

მ. ბრიგალაშვილი, ე. კაკაბაძე



ანალიზური ქიმია

ილენტიფიცირებისა და დასილების მეთოდები



ქ. ბრიგადაშვილი ე. კაკაბაძე

ანალიზური ქიმია

იდენტიფიცირებისა და დაცილების მეთოდები



თბილისის
უნივერსიტეტის
გამომცემლობა

წინამდებარე ნაშრომში განხილულია ნივთიერების აღმოჩენის, იდენტიფიცირების და დაცვების როგორც კლასიკური, ისე თანამედროვე მეთოდები.

სახელმძღვანელო განკუთვნილია საბუნებისმეტყველო მიმართულების (ქიმიის, ბიოლოგიის, გეოლოგიის) და მედიცინის (ფარმაციის) ბაკალავრიატის სტუდენტებისათვის, აგრეთვე მაგისტრანტებისა და ამ საკითხით დაინტერესებულ პირთათვის.

რედაქტორი ქიმიის მეცნ. ასოც. პროფ. თინათინ რუსეიშვილი
რეცენზენტები ქიმიის მეცნ. ასოც. პროფ. მ. ჭანტურია
ქიმიის მეცნ. დოქტორი ვ. გვახარია

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2010

ISBN 978-9941-13-182-4

წინასიტყვაობა

თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნიკის პროგრესის შესაბამისად ვითარდება და ღრმავდება ანალიზური ქიმიის თეორიული საფუძვლები, ფართოვდება მისი პრაქტიკული გამოყენების სფეროები. ბუნებრივია, ცვლილებები და პროგრესი ადეკვატურად უნდა აისახოს სასწავლო პროგრამებსა და სახელმძღვანელოებშიც, რათა არ დაირღვეს წონასწორობა მეცნიერების განვითარების დინამიკასა და დისციპლინათა სწავლებას შორის.

ანალიზური ქიმიის ეფექტური მეთოდების გამოყენების გარეშე შეუძლებელია მრეწველობისა და სოფლის მეურნეობის წამყვანი დარგების განვითარება. ანალიზური ქიმიის მეთოდებით ხორციელდება წარმოების ნედლეულის, მზა ნაწარმის, ფარმაცევტული პრეპარატების, კვების პროდუქტების, შხამქიმიკატების ანალიზი და ექსპერტიზა; კოსმოსის და გარემოს (წყალსაცავების, მდინარეების, ტბების, ზღვების და ა.შ.) მონიტორინგი და სხვა.

ანალიზური ქიმიის კლასიკურ და თანამედროვე მეთოდებს დიდი მნიშვნელობა აქვს საბუნებისმეტყველო მეცნიერული დისციპლინების განვითარებისათვის.

დღევანდელი მოთხოვნათა შესაბამისად, ჩვენ შევეცადეთ წინამდებარე სახელმძღვანელოში: „ანალიზური ქიმია (იდენტიფიცირებისა და დაცილების მეთოდები)“, თავმოყრილად, ერთიან სისტემაში გადმოგვეცა ნივთიერების აღმოჩენის, იდენტიფიცირების, დაცილების როგორც კლასიკური, ისე უნიფიცირებული თანამედროვე მეთოდები; მათი შესაბამისი თეორიული საფუძვლები, სემინარული და ლაბორატორიული სამუშაოები, სავარჯიშოებისა და ამოცანების ამოხსნის ხერხები, საკონტროლო ამოცანები და კითხვები სტუდენტთა დამოუკიდებელი მუშაობისათვის.

ქართულ ენაზე ასეთი სახელმძღვანელო ჯერჯერობით არა გვაქვს. გასული საუკუნის 50-60-იან წლებში გამოცემული სახელმძღვანელოები ხელმისაწვდომი უკვე აღარ არის, თანაც მასში განხილული მასალა უკვე არასრულია, მოითხოვს სათანადო შევსებას და განახლებას.

წინამდებარე სახელმძღვანელო შედგენილია საუნივერსიტეტო ქიმიური განათლების სპეციფიკის გათვალისწინებით და განკუთ-

ვნილია საბუნებისმეტყველო მიმართულების (ქიმიის, ბიოლოგიის, გეოლოგიის) და მედიცინის (ფარმაციის) ბაკალავრიატის სტუდენტებისათვის. შეუძლიათ ისარგებლონ მაგისტრანტებმა და ამ საკითხით დაინტერესებულმა მკვლევარებმა.

სახელმძღვანელო მიზნად ისახავს: 1. გააცნოს სტუდენტებს ნივთიერების იდენტიფიცირების და დაცილების კლასიკური და თანამედროვე ინსტრუმენტული მეთოდები, მათი თეორიული საფუძვლები, რათა მათ მიზეზშედეგობრივად (თეორიასთან კავშირში) შეასრულონ და აითვისონ სემინარული და ლაბორატორიული სამუშაოები; 2. მიეცეს სტუდენტებს საფუძვლიანი ცოდნა; ჩამოუყალიბდეთ პრაქტიკული და დამოუკიდებელი მუშაობის უნარ-ჩვევები ანალიზური ქიმიის მთლიანი კურსის სრულყოფილად შესწავლისათვის.

რჩევისა და შენიშვნებისათვის მაღლიერნი დაგვრჩებით.

*ავტორები: ქიმიის მეცნიერებათა
აკადემიური დოქტორები: ქ. გრიგალაშვილი
ე. კაკაბაძე*

შესავალი

1.1. ანალიზური ქიმიის საგანი და ამოცანები. თვისებითი ანალიზის ადგილი ანალიზურ ქიმიაში

ანალიზური ქიმია წარმოადგენს ქიმიის ერთ-ერთ შემადგენელ ნაწილს; ქიმიის სხვა სფეროებისაგან განსხვავებით, ანალიზური ქიმიის მთავარი ამოცანაა ნივთიერებების (გარემომცველი მაკროსამყაროს ობიექტების) ქიმიური *შედგენილობის* და, გარკვეულწილად, *აგებულების* დადგენა.

შედგენილობის დადგენა გულისხმობს რა ნივთიერებას (ატომს, მაკრო და მიკრომოლეკულას, ელემენტარულ ნაწილაკს და ა.შ.) შეიცავს საძიებელი ობიექტი. *აგებულება* – როგორია შემადგენელი კომპონენტების ურთიერთკავშირი და ურთიერთთანაფარდობა. საძიებელი ობიექტი მთლიანობაში აღინერება: ელემენტების სახეობით, მათი რაოდენობით და აგებულებით. აქედან გამომდინარე, ანალიზური ქიმიის ძირითადი მიზანია – თვისობრივად, რაოდენობრივად და სტრუქტურულად დაახასიათოს საკვლევი ობიექტი.

მაშასადამე, ფართო გაგებით, ანალიზური ქიმია არის მეცნიერება ელემენტარული ობიექტების (ატომის, მოლეკულის, იონის, ფორმულური ერთეულის^{*)}, და ა.შ.) გამოცნობის – იდენტიფიცირების, რაოდენობითი შედგენილობის და, გარკვეულწილად, აგებულების (სტრუქტურის) დადგენის მეთოდებისა და საშუალებების^{**} შესახებ.

უფრო მარტივი და ლაკონური განმარტებით, *ანალიზური ქიმია არის მეცნიერება*, რომელიც სწავლობს ნივთიერების ქიმიური *შედგენილობის* აგრეთვე *აგებულების კვლევის* მეთოდებსა და საშუალებებს.

^{*)} მაგალითად: NaCl (ფორმულა) შედგება ნატრიუმის და ქლორის ფორმულური ერთეულისაგან.

^{**} იგულისხმება ხელსაწყო, აპარატურა, რეაქტივები, სტანდარტული ეტალონები და კომპიუტერული პროგრამები.

ანალიზური ქიმია საკვლევი ობიექტის შედგენილობის და სტრუქტურის შესახებ ინფორმაციას ლეზულობს მეთოდების საშუალებით. ამდენად, ანალიზური ქიმიის ძირითადი დანიშნულებაა ქიმიური ანალიზის მეთოდების შემუშავება, სრულყოფა, უნიფიცირება და პრაქტიკული გამოყენება.

ქიმიურ ანალიზში იგულისხმება იმ პროცესთა ერთობლიობა, რომელიც იძლევა ამომწურავ, თეორიულად დასაბუთებულ ინფორმაციას ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის და აგებულების შესახებ.

უნდა განვასხვაოთ ქიმიური ანალიზის მეთოდი და ანალიზის მეთოდიკა.

ქიმიური ანალიზის მეთოდი არის ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის განსაზღვრის უნივერსალური და თეორიულად დასაბუთებული საშუალება. ქიმიური ანალიზის ყველა მეთოდს საფუძვლად უდევს ერთი საერთო პრინციპი – ნივთიერების შედგენილობასა და თვისებებს შორის კავშირი. ანალიზის მეთოდები და საშუალებები ვითარდება მეცნიერებისა და ტექნიკის თანამედროვე მიღწევათა საფუძველზე.

ანალიზის მეთოდიკა არის საკვლევი ობიექტის ანალიზის დანვრილებითი აღწერა შერჩეული მეთოდით. მეთოდიკაში მითითებულია აღმოსაჩენი ან განსასაზღვრავი კომპონენტის, გამოყენებული მეთოდის და საანალიზო ობიექტის სახელწოდება. მაგალითად, მანგანუმის (II) ფოტომეტრული განსაზღვრა ჩამდინარე წყლებში.

ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის შესწავლა გულისხმობს, გაირკვეს, თუ რა ელემენტებისაგან (იონებისაგან) შედგება საძიებელი ობიექტი (თვისებითი ანალიზი) და როგორია მათი რაოდენობა (რაოდენობითი ანალიზი). მაშასადამე, კვლევის მიზანდასახულობის მიხედვით ანალიზური ქიმია იყოფა თვისებით და რაოდენობით ანალიზად.

თვისებითი ანალიზის ამოცანაა: ა) საკვლევი კომპონენტის (იონის) იდენტიფიცირება. ბ) საკვლევი ობიექტის შემადგენელი კომპონენტის (იონის) ე.წ. „აღმოჩენა“. **იდენტიფიცირება** გულისხმობს ნივთიერების (იონის) იდენტიფიკაციას (იგივეობის) დადგენას. ამისათვის წინასწარ სწავლობენ ცნობილი ნივთიერების (იონი) თვისებებს. ორგანული ნივთიერებისათვის ადგენენ აგრეთვე ფიზიკურ პარამეტრებს (მაგ., დუღილის, დნობის ტემპერატურას, სიბლანტეს და სხვ.). შემდეგ იმავე ცდებს ატარებენ საძიებელ ნივთიერებაზე (იონზე) და მიღებულ შედეგებს ადარებენ ერთმანეთს. იდენტიფიკაციის შემთხვევაში ადგენენ უცნობი საანალიზო ნივთიერების ბუნებას (რაობას). იდენტიფიცირების მეთოდი პასუხობს კითხვაზე:

„რა არის ეს ნივთიერება, ან იონი?“

ნივთიერების, იონის აღმოჩენა გულისხმობს საანალიზო ობიექტში ამა თუ იმ კომპონენტის (იონის) არსებობის შემოწმებას. იგი სვამს კითხვას: „არის თუ არა ეს ნივთიერება, იონი (მაგ., Ca^{2+}) საკვლევ ობიექტში?“

ანალიზური ქიმიის შესწავლა იწყება თვისებითი ანალიზით. თავდაპირველად უნდა გაირკვეს შედის თუ არა საკვლევ ობიექტში ეს ნივთიერება, იონი და შემდეგ განისაზღვროს მისი რაოდენობა.

მაშასადამე, თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის მიზანი ერთია: ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის დადგენა (მიკრო მიწარევების კვლევისას თვისებით და რაოდენობით ანალიზს შორის ზღვარი თითქმის იშლება).

თვისებით ანალიზში ნივთიერების რაობის დასადგენად ფართოდ იყენებენ ანალიზური ქიმიის მეთოდებსა და საშუალებებს. ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის შესახებ ზუსტი ინფორმაციის მისაღებად საჭიროა: ა) სწორედ შეირჩეს ნივთიერების აღმოჩენის, იდენტიფიცირების და განსაზღვრის მეთოდები; ბ) თავიდან იქნეს აცილებული ხელისშემშლელ კომპონენტთა გავლენა შენიღბვით, ან დაცილებით; გ) გამოვლინდეს და აღმოიფხვრას ცდომილებები; დ) სტატისტიკურად დამუშავდეს მიღებული შედეგები.

ანალიზის შედეგების სისწორე გარკვეულწილად დამოკიდებულია ანალიტიკოს-პრაქტიკოსის კვალიფიკაციაზე. კატეგორების მიხედვით ძირითადად ანსხვავებენ: ანალიტიკოს-მკვლევარს და ანალიტიკოს-პრაქტიკოსს. ანალიტიკოს-მკვლევარის (მეცნიერის) მოწოდებაა ანალიზური ქიმიის, როგორც მეცნიერების, განვითარება. მისი ამოცანაა: ა) შექმნას სრულყოფილი, თეორიულად დასაბუთებული ანალიზის მეთოდები; ბ) შეიმუშაოს ქიმიური ანალიზის მეთოდების სტანდარტიზაციის და უნიფიცირების პრინციპები; გ) მოგვანოდოს მეთოდების განხორციელების კონსტრუქციული საშუალებები; დ) პრაქტიკულად და შემოქმედებითად შეასრულოს კონკრეტული ობიექტის ანალიზი.

ანალიტიკოს-პრაქტიკოსი ძირითადად ასრულებს კონკრეტული ობიექტის ანალიზს: ტიპურს, მასიურს და ა.შ. მისი ამოცანაა – სწორი ინფორმაცია მიიღოს საანალიზო ობიექტის შესახებ; მუშაობის სტაჟისა და გამოცდილების შესაბამისად შეუძლია თავისი წვლილი შეიტანოს ანალიზის მეთოდის უნიფიცირებაში.

ნივთიერების შედგენილობის დასადგენად გამოიყენება აგრეთვე **სინთეზი**. სინთეზით შეიძლება ახალი ნივთიერების მიღება; სინთეზირებული ნივთიერების დაშლით – შემადგენელ კომპონენტთა თანაფარდობების დადგენა, ე.ი. სინთეზით შეიძლება ანალიზის შედეგის შემოწმება და პირიქით – სინთეზისა – ანალიზის შედეგით.

ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის კვლევის შედეგების საფუძველზე შეიძლება გადანყდეს როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული საკითხები. მაგალითად, დადგინდეს ბუნებრივი და სინთეზური ნივთიერებების ქიმიური ფორმულები; საანალიზო ობიექტში ნივთიერებების (იონების) არსებობის ფორმები და ა.შ.

1.2. ანალიზური ქიმიის მეცნიერული და პრაქტიკული მნიშვნელობა

ანალიზური ქიმიის ფუნდამენტური და გამოყენებითი ასპექტი. ფუნდამენტურ და გამოყენებით დისციპლინებად დაყოფის საყოველთაოდ მიღებული კრიტერიუმი არ არსებობს. კრიტერიუმების – „შეიცნობს“, „შეიმეცნებს“^{*)}, „ქმნის“ – თანახმად, ფუნდამენტური დისციპლინა „შეიცნობს“ ბუნებასა და საზოგადოებაში რეალურად არსებულ მატერიას და მოვლენას; გამოყენებითი სფერო „ქმნის“ მოვლენათა არსში ჩანვდომის მეთოდებს, საშუალებებს, მონოპოლიტებს და სხვ.

ანალიზურ ქიმიას, ისე როგორც სხვა მეცნიერულ დისციპლინებს, გააჩნია მეცნიერული, ფუნდამენტური და გამოყენებითი ასპექტი. ამ მხრივ უნდა განვასხვაოთ **ანალიზური ქიმია** და **ანალიზური სამსახური**.

ნივთიერების ქიმიური შედგენილობა იცვლება ქიმიური გარდაქმნების შედეგად: შედგენილობის ცვლილება იწვევს თვისებების შეცვლას. მაშასადამე, ანალიზური ქიმია სწავლობს აგრეთვე ნივთიერებების გარდაქმნებს და მათ თვისებებს, მაგრამ ქიმიისაგან განსხვავებით მისი მიზანია ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის დადგენა. ანალიზური ქიმია ემყარება **შედგენილობა-თვისების** კავშირის პრინციპს.

ანალიზურ ქიმიას, როგორც ცოდნის სფეროს, აკისრია შემდეგი ძირითადი ფუნქცია: 1. ქიმიური ანალიზის საერთო (ზოგადი) საკითხების გადანყვეტა; 2. ანალიზის მეთოდების შემუშავება; 3. ქიმიური ანალიზის კონკრეტული საკითხის გადანყვეტა.

ანალიზური ქიმია ყველა ამ საკითხს წყვეტს მისი არსებობის მანძილზე დაგროვილი სისტემური ცოდნის საფუძველზე. ანალიზური ქიმია შეიმუშავებს ანალიზის მეთოდების თეორიულ საფუძვლებს, ადგენს ანალიზური მეთოდების გამოყენების დიაპაზონს, მეტროლოგიურ და სხვა მნიშვნელოვან მახასიათებლებს;

^{*)} იგულისხმება მოვლენათა არსში ღრმად ჩანვდომა და არსებულ კანონზომიერებათა აღმოჩენა.

ქმნის ანალიზის საშუალებებს და ადგენს პრაქტიკულად მისი განხორციელების შესაძლებლობებს.

ანალიზური სამსახური სერვისული სისტემაა, რომელიც უზრუნველყოფს განსასაზღვრავი ობიექტის კონკრეტული ანალიზის სრულფასოვნად შესრულებას, ანალიზური ქიმიის რეკომენდებული (სტანდარტული, უნიფიცირებული) მეთოდების გამოყენებით.

ანალიზური სამსახური, როგორც ანალიზური ქიმიის პრაქტიკული გამოყენების სფერო, შეიძლება უშუალოდ არ იყოს დაკავშირებული სამეცნიერო-მეთოდოლოგიურ სამუშაოსთან, მაგრამ ამ სფეროში მოღვაწე ანალიტიკოსი შემოქმედებითად უნდა აწარმოებდეს ანალიზს და სრულყოფდეს მეთოდს.

ანალიზური ქიმიის და ანალიზური სამსახურის გაიგივება არ შეიძლება, რადგან ამით მცირდება ანალიზური ქიმიის, როგორც მეცნიერების როლი, სუსტდება ანალიზური სამსახურის ფუნდამენტი.

ანალიზური სამსახური ფუნქციონირებს სოფლის მეურნეობის, მრეწველობის, გარემოს დაცვის, ჯანდაცვის, კოსმოსური სივრცის, აერონავტიკის და ა.შ. კვლევის სფეროებში.

ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიები ფუნქციონირებენ სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტებსა და უმაღლეს სასწავლებლებში. ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიების საქმიანობას დიდი მნიშვნელობა აქვს სახელმწიფოსთვის.

ანალიზური ქიმიის კავშირი სხვა მეცნიერულ დისციპლინებთან. უპირველესად, უნდა აღინიშნოს ანალიზური ქიმიის როლი ქიმიის განვითარების საქმეში: ანალიზური ქიმიის მეთოდების გამოყენებით წარმოებს ელემენტების ატომური მასების და ეკვივალენტების განსაზღვრა, ნივთიერების ქიმიური ფორმულების დადგენა, ხსნარებში იონთა არსებობის ფორმების გარკვევა და ა.შ. ანალიზურ ქიმიას მნიშვნელოვანი წვლილი მიუძღვის სხვა მეცნიერული დისციპლინების განვითარების საქმეში: ნიადაგის, მინერალის, ქანის, ბუნებრივი წყლების და სხვა ობიექტების ქიმიური შედგენილობის დადგენა და ელემენტთა შორის ფუნქციონალური დამოკიდებულების ცოდნა გარკვეულ დახმარებას უწევს საბუნებისმეტყველო დისციპლინებს საკვანძო საკითხების გადაწყვეტაში. ანალიზური ქიმიის მიღწევებზეა დაფუძნებული გეოლოგიის, გეოფიზიკის, ბიოლოგიის, ჰიდროლოგიის, კოსმოლოგიის და სხვა დარგების განვითარება.

ანალიზური ქიმიის განვითარებაზე, თავის მხრივ, დიდ გავლენას ახდენს ქიმიის დარგები და სხვა მომიჯნავე მეცნიერული დისციპლინები. მაგალითად, ორგანული რეაგენტების გამოყენებამ საგრძნობლად გაზარდა ნივთიერების იდენტიფიცირების და დაცილების შესაძლებლობა, განსაზღვრის მგრძნობიარობა, სელექ-

ტურობა და სისწრაფე. ანალიზურ ქიმიას მჭიდრო კავშირი აქვს ფიზიკასთან. ფიზიკის დარგების – სპექტროსკოპიის, ოპტიკური, რენტგენული, ბირთვული ფიზიკის მიღწევების გამოყენების შედეგად აშკარად გაუმჯობესდა ანალიზური განსაზღვრების სისწრაფე, ავტომატიზაციის შესაძლებლობა, სელექტურობა და ა.შ. შემუშავდა ახალი ინსტრუმენტული მეთოდები: პოტენციომეტრია, ვოლტამპერმეტრია, ატომურ-აბსორბციომეტრია, სპექტროფოტომეტრია და ა.შ. სხვა დისციპლინებთან კონტაქტის ზღვარზე შეიქმნა ახალი ჰიბრიდული მეცნიერული დისციპლინები: ბიოქიმია, გეოქიმია, ჰიდროქიმია, კოსმოქიმია. მაშასადამე, თანამედროვე ეტაპზე ანალიზური ქიმია გახდა დისციპლინათაშორისი მეცნიერება.

სოფლის მეურნეობასა და მრეწველობაში გამოყენება. ანალიზური ქიმიის ეფექტური მეთოდების გამოყენების გარეშე შეუძლებელია სოფლის მეურნეობის და მრეწველობის წამყვანი დარგების განვითარება. ანალიზური მეთოდები გამოყენებულია წარმოების ტექნოლოგიური პროცესების სწორად წარმართვისთვის, ნედლეულის და მიღებული პროდუქტის ხარისხის შეფასებისთვის და ა.შ. ანალიზური ქიმიის მეთოდების გამოყენებით ხორციელდება გარემოს კვლევა და მონიტორინგი, სამედიცინო და სასამართლო ექსპერტიზები, საკვები პროდუქტების, ფარმაცევტული პრეპარატების, სასუქების და სხვა ანალიზი. ანალიზური კონტროლი აუცილებელია ახალი წარმოების ათვისებისათვისაც.

წარმოების კონტროლში გამოყენებული მეთოდების **მნიშვნელოვანი ფაქტორებია: ექსპრესულობა (სისწრაფე), ავტომატიზაციის და ოპტიმიზაციის შესაძლებლობა, ეკონომიურობა.** ამ ფაქტორთა გათვალისწინებით შემუშავებული ინსტრუმენტული მეთოდები საშუალებას იძლევა თვალყური ვადევნოთ ტექნოლოგიური პროცესების დინამიკას, საკვები პროდუქტების ხარისხს და ა.შ. ანალიზური კონტროლის ღირებულება საერთოდ დიდი არაა. მაგალითად, მეტალურგიაში ის არ აღემატება პროდუქციის საერთო ღირებულების 1%-ს (უფრო ხშირად შეადგენს 0,3-0,7%-ს). ქიმიური კონტროლის დამატებითი ხარჯები შეიძლება ანაზღაურდეს გამოშვებული პროდუქციის ხარისხის გაუმჯობესებით, რაც შეიძლება მიღწეულ იქნეს ტექნოლოგიური პროცესების სტაბილურობით.

ანალიზური ქიმიის განვითარების სტიმული და თანამედროვე პრობლემები. ანალიზური ქიმიის, როგორც მეცნიერული დისციპლინის, დინამიური განვითარების სტიმულს წარმოადგენს **პრაქტიკა.** თანამედროვე ტექნიკური პროგრესი გარემოს ანთროპოგენური გაბინძურების პრობლემების გადაწყვეტა და სხვა მოითხოვს ქიმიური კონტროლის ტექნიკური დონის ამაღლებას, ანალიზური ქიმიის მეთოდების სიზუსტის, მგრძობიარობის, სელექტიურობის, სისწრაფის

გაზრდას. წარმოების ტემპის ზრდა განაპირობებს ავტომატიზაციის, დისტანციური მართვის შესაძლებლობას.

ამჟამად, ანალიზური ქიმია ვითარდება სხვადასხვა მიმართულებით: იზრდება ქიმიურ ანალიზში ფიზიკური და ბიოლოგიური მეთოდების შემუშავების და გამოყენების ტემპები. ფართოვდება ანალიზის ავტომატიზაცია, შედეგების მათემატიკური დამუშავება და კომპიუტერიზაცია. იქმნება ლოკალური, დისტანციური, დისკრეტული, ნივთიერების დაშლის გარეშე ანალიზის ხერხები და საშუალებები. მუშავდება მეთოდების მგრძობიარობის, სელექტურობის და სისწრაფის გაზრდის ახალი შესაძლებლობები, ბუნებრივ ობიექტებში შემადგენელი კომპონენტების არსებობის ფორმების დადგენის მეთოდები. ფართოდ ინერგება კომპიუტერული სისტემის, ლაზერის სხივების და სხვათა გამოყენების შესაძლებლობები, რის შედეგადაც მნიშვნელოვნად იზრდება ანალიზური კონტროლის როლი გარემოსა და კოსმოსის ობიექტების კვლევის საქმეში.

ანალიზური ქიმიის განვითარების სტიმულად ითვლება აგრეთვე **ანალიტიკოს-მკვლევრის მიერ ახლის ძიების უნარი და ინტერესი**. ა. პუანკარე წერდა: „მეცნიერი ბუნებას იკვლევს არა იმისათვის, რომ ეს სასარგებლოა, არამედ იმიტომ, რომ ეს ანიჭებს მას სიამოვნებას“.

ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესების ავტომატიზაციამ, ნივთიერებათა განსაზღვრის ოპტიმიზაციამ, ახალ ხელსაწყო-აპარატურაზე ავტომატიური გამოთვლითი მანქანების დამონტაჟებამ და კომპიუტერიზაციამ კიდევ უფრო ეფექტური გახადა ტექნოლოგიური პროცესების კონტროლი; შეამსუბუქა ანალიტიკოსთა შრომა მრავალპროცედურიან ანალიზებზე; გაამარტივა და დააჩქარა ანალიზი, მაგრამ ეს იმას არ ნიშნავს, რომ თანამედროვე ქიმიური ანალიზი წარმოადგენს „ხელსაწყო-აპარატის“ ლილაკზე მხოლოდ თითის დაჭერას და თითქოს ის ძირითადად ეფუძნება „ელექტრონიკას“. ამჟამად, ანალიტიკოს-მკვლევარს და ანალიტიკოს-პრაქტიკოსს უფრო მეტი პასუხისმგებლობა აკისრია, რამდენადაც ქიმიური, ფიზიკური, ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებით აღძრული, „ანალიზური სიგნალიდან“ სწორი ინფორმაციის მიღება, დამუშავება, მეცნიერული დასაბუთება, ადგილზე წამოჭრილი პრობლემების გადაწყვეტა უფრო ღრმა ცოდნასა და გამოცდილებას მოითხოვს. ამდენად, ანალიზის კლასიკურ მეთოდებს არ დაუკარგავს თავისი მეთოდოლოგიური და დიდაქტიკური ფუნქცია მაღალკვალიფიციური ანალიტიკოსების ჩამოყალიბების საქმეში.

თანამედროვე ეტაპზე ანალიზური ქიმიის ძირითადი მიზნები და პრობლემები შეიძლება შემდეგნაირად ჩამოვყალიბოთ:

1. **თეორიის სფეროში:** ანალიზური ქიმიის თეორიის განვითარება ახალი (ქიმიური, ფიზიკური, ფიზიკურ-ქიმიური, ბიოლოგიური) მეთოდებისა და პრაქტიკის მოთხოვნათა შესაბამისად; სისტემის პარამეტრების და სხვა გათვლების წარმოება ალგორითმებისა და გამოთვლითი ტექნიკის გამოყენებით.

2. **მეთოდურ ასპექტში:** ავტომატიზაციის დანერგვა ანალიზურ კონტროლში პრინციპულად ახალი მეთოდების გამოყენებით, რომელთა საფუძველს წარმოადგენს შედგენილობა-თვისებას შორის კავშირი.

3. **მეთოდების გამოყენების ასპექტში:** ანალიზის სიზუსტის და მეთოდის მგრძობიარობის გაზრდა, ახალი მეთოდების შემუშავება, რომელიც გამორიცხავს ხელისშემშლელ კომპონენტთა დაცილების აუცილებლობას. ანალიზის ექსპრეს-მეთოდების მოწოდება, რომლებიც გამოიყენება იქნება ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესების კონტროლისათვის.

ძალზედ მნიშვნელოვანია **დროში მიმდინარე პროცესების კვლევა:**

ა) კონტროლი მაკროსკოპულ ნაკადზე წარმოების ტექნოლოგიური პროცესის მიმდინარეობის დროს.

ბ) მოლეკულური გადაჯგუფების ხასიათის, მექანიზმის და სისწრაფის დადგენა.

გ) საანალიზო ობიექტის (იზოტოპური, ელემენტური, ფაზური, იონური, სტრუქტურულ-ჯგუფური, თვისებითი და რაოდენობითი) შედგენილობის დადგენა.

დ) ნივთიერების სტრუქტურის განსაზღვრა, ე.ი. მოლეკულაში შემავალ ელემენტარულ ნაწილაკთა შორის კავშირის და ურთიერთგანლაგების გარკვევა. მყარი სხეულის ზედაპირსა და მთელ მოცულობაში არაერთგვაროვნების აღმოჩენა (მაგალითად ელემენტთა განაწილება ფენებს შორის, რომელიც ხორციელდება ლოკალურ-განაწილებითი ანალიზით).

ე) ულტრამიკრო, მაგალითად $10^{-10} - 10^{-11}\%$ ნივთიერების აღმოჩენა და განსაზღვრა. ორგანული ნივთიერებების მაკრო- და მიკროანალიზის მეთოდების შემუშავება. დისკრეტული და არადისკრეტული, დისტანციური ანალიზის მეთოდების შემუშავება და სრულყოფა.

ანალიზური ქიმიის მეთოდების სიმრავლე და მრავალსახეობა განპირობებულია საანალიზო ობიექტის ბუნებით და მრავალფეროვნებით.

ანალიზური ქიმიის მეთოდებს, როგორც ინფორმაციის წყაროს, ფართოდ იყენებს ქიმიური, გეოლოგიური, ბიოქიმიური, მეტალურგიული, აგრონომიული, მედიცინის და სხვა დარგები.

1.3. ანალიზური ქიმიის განვითარების მოკლე ისტორია

ანალიზურმა ქიმიამ განვითარების ხანგრძლივი დრო განვლო. ჯერ კიდევ უძველეს ხანაში კეთილშობილი ლითონების სისუფთავის შესამოწმებლად ფართოდ იყენებდნენ ე.წ. “სინჯარულ მეთოდს”, ატარებდნენ მადნების, შენადნობების სამკურნალო პრეპარატების და სხვათა ანალიზს.

ანალიზური ქიმია, როგორც მეცნიერული დისციპლინა ჩამოყალიბდა XIX საუკუნეში. ჯერ კიდევ XVIII საუკუნეში აღმოჩენილი იყო სტექიომეტრიის (ი. რიხტერი), შედგენილობის მუდმივობის (ჟ. პრუსტი), ნივთიერების მასის მუდმივობის (მ. ლომონოსოვი, ა. ლავუაზიე) კანონები. ქიმიკოს-ანალიტიკოსებს უკვე გააჩნდათ ნივთიერების თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის მეთოდები. დახვეწილი იყო ნივთიერების დალექვის და დაცილების პროცესები. საფუძველი ეყრებოდა გაზურ ანალიზს.

ანალიზური ქიმიის განვითარებაში დიდი ღვაწლი მიუძღვის ინგლისელ მეცნიერ **რ. ბოილის (1627-1691 წ.წ.)**. მან შეიმუშავა საერთო წარმოდგენები ანალიზის შესახებ, საფუძველი ჩაუყარა თვისებითი ანალიზის „მშრალ“ მეთოდს, სისტემაში მოიყვანა მანამდე ცნობილი აღმომჩენი რეაქციები და მოგვანოდა ახალიც (ამიაკის, ქლორის და ა.შ. შესახებ). მან პირველმა გამოიყენა რეაქტივად გოგირდწყალბადი კალისა და ტყვიის კატიონების დასაცილებლად, მჟავებისა და ტუტეების აღმოსაჩენად – ლაკმუსი და სხვ. ანალიზური ქიმიის განვითარების ისტორია დაკავშირებულია რუსი მეცნიერის **მ.ვ. ლომონოსოვის (1711-1765 წ.წ.)** სახელთან.

ლომონოსოვი, რომელიც ცნობილია როგორც ფიზიკური ქიმიის ფუძემდებელი, შესანიშნავი ანალიტიკოსიც იყო. იგი კვლევის დროს იყენებდა სასწორს. პირველმა გამოიყენა მიკროსკოპი ქიმიური მიზნებისათვის და საფუძველი ჩაუყარა მიკროკრისტალოსკოპურ მეთოდს, აღმოაჩინა ნივთიერების მასის მუდმივობის კანონი. მიკროკრისტალოსკოპური მიმართულებით კვლევა გააგრძელა **ტ. ლოვიც-მა (1757-1804 წ.წ.)**. მან აღმოაჩინა ნახშირის ადსორბციის უნარი, რომელიც საფუძვლად დაედო ქრომატოგრაფიულ მეთოდს.

აღსანიშნავია, რუსი მეცნიერის **მ. სვერგინის (1765-1826 წ.წ.)** მოღვაწეობა. მან მოგვანოდა კოლორიმეტრული მეთოდი, შექმნა ქიმიური ანალიზის სახელმძღვანელო. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მისი ფუნდამენტური ნაშრომი მადნებისა და სხვა წიაღისეულის ქიმიური კვლევის შესახებ.

XVIII საუკუნის დასასრულს და XIX საუკუნის დასაწყისში აღსანიშნავია **ტ. ბერგმანის (1735-1784 წ.წ.)**, **კ. კლაუსის (1796-**

1864) და სხვათა შრომები, რომელთა საფუძველზე შეიქმნა სისტემური თვისებითი ანალიზი. ის დაასრულა **კ. ფრეზენიუსმა** (1818-1897 წ.წ.). მან დაწერა აგრეთვე თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის სახელმძღვანელო და დააარსა პირველი ჟურნალი ანალიზურ ქიმიაში ("Zeitschrift für analytische Chemie").

XIX საუკუნეში აღსანიშნავია გამოჩენილი რუსი მეცნიერის **დ. მენდელეევის** მოღვაწეობა (1834-1907 წ.წ.). მან აღმოაჩინა პერიოდულობის კანონი და შექმნა პერიოდული სისტემა; მისმა ნაშრომმა „ქიმიის საფუძვლები“ და პერიოდულმა სისტემამ დიდი როლი ითამაშა ანალიზური ქიმიის განვითარების საქმეში. მ. ლომონოსოვის და დ. მენდელეევის აღმოჩენებმა საფუძველი ჩაუყარა ანალიზური ქიმიის მეცნიერულ დისციპლინად ჩამოყალიბებას.

დიდი მნიშვნელობა აქვს პეტერბურგის უნივერსიტეტის პროფესორის **ნ. მენშუტკინის** (1824-1907 წ.წ.) მოღვაწეობას. უნივერსიტეტში მან პირველმა შემოიღო სისტემური მეცადინეობა თვისებით და რაოდენობით ანალიზში. მისი სახელმძღვანელო „ანალიზური ქიმია“ მრავალჯერ გამოიცა რუსეთში. ეს იყო ანალიზური ქიმიის კურსი თეორიული დასაბუთებით. ამ ნიგნმა დიდი როლი ითამაშა ქიმიკოს მკვლევართა მომზადების საქმეში.

ანალიზურ ქიმიაში ორგანული რეაგენტების დანერგვის ფუძემდებლად ითვლებიან მ. ილინსკი (1856-1941 წ.წ.) და ლ. ჩუგაევი (1863-1922 წ.წ.). პირველმა მოგვანოდა მეთოდი α -ნიტროზო- β -ნაფტოლით კობალტის, ხოლო მეორემ – დიმეთილგლიოქსიმით ნიკელის აღმოჩენისა და განსაზღვრისათვის. ამით მათ საფუძველი ჩაუყარეს ახალ მიმართულებას ანალიზურ ქიმიაში.

აღსანიშნავია, აგრეთვე **მ. ცვეტის** (1872-1919 წ.წ.), მოღვაწეობა რომელმაც საფუძველი ჩაუყარა ქრომატოგრაფიულ ანალიზს. მეთოდის პერსპექტიულობა დაადასტურა პრაქტიკამ. ამ მეთოდს ფართოდ იყენებენ ანალიზურ ქიმიაში ნივთიერებების დაცილებისა და განსაზღვრისათვის.

ანალიზური ქიმიის განვითარებაში დიდი წვლილი მიუძღვის **ნ. ტანანაევს**, რომელიც მრავალი ნაშრომის და სახელმძღვანელოს ავტორია. ანალიზურ ქიმიაში მან დაამუშავა შესასრულებლად მარტივი წვეთური ანალიზი, რომელსაც ემყარება ანალიზის უბურბუშელო მეთოდი.

პეროქსიდების ქიმიის დარგში მნიშვნელოვანი მეცნიერული გამოკვლევები ეკუთვნის ქართველ მეცნიერს **პ. მელიქიშვილს**. მან მოგვანოდა მგრძნობიარე აღმომჩენი რეაქტივები ნიობიუმსა და ტანტალზე, შეიმუშავა ფოსფორმჟავას რაოდენობითი განსაზღვრის მეთოდი და სხვა.

ქართველ მეცნიერს – ვ. პეტრიაშვილს მრავალი ნაშრომი აქვს შესრულებული ფიზიკური ქიმიის დარგში. ამასთან, ცნობილია, როგორც ანალიტიკოსი. მეტად მნიშვნელოვანია მისი შრომები უნერისა და წყალტუბოს წყლების გამოკვლევის შესახებ.

საყურადღებოა, აგრეთვე **შ. ცინცაძის** შრომები; მან დაამუშავა ფოსფორისა და დარიშხანის მჟავების განსაზღვრის ახალი კოლორიმეტრული მეთოდები, რომლებიც გამოიყენება ორგანულ ნაერთებში აღნიშნული მჟავების განსაზღვრისთვის.

ანალიზური ქიმიის განვითარებაში დიდი როლი ითამაშა შვედი მეცნიერის **ს. არენიუსის** ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიამ, რომელიც საფუძვლად დაედო თანამედროვე ანალიზურ ქიმიას.

XX საუკუნის 20-იან წლებში ინტენსიურად იწყო განვითარება ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიურმა მეთოდებმა.

ვ. გერლანის (1924 წ.) მონოდებული მეთოდის საფუძველზე შეიქმნა რაოდენობითი ემისიური სპექტრალური ანალიზი. 1925 წ. **ი. გეიროვსკის** (1890-1967 წ.წ.) მიერ შემუშავებულ იქნა პოლაროგრაფიული ანალიზი.

ამ პერიოდში განვითარდა რადიოქიმიური, ქრომატოგრაფიული მეთოდები. 1905 წ. **ე. უოლშის** მიერ მონოდებულ იქნა ატომურ-აბსორბციული სპექტროსკოპული მეთოდი.

აღსანიშნავია, რომ თუ წინათ მეცნიერთა მცირე ჯგუფი მუშაობდა ანალიზურ ქიმიაში, ამჟამად მათი მთელი პლეადა მოღვაწეობს სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტებში, უმაღლეს სასწავლებლებსა და საქარხნო ლაბორატორიებში.

ანალიზური რეაქციების მიმდინარეობის პირობები და მნიშვნელოვანი მასხასიათებლები

2.1. ქიმიური ანალიზის ეტაპები. ანალიზური რეაქციები

საანალიზო ობიექტის ქიმიური შედგენილობის შესახებ ინფორმაციის მიღება ხდება ქიმიური ანალიზით, რომელიც მოიცავს შემდეგ ძირითად ეტაპებს:

1. ანალიზის მიზანდასახულობის შესაბამისად სათანადო მეთოდის შერჩევა და ანალიზის სქემის შედგენა;

2. საშუალო ნიმუშის აღება საანალიზოდ. ლაბორატორიული ნიმუშის რაოდენობა შეადგენს 10-50 გ. მისი საშუალო შედგენილობა უნდა შეესაბამებოდეს საანალიზო ობიექტის საშუალო შემცველობას. ლაბორატორიულ ნიმუშს ამზადებენ სპეციალური ნების დაცვით და დიდი პასუხისმგებლობით;

3. საანალიზო ნიმუშის დაშლა და გახსნა (გამხსნელად იყენებენ წყალს, მჟავებს, მჟავათა ნარევეს; საჭიროების შემთხვევაში სხვადასხვა შემლღობ ნივთიერებებს: სოდას – Na_2CO_3 ; პოტაშს – K_2CO_3 , პეროქსიდს – Na_2O_2 და ა.შ.) ამ დროს მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული საანალიზო ნივთიერების ბუნება (მაგალითად, აქროლადობა) და დაცული უნდა იყოს სათანადო პირობები დანაკარგის თავიდან ასაცილებლად;

4. ანალიზური რეაქციის ჩატარება: საანალიზო კომპონენტზე (X) რეაქტივის @მოქმედებით პროდუქტის (P) წარმოქმნა:

$X + R \rightarrow P$. ეს მნიშვნელოვანი ეტაპია და განსაკუთრებულ ყურადღებას მოითხოვს;

5. რეაქციის პროდუქტის – P ან რეაქტივის R-ის, ან X-ის ფიზიკური პარამეტრის გაზომვა, რომლის საშუალებითაც ადგენენ X-ის რაობას, ან რაოდენობას საანალიზო ობიექტში.

ასეთი დაყოფა პირობითია. თითოეული ეტაპი რთულია და თავის მხრივ მოიცავს ქვეეტაპებს.

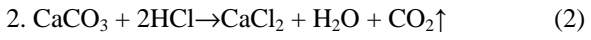
ქიმიური ანალიზის ძირითადი ამოცანაა: ნივთიერების (კომპონენტის) აღმოჩენა, იდენტიფიცირება და განსაზღვრა. ამისათვის გამოყენებულია იონებს შორის ანალიზური სიგნალით მიმდინარე რეაქციები. სიგნალს, რომელიც გვანვდის ინფორმაციას კონკრეტული ელემენტარული ობიექტის (კომპონენტის, ნივთიერების, იონის და ა.შ) არსებობის შესახებ – **უნოდებენ ანალიზურ სიგნალს**. ანალიზური სიგნალი შეიძლება იყოს როგორც თვისებითი, ისე რაოდენობითი ინფორმაციის მატარებელი. **თვისებით ინფორმაციაში** გულისხმობენ ცნობებს, უწყებებს, რომელსაც გვანვდის კონკრეტული ელემენტარული ობიექტი თავისი რაობის შესახებ. რაოდენობითი ხასიათის ინფორმაცია მოიცავს ცნობებს, უწყებებს საანალიზო ობიექტის შემადგენელი კომპონენტის რაოდენობის შესახებ. თვისებითი და რაოდენობითი ინფორმაციის მომწოდებელი ანალიზური სიგნალები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან.

თვისებით ანალიზში ნივთიერების აღმოჩენის, ან იდენტიფიცირების დროს ანალიზური სიგნალის ფიქსირება ხდება მაშინვე – ვიზუალურად. ანალიზური სიგნალია: ნალექის წარმოქმნა და გახსნა, შეფერილი პროდუქტის წარმოქმნა – გაუფერულება, მცირედდისოცირებული ნაერთის წარმოქმნა, აირადი ნივთიერების გამოყოფა და ა.შ. თვისებით ანალიზში უმთავრესად ასეთი გარეგნული ეფექტით მიმდინარე რეაქციებია გამოყენებული.

