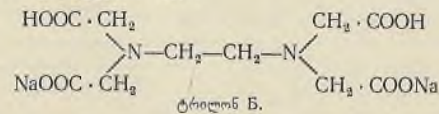
მჟავას ნაშთს ტიტრავენ ტუტით; K_2SiF_6 სრული დალექვისათვის საჭიროა კალიუმის ფტორიდის ნაჭარბი.

§ 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 იმინოდიმარმკვას წარმოებულეები:



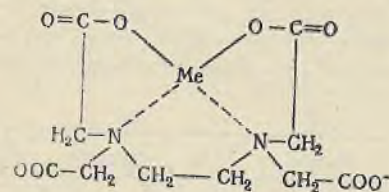
უფრო მეტად შესწავლილია ეთილენდიამინტეტრამმარმკვას გამოყენება (საყოველთაოდ მიღებული შემოკლება ЭДТА). თავისუფალი მჟავა წყალში მცირედ ხსნადია, ამისათვის ჩვეულებრივ იყენებენ მის ორჩანაცვლებულ ნატრიუმის მარილს, რომელსაც უწოდებენ ტრილონ Б-ს (აქედანაა ზოგჯერ ტერმინი ტრილონმეტრია), ან კომპლექსონ III-ს



მრავალ მეტალს უნარი აქვს ჩანაცვლოს ЭДТА-ს კარბოქსილის ჯგუფის წყალბადი და ამავე დროს კოორდინაციულად შეუერთდეს ამონოჯგუფის აზოტს. წარმოიქმნება ძლიერ მდგრადი ხელწყევრიანი 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, რომლებშიც მეტალისა და ადენდის შეფარდება ტოლია 1:1. ეს მკვეთრად ასხვავებს EDTA-ს კომპლექსწარმოქმნელების უმრავლესობისაგან მეტალებისათვის. შედეგად EDTA-ს გამოყენებაში 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 გამოშუქება მეტალების განსაზღვრისათვის. ამჟამად ცნობილია მრავალი ნივთიერება, რომლებიც ვარგისია ეკვივალენტობის წერტილის დასადგენად. კომპლექსონმეტრიაში არჩევენ ინდიკატორების ორ ჯგუფს.

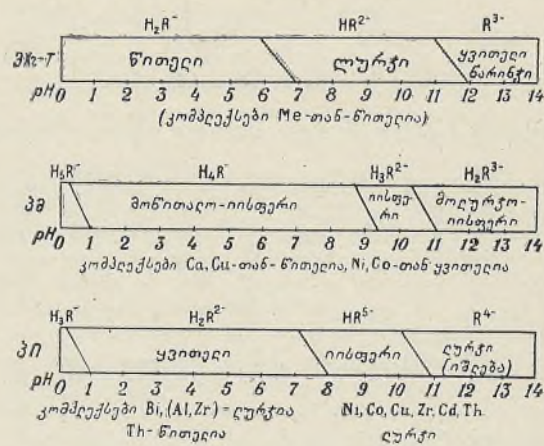
ა. ს პ ე ც ი ფ ი კ უ რ ი ინ დ ი კ ა ტ ო რ ე ბ ი, რომლებიც რეაგირებენ მხოლოდ ზოგიერთ მეტალთან. ასე მაგალითად Fe^{3+} შეიძლება გაიტიტროს EDTA-თი, როდესაც $\text{pH}=2$, ისეთი ინდიკატორების გამოყენებით, რომლებიც Fe^{3+} იძლევა შეფერილ ნაერთებს (სალიცილატს, როდანიდს, და სხვა), სულფოსალიცილუმ-მქაფას ინდიკატორად 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. ნივთიერებებია. უმეტესად თვითონ არიან შეფერილნი და სხვადასხვა მეტალებთან წარმოიქმნიან აგრეთვე შეფერილ ნაერთებს. წონასწორობა ხსნარში საკმაოდ რთუ-

* Р. Пршибила. 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 მჟავებია. ისინი განსასაზღვრავ მეტალებთან წარმოქმნის სხვადასხვა ფერის მჟავე და სრულ მარილებს, რომლებიც ერთმანეთისაგან შეფერვით განსხვავდება. მეტალთა ზოგიერთი კომპლექსი შეფერვას იცვლის აგრეთვე pH-ის განსაზღვრულ ინტერვალში.

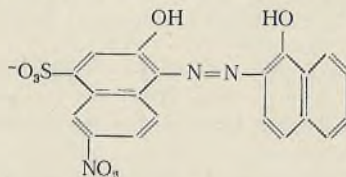
ნახ. 94 ნაჩვენებია მეტალქრომინდიკატორების ფერის ცვლილება სხვადასხვა pH-ზე და აგრეთვე აღნიშნულია ზოგიერთი კომპლექსის ფერი.



ნახ. 94. მეტალქრომინდიკატორების შეფერილობა და მათი კომპლექსები მეტალებთან (ეჭმ—T-ერიოქრომშავი, მმ—პურპურის მჟავა; პი—პირო-კატეხინ-იისფერი).

მრავალი მეტალქრომული ინდიკატორი წყალხსნარებში შენახვისას არ არის მდგრადი, ამიტომ ხშირად საჭიროა ხსნარების მომზადება 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.

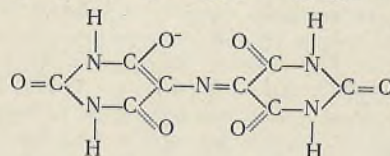
ერიოქრომშავი T (შემოკლებით ეჭმ.) — აზოსაღებავია ორი ფენოლის ჯგუფით ქრომოფორული აზოჯგუფის მახლობლად:



იხმარება მეტალების გასატიტრად, როდესაც pH 7—11-ის ინტერვალშია. ამ ინტერვალში ის თვითონ ლურჯია, მაგრამ მრავალ მეტალთან, მაგნიუმთან, კალ-

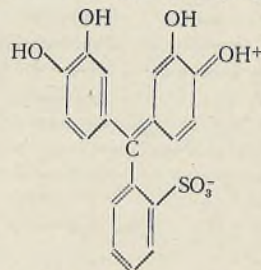
ციუმთან, მანგანუმთან, თუთიასთან, ტყვიასთან, ალუმინთან, ნიკელთან, სპილენძთან და სხვა — წარმოქმნის წითელი ფერის კომპლექსებს. როდესაც pH მგზნა 12-ზე, გადადის მოყვითალო-ნარინჯისფერ კომპლექსში, ამიტომ მისი წითელ ფერში გადასვლა სხვადასხვა მეტალების მოქმედებით ცუდად შესამჩნევია.

მ უ რ ე ქ ს ი დ ი — პურპურმეფას ამონიუმის მარილია (შემოკლებით მპ). როდესაც $\text{pH} > 9$ -ზე შეფერილია ლურჯ-ისფრად, ხოლო თუ $\text{pH} < 9$ -ზე წითელ-ისფრად. პურპურმეფას კომპლექსები მეტალებთან შეფერილი არის



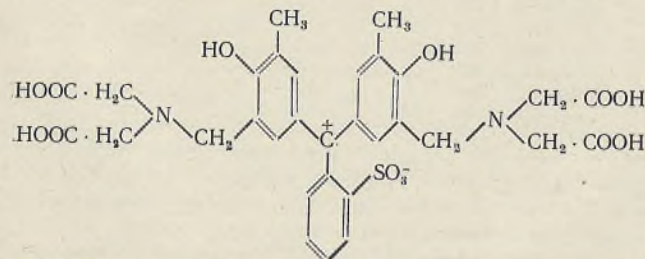
წითლიდან ყვითლად, რის გამოც ამ კომპლექსების თანაობისას $\text{pH} < 9$ დროს პურპურმეფა ინდიკატორად მოუხერხებელია; ამ ინდიკატორებით სარგებლობენ სუსტ ან ძლიერ ტუტე არეში.

პ ი რ ა მ ე ზ ი ნ ი ა მ ი ნ ა მ ი ნ (შემოკლებით პი)



შეფერვას იცვლის გარემოს pH-ის მიხედვით, ისე როგორც ნაჩვენებია ნახ. 94. ამას გარდა, მაგალითად თორიუმთან ტუტე არეში წარმოქმნის ლურჯ კომპლექსს, ხოლო მეფე 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 იმინოლიაცეტატის ჯგუფებს, წარმოადგენს ცხრაფუძიან მეფას



მისი ტაუტომერული ფორმების წონასწორობა საკმაოდ რთულია. მაგრამ ინდიკატორის ამ ფორმების ფერი მცირედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან და pH-ის ფარ-

თი ინტერვალში აქვს ყვითელი ფერი, ხოლო მათ მეტალებთან კომპლექსებს— წითელი. ჩვეულებრივ მას იყენებენ მკაფიო არეში გასატიტრად. ასე მაგალითად, 1—2 N მარილმჟავა ან ვოგირდმჟავა არეში აღნიშნული ინდიკატორით შეიძლება ცირკონიუმის გატიტრება. ამასთან უმრავლესობა მეტალების თანაობა ხელს არ უშლის გატიტრებას. ამ ინდიკატორს ხშირად იყენებენ ავრეთვე თორიუმის, ბის-მუტის, სკანდიუმის, ლანთანის, ტყვიის, თუთიის, კადმიუმის, ვერცხლისწყლისა და სხვათა გასატიტრად.

მეტალთა მარილების გატიტრება. თითქმის ყველა მეტალი ისაზღვრება ტრილონ-**B**-ით. ცირკონიუმი, ბისმუტი და სხვა მალალენტოვანი იონები წარმოქმნის მდგრად კომპლექსებს ტრილონ-**B**-სთან და იტიტრება მკაფიო არეში. ზოგიერთი იონი, მაგალითად ალუმინი, საკმაოდ ნელა რეაგირებს EDTA-თან, ამიტომ მათ ტიტრირებენ ნაშთების წესით, ე. ი. ხსნარს აჭერებენ EDTA-ს გატიტრული ხსნარის ნაჭარბით და გარკვეულ პირობებში ტიტრირებენ EDTA-ს ნაშთს, მაგალითად, თუთიის მარილით. თუთია, ნიკელი, ტყვია და სხვა ორვალენტოვანი იონები წარმოქმნიან ნაკლებად მდგრად კომპლექსებს და ისინი იტიტრებიან მხოლოდ სუსტ მკაფიო არეში. კიდევ უფრო ნაკლებად მდგრად კომპლექსებს წარმოქმნის კალციუმი და მაგნიუმი, რომლებიც ტუტე არეში იტიტრებიან. კალციუმის და მაგნიუმის გასატიტრებად იყენებენ ბუფერულ ნარევეს, რომელიც მომზადებულია ამონიუმის ჰიდროქსიდისა და ამონიუმის ქლორიდისაგან.

მჟავიანობის გავლენა. როგორც ფორმულიდან ჩანს, EDTA — ოთხფუძიანი მჟავაა. მისი საფერურებრივ დისოციაციის მუდმივები პასუხობს pK შემდეგ მნიშვნელობებს 2,0; 2,7; 6,2; 10,3; მუდმივია ნამრავლი ხასიათდება pK საერთო მნიშვნელობით 21,2. კომპლექსში მეტალის კატიონები ანაცვლებს რეაქტივის კარბოქსილის ჯგუფების ორ ან მეტ წყალბადის იონს.

ამიტომ წყალბად-იონთა კონცენტრაციის ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს EDTA-თი გატიტრის დროს.

მეტალების EDTA-სთან კომპლექსების სიმტკიცე გამოისახება დისოციაციის კონსტანტით:

$$K_{\text{კომ.}} = \frac{[Me^{n+}][Y^{4-}]}{[MeY^{n-4}]}$$

სადაც Y^{4-} — EDTA-ს ანიონია. $pK_{\text{კომ.}}$ ზოგიერთი მეტალისათვის აქვს შემდეგი 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 შეკავშირებას ხელს უწყობს ხსნარის pH -ის გადიდება. თუმცა არ შეიძლება pH ძლიერ გადიდება. წინააღმდეგ შემთხვევაში, ჯერ კიდევ გატიტრის წინ გამოიყოფა მეტალის ჰიდროქსიდის ნალექი. ინდიკატორმა შერჩეულ pH -ის დროს უნდა წარმოქმნას 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 წერტილიდან ახლოს.

გამოთვლის მავალითისთვის განვიხილოთ რკინის გატიტრების პირობები. ძლიერ მკვეთრად (pH 1), გამოვადოთ რა EDTA-ს $pK_{\text{საერთო}}=10.2$ -დან, შეიძლება გავიანგარიშოთ მისი თავისუფალი იონების კონცენტრაცია. მივიღოთ, რომ რკინის გატიტრების შემდეგ ხსნარში რჩება EDTA 0.1N ხსნარის ჭარბი რაოდენობა 0.1 მლ 100 მლ მოცულობაში. ეს შესაბამისია 10^{-4} მოლ-ლიტრ კონცენტრაციას. აღნიშნავთ რა EDTA მოლს H_4Y , ვიპოვიოთ

$$[Y^{4-}] = \frac{K_{\text{საერთო}} [H_4Y]}{[H^+]^4} = \frac{10^{-21.2} \cdot 10^{-4}}{(10^{-1})^4} = 10^{-21.2}.$$

იმგვარად, 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): $pK_{\text{კომპ}}=25.1$. 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 ძლიერად მკვეთრად არის.

ალუმინისათვის $pK_{\text{კომპ}}=16.1$. ანალოგიური გამოთვლა გვიჩვენებს, რომ კომპლექსში შეკავშირებულ ალუმინის შეფარდება ალუმინის თავისუფალ იონთან Al^{3+} იქნება 10^{-5} . 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 ი ს გ ა ნ ს ა ზ ღ რ ა მ ა თ ი ე რ თ ა დ თ ა ნ ა ო ბ ი ს ა ს. მთავარი მეთოდები, რომლებიც გამოიყენება ნარევეში რამდენიმე კატიონის განსაზღვრისათვის შემდეგია:

1. ხ ს ნ ა რ ი ს მ ე ა ე ო ა ნ ო ბ ი ს 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 გატიტრდეს თირქმის ყველა ელემენტის თანაობისას 2N მარილმჟავას არეში; რკინა, ბისმუტი და თორიუმი, თუ pH 2—3 ნებისმიერი ორვალენტოვანი ელემენტების თანაობისას; თუთია, კადმიუმი, ტყვია და სხვა, თუ pH=7 კალციუმისა და მაგნიუმის თანაობისას და ა. შ.

ნარევეში კალციუმის და მაგნიუმის გატიტრისათვის იყენებენ მაგნიუმის ჰიდროქსიდის მცირე ხსნადობას. მაგნიუმის კომპლექსი EDTA-სთან მწვავე ტუტის მოქმედებით იშლება მაგნიუმის ჰიდროქსიდის გამოყოფით, მაშინ კალციუმის კომპლექსი EDTA-სთან მდგრადია, კალციუმის ჰიდროქსიდის წყალში უკეთ ხსნადობის გამო. ამიტომ ასე იქცევიან, როდესაც pH 10 (ამიაკური ბუფერის არეში) ტიტრირებენ კალციუმისა და მაგნიუმის ჯამს. საკვლევი ხსნარის მეორე ნაწილს უმატებენ მწვავე ტუტეს (რომელიც კარბონატს არ შეიცავს) და მაგნიუმის ჰიდროქსიდის დალევის შემდეგ ტიტრირებენ კალციუმს.

2. შ ე მ ნ ი ზ ბ ა ე ს ა შ უ ა ლ ე ბ ა თ ა გ ა მ ო ყ ე ნ ე ბ ა. ამ პრინციპზე დამყარებული გატიტრების მეთოდები გამომდინარეობს იქედან, რომ მეტალის ან მეტალების ჯგუფი შემნილბავ ნივთიერებასთან შეკავშირდება უფრო მდგრად კომპლექსში, ვიდრე EDTA-სთან ან დაილევენ 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 გაიტიტროს თუთიის, სპილენძის, კალმიუმის, კობალტის და სხვა მეტალის თანაობისას, თუ ამ უკანასკნელებს დავაყვამირებთ კალციუმის ციანიდთან მდგრად კომპლექსში. თუთიის, კალმიუმის და სხვა მეტალების გაიტიტრას ხელს უშლის ვერცხლისწყალი (II). იგი შეიძლება ადვილად შეინიღბოს იოდით.

ზოგჯერ მიმართავენ შენიღბვის რეაქციის გამოყენების სხვა ხერხს. ასე მაგალითად, თუთიისა და კალმიუმის ნარევეში ჯერ გატიტრებენ ორივე მეტალის ჯამს. შემდეგ შეაქვთ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამატი. იგი არ შლის თუთიის კომპლექსს EDTA-სთან, მაგრამ მთლიანად შლის კალმიუმის კომპლექსს EDTA-სთან და კალმიუმი გადაჰყავს დიეთილდითიოკარბამატის ნალექში, რის შედეგადაც თავისუფლდება კალმიუმის ეკვივალენტური რაოდენობის EDTA. გამოყოფილ EDTA-ს ტიტრებენ თუთიის მარილის სამუშაო ხსნარით.

შენიღბვის გარდა, იყენებენ ხელშეშმული იონების მოშორების ჩვეულებრივ ხერხებს დალექვით, ან ექსტრაქციით, ხოლო დაცილების შემდეგ საზღვრავენ ცალკეულ კომპონენტებს EDTA-თი გაიტიტრებით.

EDTA და იმინოდიამარმეავს სხვა წარმოებულებს ფართოდ იყენებენ არა მარტო გატიტრებისათვის, 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 სიხისტის განსაზღვრა. საკვლევ ხსნარს ტიტრებენ ნატრიუმის პალმიტინატით („პიდროლოზური გატიტრება“), ან ამჟღავნებენ ნატრიუმის ტუტისა და ნატრიუმის კარბონატის ჭარბი გატიტრული ნარკვით, რის შედეგადაც ხსნარს აცილებენ CaCO_3 -ისა და Mg(OH)_2 ნალექებისაგან და ტუტე სამუშაო ხსნარის ნაჭარბს ტიტრებენ შკავით.

ორივე ამ მეთოდით მუშაობის დროს საჭიროა წინასწარ საანალიზო წყლის ზუსტი განეიტრატება. წინასწარი განეიტრატების და გატიტრების ცდომილება განსაკუთრებით ძლიერ გმანევა მცირე სიხისტის მქონე წყლის ანალიზის დროს, კერძოდ, ორთქლის ქვაბების კვებისათვის გამოყენებულ გაწმენდილ წყლის ანალიზის დროს.

კომპლექსონით გატიტრების დროს ხსნარში შეჰყავთ ტუტე ბუფერული ხსნარის ნაჭარბი და წინასწარი განეიტრატება საჭირო ღირ არის; განეიტრატებით გამოწვეული ცდომილება აცილებული თვითნა. ვარდა ამისა, ტრილონ B ხსნარით პირდაპირი გატიტრება ვაცილებით სწრაფი და მთხერხებულია.

ორთქლის ქვაბების კვებისთვის ხშირად სარგებლობენ კონდენსატით (ან ისეთი წყლებით, რომლებიც გაწმენდილია იონგაცვლითი მასების საშუალებით), მხოლოდ მცირეოდენი ბუნებრივი, გაუსუფთაებელი წყლის დამატებით. ასეთი წყალი ხასიათდება მცირე სიხისტით, გარდა ამისა, კონდენსატი, რომელიც გათვლის მაცივრისა და სხვა სისტემების თითბერის მიღებაში, ხშირად ტუტეიანდება სპილენძის, თუთიისა და სხვა კატიონებით. ვინაიდან სპილენძი და სხვა კატიონები წარმოქმნის, იგრეთვე, კომპლექსს ტრილონ B-სთან და ბოჭავს ინდიკატორს, ამიტომ კალციუმისა და მაგნიუმის განსაზღვრისათვის საჭიროა მძიმე მეტალების გათვლის თვითნა აცილება. ჩვეულებრივ ამას აღწევენ ხსნარში მცირე ოდენობით ნატრიუმის სულფიდის შეტანით*.

ინდიკატორად გამოიყენება რომელიმე საღებავთაგანი, რომელიც კალციუმთან შეფერილ კომპლექსს** წარმოქმნის, მაგალითად, ერიოქრომმავი T. ტუტე არეში ეს ინდიკატორი შეფერილია ლურჯად, კალციუმთან კი წარმოქმნის ღვინისფერ წითლად შეფერილ ხსნარ კომპლექსს.

* სხვადასხვა სიხის საჭედე წყლის ანალიზის დაწვრილებითი პირობები აღწერილია ინსტრუქციაში, რომელიც თან ახლავს „წყლის სიხისტის განსაზღვრავი რეაქტივების ნაკრებს“ — იხ. აგრეთვე Д. А. Савиновский, Т. Б. Стоякель, Е. М. Якимец, ЖАХ, 8, 163, 1953, Ю. Ю. Лурье, З. В. Николаева, Зав. лаб. 17, 1071, 1951.

** დასახელებულ რეაქტივთა ნაკრებში სამი ინდიკატორია.

ანალიზის მსვლელობა. განსაზღვრისათვის იღებენ იმდენ წყალს, რომ კალციუმის და მაგნიუმის რაოდენობა შემდგომადგენად არ აღემატებოდეს 0,5 მგ-ს, ამასთან 1 მლ 0,1N ტრილონ B ხსნარი შეესაბამება 0,1 მგ-ს; მასასადასრულად, ანალიზისათვის მოხერხებულია წყლის აღება ისეთი რაოდენობით, რომ ვატიტრატზე იხარჯებოდეს ტრილონ B-ს 0,1N ხსნარის დაახლოებით 5 მლ.

გამოსაყვლელი წყლის ნიმუშს აზავენ განზავებული წყლით დაახლოებით 100 მლ-მდე და უმატებენ 4 მლ ტუტე ბუფერულ ხსნარს. ამ უკანასკნელს ამატებენ შემდეგნაირად, 100 მლ 20%-იანი NH_4Cl და 100 მლ 20% ამონიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარებს შეურევნად და განზავებული წყლით 1 ლ-მდე მიიყვანენ. ბუფერული ხსნარის დამატების შემდეგ წვეთ-წვეთობით უმატებენ ინდიკატორის ხსნარს (ერიოტრომშავი—T) ხსნარის შესამჩნევ, მაგრამ არა ძალზე მუქ წითელ ლეინსფერ შემფერავად. ამის შემდეგ ტრილონ B-ს ტიტრატს სამუშაო ხსნარით ლურჯ-მომწვანო ელფერში გადასვლამდე.

ტრილონ B-ს ხსნარს ამატებენ პრეპარატის ზუსტი წონაყიდან. ტრილონ B დაცრისტალეზებულია 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 ეკვივალენტური წონა ტოლია მოლეკულური წონის ნახევრისა*.

კალციუმისა და მაგნიუმის შემცველობას (ჯამს) გამოთვლიან ჩვეულებრივი ზერხით. 1 ლიტრი წყლის სიხისტეს მილიგრამ-ეკვივალენტებში (H) გამოთვლიან შემდეგი ფორმულით:

$$H = \frac{N \cdot V \cdot 100}{V_x},$$

სადაც: V — ვატიტრატზე 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.

**ექვივალენტობის წერტილის დადგენის
ელექტროქიმიური და ოპტიკური (აბარატურული)
მეთოდები. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის მეთოდი**

§ 123. ელექტროქიმიური მეთოდები

წინა თავებში აღწერილია მოცულობითი ანალიზისათვის სხვადასხვა ტიპის რეაქტივების გამოყენება. ამასთან ექვივალენტური წერტილის დასადგენად იყენებენ ფერად ინდიკატორებს, ე. ი. ნივთიერებებს, რომლებიც შესაფერის პირობებში, ექვივალენტობის წერტილის ახლოს 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 გატიტვრის დროს. სხვა შემთხვევაში, მაგალითად, ძალზე განზავებული ხსნარების გატიტვრის დროს ფერადი ინდიკატორების გამოყენებით, დაბოლოს მთელი რიგი რეაქციებისათვის ინდიკატორის შერჩევა გაძნელებულია. არ შეიძლება განსაზღვრა საკმარის სიზუსტით წარმოებდეს.

ამ გარემოებასთან დაკავშირებით ექვივალენტობის წერტილის განსაზღვრისათვის დამუშავებულია მთელი რიგი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. ამასთან გატიტვრა სრულდება ჩვეულებრივი ხერხით, მხოლოდ ფერადი ინდიკატორის მაგიერ გამოიყენება ესა თუ ის ხელსაწყო, რომელიც ექვივალენტობის წერტილის დადგენის საშუალებას იძლევა. ექვივალენტობის წერტილის განსაზღვრის ზოგიერთი ასეთი მეთოდი მოკლედ 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 მღვომაგობა. პრაქტიკული თვალსაზრისით ელექტროწონითი ანალიზი განსაკუთრებით წარმატებით გამოიყენება, უმთავრესად მრავალი ფერადი მეთალის განსაზღვრისათვის, ანალიზის პოლაროგრაფიული მეთოდი კი — ამავე მეთოდების მცირე კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის; დაახლოებით ასეთივე შეფარდებაშია ერთმანეთთან წო-

ნითი და კოლორიმეტრიული მეთოდები, რომლებსაც იყენებენ თითქმის ყველა ელემენტის ღირს (წონითი ანალიზი) ან მცირე (კოლორიმეტრიული ანალიზი) რაოდენობის განსაზღვრისათვის.

ელექტროქიმიური წონითი მეთოდების გარდა განიხილავენ მეთოდების მეორე ჯგუფს — მოცულობით ელექტროქიმიურ მეთოდებს. ამ მეთოდებით გატიტრის დროს ყურადღებას აქცევენ არა ინდიკატორის ფერის ცვლილებას, არამედ ხსნარის ელექტროქიმიური თვისებების ცვლილებას: მის ქანგვით პოტენციალს (პოტენციომეტრიული გატიტვრა), ან ელექტროგამტარობას (კონდუქტომეტრიული გატიტვრა), ან პოლაროგრაფიულ დენის ძალის (ამპერმეტრიული გატიტვრა).

და ბოლოს, მეთოდების მესამე ჯგუფი დამყარებულია თვით განსაზღვრაზე ნივთიერების (ზოგჯერ ქიმიური რეაქციის გარეშე) ელექტროქიმიურ თვისებებზე. ასე მაგალითად, საკვლევ ხსნარში შეიძლება ჩავუშვათ წყალბადის ელექტროდი (იხ. § 50) და უშუალოდ პოტენციომეტრის ჩვენებით, გატიტრის გარეშე, შეიძლება წყალბად-იონთა კონცენტრაციის (ან pH) უშუალო განსაზღვრა. მსგავსი მეთოდები, დამყარებული პოტენციალის ცვლილებებზე, ცნობილია პოტენციომეტრიის სახელწოდებით. პოტენციომეტრიული გატიტვრა წარმოადგენს პოტენციომეტრიის (ან პოტენციომეტრიული ანალიზის) ნაწილს.

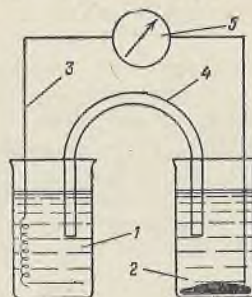
ზუსტად ასევე იყენებენ კონდუქტომეტრიულ მეთოდს. კონდუქტომეტრიული გატიტრის გარდა, იყენებენ ხსნარის ელექტროგამტარობის უშუალო გაზომვას. ელექტროგამტარობის (გატიტრის გარეშე) ცვლილებების გაზომვით შეიძლება მსჯელობა ამა თუ იმ ელექტროლიტის შემცველობაზე, წყლის შემცველობაზე კონცენტრირებულ მჟავებში და ა.შ.

დასახელებულ მეთოდებს ღირს 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 ბუნებრივად. 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 გატიტვრა. ჭურჭელში 1 (ნახ. 95) მოთავსებულ საკვლევ ხსნარში ჩაუშვებენ შესაბამისი მეთოდის მათეულს (ინდიკატორულ ელექტროდს); ასე მაგალითად, ვერცხლის მარილების გატიტრის დროს იყენებენ ვერცხლის მათეულს. ქანგვა-აღდგენითი გატიტრის დროს იყენებენ პლატინას. საკვლევ ხსნარიან ჭურჭელს, ნახევრადგამტარი ტიხრის საშუალებით ან მილით 4, რომელიც შევსებულია 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 შესაღებელ ელექტროდს, რადგანაც მუშაობის დროს მისი პოტენციალი არ იცვლება, იმ დროს, როდესაც ჰურქელ 1-ში 3 ელექტროდის პოტენციალი მკვეთრად იცვლება გატიტრის დროს კონცენტრაციის შეცვლის შედეგად. 1 და 2 ჰურქლები ხსნარებითა და ელექტროდებით, რომლებიც შეერთებულია ნახევრადგამტარი ტიხრით, წარმოადგენს გალვანურ ელემენტს. ამ ელემენტის ემპ იზომება სპეციალური ხელსაწყოთა საშუალებით პოტენციომეტრით 5. მე-2 ჰურქელში კონცენტრაცია არ იცვლება; მაშასადამე, გალვანური ელემენტის ელექტრომომძრავებელი ძალის ცვლილება განპირობებულია 1 ჰურქელში მიმდინარე პროცესებით. ამასთან დაკავშირებით საკვლევე ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდს (3) უწოდებენ ინდიკატორულ ელექტროდს.



ნახ. 95. პოტენციომეტრიულ გატიტრის ჰურქლის სქემა: 1 — ჰურქელი გამოსაცვლელი ხსნარით; 2 — სტანდარტული ელექტროდი; 3 — ინდიკატორული ელექტროდი; 4 — შემავრთველი მილი; 5 — პოტენციომეტრი.

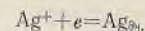
გატიტრის დასაწყისში იონთა კონცენტრაცია ნელა მცირდება, ხოლო ეკვივალენტობის წერტილთან ახლოს ხდება კონცენტრაციის მკვეთრი ცვლილება, ეს კი იწვევს ძაბვის მკვეთრ ცვლილებას აღწერილ გალვანურ ელემენტში. ამრიგად, დაძაბულობის ნახტომი (პოტენციალის ნახტომი) წარმოადგენს ეკვივალენტობის წერტილის მაჩვენებელს.

პოტენციომეტრიული გატიტრის ტექნიკა და მეთოდთა კარგად არის დამუშავებული, რადგანაც პოტენციომეტრიას 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 იოდიდსა 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 შეიმჩნევა პოტენციალის ორი ცალკეული ნახტომი. ასევე შეიძლება რამდენიმე დამეანგავის და აღმდგენლის ნარევის ანალიზი და სხვა.

ბულია 1 ჰურქელში მიმდინარე პროცესებით. ამასთან დაკავშირებით საკვლევე ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდს (3) უწოდებენ ინდიკატორულ ელექტროდს.

თუ ჰურქელში ჩავეშვებთ ვერცხლის მათულს და ჩავახამთ AgNO_3 ხსნარს, მაშინ შავი მუცხი ამ სისტემაში იძენს დადებით მუცხს. დადებითი მუცხი გაპირობებულია ხსნარში Ag^+ იონების არსებობით, რომლებიც იზიდავენ ელექტრონებს და გარდაიქმნებიან მეტალურ ვერცხლად:

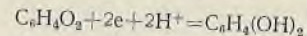


ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარით ვერცხლის ნიტრატის გატიტრის დროს ჰურქელში (1) ვერცხლის იონების კონცენტრაცია მცირდება. ამის შესაბამისად მცირდება ელექტროდის დადებითი მუცხი.

პოტენციომეტრიულ გატიტვრას ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის მუდმივას, მისი ხასიათის და აგრეთვე, ექვივალენტობის წერტილთან ახლოს ნივთიერებათა კონცენტრაციის ცვლილებების შესასწავლად. ამასთან დაკავშირებით პოტენციომეტრიულ გატიტვრას 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 ქინზიდრონისა და მინის ელექტროდი.

ქინზიდრონი — ქინონისა და ჰიდროქინონის მოლეკულური ნაერთია. დაქანვულ და აღდგენილ ფორმას შორის წონასწორობა გამოსახება ტოლობით:



ამ წყვილის ჟანგვითი პოტენციალი დამოკიდებულია ხსნარში წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე. საკვლევ ხსნარში pH გასაზომად უმატებენ მცირე რაოდენობა ქინზიდრონს, ჩაღებენ პლატინის ელექტროდს და ზომავენ მის პოტენციალს. ხსნარის წყალბად-იონების კონცენტრაციასა და პლატინის ელექტროდს შორის კავშირი გამოსახება ტოლობით

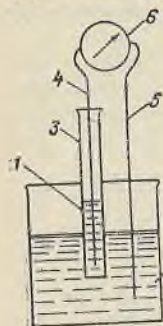
$$E = E_0 + 0,061g[\text{H}^+]$$

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 ადვილობადი მინის თხელკედლიან მემბრანას, რომელიც მირჩილილია მინის მილზე. მილში ასხამენ წყალბად-იონთა ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარს და მილს ჩაუშვებენ საკვლევ ხსნარში. შიგნით და გარეთ ხსნარში შეჰყავთ ორი შესადაარებელი ელექტროდი და საზღვრავენ პოტენციალთა სხვაობას მათ შორის. ამ სხვაობის სიდიდე ისაზღვრება ხსნარის წყალბად-იონთა კონცენტრაციით.

მინის ელექტროდი სქემატურად გამოსახულია ნახ. 96-ზე. მისი უპირატესობა ქინზიდრონის ელექტროდთან შედარებით ის არის, რომ აღნიშნული ელექტროდით შესაძლებელია pH-ის განსაზღვრა ტუტე ხსნარებში. იგი აგრეთვე მდგრადია დამტანვავების მიმართ. წარმოების კონტროლის დროს ხშირად სარგებლობენ არა პოტენციომეტრიული გატიტვრის მეთოდით, არამედ უშუალოდ ზომავენ ელექტროდის (გატიტვრის 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 გატიტვრა. მჟავებისა და ფუძეების გატიტვრისას, აგრეთვე ისეთი გატიტვრისას, როცა ადვილი აქვს ნალექების წარმოქმნას, აგრეთვე მთელ რიგ სხვა შემთხვევებში ხდება ელექტროლიტის საერთო კონცენტრაციის ცვლილება. ეს კი იწვევს ხსნარის ელექტროგამტარობის ცვლილებას. გატიტვრის მონაცემების საფუძველზე აგებენ გრაფიკს. აბსცისთა ღერძზე ვადაზომავენ, სამუშაო გატიტრული ხსნარის მილილიტრების რაოდენობას, ხოლო ორდინატთა ღერძზე — ხსნარის ელექტროგამტარობას. ტიტრავენ სამუშაო ხსნარის თანაბარ

რი ულუფებით და ყოველთვის აღნიშნავენ მის ელექტროგამტარობას. დავიკრების შედეგი გადააქეთ გრაფიკზე წერტილის სახით და შემდეგ წერტილებს აერთებენ ხაზით. ლებულობენ აბსცისთა ღერძისადმი სხვადასხვა კუთხით დახრილ



ნახ. 96. მინის ელექტროდის სქემა:
1—ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარი, 2—გამოსაცვლელი ხსნარი, 3—მინის ელექტროდი, 4, 5—შესაღებელი ელემენტები, 6—პოტენციომეტრი.

ორ მრუდს, რომლებიც ახლოს არიან სწორთან. ხაზების გადაკვეთის წერტილი შეესაბამება ეკვივალენტობის წერტილს.