მაგალითად: ანალიზური სიგნალით მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:

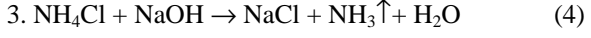
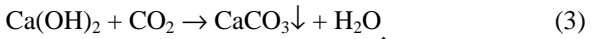


გამოიყოფა ყვითელი ნალექი.



ნალექი იხსნება.

გამოყოფილი CO₂ გამოიცნობა კირიან წყალში გატარებისას – ხსნარის ამღვრევით.



გამოყოფილი NH₃ გამოიცნობა დამახასიათებელი მწვავე სუნით და სველი წითელი ლაკმუსის გალურჯვებით.



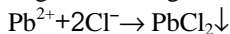
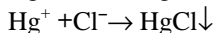
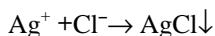
წარმოიქმნება ნითელი ფერის კომპლექსნაერთი. ამ რეაქციით გამოიციანობა Fe(III).

აღნიშნული რეაქციები სხვადასხვა ტიპისაა. მაგალითად, დალექვა-გახსნა (1, 2), მჟავურ-ფუძური (3), კომპლექსწარმოქმნა (5). იმ რეაქტივებს, რომლებიც გამოსაცნობ ნივთიერებასთან ურთიერთქმედებისას ინვევენ ანალიზურ სიგნალს, უწოდებენ რეაგენტს, ხოლო რეაქციას – დამახასიათებელს. ზემოთ აღნიშნულ მაგალითებში რკინის(III) აღმოჩენის დამახასიათებელი რეაგენტი – KSCN, დამახასიათებელი რეაქციაა (5).

ანსხვავებენ სპეციფიკურ, სელექტურ რეაქციებს (რეაგენტებს) და ჯგუფურ რეაგენტებს (საერთო დამლექავებს).

სპეციფიკურია რეაგენტი (რეაქცია), რომელიც იონთა წარევი მხოლოდ ერთ მათგანთან იძლევა ანალიზურ სიგნალს. მაგალითად, ამონიუმის მარილების აღმოჩენის რეაქცია (4) – სპეციფიკური რეაქციაა. NaOH – კი სპეციფიკური რეაგენტი. სპეციფიკური რეაქციათა რიცხვი მცირეა. ყველა იონს რომ თავისი აღმოჩენი სპეციფიკური რეაქცია გააჩნდეს, ძალზედ გაიოლდებოდა იონთა წარევის რთული ანალიზი, მაგრამ გარეშე იონები ანალოგიურ რეაქციებს იძლევა და ხელს უშლის საძიებელი კომპონენტების აღმოჩენას. ამიტომ საჭიროა მათი ინდივიდუალური ან ჯგუფური დაცილება. ამ შემთხვევაში ფართოდ გამოიყენება სელექტური და ჯგუფური რეაგენტები.

სელექტურია (შერჩევითია) რეაგენტი, ან რეაქცია, რომელიც ანალიზურ სიგნალს იძლევა იონთა გარკვეულ რაოდენობასთან (2-4). მაგალითად, კატიონები Ag^+ , Hg^+ , Pb^{2+} , Cl^- -თან წარმოქმნის თეთრი ფერის ნალექს:



ამ შემთხვევაში Cl^- წარმოადგენს სელექტურ რეაგენტს, ხოლო რეაქციები – სელექტურს. მათი რიცხვი სპეციფიკურ რეაქციებზე უფრო მეტია.

სპეციფიკურ და სელექტურ რეაქციებს იყენებენ იონთა ანალიზის ცალკეულ სტადიებზე. კატიონთა რთული წარევის ანალიზში – ე.წ. ჯგუფურ რეაგენტებს (საერთო დამლექავებს).

ჯგუფურია რეაგენტი (რეაქცია), რომელიც იონთა უფრო მეტ რაოდენობასთან (4-6) იძლევა ანალიზურ სიგნალს. მაგალითად, ამონიუმის სულფიდი – $(NH_4)_2S$ წარმოადგენს კატიონების: Co^{2+} , Ni^{2+} ,

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} – ჯგუფურ რეაგენტს (ანუ საერთო დამლექავს).

საერთო დამლექავების გამოყენებით შესაძლებელია იონთა გარკვეული ჯგუფების გამოყოფა და დაცილება. იონთა დაცილებას საფუძვლად უდევს ნაერთების მსგავსი და განსხვავებული თვისებები, რომლებიც თავის მხრივ გაპირობებულია იონის შესაბამისი ელემენტის ადგილმდებარეობით მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში.

2.2. რეაქციის მიმდინარეობის პირობები. რეაქციის მახასიათებელი – აღმოჩენის ზღვარი

ყოველი ქიმიური რეაქცია გარკვეულ პირობებში მიმდინარეობს. რეაქციის სასურველი მიმართულებით წარმართვისათვის, ე.ი. მკვეთრი ანალიზური სიგნალის მისაღებად, საჭიროა სათანადო ოპტიმალური პირობების შექმნა, როგორცაა: ხსნარის pH, რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების კონცენტრაცია, ტემპერატურა, ხსნარის იონური ძალა და ა.შ. ეს პირობები რეაქციის პროდუქტის თვისებებითაა ნაკარნახევი. მაგალითად, კალიუმის მარილის ხსნარზე ლეინის მჟავას დამატებით წარმოიქმნება კალიუმის ჰიდროტარტრატის თეთრი კრისტალური ნალექი, რომლის მნიშვნელოვანი თვისებებია: ხსნადობა ცხელ წყალში, მინერალურ მჟავებსა და ტუტეებში, მიდრეკილება ზენაჯერი ხსნარების წარმოქმნისადმი და ა.შ. აქედან გამომდინარე, მის დასაღებად საჭიროა: ა) ხსნარი იყოს კონცენტრირებული და ნეიტრალური; ბ) მექანიკური ზემოქმედება – მინის წკირით ჩახეხვა (ზენაჯერი ხსნარის წარმოქმნის ასაცილებლად); გ) ონკანის წყლის ჭავლით გაცივება (ხსნადობის შესამცირებლად). ამ პირობების დაცვის გარეშე ნალექი არ წარმოიქმნება.

ანალიზური სიგნალის აღძვრისათვის მნიშვნელოვანია ხსნარის pH. pH-ზეა დამოკიდებული იონთა ფორმების არსებობა ხსნარში. მაგალითად, დარიშხანის კატიონური ფორმები (As^{3+} , As^{5+}) არსებობს მხოლოდ ძლიერ მჟავა გარემოში, ანიონური ფორმები (AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}) – ტუტე და ნეიტრალურ გარემოში. იონთა ფორმები განაპირობებს რეაგენტებთან ურთიერთქმედებას. მაგალითად, გოგირდწყალბადის მოქმედებით ილექება დარიშხანის (III, V) სულფიდები: As_2S_3 ; As_2S_5 ; ანიონურ ფორმებთან H_2S არ რეაგირებს. AsO_3^{3-} და AsO_4^{3-} -თან ურთიერთქმედებს AgNO_3 . მაშასადამე, ხსნა-

რის გარემო (pH) გავლენას ახდენს ნივთიერებების მდგომარეობაზე, ე.ი. არსებობის ფორმებზე და, შესაბამისად, მათ რეაქციის უნარიანობაზეც.

იონთა მდგომარეობა გარემოს pH-ზე დამოკიდებულების მიხედვით წყალხსნარებში მოცემულია ცხრილში 2.2.1 (იხ. გვ. 20).

როგორც ჩანს, ხსნარის pH-ზე დამოკიდებულების მიხედვით იონები წყალხსნარში იმყოფება როგორც მარტივი იონების, ისე ჰიდროქსოკომპლექსების სახით. მაღალი ჟანგვითი ხარისხის მქონე ელემენტების იონები წყალხსნარებში იმყოფება არა

ცხრილი 2.2.1.

გარემოს გავლენა იონთა მდგომარეობაზე წყალხსნარებში

გ ა რ ე მ ო				
მჟავა	სუსტი მჟავა	ნეიტრალური	სუსტი ტუტე	ტუტე
$\text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-$	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$	$\text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{CO}_3$	HCO_3^-	$\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$	CO_3^{2-}
$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_3\text{PO}_4$	H_2PO_4^-	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}$	PO_4^{3-}
$\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ $\text{Zn}^{2+}, \text{ZnOH}^+$	ZnOH^+ $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$ $(\text{OH})_2$ ან $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$ ან $\text{HZnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ან $\text{ZnO}_2^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

მარტივი იონების (N^{5+} , S^{6+} , Mn^{7+} , P^{5+} და ა.შ.) სახით, არამედ წარმოქმნის რთულ ანიონებს: $\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{PO}_4^{3-}$ და სხვა. ასეთი იონები არ იშლება და პარტნიორთან რეაგირებს, როგორც დამოუკიდებელი ნაწილაკები.

ხსნარის pH განსაკუთრებულ გავლენას ახდენს სუსტი მჟავების (არაორგანული და ორგანული) ანიონის შემცველი მარილების ხსნადობასა და კომპლექსნაერთების მდგრადობაზე. მაგალითად, სუსტი მჟავას მარილები – ბარიუმის კარბონატი, ასევე მისი ქრომატი და ოქსალატი კარგად იხსნება მინერალურ მჟავებში; მათ წარმოსაქმნელად საჭიროა ნეიტრალური, სუსტი ტუტე გარემოს შექმნა.

ხსნარის pH-ის რეგულირებით შესაძლებელია კატიონთა ერთი ჯგუფი დავაცილოთ მეორეს. მაგალითად, III ჯგუფის კატიონები სულფიდ-იონით – S^{2-} ილექება ნეიტრალურ ან სუსტ მჟავა გარემოში, IV ჯგუფის კატიონები – მჟავა გარემოში.

რეაქციის მიმდინარეობაზე გავლენას ახდენს ტემპერატურა. ხსნარის გაცხელება მნიშვნელოვანია იმ ნალექთა გამოსაყოფად, რომლებთაც მიდრეკილება აქვთ კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნისადმი. მაგალითად, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, CuS , CdS , NiS , As_2S_3 , As_2S_5 და სხვ. ამ შემთხვევაში გაცხელება ხელს უწყობს აღნიშნულ ნალექთა კოაგულაციას.

გაცხელებით მიმდინარეობს აგრეთვე ჟანგვა-აღდგენის მრავალი რეაქცია. მაგალითად, ტყვიის ორჟანგით $\text{Mn}(\text{II})$ -ის აღმოსაჩენად (კრუმის რეაქცია) საჭიროა სარეაქციო ნარევის გაცხელება, ხოლო ნატრიუმის ჰიდროპიროსტიბიტის წარმოსაქმნელად – საანალიზო ხსნარის გაცივება, რადგან ნალექი იხსნება ცხელ წყალში.

რეაქციის მიმდინარეობაზე გავლენას ახდენს გამხსნელი. რეაქციის ზოგიერთი პროდუქტი მცირედ იხსნება, ან პრაქტიკულად უხსნადია სპირტებში. ამიტომ მათ ხშირად იყენებენ ხსნადობის შესამცირებლად. მაგალითად, ნატრიუმის ოქსალატის გამოსაყოფად ხსნარს უმატებენ ეთილის სპირტს. სპირტებში მცირდება აგრეთვე ნაერთთა დისოციაცია. მაგალითად, კობალტის თიოციანიდური ლურჯი ფერის კომპლექსი – $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ წყალხსნარში არამდგრადია, ადვილად დისოცირდება იონებად და წყალხსნარი ლურჯი კი არა, ვარდისფერია (ე.ი. Co^{2+} -ის ფერი). იზომილის სპირტის დამატებით კობალტის კომპლექსის დისოციაცია იმდენად მცირდება, რომ სპირტის ფენა ღებულობს კომპლექსისათვის დამახასიათებელ ლურჯ ფერს.

რეაქციის წარმართვისათვის მნიშვნელოვანია საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია. ძლიერ განზავებულ ხსნარებში ნალექის გამოყოფა შეეყოვნებულია. ამიტომ განზავებული ხსნარების კონცენტრაციას ხშირად ზრდიან გამხსნელის აორთქლებით (ამ დროს მხედველობაშია მისაღები საანალიზო ნივთიერების აქროლადობის უნარი).

თვისებით ანალიზში გამოყენებული ანალიზური რეაქციები ძირითადად უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ მოთხოვნებს:

1. ანალიზური რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს სწრაფად (ანალიზური სიგნალის აღძვრას არ უნდა ჭირდებოდეს დიდი დრო);

2. რეაქციის აღმოჩენის მინიმუმი მცირე უნდა იყოს (ე.ი. შესაძლებელი უნდა იყოს ნივთიერების მიკრო, ულტრამიკრო რაოდენობის ანალიზური სიგნალის ფიქსირება).

3. რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს სტექიომეტრულად ბოლომდე. რეაქციის პროდუქტი მდგრადი უნდა იყოს (სწრაფად არ უნდა იშლებოდეს).

4. ანალიზური რეაქციის მნიშვნელოვან მახასიათებელს წარმოადგენს **ალმოჩენის ზღვარი** („მგრძნობიარობა“^{*)}.

ალმოჩენის ზღვარი არის ნივთიერების ის მინიმალური რაოდენობა (კონცენტრაცია) – $C_{\text{მინ.}}$, რომელიც შეიძლება აღმოჩნდეს მოცემულ პირობებში. მოცემული ნივთიერებების ალმოჩენის და განსაზღვრის დროს საყურადღებოა ალმოჩენის ზღვარის რიცხვითი მნიშვნელობები. რაც უფრო მცირეა ალმოჩენის ზღვარი, მით უფრო მგრძნობიარეა რეაქცია (მეთოდი). ე.ი. ნივთიერების მით უფრო მცირე რაოდენობის აღმოჩენაა (განსაზღვრავს) შესაძლებელი მოცემულ პირობებში, მოცემული მეთოდით და საიმედოობისას.

ყველა რეაქციას (მეთოდს) გააჩნია თავისი ალმოჩენის ზღვარი. მაგალითად:

ანალიზის სახე	ალმოჩენის ზღვარი მასური %
წვეთური ანალიზი	$10^{-4} - 10^{-5}$
მიკროკრისტალოსკოპური ანალიზი	$10^{-4} - 10^{-5}$
კატალიზური	$10^{-7} - 10^{-9}$
რადიომეტრული	$10^{-7} - 10^{-12}$
	და ა.შ

ალმოჩენის ზღვარის რიცხვითი მნიშვნელობები იცვლებოდა წლების განმავლობაში, ანალიზური ქიმიის განვითარების შესაბამისად. მაგალითად, 1940-1980 წწ. მისი მნიშვნელობა შემცირდა $10^{-2} - 10^{-10}\%$; მისი უფრო მეტად შემცირების მოთხოვნა $-10^{-12} - 10^{-13}\%$ -მდე, დღესაც ძალაშია.

ალმოჩენის ზღვარის შემცირება შეიძლება: pH-ის რეგულირებით, რეაგენტის კონცენტრაციის ვარირებით, ნივთიერების კონცენტრირების მეთოდების გამოყენებით, ორგანული რეაგენტების შერჩევით და სხვა.

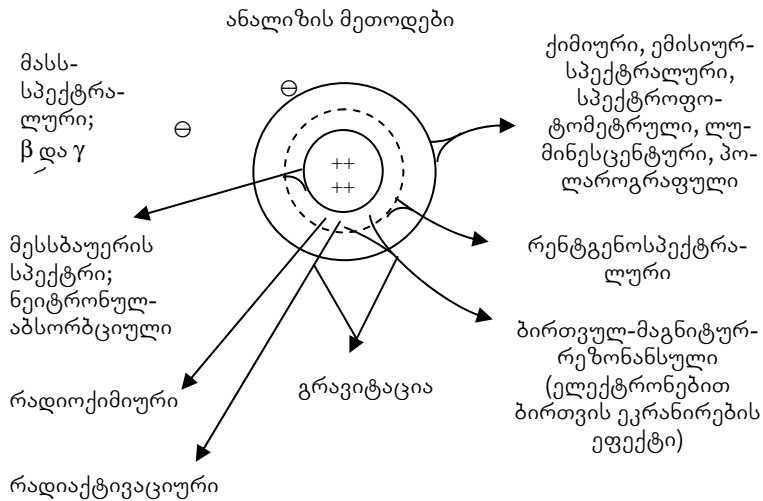
^{*)} ადრე რეაქციის დასახასიათებლად იყენებდნენ „მგრძნობიარობას“. ამჟამად ამ ტერმინს ხმარობენ ხელსაწყო-აპარატურის მიმართ.

ქიმიური ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია. ნივთიერებების (იონების) აღმოჩენის, იდენტიფიცირების მეთოდები

3.1. ანალიზის მეთოდების განვითარების ტენდენცია და კლასიფიკაციის პრინციპები

ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის შესახებ ინფორმაციის მიღება წარმოებს ანალიზური ქიმიის მეთოდებით. ამდენად, ანალიზური ქიმიის მეთოდებს მნიშვნელოვანი როლი აკისრიათ ნივთიერების შედგენილობა-თვისებების როგორც მეცნიერული, ისე პრაქტიკული გამოყენების თვალთახედვით. ანალიზის მეთოდების განვითარება ორიენტირებულია მეცნიერების (ქიმია, ფიზიკა, ბიოლოგია და სხვ.) და ტექნიკის მიღწევებზე და, ბუნებრივია, ამ მეთოდების განვითარების ისტორია მეცნიერების და ტექნიკის განვითარების თანმდევია. მაგალითად, ატომის აღნაგობის შესახებ (დაწყებული პერიფერიიდან – გარე გარსებიდან – ატომის ბირთვის ცენტრამდე), ჩვენი ცოდნის გაღრმავების შედეგად აღმოჩნდა და განვითარდა ანალიზის მრავალი ახალი მეთოდი (იხ. ნახ. 3.1.1).

მაშასადამე, თავდაპირველად განვითარდა ის მეთოდები, რომლებიც ემყარება შედარებით ნაკლები ინტენსიობის ენერგიის ცვლილებას: გრავიტაციას – მიზიდულობის ძალას. მაგალითად, შენადნობების შედგენილობის განსაზღვრა სიმკვრივის, ან ხვედრითი წონის მიხედვით; შემდეგ – მეთოდები, რომლებიც ემყარება ატომის გარე გარსის ელექტრონების ენერგიის ცვლილებას (ქიმიური, სპექტრალური და ა.შ.), შემდეგ – მეთოდები დაფუძნებული შიგა ელექტრონული გარსების ენერგიის ცვლილებაზე – მაგ., რენტგენულ-სპექტრალური, მას-სპექტრალური და ა.შ. დაბოლოს, მეთოდები დამყარებული ბუნებრივ და ხელოვნურ რადიაციაზე, ე.ი. ატომის ბირთვის შიგა გარდაქმნებზე; ამრიგად, ატომის პერიფერიიდან ატომ-გულის ცენტრამდე ენერგეტიკული ცვლილებები საფუძვლად დაედო ანალიზის ქიმიურ, ფიზიკურ-ქიმიურ და ფიზიკურ მეთოდებს.



ნახ. 3.1.1. ანალიზის მეთოდების განვითარების ტენდენცია

ქიმიური ნივთიერებების შემადგენლი კომპონენტები (ატომები, მოლეკულები, ფუნქციონალურ ატომთა ჯგუფები, იონთა ფორმულური ერთეული), გამოიცნობა და განისაზღვრება ანალიზური სიგნალით, რომელიც აღიძვრება კომპონენტთა შინაგანი გარდაქმნების, ან მათ შორის ურთიერთქმედების შედეგად. ქიმიკოს-ანალიტიკოსი დაინტერესებულია ანალიზური სიგნალის საშუალებით მიიღოს ინფორმაცია ნივთიერების შედგენილობის შესახებ; ამისათვის ის იყენებს სიგნალის გამომწვევი პროცესების შესაძლებლობასა და საშუალებებს, რომელიც საფუძვლად უდევს ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციას. გამომდინარე აქედან, ანალიზის მეთოდები პირობითად შეიძლება დაიყოს: ქიმიურ, ელექტრო-ქიმიურ, სპექტროსკოპულ და რადიოქიმიურ მეთოდებად (ცხრილი 3.1.1.), რამდენადაც არსებობს აგრეთვე ანალიზის მეთოდთა კლასიფიკაციის სხვა ვარიანტებიც.

ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია

#	მეთოდის ჯგუფი	პარამეტრი	მეთოდის სახელწოდება
1	2	3	4
1.	ქიმიური	მასა რეაგენტის მოცულობა რეაქციის პროდუქტის აირადი მოცულობა	გრავიმეტრია ტიტრიმეტრია გაზოვოლუმეტრია
2.	ელექტროქიმი- ური	ელექტროდის წონასწორუ- ლი პოტენციალი პოლარიზებადი ელექტრო- დის წინაღობა დახარჯული ელექტრობის რაოდენობა ხსნარის ელექტროგამტა- რობა	პოტენციომეტრია ვოლტამპერმეტრია კულონომეტრია კონდუქტომეტრია
3.	სპექტროსკო- პია	გამოსხივებული ფოტო- ნების ნაკადი ატომების გა- რე ელექტრონების გადა- სვლისას შთანთქმული ფოტონების ნაკადი ატომთა გარე ელექტრონების გადა- სვლისას ფოტონების ნაკადი ატომის შიგა ელექტრონების გადასვლისას ფოტონების ნაკადის შთან- თქმა გარე ელექტრონების გადასვლისას	ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპია ატომურ- აბსორბციული ანალიზი რენტგენოსტრუქ- ტურული სპექტრო- სკოპია ფოტომეტრია

ცხრილი 3.1.1 (გაგრძელება)

1	2	3	4
3.	სპექტროსკოპია	<p>ფოტონების შთანთქმა მოლეკულის რხევითი ენერჯის ცვლილებისას</p> <p>ფოტონების ნაკადი, რომელსაც ასხივებს ატომები ან მოლეკულები უფრო მაღალი ენერჯის ფოტონების წინასწარი შთანთქმის შემდეგ.</p> <p>ფოტონების შთანთქმის სიხშირე, რომელიც აღიძვრება გარსებზე ელექტრონების გადასვლისას მაგნიტურ ველში</p>	<p>ინფრანითელი სპექტროსკოპია</p> <p>ლუმინესცენტური ანალიზი</p> <p>ელექტრონულ-პარამაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია</p>
4.	სპექტროსკოპიული	<p>ფოტონთა სიხშირე, რომელიც შთანთქმება ელექტრონების გარსებზე გადასვლისას და აღიძვრება ბირთვში მაგნიტური ველის გავლენით</p>	<p>ბირთვულ-მაგნიტურ-რეზონანსული სპექტროსკოპია</p>
5.	რადიოქიმიური	<p>რადიოქიმიური გამოსხივება, რომელიც აღიძვრება ატომბირთვული გარდაქმნების შედეგად</p>	<p>აქტივაციური ანალიზი</p>

ანალიზის მეთოდები ეფუძნება ანალიზურ სიგნალს, რომელიც აღიძვრება ქიმიური და ფიზიკური პროცესების შედეგად.

მაგალითად, ანალიზის ქიმიურ მეთოდებს საფუძვლად უდევს ქიმიური რეაქციები და მისგან აღძრული სიგნალი. ელექტროქიმიური მეთოდები ეფუძნება წყალხსნარებში ელექტროლიზის დროს

ელექტროდებსა და ელექტროდულ არეში მიმდინარე ელექტროქიმიურ რეაქციებს და მათ შედეგად აღძრულ ანალიზურ სიგნალს.

სპექტროსკოპულ მეთოდებში ანალიზური სიგნალი აღიძვრება ელექტრომაგნიტური გამოსხივების (ე.ი. ფოტონების შთანთქმის ან კვანტების გამოსხივების) დროს.

მეთოდების კლასიფიკაციის პრინციპი სხვადასხვაგვარია: ანალიზის მიზანდასახულობა, საანალიზო ობიექტის შედგენილობა, საძიებელი კომპონენტის რაოდენობა, გამოყენებული რეაქციის ტიპები და სხვა.

პრაქტიკა საკმაოდ მკაცრ მოთხოვნებს უყენებს ანალიზურ მეთოდებს. მეთოდების შეფასების კრიტერიუმებია: **სიზუსტე, სპეციფურობა, მგრძობიარობა, სელექტურობა, სისწრაფე, ეკონომიურობა და სხვა**. მაგრამ ისეთი უნივერსალური მეთოდი, რომელიც ყველა ჩამოთვლილ კრიტერიუმს თანაბრად დააკმაყოფილებს, არ არსებობს: ზოგი მეთოდი გამოირჩევა სიზუსტით და ამიტომ მას იყენებენ არბიტრაჟული ანალიზისათვის, ზოგი – სწრაფა და ფართოდაა გამოყენებული ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესების კონტროლისათვის და სხვა.

ქიმიკოს-ანალიტიკოსის მაღალი კვალიფიკაციის ერთ-ერთი მაჩვენებელია კონკრეტული ამოცანის გადასაწყვეტად ანალიზის მეთოდების ოპტიმალური ვარიანტის შერჩევა.

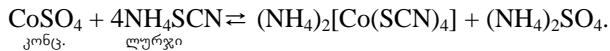
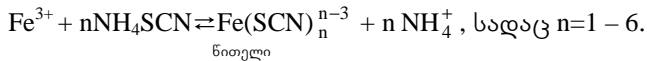
3.2. ნივთიერების აღმოჩენის, იდენტიფიცირების მეთოდები

თვისებით ანალიზში ნივთიერების აღმოჩენის და იდენტიფიცირებისთვის იყენებენ ანალიზური სიგნალით მიმდინარე რეაქციათა ყველა ტიპს. ნივთიერება გამოიცნობა რეაქციის პროდუქტის ვიზუალური ეფექტით. იშვიათია შემთხვევა, როცა რეაქციის პროდუქტის გამოსაცნობად საჭიროა დამატებით სხვა ანალიზური რეაქციაც. მაგალითად, კარბონატების შემცველი მინერალების მჟავებით დამუშავების დროს გამოიყოფა უფერო, უსუნო აირი, რომლის გამოსაცნობად იყენებენ სხვა რეაქციას: ატარებენ მას ბარიუმის ან კალციუმის ჰიდროქსიდის ხსნარში. თეთრი ფერის ძმარმჟავაში ხსნადი, ნალექის წარმოქმნა გვიჩვენებს მინერალში კარბონატების შემცველობას.

თვისებით ანალიზში იყენებენ ნივთიერების აღმოჩენის ე.წ. „მშრალ“ და „სველ“ მეთოდებს. „მშრალი“ მეთოდით სარგებლობისას ნივთიერებებსა და რეაგენტებს იღებენ ფხვნილის სახით. რეაქციას ატარებენ, როგორც ოთახის, ისე მაღალ ტემპერატურაზე. ამ

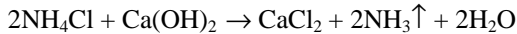
მხრივ ანსხვავებენ ე.წ. ფხვნილის გასრესის მეთოდს და პირო-
ქიმიურ ანალიზს.

ფხვნილთა გასრესის (შერევის) „მშრალი“ მეთოდი მოწოდებულ
იქნა ფ.მ. ფლავიცკის მიერ 1898 წ. მას დღესაც იყენებენ გეოლოგები
საველე პირობებში ნივთიერებების (მინერალების) გამოსაცნობად.
მაგალითად, ცალკეულ სინჯში რკინის(III) და კობალტის(II) აღმ-
ოსაჩენად საანალიზო ნივთიერებასა და რეაგენტს (KSCN ან NH₄
SCN) ერთად სრესენ ფაიფურის ფილაში (ან როდინში). რკინის(III)
არსებობისას გასრესილი მასა ღებულობს წითელ შეფერილობას,
ხოლო კობალტის(II) შემთხვევაში – ლურჯს. მიმდინარე რეაქციები
გამოისახება განტოლებებით:



ასევე კალას შემცველი მინერალის დიმეთილგლიოქსიმთან გას-
რესისას წარმოიქმნება იისფერი კალა-რკინის დიმეთილგლიოქ-
სიმატის სხვადასხვა ბირთვიანი კომპლექსი.

გასრესის მეთოდით გამოიცილობა აგრეთვე ამონიუმის მარილე-
ბი. ამ მარილების კირთან გასრესისას გამოიყოფა გაზი, რომელიც
გამოიცილობა დამახასიათებელი სუნით და სველი წითელი ლაკმუსის
ქაღალდის გალურჯებით.



შედარებით უფრო მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს ალის
შეფერვის რეაქციები. ამ შემთხვევაში საანალიზო ნივთიერება პლა-
ტინის მარყუჟით შეაქვთ სანთურის უფერო ალში, რომელიც გაც-
ხელებისას ღებულობს გამოსაცნობი ნივთიერების დამახასიათე-
ბელ შეფერილობას. მაგალითად, კალიუმი ალს აძლევს იისფერს,
ნატრიუმი – კაშკაშა ყვითელ ფერს და ა.შ. (იხ. ცხრ. 3.2.1.)

პიროქიმიური ანალიზის ე.წ. „მინის“ წარმოქმნის მეთოდს ატა-
რებენ მაღალ ტემპერატურაზე. ამისათვის იყენებენ ბორაქსს –
Na₂B₄O₇·10H₂O, ან ნატრიუმ-ამონიუმის ჰიდროფოსფატს – NaNH₄
HPO₄. პროცესს ატარებენ შემდეგნაირად: ალში თავდაპირველად
პლატინის მარყუჟით შეაქვთ აღნიშნული რეაგენტი და აცხელებენ.
ამ ოპერაციას იმეორებენ მანამ, სანამ მარყუჟის ყური ფერფლით
არ დაიფარება. ამის შემდეგ მარყუჟის ყურით ეხებიან საანალიზო
ნივთიერების ფხვნილს ან ხსნარს და კვლავ გამოწვავენ. წარმოქ-
მნილი მინისებური მასა ღებულობს დამახასიათებელ ფერს. მაგა-

ლითად, კობალტი ფერფლს ფერავს ლურჯად, მანგანუმი – იისფრად, ქრომი – მწვანედ და სხვ.

ცხრილი 3.2.1.

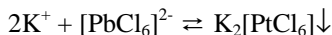
ზოგიერთი ელემენტისათვის დამახასიათებელი ალის შეფერილობა

ელემენტი	ალის შეფერილობა	ელემენტი	ალის შეფერილობა
ნატრიუმი	კაშკაშა ყვითელი	სპილენძი	კაშკაშა მწვანე
კალიუმი	იისფერი	ბორი	მწვანე
კალციუმი	აგურისფერი-წითელი	ტყვია	ღია ცისფერი
სტრონცი- უმი	მენამულ-წითელი	დარიშხანი	ცისფერი
ბარიუმი	მოყვითალო-მწვანე		

ანალიზის „სველი“ მეთოდი. „სველი“ მეთოდი გამოყენებულია წყალხსნარებში. რეაქციები მიმდინარეობს უმთავრესად იონებს შორის. ამ მეთოდით ხორციელდება მიკროსკოპული, წვეთური, მაკრო, ნახევრად-მიკრო, ფაზური და სხვა ანალიზი.

მიკროკრისტალოსკოპული ანალიზი მოწოდებულ იქნა აკადემიკოს **ტ. ლოვიცის** მიერ 1979 წელს. ამ მეთოდის განვითარებაში დიდი წვლილი მიუძღვის აგრეთვე რუს მეცნიერს, **ი. კორენმანს**. მეთოდს საფუძვლად უდევს გარკვეული შედგენილობის ნივთიერებების დამახასიათებელ ფორმაში დაკრისტალების უნარი. მაგალითად, ნატრიუმის იონის შემცველ ხსნარზე თუთია-ურანილ-აცეტატის დამატებისას წარმოიქმნება ყვითელი ფერის ტეტრაედრები ან ოქტაედრები – $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

ძალზედ დამახასიათებელია K^+ -ის აღმოჩენის მიკროკრისტალოსკოპული რეაქცია პლატინაქლორწყალბად მჟავასთან.



ამ დროს წარმოიქმნება მზინავი ლიმონისფერ-ყვითელი ოქტაედრები. ცდას ატარებენ მიკროსკოპის სასაგნე მინაზე და კრისტალების ფორმას აკვირდებიან მიკროსკოპით. თვალსაჩინო, გარკვეული ფორმის კრისტალების მისაღებად დაცული უნდა ოყოს ოპტიმალური პირობები: მორეაგირე კომპონენტთა კონცენტრაცია, ხსნარის pH, დაყოვნების დრო, ტემპერატურა და სხვა. რეაქციათა ჩატარების მსვლელობა იხ. პრაქტიკულ ნაწილში.

მიკროკრისტალოსკოპული რეაქციები ფართოდ არის ცნობილი და გამოყენებული მრავალი იონის აღმოჩენისა და იდენტიფიცირებისათვის, რომლებიც განხილულია სპეციალურ სახელმძღვანელოებში.

წვეთური ანალიზი. წვეთური ანალიზი შეიმუშავა რუსმა მეცნიერმა, პროფესორმა **ნა. ტანანაევმა** 1920 წელს. იონთა აღმოჩენას და იდენტიფიცირებას აწარმოებენ ხსნარის მცირე მოცულობაში (ერთ ან რამდენიმე წვეთში), ფოროვან ქაღალდზე. საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციაა 0,1 მგ/ლ. წვეთის გადატანას ქაღალდზე ახდენენ კაპილარით (ფილტრის ქაღალდი ასრულებს არა მარტო ფონის როლს, არამედ ის საანალიზო ნივთიერების მაკონცენტრირებელიცაა).

რეაგენტის 1 წვეთის დამატების შემდეგ წარმოიქმნება დამახასიათებელი შეფერილობის ლაქა. მაგალითად, ალუმინის(III) აღმოჩენ მგრძობიარე რეაგენტად ითვლება ალიზარინ-S, რომელიც ალუმინთან იძლევა წითელი შეფერილობის ლაქას.

ანალიზის წვეთური მეთოდი მარტივი, ეკონომიური და სწრაფია (გამორიცხულია მთელი რიგი ოპერაციები: გაფილტვრა, ჩარეცხვა და სხვ.), მაგრამ ნაკლებად გამოიყენება რთული სისტემების (ობიექტების) ანალიზში.

მაკრო, მიკრო, ულტრამიკრო ანალიზი. საძიებელი კომპონენტის რაოდენობის, ხსნარის მოცულობის და ანალიზის შესრულების ტექნიკის მიხედვით ანსხვავებენ მაკრო, მიკრო ნახევრადმიკრო და ულტრამიკრო ანალიზს. მაკროკომპონენტად ითვლება, როცა საკვლევ ობიექტში კომპონენტის შემცველობა აღემატება 0,1%-ს, მიკროკომპონენტად, როცა მისი შემცველობა ნაკლებია 0,01%-ზე. მეთოდის შერჩევას ახდენენ: საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციის და რეაქციის აღმოჩენის ზღვარის მიხედვით.

საანალიზო ნივთიერების მასის და მოცულობის მიხედვით მეთოდების კლასიფიკაცია მოცემულია ცხრილში 3.2.2.

ცხრილი 3.2.2.

ნივთიერების აღმოჩენის მეთოდების კლასიფიკაცია ნივთიერების მასის და ხსნარის მოცულობის მიხედვით

ანალიზის სახელწოდება (ჩვეულებრივი)	ახალი სახელწოდება	საძიებელი ნივთიერების მასა და მოცულობა	
		გ	მლ
მაკრო	გრამ-მეთოდი	1-10	10-100
ნახევრად მიკრო	სანტიგრამ-მეთოდი	0,05-0,5	1-10
მიკრო	მილიგრამ-მეთოდი	10 ⁻⁶ -0,001	10 ⁻⁴ -0,1
ულტრამიკრო	მიკროგრამ-მეთოდი	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁶	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴
სუბმიკრო	ნანოგრამ-მეთოდი	10 ⁻¹² -10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁷
სუბულტრამიკრო	პიკოგრამ-მეთოდი	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰

ნილადური ანალიზი. ნილადურ ანალიზს საფუძველი ჩაუყარა და დეტალურად დამუშავა **ნ. ტანანავემა**. ანალიზს ატარებენ ხსნარის ცალკეულ ულუფაში. ნივთიერების (იონის) აღმოსაჩენად იყენებენ სპეციფიკურ, სელექტურ რეაგენტებს და ნილადურ რეაქციებს^{*)}, მეთოდის გამოყენების დიაპაზონის გასაფართოებლად კი სხვადასხვა შემნილბავ ნივთიერებას და რედოქს-რეაგენტებს. როცა ხსნარში გარეშე იონთა კონცენტრაცია აღემატება საძიებელი იონის კონცენტრაციას, მაშინ გარეშე იონებს აცილებენ ჯგუფური რეაგენტის საშუალებით და შემდეგ აღმოაჩენენ საძიებელ იონს.

ნილადურ ანალიზში იონთა აღმოჩენისა და იდენტიფიცირების დროს რეაქციების დამატების თანმიმდევრობას მნიშვნელობა არა აქვს. ზოგადად, M იონის ნილადური ანალიზის სქემა შეიძლება შევადგინოთ შემდეგ მოსაზრებებზე დაყრდნობით:

1. თუ ცნობილი არ არის M-ის აღმომჩენი სპეციფიკური რეაქცია, მაშინ მისი დამახასიათებელი რეაქციებიდან უნდა შეირჩეს ყველაზე სელექტური რეაგენტი და რეაქცია.

2. გამოყენებული უნდა იყოს ისეთი შემნილბავი არაორგანული და ორგანული რეაგენტები, რომლებიც შენილბავენ მხოლოდ ხელისშემშლელ (გარეშე) იონებს და არა M-ს.

3. თუ გარეშე იონებს აქვთ ჟანგვა-აღდგენის უნარი, მაშინ უნდა შევარჩიოთ მჟანგავი ან აღმდგენი და პირობები ისე, რომ ჟანგვითი რიცხვის ცვლილებით თავიდან ავიცილოთ მათი გავლენა.

4. თუ მე-2 და მე-3 პუნქტების შესრულება შეუძლებელია, მაშინ უნდა გამოვიყენოთ ფაზური დაყოფის რეაქციები: ხსნარი \rightleftharpoons ნალექი, ხსნარი \rightleftharpoons აირადი ნივთიერება და სხვ.

ნილადური მეთოდი მარტივია, ნაკლებად შრომატევადია, დიდ დროს არ მოითხოვს და რთული სისტემების ანალიზში გამოიყენება მხოლოდ ცალკეულ სტადიაზე.

ნივთიერების აღმოჩენისა და იდენტიფიცირებისთვის გამოყენებულია აგრეთვე ანალიზის ინსტრუმენტული მეთოდები, რომლებიც განხილულია მე-6 თავში.

^{*)} ნ.ა. ტანანავეის მიხედვით ნილადურია ქიმიური რეაქცია, რომლის საშუალებითაც შეიძლება გამოვყოთ და აღმოვაჩინოთ ერთ-ერთი იონი სხვა იონების თანაობისას.

ნივთიერების (იონების) დაცილების მეთოდები და კატიონთა ანალიზური კლასიფიკაცია

4.1. კატიონთა ანალიზური კლასიფიკაცია და მათი დაცილება გოგირდწყალბადის მეთოდით

ნივთიერების (იონის, კომპონენტის და ა.შ.) დაცილება^{*)} ემყარება ფაზური დაყოფის პრინციპს – გამოყოფნა საანალიზო ნივთიერება ან ხელისშემშლელი კომპონენტი მყარი, თხევადი, ან აირადი ფაზის სახით. ამ დროს გამოყენებულია მჟავურ-ფუძური, დალექვის, ჟანგვა-აღდგენის, კომპლექსნარმოქმნის და სხვა რეაქციები. ნივთიერების დაცილების მრავალი მეთოდია ცნობილი. მათი შერჩევა დამოკიდებულია: საანალიზო ობიექტში შემავალი ნივთიერებების რაოდენობრივ თანაფარდობაზე, რეაქციის აღმოჩენის ზღვარზე, ანალიზის სიზუსტეზე, საჭირო რეაგენტების, აპარატურის არსებობაზე და ა.შ.

ნივთიერებების დასაცილებლად ფართოდ არის გამოყენებული ე.წ. ჯგუფური რეაგენტი – საერთო დამლექავი, რომელიც იონთა გარკვეულ ჯგუფთან ნარმოქმნის წყალში უხსნად ნალექს. მაგალითად, ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე გარემოში ამონიუმის კარბონატის მოქმედებით კარბონატების სახით ილექება ბარიუმის, სტრონციუმის, კალციუმის კატიონები.

გოგირდწყალბადი მჟავა გარემოში ლექავს ვერცხლის, სპილენძის, კადმიუმის, ბისმუტის, ტყვიის, დარიშხანის, სტიბიუმის, კალას იონებს.

იონთა ნარევის სისტემური ანალიზის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში: საერთო დამლექავის საშუალებით თანმიმდევრობით გამოყოფნა იონები ცალკეულ ჯგუფებად, შემდეგ შეასრულონ მისი ანალიზი.

ცნობილია კატიონთა დაცილების სისტემური ანალიზის სხვადასხვა მეთოდი: გოგირდწყალბადის კლასიკური მეთოდი, უგოგირ-

^{*)} დაცილება არის პროცესი, რომლის შედეგადაც ხდება საანალიზო ნარევის შემადგენელი კომპონენტების ერთმანეთისაგან გამოყოფა (განცალკევება).

დწყალბადო მეთოდი (მჟავურ-ფუძური, ამიაკურ-ფოსფატური, ზე-ჟანგური და სხვ.) და იონთა დაცილების სხვა მეთოდები (ექსტრაქცია, ქრომატოგრაფია და სხვ.).

კატიონთა სისტემური ანალიზის ე.წ. გოგირდწყალბადის მეთოდი მონოდებული იქნა ნ. მენშუტკინის მიერ დაახლოებით 200 წლის წინათ. მეთოდი ემყარება კატიონთა სულფიდების განსხვავებულ ხსნადობას წყალში, მჟავებსა და ტუტეში; ამ შემთხვევაში სათანადო რეაგენტების ((NH₄)₂CO₃, (NH₄)₂S, H₂S, HCl) საშუალებით გარკვეული თანმიმდევრობით გამოყოფენ კატიონთა გარკვეულ ჯგუფს და შემდეგ ატარებენ მათ ანალიზს.

გოგირდწყალბადის მეთოდის თანახმად, კატიონები ძირითადად იყოფა ხუთ ანალიზურ ჯგუფად:

I ჯგუფშია: Li⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺ *). მათ საერთო დამლექავი არა აქვთ.

II ჯგუფშია: Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺. საერთო დამლექავია (NH₄)₂CO₃ (ნეიტრალურ, სუსტ ტუტე გარემოში).

III ჯგუფშია: Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺. საერთო დამლექავია (NH₄)₂S (ნეიტრალურ, სუსტ ტუტე გარემოში).

IV ჯგუფშია: Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, As³⁺, As⁵⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺. საერთო დამლექავია H₂S (0,3M მარილმჟავა გარემოში).

V ჯგუფშია: Ag⁺, Hg⁺, Pb²⁺. საერთო დამლექავია განზავებული მარილმჟავა.

კატიონთა სისტემური ანალიზი გოგირდწყალბადის მეთოდით (შემოკლებული სქემა) იხილეთ გვ. 36-37.

როგორც სქემიდან ჩანს, გოგირდწყალბადის მოქმედებით I და II ჯგუფის კატიონთა სულფიდები წყალში კარგად ხსნადობის გამო არ ილექება. III და IV ჯგუფის კატიონთა სულფიდები ილექება გარკვეული თანმიმდევრობით, რასაც თავის მხრივ განაპირობებს სულფიდ- და წყალბადიონთა კონცენტრაცია ხსნარში, როგორც ცნობილია, H₂S-ის ნაჯერ ხსნარში 25°C.

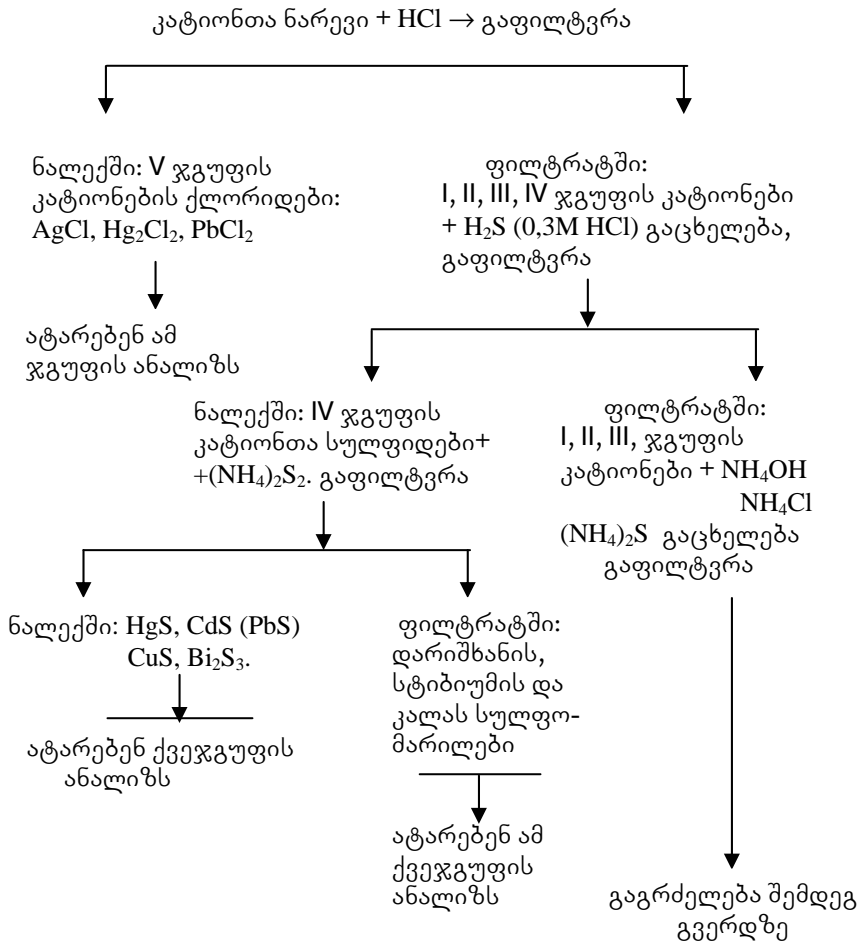
[H₂S]≈0,1M. H₂S-ის, როგორც სუსტი მჟავას, საფეხურებრივი დისოციაციის კონსტანტებია: K₁=8,9·10⁻⁸; K₂=1,3·10⁻¹⁵;

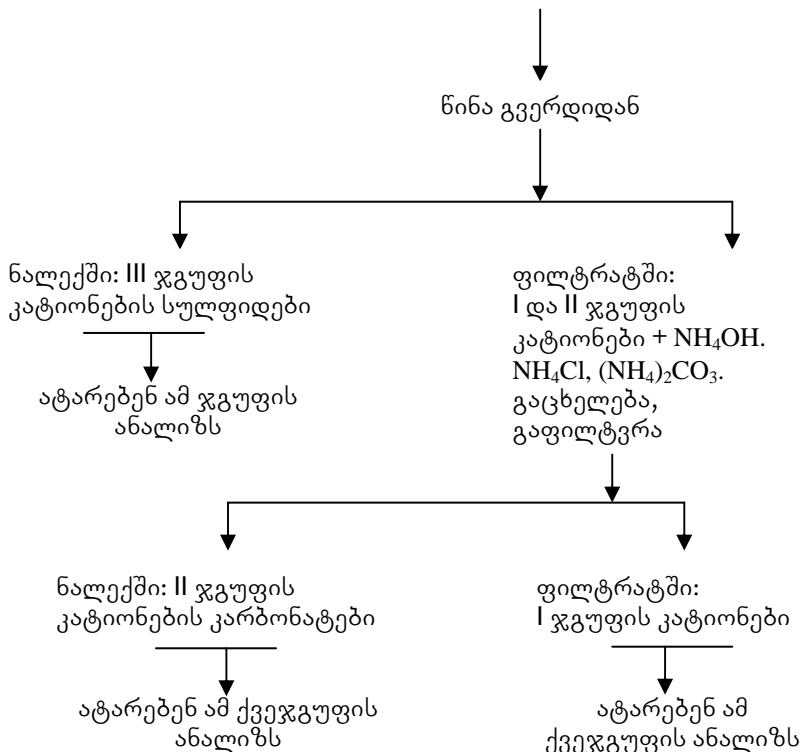
$K_1 \cdot K_2 = K = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$. აქედან: $[S^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2S]}{[H^+]^2}$; შევითანოთ მნიშვნ-

*) II ჯგუფის კატიონების კარბონატით დალექვისას, მაგნიუმი რჩება ხსნარში I ჯგუფის კატიონებთან.

ნელობები და გვექნება: $[S^{2-}] = \frac{10^{-24}}{[H^+]^2}$. ე.ი. $[H^+]$ -ის რეგულირებით შე-
საძლებელია შევქმნათ S^{2-} -ის ისეთი კონცენტრაცია, რომლის დრო-
საც დაილექება კატიონთა ერთი ჯგუფი და არ დაილექება მეორე.

კატიონთა სისტემური ანალიზი გოგირდწყალბადის მეთოდით (შემოკლებული სქემა)





მაგალითად, III, IV, V ჯგუფის კატიონთა სულფიდებს ხსნადობის ნამრავლის სიდიდე განსხვავებული აქვთ. III ჯგუფის კატიონების სულფიდების ხსნადობის ნამრავლი $L_p=10^{-15}-10^{-23}$ რიგისაა. IV და V ჯგუფის კატიონების ხსნადობის ნამრავლი კი $L_p=10^{-23}-10^{-60}$. ამიტომ IV და V ჯგუფის კატიონების დასალექად სულფიდ-იონის გაცილებით უფრო მცირე კონცენტრაციაა საჭირო, ვიდრე III ჯგუფის კატიონების სულფიდებისათვის (ცხადია, კატიონთა ერთი და იმავე კონცენტრაციის $\sim 10^{-4}$ გ.იონი/ლ დროს).

კატიონთა სისტემური ანალიზის **გოგირდწყალბადის მეთოდი კლასიკური მეთოდია**. კარგად არის შესწავლილი და დამუშავებული მისი თეორია და პრაქტიკა. მეთოდს მნიშვნელოვანი წვლილი შეაქვს ქიმიკოს-ანალიტიკოსის კვალიფიკაციის ფორმირების საქმეში (ავითარებს ანალიტიკურ აზროვნებას, ე.წ. „ანალიტიკოსის

ხელს“) და ამავე დროს ძალზედ მნიშვნელოვანია მეთოდური თვალსაზრისით. გოგირდწყალბადს, როგორც დამლექავ რეაგენტს აქვს თავისი უპირატესობა. მისი სიჭარბის მოცილება ადვილია დუღილით (იგი აქროლადია). მაგრამ მეთოდს გააჩნია ნაკლოვანი მხარეებიც: გოგირდწყალბადი ტოქსიკურია, საჭიროებს ცალკე სამუშაო ოთახს, ძლიერ ვენტილაციას, სათანადო ხელსაწყო-აპარატურას და სხვ. გარდა ამისა, H_2S -ით არ ხერხდება ზოგიერთი სულფიდის სრული დაცილება (მაგალითად, CdS , ZnS , SnS , PbS). სულფიდები ადვილად იჟანგებიან ჰაერზე სულფატების წარმოქმნით, რაც ინვესტ მომდევნო ჯგუფის კატიონების დალექვას. ნალექი ხშირად გაბინძურებულია გარეშე კატიონებით თანდალექვის გამო და სხვ. ამიტომ, ამ ბოლო წლებში, გოგირდწყალბადის მეთოდი შეიცვალა ე.წ. უგოგირდწყალბადო მეთოდით; H_2S -ის ნაცვლად იყენებენ ისეთ ნივთიერებებს, რომლებიც S^{2-} -იონს წარმოქმნიან უშუალოდ წყალხსნარებში (მაგალითად თიოსულფატი, თიოაცეტატ-ამიდი და სხვ.).

4.2. კატიონთა დაცილების უგოგირდწყალბადო მეთოდები

კატიონთა ანალიზის უგოგირდწყალბადო მეთოდებში ან საერთოდ გამორიცხულია გოგირდწყალბადი, ან გამოყენებულია მხოლოდ ცალკეულ სტადიებზე ნივთიერებების აღმოსაჩენად. უგოგირდწყალბადო მეთოდებს არა აქვთ ის ნაკლი, რაც გოგირდწყალბადის მეთოდს. ამ მეთოდებით შეუძლია იმუშაოს ყველა ლაბორატორიამ, რომელსაც არა აქვს გოგირდწყალბადზე მუშაობის სათანადო პირობები, თუმცა არც ეს მეთოდებია უნაკლო (ზოგჯერ ვერ ხერხდება კატიონთა სრული დაცილება, გართულებულია ანალიზის მსვლელობა და სხვა.). უგოგირდწყალბადო მეთოდებშიც დაცულია კატიონთა სისტემური ანალიზის პრინციპი. გამოყენებულია კატიონთა ნაერთების ჰიდროქსიდების, ქლორიდების, სულფატების, კარბონატების, ფოსფატების, ოქსალატების განსხვავებული ხსნადობა წყალში, მჟავებსა და ტუტეებში, ამიაკში, ორგანულ გამხსნელებში და ა.შ.

კატიონთა დაცილებისათვის გამოყენებულია ჯგუფური რეაგენტები. ზოგჯერ მეთოდი ატარებს ამ ჯგუფური დამლექავის სახელწოდებას. ჯგუფებში კატიონთა რაოდენობა და ანალიზის მეთოდიკა განსხვავებულია.

ამჟამად, უგოგირდწყალბადო მეთოდებიდან ფართოდ გამოიყენება: მჟავურ-ფუძური, ამიაკურ-ფოსფატური, ფუძურ-პეროქსიდული და სხვა მეთოდები.

კატიონთა სისტემური ანალიზის მჟავურ-ფუძური მეთოდი. მჟავურ-ფუძური მეთოდი ემყარება კატიონთა მარილების, ქლორიდების, სულფატების განსხვავებულ ხსნადობას წყალში, მწვავე ტუტეებში, ამიაკსა და მჟავებში.

ჯგუფურ რეაგენტებად გამოიყენება: მარილმჟავა და გოგირდმჟავა, მწვავე ტუტეები – NaOH, KOH, ამონიუმის ჰიდროქსიდი – NH₄OH. კატიონები იყოფა ექვს ანალიზურ ჯგუფად:

I. Ag⁺, Hg⁺, Pb²⁺ *) – ქლორიდული ჯგუფი. ჯგუფური რეაგენტი მარილმჟავა – HCl.

II. Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ – სულფატური ჯგუფი. ჯგუფური რეაგენტი – H₂SO₄.

III. Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, – ამფოლიტური ჯგუფი. ჯგუფური რეაგენტი – NaOH.

IV. As³⁺, As⁵⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Bi³⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, – ჰიდროქსიდური ჯგუფი. ჯგუფური რეაგენტი ამონიუმის ტუტე.

V. Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Hg²⁺ – ამიაკური ჯგუფი. ჯგუფური რეაგენტი ამონიუმის ტუტე.

VI. K⁺, Na⁺, NH₄⁺ – ე.წ. ხსნადი ჯგუფი. ჯგუფური რეაგენტი არა აქვს.

მაშასადამე, მარილმჟავას დამატებით I ჯგუფის კატიონები გამოიყოფა ქლორიდების სახით – AgCl, HgCl, PbCl₂, ხოლო II ჯგუფის კატიონები H₂SO₄-ით ილექება უხსნადი სულფატების სახით: BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄.

III ჯგუფის კატიონები მწვავე ტუტეების დამატებით წარმოქმნის ამფოტერულ ჰიდროქსიდებს, რომლებიც იხსნება, როგორც ჭარბ მწვავე ტუტეებში, ისე მჟავებშიც. IV ჯგუფის კატიონების საერთო დამლექავია ამონიუმის ტუტე; ამ კატიონების ჰიდროქსიდები არ იხსნება ჭარბ ამონიუმის ტუტეში; V ჯგუფის კატიონების ჯგუფური რეაგენტი ამონიუმის ტუტეა, მაგრამ მათი ჰიდროქსიდები IV ჯგუფის კატიონებისაგან განსხვავებით იხსნება ჭარბ ამონიუმის ტუტეში კომპლექსნაერთის წარმოქმნით. VI ჯგუფის კატიონებს ჯგუფური რეაგენტი არა აქვს. მათ ანალიზს ატარებენ ბოლო სტადიაზე. აღსანიშნავია, რომ მჟავურ-ფუძური მეთოდის

*) ეს კატიონები გოგირდწყალბადის და ამიაკურ-ფოსფატური მეთოდის მიხედვით მოთავსებულია V ჯგუფში.

გამოყენებისას ზოგჯერ იცვლება ჯგუფში კატიონთა ადგილმდებარეობა და, შესაბამისად, ანალიზის მსვლელობაც. მაგალითად, Cu^{2+} ზოგჯერ III ჯგუფშია მოთავსებული, კერძოდ მისი ჰიდროქსიდის – $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -ის ჭარბ მწვავე ტუტეში ნაწილობრივ ხსნადობის გამო. საყურადღებოა აგრეთვე Sb^{3+} და Sb^{5+} -ის ჰიდროქსიდების განსხვავებული დამოკიდებულება მწვავე ტუტეების სიჭარბის მიმართ.

კატიონთა მჟავურ-ფუძური სისტემური ანალიზის დანვრილებითი მსვლელობა განხილულია თვისებითი ანალიზის ლაბორატორიული პრაქტიკუმის სახელმძღვანელოში [4].

კატიონთა სისტემური ანალიზის ამიაკურ-ფოსფატური მეთოდი. კატიონთა ანალიზის ამიაკურ-ფოსფატური მეთოდი ემყარება კატიონთა ფოსფატების განსხვავებულ ხსნადობას წყალში, მინერალურ და სუსტ მჟავებში, ტუტეებსა (KOH , NaOH) და ამიაკის წყალხსნარებში. ამონიუმისა და ტუტე ლითონთა ფოსფატები წყალში კარგად იხსნება; დანარჩენ კატიონთა ფოსფატები წყალში უხსნადია.

NH_4OH -ის კონცენტრირებულ ხსნარში იხსნება: $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_3PO_4 და წარმოიქმნება შესაბამისი კომპლამიკატები. მაგალითად: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; განზავებულ ამონიუმის ტუტეში არ იხსნება: $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Hg_3PO_4 , MgNH_4PO_4 , MnNH_4PO_4 , FePO_4 , CrPO_4 , AlPO_4 , BiPO_4 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{SbO})_3\text{PO}_4$. ძმარმჟავაში იხსნება ყველა ფოსფატი, გარდა FePO_4 , BiPO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , ჯგუფურ დამლექავად გამოყენებულია ამონიუმის ჰიდროფოსფატი ან ფოსფატი. აქედან გამომდინარე, ამიაკურ-ფოსფატური მეთოდის მიხედვით კატიონები იყოფა ხუთ ანალიზურ ჯგუფად:

I. Na^+ , K^+ , NH_4^+ – ჯგუფური რეაგენტი არა აქვს (ანალოგია გოგირდწყალბადის მეთოდთან).

II. Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , – ჯგუფური რეაგენტია – $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ან Na_3PO_4 . ეს ჯგუფი იყოფა ორ ქვეჯგუფად.

პირველ ქვეჯგუფშია: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . ამ კატიონების ფოსფატები კარგად იხსნება ძმარმჟავაში.

მეორე ქვეჯგუფშია: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} . მათი ფოსფატები ძმარმჟავაში არ იხსნება.

III. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . აღნიშნულ კატიონთა ფოსფატები იხსნება ჭარბ ამონიუმის ტუტეში კომპლექსამიკატების წარმოქმნით.

IV. Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} . ეს ჯგუფი აზოტმჟავასთან დუღილით წარმოქმნის უხსნად მეტაკალას და მეტასტიბიუმის

მჟავებს. დარიშხანის (III) ნაერთი აზოტმჟავასთან ერთად გაცხელებისას იჟანგება დარიშხანის მჟავამდე, რომელიც მოცემულ პირობებში მთლიანად ადსორბირდება მეტაკალას მჟავით.

V. Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} – ჯგუფური რეაგენტია განზავებული მარილმჟავა. ეს კატიონები ილექება ქლორიდების სახით (ანალოგია გოგირდნყალბადის მეთოდებთან).

აღსანიშნავია, რომ ამ მეთოდს უფრო მეტი საერთო აქვს გოგირდნყალბადის კლასიკურ მეთოდთან, ვიდრე მჟავურ-ფუძურს.

ჯგუფურ რეაგენტებად გამოყენებულია აგრეთვე ორგანული დამლექავები, რომლებიც მთელ რიგ ლითონთა კატიონებთან წარმოქმნიან როგორც ძნელად ხსნად, ისე შეფერილ შიგაკომპლექსურ ნაერთებს. მაგალითად, ორთო-ოქსიქინოლინი (ოქსინი), დიმეთილ-დიეთიოკარბამატი (დდკ), N-ბენზოილფენილჰიდროქსილამინი (ბფგ), კუპფერონი და სხვა.

ორთო-ოქსიქინოლინი – C_9H_6NOH , ლექავს მრავალ კატიონს, მაგრამ pH-ის რეგულირებით, შენიღბვით და სხვა ოპტიმალური პირობების დაცვით შესაძლებელია მათი დაცილება. ოქსიქინოლინით ილექება:

ლითონის კატიონი	Fe(III)	Cu(II)	Mo(VI)	Al(III)	Ti(IV)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)
pH	3-12	3-12	4-7	4-10	5-10	5-12	5-14	8-13

Al^{3+} და Mg^{2+} -ის დასაცილებლად იყენებენ ძმარმჟავასა და ნატრიუმის (ან ამონიუმის) აცეტატის ბუფერულ ნარევს, pH=4-5. ამ პირობებში დაილექება ალუმინის ოქსიქინოლინატი. შემდეგ ფილტრატს უმატებენ ამონიუმის ტუტეს და ლექავენ Mg(II)-ის ოქსიქინოლინატს და ა.შ.

ხშირად, კატიონთა ინდივიდუალურ და მცირე ჯგუფებად გამოყოფა პრაქტიკულად ბევრად უფრო მოხერხებულია და ფართოდ არის გამოყენებული, რადგან არ არსებობს საანალიზო ობიექტი, რომელიც ერთდროულად შეიცავს ყველა სახის იონს.

ნივთიერების (იონების) ფაზური დაცილების სხვა მეთოდები

5.1. ნივთიერებების დაცილების ფაზური წონასწორობები

თვისებით ანალიზში ფართოდ არის გამოყენებული შემდეგი ფაზური წონასწორობები: სითხე-მყარი ფაზა, მყარი ფაზა-აირი, სითხე-აირი, სითხე-სითხე. ამ დროს ერთგვაროვანი ჰომოგენური სისტემა გადადის ორფაზიან ჰეტეროგენულ სისტემაში თუმცა ზოგიერთი მეთოდი ემყარება კომპონენტთა ერთფაზიან დაცილებას (მაგალითად, ელექტროდიალიზი, ელექტროფორეზი, დიფუზიური და თერმოდინამიკური მეთოდები და სხვა).

ფაზური გადასვლების (დაყოფის) დროს ნივთიერება A ნაწილდება I და II ფაზას შორის და მყარდება დინამიკური წონასწორობა.

$$A_I \rightleftharpoons A_{II} \quad (5.1.1)$$

სადაც A_I – არის ნივთიერება I ფაზაში

A_{II} – არის ნივთიერება II ფაზაში

ფაზებში (I,II) ნივთიერების (A) საერთო კონცენტრაციათა თანაფარდობას უწოდებენ **განაწილების კოეფიციენტს** და აღნიშნავენ D-თი.

$$D = \frac{C_{A(II)}}{C_{A(I)}} \quad (5.1.2)$$

სადაც $C_{A(II)}$ და $C_{A(I)}$ ნივთიერების (იონის) საერთო კონცენტრაციებია II და I ფაზაში.

ფაზური დაცილების მოტივაცია: საძიებელი ნივთიერება (იონი, კომპონენტი) A მთლიანად დავაცილოთ ძირითად მატრიცას – B. ე.ი. ნივთიერებას (A) ერთი ფაზიდან მეორეში გადაყვანით დავაცილოთ ხსნარის შემადგენელი ძირითადი მაკროკომპონენტი ან გარეშე მინარევი (**თუმცა სრული აბსოლუტური, 100%-იანი დაცილება თეორიულად შეუძლებელია**). ნივთიერების ერთი ფა-

ზიდან მეორეში გადაყვანის ეფექტურობის ხარისხს გამოსახავენ R-ით %-ში.

$$R\% = \frac{Q_{II}}{Q_{II} - Q_I} \quad (5.1.3)$$

სადაც Q_{II} და Q_I არის ნივთიერების (A) რაოდენობა II და I ფაზაში. ნივთიერების II ფაზაში სრული (მთლიანად) გადაყვანის შემთხვევაში R-ის მნიშვნელობა ძალზედ უნდა უახლოვდებოდეს 100%-ს, პრაქტიკულად მიიჩნევენ, რომ $R \geq 99,9\%$. ე.ი. ნივთიერების (A) 99,9% უნდა იყოს II ფაზაში გადასული, ხოლო B – 0,1%.

A და B-ს ფაზური დაცილების **რაოდენობრივ მახასიათებელს** წარმოადგენს დაყოფის (დაცილების) კოეფიციენტი $\alpha_{A/B}$, რომელიც გამოხატავს თანაფარდობას:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (5.1.4)$$

სრული დაცილებისათვის აუცილებელია $\alpha_{A/B}$ მნიშვნელობა ძალზე უახლოვდებოდეს 100%-ს, ხოლო ნამრავლი $D_A D_B$ – ერთს. ყველა ფაზურ წონასწორობას დაცილების ეფექტურობის შეფასების თავისი კრიტერიუმი აქვს.

ფაზურ **დაყოფას (დაცილებას)** მიეკუთვნება: სუბლიმაცია, აქროლება, ექსტრაქცია, ქრომატოგრაფიული დაღეჟვა და სხვა.

სუბლიმაცია არის მყარი ნივთიერების აირად ფაზაში უშუალო გადასვლის ფიზიკურ-ქიმიური პროცესი, თხევადი ფაზის გამოტოვებით და პირიქით, აირადი ნივთიერებების უშუალოდ მყარ მდგომარეობაში გადასვლა (თხევადი ფაზის გამოტოვებით), არის **დესუბლიმაცია**.

ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება სუბლიმაციის ტემპერატურაზე, აღინიშნება კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლებით:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (5.1.11)$$

სადაც P – არის წნევა, T – აბსოლუტური ტემპერატურა, Q – გადასვლის სითბო, R – აირის უნივერსალური მუდმივა. ეს უკანასკნელი ახასიათებს მყარი ნივთიერების ატომებს (მოლეკულებს) შორის ბმის ენერგიას და შეადგენს ათეულ და ასეულ კჯ/მოლ-ს.

ფაზური წონასწორობის სითხე-აირი ტიპს მიეკუთვნება **დისტილაცია**, რომელიც ემყარება ნივთიერების აქროლადობის უნარს. ამ დროს ნივთიერება თხევადი, ან მყარი მდგომარეობიდან გადადის აირად მდგომარეობაში.

ასეთ გადასვლებს ხშირად მიმართავენ ნივთიერებების დასაცვილებლად ან გასასუფთავებლად. მაგალითად, იოდს ასუფთავებენ სუბლიმაციით. აქროლადი ნივთიერებები, AsH_3 , SiF_4 და $GeCl_4$ შეიძლება დავაცილოთ არააქროლად ლითონთა (სპილენძი, კადმიუმი, თუთია) ქლორიდებს. ამონიუმის მარილების აქროლადობა გამოყენებულია K^+ და Na^+ -ის მარილებიდან მის დასაცვილებლად და სხვა.

სხვადასხვა დუღილის ტემპერატურის მქონე A და B ნივთიერებების ნარევის (თხევადი ან მყარი მდგომარეობა) გაცხელებისას, ორთქლში (აირადი ფაზა) გადადის უფრო ადვილად აქროლადი ნივთიერება – A, ხოლო თხევად (ან მყარ ფაზაში) რჩება B ნივთიერება. ორივე ფაზაში (ორთქლი-სითხე ან მყარი) A და B ნივთიერებების მოლურ წილთა თანაფარდობის კავშირი გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \alpha \frac{X_A}{X_B} \quad (5.1.12)$$

სადაც Y_A და Y_B არის A და B-ს მოლური წილი აირად ფაზაში (ორთქლში); X_A და X_B – A და B ნივთიერებების მოლური წილია თხევად ან მყარ ფაზაში. α – არის კოეფიციენტი (ფარდობითი აქროლადობა).

ეფექტური დაცილებისათვის აუცილებელია $\alpha \gg 1$; მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ $X_B=1-X_A$ და $Y_B=1-Y_A$. მაშინ:

$$\frac{Y_A}{1-Y_A} = \alpha \frac{X_A}{1-X_A} \quad (5.1.13)$$

აქროლადობის მიხედვით აირადი ფაზა (ორთქლი) გამდიდრებულია შედარებით უფრო აქროლადი ნივთიერებებით და ამდენად, α -ს შებრუნებული სიდიდე წარმოადგენს განაწილების კოეფიციენტს.

$$D = \frac{1}{\alpha} = \frac{\left(\frac{X}{1-X}\right)}{\left(\frac{Y}{1-Y}\right)} \quad (5.1.14)$$

თუ დისტილაციას იყენებენ მაკროკომპონენტების მოსაცვილებლად, მაშინ მიკროკომპონენტი კონცენტრირდება თხევად ფაზაში. ამ შემთხვევაში შეიძლება დავუშვათ, რომ მიკროკომპონენტის განაწილების კოეფიციენტი დამოკიდებული არ არის ნარევის შედგენილობაზე, ხოლო მოცემული ტემპერატურის დროს ის მუდმივი სიდიდეა და ტოლია:

$$D=X/Y \quad (5.1.15)$$

ასეთი დაშვება სამართლიანია, რამდენადაც მიკროკომპონენტის შემცველობა გაცილებით ნაკლებია მაკროკომპონენტთან შედარებით და შესაბამისად: $X \ll 1$ და $Y \ll 1$.

ძლიერ განსხვავებული დუღილის ტემპერატურის მქონე ნივთიერებების დისტილაცია შედარებით მარტივია. მაგალითად, დარიშხანის, ოსმიუმის, რუთენიუმის კატიონები შეიძლება დავაცილოთ მრავალ იონს აქროლადი ნაერთების – $AsCl_3$, $AsBr_3$, OsO_4^- , RuO_4^- სახით.

მრავალკომპონენტიანი სისტემების შემთხვევაში, როცა შემადგენელ კომპონენტთა დუღილის ტემპერატურები ახლოსაა ერთმანეთთან, მაშინ მიმართავენ მრავალსაფეხურიან დაცილებას ე.წ. **რექტიფიკაციას**, რომელიც მიმდინარეობს სპეციალურ ხელსაწყოში.

გადადენა – მარტივი გამოხდა (აორთქლება), ნივთიერებების დაცილების და კონცენტრირების ერთსაფეხუროვანი პროცესია. აორთქლების დროს ცილდება ის ნივთიერება, რომელიც თავიდანვე აქროლადი ფორმის სახით იმყოფება საანალიზო ობიექტში (ხსნარში). ეს შეიძლება იყოს მაკროკომპონენტი (მატრიცა), ან მიკროკომპონენტი (რომლის გადადენასაც იშვიათად მიმართავენ). მატრიცა აორთქლდება აქროლადი ჰალოგენიდების – $AsCl_3$, PCl_3 , $SbCl_3$, $TeCl_4$ და სხვათა ანალიზის დროს. ამ შემთხვევაში შეიძლება დაიკარგოს მიკროკომპონენტი აირადი ფაზის მექანიკური ნატაცებით ან ჭურჭლის კედლების ზედაპირზე სორბციით. აორთქლება-ამოშრობისათვის გამოიყენება სხვადასხვა საშუალებები: წყლის აბაზანა ან ინფრანითელი ნათურის სხივები და სხვ. ინფრანითელი ნათურის გამოყენების დროს დანაკარგი შედარებით ნაკლებია. წყლის აბაზანის ან ელექტროქურის გამოყენებისას დანაკარგი ზოგჯერ 50-70%-ს შეადგენს.

მაკრო- და მიკროკომპონენტების აქროლად ნაერთებში გადასაცვანად იყენებენ აირად, თხევად ან მყარ ნივთიერებებს: F_2 , Cl_2 , HCl , HF , CCl_4 , BBr , $AsCl_3$ და სხვ. ცხრილში 5.1.1 მოცემულია ნივთიერებების აქროლადი ფორმები, რა სახითაც ცილდება თითოეული მათგანი არააქროლად ნივთიერებებს.

ელემენტთა დაცილება აორთქლებით

აქროლადი ფორმა	ელემენტი
ელემენტი	H, Hg, N, ჰალოგენები
ჰიდრიდები	As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, S, Cl, Rr, I
ფტორიდები	B, Si, Ti, Nb, V, Mo, W
ქლორიდები და ოქსიქლორიდები	Al, As, Cr, Ge, Hg, Sb, Sn, Ta, Ti, V, Mo, Zn, Cd
იოდიდები	As, Sb, Sn, Te
ბრომიდები	As, Hg, Bi, Sb, Sn, Se
ოქსიდები	As, Os, Ru, Se, Te, S, C, H
მეთილბორატი	B

5.2. ნონასწორობის სითხე-სითხე (ექსტრაქცია) პირობები და მახასიათებელი სიდიდეები

ექსტრაქცია მიეკუთვნება ფაზური გადასვლის ტიპს – სითხე-სითხე და წარმოადგენს ძალზედ გავრცელებულ, პოპულარულ მეთოდს ქიმიურ ანალიზში. ფართოდ გამოიყენება ნივთიერებების იდენტიფიცირების, კონცენტრირების, დაცილების, შენიღბვის და განსაზღვრის დროს.

თვისებით ანალიზში ექსტრაქცია ძირითადად გამოყენებულია იონთა აღმოჩენისა და იდენტიფიცირებისთვის. დაცილების დროს მას იყენებენ კატიონთა სისტემური ანალიზის გარკვეულ სტადიებზე; მაგრამ ფიზიკურ-ქიმიურ და სხვა მეთოდებთან კომბინირებისას წარმოადგენს საკმაოდ ეფექტურ და საიმედო მეთოდს მრავალკომპონენტიანი სისტემების ქიმიურ ანალიზში.

ექსტრაქციის მეთოდში ფართოდ არის გამოყენებული არაორგანული და ორგანულიგანდიანი კომპლექსნაერთები, რომლებიც კარგად ექსტრაგირდებიან ორგანულ გამხსნელებში (ქლოროფორმი, ბენზოლი, ტოლუოლი, ოთხქლორიანი ნახშირბადი, იზოამილის სპირტი, ბუთანოლი, და სხვ.). ამ დროს მნიშვნელოვნად იზრდება მეთოდის გამოყენების დიაპაზონი. მაგალითად, დიმეთილგლიოქსიმი ამიაკურ გარემოში pH=9-10 ნიკელთან(II) წარმოქმნის შიგაკომპლექსურ 5-წევრა ხელატს, რომელიც კარგად ექსტრაგირდება ქლოროფორმით, ამ დროს ქლოროფორმიანი ფაზა შეიფერება წითლად. რეაქცია სელექტურია და ფართოდ არის გამოყენებული ნიკელის როგორც აღმოჩენის, ისე განსაზღვრისთვის.

ექსტრაქცია არის ორ ფაზას (ხშირ შემთხვევაში ორ ერთმანეთში შეურევად სითხეებს) შორის ნივთიერების განაწილების

ფიზიკურ-ქიმიური პროცესი. ექსტრაქციის დროს ერთდროულად მიმდინარეობს: ექსტრაგირებადი ნივთიერების წარმოქმნა, ფაზებს შორის მისი განაწილება და სხვადასხვა პროცესი ორგანულ ფაზაში (დისოციაცია, ასოციაცია, პოლიმერიზაცია).

ექსტრაქციული სისტემების აღწერისთვის სარგებლობენ შემდეგი ტერმინებით:

ექსტრაქტი – გამოყოფილი ორგანული ფაზა, რომელიც შეიცავს გამოწვლილულ – ექსტრაგირებულ ნივთიერებას.

ექსტრაგენტი – ორგანული გამხსნელი, რომელიც გამოწვლილავს (აექსტრაგირებს) საანალიზო ნივთიერებას წყალფაზიდან.

რეექსტრაცია – ექსტრაქტიში (ორგანულ ფაზაში) გახსნილი ნივთიერების წყალ-ფაზაში გადაყვანის პროცესი.

რეექსტრაქტი – გამოყოფილი წყალფაზა, რომელიც შეიცავს ექსტრაქტიდან გამოწვლილულ ნივთიერებას.

ექსტრაქციის შესაძლებლობა და პირობები:

1. ლითონთა იონების, ან სხვა დამუხტული ნაწილაკების ორგანულ გამხსნელში გადაყვანისას აუცილებელია მუხტის განეიტრალება. ამისათვის ლითონის კატიონებს ბოჭავენ უმუხტო კომპლექსების, ხოლო მუხტიან კომპლექსებს – იონური ასოციატების სახით;

2. ექსტრაცია შესაძლებელია, როცა ექსტრაგირებადი ნივთიერება უფრო უკეთესად იხსნება ორგანულ გამხსნელში, ვიდრე წყალში. რაც უფრო მეტია სოლვატაციის და მცირეა ჰიდრატაციის ენერგია, მით მეტია გამოწვლილვის (ექსტრაქციის) ხარისხი;

3. ორგანულ გამხსნელში ნივთიერების გახსნისა და სრული ექსტრაქციისათვის აუცილებელია მისი ჰიდროფობურობის უზრუნველყოფა (ე.ი. ის არ უნდა შეიცავდეს ჰიდროფილურ ჯგუფებს SO_3H , $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ და სხვა); ხელატის შიგა ორგანული ნაწილი საკმაოდ მოცულობის უნდა იყოს, რათა შეძლოს მოლეკულის ჰიდროფილური ნაწილის ბლოკირება.

4. ექსტრაქციის პროცესი ხელს უწყობს სოლვატაციას. მაგალითად, კადმიუმის (II), კობალტის (II) და სხვა ორმუხტიანი კატიონის ოქსიქინოლინატი ქლოროფორმიან ფაზაში 8-ოქსიქინოლინის (ზოგადად HOX) მოლეკულებთან წარმოქმნის სოლვატირებულ პროდუქტს – $\text{M}(\text{OX})_2 \cdot n\text{HOX}$, ე.წ. ადუქტს.

5. იონური ასოციატების ექსტრაქციის დროს მნიშვნელოვანია იონთა მუხტი და ზომა. ექსტრაცია უარესდება კატიონის მუხტის გაზრდისა და ზომის შემცირებისას. სხვა თანაბარ პირობებში უფრო კარგად ექსტრაგირდება ერთმუხტიანი კატიონები, შედარებით ცუდად – ორი და კიდევ უფრო ცუდად – სამმუხტიანი კატიონები;

6. სხვა თანაბარ პირობებში უფრო კარგად ექსტრაგირდება მდგრადი კომპლექსები.

ძირითადი კანონი და განაწილების კონსტანტები. ექსტრაქციის პროცესი ემორჩილება ნერნსტის განაწილების კანონს: ამ შემთხვევაშიც A ნივთიერება ნაწილდება ორგანულ ფაზასა და წყალფაზას შორის და მყარდება დინამიკური წონასწორობა:

$$A_{\text{წყ.}} \rightleftharpoons A_{\text{ორგ.}} \quad (5.2.1)$$

მასათა მოქმედების კანონის თანახმად:

$$K_D = \frac{a_{A_{\text{ორგ.}}}}{a_{A_{\text{წყ.}}}} \quad (5.2.2)$$

ამრიგად, ამ ფაზებში ნივთიერების (A) ერთ და იმავე ფორმის აქტივობათა ფარდობა მუდმივი ტემპერატურისა და წნევის დროს მუდმივი სიდიდეა. აქედან გამომდინარე, K_D – **წარმოადგენს განაწილების კონსტანტას**. რეალურ პირობებში (რამდენადაც აქტიურობის კოეფიციენტი განსაკუთრებით ორგანული ფაზისათვის ნაკლებადაა ცნობილი) იყენებენ **ე.წ. განაწილების რეალურ კონსტანტას**:

$$K_D^r = \frac{[A]_{\text{ორგ.}}}{[A]_{\text{წყ.}}} \quad (5.2.3)$$

როცა $\mu \rightarrow 0^*$, K_D -ს მნიშვნელობა უახლოვდება განაწილების ქვიმარიტ კონსტანტას. თუ ორივე ფაზა ხსნარია და ნივთიერების შედგენილობა ორივე ფაზაში ერთი და იმავეა (ე.ი. ორივე ფაზაში ის ერთი და იმავე ფორმით არსებობს), მაშინ განაწილების კონსტანტა:

$$K_D = \frac{S_{\text{ორგ.}}}{S_{\text{წყ.}}} \quad (5.2.4)$$

სადაც $S_{\text{ორგ.}}$ და $S_{\text{წყ.}}$ არის ნივთიერების ფორმის ხსნადობა ორგანულ ფაზასა და წყალფაზაში. შესაბამისად, ექსტრაგირებული ნივთიერება ხსნარებში სხვადასხვა ფორმით შეიძლება არსებობდეს. ამდენად, პრაქტიკულად უფრო მნიშვნელოვანია ნივთიერების ყველა ფორმის ჯამური კონცენტრაციის ფარდობა წყალსა და ორგანულ ფაზებში. ე.ი. განაწილების კოეფიციენტი:

$$D = \frac{C_{\text{ორგ.}}}{C_{\text{წყ.}}} \quad (5.2.5)$$

* μ – იონური ძალა =0, მაშინ $a=[]$.

განანილების კოეფიციენტი დამოკიდებულია ექსტრაქციის პირობებზე. მაგ., ხსნარის pH-ზე, ექსტრაგენტის კონცენტრაციაზე (რადგან განანილების კონსტანტა მუდმივია, როცა $\mu = \text{const}$).

ექსტრაქციული პროცესის მახასიათებელი სიდიდეა აგრეთვე **ექსტრაქციის (ანუ გამოწვლილის) ხარისხი – R**. ის გამოისახება %-ში და წარმოადგენს ორგანულ ფაზაში ნივთიერების საერთო კონცენტრაციის ფარდობას ნივთიერების გამოსავალ კონცენტრაციასთან წყალფაზაში. ნივთიერების რაოდენობა თითოეულ ფაზაში ტოლია: $Q_{\text{წყ.}} = C_{\text{წყ.}} \cdot V_{\text{წყ.}}$ და $Q_{\text{ორგ.}} = C_{\text{ორგ.}} \cdot V_{\text{ორგ.}}$, სადაც $C_{\text{წყ.}}$ და $C_{\text{ორგ.}}$ ნივთიერების საერთო კონცენტრაციებია წყალსა და ორგანულ ფაზაში; $V_{\text{წყ.}}$ და $V_{\text{ორგ.}}$ – ფაზების მოცულობები. ამ აღნიშვნების გამოყენებით განანილების კოეფიციენტი (D) შეიძლება დავაკავშიროთ ექსტრაქციის ხარისხთან (R).

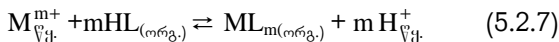
$$R\% = \frac{C_{\text{ორგ.}} \cdot V_{\text{ორგ.}} \cdot 100}{C_{\text{წყ.}} \cdot V_{\text{წყ.}} + C_{\text{ორგ.}} \cdot V_{\text{ორგ.}}} = \frac{D}{D + V_{\text{წყ.}} / V_{\text{ორგ.}}} \cdot 100 \quad (5.2.6)$$

განანილების კოეფიციენტი (D) გამოხატავს ნივთიერების საერთო კონცენტრაციათა ფარდობას ორივე ფაზაში და ბუნებრივია, ეს სიდიდე დამოკიდებულია განანილების პირობებზე და არ არის დამოკიდებული ფაზების მოცულობაზე. D-გან განსხვავებით, გამოწვლილის (ექსტრაქციის) ხარისხი – R, რომელიც წარმოადგენს ნივთიერების ექსტრაგირებულ წილს საერთო კონცენტრაციიდან, დამოკიდებულია ფაზების მოცულობების ფარდობაზე; ნივთიერების განანილების კოეფიციენტის ერთი და იმავე მნიშვნელობის შემთხვევაში და ასევე წყალფაზის $V_{\text{წყ.}} = \text{const}$ მუდმივობის დროს ნივთიერება მით უფრო მთლიანად გამოიწვლილება, რაც უფრო მეტია ორგანული ფაზის მოცულობა – $V_{\text{ორგ.}}$.

პრაქტიკულად დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე დაყოფის ფაქტორს – α , რომელიც წარმოადგენს ორი (1,2) ნივთიერების განანილების კოეფიციენტების ფარდობას.

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2}, \text{ სადაც } D_1 > D_2.$$

ექსტრაქციის პროცესის უნივერსალურ მახასიათებელს წარმოადგენს **ექსტრაქციის კონსტანტა – $K_{\text{ექსტ.}}$** . მაგალითად, თუ ექსტრაგირებული ნივთიერება შიგაკომპლექსური ნაერთია და ის მთლიანად არის გამოწვლილული ორგანული გამხსნელით, მაშინ წონასწორობა გამოისახება შემდეგნაირად:



წონასწორობის (5.2.7) კონსტანტას უნოდებენ ექსტრაქციის კონსტანტას და ის ასე გამოისახება:

$$K_{\text{ექსტ.}} = \frac{[ML_m]_{\text{ორგ.}} \cdot [H^+]_{\text{წყ.}}^m}{[M^{m+}]_{\text{წყ.}} \cdot [HL]_{\text{ორგ.}}^m} \quad (5.2.8)$$

ეს იმას ნიშნავს, რომ ექსტრაქცია შეიძლება განვიხილოთ როგორც ჩვეულებრივი ორფაზური ჯამური რეაქცია.

5.3. ექსტრაქციულ სისტემათა ტიპები და პროცესთა მექანიზმი

ექსტრაქციული სისტემის კლასიფიკაციას საფუძვლად უდევს სხვადასხვა ფაქტორი: ექსტრაგენტების ბუნება და თვისებები; ორგანულ გამხსნელებში ექსტრაგირებული ნაერთების ტიპები, ექსტრაქციის საშუალებები და სხვ.

მარტივი ნივთიერებების, კომპლექსნაერთების და ასოციატების ექსტრაქცია სხვადასხვა მექანიზმით მიმდინარეობს. ამ მხრივ ანსხვავებენ:

1. **ფიზიკური განაწილების მექანიზმი.** ამ მექანიზმით ექსტრაგირდება არაორგანული ნივთიერებები კოვალენტური ბმებით, რომლებიც ორგანულ გამხსნელთან არ წარმოქმნის ქიმიურ ნაერთს. ასეთი ნივთიერებების ორ ფაზას შორის განაწილება წარმოადგენს ფიზიკურ მოვლენას (ვანდერ-ვაალსის ძალებით მოქმედება): მაგალითად, Br_2 , I_2 , $HgCl_2$, HgI_2 , $AsCl_3$, $AsBr_3$, $GeCl_4$ და სხვა. ექსტრაქცია ქლოროფორმით, ოთხქლორიანი ნახშირბადით და სხვა ორგანული გამხსნელით.

2. **სოლვატური მექანიზმი.** ამ მექანიზმით ექსტრაგირდებიან ნივთიერებები, რომლებიც ორგანულ გამხსნელთან წარმოქმნიან სოლვატებს. მაგალითად, ანიონები: NO_3^- , Br^- , SCN^- , ClO_4^- და სხვა ექსტრაგირდება ტრიბუტილ-ფოსფატის $(C_6H_5O)_3PO$ გამოყენებით.

3. **ჰიდრატულ-სოლვატური მექანიზმი.** ამ მექანიზმით ექსტრაგირდება მინერალური და კომპლექსური მჟავები (მათი საერთო ფორმულაა: $H_2[ML_n]$). ექსტრაგენტად გამოიყენება ორგანული გამხსნელები, რომლებთაც გააჩნიათ პროტონის მიერთების უნარი (ე.ი. პროტონიზირდებიან). მათ მიეკუთვნება სპირტები, კეტონები, მარტივი და რთული ეთერები.