ასე მაგალითად, როგორც მჟავას, ისე ტუტის ხსნარი ღენს მნიშვნელოვნად ძლიერ ატარებენ, ვიდრე მარილთა ხსნარები. ეს აიხსნება წყალბად- და ჰიდროქსილ-იონების მცირე სიდიდით და მათი მოძრაობის დიდი უნარით. მჟავების ტუტით გატიტრის დროს ელექტროგამტარობა ეკვივალენტობის წერტილამდე მკვეთრად მცირდება, წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შემცირების გამო ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ ხსნარის ელექტროგამტარობა იწყებს გადიდებას, რადგანაც ხსნარში გაჩნდება ჰიდროქსილ-იონები. როგორც ჩანს, მრუდის მინიმუმი (ნახ. 97) ეკვივალენტობის წერტილის განსაზღვრის საშუალებას იძლევა.

კონდუქტომეტრიულ მეთოდს საკმაოდ იშვიათად იყენებენ. ზუსტი შედეგების მიღება შეიძლება მხოლოდ მაშინ, როცა ხსნარში გარეშე ელექტროლიტების იონები არ იმყოფება. ამავ დროს, საანალიზო ხსნარის მომზადების პროცესში ხშირად საჭიროა ამ ხსნარში სხვადასხვა მჟავასა და ფუძის შეყვანა, რომლებიც თვითონ თავისთავად ან მარილების სახით აპირებენ ხსნარის დიდ

ელექტროგამტარობას. ამ პირობებში ძნელია ელექტროგამტარობის მცირე ცვლილების შემჩნევა, რომელსაც ადგილი აქვს გატიტრისას.

ძლიერ განხვევებული მჟავებისა და ფუძეების გატიტრის დროს და აგრეთვე ზოგიერთ დალექვის რეაქციაში კონდუქტომეტრიულ მეთოდს აქვს უპირატესობანი სხვა მეთოდებთან შედარებით. ეს მეთოდი გამოიყენება, აგრეთვე შეფერილი და მღერი ხსნარების გატიტრის დროს.

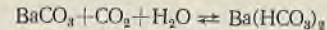
უფრო ფართოდ გამოიყენება კონდუქტომეტრიული მეთოდი გატიტრის გარეშე. ზოგიერთ შემთხვევაში უშუალოდ, ხსნარის ელექტროგამტარობის გაზომვით შეიძლება განისაზღვროს ელექტროლიტის კონცენტრაცია (სხვა ელექტროლიტების არათანაობისას). მსგავსი საშუალებით შეიძლება, მაგალითად, განისაზღვროს გოგირდისა და ძმარმჟავას შემცველობა მათ კონცენტრირებულ ხსნარებში. უწყლო H_2SO_4 (და ასევე CH_3COOH) თითქმის არ ატარებს დენს; ელექტროგამტარობა ძლიერ იზრდება წყლის შემცველობასთან დაკავშირებით. გამოყენებულია აგრეთვე მეთოდები, რომლებიც დაკავშირებულია ჰიმოურ 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. გამოყენებულია აგრეთვე მეთოდები, რომლებიც დაკავშირებულია ჰიმოურ რეაქციებთან. ასე მაგალითად, ლუმელის გაზებში CO_2 -ის განუწყვეტელი განსაზღვრისათვის, გაზს ატარებენ $BaCO_3$ -ის სუსპენზიის

ხსნარში. ბარიუმის კარბონატი მცირედ ხსნადი, მხოლოდ წყალხსნარებში CO_2 -ის მოქმედებით წარმოიქმნება საკმაოდ კარგად ხსნადი ბარიუმის ჰიდროკარბონატი:



წონასწორული მდგომარეობა ღუმელის 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 სიაშუალებას იძლევა თვალი ვადევნოთ ღუმელის გაზში CO_2 -ის შემცველობას.

გაზების ავტომატური ანალიზის დროს იყენებენ აგრეთვე თერმოკონდუქტომეტრიულ მეთოდს. ამ შემთხვევაში ზომავენ გამაფალ გაზში მოთავსებული გახურებული პლატინის მავთულის ელექტროგამტარობას. გაზის შედგენილობასთან დამოკიდებულებით იცვლება მისი თბოგამტარობა, თბოგამტარობის ცვლილება იწვევს გახურებული მავთულის ტემპერატურის ცვლილებას, ხოლო ტემპერატურის ცვლილებით იცვლება პლატინის ელექტროგამტარობა.

მაღალსიხშირული გატიტვრა. უკანასკნელ წლებში განვითარდა კონდუქტომეტრიის ახალი დარგი—დენის მაღალ სიხშირეზე გატიტვრა*. ჩვეულებრივ კონდუქტომეტრიულ მეთოდთან შედარებით, სადაც გამოყენებულია მცირე სიხშირის ცვალებადი დენი, მაღალსიხშირული გატიტვრის დროს იყენებენ მაღალი სიხშირის დენს — ათეულათასი ჰერციდან ასეულ მეგაჰერცამდე.

მაღალსიხშირული გატიტვრის მთავარი უპირატესობა ის არის, რომ შესაძლებელია ელექტროდების მოთავსება ჭურჭლის გარეთ და არ არის საჭირო მისი ხსნარში ჩაშვება. მაღალი სიხშირის ცვალებადი დენი არ გავლის მიწის ჭურჭლის კედელში მისი დიდი წინააღმდეგობის გამო. დენის სიხშირის გადიდებით წინააღმდეგობა მცირდება. თუ ეს სიხშირე საკმაოდ დიდია, ჭურჭლის კედელსა და ხსნარს შორის იწყება დენის გავლა. როგორც ჩვეულებრივ კონდუქტომეტრიული გატიტვრის დროს, დენის ძალა დამოკიდებულია ხსნარის ელექტროგამტარობაზე, რომელიც იცვლება გატიტვრის დროს ელექტროლიტის კონცენტრაციის ცვლილებასთან დაკავშირებით.

მაღალსიხშირული და ჩვეულებრივი კონდუქტომეტრიული გატიტვრის მრუდების საერთო სახე დაახლოებით ერთნაირია. ორივე შემთხვევაში ეკვივალენტობის წერტილს პოულობენ ელექტროგამტარობის მინიმუმით. მაღალსიხშირული გატიტვრის გამოყენება ხელსაყრელია ხსნარებში ისეთი ნივთიერებების განსაზღვრისათვის, რომლებიც შეიცავს მყარ შეწონილ ნაწილაკებს, ფისებს, პლასტმასებს და სხვა, დენის ცუდად გამტარ და ელექტროდების გამაჰუჭყინებელ ნივთიერებებს: გაჰუჭყინებული ელექტროდები დენის გატარებას წყვეტენ, რის გამოც ხსნარის ელექტროგამტარობის ზუსტი გაზომვა ძნელდება, ან შეუძლებელი ხდება. მაღალი სიხშირის დენის გავლის დროს კი ხელს არ უშლის, რადგან ელექტროდები განლაგებულია ჭურჭლის გარეთა კედელზე.

ამპერმეტრული 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, Л. 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 ადგილი არ ექნება და ვალვანომეტრი დენის არარსებობას უჩვენებს. დენი ვაივლის მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ხსნარში გაჩნდება ტყვიის იონი*.

მთელი რიგი ანიონების, მაგალითად PO_4^{3-} განსაზღვრისათვის, გამოსაყვლად ხსნარს ასხამენ 266 გვერდზე აღწერილ საელექტროლიზო ჭურჭელში და პოლუსებზე მოსდებენ საჭირო ძაბვას. ზემოთ ნათქვამის თანახმად, დენი დასაწყისში არ გადის. ნეიტრალურ ხსნარს ტიტრატენ 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 ვალვანომეტრის 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, კუმფერონის ხსნარით ტიტრატენ ტიტანს, ცირკონიუმს. ოქსიკინოლინის ხსნარით — კალიუმს, თუთიას და ალუმინს. ამას გარდა, ცნობილია კატიონების განსაზღვრის მეთოდები კომპლექსომეტრიული გატიტრებით.

ამპერმეტრული გატიტრისას ხშირად ვერცხლისწყლის წვეთური ელექტროდის ნაცვლად იყენებენ პლათინის მყარ მიკროელექტროდს; დენის ძალის გადიდებისა და განსაზღვრის მგრძნობიარობის გაზრდის მიზნით ზოგჯერ ელექტროდის ბრუნვას აწარმოებენ სპეციალური მოტორით. გატიტრისათვის მშრალი ელექტროდის გამოყენება ხელსაწყოს ძლიერ ამარტივებს და ადვილ ხელმისაწვდომს ხდის ნაკლებ მოწყობილი ლაბორატორიებისათვისაც კი. ამპერმეტრული გატიტრა გამოყენებულია შედარებით დიდი კონცენტრაციის ნივთიერებისათვის, სადაც პოლაროგრაფიული მეთოდი არ იძლევა საჭირო სიზუსტეს.

§ 124. ფოტოტურბიდიმეტრიული გატიტრება

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 შემლერევის ხარისხით.

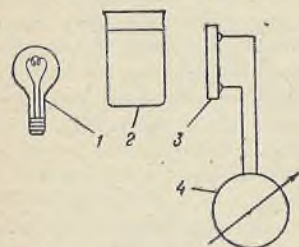
ამ ხერხით გატიტრის დროს ავებენ გრაფიკს. აბსცისთა ღერძზე გადაიზომება დამატებული გატიტრული ხსნარის მოცულობა, ხოლო ორდინატების ღერძზე — შემლერევის ხარისხის ესა თუ ის მახასიათებელი (იხ. ქვემოთ). გატიტრის დროს მიღებულ გაზომვის შედეგებს აღნიშნავენ წერტილებით, ხოლო შემდეგ წერტილებს შეაერთებენ ხაზით. მიღებული მრუდი ხასიათდება ეკვივალენტობის წერტილიდან ახლოს მერ-ნაკლები მკვეთრი ვარდატებით.

* სხვა უფრო ადვილად გამოსაყოფი მეტალის ართიანობისას.

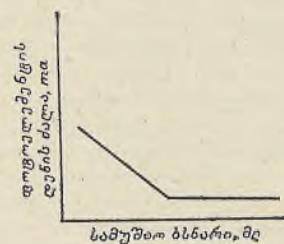
** М. Л. Чепелевский, Зав. лаб. 11, 498, 769, 1945 და სხვ.; Ю. Ю. Лурье, Э. М. Таб. и др. 504 და 798; И. В. Тананаяв, ЖАХ, 3, 31, 1948, 4, 67, 212 1949; 5, 82, 1950; Б. Е. Резник, Г. Л. Федорова. Там же., 3, 92, 1948, აგრეთვე სხვა შრომები.

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 სხვადასხვა დენის ძალას, რაც დამოკიდებულია მათი განათების ინტენსივობაზე. ერთი ხერხით საკვლევ ხსნარს დგამენ დენის წყაროსა და ფოტოელემენტს შორის (ნახ. 98). ამ შემთხვევაში, გატიტვრის დროს წარმოქმნილი სიმ-

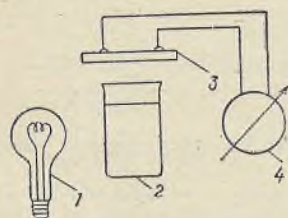


ნახ. 98. ფოტოტურბიდიმეტრიულ გატიტრაჟში გამოყენებული ხელსაწყოების სქემა: 1—ნათურა; 2—გამოსაქვლევი ხსნარი; 3—ფოტოელემენტი; 4—გალვანომეტრი.

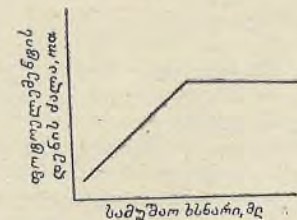


ნახ. 99. დენის ძალის ცვლილება ფოტოტურბიდიმეტრიულ გატიტვრის დროს.

ღვრის გამო, ფოტოელემენტის განათება სუსტდება, რის შესაბამისად სუსტდება აგრეთვე ფოტოელემენტის დენის ძალა. ეკვივალენტობის წერტილის შემდეგ ხსნარის სიმღვრივე და მაშასადამე, დენის ძალა რჩება მუდმივი (იხ. გატიტვრის მრუდი, ნახ. 98). ამ მეთოდს ეწოდება ფოტოტურბიდიმეტრიული გატიტვრის მეთოდი.



ნახ. 100. ფოტონეფელომეტრიულ გატიტრაჟში გამოყენებული ხელსაწყოების სქემა: 1—ნათურა, 2—გამოსაქვლევი ხსნარი, 3—ფოტოელემენტი, 4—გალვანომეტრი.



ნახ. 101. ფოტოელემენტის დენის ძალის ცვლილება ფოტონეფელომეტრიულ გატიტვრის 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. სიმღვრივის 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. გატიტრის მრუდი, ნახ. 101). ასეთ ხერხს ეწოდება ფოტონეფლომეტრიული გატიტრება.

ორივე მეთოდის გამოყენება შეიძლება დალექვის მეთოდებზე დამყარებულ სხვადასხვა განსაზღვრებში. ორივე განხილულ შემთხვევაში სერიოზული სიძნელე დაკავშირებულია ზენაჯერი ხსნარის წარმოქმნასთან და აგრეთვე ელექტროლიტის გავლენასთან ნალექის ნაწილაკების მარცვლის სიდიდესზე.

ზენაჯერი ხსნარების წარმოქმნის გამო სამუშაო გატიტრული ხსნარების დამატებისას ნალექი სწრაფად არ წარმოიქმნება და ამიტომ შემღვრევის ინტენსივობის ცვლილება ჩამორჩება კონცენტრაციის ცვლილებას (გატიტრის 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), რომლებსაც დამახასიათებელია ზენაჯერი 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 გატიტრის მეთოდებს მნიშვნელობა აქვს დალექვის პროცესის შესასწავლად და აგრეთვე ზოგიერთ ანალიზურ განსაზღვრაში.

§ 125. ავტომატური გატიტრება

საქარხნო და საწარმოო ლაბორატორიებში ხშირად საჭიროა მრავალი სინჯის ერთნაირი ტიპის სერიის გატიტრება. ეს ზრდის გატიტრის პროცესის ავტომატიზაციის შესაძლებლობას, რომელიც მოხერხებულად შეუთავსდება ეკვივალენტობის წერტილის დადგენის ზემოთ განხილულ ერთ-ერთ ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდს.

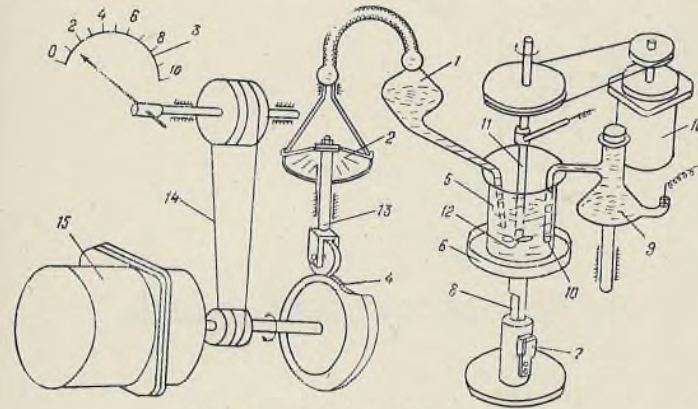
ნახ. 102. ნაჩვენებია ერთ-ერთი ასეთი ტიტრატორის* სქემა, რომელიც გამოყენებულია ამპერმეტრიული, პოტენციომეტრიული, ფოტომეტრიული და სხვა მეთოდებით გატიტრისას.

განვიხილოთ პოტენციომეტრიული მეთოდით ეკვივალენტობის წერტილის დასადგენად ტიტრატორის გამოყენება.

პიპეტიდან (1) მასთან ჰერმეტიკულად მიერთებული მოქნილი მეგზრანის (2) მეშვეობით გასატიტრი ხსნარი ხვდება საანალიზო ხსნართან ჰიქაში (5). მეგზრანა გადაინაცვლებს ზევით საბიძველათი, რომელიც შეერთებულია მუშტურათი (4) და ღვედური გადაცემის (14) საშუალებით ელექტროძრავასთან (15). ეს უკანასკნელი იმავე ღვედური გადაცემით სინქრონულად გადაინაცვლებს სქალაზე (3) ისარს, რომელიც აღნიშნავს გატიტრებაზე დახარჯული ხსნარის მოცულობას.

* იხ. Г. И. Блях, Ю. В. Горелкинский, И. Г. Гринман, А. Я. Соколова, Б. Н. Шуляр. Зав. лаб., № 1426, 1960.

საანალიზო ხსნარში ჩაშვებულია ინდიკატორული ელექტროდი (12), რომელიც რეაგირებს გასატიტრავი 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 რელეს სისტემით ელექტროძრავას რთავს იმ მომენტში, როცა ინდიკატორული ელექტროდი



ნაზ. 102. ავტომატური ტიტრატორის სქემა.

1—ბიჰეტი, 2—მოქნილი მემბრანა, 3—გატიტრებაზე დახარჯული ხსნარის ასთვლელი სკალა, 4—მუშა, 5—ჭიქი გასატიტრი ხსნარისათვის, 6—პატარა შავი, 7, 8—ზამბარა და ცილინდრული ღეროს ღარაკი და შავილის გადასაწველ ვერტიკალურ მდგომარეობაში დასამაგრებლად, 9—სტანდარტული ელექტროდი, 10—სტანდარტული ელექტროდის მინის ფილტრი, 11—სარეველა, 12—პლატინის ელექტროდი, 13—მემბრანის საბიძგელი, 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 გატიტრებისათვის, ამ შემთხვევაში იყენებენ ფოტოელემენტებს. როცა ეკვივალენტობის წერტილისათვის დამახასიათებელი ინდიკატორის შეფერვა მიიღება. ფოტოელემენტის დენი ღებულობს გარკვეულ სიდიდეს, რომლის დროსაც რელე წყვეტს ელექტროძრავას მუშაობასა და გასატიტრი ხსნარის დამატებას.

მეცამეტე ნაწილი

გზითა და რთულ მასალათა ანალიზი

გაზთა ანალიზი

§ 126. გაზთა ანალიზის მეთოდების ზოგადი დახასიათება

გაზთა და ანალიზის შედეგად მიღებული გაზოვანი ნივთიერებების ანალიზი განაპირობებს მუშაობის განსაკუთრებულ ტექნიკას, რაც ორ გაზს შორის გამოყოფი ზედაპირის უქონლობით არის გამოწვეული. სავესებით 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 მეთოდისათვის (წვის შედეგად მიღებული გაზების, ბუნებრივი გაზების ანალიზი და ა. შ.), ამიტომაც გაზთა ანალიზის შედეგები საკმაოდ ზუსტად არის დამუშავებული.

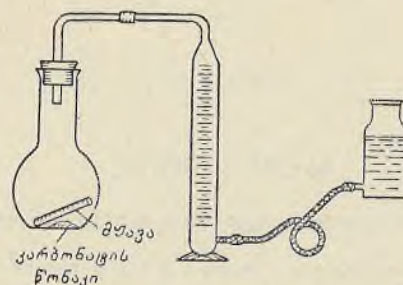
გაზთა ანალიზის მთელ რიგ მეთოდებს შორის საჭიროა განვასხვავოთ გაზების ანალიზი* და გაზმოცულობითი მეთოდები.

გაზების ანალიზი წარმოადგენს გაზთა ნარევეში 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 განსაზღვრავი კომპონენტი გადაჰყავთ გაზოვან ნაერთში, რის შემდეგაც ზომავენ რეაქციის შედეგად მიღებული გაზოვანი პროდუქტის მოცულობას.

ასე, მაგალითად, კარბონატებში ნაწირობას (დაკავშირებული) შემცველობის განსაზღვრავად იქცევიან შემდეგნაირად: კარბონატის წონაკს ათავსებენ კოლბაში სინჯარის გვერდით, რომელშიც მჟავაა ჩასხმული (ნახ. 103). გაზის მოცულობის გასაზომად კოლბას უერთებენ ბიურეტს. ხელსაწყოს აწყობის

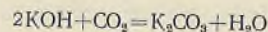
* გაზთა ანალიზისათვის ფართოდ გამოიყენება ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკური მეთოდები, რომელთა ნაწილი განხილულია § 4-ში.

შემდეგ საანალიზო კარბონატზე სინჯარიდან ასხამენ მჟავას, რის შედეგადაც გამოიყოფა ნახშირორჟანგი. გაზების მოცულობის ცვლილებას ზომავენ ბიურეტის საშუალებით. იცინა 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.



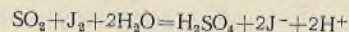
ნახ. 103. გაზმოცულობითი მეთოდით ნახშირორჟანგის განსაზღვრა ზელსაწყო.

გ ა ზ ბ ი ს ა ნ ა ლ ი ზ ი ს ა თ ე ი ს იყენებენ მეთოდების სამივე ჯგუფს, რომლებიც განხილული იყო რაოდენობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციის დროს. გაზთა ნარევის ცალკეული კომპონენტების განსაზღვრისათვის ზოგჯერ იყენებენ 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 ნახშირმჟავას მარილი:



წარმოქმნილი წყალიც მშთანთქმება შესაბამისი ნივთიერებით, მაგალითად, კალციუმის ჟანგით. რეაქციის პროდუქტს წონიან (მშთანთქმელ ზელსაწყოსთან ერთად) და გამოთვლიან ნახშირორჟანგის შემცველობას. იყენებენ აგრეთვე გაზთა ნარევეში შემაველი ამა თუ იმ კომპონენტის განსაზღვრის კოლორიმეტრიულ მეთოდებსაც.

საკმაოდ ხშირად გაზთა ანალიზისათვის იყენებენ 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 ტიტრავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით.

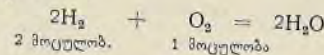
გაზთა ანალიზისათვის ყველაზე მნიშვნელოვანი და სპეციფიკურია მესამე ჯგუფის მეთოდები. ამ დროს გამოყენებულია გაზთა დამახასიათებელი თვისება—

უნარი დაიკავონ რაც შეიძლება მეტი მოცულობა. თუ ქიმიურ რეაქციაში, გაზთა ნარევის ერთი ან რამდენიმე კომპონენტი მონაწილეობს, როგორც წესი, იცვლება მთელი საანალიზო გაზთა ნარევის მოცულობა. განსასაზღვრავი კომპონენტის შემცველობას გამოთვლიან საანალიზო გაზთა ნარევის მოცულობის ცვლილების მიხედვით.

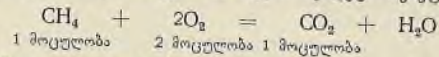
საერთოდ გაზთა ანალიზისათვის სპეციფიკური მეთოდები იყოფა ორ ჯგუფად: შთანთქმის ან აბსორბციის და დაწვის მეთოდებად. შთანთქმითი მეთოდის დროს გაზის გარკვეული მოცულობა შეხებაში მოჰყავთ შესაბამის მშთანთქმელთან, რომელიც რეაგირებს გაზის ნარევის გარკვეულ შემადგენელ ნაწილთან და შთანთქმავს მას. ამის შემდეგ ზომავენ 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 ჭარბი რაოდენობის ჰაერთან ან ჟანგბადთან 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:

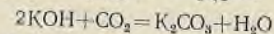


ამრიგად, მეთანის 1 სმ³ იწვევს გაზთა ნარევის 2 სმ³-ით შემცირებას. ამასთან ერთად წარმოიქმნება 1 სმ³ CO₂, რომელსაც ზომავენ შთანთქმის მეთოდით. წვისა და შთანთქმის მეთოდების კომბინირებით შეიძლება ნარევეში მეთანისა და წყალბადის შემცველობის განსაზღვრა და ა. შ.

§ 127. ჰიმიური შთანთქმის გაზანალიზატორები

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 საკუთრივ 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

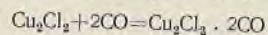
* გაზთა ქრომატოგრაფიის შესახებ იხილეთ § 18.

გაქედან აპარატის ონკანებს და კაპილარულ მილებს, რაც ძლიერ ართულებს მუშაობას და აუცილებელი ხდება მშთანთქმელი ხსნარების გამოცვლა.

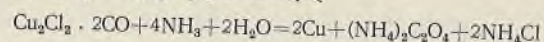
ჟანგბადის შთანთქმისათვის იყენებენ ყვითელ ფოსფორს, ქრომის ქლორიდს (CrCl_3), ერთვალენტოვანი სპილენძის ამიაკალურ ხსნარს, რკინის ქვეყანვის მარილის ტუტე ხსნარს, კარბი ლვინის მჟავა ნატრიუმის თანობისას, თიოგოგირდმჟავა ნატრიუმის $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, პიროგალლის ტუტე ხსნარს და მთელ რიგ სხვა ნივთიერებებს. ყველაზე ხშირად იყენებენ პიროგალლის ტუტე ხსნარს.

პიროგალლის 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 პიროგალლის ტუტე ხსნარის შენახვის დროს სწრაფად ხდება მისი დაჟანგვა ჰაერის ჟანგბადით და ხსნარის მშთანთქმელი უნარის მკვეთრი დაკლება.

ნახშირორჟანგის შთანთქმას ახდენენ ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდის ამიაკალური ხსნარით. ამ დროს წარმოიქმნება მიერთების პროდუქტი



შემდეგში ეს ნივთიერება (NH_3 -ის სიჭარბისას) მეტალური სპილენძის გამოყოფით გარდაიქმნება მჟაუნმჟავას მარილად



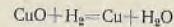
მშთანთქმელის დასამზადებლად 200 გ ერთვალენტოვანი სპილენძის (I) ქლორიდს Cu_2Cl_2 ხსნიან 750 მლ ამონიუმის ქლორიდის ხსნარში, რომელიც 250 გ NH_4Cl შეიცავს. მიღებული ხსნარის თითოეულ 3 მოცულობაზე უმატებენ 1 მოცულობა ამონიუმის ჰიდროქსიდს (ხ. წ. 0,91). ხსნარში ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდი იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით. ხსნარის შენახვისას დაჟანგვის თავიდან აცილების მიზნით მასში ათავსებენ სპილენძის ზეის ან ფოლგას.

მშთანთქმელეებში გაზთა ნარევის გატარების დროს საჭიროა გარკვეული თანამიმდევრობის დაცვა, რათა გაზის მოცულობის შემცირების მიხედვით შეგვეძლოს ნარევეში თითოეული კომპონენტის რაოდენობის დადგენა. თუ, მაგალითად, CO_2 -ის, CO -ს და O_2 -ის ნარევის გავატარებთ პიროგალლის ტუტე ხსნარში, რომელიც რეაგირებს არამარტო ჟანგბადთან, არამედ ნახშირორჟანგთანაც, მაშინ ნარევის მოცულობის შემცირება შეესაბამება ორივე გაზის ჯამურ მოცულობას (CO_2 და O_2). ასეთი თანმიმდევრობითი შთანთქმის დროს თითოეული გაზის შემცველობის განსაზღვრა შეუძლებელია აგრეთვე, თუ პირველ მშთანთქმელად აიღებენ ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდის ამიაკალურ ხსნარს, ვინაიდან ასეთი ხსნარი ერთდროულად შთანთქმავს სამივე გაზს.

ადვილი შესამჩნევია, რომ ზემოთ მოყვანილ მაგალითებში შთანთქმის თანმიმდევრობა მხოლოდ ერთადერთი შეიძლება იყოს. თავიდან გაზის ნარევი აუცილებელია გატარდეს KOH -ის ხსნარში, რომელიც რეაგირებს მხოლოდ ნახშირორჟანგთან. ამ შემთხვევაში მოცულობის შემცირება შეესაბამება ნარევეში CO_2 -ის რაოდენობას. შემდეგ CO_2 -დან თავისუფალ ნარევს ატარებენ პიროგალლის ტუტე ხსნარში; ამ დროს ხდება ჟანგბადის შთანთქმა. ანალიზს ამთავრებენ ღარჩენილი გაზის გატარებით ერთვალენტოვანი სპილენძის ქლორიდის ამიაკალურ ხსნარში, რომელიც ურთიერთქმედებს CO -თან. გაზთა ნარევის სამივე მშთანთქმელში გატარების შემდეგ ნარევის მოცულობა ნულამდე არ მცირდება, ვინაიდან ლუმელის გაზები შეიცავს აზოტს, ხშირად წყალბადსაც, რომლებიც არ რეაგირებენ არც ერთ ზემოთხსენებულ მშთანთქმელთან.

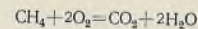
ნახშირწყალბადების და წყალბადის განსაზღვრა. მრავალკომპონენტური გაზთა ნარეგებში რომლებიც გარდა CO_2 , CO და O_2 -ისა, შეიცავენ აგრეთვე ნაჟერ და უჟერ ნახშირწყალბადებს (მაგ. მეთანს, ეთილენს) და წყალბადს, ანალიზის დროს შემდეგნაირად იქცევიან: უჟერი ნახშირწყალბადების შთანთქმისათვის იყენებენ ბრომით გაჯერებულ კალიუმის ბრომიდის ხსნარს, ასეთ ხსნარში გაზთა ნარეგის გატარების დროს ხდება უჟერი ნახშირწყალბადების ბრომირება თხევადი ბრომ-წარმოებულების 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 ქანგიტ ავსებულ, 270°C გახურებულ მილში გატარებისას. ამ დროს ხდება შემდეგი რეაქცია



და გაზთა ნარეგის მოცულობა მცირდება მასში წყალბადის შემცველობის პროპორციულად.

ნაჟერი ნახშირწყალბადების (მეთანის და სხვა) განსაზღვრისათვის სარგებლობენ წვის მეთოდით. გაზთა ნარეგს, რომელიც რჩება CO , CO_2 , O_2 , C_nH_{2n} და H_2 -ის მოშორების შემდეგ, ჰარბად ურევენ პაერს და გადააქვთ საწვავ ჭურჭელში, რომელშიც გახურებული პლატინის ზედაა მოთავსებული. ამ დროს ნახშირწყალბადები დაიწვება. მეთანის წვის რეაქცია გამოისახება ასე:

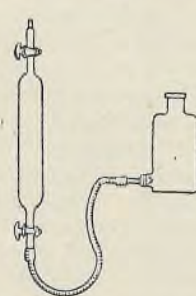


რეაქციის დროს გამოყოფილ ნახშირორჟანგს შთანთქმვენ ტუტის ხსნარით, რის შემდეგაც მოცულობის ცვლილების მიხედვით გამოთვლიან ნარეგში მეთანის შემცველობას.

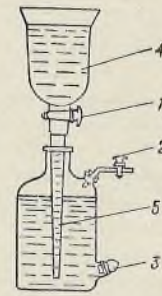
შთანთქმის თანმიმდევრობა ასეთია: ისევე როგორც ლუმელის გაზთა ანალიზის დროს ამ შემთხვევაშიც პირველად ტუტის ხსნარით შთანთქმება CO_2 , ბრომის ხსნარით—უჟერი ნახშირწყალბადები, პიროგალლის ხსნარით—ჟანგბადი და სპილენძის ქვეყანგის ამიაკალური ხსნარით—ნახშირორჟანგი. ამის შემდეგ სპილენძის ქანგითან რეაქციის მიხედვით საზღვრავენ წყალბადს და ბოლოს ნაჟერ ნახშირწყალბადებს—დაწვით.

გაზების ნიმუშის აღება და შენახვა. გაზის ნიმუშს ანალიზისათვის იღებენ გაზის პიპეტში ან გაზომეტრში.

გაზის პიპეტი წარმოადგენს ჭურჭელს, რომელსაც ორივე ბოლოში აქვს მინის ონკანები (ნახ. 104). ერთ ონკანს უერთებენ წყლით ავსებულ გამათანაბრებელ



ნახ. 104. გაზის პიპეტი გამათანაბრებელი შუშის ჭურჭლით.



ნახ. 105. გაზომეტრი: 1, 2—ონკანები; 3—ტუბუსის საცობი წყლის გადმოსადგრა-
ლა; 4—ძაბრი; 5—მილი.

შტანგლასს. პიპეტს ავსებენ წყლით, ადებენ ორივე ონკანს და გამათანაბრებელ პიპეტს სწევნ ზევით მანამ, სანამ წყალი არ დაიწყებს გადასვლას ზედა კილიდან. ამის შემდეგ ონკანებს კეტავენ. პიპეტის ავსება შეიძლება ნებისმიერი სხვა წესითაც.

გაზის ნიმუშის აღების დროს პიპეტის ზედა ონკანის კაპილარული მილის საშუალებით უერთებენ ჭურჭელს, სადაც მოთავსებულია საცვლედი გაზი, რის შემდეგ აღებენ ჰედეა ონკანს; წყალი გადმოიღვრება, გაზი კი შეიწოვება პიპეტში.

გაზომეტრით სარგებლობის დროს (ნახ. 105), უპირველეს ყოვლისა, გაზომეტრს ავსებენ წყლით, რისთვისაც წყალს ასხამენ (4) ძაბრში და აღებენ (1) და (2) ონკანებს. (5) მილის საშუალებით წყალი შედის გაზომეტრში, ხოლო პაერი გამოდის (2) ონკანიდან. ავსების შემდეგ საჭიროა გაზომეტრის ისე დახრა, რომ პაერი გამოვიდეს (2) ონკანის ზედა სივრტიდან (ამის ნაცვლად შეიძლება მაღლა ავიწიოთ (4) ძაბრი). მას შემდეგ, რაც გაზომეტრი მთლიანად აივსება წყლით და წყალი იწყებს გადმოსვლას (2) ონკანიდან, კეტავენ (1) და (2) ონკანებს. გაზის ნიმუშის აღებისათვის (2) ონკანს კაპილარული მილით უერთებენ ჭურჭელს, რომელშიც საცვლედი გაზია, ხსნიან (2) ონკანს და (3) საცობს. წყალი იწყებს ჰედეოდან გადმოღვრას, ხოლო გაზი შეიწოვება გაზომეტრის შიგნით (2) ონკანის საშუალებით. ყოველივე ამის შემდეგ (2) ონკანს და (3) საცობს კეტავენ.

ხელსაწყოები გაზის ნარევის ანალიზისათვის. სხვადასხვა ტექნიკური გაზების ნარევის (საცეცხლის გაზის, საკერძის გაზი 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 გაზის ფეთქებადი შემადგენელი ნაწილების დისაწვავი მოწყობილობა.

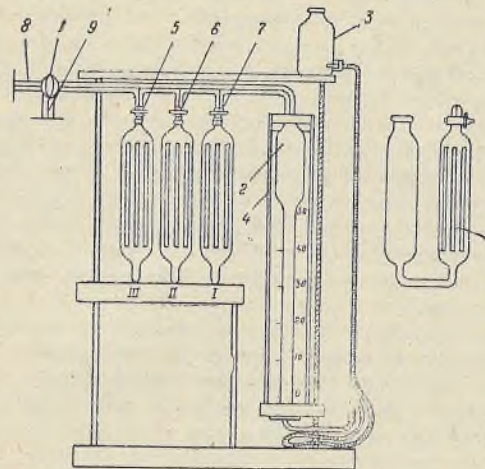
გამზომი ბიურეტი იხმარება გაზის ნიმუშის გარკვეული მოცულობის შთანთქმელად და ამა თუ იმ კომპონენტის შთანთქმის შემდეგ გაზის მოცულობის გასაზომად (აგრეთვე დაწვის შემდეგაც). ანალიზის დროს გაზისთვის მუდმივო ტემპერატურის შესანარჩუნებლად გამზომ ბიურეტს ჩვეულებრივ ათავსებენ წყლიან ფართო ცილინდრში (წყლის პერანგი). მშთანთქმელ ჭურჭლებს აქვთ სხვადასხვაგვარი ფორმა, რომელიც გვაგონებს ორმაგ პიპეტს, რის გამოც ხანდახან მათ მშთანთქმელ პიპეტებს უწოდებენ, თუმცა მათ მოცულობის გასაზომად არ ხმარობენ. დასაწვავი ხელსაწყო უფრო ხშირად წარმოადგენს კვარცის წვრილ მილს, რომელიც ავსებულია მოპლატინებული აზბესტით. ამ მილს ახურებენ და მასში ატარებენ გაზთა ნარევეს, რომელიც შეიცავს საწვავ კომპონენტებს და ჟანგბადს, მოპლატინებულ აზბესტზე ნარევის გაგლის დროს ხდება სრული წვა.