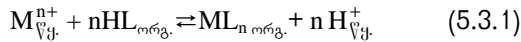
ექსტრაგირებული ნივთიერება შედგება კატიონური ნაწილის – ჰიდრატირებული ან სოლვატირებული პროტონისაგან და ანიონური

ნაწილის – მყავას ანიონისაგან. ამ მექანიზმით ექსტრაგირდება აგრეთვე Fe(III), Sb(III, V), ოქრო(III) და სხვა. ძლიერ კონცენტრირებულ მარილმჟავა ხსნარებიდან.

4. **იონური ასოციაციების (იონური წყვილების) ექსტრაქცია.** ამ მექანიზმით ექსტრაგირდება ამინების ნაერთები რთულ ანიონებთან (MnO_4^- , ReO_4^- და ა.შ.), ორგანული საღებავების რთული კატიონების ნაერთები რთულ ანიონებთან – $[SbCl_6]^-$, $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ და სხვ.

5. **შიგაკომპლექსური (ხელატური) ნაერთების ექსტრაქციის მექანიზმი.** მრავალი ხელატური კომპლექსნაერთი ძნელად იხსნება წყალში, მაგრამ კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელში.

რეაქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:



ექსტრაქციის კონსტანტა:

$$K_{\text{ექსტ.}} = \frac{[ML_n]_{\text{ორგ.}} \cdot [H^+]_{\text{წყ.}}^n}{[M^{n+}]_{\text{წყ.}} \cdot [HL]_{\text{ორგ.}}^n} \quad (5.3.2)$$

თუ დავუშვებთ:

1) ლითონის კატიონის კომპლექსური ფორმების კონცენტრაცია წყალფაზაში ძალიან მცირეა ლითონის $[M^{n+}]$ -ის კონცენტრაციასთან შედარებით. მაშინ $C_{\text{წყ.}} = [M^{n+}]$.

2) წყალფაზაში წარმოიქმნება მხოლოდ ერთი კომპლექსი;

3) კომპლექსის შედგენილობა არ იცვლება ორგანულ ფაზაში, მაშინ:

$$D = \frac{[ML_n]_{\text{ორგ.}}}{[M^{n+}]_{\text{წყ.}}} \quad (5.3.3)$$

$$K_{\text{ექსტ.}} = D \frac{[H^+]_{\text{წყ.}}^n}{[HL]_{\text{ორგ.}}^n} \quad (5.3.4) \quad \text{ან} \quad D = \frac{[HL]_{\text{ორგ.}}^n}{[H^+]_{\text{წყ.}}^n} K_{\text{ექსტ.}} \quad (5.3.5)$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ განაწილების კოეფიციენტი და, შესაბამისად, ექსტრაქციის ხარისხი დამოკიდებულია ორგანულ ფაზაში რეაგენტის რაოდენობაზე, წყალხსნარის pH-ზე და სხვა. ამ მექანიზმით ნივთიერების აღმოჩენისა და დაცილებისთვის ხშირად გამოიყენება: დითიზონი, ორთო-ოქსიქინოლინი, პირიდინ-აზონაფტოლი (პანი), აცეტილ-აცეტონი და ა.შ.

თვისებით ანალიზში ნივთიერებების (იონების) ექსტრაქციული მეთოდით აღმოჩენა (იდენტიფიცირება) და დაცილება მიმდინარეობს ზემოთ აღნიშნული მექანიზმით.

იონთა აღმოსაჩენად ფართოდ გამოიყენება, როგორც წყალში შერევადი, ისე წყალში შეურევადი ორგანული გამხსნელები: სპირტები, ქლოროფორმი, ბენზოლი, იზოამილის სპირტი, ოთხქლორიანი ნახშირბადი, დიეთილეთერი და ა.შ. (ცხრილი 5.3.1, გვ. 52).

ექსტრაქციულ მეთოდს, სხვა მეთოდებთან შედარებით, გააჩნია მთელი რიგი უპირატესობები: 1. **მეთოდი მალალმგრძობიარეა** (საანალიზო კომპონენტი – იონი წყალხსნარის დიდი მოცულობიდან გადაჰყავთ ორგანული გამხსნელის შედარებით მცირე მოცულობაში). 2. **მეთოდი საიმედოა**. საანალიზო კომპონენტი მთლიანად ექსტრაგირდება ორგანული გამხსნელით და ნაკლებად არის გაბინძურებული თანაექსტრაქციით*) (განსხვავება თანდალექვისაგან). 3. **მეთოდი სელექტურია**. შეიძლება გამოვყოთ და დავაცილოთ ნივთიერებები მამინაც, როცა სხვა მეთოდებით ეს შეუძლებელია. რამდენადაც ექსტრაქციული მეთოდი იძლევა ოპტიმიზაციის დიდ შესაძლებლობას (pH-ის რეგულირება, გამხსნელის შერჩევა და სხვ.). 4) **მეთოდი მარტივი და სწრაფია**. არ საჭიროებს სპეციალურ ხელსაწყო-აპარატურას (ექსტრაქცია ტარდება გამყოფი ძაბრის საშუალებით). ექსტრაქციისათვის საჭირო დრო 2-5 წუთია. 5. **მეთოდი ნაკლებპრომატევადია** (გამორიცხულია მთელი რიგი ანალიზური ოპერაციები, დალექვა, გაფილტვრა, ჩარეცხვა და ა.შ.). 6. **მეთოდს აქვს გამოყენების ფართო დიაპაზონი**. გამოყენებულია ნივთიერებების აღმოჩენის, დაცილების, კონცენტრირებისა და რაოდენობითი განსაზღვრისათვის; ფართოდ გამოიყენება აგრეთვე ინსტრუმენტული მეთოდების ბოლო სტადიებზე: ექსტრაქციულ-ფოტომეტრულ, ექსტრაქციულ-ატომურ-აბსორბციულ, ექსტრაქციულ-პოლაროგრაფიულ, ექსტრაქციულ-სპექტრალურ და სხვა ანალიზში. გამოყენებულია მეცნიერული კვლევა-ძიების დროს მჟავების, ფუძეების, დისოციაციის კონსტანტების, კომპლექსთა მდგრადობის (უმდგრადობის) კონსტანტების, ნივთიერების შედგენილობის დადგენისთვის და სხვა. უნდა აღინიშნოს, რომ ორგანულ გამხსნელთა უმრავლესობა **ტოქსიკურია**. ამიტომ **ანალიზი უნდა ჩატარდეს გამწოვ კარადაში** და მკაცრად უნდა იქნეს დაცული ორგანულ გამხსნელებთან მუშაობის წესები!

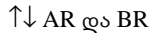
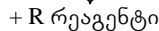
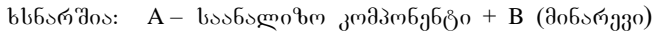
შენიღბვა და განიღბვა. ნივთიერებების (კომპონენტების) აღმოჩენისა და განსაზღვრის დროს გარეშე, ხელისშემშლელი კომპონენტის გავლენის თავიდან ასაცილებლად, ფართოდ იყენებენ შენიღბვას.

იონთა აღმოჩენა ექსტრაქციით

აღმოსაჩენი იონი	რეაგენტი	ორგანული გამსხველი	რეაქციის წატარების პირობები	ექსტრაქტის შეფერილობა	შემნიშავი ნივთიერებები
CrO_4^{2-} ან $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3% H_2O_2	დეთილეთერი	1-2 წვეთი 2M H_2SO_4	ლურჯი	-
Fe^{3+}	NH_4SCN 15%-იანი ხსნარი	იზომილის სპირტი	1-2 წვეთი 4M H_2SO_4 რეაგენტის მიმატების შემდეგ 3-4 წვეთი წყალი	წითელი	-
Zn^{2+}	დითიზონის ხსნარი CCl_4 -ში	CCl_4	CH_3COONa -ის ხსნარი pH=4-5	წითელი	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Ni^{2+}	დიმეთილგლოქსიმის სპირტხსნარი	CHCl_3	NH_4OH pH=9,0	წითელი ან ძლიერ გაწვანებული	ნატრიუმ-კალიუმის ტარტრატი
Co^{2+}	NH_4SCN მყარი პრეპარატი	იზომილის სპირტი	სუსტი მჟავა არე. რეაგენტი სიჭარბით	ლურჯი	NH_4F ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Pb^{2+}	0,002% დითიზონის ხსნარი CCl_4 -ში	CCl_4	ამიაკის წყალხსნარი pH=8-9	წითელი	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
Cd^{2+}	1%-იანი ნატრიუმის დიეთილდილითიოკარბაზატი		ამიაკიანი წყალი pH=8-9	ყავისფერი	ლიმონის მჟავა, ან ჟატა
Hg^{2+}	დითიზონის ხსნარი CCl_4 -ში		1-2 წვეთი 2M H_2SO_4	ნარინჯისფერი	-
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ან $[\text{SnCl}_6]^-$	1-2-პორიდოლოზო-2-ნაფტოლი (ჰანი) 0, 1% ხსნარი ეთანოლში	C_6H_6	თიოზარდოვანას ხსნარი ნალექის გახსნამდე. 2-3 წვეთი 4M HCl; KBr-ის რამდენიმე კრისტალი.	ნარინჯისფერი	-

შენიღბვა არის ქიმიური პროცესის შეფერხება (ან შეჩერება) ისეთი მეორე ნივთიერების ზემოქმედებით, რომელსაც უნარი აქვს შეცვალოს ძირითადი რეაქციის მიმართულება ან სიჩქარე. ამ დროს არ ხდება ახალი ფაზის წარმოქმნა, რითაც აშკარად ვლინდება შენიღბვის უპირატესობა დაცილების მეთოდთან შედარებით (ამ შემთხვევაში გამოირიცხება ერთი ფაზის მეორე ფაზისაგან დაცილების ოპერაციები).

განასხვავებენ შენიღბვის ორ სახეს: თერმოდინამიკურს (წონასწორულს) და კინეტიკურს. თერმოდინამიკური შენიღბვისას რეაქციის პირობითი კონსტანტა (სათანადო პირობების შექმნით) იმდენად მცირდება, რომ ხელისშემშლელ კომპონენტსა და რეაგენტს შორის ურთიერთქმედების პროცესი პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს. ე.ი. შენიღბული ნივთიერების კონცენტრაცია იმ ზომამდეა შემცირებული, რომ ანალიზური სიგნალი არ ფიქსირდება. სქემატურად შენიღბვის პროცესი შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ:



თუ დავუმატებთ შემნიღბავ R' რეაგენტს, რომელიც რეაქციაში შედის მინარევთან – B , მაშინ ხსნარში წარმოიქმნება:

$B + R' \rightleftharpoons BR'$ იმდენად მდგრადი კომპლექსი (ან ნაერთი), რომ რეაქცია $B+R \rightarrow$ აღარ წარიმართება. მინარევის გავლენის თავიდან აცილება შესაძლებელია აგრეთვე მინარევის (B)-ს უანგვითი ხარისხის შეცვლით.

კინეტიკური შენიღბვა ემყარება შესანიღბავი კომპონენტის (B) და საანალიზო ნივთიერების (A) ერთი და იგივე რეაგენტთან (R) ურთიერთქმედების სიჩქარის მკვეთრ განსხვავებას. მაგალითად, MnO_4^- და Cl^- -ს შორის მიმდინარე ინდუცირებული რეაქციის სიჩქარე ძალზე მცირდება ფოსფატ-იონის თანაობისას.

ამრიგად, შემნიღბავებად იყენებენ:

1. ნივთიერებას, რომელიც გარეშე კომპონენტთან (იონთან) წარმოქმნის ბევრად უფრო მდგრად კომპლექსს, ვიდრე საანალიზო ნივთიერებასთან. მაგალითად, $Co(II)$ -ის თიოციანიდით აღმოჩენას ხელს უშლის Fe^{3+} . ამ შემთხვევაში რკინის(III) შესანიღბად იყენებენ ამონიუმის ფთორიდს, რომელიც რკინასთან(III) წარმოქმნის ბევრად უფრო მდგრად კომპლექსს ანიონს – $[FeF_6]^{3-}$ -ს, ვიდრე თიოციანიდიონები (SCN^-).

2. ნივთიერებას, რომელიც აბრკოლებს მცირედ ხსნადი ჰიდროქსიდების წარმოქმნის მყავურ-ფუძურ რეაქციას. მაგალითად, ღვინის მყავას თანაობისას $\text{Fe}(\text{OH})_3$ არ ილექება ამონიუმის ტუტით ($\text{pH}=9-10$);

3. რედოქსნივთიერებას, რომელიც ცვლის მინარევის ჟანგვით ხარისხს. მაგალითად, ტუტე გარემოში წყალბადის პეროქსიდი Cr^{3+} -ს ჟანგავს Cr^{6+} -მდე და ამონიუმის ტუტის მოქმედებისას $\text{Cr}(\text{OH})_3$ აღარ წარმოიქმნება. ეს პროცესი გამოყენებულია $\text{Cr}(\text{III})$ -ის დასაცილებლად Al^{3+} და Fe^{3+} -საგან (ამ შემთხვევაში $\text{Al}(\text{III})$ და $\text{Fe}(\text{III})$ ილექება ჰიდროქსიდების სახით).

4. ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს მაგალითად, პოლაროგრაფიულ მეთოდში პოლაროგრამების ზედღებასა და მაქსიმუმის გადაგვარების თავიდან ასაცილებლად.

შენიღვის ეფექტურობის შესაფასებლად იყენებენ ე.წ. **შენიღვის ინდექსს**. შენიღვის ინდექსი არის გარეშე კომპონენტის (მინარევის) საერთო კონცენტრაციის მისი შეუკავშირებელი ნაწილის

$$\text{კონცენტრაციასთან ფარდობის ლოგარიტმი. ე.ი. } I_g \frac{C_{\text{საერთო}}}{C_{\text{შეუკ.}}};$$

ქიმიურ ანალიზში ფართოდ იყენებენ როგორც არაორგანულ შემნიღვავებს – პიროფოსფატებს, პოლიფოსფატებს, ფოსფორმყავას, ფთორიდებს, თიოციანიდებს და სხვ., ისე ორგანულ შემნიღვავებს – ღვინის, ლიმონის, ვაშლის, რძის, სალიცილის მყავებს, გლიცერინს, თიოშარდოვანას, კომპლექსონ III-ს და სხვ.

ქიმიურ ანალიზში ზოგჯერ მიმართავენ შენიღვის საპირისპირო პროცესს – **განიღვას**.

განიღვა არის ნივთიერების საწყის ფორმაში გადაყვანის პროცესი, რომელშიც ის ავლენს მისთვის დამახასიათებელ რეაქციაში შესვლის უნარს.

გასანიღვავად იყენებენ, მაგალითად, პროტონიზაციის პროცესს, როცა შენიღვულ ნივთიერებას აქვს სუსტი ფუძური თვისებები, ან შლიან მას გაცხელებით და სხვა. კატიონების ანიონებთან (OH^- , CN^- , F^-) წარმოქმნილი კომპლექსების განიღვას ახდენენ pH -ის შემცირებით და გაცხელებით. მაგალითად, ტიტანის პეროქსიდული კომპლექსი შემყავებითა და გაცხელებით იშლება. განიღვა შეიძლება აგრეთვე შემნიღვავე ნივთიერების დაჟანგვით, ან თვით საძიებელი იონის ჟანგვითი რიცხვის შეცვლით.

5.4. ქრომატოგრაფიული ანალიზი. მეთოდების კლასიფიკაცია. მათი არსი და მნიშვნელობა

ქრომატოგრაფია ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის ერთ-ერთი მეტად მნიშვნელოვანი და ეფექტური მეთოდია. მეთოდი ფართოდ არის გამოყენებული მეცნიერებისა და ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში მთელი რიგი ამოცანების გადასაჭრელად: 1. არაორგანული და ორგანული წარმოშობის რთული ობიექტების შემადგენელ კომპონენტთა დასა-ცილებლად. მაგალითად, მცენარეული და ცხოველური პიგმენტების გამოყოფა; 2. ნივთიერებების კონცენტრირებისთვის – ძლიერ განზავებული ხსნარებიდან. მაგალითად, მიკროელემენტების გამოყოფა ბუნებრივი ობიექტებიდან (ზღვის წყალი, ნიადაგი, მთის ლარიზი ქანები და სხვ.); 3. ნივთიერებების (ვიტამინები, ანტიბიოტიკები, ფარმაცევტული პრეპარატები და ა.შ.) მინარევებისაგან გასასუფთავებლად.

ქრომატოგრაფია ფაზათა დაყოფის სხვა მეთოდებთან შედარებით, წარმოადგენს დინამიკურ მეთოდს, რომლის დროსაც სრულდება სორბცია-დესორბციის მრავალჯერადი პროცესი. კომპონენტთა დაცილება ხდება მოძრავი ფაზის ნაკადში და ფართოდ არის გამოყენებული რთული სისტემების ანალიზში ნივთიერებების კონცენტრირებისა და დაცილებისათვის.

ანალიზურ ქიმიასში ფართოდ იყენებენ ქრომატოგრაფიული მეთოდის სხვა მეთოდებთან კომბინირების პრინციპს, რაც საშუალებას იძლევა ერთდროულად იქნეს შესრულებული ნივთიერების კონცენტრირება-დაცილება და რაოდენობრივი განსაზღვრა. ე.ი. ქრომატოგრაფია წარმოადგენს ანალიზურ-ჰიბრიდულ მეთოდს.

ქრომატოგრაფიული ანალიზი ემყარება ორ ერთმანეთში შეუღვევად (უძრავ და მოძრავ)^{*)} ფაზებს შორის ნივთიერების განაწილების უნარს. უძრავ ფაზად იყენებენ მყარ ნივთიერებას, ან სითხის თხელ აფსკს, რომელიც დაფენილია ინერტულ მყარ ფაზაზე, ე.ი. „მატარებელზე“. საანალიზო ხსნარის კომპონენტები მოძრავ ფაზასთან ერთად გაედინება (გადის) სტაციონალურ უძრავ ფაზაში, რომელიც მოთავსებულია ე.ი. ქრომატოგრაფიულ სვეტში.

სორბცია შესაძლებელია იმ შემთხვევაში, როცა მყარ ფაზას, ე.ი. სორბენტს გააჩნია ნივთიერების (კომპონენტის) შთანთქმის შერჩევითი უნარი. აქედან გამომდინარე, ცნებაში – **სორბცია** – იგულისხმება გაზის, ორთქლის, გახსნილი ნივთიერების (კომპონენტის, იონის და სხვა) შთანთქმის პროცესი (ფიზიკური, ქიმიური) მყარი ან თხევადი მშთანთქმელების საშუალებით.

^{*)} უძრავი ფაზა – მყარი ფოროვანი ნივთიერება (ადსორბენტი), მოძრავი – სითხე.

უძრავ ფაზას უნდა გააჩნდეს შემდეგი თვისებები:

1. შეეძლოს მოძრავი ფაზის კომპონენტის ადსორბირება (ფიზიკური) ან სორბირება (ქიმიური). 2. ხსნიდეს დასაცილებელ ნივთიერებას (კომპონენტს). 3. გააჩნდეს ფოროვანი სტრუქტურა. 4) უნდა იყოს მექანიკურად მტკიცე და მდგრადი მჟავების და ტუტეების ზემოქმედების მიმართ და სხვა.

მოძრავი ფაზა უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ ძირითად მოთხოვნებს: 1. ხსნიდეს საანალიზო ნივთიერებას. 2. უნდა იყოს ნაკლებად ბლანტი (საანალიზო კომპონენტს უნდა ჰქონდეს დიფუზიის საკმაოდ დიდი კოეფიციენტი). 3. უნდა იყოს ინერტული, უსაფრთხო და მოცემული ხელსაწყოს დეტექტორის შესაბამისი და სხვა.

უნდა გავარჩიოთ და განვასხვავოთ ტერმინები:

სორბცია არის იონის (კომპონენტის), ანუ სორბატის*) მყარი ან თხევადი მშთანქმელით (სორბენტით**), ადსორბენტით) შთანთქმის პროცესი.

ადსორბცია არის ნივთიერების (იონის) კონცენტრირების პროცესი ადსორბენტის ზედაპირზე (ან ფაზათა გაყოფის ზედაპირზე).

აბსორბცია არის ნივთიერების ან გაზების შთანთქმა-კონცენტრირება მყარი სხეულის მთელ მოცულობაში; ადსორბენტიდან რაიმე გამხსნელით (ელუენტით) სორბატის გამორეცხვას (გამოტანას) უწოდებენ **ელუირებას**, ხოლო გამოსულ ფილტრატს – **ელუატს**.

სორბატის დამახასიათებელი თვისება გამოიხატება სორბენტში მისი გასვლის (გაღწევის) სიჩქარით, რომელიც ყოველი ნივთიერებისათვის სხვადასხვაა და ერთი და იმავე დროის განმავლობაში გავლილი მანძილიც, შესაბამისად, განსხვავებულია, ე.ი. მიმდინარეობს შერჩევითი ადსორბცია. თავდაპირველად ადსორბირდება ადვილად ადსორბირებადი, შემდეგ შედარებით ძნელად ადსორბირებადი კომპონენტები. ეს პროცესი ზოგადად შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად: ადსორბენტზე, რომელიც მოთავსებულია ქრომატოგრაფიულ სვეტში, საანალიზო ხსნარის გატარებისას მისი შემადგენელი ნივთიერებები (კომპონენტები) ადსორბირდება მასზე – ზედა ნაწილში თავს მოიყრის შედარებით ადვილად ადსორბირებადი ნივთიერებების, ხოლო ქვემოთ – სუსტადადსორბირებადი ნივთიერებების ფენა. შერჩეული გამხსნელით ჩარეცხვისას ეს ფენები უფრო გამოიკვეთება დამახასიათებელი ფერის შრეების სახით და წარმოიქმნება **ზონები, ე.წ. „ქრომატოგრამები“**, რომლებიც ვიზუალურად ადვილი შესამჩნევია.

*) სორბატი – იგულისხმება საძიებელი კომპონენტი, რომელიც შთანთქმება მყარი ფაზით.

***) სორბენტი – რომელიც შთანთქავს (აკავებს) სორბატს.

ქრომატოგრაფიული ანალიზის მეთოდები მრავალფეროვანი და მრავალრიცხოვანია. მეთოდების კლასიფიკაციას საფუძვლად უდევს სხვადასხვა პრინციპი: ანალიზის შესრულების ტექნიკა, მოძრავი და უძრავი ფაზის აგრეგატული მდგომარეობა, სორბენტის და სორბატის ურთიერთქმედების მექანიზმი, ქრომატოგრაფირების მიზანი და სხვ.

შესრულების ტექნიკის მიხედვით ანსხვავებენ სტატიკურ და დინამიკურ ქრომატოგრაფიულ მეთოდს. სტატიკური მეთოდის თანახმად, ადსორბენტი და ადსორბატი უშუალოდ შეაქვთ ხსნარში სტაციონალურ მდგომარეობაში და აყოვნებენ წონასწორობის დამყარებამდე. შემდეგ საძიებელ კომპონენტს (ადსორბატს, სორბატს) აცილებენ – გამოწვლილავენ შესაბამისი გამსხნელით.

უფრო ხშირად იყენებენ დინამიკურ მეთოდს. რომლის დროსაც საანალიზო ხსნარს ატარებენ ადსორბენტის უძრავ ფენაში, რომელიც მოთავსებულია სპეციალურ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, სათანადო წესის დაცვით.

სორბატ-სორბენტის ურთიერთქმედების მექანიზმის მიხედვით განასხვავებენ: მოლეკულურ-ადსორბციულ, იონგაცვლით (იონმიმოცვლით) ქრომატოგრაფიას, გამანაწილებელ-ქალაღდის, დალექვით ქრომატოგრაფიულ მეთოდს და სხვ.

მოლეკულურ-ადსორბციული მეთოდი შეიმუშავა რუსმა ბოტანიკოსმა **მ.ს. ცვეტმა** 1903 წელს მცენარეული ექსტრაქტების კვლევისას და უწოდა „ქრომატოგრაფია“ (გამომდინარე ბერძნული სახელწოდებიდან „ქრომატოს“ – ფერი). მეთოდი ფართოდ განვითარდა 1938 წლიდან (ნ.ა. იზმაილოვის და მ.ს. შრაიბერგის შრომების გამოქვეყნების შემდეგ).

ძალზედ გაფართოვდა მისი გამოყენების დიაპაზონი 70-იანი წლებიდან და ამჟამადაც ფართოდ არის გამოყენებული როგორც მეცნიერული კვლევის სფეროში, ისე პრაქტიკაში.

ადსორბციული ქრომატოგრაფიული მეთოდი ემყარება ადსორბენტის (სორბენტის) მიერ ნივთიერებების (კომპონენტების) შთანთქმის განსხვავებულ უნარს. ამ მიმართებით განასხვავებენ აირად და თხევად ქრომატოგრაფიას*).

ქიმიურ ანალიზში, აირად-ქრომატოგრაფიასთან შედარებით, უფრო ფართოდ არის გამოყენებული თხევადი ქრომატოგრაფია, რამდენადაც ნივთიერებათა უმრავლესობა არააქროლადია. გარდა ამისა, გაცხელებით ნივთიერება იშლება მისი აირად ფაზაში გადაყვანის დროს. თხევად-ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენე-

*) საანალიზო ხსნარი (გახსნილი ნივთიერების ნარევი) უწყვეტი ნაკადის რეჟიმით შეაქვთ ქრომატოგრაფიულ სისტემაში.

ბისას ნივთიერებების იდენტიფიცირება და დაცილება წარმოებს ოთახის ტემპერატურაზე.

თხევადი ქრომატოგრაფიის ვარიანტებს განსაზღვრავს თხევადი ფაზა (ელუენტი)**). ელუენტის შერჩევით შესაძლებელია ქრომატოგრაფირების მნიშვნელოვანი პარამეტრების შეცვლა და, შესაბამისად, ქრომატოგრაფიული სისტემის სელექტიურობის გაზრდა. ამ მეთოდის სელექტიურობას, აირადი-ქრომატოგრაფიისაგან განსხვავებით, განსაზღვრავს არა ერთი, არამედ ორი ფაქტორი – მოძრავი და უძრავი ფაზების ბუნება.

უძრავი და მოძრავი ფაზების პოლარობის მიხედვით განასხვავებენ ორ ვარიანტს: პირველ ვარიანტში მყარი ფაზა (სორბენტი) – პოლარულია, მოძრავი ფაზა – არაპოლარული. მეორე ვარიანტში პირიქით – სორბენტი არაპოლარულია, მოძრავი ფაზა კი პოლარული. ორივე ვარიანტში მოძრავი ფაზის (ელუენტის) შერჩევა უფრო მნიშვნელოვანია, ვიდრე უძრავი ფაზისა, რადგან ელუენტის მოლეკულები კონკურენციას უწევს ქრომატოგრაფირებადი ნივთიერების მოლეკულებს ადსორბენტის აქტიური ზედაპირის დაკავებაში.

პირველ ვარიანტში *სორბატ-სორბენტის* ურთიერთქმედება მიმდინარეობს სპეციფიური ბმის – მაგ., *წყალბადური ბმის* წარმოქმნის მექანიზმით, რომელიც განსაზღვრავს ქრომატოგრაფიული სისტემის სელექტიურობას და ე.წ. „შეკავების დროს“.

სორბენტად იყენებენ წვრილად დისპერგირებულ ფოროვან მასალას (ხვედრითი ზედაპირი არა უმეტესი 50 მ²·გ⁻¹). პოლარული ადსორბენტებია: SiO₂, Al₂O₃, ლითონთა ოქსიდები და სხვა. მათ ზედაპირზე განლაგებულია ფუნქციონალური ჯგუფი – OH, რომელიც აკავებს ფუძე თვისებების ნივთიერებებს. ასეთი სორბენტები უმთავრესად გამოყენებულია არაპოლარული და საშუალო პოლარული ნივთიერებების დასააცილებლად.

არაპოლარული ადსორბენტი ძალზედ მგრძნობიარეა წყლის მიმართ. ეს არასასურველია, რადგან წყალი ცვლის ადსორბენტის ზედაპირის თვისებას. მაგალითად, SiO₂-ის ზედაპირზე განლაგებული სილოქსანური ჯგუფები: – Si – O – Si – წყლის ზეგავლენით (რომელსაც გამხსნელი შეიცავს) გადადის სილანურ ფორმაში ≡ Si – OH. ამის გამო მისი ზედაპირის თვისება იცვლება და ქრომატოგრაფირების შედეგი განმეორებადი აღარ არის, ე.ი. სორბატ-სორ-

** საანალიზო ნიმუში შეაქვთ მოძრავი ფაზის (ელუენტის) ნაკადში. ნიმუშის შეტანამდე და შეტანის შემდეგ ელუენტის შედგენილობა არ იცვლება. ნარევის შემადგენელი კომპონენტები სვეტში გავლისას ზონებად გამოიყოფა.

ბენტის ურთიერთქმედების უნარი ბევრად არის დამოკიდებული სორბენტის მოლეკულის სივრცულ კონფიგურაციაზე და ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველობაზე. მაგ., მოლეკულაში წყალბადური ბმის წარმოქმნილი ჯგუფის შეყვანისას, იზრდება ნივთიერების შეკავების უნარი. რაც უფრო მტკიცეა ელუენტსა და ადსორბენტს შორის ბმა, მით უფრო ეფექტურად აძევებს სხვა მოლეკულებს და, შესაბამისად, ამცირებს ე.წ. „შეკავების დროს“.

რაც შეეხება მოძრავ ფაზას, მას განასხვავებენ მაელუირებელი უნარის (ძალის) მიხედვით. ადსორბციულ ქრომატოგრაფიაში პოლარულ სორბენტზე მაელუირებელი ძალა მით უფრო დიდია, რაც უფრო პოლარულია გამხსნელი (ე.ი. მაელუირებელი ძალა განპირობებულია გამხსნელის პოლარობით).

ექსპერიმენტულად დადგენლია, რომ გამხსნელთა მაელუირებელი ძალა, როგორც წესი, *იზრდება მისი დიელექტრიკული შეღწევადობის გაზრდით*. ხშირად იყენებენ: ნაჯერ ნახშირწყალბადებს (ჰექსანს, პენტანს), ოთხქლორიან ნახშირბადს, ქლოროფორმს, ეთანოლს, მეთანოლს და წყალს (აქ ჩამოთვლილი გამხსნელები განლაგებულია მაელუირებელი ძალის ზრდის მიხედვით).

სუსტი გამხსნელების მაელუირებელი ძალის გაზრდისათვის უმატებენ აქტიურ (ძლიერ) გამხსნელებს. როცა არაპოლარულ ელუენტს უმატებენ ნივთიერებას, რომელსაც წყალბადური ბმის წარმოქმნის უნარი აქვს (მაგ., სპირტს, ეთერს და სხვ.), მაშინ ურთიერთქმედებებს – ნივთიერება-ადსორბენტი, ნივთიერება-ელუენტი, ელუენტი-ადსორბენტი – სელექტიურობას და შეკავებას განსაზღვრავს ამ ურთიერთქმედებების სპეციფიურობა.

წყალბადური ბმები წარმოიქმნება, როგორც სორბენტსა და ნივთიერებას შორის, ისე ნივთიერებასა და ელუენტს შორის; ეს უკანასკნელი გავლენას ახდენს ნივთიერების ქრომატოგრაფიულ ქცევაზე. მაგალითად, ფენოლი და ანილინი ელუატში, რომელსაც არა აქვს წყალბადური ბმის წარმოქმნის უნარი, სვეტიდან გადის ალნიშნული თანმიმდევრობით (ფენოლი→ანილინი). მაგრამ სპირტიან მოძრავ ფაზაში მათი გასვლის თანმიმდევრობა საპირისპიროა (ანილინი→ფენოლი). ეს იმით აიხსნება, რომ ანილინი შეიცავს ამინოჯგუფს – NH_2 -ს, რომელსაც აქვს სპირტთან წყალბადური ბმის წარმოქმნის უფრო დიდი უნარი, ვიდრე ფენოლს.

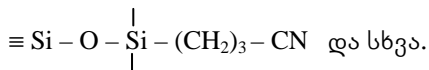
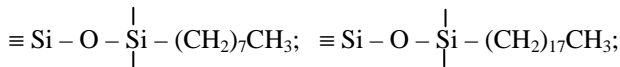
ადსორბციული მეთოდის II ვარიანტში გამოყენებულია არაპოლარული ადსორბენტი, ელუენტად – წყალი ან წყლის და ორგანული გამხსნელის (მაგ., სპირტის, აცეტონნიტრილის და სხვ.) ნარევი. ქრომატოგრაფირებადი ნივთიერებები არასპეციფიურად ურთიერთქმედებენ ჰიდროფობურ უძრავ ფაზასთან. ამ შემთხვევაში

ნივთიერების შეკავების ერთ-ერთ შესაძლებელ მექანიზმს წარმოადგენს ჰიდროფობური ურთიერთქმედება სორბენტის ნაჯერი ნახშირწყალბადის ჯაჭვსა და მოლეკულების არაპოლარულ უბანს შორის. ელუენტში პოლარული ფუნქციონალური ჯგუფები ორიენტირებულია და წყალთან წარმოქმნის წყალბადურ ბმებს. ჰიდროფობური რადიკალის რაოდენობის გაზრდით ძლიერდება არაპოლარულ სორბენტთან მოლეკულების ურთიერთქმედების უნარი. ამ შემთხვევაში ძალზედ გაადვილებულია ჰომოლოგების დაცილება. გარდა ამისა, ელუენტიდან ელუენტზე გადასვლისას, წონასწორობა ბევრად უფრო სწრაფად მყარდება, ვიდრე I ვარიანტში; წყალ-ორგანული გამხსნელის ნარევებთან მუშაობა უფრო მოსახერხებელია. ყოველივე ამან განაპირობა II ვარიანტის ფართო გამოყენება ორგანული ნივთიერებების ანალიზში.

ადსორბციულ-სვეტური ქრომატოგრაფიის **კლასიკური ვარიანტი** მარტივია, გამოყენებული ქრომატოგრაფიული სვეტი წარმოადგენს 20-100 სმ სიგრძისა და 0,5-5 სმ დიამეტრის მქონე მინის მილს. მილს ავსებენ სორბენტით (უძრავი ფაზა) და საანალიზო ნარევი შეაქვთ სვეტის ზედა ნაწილში. სვეტში ხსნარის გავლისას გამოიყოფა ხსნარის შემადგენელი ცალკეული კომპონენტი; მათ აგროვებენ და ახდენენ ანალიზს. ელუენტის სვეტში გასვლის სიჩქარე მცირეა და, შესაბამისად, ნივთიერების დაცილების პროცესი დიდ დროს საჭიროებს. მეთოდი ლაბორატორიულ პრაქტიკაში გამოყენებულია სიმარტივისა და ხელსაწყო-აპარატურის ხელმისაწვდომობის გამო.

მეთოდი ძალზედ გაფართოვდა და განვითარდა მოდიფიცირებული სორბენტების სინთეზის, მოდერნიზირებული ხელსაწყო-აპარატურის შექმნის და გამოყენების შემდეგ. ამჟამად ეს მეთოდი წარმოადგენს ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მაღალეფექტურ მეთოდს თანამედროვე მეთოდებს შორის.

მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში ფართოდ არის გამოყენებული შემდეგი მოდიფიცირებული სორბენტები:



ასეთი ადსორბენტების გამოყენებისას სწრაფად მყარდება წონასწორობა; უმჯობესდება განმეორებადობა, სელექტურობა და სხვა.

თანამედროვე ხელსაწყო-აპარატურის გამოყენებით (ძლიერი, მაღალი წნევის ტუმბოების, მაღალმგრძობიარე დეტექტორების, ქრომატოგრაფირების რეჟიმის ავტომატიზირებით, სორბენტის მარცვლის ზომების გაზრდით და სხვ.) მნიშვნელოვნად გაიზარდა მეთოდის სისწრაფე, სელექტურობა, მგრძობიარობა, განმეორებადობა, გამოყენების დიაპაზონი და სხვა.

მეთოდი ფართოდ გამოიყენება ბიოლოგიურად აქტიური მოლეკულების, ოპტიკური იზომერების, ორგანული და არაორგანული ნივთიერებების იდენტიფიცირების და დაცილებისთვის.

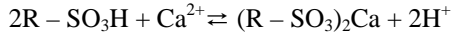
იონგაცვლის (იონმიმოცვლის) ქრომატოგრაფიულ მეთოდს საფუძვლად უდევს იონთა მიმოცვლის დინამიკური პროცესი. ამ დროს უძრავი ფაზის (იონიტის) და მოძრავი ფაზის (ელუენტის) იონებს შორის მიმდინარეობს გაცვლის პროცესი. არსი შემდეგია:

იონგამცვლელი ნივთიერება (ადსორბენტი) ელექტროლიტურ ხსნარში მოთავსებისას შთანთქავს ხსნარის შემადგენელ იონებს (კატიონს ან ანიონს), ადსორბენტიდან ხსნარში ამ იონების ეკვივალენტური რაოდენობით გადადის იმავე ნიშნის და მუხტის მქონე სხვა იონი.

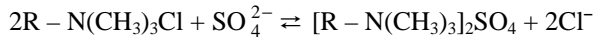
ადსორბენტის მასალად იყენებენ როგორც არაორგანულ, ისე ორგანულ ნივთიერებებს, ე.წ. „იონიტებს“. ამ მხრივ ფართოდ არის გამოყენებული, როგორც ბუნებრივი, მაგალითად, ცეოლიტები (ანალციტი, სტილბიტი), კაოლინი, სილიკატი და სხვა სინთეზური იონიტები. სინთეზური ორგანული პოლიმერები წარმოადგენს უჯერი ორგანული ნაერთების პოლიმერიზაციისა და პოლიკონდენსაციის პროდუქტებს. იონიტის ერთ-ერთი მარტივი მაგალითია ე.წ. „სულფონახშირი“, რომელიც მიიღება კონცენტრირებული გოგირდმჟავით ქვანახშირის დამუშავების დროს და შეიცავს სულფოჯგუფს – SO_3H . ამ იონიტის ფორმულა ზოგადად გამოისახება – $\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$. ე.ი. სინთეზური იონიტი შედგება ორგანული R მატრიცას და მასთან დაკავშირებული სხვადასხვა ბუნების იონოგენური ატომთა ჯგუფისაგან.

მჟავური ბუნების იონოგენური ატომთა ჯგუფებია: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, SH და სხვა, რომლებიც R-საგან განსხვავებით მონაწილეობს იონთა გაცვლაში. ასეთი მჟავური ბუნების ჯგუფების შემცველ იონიტებს გააჩნიათ კატიონების გაცვლის (მიმოცვლის) უნარი და მათ **კატიონიტებს** უწოდებენ. მათი ქიმიური ფორმულა სქემატურად გამოისახება შემდეგნაირად: $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, RSO_3Na , ანუ მარტივად: $\text{R}-\text{H}$ ან $\text{R}-\text{Na}$; ე.ი. პირველ შემთხვევაში კატიონი იმყოფება H^+ ფორმაში, მეორე შემთხვევაში – Na^+ -ფორმაში.

ანალოგიურად ანიონგამცვლელი (მიმომცვლელი) იონიტები თავიანთ სტრუქტურაში შეიცავენ *ფუძე ბუნების* იონოგენურ ჯგუფებს: $-N(CH_3)_3^+$; $=NH_3^+$; $=NH_2^+$ და სხვა. ასეთ იონიტებს გააჩნიათ ანიონების გაცვლის უნარი. მათ *ანიონიტებს* უწოდებენ. მათი ქიმიური ფორმულა სქემატურად ასე გამოისახება: RNH_3OH , ან უფრო მარტივად: $R-OH$ (OH^- -ფორმა), $R-Cl$ (Cl^- -ფორმა). კატიონიტებზე მიმდინარეობს კატიონთა მიმომცვლის შემდეგი პროცესი:



ანიონიტებზე მიმდინარეობს ანიონების მიმომცვლა:



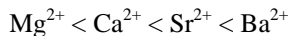
უფრო მარტივად: $R-OH + Cl^- \rightleftharpoons R-Cl + OH^-$ და ა.შ.

ცნობილია აგრეთვე ამფოტერული იონიტები, რომლებიც შეიცავენ როგორც მჟავური, ისე ფუძური თვისების მქონე ჯგუფებს.

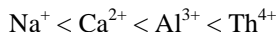
იონიტებს, რომლებიც შეიცავენ მხოლოდ მჟავურ, ან ფუძური თვისების იონოგენურ ჯგუფს, უწოდებენ *მონოფუნქციონალურ* იონიტებს, ხოლო ორივე ბუნების (მჟავურ და ფუძური) შემცველ ჯგუფიან იონიტებს – *პოლიფუნქციონალურს*.

იონიტი, რომელიც თავის სტრუქტურაში შეიცავს *ძლიერმჟავურ* ან *ძლიერფუძურ* იონოგენურ ჯგუფებს, იონგაცვლით რეაქციაში შედის ელექტროლიტის ხსნარის ნებისმიერ იონთან, რომელსაც აქვს იმავე ნიშნის მუხტი, რაც მის საპირისპირო იონს. ასეთ იონიტებს უწოდებენ *უნივერსალურს*.

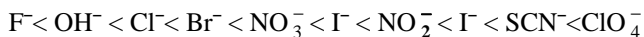
იონიტების იონოგენური ჯგუფები განაპირობებს იონთა მიმომცვლის პროცესის სელექტურობას (შერჩევითობას). ექსპერიმენტულად დადგენილია ძლიერი მჟავური იონიტებისადმი იონთა სელექტურობის რიგი. მაგალითად, ელექტროლიტის ხსნარის დაბალი კონცენტრაციის შემთხვევაში ერთი და ორმუხტიანი იონები სობირდებიან შემდეგნაირად:



სხვადასხვა მუხტის იონები:



ანიონების შემთხვევაში, ძლიერფუძე ანიონიტზე ანიონები ადსორბირდება შემდეგი რიგის მიხედვით:



პრაქტიკული ამოცანების გადასაწყვერად საჭიროა სათანადო პირობების შექმნა: მოძრავი ფაზის შერჩევა, ხსნარის კონცენტრაციის, pH-ის, იონური ძალის, იონიტის შედგენილობის და სხვ. ვარირება.

სელექტურობის გაზრდის საშუალებები სხვადასხვაა: ორგანული გამხსნელის გამოყენება, სორბენტის ფორიანობის, იონოგენური ჯგუფების ბუნებისა და განლაგების შეცვლა; ახალი სორბენტების სინთეზი და სხვ. მაღალი სელექტურობა ახასიათებს ხელატურ კომპლექსიან იონიტებს, რომლებიც თავის სტრუქტურაში შეიცავს ორგანული რეაგენტების დამახასიათებელ ფუნქციონალურ ჯგუფებს. მაგ., დიმეთილგლიოქსიმს, დითიზონს, 8-ოქსიქინოლინს. კომპლექსონ III, ღვინის, ლიმონის მუავები და სხვა. კრაუნ-ეთერების შემცველი სორბენტები შთანთქავენ ტუტე და ტუტემინათა ზოგიერთ ელემენტებს და სხვა.

იონმიმოცვლითი წონასწორობა. იონთა გაცვლა არის შექცევადი სტექიომეტრული პროცესი. ერთმუხტიანი იონებისათვის ეს პროცესი ზოგადად შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:



სადაც A და B არის იონი (კომპონენტი) ხსნარში – ელუატში (მოძრავ ფაზაში). \bar{A} და \bar{B} – უძრავ ფაზაში. პროცესის თერმოდინამიკური კონსტანტა:

$$K = \frac{\bar{a}_A \cdot a_B}{a_A \cdot \bar{a}_B} \quad (5.4.2)$$

სადაც a_A და a_B A და B კომპონენტების (იონების) აქტივობაა ხსნარში, \bar{a}_A და \bar{a}_B – მყარ ფაზაში. თუ აქტივობას შევცვლით წონასწორული კონცენტრაციებით, მაშინ გვექნება:

$$K_{\text{გაც.}} = \frac{[\bar{A}][B] \cdot f_A \cdot f_B}{[A][\bar{B}] \cdot f_A \cdot f_B} = K_{A/B} \frac{\bar{f}_A \cdot f_B}{f_A \cdot \bar{f}_B} \quad (5.4.3)$$

სადაც $K_{A/B}$ – არის კონსტანტა, ანუ სელექტურობის კოეფიციენტი, რომელიც ახასიათებს კომპონენტთა (იონთა) სწრაფვას იონგაცვლითი პროცესის მიმართ; f_A , f_B – A, B ნივთიერებების (A, B) აქტივობის კოეფიციენტები ხსნარში, \bar{f}_A და \bar{f}_B – იონთა აქტივობის კოეფიციენტები მყარ ფაზაში. სელექტურობის კოეფიციენტის გამოსათვლელად იყენებენ ექსპერიმენტის მონაცემებს.