ა პ ა რ ა ტ ი IX—1. აპარატი LX-1* წარმოადგენს ქიმიური შთანთქმის მარტივ და გავრცელებულ გაზანალიზატორს CO_2 , C_2 და CO განსასაზღვრავად (ნახ. 106). ის შედგება სამი მშთანთქმელი ჭურჭლისაგან (პიპეტებისაგან) I, II, III, შევრილებსაგან სამი ჩვეულებრივი ონკანით 5, 6, 7 და ერთი სამსელიანი ონკანით 1 და გამზომი ბიურეტისაგან 2, რომელსაც აქვს გამათანაბრებელი შტანგლასი 3. გამზომი ბიურეტი მოთავსებულია წყლის გარსაქში 4. ხელსაწყოს ყველა ნაწილი თავმოყრილია ხის ყუთში, რომელიც ორივე მხრიდან იკეტება გამოსაწევი 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—აღნიშნავს ქიმიური გაზანალიზატორს. ხელსაწყო წარმოადგენს გეუმოვსებულ ორსის აპარატს, რისთვისაც მას ორსის აპარატაც 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 ისავემარის იყოს ერთი ცილინდრის ასახეზად და ამავე დროს მშთანქმელის მცო-

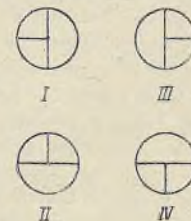


ნახ. 106. ქიმიური მშთანქმელის GX-1 გაზანალიზატორი; I, II, III მშთანქმელი ჭურჭლები, 1—სამსვლიანი ონკანი, 2—გამზომი ბიურეტი, 3—გამათანაბრებელი შტანგლასი, 4—ბიურეტის წყლიანი გარსი, 5, 6, 7—ონკანები, 8—მილი, რომელიც აერთებს გამზომ ბიურეტს გაზის სინჯებიან გაზმეტრთან; 9—მილი, რომელიც აერთებს გამზომ ბიურეტს 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 ღილია, რაც ზრდის დანადგარის მავნე სივრცეს, რომელშიც შეიძლება დარჩეს ჰაერი, ან ადრე ჩატარებული ანალიზის შედეგად დარჩენილი გაზი. ამის გამო აუცილებელია თვალყური ვადევნოთ, რომ შემაერთებული მინის მილუბის დიამეტრი იყოს ერთნაირი ზომის და მათი ბოლოები მჭიდროდ ეკვროდნენ ერთმანეთს.

სამსვლიანი ონკანი (ნახ. 107) აგებულია ისეთნაირად, რომ შესაბამის მდგომარეობაში შესაძლებელი იყოს გამზომი ბიურეტის შეერთება გაზომეტრთან, ატმოსფეროსთან ან ბიურეტის მთლიანად გამოართვა და დანადგარის შიდა ნაწილებ-



ნახ. 107. აპარატ GX-1 სამსვლიანი ონკანის სქემა.

ამისათვის, გამათანაბრებელ ჭურჭელს ცოტა დაბლა სწევინ, და სამყელა ონკანს აყენებენ II მდგომარეობაში (ნახ. 107), საგარტხელში და ბიურეტში აგროვებენ მცირე რაოდენობით (10—15 მლ) ნარევის. ამის შემდეგ სამსვლიანი ონკანი გადაყავთ III მდგომარეობაში და გამათანაბრებელი ჭურჭლის მაღლა აწევით მოგროვილ ნარევის ძეგვებენ ბიურეტიდან, ასეთ გარეცხვას იმეორებენ 2—3-ჯერ.

ამის შემდეგ გამზომ ბიურეტს ხელმეორედ უერთებენ გაზმეტრს (ონკანი II მდგომარეობაში) და გამათანაბრებელი ჭურჭლის დაბლა დაწევით ბიურეტს ავსებენ გაზთა ნარევით, იღებენ 100 მლ-ზე ცოტათი მეტს (წყლის დონე ბიურეტში უნდა იდგეს ნულოვან დანაყოფზე დაბლა), სამსვლიანი ონკანი გადაყავთ I მდგომარეობაში (ბიურეტი იზოლირებულია), გამათანაბრებელ შტანგლასს სწევინ ზევით, რათა გაზი რამდენადმე შეკუმშონ ბიურეტში და ასწიონ წყლის დონე დაახლოებით მეხუთე-მეშვიდე დანაყოფამდე. შემდეგ გამათანაბრებელი შტანგლასის შემეორებელ რეზინის მილს უჭერენ თითებით, ღვამენ 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 ურთი წამით სამსვლიანი ონკანი III მდგომარეობაში და სწრაფად უკანეთ 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 დონის შემთხვევაში წყალი უნდა იდგეს ნულოვანი დანაყოფის გასწვრივ.

CO₂-ის შთანთქმელად გამათანაბრებელ ჭურჭელს სწევინ მაღლა და აღებენ I ჭურჭლის 7 ონკანს, რომელშიც კალიუმის ტუტის ხსნარია მოთავსებული. ბიურეტიდან მთელი გაზი გადაყავთ ჭურჭელში, რის შემდეგაც დაბლა სწევინ გამათანაბრებელ შტანგლასს მანამდე, სანამ, მშთანთქმელი სითხის დონე ჭურჭელში არ აიწევს ონკანის ქვეშ გაკეთებულ ნიშნაკამდე და კეტავენ ონკანს. გამათანაბრებელ ჭურჭელს ღვამენ ისეთ მდგომარეობაში, რომ წყლის დონე ჭურჭელში და ბიურეტში იყოს ერთნაირი და იღებენ ანათვალს სკალაზე. ამის შემდეგ იმეორებენ გაზის გადაყვანას I ჭურჭელში და პირუტყუ, და ხელმეორედ იღებენ ანათვალს. შთანთქმას ამთავრებენ მაშინ, როდესაც ჭურჭელში გაზის განმეორებით გადაყვანისა და კვლავ უკანეთ ბიურეტში გადმოყვანის შემდეგ ანათვალი მუდმივობს რჩება.

ასეთივე წესით შთანთქავენ ქანგბადს, გადაყვანენ რა გაზს პიროგალლის ტუტიანი ხსნარით II ჭურჭელში. გაზის გადაყვანა ჭურჭელში და პირუტყუ 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 ამიაცალური 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

$$\text{CO}_2\% = \frac{25 \cdot 100}{100} = 25.$$

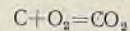
ცნობილია, რომ გაზის მოცულობა დიდად არის დამოკიდებული წნევისა და ტემპერატურაზე, თუმცა ამ შემთხვევაში ამ გარემოებას არა აქვს მნიშვნელობა, რადგანაც წნევისა და ტემპერატურის ცვლილებით ერთნაირი ხარისხით იცვლება არა მარტო ნარევის საერთო მოცულობა, არამედ ცალკე შემადგენელი კომპონენტების მოცულობაც. ამის გამო ნარევის 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 დაცულია, თუ ანალიზი სრულდება დროის მცირე მონაკვეთში და ნარევის შემადგენელი გაზების შთანთქმას შორის არ გადის დროის საკმაო მონაკვეთი.

გ ა ზ ა ნ ა ლ ი ზ ა ტ ო რ ი ВТИ. ზელსაწყო GX-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. უცინასკენელი აღჭურვილია ბრომიანი ხსნარის შემცველი დამატებითი ჭურჭლით უჯერი ნახშირწყალბადების შთანთქმისათვის, აგრეთვე აქვს დასაწვავი ჭურჭელი—ნაჯერი ნახშირწყალბადების განსაზღვრისათვის და სპილენძის ჟანგზე წყალბადის დასაწვავი ზელსაწყო.

§ 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 სამქროების ლაბორატორიებში.

მეთოდის პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს: ახდენენ წონაყის დაწვის მაღალტემპერატურაზე 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. წონაყის დაწვის დროს ხდება როგორც ელემენტური, ისე კარბიდული

* ზელსაწყო კონსტრუირებულია საკავშირო თბოტექნიკური ინსტიტუტის მიერ. გაზანალიზატორ ВТИ-ზე მუშაობის ტექნიკის დაწვრილებითი აღწერა მოცემულია წიგნში: Н. И. Плужова. Анализ многокомпонентных газовых смесей на приборе ВТИ. Госхимиздат, 1949. А. Н. Блаженова, А. А. Ильинская, Ф. М. Раппорт. Анализ газов в химической промышленности. Госхимиздат, 1954.

** აპარატისა და ტექნიკის დაწვრილებითი აღწერა იხილეთ ნაშრომში: А. М. Дымов. Технический анализ руд и металлов. Metallurgizdat, 1949.

ნახშირბადის დაწვა, და მიღებული ნახშირორქანის მოცულობა ახსიათებს 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. ნახშირორქანის 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 წონაის 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 ითვისისწინებენ ნივთიერებათა სხვადასხვა თავისებურებებს. საანალიზო ნივთიერებების გახსნასთან დაკავშირებით ზოგჯერ ვხვდებით მნიშვნელოვან სიძნელეებს. ანალიზის მეთოდის შერჩევის დროს ითვისისწინებენ აგრეთვე მასალათა ძირითადი კომპონენტების და სხვა მინარევების გავლენას. რთულ მასალათა ანალიზის დროს იყენებენ ანალიზის სხვადასხვა მეთოდს: წონით, მოცულობით, 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.

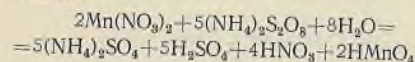
შენადნობები შესაძლებელია გაიყოს ორ დიდ ჯგუფად: ერთ მათგანს მიეკუთვნება რკინის შენადნობები (შავი შენადნობები), მეორეს კი — დანარჩენ მეტალთა შენადნობები (ფერადი შენადნობები).

რკინის შენადნობების მთავარი წარმომადგენელია თუჩი და ფოლადი. მარტივი თუჩისა და ფოლადის ანალიზის დროს, ჩვეულებრივ საზღვრავენ ნახშირბადის, სილიციუმის, გოგირდის, ფოსფორის და მანგანუმის შემცველობას. გარკვეული ტექნიკური თვისებების მიცემის მიზნით, რკინის შენადნობში შეჰყავთ მალევირებელი კომპონენტები, რომელთაგან ყველაზე ხშირად უხდებათ ნიკელისა და ქრომის განსაზღვრა (აგრეთვე ვანადიუმის, სპილენძის, ტიტანის, მოლიბდენისა და სხვა).

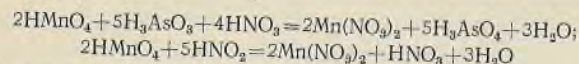
ამ ელემენტთაგან ზოგიერთების განსაზღვრის წესები აღრე იყო დაწერილებით განხილული. წვით ნახშირბადის განსაზღვრა აღწერილია § 128-ში. ფოსფორის განსაზღვრისათვის თუჩს ან ფოლადს ხსნიან აზოტმკევაში და მიღებულ აზოტმკევა ხსნარში ფოსფატ-იონს ლეჟავენ მოლიბდენის ხსნარით.

სილიციუმის განსაზღვრისათვის შენადნობის წონაკს ხსნიან აზოტისა და გოგირდმკევას ნარევიში. სილიციუმში, რომელიც ფოლადში უმთავრესად რკინის სილიციდის $FeSi$ -ის სახითაა, ვადადის სილიციუმმკევაში, შემდეგ ხსნარის H_2SiO_3 -ის უხსნად ფორმაში გადაყვანის მიზნით, გოგირდმკევას აორთქლებენ თეთრი ბოლის გამოყოფამდე, აზავენ წყლით და ფილტრავენ სილიციუმმკევას. 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 წოდებული დარიშხან-ნიტრიტული (ან არსენატული) მეთოდით. ამ მეთოდის პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს: ფოლადს ან თუჯს ხსნიან სამი მჟავას ფოსფორის, გოგირდისა და აზოტმჟავას ნარევეში. ორვალენტოვან მანგანუმს ჟანგავენ ამონიუმის პერსულფატის ხსნარით, კატალიზატორ ვერცხლის მარილის თანაობისას. ამ პირობებში დაჟანგვის დროს მიიღება მანგანუმის მჟავა:

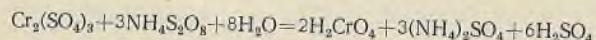


შემდეგ ხსნარს აცივებენ, ვერცხლის იონებს ლეჟავენ ნატრიუმპლორიდის ხსნარით და მანგანუმმჟავას ტიტრავენ არსენიტნიტრიტის ხსნარით, რომელიც თავის მხრივ წარმოადგენს ნატრიუმის არსენიტისა და კალიუმის ნიტრიტის ნეიტრალური ხსნარების ნარევეს. კალიუმის ნიტრიტს უმატებენ იმისათვის, რომ მანგანუმმჟავას აღდგენის რეაქცია მიმდინარეობდეს სტექიომეტრიულად, ორვალენტოვანი მანგანუმის მარილის მიღებამდე. თუ გატიტვრას აწარმოებენ მარტო არსენიტის ხსნარით, გატიტვრისას წარმოიქმნება სამ- და ოთხვალენტოვანი მანგანუმის იონები, რაც აძნელებს ეკვივალენტობის წერტილის დადგენას. არსენიტნიტრიტის ხსნარისა და მანგანუმმჟავას შორის ურთიერთქმედება შემდეგი რეაქციის მიხედვით მიმდინარეობს:

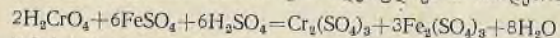


ნიკელის განსაზღვრა ფოლადებში აღწერილია § 46-ში.

ქრომის განსაზღვრისათვის ხშირად იყენებენ ეგრეთ წოდებულ ვერცხლის-პერსულფატურ მეთოდს. მეთოდის პრინციპი მდგომარეობს სამვალენტოვანი ქრომის ამონიუმის პერსულფატის ხსნარით დაჟანგვაში, კატალიზატორის ვერცხლის იონის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი განტოლების თანახმად:



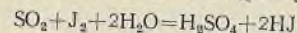
ამ დროს მანგანუმიც იჟანგება მანგანუმმჟავამდე, რომელსაც აღადგენენ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნართან დუღილით; ამის შემდეგ ხსნარს უმატებენ რკინის (II) სულფატის ტიტრიათი ხსნარის განსაზღვრულ ჰარბ რაოდენობას



სამუშაო ხსნარის ჰარბ რაოდენობას ტიტრავენ კალიუმის პერმანგანატის ხსნარით, მკრთალ ვარდისფერ შეფერვამდე.

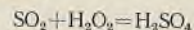
ამ განსაზღვრისათვის ფოლადს ხსნიან გოგირდისა და ფოსფორმჟავას ნარევეში და რკინას ჟანგავენ აზოტმჟავით, ამონიუმის ზეგოგირდმჟავას დამატებამდე.

გოგირდის განსაზღვრისათვის ყველაზე საიმედოა დაწვის მეთოდის გამოყენება. შენადნობის წონაკს წვავენ მილისებრ ლუმელში ჟანგბადის ნაკადში 1300°C — 1400°C . გოგირდი იჟანგება გოგირდოვან ანჰიდრიდამდე, ლუმელიდან გამოსულ გაზს ატარებენ იოდის ტიტრიათ ხსნარში. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



იოდის დახარჯული რაოდენობის მიხედვით გამოთვლიან გოგირდის პროცენტულ შემცველობას.

წარმოქმნილი SO_2 -ის განსაზღვრის მეორე ვარიანტი დამყარებულია ხსნარის წყალბადის ზეცანგით დაქანგვანზე



ქარბ H_2O_2 -ს შლიან დუღილით, ხოლო წარმოქმნილ გოგირდმჟავას ტიტრირებენ ტუტის ხსნარით მეთილნარინჯის თანაობისას.

§ 129. ფერადი 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 მოითხოვს § 56—57-ში. კალს განსაზღვრისათვის ჩვეულებრივ სარგებლობენ იოდმეტრიული მეთოდით, რომელიც დაწერილია აქვე აღწერილი ქვემოთ. კალს განსაზღვრისათვის სპილენძის შენადნობს ანალიზისათვის შემდეგნაირად ამზადებენ წონაკს ხსნიან აზოტისა და მარილმჟავას ნარევი, კალს სპილენძს ამოიღებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდით ორჯერადი დალევით, რკინის ქლორიდის (კოლექტორი) თანაობისას. რკინისა და კალს (და სხვა) ჰიდროქსიდების ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში, ოთხვალენტოვან კალს ალაღვენენ ორვალენტოვან მდე რომელიმე მეტალით (რკინით, ტყვიით და სხვა) და ტიტრირებენ იოდის სამუშაო ხსნარით.

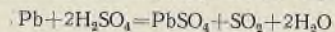
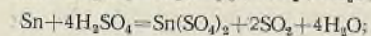
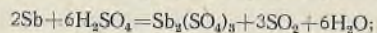
ფოსფორის განსაზღვრისათვის შენადნობს ხსნიან აზოტმჟავაში და მიღებული ხსნარიდან მოიღებენ სითხით ლექავენ ფოსფატ-იონს. კალს თანაობისას, შენადნობის აზოტმჟავაში გახსნისას კალს არსებობის დროს წარმოიქმნება კალს მჟავა, რომელიც ხსნარიდან ადსორბირებს ფოსფორმჟავას (იხ. § 44 %). მაშინ შენადნობის აზოტმჟავა ხსნარს წინასწარ რამდენჯერმე ამოაშრობენ მშრალ ნაშთამდე, ყოველთვის ამატებენ რა მარილმჟავას კალს მეტი რაოდენობის მოსაცილებლად აქროლადი ორვალენტოვანი კალს 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 მინარეგების სახით თუთიასა და ალუმინს. შენადნობის დანიშნულების მიხედვით ძირითადი შემადგენელი ნაწილების შემცველობა საკმაოდ დიდ ზღვრებში მერყეობს. ასე მაგალითად, სხვადასხვა მარკის ტიპოგრაფიული შენადნობი შეიცავს კალს 2—7%, სტიბიუმს 14—23% და 70—80% ტყვიას.

სტიბიუმი შენადნობს აძლევს სიმკვრივეს, კალა—სიბლანტეს; შრიფტის გადანობის დროს ზღვება კალს თანდათანობით გამოწვა და ფოლადში მისი შემცველობის შემცირება, ამასთან დაკავშირებით უარესდება შრიფტის მექანიკური თვისებები და სასურველი ხარისხის მეტალის მიღებისათვის გადანობის დროს საჭირო ზღვება გარკვეული რაოდენობის მეტალური კალს დამატება. ამის გამო ტიპოგრაფიული შენადნობის ვარგისიანობის შეფასების მიზნით უდიდესი მნიშვნელობა აქვს კალსა და სტიბიუმის განსაზღვრას. ჩვეულებრივ საზღვრავენ ტყვიის პროცენტულ შემცველობასაც. სხვა შემადგენელ ნაწილებს ნაკლები მნიშვნელობა აქვს, ამიტომ მათ ყოველთვის არ საზღვრავენ. 5255—50 სახელმწიფო სტანდარტის თანახმად მოვეყავს ტიპოგრაფიულ შენადნობში კალს, სტიბიუმსა და ტყვიის განსაზღვრის მეთოდებს.

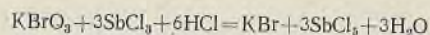
მ ე თ ო დ ის ს ქ ე მ ა. სტიბიუმისა და კალას განსაზღვრას ახდენენ ერთი და იმავე წონაჲიდან, ხოლო ტყვიის განსაზღვრისათვის იღებენ ცალკე წონაჲს.

კალასა და სტიბიუმის განსაზღვრისათვის წონაჲს 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 შენადნობის 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 მარილმჟავით ამუშავებენ, ვინაიდან სამვალენტოვანი სტიბიუმისა და ოთხვალენტოვანი კალას ქლორიდი (SbCl_3 და SnCl_4) მათი კომპლექსური ხასიათის გამო, ნაკლებად განიცდის ჰიდროლიზს.

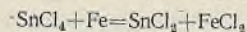
მიღებულ ხსნარში სტიბიუმს საზღვრავენ კალიუმის ბრომატის ხსნარით გატიტვრით.



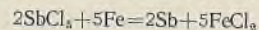
ინდიკატორად იყენებენ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს (იხ. § 99).

ტყვიის სულფატი ადისორბირებს სამვალენტოვანი სტიბიუმის მცირე რაოდენობას, ამიტომაც სტიბიუმის ქლორიდის მთელი რაოდენობა არ იტიტრება კალიუმის ბრომატის ხსნარით. სწორი შედეგის მისაღებად ნალექს ვაფილტვრით ამორებენ გატიტრულ ხსნარს, ტყვიის სულფატს აცხელებენ მარილმჟავასთან და მიღებულ ხსნარს დამატებით ტიტრავენ კალიუმის ბრომატის ხსნარით.

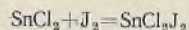
სტიბიუმის გატიტვრის შემდეგ ხსნარს იყენებენ კალას განსაზღვრისათვის, კალას (IV) აღადგენენ მეტალური რკინით* კალა (II)-მდე.



ამ დროს სტიბიუმი აღდგება მეტალურ მდგომარეობამდე:



მეტალური სტიბიუმის ნალექს აცილებენ ვაფილტვრით, ფილტრატში კი ორვალენტოვანი 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 წონაჲს, რომელსაც ხსნიან ოზოტისა და ღვინის მჟავას ნარევიში. ღვინის მჟავა ოთხვალენტოვან კალასა და ხუთვალენტ-

* აღდგენისათვის იყენებენ აგრეთვე მეტალურ ნიკელს მავთულის ან ფირფიტის სახით, მეტალურ ტყვიას და ზოგიერთ 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 ნაქლიბის ან ბურბუშელას სახით ათავსებენ კონუსისებრ კოლბაში, ამატებენ 15 მლ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას, კოლბას ხურავენ ძაბრით და ნარევეს აცხელებენ აღუღებამდე ამწოვ კარადაში. ნარევეს აცხელებენ შენადნობის მთლიან დაშლამდე, რასაც ტყვიის სულფატის ნალექის თეთრ ფონზე ცალკეული შავი მირცელების გაქრობა აღსატურებს. გოგირდოვანი ვახის მოსაცილებლად კიდევ აცხელებენ 15 წუთს, აცივებენ, ფრთხილად ამატებენ 100 მლ წყალს და 10 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, აცხელებენ 70°C-მდე და სტიბიუმს ტიტრირებენ 0,1N $KBrO_3$ ხსნარით, 2—3 წვეთი 1%-იანი მეთილნარინჯის ხსნარის თანაობისას.

გატიტვრას 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 ღილ სიჭარბეს.

გატიტვრის დამთავრების შემდეგ ნალექი დაწდება, ფრთხილად დეკანტაციით აშორებენ 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 გამოწველილ სტიბიუმს ტიტრირებენ. გატიტვრას ამთავრებენ 0,1 N $KBrO_3$ -ის ხსნარით. შენადნობში სტიბიუმის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$\% Sb = \frac{N_{KBrO_3} \cdot V_{KBrO_3} \cdot M_{Sb}}{g \cdot 10}$$

სადაც: N_{KBrO_3} — ხსნარის ნორმალუბა; V_{KBrO_3} — ხსნარის რაოდენობა მლ, რომელიც იხარჯება გატიტვრაზე; M_{Sb} — სტიბიუმის გრამეკვივალენტობა, რომელიც უდრის $121,76 : 2 = 60,88$ ($121,76$ — სტიბიუმის ატომური წონა).

პროცენტული შემცველობის გამოსანგარიშებლად სახელმწიფო სტანდარტში მოყვანილია რამდენიმე სხვა სახის გამართებული ფორმულა:

$$x = \frac{a \cdot T \cdot 100}{g}$$

იქ a — გატიტვრაზე დახარჯული ბრომატის ხსნარის მლ რაოდენობა. T — ბრომატის ხსნარის ტიტრ-სტიბიუმის მიხედვით, ე. ი. სტიბიუმის რაოდენობა გრამებში, რომელიც შეესაბამება მოცემულ კონცენტრაციის ბრომატის სამუშაო ხსნარის 1 მილილიტრს; g — წონა.

ორივე ფორმულის დამირისპირებით იღვილი შესაძენეია, რომ

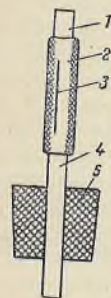
$$N = T_{KBrO_3} \cdot 0,001 \cdot M_{Sb}$$

სტიბიუმის განსაზღვრისათვის ბრომატის ერთი და იმავე ხსნარის ხანგრძლივად გამოყენების შემთხვევაში უკეთესია T -ს მნიშვნელობის წინასწარი გამოთვლა, რაც ამარტივებს პროცენტულ-შემცველობის გაანგარიშებას.

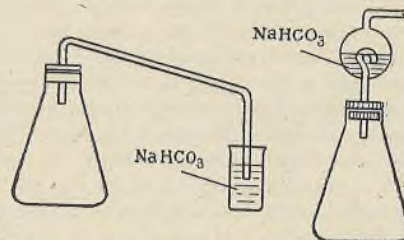
* ზოგჯერ ტყვიის სულფატის ნალექი არ იყოფა ხსნად $Pb(HSO_4)_2$ -ის წარმოქმნის გამო, ამ შემთხვევაში ნალექი გამოიყოფა ხსნარის წყლით განზავების შემდეგ.

კალას განსაზღვრა. კალას განსაზღვრისათვის იღებენ ხსნარს ტყევის სულფატის ჩანარებს წყალთან ერთად, უმატებენ განზავებულ (1:1) 50 მლ მარილმჟავას, 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 გადალუნავენ სწორი კუთხით. მოღუნული ბოლო კოლბის ყელამდე იღწევს. კოლბას ახურავენ საცობს სარქველით ან სხვა მოწყობილობით, რომელიც კოლბაში არ უშვებს ჰაერს.

სარქველი (სურ. 108) აგებულია შემდეგნაირად: თხელკედლიან რეზინის მილის ერთ ბოლოს უკეთებენ მინის მილს, ხოლო მეორე ბოლოს მთლიანად ხურავენ



ნახ. 108. სარქველი, რომელიც ხელსაწყოში არ უშვებს ჰაერს; 1—მინის წკირი; 2—რეზინის მილი; 3—ჭრილი; 4—მინის მილი; 5—საცობი.



ნახ. 109. ატმოსფეროში ნახშირორჟანგის აღდგენისათვის საჭირო დანადგარი.

მინის წკირის საშუალებით ან უჭერენ მომჭერს. რეზინის მილს სიგრძეზე უკეთებენ 2—3 სმ-ის ჭრილს. მინის მილს ათავსებენ რეზინის საცობის ნახევრეტში, რომლითაც ხურავენ კოლბის ყელს.

კალას ქლორიდის მჟავა ხსნარის რკინის მავთულთან ერთად გაცხელების დროს წყალბადის ჰაერად გამოყოფისა და ჰაერის გაფართოების გამო, კოლბაში წნევა მატულობს; ამ დროს რეზინის მილის ჭრილიდან გაზის ნაჰარბი გარეთ გამოდის. მიუხედავად იმისა, რომ ამ დროს კოლბის შიგნით წნევა მცირდება, გარეთა ჰაერს მაინც არ შეუძლია მასში შესვლა, რადგანაც რეზინის დრეკადობის გამო ჭრილის ადგილზე მილის კედლები ერთმეორეს მჭიდროდ ეკვრიან, რითაც უზრუნველყოფენ საკმარის პერმეტულობას.

ასეთი მომჭერის გამოყენების დროს, კალას ქლორიდის აღდგენა მნიშვნელოვნად ჩქარდება, ვინაიდან აღარ ხდება ორგანულტოვანი კალას შექცევადი დაჟანგვა ჰაერის ჟანგბადით.

* თუ მავთული მაგარია, საჭიროა 2—3 წუთით მისი 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 ზღვას აღემატება. ასეთი ხელსაწყოების მოწყობილობა ნათლად ჩანს ნახ. 109-ზე.

მომჭერიანი საცობით ან სხვა მოწყობილობით აღჭურვილ თავდახურულ კოლბას აცხელებენ ქვრახე 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, კონტისებრ 750 მლ ტევადობის კოლბაში. ბამბას რეცხავენ 5%-იანი მარილმჟავას ცხელი ხსნარით. ფილტრატს უმატებენ 50 მლ განზავებულ (1 : 1) მარილმჟავას; ხელმეორედ უშვებენ მასში რკინის სპირალს, ხუთჯერ კოლბას მომჭერიანი საცობით და კვლავ აცხელებენ 20—25 წუთის განმავლობაში. რკინის მავთულთან ხელახლა გაცხელება აღუცილებელია, რათა უზრუნველყოთ კალის ქლორიდის სრული აღდგენა, ვინაიდან გაფილტვრის დროს ორვალენტოვანი კალის ნაწილი იჟანგება. ამის შემდეგ კოლბას მოხსნიან საცობს, ხსნარს აზავენ ნახშირორჟანგით გაჯერებული 100 მლ ცივი წყლით და ფრთხილად, დაბრილად, კოლბის კედელზე ჩაყოლებით აგდებენ მარმარილოს ნატეხებს. რის შემდეგ კოლბას კვლავ ახურავენ საცობს. კოლბას აცივებენ წყლის ნაკადით, ხსნიან მომჭერიან საცობს და რკინის ზვიას, ზვიას რეცხავენ წყლით, ასხამენ კოლბაში 1 მლ სახამებლის ხსნარს და ტიტრავენ ორვალენტოვანი კალის 0,2N იოდის ხსნარით — ლურჯი ფერის მიღებამდე. გატიტვრაზე დაზარალებული 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 ნარევში. წონაყის 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 დანაჟარს, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , SO_3 და ტუტე მეტალთა ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) ქანგეულების ჯამს, ზოგჯერ ტუტე მეტალებს არ საზღვრავენ, არამედ არკვევენ მათ მიახლოებით შემცველობას, ყველა დანარჩენი ქანგეულების პროცენტული შემცველობის ჯამის 100%-დან გამოკლებით.

სილიკატის სრული ანალიზის დროს გახურების დანაჟარის ნაცვლად საზღვრავენ ქიმიურად შეკავშირებული H_2O და CO_2 შემცველობას; ტუტე მეტალების (კალიუმისა და ნატრიუმის) შემცველობას კი საზღვრავენ ცალკე. ამას ვარდა საზღვრავენ FeO -ს, აგრეთვე MnO და P_2O_5 -ის რაოდენობას. ზოგჯერ აღუცილებელი ზღვება 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 ნაჭერს დებენ სქელ 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. დაწვრილ-მანებულ სინჯს კონუსისებური ფორმით ყრიან ქაღალდზე, რომელსაც ზევიდან აჭერენ მუყაოს ფურცელს და ლებულობენ მრგვალ „ლაგაშს“. წრის შუაგულიდან დანით ან შპადელით გაჰყავთ ორი ურთიერთპერპენდიკულარული ხაზი, რომლითაც წრე იყოფა 4 სექტორად („კვარტირება“). იღებენ ორ მოპირდაპირე სექტორს, ნარჩენს კი* ხელახლა აძლევენ კონუსისებრ ფორმას და იმეორებენ ზემოთ აღწერილ ოპერაციას. კვარტირებით ნიმუშის ასეთ შემცირებას 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 შელობის ღროს 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 ვასრესისას არ იგრძნობოდეს წვრილი ნაწილაკები. მიღებულ ფხვნილს როდინიდან ყრიან ბიუქსში, როდინში კი აფხვიერებენ შემდეგ ნაწილს 0,2—0,3 გ რაოდენობით. ანალიზისათვის საჭიროა გექონდეს წვრილად დაფხვიერებული კარგად არეული 5—6 გ სინჯი.

ბიუქსს ფხვნილთან ერთად ღვამენ საშრობ კარადაში და სინჯს აშრობენ 105—110° C, 1 $\frac{1}{2}$ —2 საათის განმავლობაში. გაშრობის ღროს 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 აღებული წონაყის მიმართ პროცენტებში.

მრავალი ნიმუშის ჰაერზე შენახვის ღროს ხდება ჰიგროსკოპიული ტენის შემცველობის ცვლილება; ამ გარემოებით განპირობებული შეცდომების თავიდან ასაცილებლად შემდგომი ანალიზისათვის იღებენ 105—110° C-ზე გამოშრობულ ნიმუშს.

ზოგჯერ ანალიზისათვის ნიმუშს პირდაპირ გაფხვიერების შემდეგ ლებულობენ. ამ შემთხვევაში ცალკეულ სინჯში საზღვრავენ ჰიგროსკოპიული ტენის შემცველობას, რასაც ყველა შემდგომი განსაზღვრისას ლებულობენ მზღველობაში, ვინაიდან შედეგები მშრალი ნივთიერების მიმართ პროცენტებში უნდა იყოს გამოსახული.

* ზოგჯერ, განსაკუთრებით მაშინ, როცა სილიკატი ძნელად ფხვიერდება და შედარებით მსხვილმარცვლოვანი მასალის მეოთხედებად დაყოფა უხდებათ, აუცილებელია არჩეული ნაწილები (თირი მეოთხედი) დამატებით გააფხვიერონ, გაიკრან საცერში და მხოლოდ ამის შემდეგ მოახდინონ ხელახლა მეოთხედებად დაყოფა. საცერში გაუსვლელო ნიმუშის ნაწილი ხელახლა უნდა დააწვრილმანონ და ვიცრის შემდეგ შეუერთონ ძირითად მასას. საწარმოო პირობებში, მასალის თვისებები* მიხედვით (სიმაგრე, ნიმუშში ცალკეული შემადგენელი ნაწილების თანაბრად განაწილება და სხვა) წესდება ნიმუშის აღების სპეციალური წესები დაწვრილმანების წესისა და საცრის ნასერტებზე ჩვენებით და ა. შ. ამისათვის იყენებენ აგრეთვე მექანიკურ სამსხვრევებსა და სინჯამლებლებს.

მაგალითად, თუ SiO_2 (და სხვა კომპონენტების) განსაზღვრისათვის აღებული ნიმუშის წონაა 0,9734 გ. რაოდენობით, რომელიც 2,5% ჰიგროსკოპიულ ტენს შეიცავს, თუიან, რომ SiO_2 (და სხვა) განსაზღვრისათვის აღებული მშრალი ნივთიერება:

$$0,9734 - (0,9734 \times 0,025) = 0,9734 - 0,0243 = 0,9491 \text{ გ.}$$

გახურებითი დანაქარგის განსაზღვრა. ასეთი განსაზღვრის ტექნიკა აღწერილია § 48-ში. თიხის და მისი მსგავსი ნიმუშების ანალიზის დროს გახურებისას დანაქარგის რიცხობრივი სიდიდე წარმოდგენას იძლევა ქიმიურად შეკავშირებული წყლის რაოდენობაზე. კარბონატული ნიმუშების ანალიზის დროს გახურებისას დანაქარგი საშუალებას იძლევა ვიმსჯელოთ სინჯში ნახშირორჟანგის პროცენტული შემცველობის შესახებ.