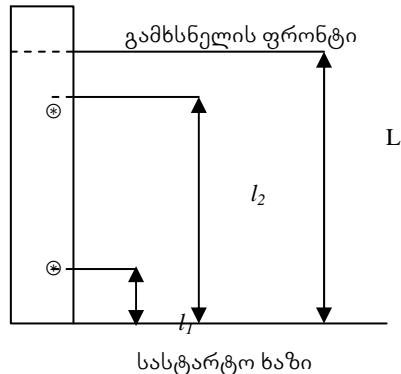
იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიული მეთოდი ფართოდ არის გამოყენებული არაორგანული და ორგანული ნივთიერებების დაცილებისათვის.

გამანაწილებელი ქრომატოგრაფიული მეთოდი ემყარება ორ ერთმანეთში შეურევად სითხეებს შორის ნივთიერების (კომპონენტის, იონის) განაწილების განსხვავებულ უნარს. ამ შემთხვევაში ე.წ. „ინერტული მატარებელი“ (ფოროვანი ნივთიერება) თავის ზედაპირზე აკავებს ერთ-ერთ მათგანს, რომელიც ასრულებს უძრავი ფაზის როლს, მეორე სითხე, რომელიც არშეურევადია პირველ სითხეში წარმოადგენს მოძრავ ფაზას (გამსხნელს).

გამანაწილებელ ქრომატოგრაფიაში ინერტულ მატარებლად გამოყენებულია სილიკაგელი, სახამებელი, ცელულოზის ბოჭკო, ალუმინის ოქსიდი და სხვ., მოძრავ პოლარულ გამსხნელად – წყალი და სპირტი, ზოგიერთი პოლარული სითხე, რომელიც დაფენილია (ფიქსირებულია) მყარ ინერტულ მატარებელზე. ამ შემთხვევაში მოძრავ ფაზად გამოყენებულია არაპოლარული გამსხნელები – ბენზოლი, იზოოქტანი და სხვა.

ქალაღის ქრომატოგრაფიული მეთოდი წარმოადგენს განმანაწილებელი ქრომატოგრაფიული მეთოდის ერთ-ერთ სახეს, რომელიც ემყარება ერთმანეთში შეურევად ფაზებზე ნივთიერების განაწილების კოეფიციენტების განსხვავებულ სიდიდეს. უძრავ ფაზას წარმოადგენს ქრომატოგრაფირებისათვის სპეციალურად დამზადებული ფილტრის ქალაღი (იგულისხმება ქალაღის, ცელულოზას ფორები), რომელიც ამ შემთხვევაში ასრულებს ე.წ. „მატარებლის“ როლს. მოძრავი ფაზის ქალაღის ფორებში გასვლა ხდება უმთავრესად კაპილარული ძალების საშუალებით. ნივთიერების მიგრაციის (მოძრაობის) სიჩქარის შესაფასებლად იყენებენ მნიშვნელოვან პარამეტრს – R_f -ს, რომელიც წარმოადგენს საძიებელი კომპონენტის მოძრავი ფაზის სიჩქარის ფარდობას გამსხნელის მოძრაობის სიჩქარესთან (ნახ. 5.4.1). მოძრავი ფაზა არის წყალში შეურევადი ორგანული გამსხნელი, მაგალითად, ბუთილის სპირტი ან აცეტონისა და HCl-ის ნარევი და სხვა.

მეთოდის ტექნიკა რთული არ არის. საანალიზო სხნარის მიკროწვეთს (1 მმ³), რომელიც შეიცავს აგრეთვე დასაცელებელ კომპონენტს, დაიტანენ ქალაღზე კიდიდან ერთი-ორი სმ-ის დაშორებით. გაშრობის შემდეგ



ნახ. 5.4.1. ქრომატოგრამის სქემა

ქალაქს ჩამოკიდებენ მაღალ ცილინდრში ან კამერაში (მათ ძირში ჩასხმულია შერჩეული გამხსნელი); კაპილარული ძალის მეშვეობით გამხსნელი თანდათან მაღლა ადის. როდესაც ის მიაღწევს იმ ადგილს, სადაც საანალიზო ნარევი, იწყება კომპონენტთა დაცილება: ის კომპონენტი (ნივთიერება), რომელიც კარგად იხსნება შერჩეულ გამხსნელში და ნაკლებად ადსორბირდება ქალაქით, ზევით იწევს, თითქმის გამხსნელის ფრონტის თანაბრად, ხოლო ის ნივთიერება, რომელიც ორგანულ გამხსნელში ნაკლებად ხსნადია და უფრო ადსორბირდება ქალაქით, ხვდება უფრო ქვემოთ. ე.ი. საანალიზო ხსნარის შემადგენელი კომპონენტები გარკვეულ სიმაღლეზე განაწილებიან ორგანულ გამხსნელსა და ქალაქის ზედაპირით ადსორბირებული წყლის ფენებს შორის. ამ დროს წარმოიქმნება ლაქები (ზონები), ე.წ. “ქრომატოგრამები”. პრაქტიკულად თითოეული კომპონენტის R_f -ის

$$\text{მნიშვნელობა განისაზღვრება მანძილთა ფარდობით } R_f = \frac{l}{L} \text{ (5.4.4),}$$

სადაც l – არის ცალკეული ზონის სიმაღლე; L – გამხსნელის ფრონტის სიმაღლე (მანძილი). R_f -ის მნიშვნელობა დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე: ქრომატოგრაფიული ქალაქის ტიპზე, ნივთიერების და გამხსნელის ბუნებაზე, მოძრავი ფაზის შედგენილობაზე, ექსპერიმენტის პირობებზე და სხვ. ყველა ამ პარამეტრის მუდმივობის შემთხვევაში R_f -ის მნიშვნელობა განისაზღვრება ინდივიდუალური კომპონენტის თვისებით. რაც უფრო დიდია კომპონენტების (ნივთიერებების) შესაბამისი R_f -ის მნიშვნელობებს შორის განსხვავება, მით უფრო ეფექტურია მათი დაცილება.

კატიონთა აღმოჩენისა და დაცილებისათვის იყენებენ R_f -ის მნიშვნელობებს განსაზღვრულ გამხსნელებში. R_f -ის მნიშვნელობები ზოგიერთი იონისათვის მოცემულია ცხრილში 5.4.1.

ცხრილი 5.4.1

ზოგიერთი კატიონის R_f -ის მნიშვნელობები (მოძრავი ფაზა HCl+აცეტონი)

კატიონი	R_f	კატიონი	R_f
Cr^{3+}	0,02	Pb^{2+}	0,70
Ni^{2+}	0,13	Cu^{2+}	0,77
Al^{3+}	0,15	Zn^{2+}	0,94
Mn^{2+}	0,25	Cd^{2+}	1,00
Co^{2+}	0,54	Fe^{3+}	1,00

^{*)} ექსპერიმენტული განსაზღვრების თანახმად, R_f ყოველთვის $\leq 1,00$.

ქალაქის ქრომატოგრაფიული მეთოდის ეფექტურობა დამოკიდებულია იმ რეაქციის მგრძობიარობასა და სელექტურობაზე, რომელიც გამოყენებულია ნივთიერების (კომპონენტის) აღმოჩენისა (იდენტიფიცირების) და დაცილებისათვის.

ქალაქის ქრომატოგრაფიულ მეთოდს ფართოდ იყენებენ ორგანული ნაერთების ანალიზში.

დალექვითი ქრომატოგრაფიული მეთოდი მოწოდებულ იქნა ე. და ტ. გაპონების მიერ. ის უშუალოდ არ არის დაკავშირებული ადსორბციის მექანიზმთან. ამ მეთოდში უძრავ ფაზად იყენებენ წვრილად დისპერგირებულ ან ფოროვან ნივთიერებებს, მაგალითად, „მჭადა ქვის“ მარცვლებს. ფოროვანი ნივთიერებები გაჟღენთილია ორგანული დამლექავის ხსნარით. ქრომატოგრაფულ სვეტში საანალიზო ხსნარის გატარებისას აღმოსაჩენი კატიონები ადსორბირდება ფოროვანი უძრავი ფაზით. ამ შემთხვევაში კატიონები ორგანულ დამლექავთან წარმოქმნიან ხელატურ კომპლექსებს და განლაგდებიან ზონების სახით, მათი შესაბამისი ხსნადობის ნამრავლის მიხედვით. თუ წარმოქმნილი ხელატური კომპლექსები შეფერილია, მაშინ წარმოიქმნება ფერადი ზონები, ე.წ. ქრომატოგრამები, რომლებიც ვიზუალურად ადვილი შესამჩნევია. მეთოდი გამოყენებულია კატიონთა იდენტიფიცირებისთვის. ამ მეთოდს სხვა მეთოდებთან შედარებით ის უპირატესობა აქვს, რომ თითოეული კომპონენტის შესაბამის ქრომატოგრამას (ზოლს) აქვს გამოკვეთილი სახე.

მეთოდი ნაკლებადაა გამოყენებული არაელექტროლიტების ანალიზში.

5.5. ქრომატოგრაფიული მეთოდების ძირითადი პარამეტრები და მათი გამოყენება თვისებით ანალიზში

უძრავ და მოძრავ ფაზასთან თითოეული ნივთიერების (კომპონენტის) ურთიერთქმედებას (ურთიერთდამოკიდებულებას) განსაზღვრავს ქიმიური ბუნება და ქრომატოგრაფიულ სვეტში მათი მდგომარეობა, რომელიც შეიძლება დახასიათებულ იქნეს მნიშვნელოვანი ძირითადი პარამეტრების საშუალებით.

ქრომატოგრაფიულ მეთოდში ერთ-ერთი ძირითადი მახასიათებელი პარამეტრია **ელუირების დრო ანუ ე.წ. ნივთიერების შეკავების დრო** (საანალიზო კომპონენტის შეტანიდან ქრომატოგრამის მაქსიმუმის პიკის რეგისტრაციამდე). იგი აღინიშნება t_R -ით. t_R

მოიცავს: 1) ნივთიერების მოძრავ ფაზაში – t_m და 2) უძრავ ფაზაში – t_s ყოფნის დროს; ე.ი.

$$t_R = t_m + t_s \quad (5.5.1)$$

ვაქტობრივად t_m -ის მნიშვნელობა ტოლია არასორბირებული (შეუკავებელი) კომპონენტის ქრომატოგრაფიულ სვეტში გასვლის (გატარების) დროსი. t_R -ის მნიშვნელობა **არ არის დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე**, მაგრამ დამოკიდებულია **ნივთიერების და სორბენტის** ბუნებაზე, სორბენტის სვეტში მოთავსებაზე და შეიძლება შეიცვალოს სვეტიდან სვეტამდე. ამიტომ ჭეშმარიტი შეკავების უნარის დასახასიათებლად, უმთავრესად იყენებენ ე.წ.

„შესწორებულ შეკავების დროს“ – t'_R -ს. $t'_R = t_R - t_m$. ამ მიზნით ხშირად ხმარობენ აგრეთვე ე.წ. შეკავების მოცულობას – V_R . V_R – არის მოძრავი ფაზის მოცულობა, რომელსაც გარკვეული სიჩქარით ატარებენ იონიტიზე ნივთიერების გამორეცხვისათვის (ელუირებისათვის). $V_R = t_R \cdot F$, სადაც F არის ნაკადის სიჩქარე ($cm^3 \cdot min^{-1}$).

არასორბირებული კომპონენტის გამორეცხვისათვის საჭირო მოცულობა, ე.ი. ე.წ. „მკვდარი მოცულობა“, გამოისახება შემდეგნაირად: $t_m : V_m = t_m \cdot F$. იგი მოიცავს სორბენტით შეუვსებელი სვეტის და კომუნიკაციების მოცულობებს სვეტიდან დეტექტორამდე.

„შესწორებული შეკავების მოცულობა“ – $V'_R = V_R - V_m$. ქრომატოგრაფირების მუდმივ პირობებში (ნაკადის სიჩქარე, წნევა, ტემპერატურა, ფაზების შედგენილობა), t_R -ის და V_R -ის მნიშვნელობები **განმეორებადია** და გამოიყენება **ნივთიერების იდენტიფიცირების** დასადგენად.

ქრომატოგრაფიაში მნიშვნელოვან პარამეტრს წარმოადგენს აგრეთვე შეკავების კოეფიციენტი – R .

$$R = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} \quad (5.5.2)$$

სადაც L - არის სვეტის სიგრძე. R – წარმოადგენს ნივთიერების მოძრაობის სიჩქარის ფარდობას მოძრავი ფაზის სიჩქარესთან. თუ მხედველობაში მივიღებთ (5.5.1) განტოლებას, მაშინ გვექნება:

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + t_s/t_m} \quad (5.5.3)$$

არასორბირებული (შეუკავებელი) ნივთიერებისათვის $t_R = t_m$; $R = 1$. თუ მოძრავ და უძრავ ფაზაში ყოფნის დრო ერთნაირია $t_m = t_s$, მაშინ $R = 0,5$ და R შეიძლება გამოისახოს V_R -ით შემდეგნაირად:

$$R = \frac{V_m}{V_R} \quad (5.5.4)$$

განანილების კანონის თანახმად:

$$D = C_S / C_m \quad (5.5.5)$$

სადაც C_m და C_S არის შესაბამისად ნივთიერების საერთო კონცენტრაცია მოძრავ და უძრავ ფაზაში, განანილების კოეფიციენტი დაკავშირებულია ქრომატოგრაფიულ პარამეტრებთან შემდეგნაირად:

$$\frac{t_S}{t_m} = \frac{C_S \cdot V_S}{C_m \cdot V_m} = D \cdot \frac{V_S}{V_m} \quad (5.5.6)$$

მაშასადამე, უძრავ და მოძრავ ფაზაში ნივთიერების ყოფნის დროთა თანაფარდობა ნივთიერების რაოდენობების ($C \cdot V$) თანაფარდობის ტოლია.

$(D \cdot \frac{V_S}{V_m})$ -ს **უნოდებენ ტევადობის კოეფიციენტს** (შეკავშირე-

ბის ფაქტორს) – K' ; ექსპერიმენტის მონაცემებით K' -ს გამოთვლიან ფორმულით:

$$K' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V'_R}{V_m}, \text{ ანუ } K' = \frac{t'_R}{t_m} \quad (5.5.7)$$

K' გვიჩვენებს, რამდენად უფრო მეტ დროს იმყოფება ნივთიერება უძრავ ფაზაში, მოძრავ ფაზასთან შედარებით.

K' -ის ოპტიმალური მნიშვნელობა იცვლება 1,5–4-მდე. თუ განანილების კოეფიციენტი მცირეა, მაშინ K' - მცირეა, ე.ი. ნივთიერება სუსტად კავდება სვეტში და გადაადგილდება იმავე სიჩქარით, როგორცაა მოძრავ ფაზაში. თუ ტევადობის კოეფიციენტი დიდია, მაშინ ნივთიერება სვეტში დიდხანს იმყოფება, ე.ი. ანალიზი დიდ დროს მოითხოვს.

როგორც ჩანს, დაკავებული მოცულობა დაკავშირებულია განანილების კოეფიციენტთან:

$$V'_R = V_R - V_m = D \cdot V_S \quad (5.5.8)$$

$$\text{აქ } V_R = V_m + D \cdot V_S \quad (5.5.9)$$

(5.5.8) და (5.5.9) განტოლებები წარმოადგენენ **ქრომატოგრაფიის ძირითად განტოლებებს** და გვიჩვენებს, რომ V'_R განანილების კოეფიციენტის (D) და V_S -ის პროპორციულია. **ეს უკანასკნელი და-**

მოკიდებულია უძრავი ფაზის რაოდენობაზე, რომელიც დაფენილია სორბენტის მოცულობის ან მასის ერთეულზე (სვეტის სიგრძისა და დიამეტრის გათვალისწინებით).

ორი A და B ნივთიერების (კომპონენტის) V_R -ის განსხვავებული მნიშვნელობები გვიჩვენებს მათი სრული დაცილების შესაძლებლობას. თუ A და B ნივთიერებებისათვის $D_A=15,0$; $D_B=75,0$; $V_S=1,5$ მლ, $V_m=3,0$ მლ, მაშინ შეგვიძლია გამოვთვალოთ $V_{R(A)}$ და $V_{R(B)}$. შევიტანოთ მოცემული მნიშვნელობები (5.5.9) განტოლებაში და გვექნება:

$$V_{R(A)} = 15 \cdot 1,5 + 3,0 = 25,5 \text{ მლ};$$

$$V_{R(B)} = 75 \cdot 1,5 + 3,0 = 115,5 \text{ მლ};$$

მაშასადამე, პირველად ელუირდება ნივთიერება (A); შემდეგ – (B). მათი სრული დაცილება ხდება, როცა R_A და R_B მნიშვნელობები მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ამრიგად, განსხვავებული განაწილების კოეფიციენტის (D) მქონე კომპონენტები (ნივთიერებები) სხვადასხვა სიჩქარით ჩამოედინებიან სვეტიდან. ნივთიერების სრული დაცილებისათვის ისე უნდა იქნეს შერჩეული უძრავი და მოძრავი ფაზა, რომ $D_1 \neq D_2$; K' -ს სიდიდე შეიძლება ვცვალოთ D_s , V_S და m -ის ვარირებით. როცა K' მცირეა, ნივთიერება სუსტად კავდება ადსორბენტზე (ე.ი. სწრაფად ჩამოედინება) და დაცილება არაეფექტურია. K' -ის დიდი მნიშვნელობის შემთხვევაში დაცილების ეფექტურობა უმჯობესდება, მაგრამ ანალიზი ხანგრძლივდება. K' -ის ოპტიმალური მნიშვნელობა შეადგენს 1,5-4.

თვისებით ანალიზში ნივთიერების იდენტიფიცირებისთვის იყენებენ ქრომატოგრაფიულ პარამეტრებს – t_R -ს და V_R -ს, რომლებიც გამოირჩევა კარგი განმეორებადობით*). ნივთიერების ექსპერიმენტული კვლევისას მიღებული t_R და V_R სიდიდეების მნიშვნელობებს ადარებენ სტანდარტული ნიმუშების მონაცემებს. შედეგების იდენტიფიკაციის მიხედვით ადგენენ ნივთიერების რაობას. ე.ი. თუ სტანდარტული და საძიებელი (x) ნივთიერების ქრომატოგრაფიული ქცევა და **პარამეტრები – t_R და V_R – იდენტურია**, მაშინ x ნივთიერების იდენტიფიცირების საიმედოობა იზრდება 99%-მდე. იდენტიფიცირებისთვის ხშირად იყენებენ აგრეთვე ფარდობით პარამეტრებს – $t_{\text{ფ}}$ და $V_{\text{ფ}}$.

$$t_{\text{ფ}} = t_R / t_{R_{\text{სტანდარტის}}} \quad V_S = V_R / V_{R_{\text{სტანდარტის}}} \quad (5.5.10).$$

ეს პარამეტრები დამოკიდებულია მხოლოდ მოძრავი და უძრავი ფაზების ქიმიურ შედგენილობაზე.

თვისებითი იდენტიფიცირების დროს უფრო მოსახერხებელია კოვანის პარამეტრით სარგებლობა, რომელიც არსებითად, ფარდობით პარამეტრს წარმოადგენს. ამ შემთხვევაში სტანდარტად იღებენ ორ მეზობელ ალკანს, მაგალითად, ნორმალურ ჰექსანს და ნორმალურ ჰეპტანს, რომელთაგან ერთ-ერთი ელუირდება საკვლევე (x) ნივთიერებად, ხოლო მეორე – საკვლევი (x) ნივთიერების შემდეგ. ე.ი. $t_{R(Z)} < t_{R_x} < t_{R(Z+1)}$, სადაც Z გვიჩვენებს ალკანში ნახშირბადის ატომთა რიცხვს. ლოგარითმული ინდექსი გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$I=100 \frac{\lg t_{R_x} - \lg t_{R(Z)}}{\lg t_{R(Z+1)} - \lg t_{R(Z)}} + 100 \cdot z \quad (5.5.11)$$

ნებისმიერი ნორმალური ალკანისათვის $I=100Z$. ყველა სხვა ნაერთისათვის კოვანის ინდექსი შეიძლება გამოვთვალოთ ცნობარის ცხრილების გამოყენებით.

ორგანული ნივთიერების იდენტიფიცირებისა და აღმოჩენისათვის ფართოდ არის გამოყენებული აგრეთვე ქალაქის ქრომატოგრაფია, რომელსაც საფუძვლად უდევს საანალიზო x ორგანულ ნივთიერებაზე რეაგენტის მოქმედებით შეფერილი ლაქის (ზონის) წარმოქმნა. დამახასიათებელი ფერადი ზოლის წარმოქმნის მიხედვით შესაძლებელია x ნივთიერების აღმოჩენა.

სხვადასხვა კლასის ორგანული ნაერთების ე.წ. გამამჟღავნებელი რეაგენტები მოცემულია ცხრილში 5.5.1.

ცხრილი 5.5.1

ზოგიერთი ორგანული ნივთიერების გამამჟღავნებელი რეაგენტები

ნაერთის კლასი	რეაგენტი	ლაქის შეფერილობა
მჟავები	ბრომკრეზოლ მწვანე	მწვანე
სპირტები	ამონიუმ-ცერიუმის ნიტრატი	ყავისფერი ლაქა, ყვითელ ფონზე
„-----“	ვანადიუმის(V) ოქსიქინოლინატი	წითელი ლაქა, მწვანე ფონზე
ალდეჰიდები	2,4-დინიტროფენილჰიდრაზინი	ყვითლიდან-წითელში ღია წარინჯისფერ ფონზე
ამინები	კობალტის თიოციანატი	ცისფერი ღია ვარდისფერ ფონზე
ფენოლები	FeCl ₃	წითელ-იისფერი

ქრომატოგრაფიულ ანალიზს განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა ორგანული ნივთიერებების, მათი ჰომოლოგების იდენტიფიცირების, დაცილებისა და განსაზღვრისათვის.

ამჟამად ქრომატოგრაფიულ ანალიზში ფართოდ გამოიყენება თანამედროვე ქრომატოგრაფები. ძალზე ეფექტურ შედეგს იძლევა ამ ხელსაწყოთა კომბინირება სხვა აპარატურასთან, მაგალითად, სპექტროსკოპთან, გამომთვლელ მანქანებთან, კომპიუტერის პროცესორთან და ა.შ. (ამ მიმართებით ცნობილია ქრომატ-მასსპექტრომეტრები, ქრომატოგრაფები მიკროპროცესორით და სხვ. ქალაქის ქრომატოგრაფებში გამოყენებულია თვითჩამწერები, რომლებიც ქრომატოგრაფიულ ქალაქში ინერენ დეტექტორის ანალიზურ სიგნალს – ე.წ. ქრომატოგრამას).

ზოგიერთი ნივთიერების აღმოჩენის, იდენტიფიცირების და დაცილების პრაქტიკული სამუშაოები იხილეთ მე-14 თავში.

ინსტრუმენტული მეთოდები თვისებით ანალიზში

6.1. მეთოდების არსი და მნიშვნელობა

ქიმიური ანალიზის ფიზიკურ და ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდებს პირობითად აერთიანებენ ინსტრუმენტული მეთოდების სახელწოდებით. ფიზიკურ მეთოდებს მიეკუთვნება სპექტრალური ანალიზი, ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპია (აეს), ატომურ-აბსორბციული სპექტრალური ანალიზი (აას) და სხვ. აღნიშნულ მეთოდებს საფუძვლად უდევს ელემენტურ სისტემაზე (ნივთიერება, ატომი, მოლეკულა) ელექტრომაგნიტური გამოსხივების*) ზემოქმედების შედეგად სისტემაში მიმდინარე სხვადასხვა სახის ენერგეტიკული ცვლილებები (ფიზიკური პროცესები). პრაქტიკულად ამ პროცესების რეგისტრირება ხდება შთანთქმული, განბნეული ან გამოსხივებული ტალღის ფიზიკური პარამეტრების საშუალებით.

ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას ახასიათებს ორმაგი ბუნება – ტალღური და კორპუსკულური. ამ უკანასკნელით აიხსნება ატომის, მოლეკულის ან სხვა ნაწილაკის მიერ ელექტრომაგნიტური ტალღის გამოსხივების და შთანთქმის პროცესები. ელემენტარულ ნაწილაკზე (ატომი, მოლეკულა) გარკვეული ენერგიის ზემოქმედების დროს ხდება მათი აღზნება – დაბალი ენერგეტიკული დონიდან ელექტრონები გადადიან მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე (შთანთქმა). აღზნებული მდგომარეობა არასტაბილურია; ელექტრონები მაღალი ენერგეტიკული დონიდან გადადიან უფრო დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე, რის შედეგადაც ასხივებენ გარკვეული სიგრძის მქონე ტალღებს და წარმოქმნიან ხაზებს, ზოლებს ანუ სპექტრს.

მაშასადამე, **სპექტრი**)** არის ტალღის სიგრძის (ან რხევის სიხშირის) მიხედვით მოწესრიგებული ელექტრომაგნიტური გამოსხივების წარმოდგენა და ხასიათდება ენერგეტიკული ცვლილებების მახასიათებელი სხვადასხვა ფიზიკური სიდიდით.

სინათლის ტალღის მახასიათებელი სიდიდეებია:

1) ტალღის სიგრძე – λ , რომელიც წარმოადგენს სინათლის ტალღის მიერ ერთი პერიოდის (ერთი სრული რხევის შესაბამისი დრო) განმავლობაში გავლილ მანძილს. ერთეულთა საერთაშორისო სის-

ტემპში (SI) ტალღის სიგრძის ერთეულია მეტრი (მ). იყენებენ აგრეთვე უფრო მცირე ერთეულებს – ნანომეტრს (ნმ) და ანგსტრემს – Å.

$$1 \text{ ნმ} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ მ}; 1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ მ} = 0,1 \text{ ნმ};$$

2) სიხშირე (ν) – რხევათა რიცხვი ერთ წამში^{*)}. კავშირი ტალღის სიგრძესა და სიხშირეს შორის ასეთია:

$$\lambda = c/\nu \quad (6.1.1)$$

c – სინათლის სიჩქარეა მოცემულ გარემოში.

სინათლის ტალღურ და კორპუსკულურ ბუნებას შორის კავშირი აღინერება პლანკის განტოლებით:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = \lambda c \bar{\nu} \quad (6.1.2)$$

სადაც ΔE არის ელემენტარული სისტემის ენერჯიის ცვლილება, რომელიც გამოწვეულია ფოტონის შთანთქმის ან გამოსხივების შედეგად. SI სისტემაში ენერჯიის საზომ ერთეულად მიღებულია ჯოული (ჯ) ან ელექტრონ-ვოლტი (ეე).

$$1 \text{ ჯ} = 1 \text{ კგ} \cdot \text{მ}^2/\text{წმ}^2; \quad 1 \text{ ეე} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ ჯ}.$$

ელემენტარული ნაწილაკების აღზნებულ მდგომარეობაში გადასვლა ხდება სხვადასხვა საშუალებით, მაგალითად, თერმული გზით (მაღალი ტემპერატურა, გაზის სანთურის ალი, ვოლტას რკალი, ელექტრული ნაპერსკალი, პლაზმა, ქიმიური რეაქციები და სხვ.)

აღმგზნები წყაროს ბუნების, სისტემის შიგნით მიმდინარე ენერგეტიკული ცვლილებების მიხედვით ანსხვავებენ: ატომურ-ემისიურ, ატომურ-აბსორბციულ, ლუმინესცენტურ და სხვა ანალიზს (მეთოდებს).

სპექტრალურ-ემისიურ ანალიზში გამოყენებულია ტალღის სიგრძის ფართო დიაპაზონი – რენტგენული გამოსხივებიდან – რადიოტალღამდე.

ხაზოვან სპექტრს ძირითადად იძლევიან ატომები ან იონები. ზოლოვან სპექტრს – იონიზირებული და არაიონიზირებული მოლეკულები, რომლებიც შედგებიან ორი ან მეტი ატომისაგან. ზოლი მოიცავს ერთმანეთთან ახლოს განლაგებულ ხაზებს, რომლებიც ადვილად შეიმჩნევა სპექტრში.

ანალიზური მიზნებისათვის უფრო ხშირად იყენებენ ულტრაიისფერ, ხილულ და უახლოეს ინფრანითელი სპექტრის უბნებს. სპექ-

^{*)} ერთეულთა საერთაშორისო სისტემაში (SI) სიხშირის ერთეულად მიღებულია ჰერცი (hc). $1 \text{ hc} = 1 \text{ წმ}^{-1}$. იყენებენ აგრეთვე მეგაჰერცს (მგჰც). $1 \text{ მგჰც} = 1 \cdot 10^6 \text{ ჰც}$.

ტრის ულტრაიისფერი უბანი პირობითად მოიცავს ტალღის სიგრძეებს 10-185 ნმ (ვაკუუმი) დიაპაზონში; შორი უბანი – 185-230 ნმ, უახლოესი – 230-400 ნმ; სპექტრის ხილული უბანი – 400-750 ნმ; სპექტრის ხილულ უბანში ადამიანის თვალისათვის შესამჩნევია შემდეგი ძირითადი ფერები: იისფერი (390-420 ნმ), ლურჯი (424-455 ნმ), ცისფერი (455-494 ნმ), მწვანე – 494-565 ნმ, ყვითელი (565-595 ნმ), ნარინჯისფერი (595-640 ნმ), წითელი – 640-723 ნმ, წითელი ხილული უბნის შემდეგ განლაგებულია სპექტრის ინფრანითელი უბანი, რომელიც მოიცავს ახლო უბანს – 0,75-25 მკმ და შორეულს – >25 მკმ ტალღის სიგრძეთა დიაპაზონში.

ატომებსა და მოლეკულებში ენერგეტიკული გარდაქმნები არსებითად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ატომებში ენერგეტიკული გარდაქმნები განპირობებულია ელექტრონებით. მოლეკულის შინაგანი ენერგია არის ნაწილაკების ელექტრონული, რხევითი და ბრუნვითი ენერგიების ჯამი: $E = E_{ელ.} + E_{რხ.} + E_{ბრ.}$. ეს ენერგიები სიდიდით ძლიერ (თითქმის 10-ჯერ) განსხვავდება ერთმანეთისაგან: $E_{ელ.} > E_{რხ.} > E_{ბრ.}$. მთელი სისტემა კვანტურია. ფოტონების ზემოქმედების შედეგად ხდება მოლეკულის ენერგიის (სამივე შემადგენლის) ცვლილება.

ელექტრომაგნიტური გამოსხივების მნიშვნელოვანი მახასიათებელია აგრეთვე მონოქრომატულობა. **სხივების ნაკადს, რომელშიც ელექტრომაგნიტურ ტალღებს ერთნაირი სიგრძე აქვთ, უწოდებენ მონოქრომატულს**, განსხვავებით პოლიქრომატულისაგან, რომელიც შედგება სხვადასხვა სიგრძის (λ) მქონე ტალღებისაგან. ელექტრომაგნიტურ სპექტრს გამოხატავენ გრაფიკულად, აბსცისათა ღერძზე გადაზომავენ ენერგიის ქვანტების მახასიათებელ სიდიდეს, ორდინატათა ღერძზე – გამოსხივების ინტენსივობას ემისიის ან ლუმინესცენციის დროს, ან ოპტიკურ სიმკვრივეს – A-ს აბსორბციული პროცესების შემთხვევაში.

სპექტრებს იყენებენ თვისებით და რაოდენობით ანალიზში ნივთიერების იდენტიფიცირებისა და რაოდენობითი განსაზღვრისათვის. სპექტრალური ანალიზის საშუალებით ადგენენ ნივთიერებების ელემენტურ, იზოტოპურ, მოლეკულურ შედგენილობას და მათ აგებულებას.

6.2. ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპია (აშს)

ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპია (აშს) ემყარება ატომთა თერმულ ალგზნებას და სავალენტო ელექტრონების ან შიგა გარსის ელექტრონების მაღალი ენერგეტიკული დონიდან დაბალზე გადასვლას, რომელსაც თან ახლავს ერთი ან რამდენიმე ელექტრონის

გამოსხივება (იონიზაცია). ამიტომ აქ-ში შესაძლებელია, როგორც ელექტრომაგნიტური, ისე ელექტრონული სპექტრის რეგისტრირება.

ნივთიერებებზე დასხივების ფიზიკური პროცესის ბუნების მიხედვით ანსხვავებენ ემისიურ და აბსორბციულ სპექტროსკოპიას.

ოპტიკურ ემისიურ მეთოდში სპექტრის მისაღებად აუცილებელია ნივთიერებების (ატომების) წინასწარ აღგზნება. ამისათვის გამოყენებულია ე.წ. აღმგზნები წყაროები: მაღალი ტემპერატურა (ოპტიკური მეთოდი), მაღალი ენერჯიის მქონე ნაწილაკების ნაკადი (რენტგენული მეთოდი) და სხვა.

ოპტიკურ ემისიურ მეთოდებს, რომლის დროსაც ატომის აღსაგზნებად გამოყენებულია მაღალი ტემპერატურა, უწოდებენ ატომურ-ემისიურ სპექტროსკოპიას (**აშს**), ე.ი. ეს მეთოდი ეფუძნება ატომის ან ერთატომიანი იონის თერმულ აღგზნებას და მათ მიერ გამოსხივებული სპექტრის (ემისია) რეგისტრაციას^{*)}.

ატომურ-აბსორბციულ სპექტროსკოპულ (**ააბ**) მეთოდში ნივთიერების (ატომის) წინასწარი აღგზნება საჭირო არაა. ააბ ნაკლებად არის გამოყენებული თვისებით ანალიზში. რამდენადაც მრავალელემენტიანი (მრავალკომპონენტიანი) ობიექტთა მასიური ანალიზის დროს თითოეული ელემენტისათვის შესაბამისი ინდივიდუალური გამოსხივების წყაროა საჭირო.

ყოველ ინდივიდუალურ ნივთიერებას გააჩნია თავისი დამახასიათებელი სპექტრი. ე.ი. აღგზნებულ მდგომარეობაში ელემენტარული ნაწილაკი, მის ბუნებაზე დამოკიდებულების მიხედვით, ასხივებს გარკვეული ტალღის სიგრძის სხივებს. სხივების (ხაზების) მდებარეობა სპექტრში გაპირობებულია ნივთიერების ბუნებით და არა ნივთიერების კონცენტრაციით. ამდენად, გამოსხივებული ტალღის მაქსიმუმის მდებარეობა სპექტრში წარმოადგენს ე.წ. **„ანალიზურ სიგნალს“ თვისებით ანალიზში, ხოლო ტალღის სხივების ინტენსივობა – „ანალიზურ სიგნალს“ რაოდენობით ანალიზში.**

აქს კლასიკური მეთოდი, რომელიც აღმოჩენილ და მოწოდებულ იქნა 1860 წელს კირხჰოფის და ბუნზენის მიერ. როგორც ანალიზური ქიმიის მეთოდი, ის ამჟამადაც ფართოდ გამოიყენება ნივთიერების იდენტიფიცირებისა და რაოდენობითი განსაზღვრისათვის და ინტენსიურად ვითარდება ამ მიმართულებით; თანამედროვე ფოტოელექტრონული კვანტომეტრის ტიპის სპეციალური ხელსაწყო-აპარატურის საშუალებით სრულდება მრავალატომიანი სისტემების ანალიზი. მეთოდი სწრაფია და სიზუსტით ზოგჯერ არ ჩამოუვარდება ქიმიურ მეთოდებს. მეთოდი საშუალებას იძლევა

^{*)} ამ შემთხვევაში ატომიზატორის და აღმგზნები წყაროს ფუნქციას ასრულებს ერთი და იგივე ხელსაწყო.

ერთდროულად დაფიქსირდეს სხვადასხვა ატომის ანალიზური სიგნალი, ამდენად ის წარმოადგენს მრავალელემენტაანი ობიექტების ანალიზის მეთოდს. ეს მნიშვნელოვანი თვისება გამოყენებულია რთული სისტემების მასიურ ანალიზში.

ტრადიციული აღმგზნები საშუალებებიდან თვისებით ანალიზში უმთავრესად იყენებენ რკალურ განმუხტვას. რკალის ტემპერატურა, ერთის მხრივ, საკმარისია მრავალი ელემენტის ატომიზაციის და აღგზნებისათვის, მეორეს მხრივ, სხვა აღმგზნებ წყაროებთან შედარებით (მაგალითად, ელექტრონული ნაპერწკალი), რკალის ტემპერატურა დაბალია და ამ შემთხვევაში მიღებული სპექტრი ღარიბია ხაზებით, რაც აადვილებს ნივთიერების იდენტიფიცირებას. რკალური განმუხტვის ძირითადი ნაკლია მისი ნაკლები სტაბილურობა, თუმცა ამას თვისებითი ანალიზისათვის არსებითი მნიშვნელობა არა აქვს, რადგან ნივთიერების იდენტიფიცირებას ახდენენ სპექტრის ხაზების მდებარეობით და არა მისი ინტენსივობით.

ნივთიერების იდენტიფიცირების საიმედოობისათვის აუცილებელია, რომ სპექტრი მოიცავდეს ერთი და იმავე ელემენტის ატომის დამახასიათებელ რამდენიმე ხაზს მაინც. რეგისტრაცია უნდა განმეორდეს რამდენჯერმე და ხაზებიდან უნდა შეირჩეს გამოსხივების მკვეთრი ხაზები (ატომურ-ემისიური სპექტრი საკმაოდ მდიდარია ემისიური ხაზებით, ამიტომ საჭიროა გამოყენებულ იქნეს მონოქრომატორი ან შუქფილტრები).

ამს მეთოდის მგრძობიარობა (აღმოჩენის ზღვარი) დამოკიდებულია ატომიზაციის წესზე, განსასაზღვრავი ნივთიერების (ელემენტის) ბუნებაზე და იცვლება საკმაოდ ფართო ზღვრებში. ადვილად აღმგზნები და ადვილად იონიზირებადი ატომებისათვის (ტუტე-მეტალების, ტუტე-მინათა მეტალების უმრავლესობისათვის) ატომიზაციის საუკეთესო წყაროს წარმოადგენს ალი ($C_{\text{ან.}} - 10^{-7} \% -$ მდე მასის მიხედვით). სხვა ელემენტების უმრავლესობისათვის ყველაზე მაღალი მგრძობიარობა მიიღწევა თანამედროვე ატომიზატორით, ე.წ. პლაზმატრონით, სადაც პლაზმურ ალს აქვს ძალიან მაღალი ტემპერატურა. მაგალითად, არგონის პლაზმური ალის ტემპერატურა (სანთურის სიმაღლის მიხედვით) 6000-100000 $^{\circ}$ ჩ-ია. ასეთი ალის გამოყენებით მეთოდის მგრძობიარობა აღწევს $10^{-8} \% -$ ს მასის მიხედვით, ამასთან შედარებით, ტრადიციული ატომიზატორების გამოყენებისას, მგრძობიარობა დაბალია.

მეთოდი განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, როცა აუცილებელია გაირკვეს, სპექტრში ხაზი ნამდვილად საძიებელ მინარევს შეესაბამება, თუ ძირითად კომპონენტს. მაგალითად, ტყვიასა და კალას შემცველი შენადნობის იდენტიფიცირების დროს გამოყოფენ სპექტრის ცალკეულ უბანს – 280 ნმ, რომელშიც ჩანს ხუთი ხაზი. აქედან

სამი – Pb_1^8 -280,20 ნმ, Pb_1^5 -288,32 ნმ, Pb_1^9 -283,31 ნმ – ინტენსიური ხაზია, ორი – ნაკლებად ინტენსიური (სუსტია) – Sn_1^9 -284,00 ნმ, Sn -286,32 ნმ. ამ მონაცემების შედარებისას ჩანს, რომ შენადნობის ძირითადი ნაწილი (ფუძე) არის ტყვია, მინარევი – კალა (ხაზებში თუ არ ჩანს ხაზი Sn_1^6 -285,06 ნმ, მაშინ, კალას შემცველობა, ცხრილის მონაცემებით, არ აღემატება რამდენიმე მეასედ პროცენტს), ხოლო ტყვიის შესაბამის ხაზზე შესაძლებელია ნიმუშში არსებული სხვა ლითონების ხაზების ზედდება. მაგ., Pb_1^8 -280,20 ნმ შეიძლება გადაიფაროს თუთიას ხაზით Zn_1^5 -280,00 ნმ ან Mg_1^9 -280,27 ნმ და ა.შ. ამიტომ, ტყვიის სპექტრის შესწავლისას უნდა დავრწმუნდეთ, რომ საანალიზო ნიმუშში სხვა ხელისშემშლელი ლითონი არ არის (ე.ი. გამოკვლეული უნდა იყოს სპექტრის ამ უბანში ყველა მოსალოდნელი ლითონის ხაზის ზედდების შესაძლებლობა).

მაშასადამე, სპექტრის ცალკეული უბნის შესწავლით შეიძლება დადგინდეს საანალიზო ობიექტში ძირითადი და მინარევი კომპონენტის არსებობა. რაც შეეხება მეთოდის განმეორებადობას*), ანალიზური სიგნალი დამოკიდებულია აღგზნებული ატომების ე.წ. “დასახლებაზე” (ე.ი. ატომში ორბიტალების ელექტრონებით შევსებაზე). ატომური სპექტრის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი თვისებაა მისი ხაზოვანი სტრუქტურა, რის გამოც ატომური სპექტრი ძალზედ ინფორმატულია. ატომიზაციის სტაბილური წყაროს გამოყენების დროს (ალი, პლაზმა) განმეორებადობა შეადგენს 0,01-0,05, რაც კარგ შედეგად ითვლება ინსტრუმენტული მეთოდებისათვის. ნაპერწყლის ან რკალის გამოყენებისას განმეორებადობა შედარებით უარესდება.

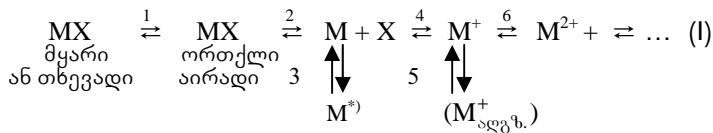
განმეორებადობის გასაუმჯობესებლად ფართოდ იყენებენ ე.წ. „შიგა სტანდარტის“ მეთოდს. სტანდარტულ ნიმუშებად სხვადასხვა კომპონენტებია გამოყენებული. შენადნობების ანალიზის დროს სტანდარტად იყენებენ რკინას(III).

„შიგა სტანდარტის“ მეთოდის მიხედვით ანალიზურ სიგნალად მიიჩნევენ არა საანალიზო ნიმუშის შესაბამისი ხაზის აბსოლუტურ ინტენსივობას, არამედ თანაფარდობას – I/I_0 , რომელსაც ზომავენ ერთნაირ პირობებში (I არის განსასაზღვრავი ელემენტის შესაბამისი ტალღის ინტენსიობა, I_0 – შიგა სტანდარტის). ამ წყვილს (I/I_0) უწოდებენ ჰომოლოგიურ წყვილს; I -სა და I_0 -ის მნიშვნელობები როგორც ენერგიის (მაგ. ტალღის სიგრძეების $\Delta\lambda \leq 10$ ნმ), ისე ინტენსიობის მიხედვით, მცირედ უნდა განსხვავდებოდეს ერთმანეთისაგან. თუ ტემპერატურა და ასევე სხვა მოქმედი ფაქტორები, ერთნაირ გავლენას ახდენენ I -სა და I_0 -ის მნიშვნელობებზე, მაშინ I/I_0

თანაფარდობის გამოთვლის დროს მათი გავლენა ერთმანეთს აკომპენსირებს და მეთოდის განმეორებადობა უმჯობესდება. ამიტომ, მნიშვნელოვანია, რომ $1/I_0$ ნაკლებად იყოს დამოკიდებული ტემპერატურაზე.