თუ სილიკატი შეიცავს მნიშვნელოვანი რაოდენობით რკინის ან მანგანუმის ქვეჟანგს, მაშინ გახურების დროს ხდება ამ ელემენტების დაჟანგვა და ზოგ შემთხვევაში წონის შემცირების ნაცვლად შეიმჩნევა წონის გადიდება: სილიკატები, დიდი რაოდენობით სილიკატურ გოგირდს შეიცავენ, გახურებისას კარგავენ SO_2 -ს, რის გამოც სინჯის წონა მცირდება.

ყველა მსგავს შემთხვევაში გახურებისას დანაქარგი არ ახასიათებს წყლის ან და ნახშირორჟანგის შიხლოებით შემცველობასაც კი; ამიტომაც ამ კომპონენტების განსაზღვრისათვის საჭიროა მიემართოთ ანალიზის პირდაპირ მეთოდებს, წყლისა და CO_2 -ის განსაზღვრის პირდაპირი მეთოდები აღწერილია § 84-ში.

სილიკატის შეღებვა. სილიკატის დასაშლელად, ესე იგი მის გადასაცემად მჟავაში ხსნად შენაერთად იყენებენ სხვადასხვა ხერხებს. თუ საჭიროა სილიციუმ-მჟავას სხვა ჟანგეულებთან ერთად განსაზღვრაც, მაშინ სილიკატს ჩვეულებრივ ალ-ლობენ Na_2CO_3 -თან, ან სხვა ნივთიერებებთან. ყველაზე უფრო ხშირად ტუტე მლღობელებთან*, იმ შემთხვევაში, როდესაც აუცილებელი არ არის სილიციუმ-მჟავის განსაზღვრა და საჭიროა მხოლოდ მეტალთა ჟანგეულებისა და სხვა ელემენტების (მაგ. მანგანუმის, ტიტანის, რკინის ქვეჟანგის, ტუტე მეტალების, ფოსფორის და სხვა) შემცველობის განსაზღვრა, ხშირად იყენებენ ფტორწყალბადმჟავათი დაშლას. ჟანგანაკნელი მეთოდი აღწერილია ცალკე ტუტე მეტალთა განსაზღვრასთან 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 შეღებობის დროს, ეს ხდება მაგალითად, ცირკონიუმის, ტიტანის, ალუმინის და სხვა ჟანგეულების დიდი რაოდენობით შემცველობისას. ასეთ შემთხვევებში მლღობებად იყენებენ სხვა ნივთიერებებს, ნატრიუმის კარბონატისა და ბორაქსის ნარევის, შეღებობას ახდენენ კალიუმის პიროსულფატთან და სხვა ნივთიერებებთან.

სოდასთან (ან KNaCO_3) შეღებობას აწარმოებენ პლატინის ტიგელში. თუ გამოსაცვლელი სილიკატი შეიცავს სულფიდებს ან მეტალის ნაწილაკებს (როგორც, მაგალითად წიდაში) და სხვა, მაშინ ტიგელის დაზიანების თავიდან ასაცილებლად საჭიროა გარკვეული ზომების მიღება. ასეთ შემთხვევებში ყველაზე ადვილია პაერთან თავისუფალი შეხების პირობებში ფაიფურის ტიგელში სინჯის წონაყის წინასწარი გახურება.

ზოგჯერ იყენებენ შეღებობას ნატრიუმის კარბონატთან და კალიუმის ნიტრატის მცირე რაოდენობასთან, რაც ნაკლებ მოსახერხებელია, რადგანაც შემჩნეულია პლატინის ტიგელის წონაში საგრძნობი დაკლება.

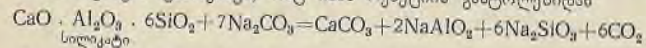
* ერთ-ერთი ასეთი მლღობა კალიუმ-ნატრიუმკარბონატო, რომელიც სილიკატის ანალიზისათვის სპეციალურად მზადდება. ამიტომ KNaCO_3 -ის პრეპარატები, როგორც წესი, უფრო სუფთაა, ვიდრე Na_2CO_3 -ისა.

მომუშავებ, რომელიც სილიკატის შელღობას აწარმოებს, მუშაობის დაწყების წინ ერთხელ კიდევ უნდა გადაიკითხოს პლატინასთან მუშაობის წესები (იხ. § 32).

შელღობისათვის მზადება. სილიციუმქაფას, რკინის თანგულეების, ტიტანის, ალუმინის, კალციუმის, მაგნიუმის, აგრეთვე სულფატის განსაზღვრას აწარმოებენ ერთი საერთო წონაყიდან, ამისათვის საათის მინაზე წონიან 1,0000 გ* გაფხვიერებულ, გამომშრალ ნიმუშს, შემდეგ ტექნიკურ სასწორზე — 6 გ გაუწყლოებულ სოდას ან კალიუმ-ნატრიუმქარბონატს (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 წონაყი საათის მინიდან ტიგელში გადააქვთ და ფუნჯით აცილებენ მინაზე დარჩენილ სილიკატის ცალკეულ მარცვლებს. ფხვნილის უკანასკნელი კვალის მოცილების მიზნით მინას ამოაღებენ სოდაში; სოდას მცირე ნაწილებად ყრიან მინაზე და ფუნჯით გადააქვთ ტიგელში.

ტიგელში ათავსებენ სულ 5 გ სოდას, რის შემდეგ მთელ მასას კარგად ურევინებენ წყარით. წყარს ავლებენ დარჩენილ სოდაში, რომელსაც შელღობისათვის გაშვადებულ ნარევს აყრიან ზემოდან თხელი ფენის სახით.

შელღობა. ტიგელს აფარებენ სახურავს და ფრთხილად ახურებენ გაზის ან ბენზინის სანთურაზე; ტიგელს დროდადრო სახურავს ხდიან, რათა თვალყური აღევნონ მასში მოთავსებულ მასას. ლღობას თან ახლავს ღიდი რაოდენობით ნახშირორჟანგის გამოყოფა, რაც ჩანს რეაქტიის განტოლებიდან



გამლვალ მასის გახურება საჭიროა გაწარმოთ ღიდი სიფრთხილით, ვინაიდან CO_2 ძლიერი გამოყოფის გამო მოსალოდნელია მისი ამოწევა ზევით და ტიგელის სახურავზე მიკვრა, ან ნაწილობრივ გარეთ გადმოღვრა. შელღობის 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 ლღობას, მასის ამობერვა საერთოდ არ ხდება. თუ გამლვალ მასა ძლიერად ამოიწევს ზევით, ქურას რამდენიმე წამით აცილებენ ისე, რომ ტიგელში მასის გაცივება და გამყარება არ მოხდეს. რამდენიმე ხნის შემდეგ როდესაც შეწყდება ნახშირორჟანგის ინტენსიური გამოყოფა, ალს მისწვენ ტიგელის ფსკერთან და აძლიერებენ გახურებას. ლღობის პროცესის დაწყებას უფრადღებით უნდა ვადევნოთ თვალყური და გამლვალ მასის ძლიერი ამობერვის შემთხვევაში დაუყოვნებლივ გამოვაცალოთ ალი. როდესაც შეწყდება ნახშირორჟანგის გამოყოფა და ნარევი იწყებს მშვიდად ლღობას, აგრძელებენ ძლიერ გახურებას 10—15 წუთის განმავლობაში. შელღობის დამთავრების დროს გამლვალ მასიდან სრულებით არ უნდა იყოფოდეს CO_2 ბუშტულები და არ უნდა ჩანდეს სილიკატის დაუშლელი ნაწილაკები.

შენალღობის ტიგელიდან გამოტანა. გავარდარებულ ტიგელს გამლვალ მასით არ შეიძლება ცივ წყალში ჩავთვებით ისე, როგორც ამას ზოგჯერ გვირჩევენ** ანდა შენალღობის სწრაფად გაცივების მიზნით სხვა წესების გამოყენება,

* მუშაობაში ვარჯიშული ჩვევის მიღების შემდეგ, საკმარისია 0,5000 გ აღება; ამ შემთხვევაში მნიშვნელოვნად ჩქარდება ყველაზე გრძელი ოპერაციები — ტიგელიდან შენალღობის გამოტანა, დამლა, იორთქლება და სილიციუმქაფას ვაფილტვრა.

** ასეთი წესით მუშაობა ლაბორატორიაში დასაშვებია იყო იმ დროს, როდესაც სილიკატის ანალოზი ძალიან იშვიათად კეთდებოდა.

რომლებიც არ ითვალისწინებენ ტიგელის კედლებზე შენადნობის თანაბრად განაწილების აუცილებლობას (იხ. ქვევით). პლატინის ვაფართობების კოეფიციენტი გაცილებით მეტია, ვიდრე მინისმაგვარი შემლღავლი მასის ვაფართობების კოეფიციენტი. სწრაფი გაცივების დროს ტიგელის ქვედა ნაწილში ჩნდება მინის მსგავსი მასის მკვრივი ნაწილაკები, რომელიც პლატინას შეხების ადგილზე არ აღეგებს შეკუმშვის საშუალებას. ამავე დროს შენალლობის დონის ზევით პლატინა იკუმშება, რის შედეგად, რამდენჯერმე ასეთი ოპერაციის გამოტარების შემდეგ, ტიგელი განიცდის დეფორმაციას და ხშირად ნაპარასაც კი იკეთებს. ამიტომ ძლიერ მნიშვნელოვანია ტიგელის კედლებზე გაცივების წინ შენალობი მასის თანაბრად განაწილება. ამას გარდა, შენალლობის ტიგელიდან წყლით გამოტანის დროს აუცილებელია ძალიან ფრთხილად ვაჭერდეთ წყირით ტიგელზე მიკრულ შენალლობის ნაწილაკებს: საჭიროა შენალლობის გახსნა ვაწარმოთ გაცხელებით, მქავაში დამუშავებით და ა. შ.

ყველაზე უმჯობესია მოვიქცეთ შემდეგნაირად: შენალობის დამთავრების შემდეგ ნათურას გასწევნ გვერდზე, ტიგელს ახლიან სახურავს, აიღებენ პლატინის ბოლოებიანი მაშით და გადახრიან სხვადასხვა მხარეზე ან ატრიალებენ ისე, რომ გამაგრებისას შენალობაში თანაბარი ფენით დაფაროს ტიგელის კედლის ზედაპირი. მასის გამაგრების შემდეგ ტიგელს დგამენ სამკუთხედში; გაცივებისას შენალობი სკდება და ტიგელიდან აღვილად გამოდის.

იმ შემთხვევაში თუ შენალობი არ დასკდა, ცივ ტიგელს ხელახლა ახურებენ ცოტა ხნით ნათურაზე, ვიდრე პლატინა არ მიიღებს მექ წითელ ფერს. ამავე დროს ტიგელში გამაგრებული მასა არ უნდა ვალღეს. ამ დროს შენალობი ჩვეულებრივ აღვილად შორდება კედლებს და მის ფსკერს.

იმისათვის, რომ კიდევ უფრო გაიდვილდეს შენალლობის დასკდომა და გამოტანა, მისი გაცივების შემდეგ ტიგელში ასხამენ ცოტა რაოდენობით ცხელ წყალს და ახურებენ ნელ ცეცხლზე. ტიგელიდან შენალობი გადააქვთ ფაიფურის ჯამზე. ამისათვის მინისთავიანი*, ან გლუვხედაპირიანი წყირით ფრთხილად მოა-ცლიან ტიგელის კედლებიდან არამჭიდროდ მიკრულ მაგარ მასას. ზოგჯერ შენალლობის ცალკეული მცირე ნაწილაკები ძალიან მჭიდროდაა მიკრული პლატინის ზედაპირზე და ძნელად სცილდება მინის წყირით. ამ შემთხვევაში ტიგელში ასხამენ განზავებულ (1 : 1) მარილმჟავას და მცირე ხნით აყოვნებენ. შენალლობის ნარჩენების დაშლის შემდეგ მქავა გადააქვთ ფაიფურის ჯამზე, რომელშიაც მოთავსებულია სილიკატის მთავარი მასა. ტიგელს შიგნიდან და გარედან გულმოდგინედ ჩარეცხავენ ცხელი წყლით.

ხშირად შენალობის დროს ტიგელის სახურავზე ხვდება გამლღავლი მასის შხეფები. ამიტომაც საჭიროა სახურავის ყურადღებით შემოწმება და სილიკატის მოცილება მარილმჟავაში ამოვლებული თავმილობილი მინის წყირით. სახურავს რეცხავენ ჩამრეცხ კოლბაში მოთავსებული ცხელი წყლით.

სილიციუმმქავას გამოყოფა და განსაზღვრა. სილიკატის ანალიზში სილიციუმ-მქავას გამოყოფა ერთ-ერთი ყველაზე მეტად საბასისმგებლო ოპერაციაა. სოდასთან შენალობისა და გამოტუტვის შემდეგ შენალობს ამუშავებენ მარილმჟავით ფაიფურის ჯამზე, რომელსაც საათის მინას აფარებენ. ამ დროს სილიციუმმქავას მეტი ნაწილი ჩვეულებრივ რჩება კოლოიდური ხსნარის სახით. სილი-

* მინისთავიანი წყირის დასაშვადებლად იღებენ დიამეტრით 4—6 მმ და სიგრძით 7—8 სმ მინის ჯოხს, რომლის ერთ ბოლოს აბრტყელებენ ქურაზე ვახურებით, ვახურებულ ბოლოს აბრტყელებენ ტიგელის სახურავზე ან მეტალურ ფირფიტაზე დაჭერით.

ციუმმეფავს უხსნად მდგომარეობაში გადასაყვანად მთავე ხსნარს აორთქლებენ გა-
შრობამდე; ამრიგად, მშრალ ნაშთში მიიღება სილიციუმმეფავს გელის და მეტალთა-
ქლორიდების ნარევი. მშრალი ნაშთის წყლითა და მარილმეფავით დამუშავებისას,
ქლორიდები გადადის ხსნარში, ხოლო სილიციუმმეფავს გელი რჩება ნალექში.

სილიციუმმეფავს გელის გამოყოფა მოითხოვს მუშაობის გარკვეულ პირობებს:
შეუძლებელია სწრაფი გახურება ელექტროქურაზე, რადგანაც მოსალოდნელია
ხსნარსა და ნალექთან ერთად ამოშხეფება. ამის გამო აორთქლებას აწარმოებენ
ფაიფურის ჯამში წყლის აბაზანაზე. არასრული აორთქლების დროს სილიციუმმეფავი
მთლიანად არ გადადის გელის მდგომარეობაში, წარმოქმნილი ლორწოვანი ნალექი
ფილტრის ქაღალდის ფორებს ავსებს და გაფილტვრა ძალიან ნელა წარმოებს, ზოგ-
ჯერ კი სრულიადაც წყდება*.

შეცდომებს განსაკუთრებით მაშინ აქვს ადგილი, როდესაც მშრალი ნაშთის
ხანგრძლივად ამოშრობას ახდენენ არა წყლის აბაზანაზე, არამედ უფრო მაღალ-
ტემპერატურაზე, მრავალმუხტიანი კატიონების ქლორიდები (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+}
და სხვა) ამ დროს ვანიცილიან ჰიდროლიზს და წარმოქმნიან ძნელად ხსნად ფუფე
მარილებს. ამავე დროს სილიციუმმეფავს გელი, წყლის ორთქლის თანაობისას
ნაწილობრივ აქეფებს მარილმეფავს ტუტე მეტალთა ქლორიდებიდან და წარმოქ-
მნის ხსნად სილიკატებს. ამრიგად, სილიციუმმეფავს ნაწილი გადადის ხსნად მდგო-
მარეობაში, ხოლო მეტალების ნაწილი — უხსნად მდგომარეობაში. ამით შეიძ-
ლება სილიციუმმეფავს განსაზღვრის დროს მოხდეს შეცდომების კომპენსირება
მავრამ, მიუხედავად ამისა, ანალიზი საერთოდ არაზუსტი იქნება.

ძლიერ მთავე ხსნარში სილიციუმმეფავს კოაგულაცია მნიშვნელოვნად უმჯო-
ბესდება ევლატინის თანაობისას (იხ. § 16), ამას გარდა, ევლატინის თანაობისას
მიღებული სილიციუმმეფავს ნალექი გაცილებით სწრაფად იფილტრება და კარ-
გადაც ირეცხება; ნალექი შეიცავს ნაქლებ მინარევებს.

ქვემოთ დაწერილებითაა აღწერილი მუშაობის ტექნიკა.

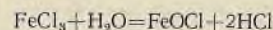
შ ე ნ დ ნ ბ ი ს დ ა შ ლ ა. ფაიფურის ჯამს, რომელშიაც ტიგელიდან
გადმოტანილი შენალობია, აფარებენ საათის დიდ მინას და მას ფრთხილად ას-
ხამენ 10—15 მლ კონცენტრირებულ მარილმეფავს. საათის მინის აულებლად ურე-
ვენ ჯამში მინის წყირით და აყოვნებენ, ვიდრე არ შეწყდება ნახშირორჟანგის მძა-
ფრად გამოყოფა. ამის შემდეგ იღებენ საათის მინას, ჩარეცხავენ მას გამრეცხი
კოლბიდან წყლის ნაქალით და შენალობის ცალკეულ ნაწილაკებს, რომლებიც
მარილმეფავს მოქმედებით არ არის დაშლილი, სრესენ მინის თავიანი წყირის სა-
შუალებით. მხედველობაშია მისაღები ის გარემოება, რომ დამატებული მარილ-
მეფავს რაოდენობა საკმარისი უნდა იყოს შენალობის დასაშლელი და კარბი
ნატრიუმის კარბონატის გასანიიტრალეზლად. თუ მთავე ცოტაა მიმატებული, რა-
საც ადასტურებს შენალობის დაუშლელი მსხვილი ნაწილაკების არსებობა (აგ-
რეთვე ლაქმის ქაღალდი), მაშინ საჭიროა კიდევ დაემატოს რამდენიმე მილი-
ლიტრი მარილმეფავი.

ნ ა მ 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-

* ორთქლების დროს სილიციუმმეფავს გელ ნაწილობრივ (არამთლიანად) კარგავს წყალს,
სილიციუმმეფავს გელი, რომლის ერთი მოლეკული SiO_2 შეიცავს 10 მოლეკულამდე წყალს, უკვე
ფხვიერდება. ხანგრძლივად გამოშრობის შემდეგ სილიციუმმეფავს გელი მაინც შეიცავს წყალს
(1 მოლ SiO_2 -ზე დაახლოებით რჩება 0,1—0,2 მოლ წყალი).

** თუ მხედველობაში აქვთ ევლატინის გამოყენება სილიციუმმეფავს კოაგულაციის გაუმჯო-
ბესების მიზნით. შეიძლება დაემათილდნენ ოდნავ ტენიანი ნაშთის მიღებით და არ გააგრძელონ
ამოშრობა, როგორც ეს აღწერილია ტექსტში.

ლად სრესენ მინისთავიანი წყირით წმინდა ფხვნილის მიღებამდე; სილიციუმ-მჟავას გელის უხსნად მდგომარეობაში უფრო სრულად გადასასვლელად, შეიძლება მშრალი ნაშთი კიდევ გამოავსროთ 10—15 წუთის განმავლობაში თბილ ელექტროქურაზე. უნდა გავითვალისწინოთ, რომ მეტისმეტად მაღალ ტემპერატურაზე ხანგრძლივი გამოშრობა იწვევს რკინის, ალუმინის, ტიტანის ძნელად ხსნადი მარილების წარმოქმნას.



შემდგომი დამუშავებით ფუძე მარილები რჩება სილიციუმმჟავას ნალექთან ერთად.

გ ა ხ ს ნ ა და გ ა ფ ი ლ ტ ვ რ ა. ნაშთის გამოშრობის შემდეგ ჯამს აცივებენ, მშრალ ფხვნილს ამუშავებენ 10—15 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავით. უკეთესია, თუ მშრალ ნაშთს დავუმატებთ ექვალტინის 2%-იანი ხსნარის 2—3 მლ და 15—20 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას. ექვალტინის გამოყენების შემთხვევაში ანალიზის შემდგომი მსვლელობა არ იცვლება, სილიციუმმჟავას ნალექის ხარისხი კი მნიშვნელოვნად უმჯობესდება.

მარილმჟავათი დამუშავებულ ნაშთს აყოვნებენ 10—15 წუთით, რათა უხსნადი ფუძე მარილები რაც შეიძლება სრულად გადავიდეს ხსნად საშუალო მარილებად. შემდეგ, ჯამზე ასხამენ 50 მლ-მდე ცხელ წყალს, მასას კარგად ურევინებენ მინისთავიანი წყირით და ფილტრავენ.

ხსნარიდან სილიციუმმჟავას ნალექის მოსაშორებლად იღებენ არა მჭიდრო ფილტრს (თეთრი ლენტე); ფილტრატს აგროვებენ 250 მლ ტევადობის* საზომ კოლბაში. ფილტრზე სილიციუმმჟავას ნალექს რეცხავენ ცხელი 1—2%-იანი მარილმჟავათი მანამ, ვიდრე არ გაქრება ყვეთელი შეფერვა, რომელიც განპირობებულია რკინის ქლორიდის არსებობით, ე. ი. მანამ, ვიდრე ნალექი და ფილტრი მთლიანად არ გათეთრდება. შემდეგ მარილმჟავას ჩარეცხავენ ცხელი წყლით; წინააღმდეგ შემთხვევაში მარილმჟავათი დასველებული ფილტრი გაშრობის შემდეგ მოყვების დროს ადვილად ტყდება. ამის გამო ნალექიანი ფილტრის ტიგელში მოთავსებისას მიიღება დანაჟარგები.

გ ა ხ უ რ ე ბ ა. ფილტრს, რომელზედაც მოთავსებულია გარეცხილი ნალექი, აშრობენ საშრობ კარაღში და შემდეგ ათავსებენ აწონილ ფაიფურის ან პლატინის ტიგელში. ტიგელის შერჩევა დამოკიდებულია ანალიზის დანიშნულებაზე. რიგითი ანალიზების დროს ჩვეულებრივ იყენებენ ფაიფურის ტიგელებს; თუ საჭიროა ღიდი სიზუსტით შედეგების მიღება და ნალექის შემოწმება სისუფთავეზე (ფტორმჟავაში დამუშავებით), მაშინ ნალექს ახურებენ პლატინის ტიგელში.

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის ნალექს ახურებენ ელექტროლუმენლში ან ბენზინის სანთურაზე. ლუმენის ტემპერატურა (800—900° C) არ არის საკმარისი $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის სრულყოფილ გაუწყლოებისთვის და ამიტომ ლუმენში გაუწყლოების შემდეგ გახურებას ყოველთვის ამთავრებენ სანთურაზე 1000—1050°-ზე. ჩვეულებრივ საკმარისია

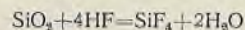
* ზევით მოთხოვნილ იყო რომ ერთჯერადი ორთქლები, განსაკუთრებით ექვალტინის გამოყენების გარეშე ვერ ახდენს სილიციუმმჟავას სრულად გამოყოფას. ამიტომ, ხშირად, განსაკუთრებით საპასუხისმგებლო ანალიზის დროს, ფილტრატს გადასხამენ ფაიფურის ჯამში და განმეორებით ორთქლებზე სიმშრალემდე, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის ნაშთის გამოყოფამდე. მშრალ ნაშთს ხელახლა აშრობენ ქურაზე, ასევე ბენ მარილმჟავით, ხსნიან ცხელ წყალში, ხსნარს ფილტრავენ 250 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში სხვა ფილტრის საშუალებით. სილიციუმმჟავას განსაზღვრისათვის ორივე ფილტრს (ნალექს ძირითად ნაწილთან და იმ ნაშთთან, რომელიც პირველი ორთქლებიდან დროს არ გამოიყო) აერთებენ და ახურებენ ერთად.

სანთურაზე ნალექის გახურება 10—15 წუთის განმავლობაში. როგორც ყოველთვის წონით ანალიზში, პირველი აწონის შემდეგ აუცილებლად უნდა დაერწმუნდეთ მუდმივი წონის მიღებაში განმეორებითი გახურებით და აწონით.

SiO_2 -ის განსაზღვრა გადამდენის საშუალებით. SiO_2 -ის ნალექი, როგორი ზედმიწევნითი ბეჯითი მუშაობითაც არ უნდა იყოს მიღებული, ყოველთვის შეიცავს Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 მეტალთა ერთნახევარი ქანგეულების რაღაც რაოდენობას (ხშირად 0,5—1%-მდე), რაც აიხსნება რკინის, ალუმინის, ტიტანის, ქლორიდების პიდროლიზით, რომელიც ხდება სილიციუმმკვას ამოშრობის დროს, მის უხსნად მდგომარეობაში გადასაყვანად. ფუძე მარილების მეტი ნაწილი იხსნება მშრალი ნაშთის მარილმკვასში დასველებით. თუმცა მათი ერთგვარი რაოდენობა ყოველთვის რჩება $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ნალექთან ერთად. ზუსტი ანალიზების ჩატარების დროს ეს ტუტემიწათა ქანგეულები, რომლებიც მიჰყვებიან ნალექს, საჭიროა გადავიყვანოთ ხსნარში და შევეუერთოთ ფიტრატს.

ამას გარდა, სილიციუმმკვას განსაზღვრისას სწორი შედეგის მიღებისათვის წონაში აუცილებელია შესაბამისი შესწორების შეტანა მინარევებზე.

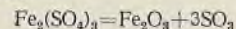
ამისათვის გახურებულ და აწონილ SiO_2 -ის ნალექს, რომელიც პლატინის ტიგელშია, ამატებენ 1—2 მლ წყალს, რამდენიმე წვეთ განხაეხულ (1 : 2) გოგირდმკვას და ბოლოს, SiO_2 რაოდენობის მიხედვით 2-დან 10 მლ-მდე ფტორწყალბადმკვას. ტიგელს ათავსებენ აზბესტის ბადით დაფარულ ქურაზე და მასში მოთავსებულ ნარევს აორთქლებენ სიმშრალემდე. ამ დროს ხდება რეაქცია:



ოთხფტორიანი სილიციუმი ორთქლდება გაზის სახით, ხოლო რკინის, ალუმინის და ტიტანის ფტორიდის მარილები გოგირდმკვასთან აორთქლებისას გადაიქცევიან სულფატებად:



შემდეგ ტიგელს რამდენიმე წუთით სანთურაზე ახურებენ; ამ დროს სულფატები გარდაიქმნიებიან ქანგეულებად:



ტიგელს აცივებენ და წონიან ნალექის ფტორწყალბადმკვასში დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ წონათა შორის სხვაობა, ცხალია, სუფთა სილიციუმის ორქანგის წონას წარმოადგენს.

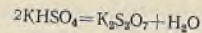
ერთნახევარი ქანგეულების ჯამის განსაზღვრა. ერთნახევარი ქანგეულების შემდეგ ტიგელში რჩებიან, გადაჰყავთ ხსნარში გოგირდმკვასკალიუმის მკვასე მარილთან შედგენით*.

ამისათვის ტიგელში ათავსებენ დაახლოებით 0,5 გ KHSO_4 -ს და ფრთხილად ახურებენ მუქ-წითელ ფერად გავარვარებამდის, იქამდე, რომ მკვასე გოგირდმკვას კალიუმი გალღვას და გმჭვრავალ სითხედ იქცეს. ტიგელს აჩერებენ ამ ტემ-

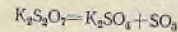
* სილიკატის ანალიზის დროს ზოგჯერ საჭირო ხდება გოგირდის (სულფატების, სულფიდების და სხვა) საერთო შემცველობის განსაზღვრა. ასეთ შემთხვევაში, რასაკვირველია, არ შეიძლება ნაშთის KHSO_4 -თან შედგენით და ძირითად ხსნართან შეერთება. ამ შემთხვევაში, ნაშთს შეალობენ 0,5 გ სოდასთან (ან KNaCO_3), ხსნიან მარილმკვასში და მხოლოდ ამის შემდეგ უერთებენ ძირითად ხსნარს. სოდასთან შედგენით უცდესიო მოცხდინით იმ შემთხვევაში, როცა ატარებენ დიდი რაოდენობა კალციუმის შემცველი სილიკატის ანალიზს, რადგანაც KHSO_4 -თან შედგენით დროს შეიძლება კალციუმის ნაწილი დიფერგოს CaSO_4 -ის დიფერგის გამო.

პერატურაზე რამდენიმე წუთს, შემდეგ აცივებენ, გამოაქვთ შენალობი და ხსნიან განზავებულ გოგირდმჟავაში; მიღებულ ხსნარს უერთებენ ძირითად ფილტრატს.

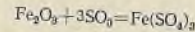
შენალობის დროს მთავე კალუმის ჰიდროსულფატი გარდითქმნება ჯერ პიროგოგირდმჟავა კა-



მაღალ ტემპერატურაზე იშლება გოგირდის ანჰიდრიდის გამოყოფით



გოგირდის ანჰიდრიდი თავის მხრივ ურთიერთქმედებს ერთნახევარ ქანგვულუბთან; ამ დროს წარმოიქმნება ხსნადო გოგირდმჟავა მარილები:



შენალობს ხსნიან განზავებულ მჟავაში ჰიდროლოზის თავიდან აცილების მიზნით.

ერთნახევარი ქანგვულუბის განსაზღვრა. SiO_2 -ის მოშორების შემდეგ ფილტრატს აზავებენ წყლით 250 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში ნიშნაკამდის და კარგად ურევენ. ერთნახევარი ქანგვულუბის (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) ჯამის განსაზღვრისათვის პიპეტით ამოიღებენ 100 მლ ფილტრატს ჭიქაში*. ხსნარს ამონიუმის ჰიდროქსიდის მცირე ნაჭარბთან აცხელებენ აღულებამდე და ლექავენ რკინის, ალუმინის და ტიტანის ჰიდროქსიდებს.

საჭიროა მზედველობაში ვიქონიოთ, რომ ამონიუმის ჰიდროქსიდის დიდი სიჭარბე 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 დალევის წინ სილიკატების ხსნარს უმატებენ 2—3 წვეთ მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს და შემდეგ ამონიუმის ჰიდროქსიდს, ვიდრე ინდიკატორის წითელი შეფერვა არ გადავა ყვითელში. შემდგომ დალევის 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.

* ზევით (იხ. სწოლო 540 გვერდზე) ნაჩვენებია იყო, რომ მუშაობის დროს ერთგვარი ჩვევის მიღების შემდეგ იღებენ 0,5 გ წონავს, რადგანაც ის მნიშვნელოვნად აჩქარებს სილიციუმქა-ვას გამოყოფას. ასეთი წონავის შემთხვევაში ერთნახევარი ქანგვულუბის (იკრეთვე Ca^{2+} და Mg^{2+}) განსაზღვრისათვის უკეთესია საერთო 250 მლ მოცულობიდან რამდენიმე 100 მლ-ზე მეტის აღე-დატანის გარეშე) დარჩენილ ფილტრატს მთლიანად იღებენ, შემდეგში რკინისა და ტიტანის განსა-ზღვრისათვის ერთნახევარი ქანგვულუბის გახურებულ და აწონილ ნალექს ალუბენ KHSO_4 -თან და გადაყავთ ხსნარში. ტიტანს საზღვრავენ კოლორიმეტრიულად წყალბადის ზეჟანგთან შეფერი-ლობის მიხედვით, ამის შემდეგ ხსნარის დუღილით შლიან წყალბადის ზეჟანგს და რკინას საზღვრი-ვენ კოლორიმეტრიულად ან მოცულობითი მეთოდით.

ზოგჯერ იქცევიან სხვადასხვა: სილიციუმქავას განსაზღვრის შემდეგ დარჩენილ ფილტრატს გადაიქვთ 100 მლ საზომ კოლბაში, იღებენ 50 ან 75 მლ ხსნარს ერთნახევარი ქანგვუ-ლუბის ჯამის განსაზღვრისათვის, ხოლო დარჩენილ ხსნარს კი იყენებენ ტიტანისა და რკინის განსა-ზღვრისათვის.

** თუ სილიკატი შეიცავს მანგანუმს მნიშვნელოვანი რაოდენობით (1—2%), მაშინ საჭიროა მისი დალევა ერთნახევარ ქანგვულუბთან ერთად, რისთვისაც ამონიუმის ჰიდროქსიდით დალევის 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 ქანგეულები საჭიროა $1000-1150^{\circ}\text{C}$ გავახუროთ.

გავარეარებული ალუმინის ქანგი ძალზე ჰიგროსკოპიულია. ალუმინის ქანგის ჰიგროსკოპიულობასთან დაკავშირებული შეცდომის თავიდან აცილების მიზნით ერთნახევარ ქანგეულებთან ტიგელს აცივებენ ექსიკატორში, რომელშიც მოთავსებულია გამომწვარი კალციუმის ქანგი, ან უკიდურეს შემთხვევაში გაუწყლოებული კალციუმის სულფატი. ამ მიზნისათვის არავითარ შემთხვევაში არ შეიძლება ექსიკატორში მოგათავსოთ კალციუმის ქლორიდი*.

მუდმივი წონის შესამოწმებლად განმეორებითი აწონა უნდა მოხდეს სწრაფად, რისთვისაც სასწორის მარჯვენა ჯამზე წინასწარ უნდა დაიწყოთ საჭირო რაოდენობის წვრილსაწონები. მუდმივ წონამდე მიყვანილი ნალექის წონა წარმოადგენს ერთნახევარი ქანგეულების (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) რაოდენობას.

რკინის და ტიტანის განსაზღვრა. ხ ს ნ ა რ ი ს მ ო მ ზ ა დ ე ბ ა. რკინის ღიდი რაოდენობის შემცველობის დროს (1—2% მეტი) რედუქტორში მისი ამაღლამით** ან კალის ქლორიდით აღდგენის შემდეგ, როგორც ეს აღწერილია § 104 და 109-ში, რკინას საზღვრავენ კალიუმის პერმანგანატის ან კალიუმის ბიჭრომატის ხსნარით გატეტვრით. რკინის მცირე რაოდენობით შემცველობისას კი, ჩვეულებრივ სარგებლობენ კოლორიმეტრიული მეთოდით, რომელიც დაწვრილებითაა აღწერილი § 66-ში.

რკინის კოლორიმეტრიული მეთოდით განსაზღვრის დროს ქლორიდების ღიდი კონცენტრაცია არ არის სასურველი, ვინაიდან ქლორიონებს რკინა გადაჰყავს კომპლექსში და ამცირებს რკინის როდანიდული კომპლექსის შეფერვის ინტენსივობას. მარილმჟავა ხსნარების კოლორიმეტრიული განსაზღვრისას სწორი შედეგების მიღებისათვის ორივე, საცვლევ და სტანდარტულ ხსნარში საჭიროა ქლორიდებისა და გარეშე მარილების ერთნაირი კონცენტრაციის შექმნა. ამასთანავე სილიკატის ანალიზის 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 გოგირდმჟავა ხსნარი. მარილმჟავა ხსნარში სამგალენტოვანი რკინის იონები შეფერილია ყვითლად, რომელიც ზელს უშლის ზეჟანგის ნაერთის ყვითელ შეფერვაზე დაკვირვებას, რომლის ინტენსივობის მიხედვით წარმოებს ტიტანის განსაზღვრა. პირიქით, რკინის ნიტრატი ქლორიდთან შედარებით ნაკლებადია შეფერილი და მცირე კონცენტრაციის დროს მიიღება უფერული ხსნარი.