აქს მეთოდი, ქიმიური მეთოდებისაგან განსხვავებით, არ საჭიროებს ელემენტთა დაცილების მთელ რიგ ოპერაციებს. ოპტიმალური პირობების დაცვისას, ამ მეთოდის საშუალებით, ადვილად შეგვიძლია განვასხვავოთ ერთმანეთისაგან დაახლოებით ერთნაირი თვისებების მქონე კომპონენტები. მეთოდი განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, როცა **უცნობია საანალიზო ობიექტის** საერთო ქიმიური შედგენილობა, ან **აუცილებელია მოცემულ ნიმუშში** საძიებელი კომპონენტის (ელემენტის) იდენტიფიცირება.

აქს მეთოდს გააჩნია მთელი რიგი შეზღუდვები, რომლებიც გამონეწულია ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებით. მთლიანი პროცესის საერთო სქემა^{*)}, რომელიც მალალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს ატომიზატორში, შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ:



აქ M – არის საძიებელი კომპონენტი აღუგზნებელ მდგომარეობაში. $(\text{M}^+_{\text{აღვ.}})$ – აღგზნებულ მდგომარეობაში.

საანალიზო ნივთიერება (კომპონენტი) მალალ ტემპერატურაზე აორთქლდება (სტადია 1); შემდეგ ის ატომიზირდება (სტადია 2). წარმოქმნილი მეტალის თავისუფალი ატომები მონაწილეობენ ორ დამოუკიდებლად მიმდინარე პარალელურ პროცესში: აღგზნება (აღგზნებული მდგომარეობა) – სტადია 3) და იონიზირება (სტადია 4). წარმოქმნილ M^+ -იონს შეუძლია კიდევ ალიგზნოს (სტადია 5) და წარმოქმნას M^{2+} -იონი (სტადია 6) და ა.შ. ამრიგად, საძიებელი კომპონენტი – M , ატომიზატორში იმყოფება სხვადასხვა ფორმით. ამათგან ანალიზურ სიგნალს იძლევა მხოლოდ ერთატომიანი აღგზნებული ნაწილაკი. დანარჩენი სხვა ფაქტორი, რომელიც ამცირებს ერთატომიანი ნაწილაკის კონცენტრაციას, ასუსტებს ანალიზურ სიგნალს. აქედან გამომდინარე, ძირითადი **ფიზიკურ-ქი-**

^{*)} თუ საანალიზო ნივთიერება იმყოფება წყალხსნარში, მაშინ მის აორთქლებას წინ უსწრებს გამსხნელის აორთქლება, რომელიც სქემაში არ არის ნაჩვენები.

მიური ფაქტორები, რომლებიც გავლენას ახდენენ ანალიზურ სიგნალზე, შემდეგია: ტემპერატურა – მასზეა დამოკიდებული ალგზნებული ნაწილაკის წილი, ე.ი. ნიმუშის სრული ატომიზაციისა და იონიზაციის ხარისხი (საძიებელი იონის მუხტი). ანალოგიურ გავლენას ახდენს აორთქლების პროცესი. არასრულმა აორთქლებამ და იონიზაციამ შეიძლება საგრძნობლად გააუარესოს ანალიზის შედეგი. ალის ტემპერატურა და იონიზაციის ხარისხი დამოკიდებულია ანალიზატორის კონსტრუქციაზე. ატომიზაცია შეიძლება გაეზარდოს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების დამატებით. ენერჯის წყაროდ რკალისა და ნაპერწკლის გამოყენებისას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება საანალიზო ნიმუშის ფიზიკურ მდგომარეობას. ზოგჯერ აორთქლებისა და ატომიზაციის დროს წარმოიქმნება თერმულად მდგრადი ნაერთები, რომლებიც საკმაოდ ართულებს ანალიზს. იონიზაციის პროცესი კონკურენციას უწევს ალგზნების პროცესს, რის შედეგადაც **ანალიზური სიგნალი** სუსტდება. ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების გავლენის ხარისხი დამოკიდებულია აგრეთვე ნიმუშის საერთო შემცველობაზე, სპექტრის ხაზების გადაფარვაზე და სხვ. ამ პროცესების გავლენის თავიდან ასაცილებლად საჭიროა დაცულ იქნეს ოპტიმალური პირობები. ამ ბოლო წლებში ფართოდ არის გამოყენებული თანამედროვე პლაზმატრონი (არგონის პლაზმური ალი). ასეთ ალში ატომიზაციის და იონიზაციის გავლენა ძალიან არის შემცირებული. ასევე შემცირებულია მინარევ-ელემენტების გავლენა პლაზმური ალის ძალიან მაღალი ტემპერატურის გამო.

ყოველი ინდივიდუალური კომპონენტი (ელემენტი) ასხივებს მრავალ სპექტრალურ ხაზს (მათი რაოდენობა დაახლოებით ნახევარ მილიონს აღწევს). ამიტომ თვისებით ანალიზში საყურადღებოა ისეთი ცდომილებები, რომლებიც დაკავშირებულია სხვადასხვა ელემენტის სპექტრების (ხაზების) ზედდებასთან. ასეთ შემთხვევაში დიდ დახმარებას გვინევს სპეციალური ცხრილები და ატლასები, რომლებიც თან ახლავს სპექტროგრაფებს (ან მოცემულია ცნობარებსა და სპეციალურ სახელმძღვანელოებში).

ატლასებში მოცემულია აგრეთვე პირველადი და მეორადი ეტალონების სპექტრალური ხაზების მნიშვნელობები (მგრძნობიარობის ზღვრები). ატლასი ორი ტიპისაა: 1) რკინის სპექტრალური ხაზის ატლასი (რკალის და ნაპერწკლის შემთხვევაში). ეს ეტალონი თვისებით ანალიზში მიჩნეულია მეორად ეტალონად. ტალღის სიგრძის პირველ ეტალონად გამოყენებულია 2) კრიპტონის (Kr) ნარინჯისფერ-წითელი ხაზი – 587,09 ნმ. სპექტრების ფოტოგრაფირება წარმოებს სპეციალურ ხელსაწყოებში – სპექტროგრაფებში დიდი და მცირე ექსპოზიციებით. უფრო ხშირად იყენებენ საშუალო დისპერსიის კვარცის სპექტროგრაფებს. ცხრილების და ატლასების მონა-

ცემები განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია სპექტროგრამების გაშიფვრისა და შესწავლისათვის, რათა სწორად იქნეს იდენტიფიცირებული საძიებელი კომპონენტი;

ამს მეთოდი გამოიყენება მრავალკომპონენტიანი სისტემების მასიურ ანალიზებში ნივთიერებების (არაორგანული და ორგანული) აღმოჩენისა და იდენტიფიცირებისათვის. მაგალითად, ელემენტების – Li, Na, K, Ca, Sr, B-ის მართლაც ნარევის ანალიზის დროს საანალიზო ნივთიერება ფხვნილის, ან ხსნარის სახით შეაქვთ აღმზნები წყაროს ალში (მაგალითად, გაზის სანთურის ალში), სადაც ის აღივზნება; გამოსხივებული ტალღების ნარევი (ე.ი. ემისიური სპექტრი) დისპერსირდება სპეციალურ აპარატში, სპექტროგრაფში (სპექტროგრაფშივე ხდება სპექტრის სურათების გადაღება). ნარევი შემაჯავალი ელემენტების იდენტიფიცირებისათვის იყენებენ სპეციალურ ცხრილებს ან ამ ელემენტების შესაბამისი ეტალონების სპექტრებს. ეტალონების ანალიზს ატარებენ ანალოგიურად. ეტალონების სპექტროგრაფირების შემდეგ, საანალიზო (საძიებელი) ობიექტის ხაზების მდებარეობას (სპექტრის სურათს) ადარებენ ეტალონების სპექტრების სურათს. იდენტიფიცირების შემთხვევაში ადგენენ საძიებელი ელემენტის რაობას

ცხრილი 6.2.1

ზოგიერთი ელემენტის ტალღის სიგრძე და ხაზის შეფერილობა

№	ელემენტი	ტალღის სიგრძე ნმ	ფერი
1	ლითიუმი – Li	670	კარმინ-წითელი
2	ნატრიუმი – Na	590	ყვითელი
3	კალიუმი – K	769	მუქი წითელი
4	კალციუმი – Ca	544 ან 622	მწვანე; წითელი
5	სტრონციუმი – Sr	605; ან ხაზების ჯგუფი – 655-686	კარმინ-წითელი
6	ბარიუმი – Ba	510-580	მწვანე

6.3. ლუმინესცენტური მეთოდი, მისი არსი და გამოყენების სფერო

მეთოდის არსი და მნიშვნელობა. ლუმინესცენციის შესახებ მრავალი განმარტებაა მოწოდებული. მას განიხილავენ, როგორც ნივთიერების თვისებას გამოასხივოს სინათლე სხვადასხვა სახის

ენერგიის ზემოქმედების შედეგად. გარედან მოწოდებული ენერგიის წყარო სხვადასხვაგვარია. ხშირ შემთხვევაში გამოყენებულია ულტრაიისფერი სხივები. გარე ენერგიის ზემოქმედების შედეგად ნივთიერების მოლეკულები ან ატომები ძირითადი ენერგეტიკული დონიდან გადადის უფრო მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე, ე.ი. ალიგზნებიან. ამ დროს ნაწილაკები შთანთქავენ ენერგიას. ძირითად, არაალგზნებულ მდგომარეობაში დაბრუნებისას, ისინი გამოსხივებენ ენერგიას ლუმინესცენტური სხივების – კვანტების სახით. გამოსხივებამდე შთანთქმული ენერგიის ნაწილი გარდაიქმნება სითბურ ენერგიადა, ამის გამო ლუმინესცენტური გამოსხივების ენერგია ($E_{\text{ლ}}$) ნაკლებია შთანთქმულ ($E_{\text{შთ.}}$) ენერგიაზე. $E_{\text{ლ}} < E_{\text{შთ.}}$. სხივური ენერგია იკარგება. თავის მხრივ:

$$E_{\text{ლ}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{ლ}}} \quad \text{და} \quad E_{\text{შთ.}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{შთ.}}} \quad (6.3.1)$$

სადაც $\lambda_{\text{ლ}}$ და $\lambda_{\text{შთ.}}$ არის ლუმინესცენტური და შთანთქმული ტალღის სიგრძეები, შესაბამისად, c – სინათლის სიჩქარეა, h – პლანკის მუდმივა.

გამოსხივებული ტალღის სიგრძე უფრო მეტია, ვიდრე შთანთქმული სინათლისა, ალგზნების დროს:

$\lambda_{\text{ლ}} > \lambda_{\text{შთ.}}$, ამიტომ ნივთიერებებს, რომლებიც შთანთქავენ ულტრაიისფერ სხივებს, ლუმინესცენცირება შეუძლიათ სპექტრის ხილულ უბანში.

ლუმინესცენციის მნიშვნელოვან კანონზომიერებას წარმოადგენს ალგზნები ელექტრომაგნიტური რხევის და ლუმინესცენტური სინათლის ინტენსივობებს შორის კავშირი, რომელიც აღმოჩენილიქნა **ს.ი. ვავილოვის** მიერ.

ლუმინესცენციის დროს გამოსხივებული ენერგიის ($E_{\text{ლ}}$) ფარდობას შთანთქმული ენერგიის კვანტთან ($E_{\text{შთ.}}$) უწოდებენ **ენერგეტიკულ გამოსავლიანობას**:

$$B_{\text{ენ.გ.}} = \frac{E_{\text{ლ.}}}{E_{\text{შთ.}}} \quad (6.3.2)$$

ხოლო, გამოსხივებული კვანტების რიცხვის ($N_{\text{ლ}}$) ფარდობას შთანთქმული კვანტების რაოდენობასთან ($N_{\text{შთ.}}$) უწოდებენ **ლუმინესცენციის ქვანტურ გამოსავლიანობას**.

$$B_{\text{ქვ.გ.}} = \frac{N_{\text{ლ.}}}{N_{\text{შთ.}}} \quad (6.3.3)$$

ენერგეტიკული და კვანტური გამოსავლიანობის სიდიდეები წარმოადგენენ ლუმინესცენციის მნიშვნელოვან სიდიდეებს, რამდენადაც ისინი ახასიათებენ შთანთქმული ენერგიის ლუმინესცენტურ ენერგიად გარდაქმნის ეფექტურობას.

ლუმინესცენციის სპექტრი დამოკიდებულია მოლეკულის ენერგეტიკული დონეების განლაგებაზე (წყობაზე) და არ არის დამოკიდებული იმაზე, თუ რომელი კვანტი იხარჯება მოლეკულის აღსაგზნებად. ამიტომ მოლეკულის აღგზნებისათვის იყენებენ სპექტრის მაღალი ენერგიის ულტრაიისფერი გამოსხივების უბანს (თუმცა ამით იზრდება არა სინათლის, არამედ სითბოდ გარდაქმნილი ენერგია, მაგრამ ანალიზური მიზნებისათვის ასეთ ენერგეტიკულ ე.წ. „დანაკარგს“ არსებითი გავლენა არა აქვს).

ლუმინესცენციის კვანტური გამოსავლიანობა წარმოადგენს მეთოდის აღმოჩენის ზღვარის მნიშვნელოვან მახასიათებელს. რაც მეტია კვანტური გამოსავლიანობა, მით უფრო მცირეა მეთოდის აღმოჩენის ზღვარი. ე.ი. ნივთიერების მით უფრო მცირე რაოდენობის აღმოჩენაა შესაძლებელი.

ამ თვალსაზრისით ლუმინესცენციაში ფართოდ არის გამოყენებული ორგანულლიგანდიანი შიგაკომპლექსური ნაერთები. მათი თვისებები ძლიერ არის დამოკიდებული კომპლექსწარმომქმნელი ლითონის ბუნებაზე, კატიონისა და ლიგანდის ელექტრული დონეების კონფიგურაციაზე. აქედან გამომდინარე, *ლუმინესცენციას, რომლის სპექტრის ფორმირებაში მონაწილეობს ლითონის კატიონის ელექტრონული ორბიტალი უწოდებენ საკუთარს*. მაგალითად, ასეთი ნათებით ხასიათდება UO_2^{2+} – ურანილ-იონი.

საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციის მაღალი ზღვარი არ უნდა აღემატებოდეს $10^{-3} - 10^{-4}$ M, რადგან კონცენტრაციის (და ასევე ტემპერატურის) გაზრდისას ადგილი აქვს ლუმინესცენტური ნათების ე.წ. „ჩაქრობას“. ს. ვავილოვის მიხედვით „ჩაქრობა“ ორი რიგისაა:

პირველ რიგს მიეკუთვნება პროცესები, რომლებიც დაკავშირებულია შიგამოლეკულურ გადაჯგუფებასთან და შეიძლება ადგილი ჰქონდეს მამინაც კი, როცა მოლეკულები იმყოფებიან არააღგზნებულ მდგომარეობაში. I რიგის „ჩაქრობა“ გამოწვეულია ქიმიური პროცესებით, როცა ლუმინესცენციის უნარის მქონე ნივთიერება გარდაიქმნება არალუმინესცენცირებად ნივთიერებად. ყოველივე ამას თან ახლავს შთანთქმის და ლუმინესცენციის სპექტრების ცვლილება. II გვარის „ჩაქრობის“ დროს სპექტრების ცვლილებას ადგილი არა აქვს. ასეთი პროცესები მიმდინარეობს აღგზნებულ მოლეკულებზე გარე ფაქტორების ზემოქმედების დროს (მაგრამ ამ

შემთხვევაში ახალი ნივთიერება არ წარმოიქმნება). „ჩაქრობის“ მიზეზი შეიძლება იყოს საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციის, ტემპერატურის გაზრდა და სხვ. „ჩაქრობის“ მიზეზი სხვადასხვაა და ყოველთვის როდი აიხსნება მისი ფიზიკურ-ქიმიური ბუნება.

ლუმინესცენციური ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციას საფუძვლად უდევს სხვადასხვა პრინციპი. ს. ვავილოვის და ვ. ლევშინის თანახმად, არსებობს ორი ტიპის ნათება: 1. დისკრეტული (ცალკეული) ცენტრის ნათება; 2. ნათება რეკომბინაციურ პროცესებში. პირველ შემთხვევაში ლუმინესცენციური ნათების აღძვრაში მონაწილეობს მხოლოდ ერთი ნაწილაკი (ნათების ცენტრი), რომელიც წარმოადგენს როგორც ენერგიის მშთანთქმელს, ისე სინათლის ტალღის გამომსხივებელს. მეორე ტიპის რეკომბინაციულ პროცესებში ენერგიის შთანთქმა, როგორც წესი, არ ხორციელდება იმ ნაწილაკების საშუალებით, რომლებიც ასხივებენ სინათლის ტალღებს.

მეთოდების კლასიფიკაციას ახდენენ აგრეთვე აღმზნები წყაროს მიხედვით: თუ ატომის ან მოლეკულის აღმზნებისათვის გამოყენებულია ულტრაიისფერი გამოსხივება, ან სპექტრის ხილული, მოკლელტალღიანი უბანი, მაშინ ნათებას უწოდებენ ფოტოლუმინესცენციურს ან ფლუორესცენციურს; თუ აღმზნება გამოწვეულია კათოდური სხივებით, მაშინ მას უწოდებენ კათოდოლუმინესცენციურს; ქიმიური რეაქციის შედეგად გამოწვეულს – ქემილუმინესცენციურს და ა.შ.

ანალიზურ ქიმიასში უმთავრესად გამოყენებულია ფოტოლუმინესცენცია და ქემილუმინესცენცია.

ლუმინესცენციის გამოყენება თვისებით ანალიზში

ლუმინესცენციის თვისება გააჩნია მრავალ არაორგანულ და ორგანულ ნივთიერებას. მაგალითად, ამ უნარს მკვეთრად ავლენენ იშვიათმიანთა ელემენტები – განსაკუთრებით ცერიუმის ქვეჯგუფი: სამარიუმი, ევროპიუმი, გადოლინიუმი, ტერბიუმი, დისპროზიუმი. საკუთარ ლუმინესცენციურ თვისებას ავლენს: თალიუმი(I), კალა(II), სტიბიუმი(III), ტყვიან(II), ბისმუტი(III), ინდიუმი(III) და სხვ. ასეთი უნარი აქვს აგრეთვე მრავალ ორგანულ ნივთიერებას, მაგალითად, ვაზელინს (ღია იასამნისფერი), ჰარაფინს (ღია ცისფერი), ნაძვის ფისს (მუქი მწვანე ყვითელი ელფერით), კანიფოლს (ღია ლურჯი), სუფთა ასფალტს (მუქი ყავისფერი).

თვისებით ანალიზში გამოყენებულია როგორც საკუთარი ლუმინესცენციის უნარის მქონე ნივთიერებები, ისე კომპლექსური ნაერთები, რომლებიც წარმოიქმნებიან კატიონების ორგანულ რეაგენტებთან (მაგ., 8-ოქსიქინოლინთან) ურთიერთქმედების დროს.

მაგალითად, ბერილიუმი მორინთან იძლევა კომპლექსს, რომელიც „ანათებს“ კაშკაშა მწვანედ. თვისებით ანალიზში გამოყენებულია აგრეთვე ლუმინესცენციური ნათების ე.წ. „ჩაქრობა“, რომელიც გამონვეულია აღმოსაჩენი ნივთიერების ზემოქმედების შედეგად.

ზოგიერთ არალუმინესცენციურებად კრისტალებში, სხვა ელემენტების ნარევის ე.წ. „აქტივატორების“ შეტანით, კრისტალი ავლენს დამახასიათებელ ნათებას. ამ ნივთიერებებს უწოდებენ „კრისტალფოსფორებს“. ასეთი ნივთიერებების ლუმინესცენციური ნათების მიხედვით ადგენენ ნივთიერების რაობას. ამ გზით შეიძლება დავამზადოთ, მაგალითად, „კრისტალფოსფორები“ კალციუმის ოქსიდის მატრიცით და საკმაოდ დაბალი აღმოჩენის ზღვრით აღმოვაჩინოთ სელენი აგრეთვე ტელური წითელი ლუმინესცენციით, თალიუმი(I) ყვითელ-მწვანე, ბისმუტი(III) ღია იისფერი ნათების მიხედვით.

ნივთიერების აღმოჩენას და იდენტიფიცირებას, ხშირ შემთხვევაში, ახდენენ ლუმინესცენციაზე ვიზუალური დაკვირვებით. მაგრამ ნივთიერებების ნარევეზე ვიზუალური დაკვირვება გაძნელებულია. ამ შემთხვევაში იყენებენ შუქფილტრებს ლუმინესცენციური ტალღების გამოსარიცხად, ან ნარევის შემადგენელ კომპონენტებს წინასწარ აცილებენ ერთმანეთისაგან სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით.

თვისებით ანალიზში ლუმინესცენციურ ნათებაზე დაკვირვებას ახდენენ აგრეთვე ხელსაწყო-აპარატურის საშუალებით, რომელიც შედგება აღმგზნები წყაროსაგან და შესაბამისი შუქფილტრებისაგან (ეს უკანასკნელი ატარებს იისფერ სხივებს და აკავებს ხილულს).

ქემილუმინესცენციური ანალიზი

ქემილუმინესცენციის მოვლენა ადრევე იყო ცნობილი. ამ თვისებას ავლენს მრავალი ცოცხალი ორგანიზმი (მაგალითად, ციცინათელა, ზღვის მიკროორგანიზმები და სხვ.). ნათება გამონვეულია ჟანგბადის ზემოქმედების დროს ნივთიერებების ფერმენტული დაჟანგვით.

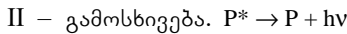
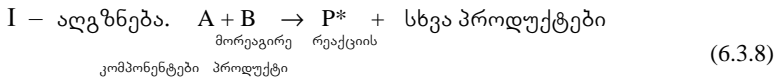
ქიმიურ რეაქციებში ქიმიური ენერგიის ნაწილი შესაძლებელია გარდაიქმნას რეაქციის პროდუქტის აღმგზნებ ენერჯიად. აღმგზნებული ნაწილაკების გამოსხივების დეზაქტივაცია იწვევს ქემილუმინესცენციას.

მოლეკულების ან ატომების მიერ სინათლის გამოსხივების მოვლენას, როდესაც მათ წინასწარ აღსაგზნებლად გამოყენებულია ქიმიური რეაქციის ენერჯია, **უწოდებენ ქემილუმინესცენციას.**

ყველა ქემილუმინესცენციური რეაქციისათვის საერთოა ეგზოთერმული აქტის არსებობა, ე.ი. ქიმიური ენერგიის გარდაქმნა სითბურ ენერგიადად, რომელიც საკმარისია ნაწილაკის ალსაგზნებლად სპექტრის ხილულ უბანში.

ალგზნებისათვის საჭირო ენერგიაა 160-170 კჯ/მოლ. ასეთი დიდი ენერგია წარმოიქმნება რადიკალური მექანიზმით მიმდინარე ჯაჭვური რეაქციების ან ჟანგვა-აღდგენის შუალედური პროდუქტების წარმოქმნისას და ა.შ.

ქემილუმინესცენცია შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ორსაფეხურიანი პროცესი:



თუმცა ქემილუმინესცენციის მექანიზმი საკმაოდ რთულია და სრულყოფილად ჯერ კიდევ არ არის შესწავლილი.

ანალიზურ პრაქტიკაში ლუმინესცენციური ინდიკატორები გამოიყენება:

ა) ტიტრიმეტრულ ანალიზში შემღვრეული, შეფერილი ხსნარების ეკვივალენტობის ნერტილის დასადგენად;

ბ) ნივთიერებების იდენტიფიცირების და განსაზღვრისათვის, რომლებიც წარმოადგენენ ქემილუმინესცენციური რეაქციების ინჰიბიტორებს.

გ) კატალიზსა და კინეტიკაში.

თვისებით ანალიზში ლუმინესცენციური მეთოდის პრაქტიკული სამუშაოები განხილულია მე-15 თავში.

6.4. ვოლტამპერმეტრია. მნიშვნელობა და გამოყენება

ანალიზის სახეები. თანამედროვე ვოლტამპერმეტრია მოიცავს: პოლაროგრაფიულ ანალიზს, ინვერსიულ ვოლტამპერმეტრიას, ცვლადდენიან და იმპულსურ პოლაროგრაფიას, ვოლტამპერულ გატიტვრას და ა.შ. ყველა ეს მეთოდი ემყარება ვოლტამპერგრამების შესწავლას, ინტერპრეტაციას და გაშიფვრას, რომელთა საშუალებითაც ერთდროულად მოგვეწოდება მრავალგვარი ინფორმაცია ნივ-

თიერებების როგორც შედგენილობის (თვისებითი და რაოდენობითი), ისე ელექტროდული პროცესების ხასიათის შესახებ.

ვოლტამპერმეტრული ანალიზის ყველა მეთოდი ეყრდნობა დამოკიდებულებას, რომელიც არსებობს ნივთიერების ჟანგვა-აღდგენის ელექტროქიმიურ პროცესებსა და ვოლტამპერმეტრულ მახასიათებლებს შორის. ელექტროქიმიური პროცესები მიმდინარეობს ხსნარში მოთავსებულ ელექტროდებზე დენის გავლის დროს.

თანამედროვე ვოლტამპერმეტრია წარმოადგენს მალალმგრძნობიარე ექსპრეს-მეთოდს არაორგანული და ორგანული ნივთიერებების თვისობრივი და რაოდენობრივი კვლევისათვის. ფართოდ გამოიყენება ბიოქიმიურ, გეოქიმიურ, სამედიცინო-ფარმაცევტულ და სხვა ანალიზში. მეთოდი მალალკონკურენტუნარიანია მრავალი ლითონის განსაზღვრისათვის. მისი გამოყენების დიაპაზონი საკმაოდ ფართოა როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით. მაგალითად, ქიმიური რეაქციების კინეტიკის, კომპლექსთა შედგენილობის და მდგრადობის კონსტანტების, მჟავების და ფუძეების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრისათვის და სხვა. ფართოდ არის გამოყენებული მრავალკომპონენტიანი სისტემების ანალიზში, აგრეთვე რამდენიმე კომპონენტის ერთდროულად დაცილებისა და განსაზღვრისათვის.

ვოლტამპერმეტრული ანალიზის ყველა სახისათვის დამახასიათებელია შემდეგი თავისებურება: ელექტროლიზურ პროცესებში გამოყენებული ელექტროდები ძალზედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან ზედაპირის ფართობის მიხედვით. ინდიკატორული ელექტროდის – ვერცხლისწყლის წვეთური კათოდის ფართობი ანოდის ფართობთან შედარებით გაცილებით მცირეა, შესაბამისად, დენის სიმკვრივე მიკროელექტროდზე (კათოდზე) უფრო დიდია, ვიდრე შესადაარებელ ელექტროდზე (ანოდზე). ამიტომ გარედან მოწოდებული ძაბვა დიდ გავლენას ახდენს მიკროელექტროდზე, რის გამოც ის პოლარიზდება. რაც შეეხება შესადაარებელ ელექტროდს (ანოდს), მასზე დენის სიმკვრივე იმდენად მცირეა, რომ პრაქტიკულად მხედველობაში არ ღებულობენ და თვლიან რომ ანოდი არ პოლარიზდება (მისი პოტენციალი მუდმივია).

ელექტროდებზე მიმდინარე ელექტროქიმიური პროცესების შედეგად ყოველთვის აღიძვრება პოტენციალთა სხვაობა ანუ ელექტრომამოძრავებელი ძალა (ემძ), რომელიც გარედან მიწოდებული დენის საწინააღმდეგოდ არის მიმართული და ამცირებს მიწოდებულ ძაბვას. ამ მოვლენას **პოლარიზაციას** უწოდებენ.

ანსხვავებენ ქიმიურ და კონცენტრაციულ პოლარიზაციას.

ქიმიური პოლარიზაცია გამოწვეულია ელექტროლიზის შედეგად წარმოქმნილი გალვანური წრედით^{*)}, რომლის ემძ-ის მიმართულება ელექტროლიზის პროცესის საპირისპიროა და ამცირებს ხსნარზე მოდებულ ძაბვას, ე.ი. ადგილი აქვს ქიმიურ პოლარიზაციას.

კონცენტრაციული პოლარიზაცია გამოწვეულია ელექტროლიზის დროს კათოდურ და ანოდურ არეში იონთა კონცენტრაციის ცვლილებით. მაგალითად, AgNO_3 -ის ელექტროლიზის დროს, ვერცხლის ელექტროდის გამოყენებისას, ელექტროლიტის კონცენტრაცია კათოდურ არეში მცირდება, ანოდურში – იზრდება. სისტემაში წარმოიქმნება კონცენტრაციული წრედი, რომლის ემძ-ის მიმართულება გარედან მინოდებული დენის მიმართულების საპირისპიროა, ე.ი. ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს კონცენტრაციულ პოლარიზაციას.

ზღვრული დენი, დიფუზიური დენი. დაშლის ძაბვა

ზღვრული და დიფუზიური დენის წარმოქმნა დაკავშირებულია პოლარიზაციის მოვლენასთან. ელექტროლიზის დროს როდესაც კათოდად გამოყენებულია ვერცხლისწყლის წვეთური მიკროელექტროდი, გარედან მინოდებული დენის ძაბვის E-ს თანდათანობითმატებისას, იზრდება ელექტროდის პოტენციალიც. თუ ხსნარი არ შეიცავს აღსადგენ რაიმე იონს, მაშინ ხსნარში დენის გავლისას მისი ძალა არ იცვლება. თუ გრაფიკულად გამოვხატავთ დენის ძალასა (I) და ძაბვას (E) შორის დამოკიდებულებას, მაშინ გრაფიკზე მივიღებთ სწორ ხაზს, რომელიც აბსცისათა ლერძის პარალელურია (ნახ. 6.4.1-ა). მაგრამ როცა ხსნარში იმყოფება საანალიზო აღსადგენი იონი და ე.წ. „ფონის ელექტროლიტი“^{*)} (ნახ. 6.4.1-ბ), მაშინ დენის ძალის თანდათანობით გაზრდისას მივალწვეთ ძაბვის ისეთ მნიშვნელობას, რომელიც შეესაბამება საანალიზო იონის აღდგენის (გამოყოფის) პოტენციალის მნიშვნელობას (ე.ი. საჭირო ძაბვის იმ მნიშვნელობას, რომელზედაც შესაძლებელი ხდება პოლარიზაციის ემძ-ის გადალახვა). ამ პოტენციალზე ხდება იონის განმუხტვა და დენის ძალა თანდათან იწყებს მატებას.

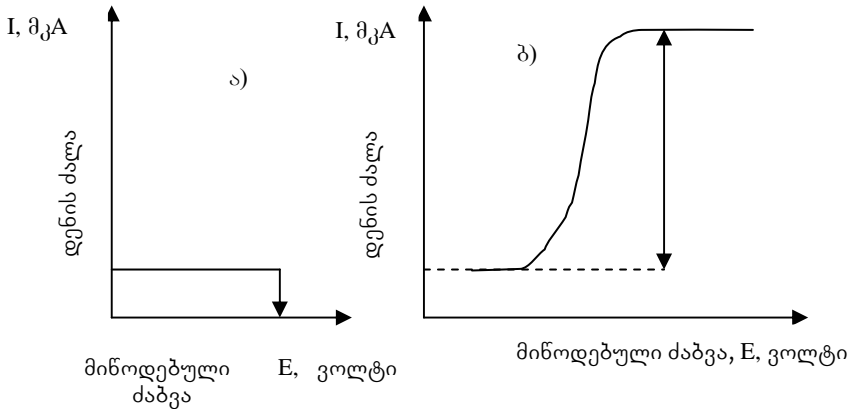
მაშასადამე, ძაბვას, რომელიც საჭიროა ელექტროლიზური პროცესის წარმართვისათვის (მაგალითად, ელექტროლიზური დაშლი-

^{*)} წრედი შედგება პოლარიზებადი ინდიკატორული ელექტროდისა და არაპოლარიზებადი შესადარებელი ელექტროდისაგან.

^{*)} „ფონი“ წარმოადგენს ელექტროლიტის – KCl ან LiCl ხსნარს, რომელსაც უმატებენ საანალიზო ხსნარს ელექტროგამტარობის გასაძლიერებლად.

სათვის) უწოდებენ **დაშლის ძაბვას** (ან გამოყოფის პოტენციალს, რამდენადაც ამ დროს კათოდზე ხდება ლითონის გამოყოფა).

დაშლის ძაბვა დამოკიდებულია ხსნარის შედგენილობაზე და დამახასიათებელია ყველა ცალკეული ინდივიდუალური იონისათვის. ელექტროლიზის სანყის მომენტში, გარკვეულ მდგომარეობამდე, ხსნარში გადის ძალიან სუსტი დენი: როცა ძაბვის მნიშვნელობა მიაღწევს საანალიზო M იონის გამოყოფის პოტენციალს, მაშინვე იწყება M-ის აღდგენა ვერცხლისწყლის წვეთურ კათოდზე. ამ დროს უძრავი ანოდი*) იხსნება Hg-ის გამოყოფით, რომელიც ე.წ. „ფონის ელექტროლიტის“ Cl^- -იონთან წარმოქმნის Hg_2Cl_2 -ის ნალექს. ამის შემდეგ დენის ძალა თანდათანობით იზრდება – აღწევს მაქსიმუმს (ზღვარს) და შემდეგ ისევ უცვლელი ხდება (ნახ. 6.4.1-ბ). ზღვრული დენის მაქსიმალური მნიშვნელობა – $I_{ზღ.}$ – შეესაბამება ხსნარში საანალიზო იონის მაქსიმალურ კონცენტრაციას.



ნახ. 6.4.1. ტიპური კათოდური მრუდები:

- ა) ხსნარში არ არის აღსადგენი x-იონი;
- ბ) ხსნარში არის აღსადგენი x-იონი (და ფონი – KCl)

მამასადამე, ზღვრული დენის წარმოქმნა დაკავშირებულია ვერცხლისწყლის წვეთური ელექტროდის პოლარიზაციასთან.

საძიებელი M იონის (და საერთოდ იონთა) განმუხტვის შემდეგ ელექტროდულ არეში მცირდება იონთა კონცენტრაცია და იწყება

*) ანოდი წარმოადგენს ვერცხლისწყლის უძრავ ფენას, რომელიც ელექტროლიტის ძირშია მოთავსებული. ამ მიზნით შეიძლება გამოყენებულ იქნეს აგრეთვე ნაჯერი კალომელის ელექტროდი.

„ფონის“ ელექტროლიტის იონთა დიფუზია – ხსნარიდან ელექტროდისაკენ. გარკვეული დროის განმავლობაში იონთა დიფუზიის სიჩქარე არ იცვლება (მუდმივია) და შესაბამისად მუდმივია დენის ძალაც. ე.ი. დენის ძალასა და ძაბვას შორის დამოკიდებულების მრუდი აბსცისათა ლერძის პარალელურია (ნახ. 6.4.1, ა,ბ). მაგრამ როცა ხსნარში ზომიერი სიჭარბით არის „ფონის“ ელექტროლიტის იონები, მაშინ ზღვრული დენის მნიშვნელობას პრაქტიკულად განაპირობებს დიფუზიის სიჩქარე და ამიტომ ამ დენს უწოდებენ დიფუზიურს – I_დ. მაშასადამე, დიფუზიური დენის ძალა – I_დ ხსნარის თვისობრივი და რაოდენობრივი შედგენილობის მაჩვენებელია (ყველა სხვა ფაქტორის მუდმივობის დროს).

თუ ხსნარი შეიცავს სხვა ლითონის იონებს, რომლებსაც მოცემულ პირობებში ძაბვათა მწკრივში განსხვავებული მდგომარეობა აქვთ, მაშინ ისინი გამოიყოფიან მიწოდებული ძაბვის შესაბამის მნიშვნელობაზე და დენის ძალასა და ძაბვას შორის დამოკიდებულების გრაფიკზე გვექნება ხსნარში არსებული იონების შესაბამისი დამახასიათებელი მრუდები. ასეთ მრუდებს უწოდებენ ვოლტამპერგრამებს ანუ პოლაროგრამებს^{*)}.

პოლაროგრამები, ნახევარტალის პოტენციალი და გამოყენების სფერო. პოლაროგრამებს, რომლებიც მთელ რიგ ფაქტორთა გათვალისწინებით გამოხატავენ დენის ძალასა და ძაბვას შორის დამოკიდებულებას, სხვადასხვა სახე აქვთ. პოლაროგრამების (ტალღების) განლაგებისა და სიმალის მიხედვით შეიძლება დავადგინოთ საანალიზო ნივთიერების თვისებითი და რაოდენობითი შედგენილობა.

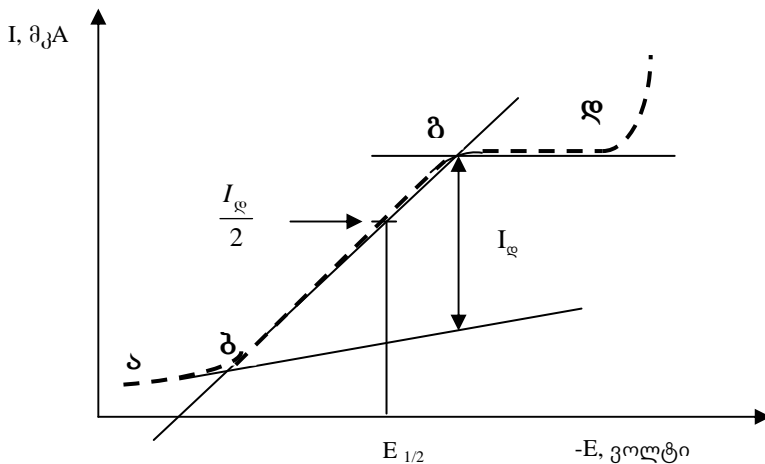
პოლაროგრამების რეგისტრაციისათვის საჭირო წრედი შედგება ინდიკატორული წვეთური ვერცხლისწყლის ელექტროდისა და დამხმარე ნაჯერი კალომელის ელექტროდისგან. ამ ელექტროდებს აერთებენ მუდმივი ძაბვის წყაროსთან. თანდათან ზრდიან ძაბვას და აკვირდებიან დენის ძალის ცვლილებას (პოტენციალს ზომავენ 2-5 მილივოლტი/სმ სიჩქარით). მაღალი ელექტროგამტარობის უზრუნველსაყოფად წრედში შეაქვთ 0,05-1 M ინდეფერენტული ელექტროლიტი, ე.წ. „ფონი“ (მაგ. KCl, NH₄Cl და ა.შ.) დენის ძალის ნახ-

^{*)} პოლაროგრაფია ვოლტამპერმეტრული ანალიზის შემადგენელი ნაწილია, რომელიც მონოდებულ იქნა 1922 წელს ჩეხი მეცნიერის ი. გეიროვსკის მიერ ვერცხლისწყლის წვეთურ კათოდზე მიმდინარე მოვლენების შესწავლის საფუძველზე. 1925 წელს გეიროვსკიმ და მიკაჩმა, მეთოდის შესაბამისად, შექმნეს სპეციალური ხელსაწყო – პოლაროგრაფი, რომლის საშუალებითაც ავტომატურად ხდება დენის ძალასა და ძაბვას შორის დამოკიდებულების, ე.წ. პოლაროგრამების ჩანერა. მეთოდის სახელწოდება დაკავშირებულია პოლარიზაციის იმ მოვლენებთან, რომლებიც წარმოიშობა ელექტროდენის გავლისას ელექტროლიტის ხსნარებში.

ტომისებური ზრდა შეიმჩნევა ელექტროდებზე მოწოდებული გარკვეული დაბვის დროს, რომელიც დამახასიათებელია თითოეული იონისათვის. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ დამოკიდებულებას დენის ძალასა და მინოდებულ დაბვას – E-ს შორის (ნახ. 6.4.2).

კლასიკური პოლაროგრამისათვის დამახასიათებელია სამი მნიშვნელოვანი პარამეტრი:

1. დენის ძალა – I, მილიამპერი (ან მისი პროპორციული სიდიდე – ტალღის სიმაღლე, მმ);
2. პოტენციალი, მრუდის დახრილობის ნერტილში, ანუ ნახევარტალღის პოტენციალი – $E_{1/2}$;
3. მრუდის დახრის კუთხე, α ;



ნახ. 6.4.2. ტიპური პოლაროგრამა

როგორც ნახ. 6.4.2-დან ჩანს, პოლაროგრამა შედგება სამი უბნისაგან: I – ა-ბ უბანი – პოლაროგრამის დასაწყისი ელექტროქიმიურ რეაქციამდე; II – ბ-გ უბანი – დენის მკვეთრი აღმავლობა ელექტროქიმიური რეაქციის ხარჯზე; III – გ-დ უბანი – დენის მუდმივობის უბანი. დ-უბნის ზემო აღმავალი ხაზი გაპირობებულია ახალი ელექტროქიმიური რეაქციის დაწყებით. საწყის უბანში ა-ბ პოტენციალის ცვლილებით დენი ძალიან მცირედ იცვლება, ეს იმის მაჩვენებელია, რომ ელექტროქიმიური რეაქციის დაწყებამდე, ე.ი.

ბ-ნერტილამდე, ვერცხლისწყლის ელექტროდი წარმოადგენს თითქმის იდეალურად პოლარიზებადს.

იმ მცირე დენს, რომელიც გადის პოლაროგრამის საწყის უბანში, უწოდებენ **ნარჩენ დენს**.^{*)} ამ დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს ორმაგი ელექტრონული შრის, ე.წ. კონდენსატორის ფორმირებას, რომელიც მეორდება ვერცხლისწყლის ყოველ ახალ წვეთზე, ამიტომ წრედში გადის არა დიდი, მაგრამ მდგრადი „**დამუხტვის**“, ანუ ე.წ. „**ტევადური დენი**“ – $I_{ტ}$. ნარჩენი დენის გავლენის თავიდან აცილება შესაძლებელია ოპტიმალური პირობების შექმნით, მაგრამ ე.წ. **ტევადური დენის შემცირება შეუძლებელია პოლაროგრაფიული მეთოდის გამოყენების დროს, რაც ერთგვარად ზღუდავს მეთოდის გამოყენებას**.

ბ-ნერტილის მილნევისას (ნახ. 6.4.2) იწყება ელექტროქიმიური რეაქცია. ამ მომენტიდან დენის ზრდა თითქოსდა უსწრებს ელექტროდის პოტენციალის ზრდას და ელექტროდი დეპოლარიზდება. **ამიტომ ნივთიერებებს, რომლებიც მონაწილეობენ ელექტროდზე მიმდინარე ელექტროქიმიურ რეაქციაში უწოდებენ დეპოლარიზატორებს**.

აღსადგენი იონები ვერცხლისწყლის წვეთურ ელექტროდამდე ძირითადად აღწევს ორი ძალის მოქმედებით: დიფუზიის (ნერნსტის დიფუზიური შრის კონცეფცია) და მიზიდულობის ძალებით (უძრავ თერმოსტატირებულ ხსნარებში ნებისმიერი კონვენცია თითქმის გამორიცხულია), როდესაც ელექტროლიზიორი საკმაოდ რაოდენობით შეიცავს ელექტროლიტის იონებს, დენის გადატანა მთლიანად ამ იონებით ხდება. ამ შემთხვევაში ზღვრული დენი ($I_{ზ}$) მთლიანად დიფუზიურ დენს წარმოადგენს ($I_{დ}$).

ზღვრული დენის იმ ნაწილს, რომელიც წარმოიქმნება აღსადგენი იონის ელექტრონული მიგრაციით, გეიროვსკიმ **მიგრაციული დენი** უწოდა.

დეპოლარიზატორის ელექტროდისკენ მიგრაცია გამოწვეულია ნაწილობრივ დიფუზიური და ნაწილობრივ ელექტრული ძალებით. ამრიგად, **ზღვრული დენი** წარმოადგენს „დიფუზიური დენისა“ და „მიგრაციული დენის“ ჯამს: $I_{ზ} = I_{დ} + I_{მიგრ.}$. ხსნარში გავლილი დენის ის ნაწილი, რომელიც გადაიტანება ერთი გარკვეული სახის იონის მიერ, დამოკიდებულია მხოლოდ ამ იონების კონცენტრაციაზე და არ არის დამოკიდებული სხვა ფაქტორებზე (მუდმივი ტემპერატურის დროს). ამიტომ ხსნარში, რომელიც შეიცავს დეპოლარიზატორის მცირე და „ფონის“ ელექტროლიტის შედარებით დიდ რაოდენობას, დენის გადატანა ხდება „ფონის“ ელექტროლიტის იონე-

^{*)} ნარჩენ დენს განაპირობებს თანაური პროცესები: გამოყენებული რეაქტივების სისუფთავე, სისტემიდან აირადი ჟანგბადის გამოძევების ხარისხი და ა.შ.

ბით. ამ პირობებში ელექტრული და მიგრაციული დენის ძალები, რომლებიც მოქმედებენ დეპოლარიზატორის იონებზე, ნულის ტოლია და ზღვრული დენი უტოლდება დიფუზიურ დენს. ე.ი. $I_{\text{e}} = I_{\text{d}}$. ამრიგად ბუნებაზე (ნახ. 6.4.2) I_{e} გამოხატავს პოლაროგრამის (მთლიანი ტალღის) სიმაღლეს. ეს როგორც **შზომი პარამეტრი** გამოყენებულია დეპოლარიზატორის (საანალიზო ნივთიერების) **იონის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის ხსნარში**.

არანაკლებ მნიშვნელოვანი მახასიათებელია ე.წ. ნახევარტალღის პოტენციალი $I_{\text{e}}/2$, ანუ $E_{1/2}$, რომელსაც მრუდზე (ნახ. 6.4.2) შეესაბამება ტალღის სიმაღლის შუა წერტილი $I_{\text{e}}/2$. ამრიგად, **ნახევარტალღის პოტენციალი ($E_{1/2}$)** ეწოდება პოლაროგრაფიული ტალღის (პოლაროგრამის) პოტენციალის ნახევარს. მისი სიდიდე არ არის დამოკიდებული დეპოლარიზატორის (საანალიზო აღსადგენი) იონის კონცენტრაციაზე, იგი **დამოკიდებულია ამ იონის ქიმიურ ბუნებაზე** ($E_{1/2}$ – ნახევარტალღის პოტენციალის მნიშვნელობაზე დენი იზრდება ზღვრული მნიშვნელობის ნახევარამდე).

ამრიგად, **ნახევარტალღის პოტენციალი – $E_{1/2}$ წარმოადგენს მნიშვნელოვან მახასიათებელ პარამეტრს ნივთიერების აღმოჩენისა და იდენტიფიცირებისათვის თვისებით ანალიზში**.

ნახევარტალღის პოტენციალის სიდიდეს განაპირობებს ინდივიდუალური იონის ბუნება და იგი წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს (კონსტანტას). ერთი და იმავე კომპონენტის მარტივ და რთულ კომპლექსურ იონებს $E_{1/2}$ -ის განსხვავებული მნიშვნელობები აქვთ (ამიტომ გათვალისწინებული უნდა იყოს ხსნარში იონების ფორმები).

$E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ექსპერიმენტულად განსაზღვრული და მოცემულია სპეციალურ სახელმძღვანელოსა და ცნობარის ცხრილებში.

ილკოვიჩის განტოლება. ზღვრული დენის სხვადასხვა ფაქტორზე დამოკიდებულება შეისწავლა დ.ი. ილკოვიჩმა და ვერცხლისწყლის წვეთური კათოდისათვის გამოიყვანა დიფუზური დენის თეორიული განტოლება:

$$I_{\text{e}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m \cdot t^{1/6} \cdot c \quad (6.4.1)$$

სადაც n – ელექტროქიმიურ რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვია, D – დიფუზიის კოეფიციენტი ($\text{სმ}^2 \cdot \text{წ}^{-1}$), m – კაპილარიდან ერთ წამში ჩამოდინებული ვერცხლისწყლის მასა გრამებში, t – ვერცხლისწყლის წვეთის „სიცოცხლის ხანგრძლივობა“ (წვეთის მოწყვეტიდან მის დაცემამდე) წამებში, c – დეპოლარიზატორის კონცენტრაცია, მილიმოლი/ლ; რიცხვი – 607 და (6.5.3) განტო-

ლებაში მოცემული ყველა ნეერი (n-ის გარდა), წარმოადგენს ტემპერატურის ფუნქციას. ამიტომ, პოლაროგრაფიული განსაზღვრები უნდა ჩატარდეს მუდმივ ტემპერატურაზე (ტემპერატურის ცვლილება არ უნდა აღემატებოდეს $0,5^{\circ}\text{C}$). დიფუზური დენის სიდიდეზე (I_{d}) მრავალი ფაქტორი ახდენს გავლენას. მათგან განვიხილავთ ძირითად ფაქტორებს (ყველა სხვა ფაქტორის გავლენა შეგიძლიათ მოიძიოთ სპეციალურ ლიტერატურაში).

პოლაროგრაფიულ მახასიათებლებსა და ნერნსტის განტოლებას შორის კავშირი მთელი რიგი გარდაქმნების შედეგად გამოიხატება შემდეგნაირად:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{\text{d}} - I} \quad (6.4.2)$$

(6.4.2) განტოლებას უწოდებენ პოლაროგრაფიული ტალღის (პოლაროგრამის) განტოლებას შექცევადი პროცესებისათვის. ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ თუ აღდგენა არასრულად ხდება, ე.ი. შუალედურ პროდუქტებამდე და არა ბოლომდე, მაშინ $E_{1/2}$ -სიდიდე არ განსხვავდება ჟანგვა-აღდგენის E^0 -ნორმალური სტანდარტული პოტენციალის მნიშვნელობისაგან, ე.ი. $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები გამოყენებულია თვისებით ანალიზში, როგორც ანალიზური სიგნალი ნივთიერების აღმოჩენისა და იდენტიფიცირებისათვის და წარმოადგენს თვისებითი პოლაროგრაფიის საფუძველს.

6.5. პოლაროგრაფიული მეთოდის გამოყენება თვისებით ანალიზში

თვისებითი პოლაროგრაფია გამოიყენება არაორგანული და ორგანული ნივთიერებების იდენტიფიცირებისა და დაცილებისათვის. აგრეთვე ფართოდ იყენებენ ქიმიური რეაქტივების სისუფთავის ხარისხის დასადგენად, ბუნებრივი და სამრეწველო ობიექტების (ბუნებრივი წყლების, ბიოქიმიური და ფარმაცევტული პრეპარატების, შენადნობების მთის ქანების და სხვ.) წინასწარი კვლევისათვის. სათანადო ოპტიმალური პირობების შექმნისას (ხსნარის pH-ის რეგულირება, შემნიღბავი კომპლექსნარმოქმნელი რეაგენტების გამოყენება და სხვ.). მეთოდი შეიძლება გამოვიყენოთ მიკროსისტემებში მიკრორაოდენობა იონთა იდენტიფიცირებისა და დაცილებისათვის.

თვისებით ანალიზში ნივთიერებების (იონების) იდენტიფიცირებას და დაცილებას საფუძველად უდევს ნახევარტალღის პოტენ-

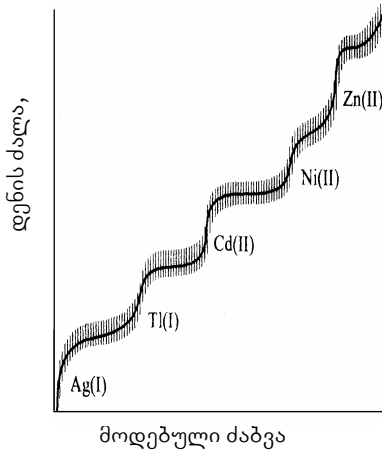
ციალთა მნიშვნელობები ($E_{1/2}$), რომელსაც ადგენენ გრაფიკული წესით, შესაბამისი სტანდარტების გამოყენებით.

სტანდარტული და საანალიზო (x) ნივთიერებების ხსნარების პოლაროგრაფირებას აწარმოებენ ერთნაირ პირობებში: სტანდარტულ ხსნარში ათავსებენ ვერცხლისწყლის წვეთურ და კალომელის ნაჯერ ელექტროდებს; ჩართავენ რა მათ პოლაროგრაფულ წრედში, თანდათან ზრდიან ძაბვას ელექტროდებზე. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ დამოკიდებულებას I-დენის ძალასა და E-ძაბვას შორის, ან $I_g \frac{I}{I_b - I}$ -სა და E-ს შორის. პოლაროგრამაზე ტალღის

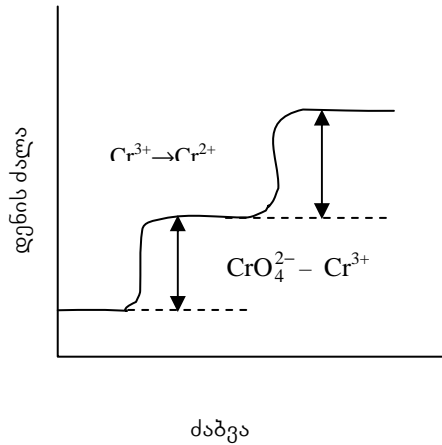
სიმაღლის მიხედვით პოულობენ $E_{1/2}$ -ნახევარტალღის მნიშვნელობას. ანალოგიურად აპოლაროგრაფირებენ საანალიზო x-კომპონენტის (ნივთიერების, იონის) შემცველ ხსნარს. სტანდარტის და x ნივთიერების $E_{1/2}$ -მნიშვნელობებს ადარებენ ერთმანეთს და იდენტიფიკაციის მიხედვით ადგენენ ნივთიერების (იონის) რაობას. შესაძარებლად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს აგრეთვე ცნობარის ცხრილების მონაცემებიც.

ამ მეთოდით შესაძლებელია ნივთიერებების (იონების) ნარევის პოლაროგრაფირებაც როცა იონთა ნახევარტალღის პოტენციალთა მნიშვნელობები მკვეთრად არის განსხვავებული ერთმანეთისაგან, პოლაროგრამაზე გამოიკვეთება მათი შესაბამისი ტალღები. მაგალითად, ვერცხლის (I), თალიუმის Tl (I), კადმიუმის Cd(II), ნიკელის (II), თუთიის(II) კატიონთა ნარევის პოლაროგრაფირებისას პოლაროგრამაზე ჩანს აღნიშნულ კატიონთა შესაბამისი პოლაროგრაფიული ტალღები (ნახ. 6.5.1; იხ. მომდევნო გვერდი). თითოეული ტალღის $E_{1/2}$ -ის დადგენის შემდეგ ადვილია მათი იდენტიფიცირება. ე.ი. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია ხუთივე კატიონის ცალკეულად აღმოჩენა მათი წინასწარი დაცილების გარეშე. რამდენიმე პოლაროგრაფიული ტალღა წარმოიქმნება აგრეთვე სხვადასხვა ჟანგვითი ხარისხის მქონე იონების პოლაროგრაფირებისას. ეს დამახასიათებელია როგორც ქრომატის, მოლიბდატის, ვოლფრამატის, ვანადატის და სხვ. ანიონების, ისე რკინის(III), კობალტის(III), ქრომის(III) და სხვ. კატიონებისთვისაც. მაგალითად, ამიაკურ გარემოში CrO_4^{2-} -ის პოლაროგრაფულ აღდგენას შეესაბამება სხვადასხვა გადაღუნვის პოლაროგრამა (ნახ. 6.5.2). როგორც ჩანს, პირველი ტალღა შეესაბამება $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$, ხოლო მეორე Cr^{3+} -ის Cr^{2+} -მდე აღდგენას. ელემენტი უმაღლეს ჟანგვით ხარისხში პოლაროგრაფულ ტალღას იძლევა უფრო დადებითი პოტენციალის მნიშვნელობაზე, ვიდრე საშუალო (ან დაბალი) ჟანგვითი ხარისხის დროს.

აღნიშნულ მოვლენას ხშირად იყენებენ გარეშე იონების გავლენის თავიდან ასაცილებლად. მაგალითად, Ni(II)-ის პოლაროგრაფიულ აღდგენას და იდენტიფიცირებას ხელს უშლის Co(II). ამიტომ მას ჟანგავენ წყალბადის ზეჟანგით Co(III)-მდე. ამ დროს Co(III)-ის პოლაროგრაფიული აღდგენა უფრო ადვილია, ვიდრე Ni(II). ფართოდ არის გამოყენებული შენიღბვა, რომელსაც საფუძვლად უდევს კომპლექსნაერთთა განსხვავებული მდგრადობა.



ნახ. 6.5.1. მარილთა ხსნარების ნარევის პოლაროგრამა (Ag(II), Tl(I), Cd(II), Ni(II), Zn(II))



ნახ. 6.5.2. ქრომატ-იონის აღდგენის პოლაროგრამა

კომპლექსნაერთთა ხსნარებიდან პოლაროგრაფიული აღდგენა ბევრად უფრო ძნელად მიმდინარეობს, ვიდრე თავისუფალი მარტივი იონებისა. გარდა ამისა, გრაფიკზე პოლაროგრამის მდებარეობას განაპირობებს კომპლექსნაერთების განსხვავებული მდგრადობა და ლიგანდის კონცენტრაცია. რაც უფრო მდგრადია კომპლექსნაერთი, მით უფრო მეტი ძაბვაა საჭირო ელექტროლიზის დასაწყებად. ეს დამოკიდებულება გამოისახება განტოლებით:

$$E_{1/2, \text{კომპლ.}} - E_{1/2, \text{ზღვ.}} = \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{კომპლ.}} - p \frac{0,059}{n} \lg C_x, \text{ სადაც } E_{1/2, \text{კომპლ.}} \text{ და } E_{1/2, \text{ზღვ.}}$$

– არის ლითონის კომპლექსნაერთისა და კომპლექსში შეუკავშირებელი ლითონის იონის ნახევარტალღის პოტენციალები, შე-

საბამისად, $K_{\text{უმდ}}$ – კომპლექსის უმდგრადობის კონსტანტა, p – კოორდინირებული ლიგანდის რიცხვი, C_x – ლიგანდის კონცენტრაცია. კომპლექსნარმოქმნელი რეაგენტის შერჩევას ახდენენ კომპლექსნაერთების უმდგრადობის კონსტანტების მიხედვით, რომელთა რიცხვითი მონაცემები მოცემულია ანალიზური ქიმიის ცნობართა ცხრილებში. ამასთან შეიძლება გამოყენებულ იქნეს აგრეთვე კატიონთა ნახევარტალლის პოტენციალების მნიშვნელობებიც.

მაშასადამე, თვისებითი პოლაროგრაფიული მეთოდის სელექტურობის გაზრდა შესაძლებელია პირობების ოპტიმიზაციით (pH-ის რეგულირებით, ჟანგვითი რიცხვის ცვლილებით, შენიღბვით, ლიგანდის ოპტიმალური კონცენტრაციის შერჩევით და ა.შ.).

ნივთიერებების იდენტიფიცირებას და დაცილებას ხელს უშლის ხსნარში არსებული ჰაერის ჟანგბადი, რომლის $E_{1/2} = -0,3$ ვ. ჟანგბადის გავლენას იცილებენ ინერტული აირების ან $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის შეტანით, ხოლო ნარჩენი დენის გავლენის ასაცილებლად საჭიროა, რომ ანალიზში გამოყენებული რეაგენტები ძალიან სუფთა იყოს და „ფონის“ ელექტროლიტის კონცენტრაცია – ზომიერი (0,5-1,0 M).

ორგანული ნივთიერებების იდენტიფიცირება და დაცილება.

ორგანული ნივთიერებების პოლაროგრაფიული იდენტიფიკაცია, დაცილება და განსაზღვრა ფართოდ არის გამოყენებული ორგანულ ნივთიერებათა ნარეგების და რთული ობიექტების ანალიზში. ცნობილია, მაგალითად, ფენანტრენის აღმოჩენა და განსაზღვრა ქვანახშირის ფისში, ნიტრობენზოლისა – ანილინში, პიკრინის მჟავისა – ფენოლში, მონომერებისა – n-პოლიმერულ პროდუქტებში და ა.შ.

პოლაროგრაფიული მეთოდი ფართოდ გამოიყენება პოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმის გასარკვევად; ორგანული ნივთიერებების აგებულების, ფუნქციონალური ჯგუფების, ჩამნაცვლებლების ბუნების და ურთიერთგავლენის შესასწავლად. ამ მხრივ არსებობს გარკვეული კავშირი ჩამნაცვლებლების ბუნებასა და ორგანული ნაერთის ნახევარტალლის $E_{1/2}$ -ის გადანაცვლებას შორის. მაგალითად, აცეტონში ფენილის რადიკალის შეტანა უფრო ადვილებს პოლაროგრაფიულ აღდგენას, ვიდრე მეთილის რადიკალით ჩანაცვლება. აღდეჰიდებში კარბონილის აღდგენა ადვილდება მოლეკულაში ორმაგი კავშირის არსებობისას. მაგ., აკროლენი, პროპონის აღდეჰიდთან შედარებით, უფრო ადვილად აღდგება და სხვა.

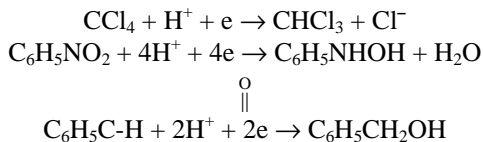
პოლაროგრაფიული აღდგენის პროცესის ხარისხის მაჩვენებელს წარმოადგენს ნახევარტალლის პოტენციალის მნიშვნელობა ($E_{1/2}$), რომელიც დამოკიდებულია მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებაზე და მოცემული ელექტროაქტიური ჯგუფებისთვის შეუძლია შეიცვალოს საკმაოდ ფართო ინტერვალში ჩამნაცვლებელი

ჯგუფების ადგილმდებარეობის, მოლეკულის გეომეტრიის და სხვ. მიხედვით. ამიტომ, მსგავსი თვისებების ნივთიერებათა სერიაში *სიდიდე* – E_{12} , *ახასიათებს მოლეკულის ელექტრონულ, ქიმიურად არააქტიურ ნაწილთან ელექტრონულ და სტერიულ ურთიერთქმედებას* და წარმოადგენს ინფორმაციის მნიშვნელოვან წყაროს *ნივთიერებების რეაქციისუნარიანობის* შესახებ.

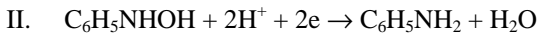
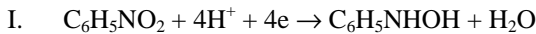
ნახევარპოტენციალისა და მოლეკულის აგებულებას შორის ურთიერთკავშირის ემპირიული ფორმულა ცნობილი იყო ჯერ კიდევ 30-იან წლებში; პოლაროგრაფიული აღდგენა მიმდინარეობს მით უფრო ადვილად, რაც უფრო გრძელია შეუღლებული ბმების სისტემა (ეს მკვეთრად არის გამოხატული, მაგალითად, აღდეჰიდებისათვის, რომელთა ზოგადი ფორმულაა: $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$, როცა $n=1-5$) და მეორეც, რაც უფრო მეტ ელექტროფილურ ჯგუფს შეიცავს ორგანული ნივთიერება, მით უფრო „ადვილია“ მისი პოლაროგრაფიული აღდგენა. შეფასების ეს წესი ამჟამადაც არის გამოყენებული.

სიდიდე – E_{12} მნიშვნელოვან ინფორმაციას იძლევა ორგანული ნივთიერებების ელექტროსინთეზის პირობების პროგნოზირებისთვის. ამ მიმართებით მეთოდისადმი ინტერესი საკმაოდ დიდია, რადგან, ხშირ შემთხვევაში, შესაძლებელია სხვა ქიმიური რეაგენტების გამოყენების გარეშე მაღალი ხარისხის პროდუქტის მიღება. ელექტროსინთეზი გამოყენებულია ელექტრო-დაჟანგვის რეაქციებშიც. მაგალითად, მალეინის მჟავა შეიძლება მივიღოთ ბენზოლის დაჟანგვით. ვერცხლისწყლის წვეთური ელექტროლიზის საშუალებით წარმოებს სხვადასხვა კლასის ორგანული ნივთიერებების პოლაროგრაფიული აღდგენა. მაგალითად, ნახშირწყალბადების და მათი ჰალოგენნანარმების, აღდეჰიდების, კეტონების, ცხიმოვანი და არომატული რიგის ნაჯერი და უჯერი ორგანული მჟავების, მერკაპტანების, ნიტრო- და ნიტროზო- ნაერთების, სხვადასხვა ჰეტეროციკლური შენაერთების, აკრიდინის, ქინოლინის, ალკალიიდების და ა.შ.

ორგანული ნაერთების პოლაროგრაფირების განსაკუთრებული თავისებურება მდგომარეობს შემდეგში: 1. პოლაროგრამების მისაღებად საჭირო ძაბვა დამოკიდებულია არა მარტო აღსადგენი ნივთიერების ბუნებაზე, არამედ ხსნარის pH-ზე. უმრავლესობა ორგანული ნივთიერებების აღდგენაში მონაწილეობს H^+ -იონი. მაგალითად:



მჟავიანობის მომატება აადვილებს აღდგენას. გარდა ამისა, ძლიერ მჟავა გარემოში პოლაროგრამები მიიღება ჩვეულებრივად წყალბადის ნაკლები გადაძაბვის დროს, ვიდრე pH-ის უფრო მაღალი მნიშვნელობისას. ამიტომ, ორგანული ნივთიერებების იდენტიფიცირების დროს, საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობათა შედარებას და იდენტიფიცირებას ახდენენ ხსნარის ერთნაირი ქიმიური შედგენილობისა და pH-ის შემთხვევაში. 2. მრავალი ორგანული ნივთიერება მცირედ იხსნება წყალში. მათ გამხსნელად ხმარობენ: სპირტებს, აცეტონს, ძმარმჟავას, დიოქსანს და ა.შ. გამხსნელის ბუნება დიდ გავლენას ახდენს პოლაროგრამაზე და აღდგენის პოტენციალზე. 3. ხშირად აღდგენა საფეხურებად მიმდინარეობს და შესაბამისი პოლაროგრამა მოიცავს ორ ან მეტ პოლაროგრაფიულ ტალღას. მაგალითად, ნიტრობენზოლის პოლაროგრაფირებისას ერთი ტალღა შეესაბამება ფენილჰიდროქსილამინის წარმოქმნას, მეორე – საბოლოო პროდუქტის – ანილინის წარმოქმნას.



ყველა ეს თავისებურებანი მხედველობაშია მისაღები ორგანული ნივთიერებების პოლაროგრაფიული ანალიზის დროს.

თანამედროვე პირობებში პოლაროგრაფიული ანალიზი ძალზედ განვითარდა ახალი მეთოდების აღმოჩენისა და კონსტრუქციული აპარატურის შექმნით. გაუმჯობესდა ელექტროდების და პოლაროგრაფების კონსტრუქცია. საგრძნობლად შემცირდა მეთოდების აღმოჩენის ზღვარი. მაგალითად, ინვერსიულ-ვოლტ-ამპერული მეთოდის აღმოჩენის ზღვარი შეადგენს 10^{-9} - 10^{-11} M. ნორმალური იმპულსურ-პოლაროგრაფიული მეთოდით შეიძლება აღმოჩენილ 10^{-7} M ნივთიერება. $\Delta E_{1/2} = 0,1-0,23$. დიფერენციალური იმპულსურ-პოლაროგრაფიული მეთოდის აღმოჩენის ზღვარი შექცევადი ელექტროდებისათვის $\sim 10^{-8}$ M-ია. ამ ბოლო წლებში პოპულარობით სარგებლობს თანამედროვე ინვერსიული პოლაროგრაფია, რომელსაც გააჩნია მნიშვნელოვანი უპირატესობები პოლაროგრაფიასთან შედარებით*) (მაგ., თავიდან არის აცილებული „ტევადური დენის“ გავლენა).

*) კლასიკური პოლაროგრაფიული მეთოდის მგრძნობიარობაა 10^{-5} - 10^{-6} გ.

6.6. სავარჯიშო კითხვები

1. რა პროცესები უდევს საფუძვლად სპექტროსკოპულ ანალიზს?
2. რაში მდგომარეობს ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპიის (აშს) არსი და მნიშვნელობა?
3. დაასახელეთ ნივთიერების (ატომის) და მოლეკულის აღმგზნები წყაროები. რა განსხვავებაა ატომურ და მოლეკულურ სპექტრებს შორის?
4. რა არის „ანალიზური სიგნალი“ ატომურ-ემისიურ სპექტროსკოპიაში? დაასახელეთ მათი წარმომშობი ფაქტორები.
5. დაასახელეთ აშს მეთოდის უპირატესობები და შეზღუდვები. რაში მდგომარეობს ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების როლი ამ მიმართებით?
6. ლუმინესცენცია. მისი არსი და მნიშვნელობა. რა განსხვავებაა ლუმინესცენციასა და ქემილუმინესცენციას შორის?
7. რა არის ლუმინესცენციის „ჩაქრობა“? რა არის მისი გამომწვევი მიზეზები?
8. დაასახელეთ ლუმინესცენციის გამოყენების სფეროები.
9. დაასახელეთ ვოლტამპერმეტრიის მეთოდები და მათი გამოყენების სფეროები ქიმიურ ანალიზში

ქიმიური ნონასწორული პროცესები წყალხსნარებში

ქიმიური ნონასწორობის საფუძვლიანი შესწავლა საშუალებას გვაძლევს მიზანდასახულად ვმართოთ ხსნარებში მიმდინარე პროცესები. ქიმიურ ანალიზში გამოყენებულ რეაქციათა უმრავლესობა შექცევადია და ეფუძნება ქიმიური ნონასწორობის კანონებს. მაგალითად, მასათა მოქმედების კანონი (შედეგი) საფუძვლად უდევს დალექვა-გახსნის, კომპლექსნარმოქმნისა და სხვა ნონასწორულ რეაქციებს, განანილების კანონი – ექსტრაქციულ ანალიზს და ა.შ.

ნივთიერების აღმოჩენის, იდენტიფიცირების, დაცილების და განსაზღვრის მეთოდებს საფუძვლად უდევს ქიმიური, ფიზიკურ-ქიმიური ნონასწორული პროცესები, ამდენად მნიშვნელოვანია ამ პროცესების თეორიის საფუძვლიანი შესწავლა.

7.1. იდეალური და რეალური სისტემები. მატერიალური ბალანსის და ელექტრონეიტრალობის პირობა

ქიმიური ნონასწორობის განხილვისას განასხვავებენ იდეალურ და რეალურ სისტემებს. იდეალურ სისტემებში იონები გავლენას არ ახდენენ ერთმანეთზე და სრულყოფილად ავლენენ თავიანთ ინდივიდუალურ ბუნებას. იდეალური სისტემები პრაქტიკაში არ გვხვდება. მათ უახლოვდება ელექტროლიტების ძალზედ განზავებული ხსნარები, იდეალური აირები. იდეალურ სისტემებში იონთა აქტივობა (აქტიური კონცენტრაცია) ანალიზური, ჭეშმარიტი კონცენტრაციის ტოლია. ქიმიური ანალიზის პრაქტიკაში უმთავრესად რეალურ სისტემებთან გვაქვს საქმე. რეალურ სისტემებში იონები განიცდიან მის ირგვლივ მყოფი იონების, მოლეკულების გავლენას, რის გამოც საგრძნობლად მცირდება იონის (ნივთიერების) რეაქციაში შესვლის უნარი და შესაბამისად ნაკლებად ვლინდება იონის ინდივიდუალური ბუნებაც. რეალურ სისტემებში იონთა ქცევის აღსაწერად იყენებენ ე.წ. იონთა აქტიურობას – a . იდეალურ სისტემებში $a=c$; რეალურში

– $a < c$. იდეალურობიდან გადახრის მიზეზს წარმოდგენს: ელექტროსტატიკური და ქიმიური ურთიერთქმედების გავლენა.

ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების გავლენა თავს იჩენს მაშინ, როცა ხსნარში სისტემის შემადგენელი კომპონენტების ან გარეშე იონების კონცენტრაცია მნიშვნელოვნად დიდია. ამ დროს თითოეული იონის გარშემო იზრდება საპირისპირო მუხტის მქონე იონების რაოდენობა, იქმნება ე.წ. „იონური ატმოსფერო“ და იონები ისე იქცევიან, თითქოს მათი კონცენტრაცია ნაკლებია ჭეშმარიტზე (ამ დროს $a < c$).

„იონური ატმოსფეროს“, ანუ ელექტროსტატიკური ველის რაოდენობრივი დახასიათებისათვის შემოღებულია იონური ძალის ცნება. იონური ძალა – μ – დამოკიდებულია იონის კონცენტრაციასა და მუხტის სიდიდეზე.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (7.1.1)$$

მაშასადამე, ხსნარის იონური ძალა – μ წარმოადგენს იონთა კონცენტრაციის და მუხტის კვადრატის ნამრავლთა ჯამის ნახევარს. რაც მეტია ხსნარში იონთა კონცენტრაცია და დიდია მუხტი, მით მეტია ხსნარის იონური ძალა და, შესაბამისად, მცირეა იონთა აქტივობა. სისტემის იდეალურიდან გადახრის რაოდენობრივ მახასიათებლად შემოღებულია აქტივობის კოეფიციენტი – f . მას განზომილება არა აქვს. აქტივობა (a) და კონცენტრაცია (c) ერთ-

მანეთთან შემდეგნაირად არის დაკავშირებული: $f = \frac{a}{c}$ (7.1.2). $a = f$

[A] ან $a = f C_A$ (7.1.3), სადაც [A] – არის A-ნივთიერების (იონის) წონასწორული კონცენტრაცია; C_A – A-იონის ან ნივთიერების საერთო კონცენტრაცია. აქტივობის კოეფიციენტი – f , არის ის რიცხვი, რომელზედაც უნდა გამრავლდეს ნივთიერების კონცენტრაცია, რომ მიღებული სიდიდე გაუთანაბრდეს იონთა აქტივობას (აქტიურ კონცენტრაციას – a). ე.ი. აქტივობის კოეფიციენტი ფუნქციური სიდიდეა და აქტივობას აკავშირებს წონასწორულ [A] და საერთო C_A – კონცენტრაციებთან. ძლიერ განზავებულ ხსნარებში ხსნარის იონური ძალა მინიმალურია; აქტივობის კოეფიციენტი – $f = 1$ და $a = c$; ხსნარის იონური ძალის გაზრდით აქტივობის კოეფიციენტი მცირდება ($f < 1$).

ექსპერიმენტულად ცალკეული იონის აქტივობის კოეფიციენტის გაზომვა შეუძლებელია, ვინაიდან არ არსებობს მხოლოდ ერთი სახის იონის შემცველი ხსნარი. ამიტომ გამოთვლების დროს სარ-

გებლობენ აქტივობის საშუალო კოეფიციენტის მნიშვნელობებით. ბინარული ტიპის ელექტროლიტისთვის:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ \cdot f_-} \quad (7.1.4)$$

$A_m B_n$ – ელექტროლიტისთვის:

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_A^m \cdot f_B^n} \quad (7.1.5)$$

აქტივობის კოეფიციენტი დამოკიდებულია ხსნარის იონურ ძალაზე, ეს უკანასკნელი კი ხსნარის კონცენტრაციაზე. მათი ურთიერთდამოკიდებულება გამოისახება სხვადასხვა განტოლებით და გამოიყენება აქტივობის კოეფიციენტის გამოსათვლელად. განზავებული ხსნარებისათვის: 1) როცა $C \leq 0,01$ M და $\mu \leq 0,01$, სარგებლობენ დებაი-ჰიუკელის მარტივი ფორმულებით:

$$-\lg f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (7.1.6) - \text{ინდივიდუალური იონისთვის.}$$

$$-\lg f_{i\pm} = 0,5 z_A \cdot z_B \sqrt{\mu} \quad (7.1.7) - \text{ელექტროლიტისთვის.}$$

2) შედარებით უფრო კონცენტრირებული ხსნარებისთვის – $C \leq 0,1$ M და $\mu \leq 0,1$ – ფორმულები რთულდება:

$$-\lg f_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (7.1.8) - \text{ინდივიდუალური იონისთვის.}$$

$$-\lg f_{i\pm} = \frac{0,5 z_A \cdot z_B}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (7.1.9) - \text{ელექტროლიტისთვის.}$$

გამოთვლების გასამარტივებლად სარგებლობენ შემდეგი პოსტულატებით:

1. ტოლი მიუხტის მქონე იონებს მათი ნიშნის და ზომის (რადიუსის) მიუხედავად, ერთნაირი აქტივობის კოეფიციენტები აქვთ.

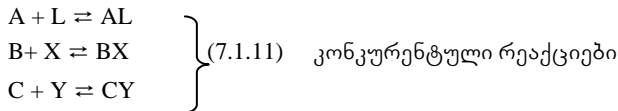
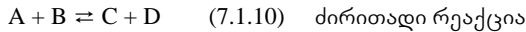
2. ნეიტრალური მოლეკულების შემცველი ხსნარები უახლოვდებიან იდეალურს $\mu=0$; $f \approx 1$.

3. იდეალურს უახლოვდება ელექტროლიტის ძლიერ განზავებული ხსნარებიც ($\mu \rightarrow 0$; $f \rightarrow 1$).

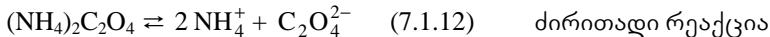
გამოთვლების დროს ხელმძღვანელობენ აგრეთვე ცნობარის ცხრილებში მოცემული $f_{i\pm}$ -ის მნიშვნელობებით.

ქიმიური ურთიერთქმედების გავლენა. მატერიალური ბალანსის და ელექტრონეიტრალობის პირობა. ძირითად ქიმიურ რეაქციაში მონაწილე იონები (მოლეკულები) შეიძლება რეაქციაში შე-

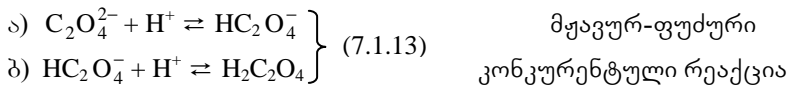
ვიდეს ხსნარში არსებულ სხვა იონებთან და წარიმართოს თანამდევნი (კონკურენტული) პროცესი. კონკურენტულ რეაქციაში შეიძლება მონაწილეობდეს რეაქციის პროდუქტებიც. მაშასადამე, ძირითად რეაქციასთან ერთად მიმდინარეობს კონკურენტული რეაქციაც. სქემატურად ეს პროცესები შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:



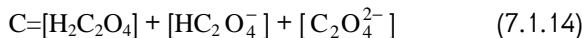
მაგალითად, წყალხსნარში ამონიუმის ოქსალატის დისოციაცია გამოისახება შემდეგნაირად:



$C_2O_4^{2-}$ -ის იონები რეაქციაში შედის H^+ -თან.



ამის შედეგად, ხსნარში ერთდროულად არსებობს: $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$. წონასწორობის მომენტში ფორმებს შორის მყარდება განსაზღვრული თანაფარდობა; თითოეული ფორმის კონცენტრაციას გამოხატავენ წონასწორული კონცენტრაციით და სვამენ კვადრატულ ფრჩხილში. მაგალითად, $[C_2O_4^{2-}]$; $[HC_2O_4^-]$; $[H_2C_2O_4]$. აღნიშნული ფორმების წონასწორული კონცენტრაციების ჯამი წარმოადგენს საერთო ანალიზურ კონცენტრაციას – C . მაშასადამე, მოცემული ტიპის იონის საერთო კონცენტრაცია ხსნარში, მისი ცალკეული ფორმების კონცენტრაციების ჯამის ტოლია:



საერთოდ, თითოეული A ფორმის მოლური წილი:

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_A} \quad (7.1.15). \quad \text{მის გამოსათვლელად იყენებენ გამოსახულებას}$$

(7.1.14), რომელიც გამოხატავს *მატერიალური ბალანსის პირობას*. მაშასადამე, *მატერიალური ბალანსის პირობის თანახმად, მოცე-*

მული იონის (ნივთიერების) საერთო კონცენტრაცია, მისი ცალკეული ფორმის კონცენტრაციების ჯამის ტოლია.^{*)}

თითოეული ფორმის წონასწორული კონცენტრაციის განსასაზღვრავად საჭიროა ყოველი მათგანი გამოისახოს საძიებელი ფორმის კონცენტრაციით და კონკურენტული რეაქციის წონასწორობის კონსტანტებით. ზემოთ განხილულ კონკრეტულ შემთხვევაში კონკურენტული რეაქციების კონსტანტებს წარმოადგენს მჟაუნმჟავას საფეხურებივი დისოციაციის კონსტანტები (მოცემულია ცნობარებში):

$$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}; \quad K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} \quad (7.1.16)$$

თუ გვსურს გავიგოთ $[H_2C_2O_4]$ -ის კონცენტრაცია, მაშინ დისოციაციის კონსტანტების გამოსახულებიდან (7.1.16) $[HC_2O_4^-]$, $[C_2O_4^{2-}]$ კონცენტრაციები უნდა გამოვსახოთ $[H_2C_2O_4]$ -ით.

$$[HC_2O_4^-] = K_1 \frac{[H_2C_2O_4]}{[H^+]} \quad (7.1.17)$$

$$[C_2O_4^{2-}] = K_2 \cdot K_1 \frac{[H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} \quad (7.1.18)$$

მატერიალური ბალანსის გამოსახულებაში (7.1.14) შევიტანოთ (7.1.17) და (7.1.18). გვექნება:

$$\begin{aligned} C_{H_2C_2O_4} &= [H_2C_2O_4] + K_1 \frac{[H_2C_2O_4]}{[H^+]} + K_2 \cdot K_1 \frac{[H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} = \\ &= [H_2C_2O_4] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right). \end{aligned} \quad \text{აქედან:}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_{H_2C_2O_4}}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}} \quad (7.1.19)$$

7.1.19 გამოსახულებაში მნიშვნელოვან წარმოადგენს კონკურენტული რეაქციის კოეფიციენტს $H_2C_2O_4$ -ის მიხედვით, ხოლო მისი შებრუნებული სიდიდე აღნიშნული ფორმის მოლურ წილს – $\alpha_{H_2C_2O_4}$ -ს.

^{*)} მატერიალური ბალანსის პირობა ემყარება მასის მუდმივობის კანონს, რომლის თანახმად, იზოლირებულ სისტემაში ატომთა რიცხვი მუდმივია.

$$\text{მოლური წილი } \alpha_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (7.1.20)$$

ანალოგიურად შეიძლება გამოვიყვანოთ HC_2O_4^- -ის და $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ის კონცენტრაციების და შესაბამისი მოლური წილის გამოსათვლელი ფორმულები.

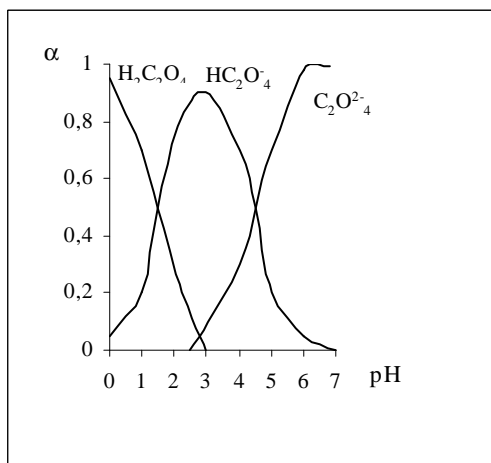
$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \quad (7.1.21)$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} \quad (7.1.22)$$

$$\alpha_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (7.1.23)$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (7.1.24)$$

იონთა მოლური წილი დამოკიდებულია კონკურენტულ რეაქციაში მონაწილე იონის კონცენტრაციაზე და ხსნარის pH-ზე (ნახ, 7.1.1.)



ნახ. 7.1.1. მჟაუნმჟავას წონასწორული ფორმების განაწილების დიაგრამა

როგორც ნახ. 7.1.1-დან ჩანს, ხსნარის pH-ზე დამოკიდებულების მიხედვით, წყალხსნარში მჟაუნმჟავა სხვადასხვა ფორმით არსებობს. მაგალითად, მჟავა გარემოში დომინირებულია ფორმა – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ნეიტრალურ და ტუტე გარემოში – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

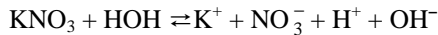
ხსნარში იონების სხვადასხვა ფორმით არსებობა გასათვალისწინებელია ქიმიური რეაქციის განტოლების შედგენის დროს.

უნდა აღინიშნოს, რომ წონასწორულ პროცესებზე ქიმიური ურთიერთქმედების გავლენა გაცილებით დიდია ელექტროსტატიკურზე. ამიტომ, თუ ხსნარში კონკურენტული რეაქციები მიმდინარეობს, პრაქტიკულად ელექტროსტატიკურ გავლენას მხედველობაში არ იღებენ და თვლიან რომ $\mu=0$; $f=1$; $[A]=a_A$.

წონასწორულ სისტემებში მთელი რიგი მათემატიკური გამოთვლებისთვის ფართოდ იყენებენ აგრეთვე **ელექტრონეიტრალობის განტოლებას**, რომელიც ემყარება მუხტის შენახვის კანონს. **ელექტრონეიტრალობის პირობის თანახმად, ჩაკეტილ სისტემაში დადებითი მუხტების საერთო რაოდენობა ტოლია უარყოფითი მუხტების საერთო რიცხვისა.**

$$\text{ე.ი. } \sum [A_i] Z_i = 0 \quad (7.1.25)$$

სადაც $[A_i]$ – არის i – იონის წონასწორული კონცენტრაცია, Z_i – i -იონის მუხტი (ნიშნის მხედველობაში მიღებით). მაგალითად, კალიუმის ნიტრატში დისოციაციის დროს წარმოიქმნება:



ელექტრონეიტრალობის განტოლება, შესაბამისად, ასე გამოისახება:

$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

მატერიალური ბალანსის და ელექტრონეიტრალობის პირობის განტოლებები გამოიყენება წყალხსნარებში ნივთიერებების არსებობის ფორმების დასადგენად, წონასწორული კონცენტრაციების გამოსათვლელად და სხვა. ამიტომ საჭიროა ვიცოდეთ მათი შედგენა.

7.2. ქიმიური წონასწორობის კონსტანტები და მათი ურთიერთკავშირი

წონასწორული სისტემების რაოდენობრივი დახასიათებისათვის იყენებენ მასათა მოქმედების კანონიდან გამომდინარე შედეგს. რეაქციისათვის:



$$K^o = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (7.2.2)$$

K^o – უნოდებენ წონასწორობის თერმოდინამიკურ კონსტანტას. $K^o = f(T, P)$ (7.3.3). ე.ი. სტექიომეტრული კოეფიციენტების ტოლ ხარისხში აყვანილი რეაქციის პროდუქტების აქტივობათა ნამრავლის ფარდობა გამოსავალი ნივთიერებების აქტივობათა ნამრავლზე, მუდმივი სიდიდეა მოცემული ტემპერატურის და წნევის დროს. მისი რიცხვითი მნიშვნელობები მოცემულია ცნობარების ცხრილებში.

რეალური სისტემები ელექტროსტატიკური ზემოქმედების დროს რაოდენობრივად აღინერება ე.წ. კონცენტრაციული კონსტანტით – K^j (ანუ რეალური კონსტანტით K^r). იგივე წონასწორობისთვის (7.2.1):

$$K^{j(r)} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (7.2.3)$$

$$K^j = f(T, P, \mu) \quad (7.2.4)$$

კონცენტრაციული (რეალური) კონსტანტა – K^j მუდმივია მუდმივი წნევის, ტემპერატურის და იონური ძალის დროს.