ამ მოსაზრებიდან გამომდინარე, სილიკატის მარილმჟავა ხსნარი რკინისა და ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრის წინ გადაჰყავთ აზოტმჟავა ან გოგირდმჟავაში. ამისათვის შემდეგნაირად იქცევიან. საზომი კოლბიდან, რომელშიაც სილიციუმ-მჟავას განსაზღვრის შემდეგ დარჩენილი ფილტრატია, პიპეტით იღებენ 50 მლ

* ალუმინის ქანგეული უფრო ძლიერ შთანთქმავს ტენს, ვიდრე კალციუმის ქლორიდი (იხ. § 119).

** რკინის აღდგენისათვის ტიტანის თანაობისას უნდა გამოიყენონ ბისმუტის რედუქტორი ან ამაღლი, უფრო ენერგიული აღდგენელები (კადმიუმი, თუთია) აღადგენენ არა მარტო რკინას, არამედ ტიტანსაც. რკინის იოდმეტრული განსაზღვრისას, ავრუთვე კილას ქლორიდით მისი აღდგენის დროს არა იქნეს მნიშვნელობა ტიტანის თანაობის.

ხსნარს და რკინის, ტიტანის და ალუმინის ჰიდროქსიდებს ლექავენ ამონიუმის ტუტით. ისე როგორც ეს აღწერილია ერთნახევარი ჟანგეულების ჯამის განსაზღვრის დროს. ნალექს რამდენჯერმე რეცხავენ ცხელი წყლით და ფილტრზევე ხსნიან 25 მლ 2N აზოტმჟავაში. ხსნარს ავროვებენ 100 მლ საზომ კოლბაში (ან საზომ ცილინდრში); ნალექის გახსნის შემდეგ ფილტრს რამდენჯერმე რეცხავენ განზავებული აზოტმჟავით*.

ხსნარს საზომ კოლბაში ავსებენ ჰელმელ წყლით, კარგად ურევინ, შემდეგ ნახევარს იღებენ რკინის, ზოლო მეორე ნახევარს ტიტანის კოლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის** (რკინისა და ტიტანის მცირე რაოდენობის დროს ხსნარი შეიძლება საზომი ცილინდრით გავყოთ ორ ნაწილად).

რკინის განსაზღვრა. რკინის განსაზღვრისათვის აზოტმჟავა ხსნარის 50 მლ პიპეტით 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 დაწვრილებითაა აღწერილი § 66-ში.

ტიტანის განსაზღვრა. ტიტანის განსაზღვრისათვის აზოტმჟავა ხსნარის 50 მლ გადააქვთ საკოლორიმეტრო 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 წონაკის მეთოდი ნაწილი. ერთნახევარი ჟანგეულების შემცველობის საერთო რაოდენობა, რომელიც მიღებულია წონითი ანალიზით, აკლებენ რკინისა და ტიტანის ჟანგეულების შემცველობას (პროცენტებში). მიღებული ხსნავობა წარმოადგენს სილიკატში ალუმინის ქანგის შემცველობას.

კალციუმის განსაზღვრა. რკინის, ალუმინის და ტიტანის ჰიდროქსიდების მორეების შემდეგ დარჩენილ ფილტრაში საზღვრევენ კალციუმს. ხსნარი შეიცავს ამონიუმის ჰიდროქსიდის ერთგვარ ნაჭარბს და აქვს ტუტე რეაქცია, ზოლო კალციუმის ოქსალატის დალექვისათვის კი უმჯობესია მჟავე ხსნარით სარგებლობა. დაწვრილებით ამის შესახებ იხ. § 42. ამისათვის ამიაკალურ ფილტრატს უმატებენ 1—2 წვეთ მეთილნარინჯს, წვეთ-წვეთობით კონცენტრირებულ მარილმჟავას წითელი შეფერვის მიღებამდე და კიდევ მცირეოდენ ნაჭარბს (10—15 წვეთს). ხსნარს აცხელებენ ალულებამდე და ამიაკალურ არეში მჟაუნმჟავით 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 ჟანგეულების ჯანგებულ და აწონილ ნალექს, რომელსაც ალუბენ KHSO_4 -თან, გადჰაყავთ ხსნარში და შემდგომში იქცევიან ისე, როგორც ეს აღწერილია ზემოთ.

** შეიძლება აგრეთვე ორივე განსაზღვრის შესრულება ერთ ხსნარში: ჯერ საზღვრავენ ტიტანს, ხსნარს ალულებენ და კალციუმს 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, ამჟებენ 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 პიდროფოსფატის ხსნარის მცირე რაოდენობის დამატებით. მაგნიუმის განსაზღვრის მეთოდის დაწვრილებით აღწერილია § 43.

გოგირდის განსაზღვრა. სილიკატი შეიძლება შეიცავდეს სულფიდურ ან სულფატურ გოგირდს. ჩვეულებრივ გოგირდის საერთო შემცველობა სილიკატებში დიდი არ არის და წონაის სოდასთან შეღობის დროს იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით სულფატურ გოგირდამდე. თუ ვარაუდობენ, რომ სილიკატი შეიცავს დიდი რაოდენობით სულფიდურ გოგირდს, მაშინ შეღობას აწარმოებენ KNO_3 -თან ან $KClO_4$ -ის მცირე რაოდენობასთან, რაც ორვალენტოვან გოგირდს ჟანგავს ექვს ვალენტოვანამდე.

შენაღობის მჟავათი დაშლის და სილიციუმჟავას 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 ჟანგეულები.

ამისათვის SiO_2 მოშორების შემდეგ დარჩენილ ფილტრატის 50 მლ (ან მეტი) გადაქვთ ჰიქსში, რკინის, ალუმინის და ტიტანის პიდროჟანგებს ლექავენ ამონიუმის ტუტის უმნიშვნელო სივარბის 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, ამჟებენ მარილმჟავათი და სულფატს ლექავენ ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით. განსაზღვრის ტექნიკა დაწვრილებითაა მოცემული § 41.

§ 131. ტუტე მეტალების განსაზღვრა სილიკატებში

ტუტე მეტალებს საზღვრავენ ცალკე წონაიდან, ვინაიდან ძირითადი კომპონენტების განსაზღვრისათვის სილიკატის დაშლა წარმოებს ნატრიუმის კარბონატთან ან $KNaCO_3$ -თან ერთად შეღობით. ამის გამო SiO_2 მოშორების შემდეგ, ხსნარი დიდი რაოდენობით შეიცავს ნატრიუმისა და კალიუმის მარილებს. მოვიყვანოთ სილიკატებში ტუტე მეტალების განსაზღვრის ზოგადი მეთოდის აღწერას.

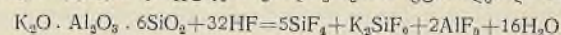
ფტორწყალბადის და გოგირდის მჟავებით დაშლა. უძველესი დროიდან ცნობილი ერთ-ერთი მეთოდი (ბერცელიუსის მეთოდი) მდგომარეობს შემდეგში: სი-

* თუ ხსნარში მანგანუმი და ერთნახევარი ჟანგეულების დალექვის დროს მიღებული არ არის საჭირო ზომები (იხ. შენიშვნა წინა გვ.), მანგანუმის მეტი ნაწილი დილექება მანგანუმთან ერთად. ამ შემთხვევაში $Mg_2P_2O_7$ ნალექი საჭიროა ვიხსნას კონცენტრირებულ აზოტმჟავაში და მანგანუმი განისაზღვროს კოლორიმეტრიულად.

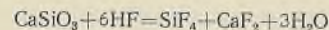
ლიკატს შლიან ფტორწყალბადის და გოგირდის მკაფიო და აორთქლებენ. ამ დროს სილიციუმი შორდება — SiF_4 სახით; სულფატების ნაშთი კი გადაჰყავთ ხსნარში. ალუმინის, რკინის და ტიტანის ჰიდროქსიდებს, აგრეთვე კალციუმის კარბონატს, ლექავენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის და ამონიუმის კარბონატის ხსნარების ნარევით.

გაცილებით რთულია მაგნიუმის მოშორება, რადგანაც ამისათვის აუცილებელია წინასწარ ამონიუმის მარილების მოშორება ხსნარის აორთქლებით და შშრალი ნაშთის გახურებით. ამის შემდეგ, ბარიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარით ლექავენ მაგნიუმს და აშორებენ ტუტე მეტალებიდან. უფრო მოხერხებულია დალეკვა ამონიუმის კარბონატის სპირტიანი ხსნარით. მაგნიუმის კარბონატის ნალექს ფილტრავენ, ფილტრატს აორთქლებენ, ახურებენ და წონიან ტუტე მეტალების სულფატებს. ქვევით დაწვრილებითაა აღწერილი ამ მეთოდით ანალიზის მიმდინარეობა.

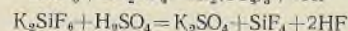
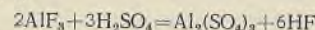
პლატინის ჯამზე 0,5—1,0 გ სილიკატს უმატებენ გოგირდისა და ფტორწყალბადის მკაფიო, აცხელებენ წყლის აბაზანაზე ნალექის მთლიან გახსნამდე. ამ დროს სილიკატის შემცველი სილიციუმმკაფა რეაგირებს ფტორწყალბადმკაფასთან და წარმოქმნის ოთხფტორიან სილიციუმს, რომელიც შემდგომი გახურებით ქროლდება, ხოლო მეტალთა ქანგეულები გარდაიქმნებიან ფტორიდებად. მაგალითად:



ანდა

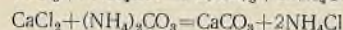
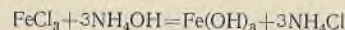


იმის შემდეგ, რაც სილიკატი მთლიანად დაიშლება, ხსნარს აორთქლებენ გოგირდმკაფას სქელი თეთრი ბოლის გაჩენამდე. ამ დროს ქროლდება ჰარბი ფტორწყალბადმკაფა, ხოლო ფტორწყალბადმკაფას ყველა მარილი გარდაიქმნება გოგირდმკაფას მარილად:



შშრალ ნაშთს ამატებენ მარილმკაფას და ახურებენ უწყლო გოგირდმკაფა მარილების მთლიან გახსნამდე. მიღებული ხსნარი შეიცავს სილიკატის შედგენილობაში შემავალ ყველა მეტალს გოგირდმკაფა და მარილმკაფა მარილების სახით. საჭიროების შემთხვევაში ამ ხსნარის გამოყენება შესაძლებელია რკინის, ტიტანის, კალციუმის, მაგნიუმის ფუძე ქანგეულების ჯამის განსაზღვრისათვის ზემოთ აღწერილი ჩვეულებრივი მეთოდებით, ფილტრატში კი მაგნიუმის მოშორების შემდეგ უნდა განისაზღვროს ტუტე მეტალები.

ფტორწყალბადის და გოგირდის მკაფიო დაშლის შემდეგ, ტუტე მეტალების განსაზღვრისათვის საჭიროა თავიდანვე მოვამოროთ რკინის, ალუმინის, ტიტანის, კალციუმის და მაგნიუმის მარილები. პირველი ოთხი ელემენტის მარილების მოსაშორებლად ხსნარს აცხელებენ ადუღებამდე და უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდსა და ამონიუმის კარბონატის ხსნარების ნარევს. ამ დროს წარმოიქმნება ნალექი, რომელიც შედგება რკინის, ალუმინის და ტიტანის ჰიდროქსიდებისა და კალციუმის კარბონატისაგან

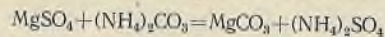


ნალექს ფილტრავენ და რეცხავენ წყლით. ფილტრატი შეიცავს ამონიუმის, ტუტე მეტალების და მაგნიუმის მარილებს, რადგანაც უკანასკნელი არ ილექება

ამონიუმის კარბონატით, ამონიუმის მარილების თანაობისას. გარდა ამისა, ფილტრატში გადადის აგრეთვე კალციუმის მარილების მცირე რაოდენობა.

თუ სილიკატი ღიდი რაოდენობით შეიცავს ერთნახევარ მეტალთა ჟანგებულს, მაშინ ჰიდროქსიდების ნალექი წარმოადგენს ტუტე მეტალთა მარილების რაღაც რაოდენობას. ამ შემთხვევაში, ჰიდროქსიდების ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში და ხელახლა აწარმოებენ NH_4OH და $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ნარევიტ 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 ღიდი სიფრთხილით, რადგანაც ზოგიერთი კრისტალი შეიცავს დედა ხსნარს, რომლის აორთქლების დროს ხდება კრისტალების დასკდობა, რის გამოც შესაძლოა მაგნიუმის ნაწილობრივი დაკარგვა. ნაშთს გახურების შემდეგ ხსნიან მცირე რაოდენობა წყალში, ფილტრავენ, რითაც აცილებენ გაუხსნელ ნაწილაკებს (მაგნიუმის ფუძე მარილებს, ნაზშირბადს, რომლებიც წარმოიქმნებიან ორგანული მინარევების გახურების დროს და სხვა).

ფილტრატს, რომელიც შეიცავს ტუტე მეტალების და მაგნიუმის სულფატებს, უმატებენ ამონიუმის ჰიდროქსიდის და ამონიუმის კარბონატის სპირტხსნარის ნარევს.* ამ დროს გამოიყოფა მაგნიუმის კარბონატის ნალექი, რომელიც სპირტის თანაობისას არ იხსნება ჰარბი ამონიუმის მარილის თანაობისასაც კი.



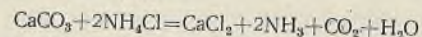
მაგნიუმის კარბონატს ფილტრავენ, ფილტრატს ამატებენ მცირე რაოდენობით გოგირდმჟავას, ხსნარს აორთქლებენ სიმშრალემდე და გახურებით აშორებენ ამონიუმის მარილებს. ნაშთი შეიცავს ნატრიუმისა და კალიუმის სულფატებს. ჯამს გოგირდმჟავა მარილებით წონიან, ნარჩენს ხსნიან წყალში; სწორი მუშაობის პირობებში ის მთლიანად უნდა გაიხსნას. ჯამს კარგად რეცხავენ, ახურებენ და ხელახლა წონიან. მიღებული ორი წონაკის სხვაობით პოულობენ ნატრიუმისა და კალიუმის სულფატების წონით რაოდენობას. გამოითვლიან ნატრიუმის ჟანგის (Na_2O) წონას. პირობითად თვლიან, რომ ნაშთი შედგება მხოლოდ ნატრიუმის სულფატისგან.

კალიუმის ღიდი რაოდენობით შემცველობის სილიკატების ანალიზის დროს სულფატების ნარჩენში საჭიროა კალიუმისა და ნატრიუმის ცალ-ცალკე განსაზღვრა, თუნდაც ერთ-ერთი მათგანისა, ხოლო შემდეგ სხვაობით ანგარიშობენ მეორეს. კალიუმისა და ნატრიუმის ჟანგებულების ცალკე განსაზღვრის მეთოდის აღწერა მოყვანილია ქვემოთ.

ფტორწყალბადითა და გოგირდმჟავით დაშლის შემდეგ ტუტე მეტალთა განსაზღვრა მოითხოვს ბევრ დროს. განსაკუთრებით ძნელია თავი ავარიდოთ დანაჯარებს ამონიუმის მარილების მოშორების დროს. ბევრი ოპერაციის ჩატარებას მოითხოვს მაგნიუმის მოშორება. ამ ნაკლავანებათა 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 მომზადებისთვის 180 მლ კონცენტრირებულ ამონიუმის ჰიდროქსიდის, 800 მლ წყლის და 900 მლ ეთილის სპირტის ნარევს აყვრებენ მჟარი სუფთა ამონიუმის კარბონატით და რაოდენიმე საათის შემდეგ გაფილტვრით აცილებენ ჰარბ მარილებსა და მინარევებს.

სილიკატის დაშლა კალციუმის ჟანგისა და ქლორიდის ნარევით (სმიტის მეთოდი). სილიკატების დასაშლელად იყენებენ შელლობას ან სხვადასხვა ჟანგ-ულუბთან შეცხოებას: ტყეის ჟანგთან, კალციუმის ჟანგთან და სხვა. ყველაზე ადვილია კალციუმის ჟანგთან შეცხოება. ამ დროს მიიღება ძალიან ძნელად ღნობადი სილიკატები (აგრეთვე ალუმინატები და სხვა) და რეაქცია მყარ ფაზაში ნელა მიმდინარეობს. ამიტომ „ფლუსის“ სახით შეაქვთ კალციუმის ქლორიდი. იღებენ კალციუმის ჟანგისა და კალციუმის ქლორიდის ნარევს (წონით 4 : 1). ხშირად ამ ნარევის ნაცვლად იყენებენ აგრეთვე კალციუმის კარბონატისა და ამონიუმის ქლორიდის ნარევს (შეფარდება დაახლოებით 8 : 1), ასეთი ნარევის სუსტად გახურების დროს ხდება რეაქცია:

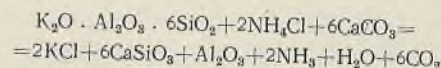


ნარევის გახურებისას მიღებული კალციუმის ქლორიდი (ლლობის ტემპ. 774°C) წარმოქმნის ერთგვარი რაოდენობის თხევად ფაზას, რის გამოც კალციუმის ჟანგით სილიკატის დაშლა ჩქარდება.

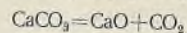
შეცხოვის შემდეგ მასას ამუშავებენ ცხელი წყლით, რის შემდეგაც ხსნარში გადადის ტუტე მეტალების და კალციუმის ქლორიდები. ამ მეთოდის არსებითი უპირატესობა წინა მეთოდთან შედარებით იმაში მდგომარეობს, რომ მინგანუმი არ გადადის ხსნარში, ვინაიდან კალციუმის ჰიდროქსიდით ილექება MgO -ს სახით. ტუტე მეტალებიდან კალციუმის მოშორება გაცილებით 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.

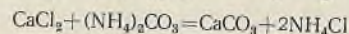
რეაქციები, რომლებიც მიმდინარეობს შეცხოვის დროს, შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად: მაგალითად, კალციუმის მინდვრის შპატის შეცხოვის დროს ტუტე მეტალები გარდაიქმნება ქლორიდებად, სილიციუმმცვე კალციუმის კარბონატთან წარმოქმნის კალციუმის სილიკატს, დანარჩენი მეტალები გამოიყოფიან ჟანგეულების სახით.



ამონიუმის ქლორიდის ჰარბი რაოდენობა ურთიერთქმედებს კალციუმის კარბონატთან და წარმოქმნის კალციუმის ქლორიდს. კალციუმის კარბონატის ნაჰარბი გახურების დროს იშლება კალციუმის ჟანგის წარმოქმნით



შემდეგ შეცხოვბილ მასას ამუშავებენ წყლით და ფილტრავენ. ხსნარში გადადის ტუტე მეტალების ქლორიდები, კალციუმის ქლორიდი და კალციუმის ჰიდროქსიდი. ხსნარიდან ლექავენ კალციუმს ამონიუმის კარბონატით:

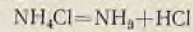
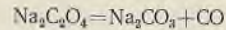


ფილტრატი შეიცავს ტუტე მეტალების ქლორიდებს და კალციუმის მარილების კვალს, ვინაიდან ამონიუმის კარბონატით კალციუმის დალექვა, ამონიუმის მარილების თანაობისას რაოდენობრივად არ ხდება. ფილტრატს აორთქლებენ

მშრალ ნაშთამდე, გახურებით აშორებენ ამონიუმის მარილებს, ნაშთს ხსნიან წყალში და კალციუმის უკანასკნელ კვალს ლექავენ მქაუნძეა ამონიუმით:



ფილტრატს ხელახლა აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე და ახურებენ, ამ დროს კჰსალატები გარდაიქმნებიან კარბონატებად, ამონიუმის მარილების ჰარბი რაოდენობა კი იშლება:



ნაშთს ასველებენ მარილმკვას რამდენიმე წვეთით და ხელახლა ახურებენ.

მშრალ ნაშთს, რომელიც წარმოადგენს კალიუმისა და ნატრიუმის ქლორიდებს წონიან; ნაშთის წონის მიხედვით გამოთვლიან ტუტე მეტალთა ქანგეულბის შემცველობას.

ანალიზის მიმდინარეობა. სილიკატი საჭიროა გაფხვიერდეს ძალიან წვრილ ფხვნილად, ვინაიდან მისი NH_4Cl და CaCO_3 -თან გახურების დროს ხდება არა შელობა, არამედ მხოლოდ შეცხოზა და ამიტომაც მორეავირე ნივთიერებათა სრული ურთიერთქმედება და განსაზღვრის სისწორე დამოკიდებულია მასალის გაფხვიერების ხარისხზე. შეცხოზას აწარმოებენ სპეციალურ ვიწრო და მაღალ პლატინის ტიგელში. ტიგელის ძირს ფარავენ კალციუმის კარბონატის ფენით, ილევენ სილიკატის წონას (0,5 ან 1 გ), გადააქვთ პატარა ჟამში და ურევენ იმავე რაოდენობის ამონიუმის ქლორიდს, რის შემდეგაც შეაქვთ 6—8-ჯერადი რაოდენობით კალციუმის კარბონატი, ურევენ მინის ან მინისთავიანი წყირით. ნარევი გადააქვთ პლატინის ტიგელში, ფუნჯით აშორებენ წვრილ ნამცეკებს და ზევიდან ფარავენ კალციუმის კარბონატის ფენით (0,5 გ), წინასწარ ავლებენ რა ამ ფხვნილში მინის წყირს და ჟამს, რომელშიაც მზადდება ნარევი.

ტიგელს დგამენ აზბესტის ფურცელზე გამოჭრილ ზერელში ისე, რომ მისი მესამედი აზბესტის ზერელის ზემოთ დარჩეს. ამას აქვთებენ იმისათვის, რომ არ იქნეს ტუტე მეტალების ქლორიდების ერთგვარი დანაკარგი, რადგანაც ტიგელის ქვედა ნაწილის მაღალ 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. შეცხოზილი მასა გაცივების შემდეგ გადააქვთ ფაიფურის ჟამზე და ასხამენ ცხელ წყალს. ტიგელის კედლებზე მიწებებულ მკვრივ ნაწილაკებს აცილებენ მინის წყირით და კარგად რეცხავენ ცხელი წყლით.

ჟამში მაგარ მასას მინის წყირით სრესენ მანამდე, ვიდრე ის არ გადაიქცევა წმინდა ფხვნილად. ჟამში მოთავსებულ მასას კარგად ურევენ და აყოვნებენ, ვიდრე ნალექი არ დაწდება ძირზე; გამკვირვალე ხსნარს ფილტრავენ და ავროვებენ სუფთა ჰიქაში. ჟამზე დარჩენილ ნაშთს ასხამენ 50 მლ ცხელ წყალს, ურევენ და მიღებულ ხსნარს კი ფილტრავენ ღეკანტაციით. ასეთ ვარეცხვას იმეორებენ 2—3-ჯერ. ფილტრზე მოხვედრილი ნალექის მკირე ნაწილს რეცხავენ ცხელი წყლით. სილიკატის მთლიანად დაშლის შემოწმების მიზნით, ნალექს ჟამზე ამუშავენ მარილმკვავით. სწორი მუშაობის პირობებში ნალექი მთლიანად უნდა გაიხსნას. შესაძლოა გამოიყოს ამორფული სილიციუმმკვას მხოლოდ მკირე რაოდენობა. ფილტრატს აცხებენ ალულებამდე, ამონიუმის კარბონატისა და ამონიუმის-ჰიდროქანგის ნარევის დამატებით ლექავენ კალციუმის კარბონატს. კალციუმის კარბონატის კრისტალების გამსხვილებისათვის ხსნარს რამდენიმე ხნის განმავ-

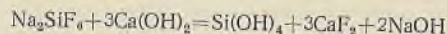
ლობაში აცხელებენ, ნალექს ფილტრირებენ და რამდენჯერმე რეცხავენ ცხელი წყლით. კალციუმის კარბონატი ნალექების დროს წარმოადგენს ტუტე მეთალთა ქლორიდების მცირე რაოდენობას. ამიტომ ძალზე საპასუხისმგებლო ანალიზების ჩატარების დროს ნალექს ხსნიან მარილმჟავაში და იმეორებენ ნალექებს ამონიუმის ჰიდროქანიტისა და ამონიუმის კარბონატით.

ფილტრატს (ან გავრთიანებულ ფილტრატებს CaCO_3 განმეორებითი ნალექების შემთხვევაში) პლატინის ჯამში წყლის აბაზანაზე აორთქლებენ სიმშრალემდე და ფრთხილად ახურებენ ამონიუმის მარილების მოსაშორებლად. ეს ოპერაცია დანაჯარის თავიდან აცილებს მიზნით უნდა შესრულდეს ძალიან ფრთხილად. ყველაზე უკეთესია მშრალნაშთიანი ჯამი მოვითავსოთ 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 მეთალთა ქლორიდების ნაწილობრივი აორთქლება.

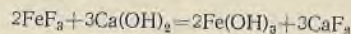
მშრალ ნაშთს ხსნიან მცირე რაოდენობის ცხელ წყალში და კალციუმის კვალს ლექავენ ამონიუმის ოქსალატისა და ამონიუმის ჰიდროქანიტის ხსნარის დამატებით. CaC_2O_4 -ის ნალექს რამდენიმე საათის შემდეგ ფილტრირებენ, 5-6-ჯერ რეცხავენ ამონიუმის ოქსალატის 1%-იანი ხსნარის 10-15 მლ. ფილტრატს აორთქლებენ სიმშრალემდე პლატინის ჯამში და გახურებით აცილებენ ამონიუმის მარილებს, ნაშთს ასევე ზედაპირზე განზავებული მარილმჟავას რამდენიმე წვეთით, ხსნარს აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე, კალაუმისა და ნატრიუმის ქლორიდებს ახურებენ ნაპრალების წარმოქმნის შესწევამდე. ნალექს აცივებენ და წონიან.

ტუტე მეთალთა 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 შევასრულოთ განსაზღვრა შემდეგი წესით*.

სილიკატს შლიან ფტორწყალბადმჟავით (გოვირდმჟავას დამატების გარეშე). სიმშრალემდე აორთქლების დროს სილიციუმის მეტი წილი შორდება SiF_4 -ის სახით; ტუტე მეთალები რჩება ფტორწყალბად-სილიციუმის მარილების, დანარჩენი კი ფტორიდების სახით. ნაშთს ამუშავებენ წყლითა და კალციუმის ჰიდროქანიტით. ამ დროს ტუტე მეთალთა ფტორწყალბად-სილიციუმმჟავას მარილები გარდაიქმნებიან ჰიდროქანიტებად:

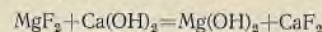


ალუმინის ფტორიდი, რკინა და სხვა მეთალთა ფტორიდები ილექებიან ქანგელთა უხსნადი ჰიდრატების სახით:



* 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. 16, 1417, 1930.

მაგნიუმის ფტორიდი მცირედ ხსნადია წყალში ($LpMgF_2 = 6 \cdot 10^{-6}$), თუმცა მაგნიუმის ჰიდროქსიდი კიდე უფრო ნაკლებად იხსნება ($LpMg(OH)_2 = 6 \cdot 10^{-12}$) ამიტომ მაგნიუმში წარმოქმნის ჰიდროქსიდს:



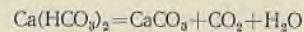
ამრიგად, მას შემდეგ, რაც ნაშთს დაამუშავებენ კალციუმის ჰიდროქსიდის ჰარბი რაოდენობით, ხსნარში რჩება მხოლოდ ტუტე მეთალთა ჰიდროქსიდები და მცირე რაოდენობით კალციუმის ჰიდროქსიდი $Ca(OH)_2$ -ის ხსნადობა შეადგენს 0,02 გმოლ/ლ.

კალციუმის კარბონატის მცირე ნაღვეს ფილტრავენ, ფილტრატში საზღვრავენ ტუტე მეთალბს. ამ განსაზღვრის შესრულება შეიძლება მოცულობითი მეთოდით, რისთვისაც ხსნარს ტიტრავენ მარილმჟავათი მეთილნარინჯის თანაობისას, წონითი მეთოდით განსაზღვრის დროს კი ხსნარს შეამკვებენ მარილმჟავათი, აორთქლებენ სიმშრალემდე და წონიან ტუტე მეთალთა ქლორიდბს*.

ანალიზის მიმდინარეობა. 0,5 გ წმინდად დასრესილი სილიკატი გადააქვთ პლატინის ჯამში, ამატებენ 5—6 მლ ფტორწყალბადმჟავას, ურევენ ჯამში პლატინის შპადელით ან მავთულით და აორთქლებენ წყლის აბაზანაზე სიმშრალემდე. მშრალ ნაშთს ამატებენ 30—50 მლ წყალს და აცხელებენ, ურევენ კარგად და ნაღვეს სრესენ შპადელით. ხსნარს უმატებენ ფენოლფტალეინის რამდენიმე წვეთს და მცირე რაოდენობით შეაქვთ ახლადვაფარებული კალციუმის ქანგი**.

კალციუმის ქანგს მანამ უმატებენ, ვიდრე მორევის დროს არ მიიღება ფენოლფტალეინის მღვრადი შეფერვა***. ამის შემდეგ კიდე უმატებენ 0,5 გ კალციუმის ქანგს და აყოვნებენ წყლის აბაზანაზე 1—1½ საათს. ხსნარს დროდადრო კარგად ანჭრევენ ჰარბ კალციუმის ქანგთან.

1—1½ საათის შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ მსხვილფორებიან ფილტრში და ნაღვეს რეცხავენ ცხელი წყლით, ან კიდე უკეთესია გარეცხვა წყლით, რომელიც შეიცავს მცირე რაოდენობით კალციუმის ჰიდროქსიდს. ფილტრატში ატარებენ ნახშირორჟანგს ფენოლფტალეინის შესამჩნევ გაუფერულებამდე. ამ დროს წარმოიქმნება ტუტე მეთალთა და კალციუმის კარბონატთა მჟავე მარილები. კალციუმის მთლიანად დაღეჭვისათვის ხსნარი უნდა ვადულოთ ფენოლფტალეინის მკვეთრი შეფერილობის ხელმეორედ გამოჩენამდე. აღუღებისას მჟავე ნახშირმჟავა კალციუმი იშლება.



ხსნარის ვაცივების შემდეგ კალციუმის კარბონატის მცირე ნაღვეს ფილტრავენ და რეცხავენ ცივი წყლით. ფილტრატს, რომელიც შეიცავს კალციუმის და ნატრიუმის კარბონატბს, ტიტრავენ მარილმჟავათი მეთილნარინჯის თანაობისას. ალნიშნულის შესაბამისად, ზუსტი შედეგების მიღებისათვის საჭიროა მეთილნარინ-

* თუ სილიკატებში იყო სულფატები, მაშინ გამოშრობის შემდეგ ნაშთში $NaCl$ -ის ნაცვად იქნება Na_2SO_4 -ის ნაწილი, ამიტომ სულფატების არსებობის დროს უფრო მოხერხებულია ტუტე მეთალბის გარდაქმნა სულფატბამდე, მცირე რაოდენობა გოგირდმჟავისთან აორთქლებისა და გახურების საშუალებით. სმითის მეთოდით განსაზღვრის დროს ($CaO + CaCl_2$ ნარევიან შეცხობა) სულფატბი ტუტე მეთალბის ნაშთში ვადიან, ამიტომ საანალიზო მასალაში სულფატების არსებობის დროს აღუღებელია ტუტე მეთალბიკ ვადივყვანით სულფატბში.

** ჰერზე გაჩერებისას კალციუმის ქანგი ან ჰიდროქსიდი თანდათანობით გარდაიქმნება კარბონატად, რომელიც არ ლეჭავს მაგნიუმს და ძალიან ნელი რეაგირებს სხვა ფტორიდბთან.

*** ტუტე რეაქციის მიღწევის შემდეგ ხსნარი შეიძლება ვადივყვანით პლატინის ჯამიდან ფიფურის ან პინის ჭიქაში, ისე რომ პლატინის ჯამი გამოყენებულ იქნას სხვა სამუშაოებისათვის.

ჯის წითელი შეფერილობის წარმოქმნის შემდეგ, ხსნარი ადუღონ ნახშირორჟანგის მოსაშორებლად, ხოლო გაცივების შემდეგ დაამთავრონ გატიტრება.

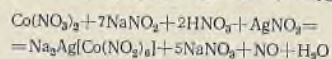
ტუტე მეტალთა ჯამის წონითი განსაზღვრის დროს ხსნარს (Na_2CO_3 და K_2CO_3) ამუშავებენ ჰარბი მარილმჟავათი, აორთქლებენ და ოდნავ აბურებენ მშრალ ნაშთს, რომელიც შედგება ნატრიუმისა და კალიუმის ქლორიდების ნარევისაგან.

კობალტნიტრით კალიუმის განსაზღვრა. იმ შემთხვევაში, როცა საჭიროა არა მარტო ტუტე მეტალთა ჟანგულების ჯამის განსაზღვრა, არამედ თითოეული მათგანის ცალკე განსაზღვრა, მაშინ ქლორიდების ნაშთს ხსნიან წყალში და კალიუმს ან ნატრიუმს ლექავენ შესაბამისი რეაქტივით. მეორე ტუტე მეტალს საზღვრავენ სხვაობის მიხედვით.

კალიუმის დასაღებად შეიძლება ვისარგებლოთ K_2PtCl_6 პლატინაქლორწყალბადმჟავათი, ან ნატრიუმის ჰექსანიტროკობალტიატით — $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. პირველი რეაქტივი ძვირია და შედარებით ძნელი საშოვნელი; ამიტომ კალიუმს უფრო ხშირად ლექავენ $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ან $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ სახით. უკეთესია კალიუმის დალექვა 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 ილექება 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 დასაღები პირობების მიხედვით ჰარბობს ერთი ან მეორე მარილი. ამიტომ დალექვის დროს აუცილებელია გარკვეული პირობების მკაცრად დაცვა. მიღებული ნალექის წონის მიხედვით, კალიუმის რაოდენობის გამოსაანგარიშებლად სარგებლობენ ემპირიული გადამყვანი ფაქტორით.

რეიტვის დასაღებად ამზადებენ (ი. ვ. ტანანაევის* მიხედვით) შემდეგნაირად: კობალტის ნიტრატის 18 გ და ვერცხლის ნიტრატის 6 გ თიავსებენ კონუსის ფორმის კოლბაში და ხსნიან 50—60 მლ წყალში. ხსნარს ამატებენ 60 გ ნატრიუმის ნიტრატს და ნარევის გარკვეული დროის განმავლობაში ანგრევენ. კიდევ ამატებენ 50 მლ წყალს და ხელახლა ანგრევენ მარილების მთლიან გახსნამდე. ხსნარს წვეთობით უმატებენ 25 მლ 4N აზოტმჟავას განუწყვეტელი ნქრების პირობებში, ამ დროს წარმოიქმნება ნატრიუმისა და ვერცხლის ჰექსანიტროკობალტიატი:



2—3 საათის შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ, ფილტრატს აგროვებენ დანაყოფებიან ცილინდრში, აზოვებენ წყლით 200 მლ და გადაიქვთ მოშლოდულ საცობიან შტანგლასში.

კალიუმის განსაზღვრისათვის კალიუმისა და ნატრიუმის სულფატების მშრალ ნაშთს ხსნიან წყალში, ხსნარი გადაიქვთ 50 მლ მოცულობის საზომ კოლბაში, აზავენ წყლით და შეავსებენ ჰდემდე. კოლბაში მოთავსებულ ხსნარს კარგად ანგრევენ. პატარა ჰიქაში ასხამენ 5 მლ რეაქტივს და პიპეტით უმატებენ ტუტე მეტალთა სულფატების მომზადებული ხსნარის 25 მლ. ჰიქაში ხსნარს მთელი ხნის განმავლობაში კარგად ურევენ, ნალექს ერთი საათის შემდეგ ფილტრავენ, რისთვისაც იყენებენ აწონილ მინის ტიგელს და რამდენჯერმე რეცხავენ ძმარმჟავათი

* И. В. Тананаев. 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 გაციევის 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 ცინკურანილატებით. ნატრიუმის პირდაპირი განსაზღვრისათვის სარგებლობენ ცინკურანილატების* 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 ცინკურანილატების ნალექი მნიშვნელოვნად ხსნადი 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 მცირე მოცულობამდე. ნალექს რეცხავენ სპირტით, რომელშიც სამმაგი მარილის ხსნადობა არ არის დიდი. ხსნადობის კიდევ უფრო შესამცირებლად უკეთესია ნალექის გარეცხვა ცინკურანილატების გაჯერებული სპირტხსნარით, შემდეგ ეთერით, რაც აჩქარებს ნალექის გაშრობას.

ნატრიუმის დალექვას არ უშლის ხელს მაგნიუმის, კალციუმის, ბარიუმისა და ამონიუმის თანაობა. კალციუმის მარილების თანაობისას დასაღუქავად საჭიროა ქლორიდების აღება, რადგანაც გოგირდმჟავა კალიუმი ცუდად იხსნება ცინკურანილატებში. კალიუმის რაოდენობა 1 მლ ხსნარში არ უნდა აღემატებოდეს 50 მგ.

ნატრიუმის განსაზღვრისათვის ქლორიდების მშრალ ნაშთს ხსნიან წყალში და აზავებენ საზომ კოლბაში გარკვეულ მოცულობამდე (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 გაშრობამდე, მშრალ ნაშთს ხსნიან 1 მლ წყალში და დამატებენ ხსნარს 10 მლ რეაქტივის. 30 წუთის შემდეგ ნალექს ფილტრავენ, რისთვისაც იყენებენ შინის ფილტრს. 2—3-ჯერ რეცხავენ სპირტის მცირე ულუფებით, (რომელიც გაჯერებულია ცინკურანილატებით), შემდეგ ერთხელ ეთერით და 10 წუთის განმავლობაში ქაჩავენ პაერს. ნალექიან ტიგელს 10 წუთით დგამენ ექსიკატორში, რომელშიც კალციუმის ქლორიდია და შემდეგ წონიან.

ნალექის წონის გადაანგარიშების ფაქტორი ნატრიუმის ექვივალენტურ წონაზე უდრის 0,01495, ხოლო Na_2O წონაზე 0,02015-ს.

* რეაქტივის მოსამზადებლად 10 გ ცინკურანილატს გათბობით ხსნიან 65 მლ წყალში, რომლისაც დამატებული აქვს 30% ამარმჟავას 6 მლ. 30 გ თუთიის იეტატს ცალკე ხსნიან 65 მლ წყალში, რომელიც შემთავებულია 3% HCl -ით 3 მლ. შემდეგ ორივე ხსნარს ცხლად ურევინებენ ერთმანეთს, და 24 საათის შემდეგ ფილტრავენ სამმაგი მარილის უმნიშვნელო რაოდენობის მოსაშორებლად, რომელიც წარმოიქმნება რეაქტივში ნატრიუმის მარილების მინარევების არსებობის გამო. ფილტრატს იყენებენ დასაღუქად, ამასთანავე ნატრიუმის მარილის ყოველ 1 მლ ხსნარზე, რომელიც შეიცავს ნატრიუმს არა უმეტეს 0,005 გ, იღებენ 10 მლ რეაქტივის ხსნარს.

1. ლიბერატორა ანალიზურ ქიმიაში

სახელმწიფო სამართო საბავშვო სტანდარტები

ამ პარაგრაფში მოყვანილია მოკლე ცნობები ქიმიური კვლევის რაოდენობითი მეთოდების ძირითადი სახელმძღვანელოების შესახებ. ავტორებს მხედველობაში არ ჰქონიათ მოცათ ქიმიური ანალიზის მეთოდების ლიტერატურული მიმოხილვა. მთავარი ყურადღება ექცევა ბოლო წლებში გამოცემული 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 გამოქვეყნებული ახალი წიგნები.

ც ნ ბ ა რ ე ბ ა

Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат. М., 1955 (583 გვ.). წიგნი წარმოადგენს ცნობარ სახელმძღვანელოს ლაბორატორიულ პირობებში არაორგანულ 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 ლაბორატორიებში მომუშავე ანალიტიკოსებისათვის. მოცემულია ფექტორთა ცხრილები, ნაერთთა ეკვივალენტური და მოლეკულური წონები, მონაცემები მარილთა ხსნადობის შესახებ, ფუძეებისა და მჟავების დისოციაციის კონსტანტები, კომპლექსური იონების უმდგრალობის კონსტანტები, დაჟანგვის პოტენციალებისა და ნახევარტალღათა პოტენციალების ცხრილები, სპექტრაქციო ცხრილები, ცნობები ნეიტრალიზაციისა და დაჟანგვა-აღდგენის მეთოდების დროს გამოყენებული ინდიკატორების, მეტალქრომული ინდიკატორების შესახებ და ა. შ. აგრეთვე ლუგარიითმებისა და მთელ რიგ სხვა სიდიდეთა ცხრილები.

Справочник химика, под редакцией Б. П. Никольского. Изд-во „Химия“ 1964—1965. Четырехтомный справочник. ყველა სპეციალობის ქიმიკოსისათვის. პირველი ტომი შეიცავს ცნობებს ნივთიერების აგებულების, მარტივ ნივთიერებათა, აგრეთვე უმნიშვნელოვანეს ორგანულ და არაორგანულ ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესახებ, ხაზების ცხრილებს სპექტრალური და რენტგენოსპექტრული ანალიზისათვის, აგრეთვე განზომილებათა ერთეულებს, ფიზიკურ კონსტანტებს და მათემატიკურ ცხრილებს. მოცემულია მოკლე ცნობები პერიოდული გამოცემებისა და სცნობარო ლიტერატურის შესახებ ქიმიაში (რუსული და უცხოური).

ცნობარის მეორე ტომში მოთავსებულია ცხრილები მარტივ ნივთიერებათა, ორგანულ და არაორგანულ ნაერთთა, მთავარი თვისებების შესახებ და ცხრილები გარდატეხის მანქანებზე, არაორგანულ ნაერთთა ცხრილში მოცემულია 3689 ნივთიერების ძირითადი თვისებები, ორგანულ ნაერთთა ცხრილი კი შეიცავს ცნობებს 9581 ნივთიერებაზე.

მესამე ტომში მოცემულია რიცხობრივი სიდიდეები, რომლებიც ხასიათებენ ხსნადობას, ქიმიურ წინასწარობას, აგრეთვე ცნობები ხსნადობაზე, გაყინვისა და დუღილის ტემპერატურაზე, დისოციაციის კონსტანტებზე, ხსნადობის ნამრავლი სიდიდეებზე, მუფერულ ხსნარებზე და ინდიკატორებზე, მოყვანილია ცნობები ელექტროდების პოტენციალებზე, მოკლე ცნობები წონით, მოცულობით, გზით ანალიზზე, ლაბორატორიულ ტექნიკაზე, ტექნიკურ ქიმიაზე და სხვა.

მეოთხე ტომი შეიცავს სცნობარო ხასიათის მონაცემებს ელემენტთა ანალიზური განსაზღვრის მეთოდების შესახებ. აღწერილია იონების ანალიზური რეაქციები, ელემენტთა დამოკიდების

ექსტრაქციული, კრომატოგრაფიული და იონგაცვლითი მეთოდები, ელემენტო განსაზღვრის წონითი, მოცულობითი, ფოტომეტრიული და ელექტროქიმიური მეთოდები, აგრეთვე ანალიზის ფიზიკური მეთოდები, მასპექტრომეტრიული, რადიოაქტიური და სპექტრული ანალიზი, მოყვანილია ცნობები გაზთა ანალიზის შესახებ. მოცემულია ცხრილები ნივთიერებათა გარდატეხის მაჩვენებლებზე და ნივთიერებათა ოპტიკური 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 გველზე მეტად დაწვრილებით ცნობებს ლიტერატურის შესახებ და ანალიზების დროს გამოსაყენებელ ორგანული რეაქტივების ქიმიურ-ანალიზური თვისებების აღწერილობას; დამლევაების, კოლორიმეტრიკებისა და ექსტრაგირებისათვის 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 დაცეცისა და განსაზღვრის, მონოგრაფიებში აღნიშნულია ცალკეული მეთოდების უპირატესობანი, ნაყოფანებები და გამოყენების ზღვრები, მოყვანილია მონაცემები მათ მგრძნობიარობაზე, სიზუსტესა და გამოვრებადობაზე, მითითებულია უფრო სიძველე შემოწმებული მეთოდები. მოყვანილია ბიბლიოგრაფია. მონოგრაფიების შედგენაში მონაწილეობას ღებულობდნენ გამოჩენილი ქიმიკოსები, გამოქვეყნდა დაბეჭდილი მონოგრაფიები ანალიზურ კიბიაში ბერილიუმის, ზორის, ბისმუტის, ინდიუმის, კალუმის, კობალტის, მოლიბდენის, პლუტონიუმის, თალიუმის, თორიუმის რადიონიუმის, ურანის, ცირკონიუმისა და ჰაფნიუმის შესახებ. დამთავრებული გამოცემა 50 ტომს მიაღწევს.

Аналитическая химия урана и тория. Издательство, 1956 (365 გვ.). თარგმნილი სტატიების კრებული ურანისა და თორიუმის ქიმიური თვისებებზე, მათი დამოწმებისა და განსაზღვრის შესახებ, განსაზღვრებით მიწერალებსა და მანებში.

В. К. Марков, А. В. Виноградов, С. В. Елисон, А. Е. Клыгин, И. В. Моевеев. Уран, методы его определения. Атомиздат, 1960 (263 გვ.).

Берль-Лунге. 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 გადამუშავებული და შეესებოდა.

ცნობარის რუსული გამოცემა შედგება ოთხი ტომისაგან, 10 გამოშვებად. პირველი გამოშვების პირველ ტომში არის ცნობები ლაბორატორიის ორგანიზაციასა და დაპროექტებაზე, სინჯის აღებასა და საშუაოთა ორგანიზაციაზე. შემდეგ აღწერილია არაორგანული და ორგანული ნაერთთა თვისებები ანალიზის საფუძველები, აგრეთვე რადიონობითი ანალიზის მეთოდები; მოცულობითი ანალიზი, ელექტროანალიზი, პოტენციომეტრია და კონდუქტომეტრია. მეორე გამოშვების პირველ ტომში აღწერილია გველვის ფიზიკური მეთოდები: ტემპერატურის, წნევის, ხვედრითი წონის გაზომვები (კოლორიმეტრია, სპექტრული ანალიზი, პოლარიმეტრია, რენტგენული ანალიზი), აგრეთვე გაზთა ტენზიური ანალიზის მეთოდები, მიკროქიმიური და კოლოიდური ქიმიური ანალიზის მეთოდები. მეორე ტომის პირველი ნაწილის პირველი გამოშვება შეიცავს სათბობის, წყლისა და ჰაერის ანალიზის მეთოდების აღწერილობას.

მეორე ტომის მეორე ნაწილის პირველ და მეორე გამოშვებაში განხილულია მანებების, მეტალების, შუალედური პროდუქტების და მეთალურული წარმოების ნარჩენების ჯვლევის მეთოდები.

მეოთხე ტომის პირველ გამოშვებაში აღწერილია კოქსიქიმიური და წარმოების პროდუქციითი ანალიზი.

А. В. Виноградов. Организация заводских лабораторий в химической промышленности, Госхимиздат, 1948 (192 გვ.). წიგნში აღწერილია გაზების, სითხეების, ტხვიერი და მყარი მასალების სინჯების შერჩევა და მომზადება; სინჯების გაფხვიერების ბერხები და ზელა-წყობები, რომლებიც გამოიყენება ამ დანიშნულებისათვის.

В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лепдель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман и Л. Практическое руководство по неорганическому 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 ვარცხლებული და შემოწმებული მეთოდები; მეთოდების მეტი ნაწილი ექსპერიმენტულად იქნა ავტორების მიერ შემოწმებული. წიგნის პირველ ნაწილში განხილულია რაოდენობითი 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—თავის დასაწყისში მოცემულია საერთო ხასიათის შენიშვნები, შემდეგ განხილულია ნიმუშის დამზადების მეთოდები, მოცემული ელემენტის სხეულისაგან დაცილების მეთოდი და, ბოლოს, განსაზღვრის მეთოდები.

წიგნის ამ ნაწილის მნიშვნელობა მდგომარეობს იმაში, რომ დაცილების მეთოდების აღწერის დროს, ავტორები ყოველთვის იბილავენ თითოეული ელემენტის განსაზღვრის ბირობებს, ყველა დანარჩენი ელემენტის თანაობის შესაძლო შემთხვევაში.

წიგნის მესამე ნაწილში აღწერილია სილექტური სამთო ნიმუშების დამზადებისა და სრული ანალიზის მეთოდები, მეთოდები—კარბონატული ნიმუშების ანალიზის მეთოდები.

Методы определения и анализа редких элементов. Изд.-во АН СССР, 1961 (668 გვ.). კრებულში მოცემულია მონაცემები რიგ იშვიათ ელემენტთა ანალიზური ქიმიის თანამედროვე მდგომარეობაზე, აგრეთვე მოყვანილია იშვიათ მეთოდებში ზოგიერთი მინარევების განსაზღვრის მეთოდები.

Физические методы анализа следов элементов, Пер. с англ. под ред. И. П. Алимари-на. Изд.-во „Мир“, 1967 (416 გვ.). მოცემულია ნახევრადკვატრული მასალის, მეტალების, ბიოლოგიური ობიექტებისათვის სპექტროფოტომეტრიული, ემისიური, ალური და აბსორბციული, სპექტრული, მასსპექტრული, ელექტროქიმიური, ელექტროფიზიკური და ბირთვული მეთოდების ანალიზური შესაძლებლობანი და სპეციფიკური თავისებურებანი. განხილულია მეთოდების მგრძნობიარობის, სიზუსტისა და შერჩევითობის ზოგადი საკითხები, სინჯის მომზადება და წინასწარი გამოდრება.

П. П. Цыб, М. С. Саюн, Химико-аналитические методы определения галлия, индия и италия, ГНТК СМ Каз ССР, Алма-ата, 1956, (159 გვ.). აღწერილია წონითი, მოცულობითი, ექსტრაქციული, ელექტროქიმიური და განსაზღვრის სხვა მეთოდები.

Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд.-во „Химия“, 1965 (975 გვ.). თარგმანი ფრანგულიდან. წიგნში განხილულია არაორგანულ ნივთიერებათა რაოდენობითი თანამედროვე ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების თეორიული საფუძვლები. მოკლედ არის გადმოცემული პერიოდულ სისტემის მეტი წილი ელემენტების დაცილებისა და განსაზღვრის მეთოდები. დართული აქვს ფართო ბიბლიოგრაფია.

სახელმძღვანელოები და ღამსვარი სახელმძღვანელოები

ზოგადი სახელმძღვანელოები

Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакян. Количественный анализ. Госхимиздат, 1955 (640 გვ.). წიგნი წარმოადგენს საწავლო სახელმძღვანელოს ქიმიურ-ტექნოლოგიურ უმაღლეს საწავლებელთა დარგის სტუდენტთათვის. მასში მოცემულია წონითი და მოცულობითი ანალიზის პრაქტიკულად გამოყენებული მეთოდები და თეორიული საფუძვლები. წიგნი შეიცავს აგრეთვე ელექტროანალიზის, პოტენციომეტრიული და კონდუქტომეტრიული გატეტირის, პოლაროგრაფიის და კოლორიმეტრიის თავებს. გაზთა ანალიზის განყოფილებაში მოცემულია მეთოდის პრინციპის, აპარატურის აღწერილობა, მოყვანილია სხვადასხვა გაზთა განსაზღვრის მაგალითები, როგორც თავისუფალ მდგომარეობაში, ასევე რთულ ნარევეში.

А. К. Бабко, А. Г. Пилипенко, И. В. Пятницкий, О. П. Рябушко, Курс физико-химических методов анализа. Изд.-во „Высшая школа“, 1968 (332 გვ.). მოცემულია თეორიული საფუძვლები და აღწერილია ფოტომეტრიული, ტელეტროქიმიური და სპექტრული მეთოდების ანალიზების ირგვლივ პრაქტიკული ამოცანები. აღწერილია ელემენტების დაცილების ექსტრაქციული და კრიშტალიზაციული 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 ფუნქციური გიტეტრის სხვადასხვა

შემთხვევისათვის პრაქტიკული მითითებანი და გაანგარიშებანი. აღწერილია pH-ის განსაზღვრის კოლორიმეტრიული მეთოდები მღვრიე და შეფერილ ხსნარებში.

П. Н. Коваленко, К. Н. Багдасаров. Физико-химические методы анализа. Изд-во Ростовского-на-Дону ун-та. 1962 (349 გვ.). პრაქტიკული სახელმძღვანელო ლაბორატორიული სამუშაოებისათვის. შთავარი ყურადღება ექცევა ანალიზის ელექტროქიმიურ მეთოდებს — პოლაროგრაფიულ, ამპერმეტრიულ, კონდუქტომეტრიულ და პოტენციომეტრიულ გატიტრას.

И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. Госхимиздат, 1948, (824 გვ.). წიგნში დიდი ყურადღება აქვს დიდი მოცულობითი და წონითი ანალიზის თეორიებს. ზოგიერთი სხვა სახელმძღვანელოებიდან 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: თითბერის, ფოლადისა და სილიკატისა.

И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер. Объемный анализ. Госхимиздат, 1950 (ტ. I, 376 გვ.) и 1952, (ტ. 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 დაფანჯვადღების მეთოდების თეორიის შესახებ, ასევე მასალას ინდიკატორების თეორიისა და გატიტრის შეცდომების შესახებ. განხილულია აღსორბციისა და თანდაღუქვის, კატალიზისა და ინდუქციის მოვლენები, აგრეთვე მოცულობითი მეთოდების გამოყენება ორგანულ ანალიზში. აღწერილია თეორიული საკითხები, რომლებიც ეხება ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებას იკვლევადი ნივთიერების განსაზღვრისათვის. წიგნის მეორე ტომში განხილულია ნეიტრალიზაციის, დიფუზიისა და კომპლექსირების მეთოდების პრაქტიკული გამოყენება. მესამე ტომში (840 გვ. 1961 წ.) აღწერილია მოცულობითი ანალიზის დაფანჯვადღებით გამოყენების გამოყენება.

А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. Изд-во „Химия“, 1967 (192 გვ.). მოცემულია არაწყალხსნარებში ნივთიერებათა გატიტრის თეორია და მეთოდები. აღწერილია მრავალი ნარეკების, ფუძეებისა და მარილთა დიფერენციალური გატიტრის მეთოდები. მოყვანილია ბიბლიოგრაფია.

Ю. С. Лялик. Физико-химические методы анализа. Изд-во „Химия“, 1964, (557 გვ.). სასწავლო სახელმძღვანელო ქიმიური და შეტალურვითი ტექნიკებისათვის. მოცემულია ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის, ოპტიკური, სპექტრული, ელექტროქიმიური მეთოდების თეორიული საფუძვლები და პრაქტიკული ღონისძიებები. განხილულია ელემენტთა დიფუზიის ელექტროქიმიური და კრომატოგრაფიული მეთოდები.

В. Тараян. Меркуроредуктометрия. Изд. Ереванского ун-та, 1958, (189 გვ.). აღწერილია გატიტრის მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია აღმდგენელ სამუშაო ხსნარის სახით ევრცხლისწყლის ქვეყანვის მარილების გამოყენებაზე. განხილულია ოქროს, რკინის, მთლიანდენის, პიპოქლორატის და სხვა მარილების გატიტრები.

Н. А. Танаи́ев. Аналитическая химия, ГНТИУ, Киев, 1934 (316 გვ.). წიგნში მოცემულია ანალიზური ქიმიის თეორიის სიღრმის სიკითხები.

Н. А. Танаи́ев. Весовой анализ. ГОНТИ, 1938 (310 გვ.). წიგნში აღწერილია წონითი ანალიზის თეორია და მეთოდები, მოყვანილია ამორფული და კრისტალური ნალექების წარმოქმნის ნივთიერებათა განსაზღვრის მაგალითები. აღწერილია შენადნობების და სილიკატების ანალიზის ჩვეულებრივი და აჩქარებული მეთოდები.

Н. А. Танаи́ев. Объемный анализ. ГОНТИ, 1939 (465 გვ.). წიგნში განხილულია მოცულობითი-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 ნივთიერებათა დიზიკური თვისებების განსაზღვრის მეთოდები, როგორცია: ღონის, დუდილის ტემპერატურა, ხსნადობა და სხვა. II ტომი, 1952 (587 გვ.). აღწერილია ტემპერატურის რეგულირებისა და გაზომვის მეთოდები, კოლორიმეტრია, მიკროსკოპია და სხვა. III ტომი, 1954 (216 გვ.). დიპოლური მომენტი, მასპექტრომეტრია, რადიოქტივობის განსაზღვრა. IV ტომი, 1955 (747 გვ.). ამ ტომში მო-

რითადად განხილულია ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. სპექტროსკოპია და სპექტროფოტომეტრია, პოლარიმეტრია, პოლაროგრაფია, მაგნიტური ამთისებლობა, 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 სისტემატური დაყოფისა და განსაზღვრის მეთოდების შესახებ. მოყვანილია ამოცანები სპექტროფოტომეტრიის, ემისიონური სპექტრული ანალიზის, ალური ფოტომეტრიის, ნეფელომეტრიის, პოტენციომეტრიის, პოლაროგრაფიის, ამპერმეტრიული გატიტრის, რადიომეტრიული და კინეტიკური მეთოდების საკითხებიდან.

Н. А. Шилова, Сопряженные реакции окисления-восстановления, 1905 (304 გვ.) მოცემულია დაქანების და აღდგენის შეუღლებული პროცესების ფართო ექსპერიმენტული გამოკვლევები და თეორიული განზოგადებანი.

Г. В. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. Перевод с английского. Госхимиздат, 1960 (509 გვ.). წიგნში მოცემულია არაორგანულ და ორგანულ ნერთთა ელემტროქიმიური, 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. Алимари, М. Н. Петрикова. Неорганический ультрамикрoанализ. Изд. АН СССР, 1960 (152 გვ.).

П. Кирк. Количественный ультрамикрoанализ. Издательство, 1952, (376 გვ.). აღწერილია ანალიზის ზერხები და მეთოდები ნივთიერებათა შიდაგამის შეათსედი ნაწილის რაოდენობის შემცველობისას. აღწერილია ულტრამიკრომეთოდის აპარატურა და მუშაობის ტექნიკა. განხილულია რიგ მეთოდთა და არამეტალთა განსაზღვრის მოცულობითი მეთოდები, გაზთა ანალიზის მეთოდები, აგრეთვე სპექტროფოტომეტრიული და ულტრამიკროანალიზის ფიზიკური მეთოდები.

И. М. Коренман. Аналитическая химия малых концентраций. Изд-во «Химия», 1967 (166 გვ.). განხილულია ნივთიერებათა ძლიერ განზავებული ხსნარების თავისებურებანი. აღწერილია კონცენტრირების ზერხები, განსაზღვრის რიგი მეთოდების მგრძნობიარობა. განხილულია დანაყარვისა და გაჭუტეიანების წყაროები, ძალიან მცირე კონცენტრაციების განსაზღვრის დროს.

И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ. Госхимиздат, 1949 (320 გვ.). სასწავლო სახელმძღვანელო არაორგანულ ნერთთა რაოდენობითი მიკროქიმიური ანალიზისათვის. დაწერილებით 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. Полуэкто. Полумикрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат, 1950 (190 გვ.). მოცემულია რაოდენობითი ნახევარმეკრო განსაზღვრის მეთოდები და ტექნიკა 40-ზე მეტი ელემენტისათვის. მათ შორის იმ იშვიათი ელემენტებისთვისაც, რომლებიც გვხვდება მინერალებში და მადნეში. წიგნში მოცემულია მითითებანი მოძრავი ლაბორატორიების სივლე პირობებში მუშაობის ორგანიზაციის შესახებ. აღწერილია აღნიშნული ელემენტების თვისობრივი აღმოჩენის ზერხები, ნახევარმეკრომეთოდის გამოყენებით.

Е. Н. Никитин. Ускоренные полимикрoхимические методы анализа цветных и черных металлов и сплавов. Госхимиздат, 1956 (307 გვ.). წიგნში დაწერილებითაა აღწერილი ჭერადი და შავი მეტალების, აგრეთვე შენადნობების ქიმიური ანალიზის ზერხები ნახევრიდ მიკროქიმიური მეთოდით.

ამოცანათა კრებულები

А. М. Васильев. Сборник задач по аналитической химии. Госхимиздат, 1951 (302 გვ.). კრებული შეიცავს თვისებებით 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 თონთა წინასწორების თეორიის შესახებ, რომელთა გადაწყვეტა შესაძლოა სასარგებლო გამოდგეს რაოდენობითი ანალიზის შესწავლის დროს.

კრ. ბულში მოცემულია ამოცანები შედეგებისა და მარილთა ხსნარების pH-ის, ხსნადობისა და ხსნადობის ნამრავლის სილიდეთა გამოთვლის შესახებ, სხვადასხვა გამოთვლები კომპლექსური მოქმედების დავალებით და ა.შ.

А. П. Мусакин, А. И. Храповский, С. П. Шайкин, С. М. Эфрос, Задачник по количественному анализу, Госхимиздат, 1950 (280 გვ.) წიგნი. შედგენილია ჭიმურატეკნოლოგიური ინსტიტუტისათვის რაოდენობითი ანალიზის პროგრამის შესაბამისად. მასში მოცემულია ამოცანები, რომლებიც ეხება წონით და მოცულობითი ანალიზის შედეგების გამოანგარიშებას, ნალექების ხსნადობის გამოთვლებს, ელექტრონალბის, კოლორიმეტრიულ და გაზთა ანალიზს.

ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები

ფოტომეტრიული და ლუმინესცენტური ანალიზი

А. К. Бабко, Л. И. Дубовенко, Н. М. Луковская. Хемилуминесцентный анализ. Изд-во „Техника“, Киев, 1966 (250 გვ.). მონოგრაფიაში მოცემულია ქემილუმინესცენტური მოვლენის საფუძვლები და აღწერილია მისი გამოყენება კატალიზური ან ინჰიბიტორული ეფექტის საფუძველზე მაკრომოლეკულების ტიტრიმეტრიული განსაზღვრის დროს.

А. К. Бабко, и А. Т. Пилипенко. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951 (408 გვ.). მონოგრაფია გათვალისწინებულია, როგორც საბელმძღვანელო ქარხნის ლაბორატორიის მუშაკებისა და აგრეთვე სტუდენტებისათვის. პირველ ნაწილში განხილულია განსაზღვრადი კომპონენტის შეფერილ ნერთში გადაყვანის პირობები, pH-ის, რეაქტივის კონცენტრაციის და სხვა ფაქტორების გავლენა. მეორე ნაწილში აღწერილია შეფერილობის ინტენსივობის გაზომვის ვიზუალური და ფოტოელექტრული მეთოდები. მესამე ნაწილში განკუთვნილია სხვადასხვა მასალაში ცალკეული ელემენტების განსაზღვრის მეთოდებისათვის.

მეთოდები დაწვრივებულია განსაზღვრისათვის გამოყენებული რეაქტივის ტიპის მიხედვით.

Д. Бол и др. (сборник), Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. пер. с англ. ИЛ, 1963 (467 გვ.). პრაქტიკული საბელმძღვანელო ფოსფორის, სილიციუმის, აზოტის, ქლორის, ბრომის, იოდის, ფტორის, გოგირდის, ტელურის, სელენისა და ბორის ფოტომეტრიული მეთოდით განსაზღვრისათვის. აღწერილია სხვადასხვა ობიექტებში მათი დაცემა 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 პერიოდულუბის 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. Сеидэл. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд-во „Мир“, 1964 (902 გვ.). ავტორი დაწერილებით იხილავს მეტალთა კვალის გამოყოფისა და განსაზღვრის მეთოდებს, აგრეთვე კოლორიმეტრიული და სპექტროფოტომეტრიული მეთოდების თეორიულ საფუძვლებს. მოცემულია კოლორიმეტრიისათვის საჭირო უმნიშვნელოვანესი რეაქტივების მიმოხილვა და დახასიათება, ასევე გარჩეულია კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს მიმდინარე ძირითადი ქიმიური რეაქციები. სპეციალურ ნაწილში აღწერილია დაცილებისა და კოლორიმეტრიული განსაზღვრის მეთოდები 50-ზე მეტი მეტალისათვის (არამეტალბს, როგორცაა ფოსფორი, გოგირდი და სხვა ავტორი არ იხილავს) და მოცემულია მითითებანი როგორ უნდა იქნას გამოყენებული ეს მეთოდები სხვადასხვა მასალის ანალიზის დროს.

К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Мзд-во „Химия“, 1967 (364 გვ.). მოცემულია არაორგანულ ნივთიერებათა ლუმინესცენტური ანალიზის თეორია და გამოყენება. დაწერილებათა აღწერილი ელემენტთა აღმოჩენისა და განსაზღვრის მუშაობის პრაქტიკული ხერხები ქიმიურ პრეპარატებში, სიმრეწველო და მინერალურ ნედლეულში.

К. В. Яцимирский. Кинетические методы анализа. Изд-во „Химия“, 1967 (200 გვ.). მონოგრაფიაში მოცემულია კინეტიკური (კატალიზური) ანალიზის მეთოდების თეორია.

ული საფუძვლები, აღწერილია ქიმიური რეაქციების სიჩქარეზე გველენის მიხედვით ირარ განულ ნივთიერებათა განსაზღვრის მეთოდები და მოყვანილია 34 ელემენტის და მათ ნაერთთა განსაზღვრის 200-მდე მეთოდიკა.

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 დაცილებისა და რთული ნარევეებიდან ქიმიური ელემენტების გამოყოფისათვის. მოყვანილია 65 ქიმიური ელემენტისათვის ანალიზის 200-ზე მეტი მეთოდიკა.

И. Стары. Экстракция хелатов. Изд-во „Мир“, 1966 (392 гв.). მოცემულია ექსტრაქციის თეორია შიდაკომპლექსური ნერთებისათვის, აღწერილია უმნიშვნელოვანესი ექსტრაქციული სისტემები. მოყვანილია 50 ელემენტისათვის შერჩევითი ექსტრაქციის მეთოდები. ბიბლიოგრაფია მოიცავს 1660 დასახელებას.

სპექტრული ანალიზის მეთოდები

Л. Н. Индюченко. Практическое пособие по расшифровке спектрограмм руд и минералов. Госгеолыздат, 1951 (78 гв.). ამ სახელმძღვანელოს ამოცანაა დეზმაროს მკვლევარს სწრაფად და ღარწმუნებით აწარმოოს სპექტროგრამის გაშიფვრა, პირველ რიგში სახელმძღვანელო გათვალისწინებულია დამწყებ მსწავლთათვის. დამატებაში მოცემულია სპექტრული ხაზების ცხასი.

С. Л. Мандельштам. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946 (260 гв.). წიგნში განხილულია ფიზიკური პრინციპები, რომელიც საფუძვლად უდევს სპექტრულ მეთოდებსა და აპარატურას. განხილულია სპექტრულ-ანალიზური მეთოდების გამოყენების სხვადასხვა შემთხვევები. დიდი ყურადღება ეთმობა სპექტრების აგებულებას. დაწვრილებით არის განხილული ალგუნების სხვადასხვა წყაროები, აღწერილია დაცირებისა და სპექტრების რეგისტრაციისათვის აპარატურა, ფოტომასალების თვისებები და ასე შემდეგ. წიგნში სპექტრული ანალიზის ტექნიკა განხილულია გზადგზა.

Н. С. Полуэкто. Методы анализа по фотометрии пламени. Госхимиздат, 1959 (231 гв.). აღწერილია აპარატურა, ტუტე მიწათი და ზოგერთი სხვა ელემენტების რაოდენობითი ანალიზის მეთოდები, რომლებიც დაფუძნებულია აღში მათი გამოსხივების ინტენსივობის გაზომვაზე.

В. К. Прокофьев. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Госхимиздат, 1951, ч. I (368 гв.). ч. II (327 гв.). პირველ ნაწილში განხილულია პრიზმული სპექტროგრაფების თვისებები, ხშირად სახმარი სპექტროგრაფების ნიმუშების კონსტრუქცია, სინათლის წყაროები, ელექტროდები სპექტრული ანალიზისათვის; მიკროფოტომეტრები და სპექტროპროექტორები. მეორე ნაწილი ეძღვნება რაოდენობითი სპექტრული ანალიზის მეთოდების აღწერას, დანართში კი მოცემულია ხაზების ანალიზური წყვილის ცხრილები, რომელიც გამოიყენება სხვადასხვა შენადნობის რაოდენობით სპექტრულ ანალიზში: ფოლადის, თუჩის, მანგანუმის, ალუმინის, შენადნობებისათვის ბრინჯაოს, ზამბიებისა და აგრეთვე სხვა სუფთა მეტალების შენადნობებისათვის. წიგნის ბოლოში მოყვანილია ლიტერატურის დიდი სია.

А. К. Русанов. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолыздат, 1948 (260 гв.). მონოგრაფიას საფუძვლად უდევს ავტორის 20 წლის მუშაობის გამოცდილება. წიგნში აღწერილია აპარატურა და სპექტრული ანალიზის მეთოდები, მაგრამ ძირითადი იდეალი უკავია პრაქტიკულ მითითებებს მადნებში 50-ზე მეტი ელემენტისათვის. დანართში მოცემულია სპექტრული ხაზების ცხრილები და ელემენტთა რეალური სპექტრების ატლასი.

პოლაროგრაფია

Я. Гейровский. Полярографический метод. Химтеорет, 1937 (226 гв.). ფტორი არის ფუტემდებული პოლაროგრაფიული ანალიზის მეთოდისა. წიგნში მოცემულია მეთოდის თეორიული საფუძვლები, „მაქსიმუმების“ ახსნა-განმარტება, განხილულია ელექტროაღდგენის სხეები, პრაქტიკულ ნაწილში აღწერილია აპარატურა, პოლაროგრაფიის ჩატარების ტექნიკა და მეთოდის გამოყენების შემთხვევები ქიმიურ 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 მოწყობის ნაშრომების კრებულს, რომლის ძირითადი ნაწილია პოლაროგრაფიის პრაქტიკული. 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 და პრაქტიკულ გამოკვლევას 40 წლის მანძილზე და მეთოდის უკუპერმეტირება კანონზომიერების განხილვას.

П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. Издательство, 1957 (509 გვ.). წიგნი მოცემულია ელექტროქიმიური ანალიზის უახლესი მეთოდების თეორიული საფუძვლები (პოლაროგრაფიის, ამპერმეტრიული ტიტრაციის, პოტენციომეტრიული ტიტრაციის, კულომეტრიის, მაღალი სიზღირის ტიტრაცია და სხვა) და მოყვანილია ამ ანალიზისათვის ახალი აპარატურის მარეგულირებელი. სინტერესია, კერძოდ, კულომეტრიული ტიტრირების განვითარებები. ყოველი თავის შემდეგ მოყვანილია ბიბლიოგრაფიული სია.

И. М. Кольцов, Д. Д. Лянге. Полярография. Госхимиздат, 1946 (508 გვ.). წიგნი შეიცავს პოლაროგრაფიის დარგში თეორიულ და პრაქტიკულ გამოკვლევას სემინარულ ცნობებს. მოყვანილია 60-ზე მეტი არაორგანული იონის და ნაერთის პოლაროგრაფიული განსაზღვრის დასაბუთება და აღწერილია ტექნიკური მასალების ანალიზის მეთოდები: სპილენძის, თუთიის, ნიკელის, მაგნიუმის, ტყვიის შენადნობების, ფოსფორის, მანგანუმისა და ა. შ. ცალკეულ თავებში შეიცავს ცნობებს ორგანულ ნაერთთა პოლაროგრაფიული განსაზღვრის შესახებ. დასკვნით ნაწილში აღწერილია მყარი ელექტროდებით პოლაროგრაფირების მეთოდები და ამპერმეტრიული გატიტრების ხერხები.

დამატებაში მოთავსებულია ა. ნ. ფრუმკინის სტატიის პოლაროგრაფიული „მაქსიმუმების“ ბუნებაზე და მოყვანილია პოლაროგრაფიაში 1940—1947 წლების საბჭოთა მეცნიერების ნაშრომების სია.

Т. А. Крюкова, С. И. Снякова, Т. В. Арифьева. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959 (772 გვ.). წიგნი შეიცავს პოლაროგრაფიულ ანალიზის თეორიულ საფუძვლებს. დიდი ნაწილი დათმობილი აქვს სხვადასხვა მასალებში 70-ზე მეტი ელემენტის პოლაროგრაფიული განსაზღვრის პრაქტიკული მეთოდების აღწერას. აღწერილია ორგანულ შენადნობთა პოლაროგრაფიის, ამპერმეტრიული გატიტრების მეთოდები, მოყვანილია პოლაროგრაფიაში ახალი მიმართულებათა მოკლე დახასიათება. დანართი შეიცავს ნახევარტაბლათა პოტენციალებების შესახებ ყრველ 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. Гильтнер. Практика потенциометрических титрований. ОНТИ, 1936 (156 გვ.). ამ სახელმძღვანელოში უმთავრესად აღწერილია გატიტრების პრაქტიკული ხერხები და მეთოდების გამოყენების სფერო, აგრეთვე მოყვანილია პოტენციომეტრიული მეთოდის გამოყენებით შენადნობთა, მანგანუმისა და სხვა მასალების ანალიზის მაგალითები.

И. М. Кольцов, Н. Фурман. Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935 (372 გვ.). წიგნი თავმოყრილია მასალა პოტენციომეტრიული თეორიის და პოტენციომეტრიული განსაზღვრების პრაქტიკული შესრულების შესახებ.

ელექტროწონითი ანალიზი

А. Кляссен. Электроанализ. ОНТИ, 1934 (356 გვ.). თარგმანი გერმანულიდან, ევტორი რიკა წლების განმავლობაში ამუშავებდა ამ მეთოდს და აიტომა წიგნი უფრო მეტად წარმოადგენს ავტორის საკუთარი ექსპერიმენტული გამოკვლევების ცნობებს. მონოგრაფია შეიცავს თავებს ელექტროანალიზის გზით 60-ზე მეტი ელემენტის დაცილებისა და განსაზღვრის შესახებ. აგრეთვე ცნობებს ამ მეთოდის გამოყენებაზე ტექნიკური მასალების მადნების, სპილენძის, თუთიის, კალის, ტყვიის, ნიკელისა და სხვათა შენადნობების ანალიზის დროს.

А. Фишер, и А. Шейхер. Электроанализ. ГОНТИ, 1931 (427 გვ.). თარგმანი გერმანულიდან, სახელმძღვანელოში აღწერილია ანალიზის ელექტროწონითი ანალიზის მეთოდები მორეცის საშუალებით.

ქრომატოგრაფიული ანალიზი

Ионный обмен и его применение. Изд. АН СССР, 1959 (319 გვ.). იონგაცვლის დარგში მომუშავე სხვადასხვა ავტორის—გამოჩენილი სპეციალისტების სტატიათა კრებული. ცალკეული სტატიები შეიცავს ცნობებს იონიტების კლასიფიკაციის შესახებ, მათ ქიმიურ შედგენილობაზე და სინთეზის მეთოდებზე; იონიტების გამოყენებაზე ანალიზურ ქიმიაში და არაორგანულ ნაერთთა სორტირებაზე. 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 ორგანიზებული და არაორგანული იონიტების გამოყენების მოკლე ისტორიული მიმოხილვა. აღწერილია იონგამცვლელი ფილების ძირითადი თვისებები, განხილულია იონგაცვლის თეორიები და მისი გამოყენების ტექნიკა ანალიზურ ქიმიაში. აღწერილია სხვადასხვა მეტალის, ანიონების, ნახშირ-წყალბადების, ალკალიიდების, ანტიბიოტიკების, ვიტამინების და რიგ სხვა ორგანულ ნივთიერებათა იონების დაკლებებისა და აღმოჩენის მაგალითები. აღწერილია კომპლექსურ ნაერთთა ხსნარების კვლევის 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 აღსორბენტთა ტიპები. განხილულია ქრომატოგრაფიული ანალიზის გამოყენება არაორგანულ ნივთიერებათა რაოდენობით და თვისებით ანალიზში, ასევე რიგ ორგანულ შენაერთთა დაკლებებისა და გამოკვლევებისათვის. მოყვანილია მრეწველობისა და ტექნიკურ ანალიზში ქრომატოგრაფიის გამოყენების მაგალითები. თითოეულ თავის ბოლოში დართულია ლიტერატურის სია.

ნიშანდებულ ატომთა გამოყენება ანალიზურ ქიმიაში

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 ქიმიაში ცალკეულ პრობლემების გადამსწავლად.

Применение меченых атомов в аналитической химии. Изд. АН СССР, 1955 (233 გვ.). წიგნი წარმოადგენს ექსპერიმენტული სამუშაოების კრებულს, რომელიც ეხება ნიშანდებულ ატომების მეთოდების გამოყენებას დალექვის პროცესების, დალექვის გზით ელემენტების დაკონტროლად, ექსტრაგირების, იონგაცვლის კვლევის საკითხებს. აღწერილია აგრეთვე რადიოაქტიური ანალიზის მაგალითები და სხვა.

В. И. Спицын, П. Н. Кодоцигов, М. М. Голутвина, А. Ф. Кузина, Э. А. Соколова. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. Изд. АН СССР, 1955 (284 გვ.). წიგნის ნაწილი დათმობილი აქვს რადიოაქტიურ ნივთიერებებთან მუშაობის საერთო პირობების აღწერას, გამოსათვლელ დანადგარებზე მუშაობის მეთოდებს და შედეგების გაანგარიშებას. შემდეგ მოყვანილია ცალკეულ ტიპურ ამოცანათა დიდი რაოდენობის აღწერილობა. ამოცანები მოცემულია მთლიანად სხვათა ლაბორატორიულ მეცადინეობების ჩასატარებლად უმაღლეს სისწავლელურად.

კომპლექსომეტრია

Комплексометрия. Госхимиздат, 1958 (245 გვ.). კრებული შეიცავს გ. შვარცენბახისა და რ. პრაიზბილის 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. Гурвич, А. С. Житков. Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий. Госхимиздат, 1956

დატ, 1954 (410 გვ.), წიგნში მოყვანილია ჰაერში სხვადასხვა მავნე ნივთიერებათა განსაზღვრის მეთოდები, სადაც მთავარი ყურადღება ექცევა მუშაობის ტექნიკის აღწერას. განხილულია არა მარტო საეუროვიკ გაზების, ქლორწყალბადის, ციანწყალბადის, დარიშხანოვანისა და ფოსფორიანი წყალბადის, არამედ სხვა შხამიანი ორგანული და არაორგანული ნაერთების განსაზღვრის მეთოდები. წიგნში მოცემულია ვერცხლისწყლისა და მისი ნაერთების, ტეტრაეთილტუკის, ბარიუმის, ანთიმონის, თუთიის, სპილენძის მარილების და სხვა, ნავთის, სკიპიდარის, ანთონის, 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 მოძღვნილია გაზთა ქიმიური ანალიზის მეთოდების აღწერისადმი. წიგნში მოცემულია საერთო ცნობები გაზთან მუშაობის ტექნიკაზე, აღწერაა სხვადასხვა სისტემის გაზანალიზატორები და სხვა ხელსაწყოები, აგრეთვე გაზთა ანალიზის დროს საჭირო რეაქტივები. მოყვანილია ქიმიური განსაზღვრის დაწვრილებითი მეთოდები ცალკეულ გაზთა, ორთქლის, შეტივანებული მინარეებისათვის, აგრეთვე სხვადასხვა სამრეწველო გაზთა ნარევისათვის.

Б. Г. Еремина. Газовой анализ. Госхимиздат, 1955 (380 გვ.). წიგნში აღწერილია გაზთა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, ლაბორატორიებში გაზთა მიღების მეთოდები და მუშაობის ხერხები. დაწვრილებითაა აღწერილი გაზთა ანალიზის თანამედროვე ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, აგრეთვე ანალიზის სპეციალური მეთოდები სამრეწველო და ბუნებრივ გაზთათვის. ცალკეული თავები დამოუკიდებელი აქვს უახლესი ავტომატური გაზანალიზატორებისა და სიგნალიზატორების აღწერას.

Ю. А. Клячко, А. Г. Атласов—и М. М. Шапиро. Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в сталях. Металлургиядат, 1953 (596 გვ.). სახელმძღვანელო ეძღვნება ქიმიური მეთოდებისა და ვაკუუმშეღობის საშუალებით თხევად და მყარ ფოლადში გაზთა განსაზღვრის აღწერას, დაწვრილებითაა განხილული გაზთა ანალიზის დროს მუშაობის ტექნიკა. წიგნი შეიცავს აგრეთვე მყარ არამეტალურ ჩანართთა კვლევის ქიმიური და ელექტროქიმიური მეთოდების აღწერას, მათ რაოდენობით და თვისებით განსაზღვრას. ბოლო ნაწილში მოცემულია კარბიდების ანალიზის მეთოდები, აგრეთვე ფოლადში ნახშირბადის დიფუზიის ანალიზის მეთოდები.

И. М. Кореман. Анализ воздуха промышленных предприятий. Госхимиздат, 1947—1948 (271 გვ.). წიგნში, რომელიც ხუთჯერ არის გამოცემული. მუშაობის საერთო მეთოდების გარდა განხილულია მავნე აზოტშემცველი მინარეების, აგრეთვე სამრეწველო საწარმოების ჰაერში ნიჟერი 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, კრომატოგრაფიული, სამამულო და სახლდარგარეთის ნაწარმების მასპექტრომეტრიული 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 ნავთობსაბადოების გაზთა ანალიზის დროს, მოყვანილია ნახშირწყლების გაზთა საერთო და აგრეთვე გოგირდოვანი, აზოტოვანი და სხვა არაორგანულ გაზთა ანალიზის მეთოდებისა და ხელსაწყოების დამსათვება. დიდი ყურადღება აქვს დამოუკიდებელი გაზთა მიკროანალიზის თანამედროვე მეთოდებს, კერძოდ, იშვიათი გაზების ანალიზს. წიგნის ბოლო განყოფილებაში მოთავსებულია გაზთა ანალიზის ფიზიკური მეთოდების აღწერა, ხელსაწყოების ჩვენების ავტომატური ან ნახევრავტომატური რეგისტრირებით.

М. М. Файнберг. Автоматические газоанализаторы. Металлургиядат, 1941 (127 გვ.). წიგნში განხილულია ქიმიური და ელექტრული ანალიზატორები, რომლებიც გამოიყენება სხვადასხვა სამრეწველო გაზების და გაზთა ნარეების შედგენილობის კონტროლისათვის, აგრეთვე მცირე კონცენტრაციის გაზთა განსაზღვრისათვის. მოყვანილია ხელსაწყოების ტექნიკური დამსათვება, აღწერილია სამონტაჟო პარატურის ტიპები და გაზანალიზატორების დამონტაჟების წესები.

ბუნებრივი ანალიზი

მიღების და მეთოდების ანალიზი.

Анализ минерального сырья. Под общей редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Госхимиздат, 1956 (1055 გვ.). სახელმძღვანელოს შესავალ ნაწილში აღწერილია სინჯების შერჩევის, საშობო ჯიშებისა და მინერალების ხვედრითი წონის განსაზღვრის მეთოდები. შემ-

დღე განხილული არამდნეულ წიაღისეულთა ანალიზის მეთოდები. მომდევნო თავებში გადმოცემულია მინერალებისა და მადნების, შავი და ფერადი მეტალების, აგრეთვე იშვიათი ელემენტების ანალიზის მეთოდები. ელემენტების საერთო რაოდენობა, რომელთა განსაზღვრის მეთოდებია მოცემული, 40 დასახელებას აღემატება. 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. Металлургиядат, 1949 (483 გვ.). ავტორი აღწერს მეტალურგიული წარმოების სხვადასხვა მასალის ანალიზის ექსპრესს და ანალიზურ მეთოდებს. განხილულია რკინის ტიტანის, და ვოლფრამის მადნების, კირქვების, ფეროშენადნობების, თუჩის, ჩვეულებრივი და სპეციალური ფოლადების ანალიზის მეთოდები. განხილულია აგრეთვე ნიკელის, სპილენძისა და ალუმინის შენადნობთა და ბაზიტების ანალიზის მეთოდები. მას ვარდა, 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. Металлургиядат, 1964 (335 გვ.). სახელმძღვანელოში განხილულია რკინის შენადნობებში ძირითადი კომპონენტების შემცველობის განსაზღვრის ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები.

Качество материалов для полупроводниковой техники. Металлургиядат, 1959 (192 გვ.). სტატიების კრებული, რომელშიც მოცემულია ნახევარდამტარი 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 ეანგზადის, წყალბადის, აზოტის, მთი ეანგვლების 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, მაგნიუმისა და სპილენძის საფუძველზე შენადნობების ანალიზის მეთოდები. მოყვანილია ამ მასალებში მალეგრებელი ელემენტების ღიდი რაოდენობის განსაზღვრის მეთოდები. შესავალი თავი შეიცავს ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის მეთოდების დახასიათებას.

Н. А. Тананаев, Бесстружковий метод. Металлургиядат, 1948 (210 გვ.). წიგნში აღწერილია ავტორის მიერ შემუშავებული მასალების თვისობრივი და ნახევრად რაოდენობრივი მარკირებული ანალიზის მეთოდები. ანალიზისათვის სინჯის აღება ხდება უშუალოდ დეტალებიდან, მთელი დამუშავებით, ბურბუშგლას აუღებლად.

განხილულია უბურბუშგლას მეთოდის თეორია, მეთოდოცა და ტექნიკა, აგრეთვე შავი მეტალების, კარბიდებისა და ფერადი შენადნობების ანალიზის მეთოდები; ჰეირფის მეტალების შენადნობთა ჩათვლით.

С. Ю. Файнберг, Н. А. Филиппова. Анализ руд цветных металлов. Металлургиядат, 1963 (832 გვ.). სახელმძღვანელოში აღწერილია ფერადი მეტალების, მადნებისა და მათი გამადიერების პროდუქტების ქიმიური, ნახევრადმკროქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზების პრაქტიკული მეთოდები. პირველი თავი შეიცავს მოკლე ცნობებს ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიურ და ნახევრადმკროქიმიურ მეთოდებზე. II თავში განხილულია სპილენძის, ტუჩის, თუთიის, კალის, დარიშხანის, ანთიმონის, ბისმუტის, ნიკელის, კობალტის, მოლიბდენის, ვოლფრამის რკინისა და ვოგირდის განსაზღვრის მეთოდები მადნებისა და კონცენტრატებში. III თავი შეიცავს ტუჩის, თუთიის, კალის, მოლიბდენისა და ვოლფრამის, მადნებისა და კონცენტრატების პოლომეტალური მადნების სრული ანალიზის მეთოდების აღწერას, აგრეთვე წილებისაც, 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 აბორგინული ნივთიერებების ფიზიკური თვისებებისა და ქიმიური შედგენილობის თვისებით გამოკვლევის რაოდენობითი განსაზღვრის ყველაზე მეტად სარწმუნო მეთოდები. მნიშვნელოვანი იდეალი აქვს დათმობილი საველე პირობებში წყლის ანალიზის მეთოდებს. წიგნში წყლის ჩვეულებრივი კომპონენტების ანალიზის გარდა მოყვანილია ნაკლებად გავრცელებული ელემენტების—ღარიშხანის, ტყეის, თუთიის, 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 ქიმიაში ფიზიკის რეაქტივის გამოყენების შესახებ ლიტერატურის მიმოხილვას, წიგნში მოცემულია წყლის განსაზღვრის სხვადასხვა მეთოდების მიმოხილვა, აღწერილია ანალიზის მეთოდები ფიზიკის რეაქტივის გამოყენებით; ამასთან ერთად, რიგი ხელსაწყოები და მეთოდები ექსპერიმენტულად შემოწმებულია ავტორების მიერ. მოცემულია სხვადასხვა ორგანულ და აბორგინულ ნაერთებში, აგრეთვე სამრეწველო მასალებში წყლის შემცველობის განსაზღვრის მეთოდები. მომღვეთი განყოფილებებში ავტორები აღწერენ რეაქტივებს, რომლებიც გამოდინარეობენ წყლის გამოყოფით ან შთანთქმით და რომელთა გამოყენება შესაძლებელია რიგ ორგანულ ნაერთთა ფუნქციონალური ჯგუფების განსაზღვრისათვის.

А. А. Резников, Е. П. Муликовская, Методы анализа природных вод. Госгеолиздат, 1954 (235 გვ.). წიგნი პრაქტიკული სახელმძღვანელოა გეოლოგიური დაწესებულებების ლაბორატორიებისათვის. მასში მოყვანილია მუწებრივი წყლების კლასიფიკაცია, სინკების შერჩევის ზერებები, მოყვანილია ცნობები საველე პირობებში ლაბორატორიების ორგანიზაციის შესახებ, დიდი ყურადღება აქვს დათმობილი კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების აღწერას: კოლორიმეტრიულ, ფოტოკოლორიმეტრიულ, პოლაროგრაფიულ და ელექტრომეტრიულ მეთოდებს; წიგნში მოცემულია წყლის ქიმიური ანალიზის ყველაზე მეტად შემოწმებული მეთოდები.

ორგანულ ნაერთთა ანალიზი

К. Бауэр. Анализ органических соединений. Издательство, 1953 (488 გვ.). წიგნში აღწერილია უმნიშვნელოვანესი კლასების და ორგანულ ნაერთთა ცალკეული წარმომადგენლების—ნახშირწყალბადების, ჰალოგენწარმოებულების, სპირტების, ფენოლების, ეთერების, ნიტროწარმოებულების, ამინების, ალდეჰიდების, კეტონების, 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 მიკროსასწორები, აპარატურა, აგრეთვე ნახშირბადის, წყალბადის, ჰალოგენებისა და გოგირდის ერთი წონიდან განსაზღვრის ჩქარი მიკრომეთოდები. ამას გარდა, მოცემულია ეანგბადის 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. Фаялков. 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, ცვილის, ეთეროვანი ზეთების ფისების ანალიზის მეთოდები. განხილულია აგრეთვე მცენარეულობის, რთული ფარმაცეპტული და ქიმიურ-ფარმაცეპტული პრეპარატების კვლევის ზერებები.

ქიმიურ-ფარმაცევტული და სამკურნალო ნივთიერებათა კვლევის ოფიციალური მეთოდები მოთავსებულია საცემირო სსრ კავშირის სახელმწიფო ფარმაცოპიში.

საკვებ პროდუქტთა ანალიზი

М. С. Шапиро, Г. Г. Трайнина. Лабораторный контроль в общественном питании. Госторгиздат, 1949 (312 გვ.). ავტორები აღწერენ კულინარული ნაკეთობის და საკვები (ზორცეულის, თევზეულის, რძის ნაწარმების და სხვა) პროდუქტების, ალკოჰოლური და უალკოჰოლო სასმელების და ტუტქლეულობის კვლევის მეთოდებს. აღწერილ მეთოდებს საფუძვლად უდევს მოთხოვნა, რომელსაც უყენებს საკვებ პროდუქტებს ჩვენში მოქმედი სტანდარტები. მოყვანილია ლიტერატურის სია.

ნავთობის პროდუქტების ანალიზი

Б. М. Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, 1948 (608 გვ.). წიგნი განხილულია სინების შურჩევის ხერხები, აგრეთვე ნავთობპროდუქტების კვლევის ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. ცალკე თავია მიძღვნილი ნავთობპროდუქტების ქიმიური შედგენილობის განსაზღვრისათვის. დანართში მოყვანილია ლიტერატურის დასახელება.

სასამართლო-ქიმიური (ტოქსიკოლოგიური) ანალიზი

А. В. Степанов. Судебная химия. Медгиз, 1951 (341 გვ.). წიგნი ილწერილია ორგანულ მასალაში მომწილე ნივთიერებათა თვისებითი აღმოჩენისა და რაოდენობითი განსაზღვრის მეთოდები. მოცემულია ორგანულ ნივთიერებათა დამლის მეთოდები, აქროლადი შხამებისა და შინერალური მკაეების ტუტეებისა და მომწილავი მარლების იზოლირების ხერხები და ანალიზის მსვლელობა არაორგანული საწამლაების განსაზღვრის დროს. განხილულია აგრეთვე ალკალიდებისა და აქროლადი მომწილავი ორგანული ნივთიერებების გამოწვლილისა და განსაზღვრის მეთოდები.

პერიოდული ლიტერატურა ანალიზურ ქიმიაში

Заводская лаборатория—ежемесячный журнал ГНТК СМ СССР, გამოდის 1932 წლიდან. ჟურნალში ქვეყნდება შრომები მადნების, მეტალების, ცეცხლგამძლეების, ნახშირების, გაზთა, ორგანული და არაორგანული ქიმიური პროდუქტების, წყლის, ცხიმების და სხვათა ქიმიური ანალიზის ახალი მეთოდების შესახებ. ჟურნალში აშუქებენ წარმოებაში ლაბორატორიული კონტროლის თანამედროვე ფიზიკურ მეთოდებს: სპექტრალურს, მაგნიტურს, რენტგენულს და სხვა. აგრეთვე მეტალების მექანიკური გამოცდის ახალ მეთოდებს. აღწერენ სხვადასხვა მასილების გაშოსაცვლად ახალი ხელსაწყოებისა და აპარატურის კონსტრუქციებს.

Журнал аналитической химии — გამოდის 1946 წლიდან საცემირო სამეცნიერო აკადემიის მიერ, თვეში ერთხელ. ჟურნალი იქვეყნებს ანალიზური ქიმიის დარგში თეორიულ ნაშრომებს, გამოკვლევებს არაორგანული და ორგანული ანალიზის ახალი ფიზიკურ-ქიმიური და სხვა მეთოდების შემუშავების შესახებ, იხილავს საზღვარგარეთის ნაშრომებს ანალიზური ქიმიის დარგში.

ჟურნალში 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 საცემირო სამეცნიერო აკადემიის სამეცნიერო სინფორმაციო ინსტიტუტის მიერ, 1953 წლიდან. ჟურნალში არის ანალიზური ქიმიის განყოფილება, სადაც მოთავსებულია სამამულო და საზღვარგარეთის ყველა ორიგინალური ნაშრომის სამეცნიერო რეფერატები ანალიზური ქიმიის სფეროში, რომლებიც გამოქვეყნებულია სხვადასხვა ჟურნალში, შრომებში და კრებულებში. მოცემულია წიგნების და სტატიების ანოტაციები ან წიგნის ბიბლიოგრაფიული აღწერა და მიმოხილვითი ხასიათის სტატიები. მოყვანილია პატენტების აღწერა. ჟურნალი გამოდის თვეში ორჯერ. ჟურნალის წლიურ კომპლექტებს თან ერთვის მაჩვენებლები, რომლებიც აადვილებს აღვილებელი ცნობების მოძებნას.

Zeitschrift für analytische Chemie. ჟურნალი დაარსებულია ცნობილი გერმანელი ქიმიკოსის ფრეიზენის მიერ 1862 წ. ჟურნალში იბეჭდება ორიგინალური სტატიები და რეფერატები მსოფლიო ლიტერატურის ანალიზური კიბიის სფეროში გამოქვეყნებულ სამუშაოებზე.

Analytical Chemistry. ამერიკის ქიმიური საზოგადოების ყოველთვიური ჟურნალი. 1947 წლამდე გამოდიოდა Analytical Edition of Industrial and Engineering Chemistry-ის სახელწოდებით. ჟურნალი აქვეყნებს ორიგინალურ, ასევე მიმოხილვითი ხასიათის სტატიებს ანალიზური ქიმიის სხვადასხვა საკითხებზე.

А. И. Бусея, Аналитическая химия. Указатель литературы на русском языке за 1941—1952 гг. Изд-во АН СССР, 1956 (401 გვ.). სამეცნიერო სტატიების საგნობრივი და სააგტორიო ცნობარი, რომლებიც დაბეჭდილია საბჭოთა ჟურნალებში და კრებულებში.

სახელმწიფოებრივი საერთო საკავშირო სტანდარტები

საბჭოთა კავშირში მრეწველობის მოპოვებითი და დამუშავებითი მთელი ძირითადი პროდუქცია სტანდარტიზებულია. ეს ნიშნავს, რომ პროდუქციისა და ნაკეთობათა ყველა სახე უნდა შეესაბამებოდეს ჯარყვეულ ტექნიკურ პირობებს, ვიღრე მათ გამოიყენებდეს წარმოება ან გამოუშვებდეს ქარხანა. პროდუქციის ზარისხის შესაბამისობის დადგენა პირობებისადმი ხდება კვლევის სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით, რომელთა შორის ქიმიური ანალიზის მეთოდებს ერთ-ერთი ძირითადი ადგილი უჭირავს.

თითოეული სახის პროდუქციისადმი ტექნიკური პირობები, აგრეთვე კვლევის მეთოდები, რომლებიც გამოყენებულია ნაკეთობათა სტანდარტის დადგენის დროს მუშავდება, უწყებებისა და სამინისტროების ლაბორატორიებისა და სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტებში, შემდეგ კი მტკიცდება სსრკ მინისტრთა საბჭოსთან არსებული სტანდარტების ზომისა და გამსაწყობების კომიტეტის მიერ. სტანდარტები დამტკიცების შემდეგ ღებულობს ოფიციალურ ხასიათს და მთელი საბჭოთა კავშირის ხაზით სავალდებულო ხდება მათი გამოყენება და შესრულება. კომიტეტის მიერ დამტკიცებული სტანდარტების ტექნიკური პირობები ცდის მეთოდების აღწერით ატარებს საკავშირო სახელმწიფო სტანდარტის სახელწოდებას (შემოკლებით—ГОСТ).

იმ შემთხვევაში თუ ცდების დროს გამოიყენება კვლევის ქიმიური მეთოდები, ისინი აგრეთვე სტანდარტიზდებიან და ღებულობენ ოფიციალურ ხასიათს. ქიმიური ანალიზის სტანდარტული მეთოდები სავალდებულოა მზა პროდუქციის ან ნედლეულის გამოკვლევის დროს, აგრეთვე დამკვეთისა და შემსრულებელს შორის დავის წარმოშობის შემთხვევაში. პროდუქციისა და ნახევარფაბრიკატების ზარისხის შიგა ქარხნული კონტროლი წარმოების პროცესში შეიძლება ჩატარდეს არასტანდარტული მეთოდითაც; სტანდარტულ ქიმიურ მეთოდად ამტკიცებენ უფრო მეტად შემოწმებულსა და სიიშვლო მეთოდებს.

სახელმწიფო საერთო საკავშირო სტანდარტი ჩვეულებრივ შეიცავს შემდეგ ნაწილებს:

1. ნაკეთობათა განსაზღვრა და თვისებები.
2. ტექნიკური პირობები.
3. სინკების მიღებისა და შერჩევის წესები.
4. გამოცდის მეთოდები.
5. შედუთვა და მარკირება.

„გამოცდის მეთოდები“-ს განყოფილებაში დაწვრილებითაა აღწერილი ანალიზის მეთოდები, ამისათვის საჭირო რეაქტივები და მათდამი მოთხოვნები (მითითება შესაბამის ГОСТ-ზე), ხსნარების მომზადების წესები, იმარატურა და ხელსაწყობები. მოყვანილია აგრეთვე ანალიზის შედეგების დასაშვები ცდომილებანი. მეთოდის აღწერისას ჩვეულებრივ არ მოჰყავთ პროცესების დახასიათება, ანალიზის დროს მიმდინარე რეაქციათა ტოლოები და ა. შ. ამიტომ მეთოდის სწორი და შეგნებული დიდფლებისათვის საჭიროა შესაბამის სახელმძღვანელოში მეთოდის საფუძვლის გაცნობა.

მრეწველობის ერთ რომელიმე პროდუქციისათვის ГОСТ-ები უფრო მეტად გამოიყენა ცალკე კრებულების სახით.

ГОСТ-ების რაოდენობა ძალზე ღლია. მათი გამოყენების გასათვლელად და საჭირო ГОСТ-ის მონახვისათვის გამოუმუშავებულია: „სახელმწიფო სტანდარტების ცნობარი“ (სახ. სტანდარტ-ცნობარი, 1961 წ.). მასშია ყველა მოქმედი სტანდარტი საბჭოთა კავშირში საერთო საკავშირო სტანდარტების დამტკიცების მომენტიდან მოყოლებული, 1961 წლის 1 იანვრამდე. ინფორმაცია

ზელახლად 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 მაჩვენებლის გამოყენების გათვალისწინებით მოყვანილია ГОСТ-ების ჩამოთვლა. ობიექტების მიხედვით ანბანური თანმიმდევრობით და, ბოლოს, ГОСТ-ების მზარდი ნომრების მიხედვით. „ცნობარის“ მიხედვით ძნელი არ არის დავადგინოთ საჭირო ГОСТ-ის ნომერი და სახელწოდება და აგრეთვე არსებობს თუ არა ГОСТ-ი პროდუქციის ამა თუ იმ სახეობაზე.

11. საერთაშორისო ატომური წონები

სახელწოდება	სიმბოლო	ატომური ნომერი	ატომური წონა	
			ნახშირბადის სკალის მიხედვით	ჟინგბადის 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	39,948	39,944
ამერიციუმი	Am	95	[243]	(243)
აქტინიუმი	Ac	89	(227)	(227)
ასტატიუმი	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	208,98
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
ვოლფრამი	W	74	183,85	183,86
დარიუმანი	As	33	74,9216	74,91
დისპროზიუმი	Dy	66	162,50	162,51
ევროპიუმი	Eu	63	151,96	152,0
ეინსტეინიუმი	Es	99	(254)	(254)
ერბიუმი	Er	68	167,26	167,27
ვანადიუმი	V	23	50,942	50,95
ვერცხი	Ag	47	107,868	107,878
ვერცხისწყალი	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
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
კერიუმი	Cm	96	(247)	(247)
კობალტი	Co	27	58,9332	58,94
კრიპტონი	Kr	36	83,80	83,80
კურჩატოვიუმი	Ku	104	[264]	[264]
ლანთანი	La	57	138,91	138,92
ლავრენსიუმი	Lr	103	[256]	[256]
ლითიუმი	Li	3	6,939	6,940
ლუტეციუმი	Lu	71	174,97	174,99
მაგნიუმი	Mg	12	24,305	24,313
მანგანუმი	Mn	25	54,9380	54,94
მენდელევიუმი	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
ნეოდიმუმი	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

გაგრძელება

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]
პრაზეოდიმი	Pr	59	140,907	140,92
პრომეთიუმი	Pm	61	(147)	(147)
პროტაქტინიუმი	Pa	91	(231)	(231)
რადიუმი	Ra	88	15,9994	16
რადონი	Rn	86	(226)	(226)
რენიუმი	Re	75	(222)	(222)
რკინა	Fe	26	55,847	55,85
როდიუმი	Rh	45	102,905	102,91
რუბიდიუმი	Rb	37	85,47	85,48
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
ტეჰეციუმი	Tc	43	(99)	(99)
ტიტანი	Ti	22	47,90	47,90
ტყვია	Pb	82	207,19	207,21
ურანი	U	92	238,03	238,07
ფერმიუმი	Fm	100	(257)	(257)
ფლორი	F	9	18,9984	19,00
ფოსფორი	P	15	30,9738	(30,975)
ფრანციუმი	Fr	87	(223)	(223)
კლორი	Cl	17	35,453	35,457
კრომი	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
ცირკონიუმი	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
ჰოლიუმი	Ho	67	164,930	164,94

ფრჩხილებში ჩასმული რიცხვები აღნიშნავენ 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	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	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	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	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

გაგრძელება

როცები											პროპორციული ნაწილები								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	7	8	9
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	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	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	8	9
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	6	7	8	9
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	5	6	7	8	9
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	4	5	6	7	8	9
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	3	4	5	6	7	8	9
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	3	4	5	6	7	8	9
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	3	4	5	6	7	8	9
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	3	4	5	6	7	8	9
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	3	4	5	6	7	8	9
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	2	3	4	5	6	7	8	9
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	2	3	4	5	6	7	8	9
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	2	3	4	5	6	7	8	9
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	2	3	4	5	6	7	8	9
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	2	3	4	5	6	7	8	9

როსტები	პროპორციული ნაწილები																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8489	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	8688	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	9538	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	9959	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	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	1	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.20	1586	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	1	1	2	2	3	3
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	2	3	3	4	4

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	5
41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
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	5	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
55	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	4498	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

ლოცვითობა											პროპორციული 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	8	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	5689	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

საბანთა საძიებელი¹

ბ

პეტომატური გატიტრა 516, 517
 აღენდი 161, 501
 აღსორბიული ანალიზი 88
 აღსორბცია
 ზედაპირული 77, 78
 მზარდი კრისტალის ზედაპირზე 77
 შინაგანი 82, 84, 85
 აზილი ნატრიუმის 438
 ალიზარინი 290
 ალუმინი, განსაზღვრა 222, 243
 ალური ფოტომეტრია 19
 ალური ფოტომეტრი 19
 ამაღამატორი 462
 ამაღამები 456
 თუთიისა და სხვა მეთალების 460
 თხევადი 429, 460
 ამიაკი, განსაზღვრა 398
 ამპერმეტრიული გატიტრა 513
 აღსორბიული 88
 აპარატურული მეთოდები 508 და შემდ.
 ელექტროწონითი 228 და შემდ.
 დალექვის სისრულის გასინჯვა 246
 ელექტროქიმიური მეთოდები 508 და შემდ.
 მუშაობის ტექნიკა 244
 ხელსაწყოები 244
 გაზმოკულობითი მეთოდები 521
 გაზებისა 521 და შემდ.
 განმეორებადობა 28, 31
 ღრო 27, 38.
 კატალიზური მეთოდები 435, 437
 კინეტიკური მეთოდები 435, 436
 კირქვის 199
 კოლორიმეტრიული 276 და შემდ. 299 და შემდ.
 კონდუქტომეტრიული 17, 509
 კლონმეტრიული 269 და შემდ.
 ლუმინესცენციური 278

ანალიზი

მგრძნობიარობა 27, 36, 37
 მოკულობითი 27, 311 და შემდ.
 გამოთვლები 331, 334, 336
 მეთოდები 508 და შემდ.
 ნეფლომეტრიული 278
 პოლაროგრაფიული 254 და შემდ.
 აპარატურა 266
 მეთალებისა 259 და შემდ.
 თვისებითი 254
 რაოდენობითი 257
 პოტენციომეტრიული 17, 509
 რაოდენობითი 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.
 ტურბიდომეტრიული 278
 ფაზური 12, 13
 ფერადი შენადნობის 534
 ფიზიკური მეთოდები 15, 16
 ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები 508 და შემდ.
 ფლუორესცენციური 278
 ფოტომეტრიული 17, 276 და შემდ.
 სინათლის შთანთქმის გაზომვა 291
 ქიმიური მეთოდები 22
 ქრომატოგრაფიული 88
 შედგების სიზუსტე 28
 შედგების განმეორებადობა 31
 წონითი 41 და შემდ.
 გამოთვლები 181
 განსაზღვრის მაგალითები 180 და შემდ.
 ოპერაციის ტექნიკა 173

¹ საძიებელი შეადგინა დ. ლელუცვამ.

ანალიზური კონცენტრირება 113, 114

ანოინები 94

არაწყალგატიტრება 382

არგენტუმები 487

არეომეტრი 16

ასკარები 227

ატომური წონები 573 (ცხრ.)

რაციონალური („მონეტარული“) 160

აქროლადი ნივთიერებების გამოხდა 137

აქტივობები 432

აქტივობა, იონების 67

აქტორი 419

აქტობრივი 77, 419

ალგენა

ნახშირორთქლის გარემოში 427

წინასწარი 426

მეთოდები 407 და შემდ.

ალმდგენელები

აქროლადი 428

სამუშაო ხსნარები 433

ხსნარების მდგრადობა 435

აწონა 152 და შემდ. 157

შესწორებები 153 და შემდ.

მუშაობის ტექნიკა 152 და შემდ.

პრინციპი 146

ბ

ბისმუტი, გატიტრება ტრილონიტით 30

ბიურები 162

ბორის მჟავა, განსაზღვრა 401

ბრომატმეტრია 458, 463

ბრომიდები, განსაზღვრა 495

ბორაქსი 384

ბუ გე რ-ლ ა მ ბ ე რ ი ს კანონი 282

ბუფერული ხსნარები 352

გ

გადაბეჭევა 233

გადაღებვა 105

გაზანალიზატორები 523

ГХ — 1 526, 527

ო რ ს ი ს 526

ВТН 530

გაზების შთანთქმის მეთოდი 523

გაზილუმეტრია 521

გაზმოცულობითი მეთოდები 521, 530

გაზომები 526

გაზების ანალიზი 27, 521 და შემდ.

გაზური ქრომატოგრაფია 90, 91

გამრეცხი ხსნარები 103

გამხსნელები

ხსნადობაზე გავლენა 64, 65

ორგანული 140, 288

გამორეცხვის მეთოდები 90

გარეცხვა ნალექების 97, 103, 175

582

გახურება 107, 178

დანაკარგები 137, 540

ტიტრების 179

გატიტრება 311

ავტომატური 516

აღსარბევილი ინდიკატორებით 490

ამონიუმის როდანიდით 493

ამპერმეტრიული 513

არაწყალხსნარებში 382

ალმდგენელებით 319, 426

ბიქრომატით 456, 459

ბრომატით 458, 463

გრაფიმეტრიული 25

დამთავრების წერტილი 315

დამყვანავებებით 319, 426

ელექტრომეტრიული 509

ვანადატით 457

ვერცხლის ნიტრატით 491

ვერცხლისწყლის ნიტრატით 497

ვერცხლის მარილებით 488, 491

იოდით და თიოსულფატით 467 და შემდ.

კალიუმის როდანიდით 493

კოლორიმეტრიული 292

კონდუქტომეტრიული 511

კულონმეტრიული 272

გარე აღდგენით 272

შინა აღდგენით 272

ქრომატით 273

მაღალსიხშირული 513

მაჩვენებელი 321

ინდიკატორის 362

მეტალთა მარილების 504

მეცხების 358 და შემდ. 383 და შემდ.

მეცხურ-ფუძური 319, 382

მრუდები 322, 324, 367, 369, 370, 372, 414

პერმანგანატით 439 და შემდ.

პოტენციომეტრიული 509

სიზუსტე 320

ფოტონეფლომეტრიული 443

ფოტოტურბიდიმეტრიული 514

ფუძეებით 358 და შემდ. 383 და შემდ.

ქლორიდების 488, 489

ქრომატების, კულონმეტრიული 274

ცდომილება 373, 376, 379

გატიტრების ცდომილება 373, 376, 379

გაფილტვრა 176

გახურება 107, 108, 178

დანაკარგები 137

ტიტრების 179

დ

დაღებვა 97 და შემდ. 176, 487

ამონიუმის ჰიდროქსიდით 120, 184

განმეორებითი 105

ელექტროლიზური 228

კოლექტორით 77, 113

დალექვა

კუჭფერონი 184
მეთოდები 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
ხერხები 101
ჰიდროლიზური 121, 184
ჰიდროქსიდების 118
ჰიდროქსიდების სუსპენზიებით 121
ჰომოგენური 101
დაჟანგვის მეთოდები 407 და შემდ.
დამჟანგვეები; ხსნარების მდგომარეობა 436
დამლექვები 97 და შემდ.
არაორგანული 116
კონცენტრაცია 99
ორგანული 122, 131
რაოდენობა 99
ფარული 102
დარიზხანი, იოდმეტრიული განსაზღვრა 468, 482
დაყოფა ელემენტებისა 23, 41 და შემდ.
დაწვა გაზებისა 523
დენსიტომეტრია 16
დექსტრინები 471
დიეკომეტრი 17
დიოზონი 143, 306
დიოზონატები 144
დიმეთილგლიოქსიმი 127, 215
დინიტროფენოლები 403
დისპერსია 31
დიფენილამინი 424, 460
დიფენილბენზიდინი 425
დიფენილთიოკარბაზონი 143
დიფენილკარბაზონი 496
დიქლორფლუორესცენი 493
დუბლირების მეთოდი 292

0

ეთილენდიამინტეტრაამეა 318, 488, 501
ელექტროგაცვლითი პოლიმერები 96
ელექტორდი
ინდიკატორული 270, 509
მინის 512
ქინჰიდრონი 511
წყალბადის 232, 400
ელექტროლიზი
ვერცხლისწყლის კათოდით 243
კულომეტრიის დამთავრების დადგენა 270
შიგა 241

ელექტროლიზური დალექვა 45
ელექტროფორეზი ანალიზი 244 და შემდ.
ელუენტი 90
ელუიერების მეთოდი 90
ემისიური სპექტრული ანალიზი 19
ერიომეტრომეტი T (ექშ—T) 502
ექსტრაგენტები 143
ექსტრაქცია 44, 140 და შემდ.

3

განადამეტრია 457
განადილუმი, განსაზღვრა 428
ვარიამინის ლურჯი 425
ვოლტ-ამპერული მრუდები 255
ვერცხლი
განსაზღვრა შენადნობში 494
ნიტრატი 491

თ

თავისუფალი ჰალოგენები 139
თანდალექვის მოვლენა 75, 76, 77, 113
თერმოგრაფიკეტრია 112
თერმოკონდუქტომეტრია 513
თითბერი, ანალიზი 250
თიმოლურჯი 361, 362
თიმოლფტალეინი 358, 361, 363
თუთიის იმალგამა 460
თხევადი ფაზის წარმოქმნა 44

0

იზომორფიზმი 83
იზომორფული ნარეგები 83
იზინოლიმპარმეა 500
ინდიკატორები 315
ადსორბციული 490
ბლოკირებული 505
გარე 316
გატიტვის მაჩვენებელი 362, 363 (ცხრ.)
დაჟანგვის და აღდგენის 423
დისოციაციის კონსტანტები 358 (ცხრ.)
ერთფერა 362, 403
იოდმეტრიის 472
კომპლექსონმეტრიის 501
მეტალტრომული 501
ორგანული გამხსნელებით ექსტრაგირება-
ლი 317
ორფერა 362, 403
სპეციფიკური 501
სუსტი 362, 405
უნივერსალური 361, 403
ფერადი (შეფერილი) 317, 508
ფერის გადასვლის ინტერვალ 360, 361
(ცხრ.), 404
ფიზიკურ-ქიმიური 317, 339
ფლუორესცენტური 317
ქემილუმინესცენტური 318

ინდიკატორები
 ქრომატომეტრიის 460
 შერჩევა 363
 შეფერვა 358 (ცხრ.)
 შეფერვის დამოკიდებულება pH-ზე 358
 შეფერვის შემცველი დამყვანავ ბოტენ-
 ციალზე დამოკიდებულებით 423
 შეუქცევადი 426
 შიგა 316
 ძლიერი 362, 404
 ჭბუფები 317, 318
 ინდუქტორი 419
 ინტერფერომეტრია 18
 იოდი
 გაწმენდა 472
 სამუშაო ხსნარი 472
 იოდიდები, განსაზღვრა 495
 იოდიანი სახამებელი 471
 იოდურია 467 და შემდ.
 იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია 93
 იოხგაცვლითი ნივთიერებები 93
 იონიტები 94
 თხევადი 96
 იონური
 ატმოსფერო 67
 ძალა 68
 იონური გაცვლა 88

კ

კადმიუმი
 ამაღავა 460
 მეტალუმის, მიღება 461
 კათოდი ვერცხლისწყლის 255
 კალო, განსაზღვრა
 წონითი 207
 ტიპოგრაფიულ შენადნობში 537
 კალიუმი
 ბრომატი 463
 ბიქრომატი 459
 კობალტნიტრით გატიტვრა 556
 პერმანგანატი 439
 როდანიდი 493
 კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ხსნარი 439
 კალციუმი, განსაზღვრა
 პერმანგანატმეტრიული 447
 სილიკატში 548
 წონითი 196
 კანონი
 ბუგერ-ლამბერტ-ბერის 282
 ლამბერტის 282
 ფარადეის 270
 კარბომეტრი, თერმოელექტრული 17
 კატალიზური კოეფიციენტი 437
 კატიონიტები 94
 კატიონები, განსაზღვრა ერთად თანაობისას 505
 კირქვა, ანალიზი 199

584

კოაგულაცია 73
 კოეფიციენტი
 აქტივობის 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
 სამავი 145
 ქლორიდული 142
 ჰალოგენური 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 უმდგარდობის 60
 კონცენტრაცია
 გრაფიკული გამოთვლა 354
 კოლორიმეტრიული განსაზღვრა 403
 ნარჩაღური 334
 შემოწმება ამპერმეტრული მეთოდით 271
 წყალბადის იონების (pH) 99, 341 და შემდ.
 კონცენტრაციის ნაშრავლი იონთა 67
 კრიოლითი 499
 კრისტალი პირველადი 72, 73
 კრისტალიზაციის ცენტრი 73
 კულონმეტრები 273
 კულონმეტრია 269
 ელექტრობის რაოდენობის გაზომვა 273
 კლასიფიკაცია მეთოდებისა 271
 კულონმეტრიული ანალიზი 269 და შემდ.
 კუპფერონი 128, 129

ლ

ლამბერტის კანონი 282
 ლამპუსი 361, 363
 ლუმინესცენციური ანალიზი 278
 ლუმინოლი 318

მ

მაგნიუმი, განსაზღვრა
 ბრომიმეტრიული 463, 464
 სილიკატში 549
 წონითი 201
 მაგნიუმის ოქსიჰინოლინატი 463

მანგანუმი, განსაზღვრა
 ღარიშხან-ნიტრიტული (არსენიტული) მე-
 თოდით 533
 პერმანგანატმეტრიული 451
 სილიკატში 549
 მარილები
 მეტალების გატიტვრა კომპლექსონმეტრია-
 ში 504
 მჟავე 350
 მჟავიანობის გავლენა 504
 მრავალფუძიანი მჟავების 348
 სუსტი მჟავების და ძლიერი ფუძეების 346
 მარილმზომი 17
 მარილის ცდომილება 377
 მარილმჟავა, ნორმალუბის დადგენა 384
 მას-სპექტრული ანალიზი 17
 მაღალსისჰირული გატიტვრა 513
 მეთილისფერი 361
 მეთილნარიზი 358, 359, 363
 მეთილწითელი 358, 361, 362
 მერკურიმეტრია 496
 მეტალოგრაფია 18
 მინა ჭიმიური 160
 მ ი ხ ა ე ლ ი ს ი ს ზელსაწყო 403
 მოლიბდენის ლურჯი 426
 მომდევნო დაღეჭვა 77, 103
 მ ო რ ი ს მეთოდი 492
 „მოწმე“ 381
 მოცულობითი ანალიზი 311 და შემდ.
 მოცულობითი მეთოდი 23
 მოცულობები, გაზომვა 162, 163
 მჟავები
 იოდმეტრიული განსაზღვრა 483
 მრავალფუძიანი 345
 სუსტი 243
 ძლიერი 289
 მჟაუნმჟავა 390, 441, 442
 მრუდები
 ვოლტ-ამპერული 255
 გამორეცხვის 90
 გ ა უ ს ი ს 30
 გატიტვრის 320, 322, 324, 414
 ექსპონენციალური (მაჩვენებლანი) 274
 კინეტიკური 436
 საკალიბრო 437
 სინათლის შთანთქმის 284
 მურეკსიდი 503

6

ნაირსაწონი 150, 159
 ნალექები 46
 აღსორბცია ზედაპირზე 77, 78
 ამორფული 73, 78, 79, 100
 აქროლება 108
 გამრეცხი 103
 გარეცხვა 97, 103, 175

ნალექები

გაფილტვრა 103
 გაშრობა 106
 გახურება 107, 178
 დაწდომა 103
 კრისტალური 73
 მოწიფება 119
 მოთხოვნები 46
 პეპტიზაცია 103
 სიწმინდე 79
 ხსნადობა 44 და შემდ. 50
 მჟავებში 54
 საერთო იონების სიჭარბისას 55
 კომპლექსწარმოქმნელების სიჭარბისას 59
 ჰიდროსკოპიულობა 110, 111 (ცხრ.)
 ჰიდროლიზი 55
 ნალექების გარეცხვა 97, 103, 175
 ნატრი მჟავე და ნატრიუმის კარბონატი, გან-
 საზღვრა ნარევეში 394
 ნატრიუმი
 განსაზღვრა ცინკურანილაკეტატი 557
 თიოსულფატი 469, 470, 473
 სამუშაო ხსნარი 473
 კარბონატი 384, 386, 391, 392, 393
 ოქსალატი 441
 ნატრიუმის აზიდი 438
 ნატრიუმის აცეტატის გატიტვრა არაწყალხსნარ-
 ში 397
 ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატი 143
 ნატრიუმის კარბონატისა და ნატრიუმის ჰიდ-
 როკარბონატის განსაზღვრა ნარევეში 392
 ნატრიუმის ნიტროპრუსიდი 496
 ნახშირორჟანგი, განსაზღვრა 137
 ნახშირჟანგი, გაზომვითი განსაზღვრა თუჯ-
 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
 ა-ნიტროზო-β-ნაფტოლი 127
 ნიტროზოფენილპიდროქსილამინი 128, 129
 ნიტროფენოლები 403
 ნიშანდებული ატომების მეთოდი 33
 ნიშნადი ციფრებისადმი მოპყრების წესები 33
 ნორმალუბი 340
 ნორმალუბა, განსაზღვრა 337

ო

ოკლუზია 77, 81, 85
 ოპტიკური სიმკვრივე 282
 ორგანოლითები 94

ოქსიმი 127
ოქსიქინოლინი 129, 222
ორგანული თანდამლექავები 115

ა

პეპტიზაცია 103
პერმანგანატმეტრია 439 და შემდ.
პეტროგრაფიული ანალიზი 18
პიკნომეტრი 16
პიპეტები 165
გაზური 525
მშთანთქმელი 525
პირიტი, გოგირდის განსაზღვრა 194
პიროკატეზინური იისფერი 503
პოლარიზაცია 230
პოლაროგრაფები 256, 260, 261, 262
პოლაროგრაფი 266 და შემდ.
პოლაროგრაფიული ანალიზი 254 და შემდ.
აპარატურა 266
მეტალების 259
ორგანული შენაერთების 265
რაოდენობითი 257
თვისებითი 254
პოლარომეტრია 19
პოლიმერები, ელექტრონგაყვლითი 96
პოტენციალი
ალდგენის (გამოყოფის) 256, 257 (ცხრ.)
დამჟანგავი 407, 408, 409
ელექტროდის 230
ნახევარტალის 256
ნახტომის 510
ნორმალური (სტანდარტული) 232
პოტენციომეტრიული ანალიზი 17, 509
პრეცეზიული ფოტომეტრია 17, 18, 278 და
შემდ.

ბ

რადიკალები 122
რადიკტივაციური მეთოდი 21
რადიკტიური იზოტოპების მეთოდი 19, 20
რეაქტივები 170
რეაქციის სიჩქარე 335
დიფერენციალური განტოლება 437
რედუქტორები 431, 461
რეიტერი 150
რენტგენ-სპექტროგრაფიული ანალიზი 19
რეოსტატები 244
რეფრაქტორები 18
რიგი
დამჟანგავი პოტენციალების 409
კათიონების 94
მაგნის 232
რკინა, განსაზღვრა 183
კულორიმეტრიული 299
პერმანგანატმეტრიული 443
სილიკატი 432, 547, 548

586

რკინა
კრომატმეტრიული 462
წონითი 183, 188
რკინის სულფოსალიცილური კომპლექსი 501

ს

საზომი კოლები 166
სასწორები 146 და შემდ.
ანალიზური 146 და შემდ.
აგებულება 149
დემუფერული 157
ერთჯამიანი 159
მგრძნობიარობა 148, 153
მედევობა 149
მოთხოვნები 148
ნულოვანი წერტილი 152, 156
სისწორე 149
წონასწორობის წერტილი 152, 156
მოვლის წესები 150
ტორზიული 159
საწყისი ნივთიერებები 338
არგენტუმეტრია 487
მჟავებითა და ფუფეებით გატიტვრა 384, 389
პერმანგანატმეტრია 441
სახამებელი 471
სილიკატები 538
სილიციუმმჟავა, განსაზღვრა 138, 542
სილიციუმმოლიბდენის მჟავა 426
სინჯური ანალიზი 488
სკალის მეთოდი 291
ს მ ი ს მეთოდი 552
სპექტროფოტომეტრები 297, 298
სპექტროფოტომეტრია 17, 276
სპექტროპროექტორები 19
სპილენძი, განსაზღვრა
თიბერში 250
ელექტროწონითი 247
იოდმეტრიული 177
მინარევეებისა ნიკელში 252
სულფატები
განსაზღვრა მეტალებში 438
დალექვა 116
ხსნადობა მჟავებში 56
ხსნადობის ნამრავლი 117 (ცხრ.)
სულფონაზშირი 93
სულფოსალიცილური კომპლექსი რკინის 501
სტანდარტული ნიშნები 340
სტანდარტული სერების მეთოდი 291
სტიბიუმი, განსაზღვრა 536

ტ

ტალღები პოლაროგრაფიული 255
ტიტანი, განსაზღვრა
კოლორიმეტრიული 302
სილიკატი 447, 548
ტიტრი 311, 336

ტრილონი 'B' 504
 ტრილონმეტრია 504
 ტურბიდიმეტრია 278
 ტუტე მეთალები, განსაზღვრა 549, 554
 თიხებში 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 დ ე ი ს
 კანონი 270
 რიცხვი 270, 412
 ფაქტორი
 გადათელის 188, 336
 ინტენსივობის 421
 ფენილანტრანის მკავე 425, 460
 ფენოლფტალინი 358
 ფენოლწითელი 358, 361
 ფეროქრომიზმდენი, 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.
 ფუჟები 345
 ფტორმეტრია 498

ქ

ქაღალდი
 მაცივრებზე 105, 209
 მომზადება 105, 209
 ფილტრის 176
 ქემილუმინესცენცია 518
 ქვარტირება 539
 ქინიდირონი 511
 ქლორი, განსაზღვრა ორგანულ შენაერთებში
 497
 ქლორიდები, განსაზღვრა 494
 აღსორბედილი ინდიკატორებით 492

ქლორიდები

გატიტრით 489, 494
 მერკურიმეტრიული 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
 მოლეკულური აღსორბედილი 89
 სტატიკური 89
 ქრომატომეტრი 459
 ქრომატები, კულონომეტრიული გატიტრება 274
 ქრომი, განსაზღვრა 533
 ქრონომეტრიული ხერხი 437
 ქსილენური ნარინჯი 503

შ

შევენარის სასწორი 112
 შენაღობები
 ტიპოგრაფიული, ანალიზი 534
 ფერადი, ანალიზი 534
 შენიღბვა 59, 132, 133, 505
 შთანქმის სპექტრები 283
 შიგომპლექსური ნაერთები 124
 შუქფილტრები 248

ჩ

ჩანაცვლების მეთოდი 328
 ჩართვის ნაერთები 471

ც

ცემენტაცია 241
 ც ე ტ ი ს მეთოდი 89

ძ

ძაბვა
 გაღვანა ელექტროლიტურ დალექვაზე, 233
 დაშლის 230
 ძირითადი ნივთიერებები, იხ. საწყისი ნივთიერე-
 ბები
 ძმარმევა, განსაზღვრა 396

წ

წარმოქმნილი რეაქტივების მეთოდი 101
 წერტილი
 გატიტრის დამთავრების 315
 მკვიფალენტობის 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 ნაშრაველი 342
 სიხისტე
 არაკარბონატული 395
 გრადუსით 396
 ღრუბითი 330
 კარბონატული 395
 კომპლექსონმეტრიული განსაზღვრა 506
 სიერით 396, 506
 ქიმიურად დაკავშირებული 137
 პიგროსკოპიული 175
 წყალბადის ზეცანგი, განსაზღვრა 449
 წყალბადი, განსაზღვრა 525
 წყალბადური კავშირი 128
 წყალბადური მაჩვენებელი (pH) 341
 გავლენა დამყვანვე პოტენციალზე 416
 გამოთვლის გრაფიკული მეთოდი 354
 კოლორიმეტრიული განსაზღვრა 403
 ფოტომეტრიული განსაზღვრა 402
 ჰიდროქსიდების წყალბადის იონების კონ-
 ცენტრულია 119 (ცხრ.)
 წყლის იონური ნაშრაველი 342
 წყლის სიხისტე, განსაზღვრა 330, 395, 506

ბ

პურპული ქიმიური 160 და შემდ.
 გასუფთავება 173
 კვარცის 161
 მინის 160
 საზომი 162
 პლატინის 166
 ფიფქურის 161

ბ

ხელატური კავშირი (ბმა) 124
 ხელატური ნაერთები 124
 ხსნადობის ნაშრაველი 47
 სულფიდების 117 (ცხრ.)

ხსნადობა ნალექების 44 და შემდ.
 გამხსნელების მოქმედება 64
 გარეშე იონების გავლენა 67
 ზღვარი 50
 მკავეში 54
 ტემპერატურაზე დამოკიდებულება 66
 ფიზიკურ პირობებზე დამოკიდებულება 64
 ხსნარები
 აორთქლება, ამოშრობა 175
 ხსნარები
 ბუფერული 352
 გამრეცხი, შერჩევა 103
 გატირული 311, 388
 ნორმალის განსაზღვრა 337
 კოლოიდური 73
 კონცენტრაცია წყალბადის იონების 341
 და შემდ.
 იონური ძალა 68
 მოცულობის გაზომვა 100, 162, 163
 მკავეების 343
 მუდვიანობის რეგულირება 505
 მყარი 83
 მშთანთქმელები გაზური ანალიზისათვის 529
 ნატრიუმის ტუტის 390
 ნორმალობა 311
 ოპტიკური სიმკვრივე 282, 284
 სამუშაო
 აღმდგენლების 433
 ვერცხლისწყლის ნიტრატის 497
 იოდის 469, 472
 კალიუმის ბრომატის 463
 კალიუმის ბიქრომატის 459
 კალიუმის პერმანგანატის 439
 მარილმკავეს 388
 ნატრიუმის თიოსულფატის 469, 470, 473
 ტუტეების 388

სტანდარტული 312
 ფერი 283
 ფუძეების 346
 შეფერვის ინტენსივობა 281, 291

ა

პალგენები, განსაზღვრა 139, 141
 პალნიუმი 19
 პ ე ი გ ე რ ი ს მრიცხველი 90
 პეტეროპოლიმეცები 280
 პიდროფანგები, დალექვა 118
 დალექვის pH 119, 120 (ცხრ.)
 პომოგენური დალექვა 101

შინაარსი

წინასიტყვაობა	
შესავალი	3
თავი 1. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზის ამოცანები და მეთოდები	7
§ 1. რაოდენობითი ქიმიური ანალიზი, მისი მნიშვნელობა და განვითარება	7
§ 2. ზოგადი ქიმიური ანალიზი და ფიზიკური ანალიზი	7
§ 3. მთავარი კომპონენტებისა და მინარევების განსაზღვრა	12
§ 4. ქიმიური ანალიზის ფიზიკური მეთოდები	14
§ 5. რაოდენობითი ანალიზის ქიმიური მეთოდების კლასიფიკაცია	15
§ 6. ანალიზის სიზუსტე, მგრძნობიარობა და დრო	22
	27

ნაწილი პირველი

რეაქციის პარამეტრის რაოდენობის გაზომვაზე დაყრდნობით მეთოდები

გ ა ნ ყ ფ ი ლ ე ბ ა I. გრავიმეტრიული (წონითი) ანალიზი და ელემენტების დაცე- ლების მეთოდები	
თავი 2. ნალექების ხსნადობა	41
§ 7. ელემენტების ფაზური დაცილების მეთოდები	43
§ 8. ნალექებისადმი წაყენებული მოთხოვნები რაოდენობით ანალიზში	43
§ 9. ხსნადობის ნამრავლი	46
§ 10. ნალექების ხსნადობა ჭარბი საერთო იონების თანაობისას	50
§ 11. ნალექების ხსნადობა მკვდრებში	54
§ 12. ნალექების ხსნადობა კომპლექსწარმოქმნელების თანაობისას	59
§ 13. ნალექთა ხსნადობის დამოკიდებულება ფიზიკურ პირობებზე	64
თავი 3. მყარი ფაზის წარმოქმნის პირობები და გამყოფი ზედაპირის თვისებები	72
§ 14. კრისტალური და ამორფული ნალექები	72
§ 15. თანდალექვის მოვლენების ზოგადი დამახასიათებელი	75
§ 16. ამორფული ნალექების წარმოქმნა და ადსორბცია ზედაპირზე	78
§ 17. ოკლუზია	81
§ 18. ქრომატოგრაფიული ანალიზი; იონური გაცვლა	88
თავი 4. დალექვის პირობები და წონითი ფორმის მიღება	97
§ 19. დალექვის პირობები და ნალექების გარეცხვა	97
§ 20. წონითი ფორმის მიღება	106
§ 21. თანდალექვის მოვლენის გამოყენება რაოდენობითი ანალიზში (დალექვა კო- ლექტორთან)	113
§ 22. არაორგანული დამლექვები	116
§ 23. ორგანული დამლექვები	122
§ 24. კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენება შემნილობაზე საშუალებად	132
თავი 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
თავი 6. ხელსაწყოები, ჭურჭელი და რეაქტივები	146
§ 28. ანალიზური სასწორის აგებულება	146
§ 29. აწონის ტექნიკა	152

§ 30. ქიმიური მინა, კვარცი და ფაიფური	169
§ 31. საზომი ქურქელი	162
§ 32. პლატინისა და სხვა მეთალების ნაკეთობანი	166
§ 33. მიერთ- და ულტრაშიკრორაოდენობითი ანალიზი	169
§ 34. ქიმიური რეაქტივები	170
თ ა ვ ი 7. წონითი ანალიზის ოპერაციების ტექნიკა	173
§ 35. ანალიზისათვის ხსნარებისა და ქურქლის მომზადება	173
§ 36. დაღეჭვა და გაფილტვრა	175
§ 37. ნალექების გახურება	178
თ ა ვ ი 8. წონითი განსაზღვრის მაგალითები	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	221
§ 48. წყლის განსაზღვრა	224
გ ა ნ ყ 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 დაღეჭვის ზოგადი დახასიათება	228
§ 50. ძაბვის მნიშვნელობა მეთალების ელექტროლიზური გამოყოფის დროს	230
§ 51. მეთალების დაღეჭვის ფიზიკური პირობები	235
§ 52. მეთალების დაღეჭვის ქიმიური პირობები	237
§ 53. შიგა ელექტროლიზი	241
§ 54. მეთალების ელექტროლიზით დაცილება ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებით	243
თ ა ვ ი 10. ელექტროწონითი განსაზღვრის მაგალითები	244
§ 55. ხელსაწყოები და მუშაობის ტექნიკა	244
§ 56. სპილენძის განსაზღვრა	247
§ 57. ტყვიის განსაზღვრა	251
§ 58. სპილენძის მინარევის განსაზღვრა მეთალურ 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 მაგალითები	299
§ 66. რკინის განსაზღვრა	299
§ 67. ტიტანის განსაზღვრა	302
§ 68. ტყვიის განსაზღვრა	305

ნ ა წ ი ლ ი მ ე ო რ ე

ბიბლიოგრაფიული (მოცულობითი) ანალიზი. რეაქტივის რამდენობის
განსაზღვრის დახმარებით გამოდგება

თ ა ვ ი 14. მოცულობითი ანალიზის ზოგადი დებულებანი	311
§ 69. მოცულობითი ანალიზის მეთოდების ზოგადი დახასიათება	311
§ 70. ეკვივალენტობის წერტილი. ინდიკატორები	314
§ 71. მოცულობითი ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია	318
§ 72. გატიტრების სიზუსტე	320
§ 73. ჩანაცვლების მეთოდი და ნაშთების მეთოდი	328
§ 74. გაანგარიშებანი მოცულობით ანალიზში	331
§ 75. სამუშაო გატიტრული ხსნარების ნორმალუზის განსაზღვრა	337
თ ა ვ ი 15. მჟავებს, ფუჭეებისა და მარილთა ხსნარების წყალბად-იონთა კონცენტრაცია	341
§ 76. წყალხსნარების წყალბად-იონთა კონცენტრაცია	341
§ 77. მჟავების და ფუჭეების ხსნარები	343
§ 78. სუსტ მჟავათა და ძლიერ ფუჭეთა მარილები	346
§ 79. ბუფერული ხსნარები	352
§ 80. ხსნართა pH-ის გამოთვლის გრაფიკული წესი	354
თ ა ვ ი 16. მჟავებით და ფუჭეებით გატიტრება (ნეიტრალიზაციის მეთოდი)	358
§ 81. ინდიკატორის ფერის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე	358
§ 82. ინდიკატორების შერჩევა მჟავებითა და ტუტეებით გატიტრებისას	363
§ 83. გატიტრების მრუდები	367
§ 84. ფუჭე-მჟავური გატიტრების ცდომილება	373
§ 85. ფუჭე-მჟავური გატიტრება არაწყალხსნარებში	382
თ ა ვ ი 17. მჟავებითა და ფუჭეებით გატიტრების მავალითები	383
§ 86. მჟავას სამუშაო გატიტრული ხსნარის დამზადება	383
§ 87. ტუტის სამუშაო გატიტრული ხსნარის დამზადება	388
§ 88. Na_2CO_3 -ისა და NaHCO_3 -ის განსაზღვრა	391
§ 89. Na_2CO_3 -ისა და NaOH -ის ნარევეში განსაზღვრა	394
§ 90. წყლის კარბონატული სიხისტის განსაზღვრა	395
§ 91. ძმარმჟავას განსაზღვრა, ნატრიუმის აცეტატის გატიტრება არაწყალხსნარში	396
§ 92. ამიაკის განსაზღვრა	398
§ 93. ბორის მჟავას განსაზღვრა	401
§ 94. pH-ის ფოტომეტრიული განსაზღვრა	402
§ 95. ინდიკატორების (მჟავათა ტიპის) შეფერვის ვადისვლის ინტერვალის განსაზღვრა	404
თ ა ვ ი 18. ჟანგვა-აღდგენის მეთოდები	407
§ 96. ლავანგის პოტენციალი	407
§ 97. ხსნარის pH-ის გავლენა ლავანგის პოტენციალზე	416
§ 98. ლავანგისა და აღდგენის შეუღლებული რეაქციები	418
§ 99. ლავანგვა-აღდგენის მეთოდში გამოყენებული ინდიკატორები	421
§ 100. წინასწარი აღდგენის მეთოდები	426
§ 101. აღმდგენების სამუშაო ტიტრირის ხსნარები	433
§ 102. რეაქციის სიჩქარე. ანალიზის კინეტიკური და კატალიზური მეთოდები	435
თ ა ვ ი 19. პერმანგანატით გატიტრება (პერმანგანატმეტრია)	439
§ 103. კალიუმის პერმანგანატის სამუშაო ტიტრირის ხსნარის დამზადება	439
§ 104. რკინის განსაზღვრა	443
§ 105. კალციუმის განსაზღვრა	447
§ 106. წყალბადის ზეჟანგის განსაზღვრა	449
§ 107. მანგანუმის განსაზღვრა	451
თ ა ვ ი 20. ბიქრომატი, ბრომატითა და ვანადატით გატიტრება. თხევადი ამალგამებისა და რედუქტორების გამოყენება	456
§ 108. ბიქრომატი, ბრომატითა და ვანადატით გატიტრების მეთოდების ზოგადი დახასიათება	456

§ 109. ბიქრომატიზმ გატიტერა (ქრომატიტერია)	457
§ 110. ბრომატიზმ გატიტერა (ბრომატიტერია)	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. მჟავების 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)	488
§ 118. ვერცხლის მარილების, კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდის ხსნარებით გატიტერის მაგალითები	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. ელექტროდების წერტილის დადგენის ელექტროქიმიური და ოპტიკური (აბრატურული) მეთოდები, ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები	503
§ 123. ელექტროქიმიური მეთოდები	503
§ 124. ფოტოტურბიდომეტრიული გატიტერა	514
§ 125. ავტომატური გატიტერა	516

ნ ა წ ი ლ ი მ ე ს ა მ ე

ბაზმებისა და რთული მასალის ანალიზი

თ ა ვ ი 24. გაზთა ანალიზი	521
§ 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
ლოგარიტმები და ანტილოგარიტმები	575
საგანთა საძიებელი	581

რედაქტორი გრ. ს ა ლ ა რ ი ძ ე
გამომცემლობის რედაქტორი დ. ღ ე ლ ე ყ ვ ა
ტექნიკური ი. ხ უ ც ი შ ვ ი ლ ი
კორექტორი მ. ვ ა ნ ე ი შ ვ ი ლ ი

ხელმოწერილია დასაბეჭდად 19/V-75
ქაღალდის ფორმატი 70X108/16
ნაბეჭდი თაბახი 52,15
სააღრიცხვო-საგამომცემლო თაბახი 48,15

შეკვეთა 1756

ტირაჟი 2000

ფასი 2 მან. 15 კაბ.

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