სისტემაზე ქიმიური ფაქტორის გავლენისას სარგებლობენ ე.წ. პირობითი კონსტანტით – K^3 . ამ შემთხვევაში ნივთიერების რაოდენობას გამოსახავენ საერთო კონცენტრაციით – C . მაშასადამე,

$$K^3 = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (7.2.5) \quad K^3 = f(T, P, \mu, \alpha) \quad (7.2.6)$$

K^3 – მუდმივი სიდიდეა, წნევის, ტემპერატურის და კონკურენტულ რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების მუდმივი კონცენტრაციის პირობებში (როცა $\alpha = \text{const}$). აღნიშნულ კონსტანტებს შორის არსებობს ურთიერთკავშირი, რომელიც შეიძლება გამოვიყვანოთ შემ-

დეგნაირად: როგორც ცნობილია, $a = f [A]$ მაშინ (7.2.2) გამოსახულების თითოეული ნევრისათვის გვექნება:

$$a_A^a = f_A^a [A]^a; \quad a_C^c = f_C^c [C]^c; \quad a_B^b = f_B^b [B]^b; \quad a_D^d = f_D^d [D]^d; \quad (7.2.7)$$

შევიტანოთ ეს მნიშვნელობები (7.2.2) გამოსახულებაში:

$$K^o = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} = K^d \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \quad (7.2.8)$$

აქედან: $K^d = K^o \frac{f_A^a \cdot f_B^b}{f_C^c \cdot f_D^d}$ (7.2.9). ეს გამოსახულება გამოხატავს

თერმოდინამიკურ და კონცენტრაციულ (რეალურ) კონსტანტებს შორის კავშირს და გამოიყენება K^d -ს გამოსათვლელად, როცა ადგილი აქვს სისტემაზე ელექტროსტატიკურ ზეგავლენას.

ანალოგიურად, გამოიყვანება კავშირი K^o და K^3 – კონსტანტებს შორის.

$$K^3 = K^o \frac{f_A^a \cdot f_B^b}{f_C^c \cdot f_D^d} \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \quad (7.2.10). \text{ ეს გამოსახულება გამოხატავს}$$

სამივე კონსტანტას შორის ურთიერთკავშირს და გამოიყენება, როცა სისტემაზე გავლენას ახდენს ორივე ფაქტორი: ელექტროსტატიკური და ქიმიური. თუ გამოვრიცხავთ ელექტროსტატიკური ფაქტორის გავლენას, მაშინ:

$$K^3 = K^o \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \quad (7.2.11)$$

როგორც ჩანს, რეალური კონსტანტების (K^d, K^3) გამოთვლა შესაძლებელია K^o – კონსტანტას საშუალებით, რომლის რიცხვითი მნიშვნელობები ცნობილია. მაგალითად, გამოვთვალოთ ჭიანჭველმუავას კონცენტრაციული K^d კონსტანტა, 0,01 M NaCl-ის თანაობისას; $K^o = 1,78 \cdot 10^{-4}$;

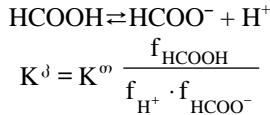
ამოხსნა:

$$\text{მოც. } C_{\text{NaCl}} = 0,01 \text{ M};$$

$$K_{\text{HCOOH}}^o = 1,78 \cdot 10^{-4};$$

უ.გ. კონცენტრაციული კონსტანტა, $K^d = ?$

წყალხსნარში ჭიანჭველამჟავა დისოცირდება:



დები-ჰიუკელის პოსტულატების თანახმად: $f_{\text{HCOOH}} \approx 1$;
 $f_{\text{H}^+} = f_{\text{HCOO}^-}$. ხსნარის იონური ძალა $\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$.
 ცხრილში ვპოულობთ $f_{\text{H}^+} = f_{\text{HCOO}^-}$ -ს მნიშვნელობებს, რომელიც
 ტოლია $f_{\text{HCOO}^-} = 0,89$, მაშინ:

$$K_{\text{HCOOH}}^d = \frac{K^o}{f^2} = \frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{(0,89)^2} = 2,25 \cdot 10^{-4};$$

7.3. ქიმიური წონასწორობის კონსტანტების სახეები და მათი მნიშვნელობა

წონასწორობის კონსტანტის სახეს განსაზღვრავს რეაქციის ტი-
 პი. მაგალითად, მჟავურ-ფუძური წონასწორობის კონსტანტას უწოდებენ
 მჟავების და ფუძეების დისოციაციის კონსტანტებს.

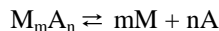
მჟავასათვის: $\text{HA} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (7.3.1)$$

ფუძისათვის: $\text{B} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$

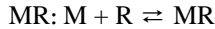
$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (7.3.2)$$

დალექვა-გახსნის წონასწორობის კონსტანტას უწოდებენ
 ხსნადობის ნამრავლს - L_p ; $M_m A_n$ ნალექისათვის:



$$L_{pM_m A_n} \rightleftharpoons [M]^m [A]^n \quad (7.3.3)$$

კომპლექსნარმოქმნის წონასწორობა ხასიათდება – კომპლექსნარმოქმნის, ანუ მდგრადობის კონსტანტით – β ; კომპლექსისათვის



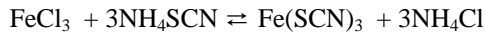
$$\beta_{\text{MR}} = \frac{[\text{MR}]}{[\text{M}][\text{R}]} \quad (7.3.4) \text{ და ა.შ.}$$

წონასწორობის კონსტანტები მნიშვნელოვან ინფორმაციას გვაწვდის ხსნარში მიმდინარე პროცესების შესახებ. მათი დახმარებით შესაძლებელია მიზანდასახულად ვმართოთ ქიმიური წონასწორობა.

წონასწორობის კონსტანტა $K = \frac{K_1}{K_2}$, სადაც K_1 და K_2 – პირდაპირი და საპირისპირო რეაქციების სიჩქარის მუდმივებია.

თუ $\frac{K_1}{K_2} \gg 1$, მაშინ პირდაპირი რეაქცია მიმდინარეობს უფრო

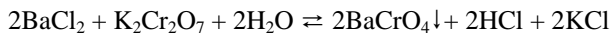
მეტი სიჩქარით, ვიდრე მისი საპირისპირო. თუ $K \gg 1$, რეაქცია პრაქტიკულად ბოლომდე მიდის. მაგალითად, სპილენძის ამიაკური კომპლექსის წარმოქმნის წონასწორობის კონსტანტა საგრძნობლად დიდა და რეაქციაც პრაქტიკულად ბოლომდე მიდის: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, შექცევადი რეაქციების წონასწორობის კონსტანტების რიცხვითი მნიშვნელობები მცირეა, $K \ll 1$. რეაქციის ბოლომდე წარმართვა შესაძლებელია მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციის ცვლილებით ან სარეაქციო არედან პროდუქტის გამოყვანით. ზოგჯერ ეს ცვლილებები შესამჩნევია ვიზუალურადაც. მაგალითად:



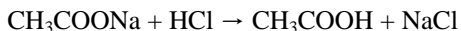
$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{SCN}]^3}$$

თუ გავზრდით NH_4SCN -ის კონცენტრაციას, მაშინ შემცირდება $[\text{FeCl}_3]$ -ის კონცენტრაცია, ისე, რომ K -ს მნიშვნელობა მუდმივი რჩება. გარეგნული ეფექტით $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -ის ნითელი შეფერილობა უფრო ინტენსიური ხდება.

კონკურენტული რეაქციით შესაძლებელია სარეაქციო არედან რეაქციის პროდუქტის გამოყვანა. მაგალითად:



BaCrO₄ მარილმჟავაში ხსნადია. წონასწორობის მარცხნიდან მარჯვნივ გადასანაცვლებლად უმატებენ ნატრიუმის აცეტატს:



ძმარმჟავაში BaCrO₄ არ იხსნება და რეაქცია პრაქტიკულად ბოლომდე წარიმართება. წონასწორობის კონსტანტების გამოყენებით შესაძლებელია: ვანარმოთ რაოდენობითი ხასიათის გამოთვლები რეაქციის სიღრმის შეფასებისათვის, თეორიული გაანგარიშების საფუძველზე გავითვალისწინოთ რეაქციის მიმდინარეობის ოპტიმალური პირობები და სხვ.

ფაზური*) წონასწორობის ტიპებიდან თვისებით ანალიზში უმთავრესად გამოიყენება წონასწორობა: I – აირი-სითხე; II – სითხე-მყარი ნივთიერება; III – სითხე-სითხე. პირველი ტიპის წონასწორობაზე დამყარებული მეთოდები არც თუ ისე მრავალფეროვანია, მაგრამ გამოირჩევიან სპეციფიურობით (მაგ., NH₃-ის აღმოჩენა). მეორე ტიპი – სითხე-მყარი ნივთიერება, გამოყენებულია დალექვა-გახსნის პროცესებში (ნივთიერების აღმოჩენისა და დაცილებისათვის). მას ემყარება გრავიმეტრიული ანალიზი. მესამე ტიპი – წონასწორობა – სითხე-სითხე, წარმოადგენს ძირითადად ექსტრაქციის საფუძველს და მასზე აგრეთვე დამყარებული ელექტროანალიზი ვერცხლისწყლის კათოდით. ფაზური წონასწორობის მნიშვნელოვან პროცესებს თანმიმდევრულად განვიხილავთ მომდევნო თავებში.

7.4. ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები.

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

№1. რას უდრის ბრომიდ-იონის აქტიური კონცენტრაცია ხსნარში, რომელიც ტოლი რაოდენობით – 0,01 მოლ/ლ – შეიცავს ნატრიუმისა და ალუმინის ბრომიდს?

ამოხსნა

მოც. $C_{1(\text{NaBr})} = 0,01$ მოლ/ლ

$C_{2(\text{AlBr}_3)} = 0,01$ მოლ/ლ

უ.გ. $a_{\text{Br}^-} = ?$

*) ფაზას უწოდებენ სისტემის ნაწილს, რომელიც მისი სხვა ნაწილისაგან გამოყოფილია განსაზღვრული ზედაპირით. ამასთან, თითოეული ფაზის შემადგენელი ნივთიერება ფიზიკურად და ქიმიურად ერთგვაროვანია.

წყალხსნარებში $\text{NaBr} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Br}^-$; $\text{AlBr}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{Br}^-$;

გავიგოთ ხსნარის იონური ძალა.

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Br}^-} \cdot Z_{\text{Br}^-}^2 + C_{\text{Al}^{3+}} \cdot Z_{\text{Al}^{3+}}^2 + 3C_{\text{Br}^-} \cdot Z_{\text{Br}^-}^2); \quad (\text{ა})$$

NaBr -ის ხსნარში $[\text{Br}^-] = 0,01$ მოლ/ლ; AlBr_3 -ის ხსნარში $[\text{Br}^-] = 0,01 \cdot 3 = 0,03$ მოლ/ლ; შევიტანოთ ეს მნიშვნელობები μ -ს გამოსათვლელ ფორმულაში:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 9 + 0,03 \cdot 1) = 0,07$$

ცხრილში ვპოულობთ μ -ს შესაბამის f_{Br^-} -ის მნიშვნელობას.

დები-ჰიუკელის თანახმად, $f_{\text{Br}^-} = 0,74$. ხსნარში Br^- -ის საერთო

კონცენტრაცია – $C_{\text{Br}^-} = 0,01 + 0,03 = 0,04$ მოლ/ლ.

მაშინ $a_{\text{Br}^-} = 0,74 \cdot 0,04 = 0,03$ მოლ/ლ.

№2. აზოტოვანი მჟავას დისოციაციის თერმოდინამიკური კონსტანტა $K^m = 6,2 \cdot 10^{-4}$. გამოთვალეთ წონასწორობის რეალური კონსტანტა, თუ $\mu = 0,01$.

ამოხსნა

მოც. $K_{\text{HNO}_2}^m = 6,2 \cdot 10^{-4}$.

$$\mu = 0,01.$$

უ.გ. $K^d = ?$

წყალხსნარებში: $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$; $f_{\text{H}^+} = f_{\text{NO}_2^-}$.

ცხრილში ვპოულობთ $f_{\text{H}^+} = f_{\text{NO}_2^-}$ მნიშვნელობას, როცა $\mu = 0,01$.

მაშინ, $f_{\text{H}^+} = 0,89$; როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ,

$$K^d = K^m / f^2 = \frac{6,2 \cdot 10^{-4}}{(0,89)^2} = 7,8 \cdot 10^{-4};$$

№3. გამოთვალეთ კარბონატ-იონის წონასწორობი კონცენტრაცია ნახშირმჟავას $1,25 \cdot 10^{-3}$ M ხსნარში, თუ $\text{pH} = 6,0$.

ამოხსნა

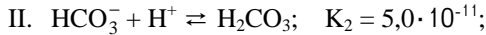
მოც. pH=6,0. ე.ი. $[H^+] = 10^{-6}$ მოლი/ლ.

ნახშირმჟავას საერთო $C_{H_2CO_3} = 1,25 \cdot 10^{-3} M$;

უ.გ. $[CO_3^{2-}] = ?$

მატერიალური ბალანსის პირობის თანახმად:

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



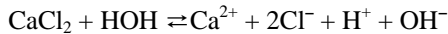
$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_{CO_3^{2-}} \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2} =$$
$$= \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}}{(10^{-6})^2 + 1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} + 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ მოლ/ლ};$$

$[CO_3^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-8}$ მოლ/ლ (ამ ფორმულის გამოყვანა იხ. §7.1).

4. შევადგინოთ $CaCl_2$ -ის წყალხსნარის ელექტრონეიტრალობის განტოლება.

ამოხსნა

ელექტრონეიტრალობის ზოგადი განტოლების თანახმად, ჩა-კე-ტილი სისტემისათვის $\sum Z_i [A_i] = 0$, სადაც $[A_i]$ – არის i – იონის წონასწორული კონცენტრაცია, Z_i – მისი მუხტი. წყალხსნარში $CaCl_2$ დისოცირდება.



ამ დროს Cl^- უფრო მეტი რაოდენობით წარმოიქმნება, ვიდრე Ca^{2+} . ამიტომ ელექტრონეიტრალობის განტოლების შედგენისას კალციუმის იონის კონცენტრაცია უნდა გავაორმაგოთ. მაშინ ელექტრონეიტრალობის განტოლება გამოისახება ასე:

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] - [Cl^-] - [OH^-] = 0.$$

$$\text{ანუ} \quad 2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

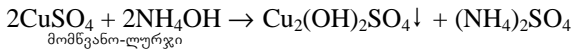
1. რას წარმოადგენს იდეალური და რეალური სისტემები?
2. დაასახელეთ სისტემის იდეალური მდგომარეობიდან გადახრის მიზეზები;
3. რა კავშირია აქტიურ და ანალიზურ კონცენტრაციას შორის; ხსნარის იონურ ძალასა და აქტივობის კოეფიციენტს შორის?
4. რა არის თერმოდინამიკური, კონცენტრაციული და პირობითი კონსტანტები და როგორია მათ შორის ურთიერთკავშირი.
5. რა ფაქტორები ახდენს გავლენას ქიმიურ ნონასწორობაზე?
6. რაში მდგომარეობს მატერიალური ბალანსის პირობა?
7. რა მნიშვნელობა აქვს ნონასწორობის კონსტანტებს?
8. გამოთვალეთ Γ -ის აქტიური კონცენტრაცია (აქტივობა) ნატრიუმის იოდიდის 0,2 M ხსნარში.
9. გამოთვალეთ წყალბად-იონთა აქტიური კონცენტრაცია 0,1 M მარილმჟავას ხსნარში 0,05 M Na_2SO_4 -ის თანაობისას.
10. გამოთვალეთ მჟაუნმჟავას რეალური ნონასწორობის (I საფეხურის) კონსტანტა 0,01 M კალიუმის ქლორიდის ხსნარში.
11. გამოთვალეთ ჰიდროსულფიდ-იონის ნონასწორული კონცენტრაცია 0,1M ამონიუმის სულფიდის ხსნარში, თუ ხსნარის $\text{pH}=7,0$.
12. გამოთვალეთ ძმარმჟავას დისოციაციის რეალური კონსტანტა 0,02 M KCl -ის ხსნარში, თუ $K^{\circ}=1,75 \cdot 10^{-5}$;
13. შეადგინეთ ბარიუმის ქლორიდის – BaCl_2 -ის წყალხსნარის ელექტრონეიტრალობის განტოლება.
14. დაწერეთ გოგირდწყალბადმჟავას მატერიალური ბალანსის განტოლება.

მჟავურ-ფუძური (პროტოლიტური) ნონასწორობა

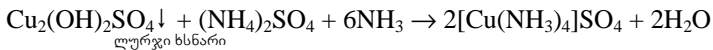
8.1. მჟავურ-ფუძური რეაქციების გამოყენება

მჟავურ-ფუძური რეაქციები ფართოდ არის გამოყენებული ქიმიურ ანალიზში, კერძოდ:

1) ნივთიერებების (იონების) აღმოჩენისა და იდენტიფიცირებისათვის. მაგ., Cu^{2+} -ის აღმოსაჩენად მისი მარილების შემცველ ხსნარს უმატებენ ამონიუმის ტუტეს, ჯერ მცირე რაოდენობით, შემდეგ ჭარბად. მიიღება ლურჯი ფერის სპილენძის ტეტრაამიაკატი.



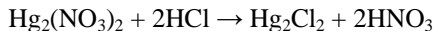
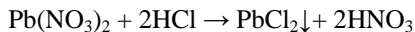
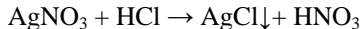
სპილენძის ფუძე-სულფატი იხსნება ჭარბ ამონიუმის ტუტეში:



2) იონების ან ნივთიერებების დასაცილებლად. მაგალითად: ა) Fe(III) და Cr(III)-საგან Al-ისა და Zn^{2+} -ის დასაცილებლად ხსნარს უმატებენ NaOH-ს (ჭარბად). გაფილტვრის შემდეგ ნალექში რჩება Fe(III) და Cr(III) ჰიდროქსიდები.

ბ) ფილტრატში გადის ალუმინი და ცინკი ალუმინატისა და ცინკატის სახით.

გ) კატიონების (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+) ჯგუფის დასაცილებლად.



3) მჟავურ-ფუძური რეაქციები საფუძვლად უდევს ნეიტრალიზაციის მეთოდს. ამ დროს რაოდენობრივად საზღვრავენ მჟავებს, ტუტის ტიტრირანი ხსნარით და პირიქით. ისაზღვრება აგრეთვე მარილებიც. მეთოდს საფუძვლად უდევს რეაქცია: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

4) ხსნარის გარემოს შესაქმნელად თვისებით ანალიზში გამოყენებულ რეაქციათა მიმდინარეობა დამოკიდებულია ხსნარში წყალბად- და ჰიდროქსიდ-იონების კონცენტრაციაზე. მაგ., Mn^{2+} -ის

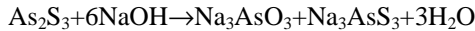
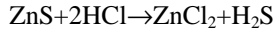
ალმოჩენის ჟანგვა-აღდგენითი რეაქცია მიმდინარეობს მჟავა გარემოში:



იისფერი ხსნარი

5) მარილთა ჰიდროლიზის თავიდან ასაცილებლად იყენებენ მჟავებს ან ტუტეებს. მაგ., FeSO_4 -ის წყალში გახსნისას წყალხსნარს წინასწარ შეამჟავებენ გოგირდმჟავათი.

6) წყალში ძნელადხსნადი ნივთიერებების გასახსნელად.



7) ბუფერული ნარევების დასამზადებლად.

მაგალითად, ე.წ. სტანდარტული აცეტატური ბუფერის დასამზადებლად იყენებენ ძმარმჟავას და ნატრიუმის ტუტეს (ან ნატრიუმის აცეტატს); ბორატულ ბუფერებს ამზადებენ ბორის მჟავასა და ტუტის ხსნარების შერევით და სხვ.

8.2. წარმოდგენები მჟავურ-ფუძურ წონასწორობაზე

ქიმიის მეცნიერების განვითარების შესაბამისად, იცვლებოდა და ვითარდებოდა წარმოდგენები მჟავურ-ფუძური ურთიერთობის შესახებ. ცნებების – „მჟავა“ და „ფუძე“ – შინაარსი იყო და დღესაც რჩება ერთ-ერთ აქტუალურ საკითხად ანალიზურ ქიმიაში.

მჟავას პირველი განმარტება, რომელიც ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად წამოაყენეს ინგლისელმა ფიზიკოს-ქიმიკოსმა **ჰემფრი დევიმ** და ფრანგმა ქიმიკოსმა – **პ. დიულონგმა**, უკავშირდებოდა ნივთიერებაში წყალბად-იონის შემცველობას. შემდეგ გერმანელმა ქიმიკოსმა – **ი. ლიბიხმა** აღნიშნა, რომ მჟავას წყალბადს უნდა ჰქონოდა ლითონით ჩანაცვლების უნარიც.

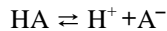
წყალხსნარებში მჟავებისა და ფუძეების შესახებ თეორია განავითარა ს. არენიუსმა. არენიუსის თეორიის თანახმად, მჟავა ისეთი ელექტროლიტია, რომელიც წყალხსნარებში დისოცირდება წყალბად-იონის, ხოლო ფუძე – ჰიდროქსიდ-იონის წარმოქმნით. მჟავას და ფუძის ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება მარილი და წყალი, ე.ი. ნეიტრალიზაციაში მონაწილეობს მხოლოდ H^+ და OH^- იონები: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$.

მაშასადამე, მჟავას ბუნება დაკავშირებულია H^+ -ის იონთან, ფუძისა – OH^- იონთან. არენიუსის თეორია შემდგომ განავითარა გერ-

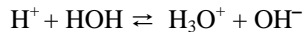
მანელმა ფიზიკოს-ქიმიკოსმა ვ. ოსტვალდმა. მან აღმოაჩინა განზავების კანონი, რომელშიც მათემატიკურად დაკავშირდა მჟავურ-ფუძური წონასწორობის მნიშვნელოვანი მახასიათებლები – დისოციაციის კონსტანტა და დისოციაციის ხარისხი. არენიუს-ოსტვალდის თეორიამ დიდი როლი ითამაშა მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების გარკვევის საქმეში. ამ თეორიით აიხსნა წყალხსნარებში მჟავას და ფუძის თვისებები, განსხვავებული ელგამტარობა და ა.შ. მჟავას და ფუძის არენიუსისეული განმარტებებით, ხსნარების pH-ის გამომთვლელი მათემატიკური აპარატით, დღესაც სარგებლობენ ანალიზურ ქიმიაში. ეს თეორია ამჟამადაც გამოიყენება ძლიერ განზავებული ელექტროლიტების ხსნარების მიმართ.

მიუხედავად ამისა, არენიუსის თეორიას გააჩნია შეზღუდვები და ნაკლი:

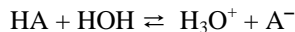
1) მცირე ყურადღება ეთმობა გახსნის პროცესს: გამორიცხულია გამხსნელის როლი. მაგალითად, წყალხსნარებში მჟავების დისოციაცია სრულყოფილად ვერ აღინერება განტოლებით:



ვინაიდან წყალხსნარებში H^+ -ს არ შეუძლია თავისუფლად არსებობა. იგი თავისი მცირე ზომის გამო, ქმნის დიდი ინტენსივობის ელექტრულ ველს, იზიდავს წყლის მოლეკულებს და წარმოქმნის ჰიდროქსონიუმის იონს – H_3O^+ ;



მაშასადამე, წყალთან მჟავას ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება H_3O^+ ;



ე.ი არენიუსის თეორიის თანახმად, მჟავას გახსნა განიხილება, როგორც ფიზიკური პროცესი და გამორიცხულია გამხსნელის და გახსნილი ნივთიერებების ურთიერთქმედება.

2) ვერ ხსნის არანწყალხსნარების თვისებებს. გამორიცხავს არანწყალხსნარებში მჟავურ-ფუძურ ურთიერთქმედებას.

3) ამ თეორიით ვერ აიხსნება იმ ნივთიერებების მჟავურ-ფუძური თვისებები, რომლებიც უშუალოდ არ შეიცავენ H^+ და OH^- -იონებს. მაგალითად, რატომ აქვთ ამინებს და სხვა ორგანულ ფუძეს ფუძე თვისებები მაშინ, როდესაც ისინი არ დისოცირდებიან OH^- -იონების წარმოქმნით, ან რატომ აქვს $FeCl_3$ -ის წყალხსნარს მჟავა გარემო მაშინ, როცა იგი არ შეიცავს H^+ -ს და ა.შ.

4) ვერ ხსნის ძლიერი ელექტროლიტის თვისებებს და ქცევას მათ ნალღობებსა და კონცენტრირებულ ხსნარებში.

5) ვერ ხსნის ჰიდროლიზის მოვლენებს და ამფოტერობის ფაქტს.

მაგრამ მიუხედავად ამისა, არენიუსის თეორიამ დადებითი როლი ითამაშა მჟავურ-ფუძური წონასწორული პროცესების შესწავლისა და განვითარების საქმეში.

დ.ი. მენდელეევის ჰიდრატული თეორია. არენიუსის თეორიის ძირითად ნაკლად დ.ი. მენდელეევის მიაჩნდა გამხსნელის როლის იგნორირება. მენდელეევის თანახმად, ხსნარი წარმოადგენს თხევად დისოცირებად სისტემას, რომელიც შეიცავს გახსნილი ნივთიერების, გამხსნელის შემადგენელ კომპონენტებს და მათი ურთიერთქმედების პროდუქტებს. ამ პროცესებში გამხსნელის როლის აღიარებას დიდი მნიშვნელობა ჰქონდა გამხსნელის თვისებების შესწავლისათვის.

ამჟამად, მჟავურ-ფუძური ურთიერთობის შესახებ მრავალი თეორიაა მოწოდებული, რომელშიც სხვადასხვა კრიტერიუმია გამოყენებული. განასხვავებენ თეორიათა ორ ძირითად ჯგუფს:

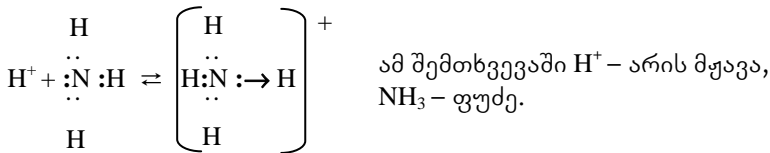
ა) ე.წ. აპროტონულ თეორიებს, რომელიც მჟავურ თვისებას არ უკავშირებს ნივთიერების შემადგენლობაში H^+ -ის არსებობას. ე.ი. მჟავას ბუნების მატარებელი შეიძლება იყოს არა მარტო თავისუფალი, ან სოლვატირებული პროტონი, არამედ ნებისმიერი სხვა ნაწილაკიც (მაგ., ლუისის და უსანოვიჩის თეორიები).

ბ) ე.წ. პროტოლიტური თეორიები, რომლებიც მჟავურ ბუნებას და თვისებებს ხსნის ნივთიერებაში H^+ -ის შემცველობით (მაგ., ბრენსტედ-ლოურის თეორია).

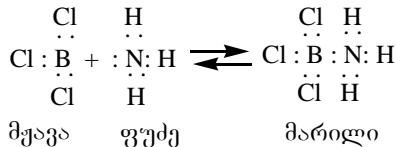
ლუისის თეორია. ლუისის თეორიის თანახმად^{*)}, ის ნივთიერება, რომელსაც გააჩნია თავისუფალი, (ვაკანტური) ორბიტალი და შეუძლია მიიღოს გაუზიარებელი წყვილი ელექტრონი, ავლენს მჟავას, ხოლო ნივთიერება, რომელიც გასცემს ელექტრონულ წყვილს – ფუძის თვისებას. მაშასადამე, ლუისის მიხედვით: მჟავა არის ნაწილაკი, იონი ან მოლეკულა, რომელსაც შეუძლია მიიღოს ელექტრონული წყვილი – ე.ი. ელექტრონული წყვილის აქცეპტორია. ხოლო ფუძე – ელექტრონული წყვილის გამცემი – დონორია.

მაშასადამე, მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედება დაყვანილია დონორ-აქცეპტორულ მექანიზმამდე, რომელიც შეიძლება მიმდინარეობდეს H^+ და OH^- -იონების გარეშეც. მაგალითად:

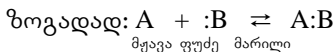
^{*)} ლუისმა ეს თეორია მოგვანოდა 1932 წელს.



ამ ტიპს მიეკუთვნება ისეთი რეაქციებიც, რომელშიც პროტონი არ მონაწილეობს.



მაშასადამე, ამ თეორიის თანახმად, ნეიტრალიზაციის არსი მდგომარეობს კოორდინაციული ბმის მყისიერად წარმოქმნაში. ნეიტრალიზაციის დროს ელექტრონული წყვილი ხდება საზიარო. ამითაა განსხვავებული ჟანგვა-აღდგენის პროცესებისაგან, რომლის დროსაც ელექტრონების გადატანა ხდება აღმდგენლიდან მჟანგავზე. ე.ი. ნეიტრალიზაციის პროცესი წარმოიდგინება:



ლუისის თანახმად, BCl_3 , AlCl_3 , SO_2 , SO_3 – მიეკუთვნება მჟავებს^{*)}. ე.წ. ლუისის მჟავებს; ფუძეებია: ამიაკი, ამინი, პირიდინი, სპირტები, მარტივი ეთერები და სხვა.

თავის წინამორბედებთან შედარებით ეს თეორია შეიძლება გამოყენებულ იქნეს მჟავურ-ფუძური მექანიზმის ასახსნელად. მაგრამ ამ თეორიით ვერ აიხსნება ჩვეულებრივი პროტონშემცველი მჟავების თვისებები, მაგალითად, რატომ მიმდინარეობს რეაქცია NH_3 -სა და HCl -ს შორის და სხვ.

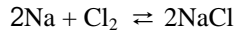
უსანოვიჩის თეორია. მჟავების და ფუძეების შესახებ განზოგადებული თეორია 1939 წელს შეიმუშავა ფიზიკოს-ქიმიკოსმა **მ. უსანოვიჩმა**. ლუისის მსგავსად, იგი თვლიდა, რომ მჟავური თვისებები შეიძლება გააჩნდეს იმ ნივთიერებასაც, რომელიც არ შეიცავს პროტონს.

^{*)} ქიმიურ ლიტერატურაში ამ ტიპის ნაერთებს უწოდებენ ლუისის მჟავებს, აღნიშნავენ სიმბოლოთი „L“.

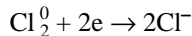
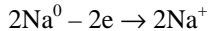
უსანოვიჩის მიხედვით, მჟავა ენოდება ნივთიერებას, რომელსაც შეუძლია გასცემს კატიონი (მათ შორის პროტონიც), ან შეიერთოს ანიონი (ელექტრონი).

ფუძე – არის ნივთიერება, რომელიც გასცემს ანიონს (ელექტრონს), ან იერთებს კატიონს (პროტონს).

უსანოვიჩის თანახმად, მარილნარმოქმნის ყოველი პროცესი, შეიძლება განხილულ იქნეს, როგორც მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედება. მაგალითად, NaCl – მარილის ნარმოქმნის ჟანგვა-აღდგენის პროცესი:



ფუძე მჟავა მარილი



ე.ი. ეს ჟანგვა-აღდგენის პროცესი უსანოვიჩის თანახმად, განიხილება, როგორც მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედება, რადგან:

1. რეაქციის შედეგად ნარმოქმნება მარილი.
2. ნატრიუმი (Na) გასცემს ელექტრონს, ე.ი. ფუძეა.
3. ქლორის მოლეკულა (Cl₂) იძენს ელექტრონს, ე.ი. მჟავაა.

როგორც ჩანს, უსანოვიჩის თეორია ძალზედ განზოგადებულია, მოიცავს ნივთიერების ყველა კლასს და ყველა რეაქციას; სწორედ ამაშია მისი ნაკლიც.

ლუისის და უსანოვიჩის თეორიებმა ვერ პოვეს საყოველთაო აღიარება და პრაქტიკული გამოყენება ქიმიურ ანალიზში, მაგრამ დადებითი როლი ითამაშეს მჟავურ-ფუძური ნარმოდგენების განვითარების საქმეში.

ბრენსტედ-ლოურის პროტოლიტური თეორია. მჟავებისა და ფუძეების შესახებ პროტოლიტური თეორიებიდან აღიარება და პრაქტიკული გამოყენება პოვა ბრენსტედ-ლოურის თეორიამ^{*)}.

ამ თეორიის თანახმად, მჟავები ისეთი ნივთიერებებია, რომლებიც გასცემენ პროტონს, ხოლო ფუძეები, რომლებიც იძენენ (იერთებენ) პროტონს. ნივთიერების მჟავურ ბუნებას განაპირობებს მასში არა მარტო პროტონის არსებობა, არამედ მისი მჟავიდან ფუძეზე გადატანაც; მაშასადამე, ბრენსტედის თანახმად, მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედება ერთიანობაში განიხილება. მჟავას არ შეუძლია ფუძის გარეშე არსებობა და პირიქით. ამ ურთიერთქმედების დროს მჟავა გასცემს პროტონს და გარდაიქმნება შეუღლებულ ფუძედ, ხოლო ფუძე მიიერთებს პროტონს – ნარმოქმნის მჟავას.

^{*)} ეს თეორია ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად მოგვანოდეს დანიელმა ფიზიკოს-ქიმიკოსმა ი. ბრენსტედმა და ინგლისელმა ქიმიკოსმა ლოურიმ 1932 წელს.

მაშასადამე, მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედება წარმოდგენილია, როგორც ორმაგი პროტოლიტური წონასწორობა, რომელშიც მონაწილეობს მჟავას და ფუძის ორი წყვილი. მაგ. წყალხსნარებში ძმარმჟავას დისოციაცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



აქ შეუღლებული წყვილებია: $\underset{\text{მჟავა}}{\text{CH}_3\text{COOH}}/\underset{\text{ფუძე}}{\text{CH}_3\text{COO}^-}$

მეორე წყვილია $\underset{\text{ფუძე}}{\text{H}_2\text{O}}/\underset{\text{მჟავა}}{\text{H}_3\text{O}^+}$;

პროტონების გაცემის და შექმნის ნახევარრეაქციები სქემატურად გამოისახება:

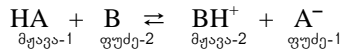
I. მჟავა გაცემს პროტონს:

$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ – პროტონის გაცემის ნახევარრეაქცია.

II. ფუძე იძენს პროტონს:

$\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$ – პროტონის შექმნის ნახევარ-რეაქცია.

ნახევარრეაქციები, პრაქტიკულად, ერთდროულად მიმდინარეობს და არა ცალ-ცალკე. გაერთიანებული სახით:



წყვილებს: HA/A^- , $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ და სხვ. უწოდებენ პროტოლიტურ წყვილებს, თითოეული წყვილის ცალკეულ კომპონენტს – პროტოლიტს; ერთი და იგივე წყვილში მჟავას შესაბამის ფუძეს უწოდებენ შეუღლებულ ფუძეს. მაგ., მჟავების – CH_3COOH (HA) შეუღლებული ფუძეებია CH_3COO^- და A^- შესაბამისად. ასევე, B-ფუძის შეუღლებული მჟავაა BH^+ .

პროტოლიტების ურთიერთქმედების რეაქციას უწოდებენ პროტოლიტურს. პროტონების გაცემის უნარი, ნეიტრალური მოლეკულების გარდა, გააჩნიათ მუხტიან ნაწილაკებსაც. მაგ.: HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HSO_4^- და სხვ. გამომდინარე აქედან, მჟავები და ფუძეები შემდეგნაირად კლასიფიცირდება:

მჟავებს მიეკუთვნება:

1. ნეიტრალური მჟავები – HCl , HNO_3 , HNO_2 , H_2SO_4 , CH_3COOH და სხვ.

2. ანიონური მჟავები – HSO_4^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} და სხვ.

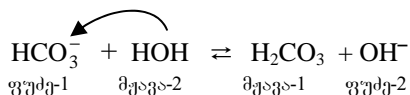
3. კატიონური მჟავები – H_3O^+ , NH_4^+ , RNH_3^+ , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ და სხვ.

ფუძეები:

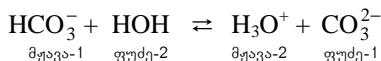
1. ნეიტრალური ფუძეებია: H_2O ; NH_3 , NaOH , KOH და სხვ.
2. ანიონური ფუძეებია: OH^- , Cl^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} და სხვ.
3. კატიონური ფუძეებია: $\text{NH}-\text{NH}_3^+$, მეტალთა კატიონური კომპლექსები, მაგალითად, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

პროტონების გაცემის და შექმნის უნარი ვლინდება გაერთიანებულ პროტოლიტულ რეაქციაში. ერთ და იმავე ნივთიერებას, პარტნიორის ბუნების მიხედვით, შეუძლია გამოავლინოს პროტონების როგორც გაცემის, ისე შეერთების უნარი, რითაც კარგად აიხსნება ნივთიერების ამფოტერული ბუნება.

მაგ. HCO_3^- – ამფოლიტია



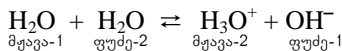
HCO_3^- – ფუძეა, რომლის შეუღლებული მჟავაა H_2CO_3 .



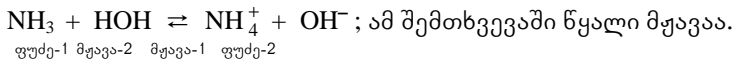
HCO_3^- – მჟავაა, რომლის შეუღლებული ფუძეა CO_3^{2-}

ამფოლიტები შეიძლება იყოს ნეიტრალურიც და მუხტის მქონე ნაწილაკებიც. ნეიტრალური ამფოლიტებია: H_2O ; NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ და ა.შ.; ანიონურია – H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- და სხვ.

წყალი, როგორც ამფოლიტი, დისოცირდება:



ამას დიდი მნიშვნელობა აქვს წყალხსნარებში ნივთიერებების მჟავურ-ფუძური თვისებების გამოსამჟღავნებლად მაგალითად:



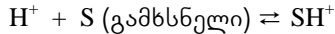
ამ თეორიის თანახმად, მარილები შედგება ორი პროტოლიტისაგან – კატიონური მჟავას და ანიონური ფუძისაგან. მაგ., AlCl_3 -ის კატიონური მჟავაა $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; ანიონური ფუძეა Cl^- – ქლორიდ-იონი.

ბრენსტედის თეორიის ძირითადი უპირატესობაა გამხსნელის მონაწილეობა პროტოლიტურ რეაქციაში. პროტოლიტების ურთიერთქმედება ხდება ორი თანმიმდევრული პროცესით:

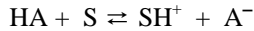
ა) გამხსნელში პროტოლიტი (მჟავა) გასცემს პროტონს:



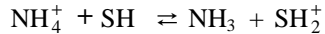
ბ) გამხსნელი იერთებს ამ პროტონს:



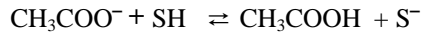
გაერთიანებული პროტოლიტური რეაქცია



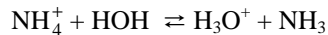
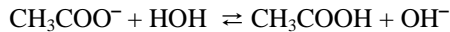
ანალოგიურად, კატიონური ფუძის დისოციაცია გამხსნელში:



ანიონური ელექტროლიტის დისოციაცია:



მუხტის მქონე მჟავებისა და ფუძეების წყალთან, როგორც გამხსნელთან, ურთიერთქმედება განიხილება როგორც პროტოლიტური წონასწორობა.



არენიუსის თეორიის მიხედვით, ეს პროცესები განიხილება, როგორც ჰიდროლიზი.

მაშასადამე, პროტოლიტური თეორიის მიხედვით, ჰიდროლიზი წარმოადგენს პროტოლიტური ურთიერთქმედების ერთ-ერთ კერძო შემთხვევას. ე.ი. გამხსნელის ბუნება დიდ გავლენას ახდენს პროტოლიტურ წონასწორობაზე; მან შეიძლება გააძლიეროს ან შეასუსტოს მასში გახსნილი ნივთიერების ბუნება.

როგორც ჩანს, გამხსნელთან დაკავშირებით ბრენსტედის თეორიამ აღმოფხვრა არენიუსის თეორიის ნაკლი. გააფართოვა მჟავას და ფუძის მასშტაბები და სხვა. ყოველივე ამან განაპირობა პროტოლიტური თეორიის საყოველთაო აღიარება და პრაქტიკული გამოყენება. მაგრამ ეს თეორია ძირითადად ეხება **წყალბადშემცველ მჟავებს და ნაკლებად გამოიყენება აპროტონული მჟავების მიმართ.**

ამრიგად, ზემოთ განხილულ მჟავურ-ფუძურ ურთიერთქმედების კონცეფციებს და თეორიებს გააჩნია თავისი ღირსება და ნაკლი. თითოეული მათგანი გამოიყენება თავის ადგილას მათი გავლენის სფეროს, ზღვრების შესაბამისად. მაგალითად, განზავებული ხსნარებისათვის საკმარისი და მისაღებია არენიუსის თეორია, წყალბადშემცველი მჟავებისათვის – ბრენსტედის თეორია; ორგანულ

ქიმიაში დიდი წარმატებით სარგებლობენ, როგორც ბრენსტედის, ისე ლუისის თეორიით და სხვა.

8.3. გამხსნელთა მჟავურ-ფუძური თვისებები და მათი კლასიფიკაცია

დონორ-აქცეპტორული თვისებების მიხედვით გამხსნელები იყოფა ორ ძირითად ჯგუფად: პროტონულ და აპროტონულ გამხსნელებად.

1) პროტონულ გამხსნელს ახასიათებს დონორ-აქცეპტორული ბუნება, შეუძლია გასცეს ან შეიერთოს პროტონი და მონაწილეობა მიიღოს პროტოლიტურ პროცესებში.

2) აპროტონულ გამხსნელს არ შეუძლია პროტონების მიერთება, გაცემა; არ მონაწილეობს პროტოლიტურ ურთიერთქმედებაში. ასეთ გამხსნელში ფუძეები და მჟავები არ დისოცირდება.

გამხსნელთა ასეთი დაყოფა პირობითია. დიდი მნიშვნელობა აქვს პარტნიორის ბუნებას. მაგ., ბენზოლი ითვლება აპროტონულ გამხსნელად, მაგრამ ნატრიუმის ამიდის ამიაკალურ ხსნარში ავლენს მჟავურ ბუნებას. ეს კლასიფიკაცია მრავალ ანალიზურ სისტემაში გამართლებულია.

პროტონული გამხსნელები თავის მხრივ იყოფა: ა) მჟავურ (პროტოგენურ); ბ) ფუძურ (პროტოფილურ); გ) ამფიპროტოგენურ (ამფოტერულ) გამხსნელებად.

პროტოგენური გამხსნელი ადვილად გასცემს პროტონს. მასში უკეთ დისოცირდება ფუძეები. მჟავას დისოციაცია უმნიშვნელოა. მათ მიეკუთვნება უწყლო ძმარმჟავა, ერბოს, გოგირდის, ჭიანჭველას, ფოსფორის მჟავები და ა.შ.

პროტოფილური გამხსნელი ადვილად იერთებს პროტონს. თუმცა მას შეუძლია გადასცეს პროტონი იმ ნივთიერებას, რომელსაც ბევრად უფრო მეტად აქვს გამოვლენილი პროტონების მიერთების უნარი. ასეთებია: პირიდინი, ჰიდრაზინი, ამიაკი, NH_2OH ; $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{NH}$ და სხვა.

პროტოფილური გამხსნელები, ამფოტერულებისაგან განსხვავდება პროტონების უფრო ადვილად მიერთების უნარით. რაც უფრო ძლიერია გამხსნელის აქცეპტორული ბუნება, მით უფრო მკვეთრად ავლენს მჟავურ თვისებას მასში გახსნილი მჟავა და პირიქით.

ამფოტერულ გამხსნელებს შეუძლიათ პროტონების გაცემაც და შეერთებაც. ისინი წარმოადგენენ უფრო სუსტ მჟავებს და უფრო სუსტ ფუძეებს, ვიდრე პროტოფილური გამხსნელები. ასეთებია წყალი, მეთანოლი, ეთანოლი, ფენოლი, კეტონები და სხვა. ასეთ გამხსნელებში დისოცირდება მჟავებიც და ფუძეებიც. უნდა ითქვას,

რომ გამხსნელებს შორის მკვეთრი ზღვარი არ არსებობს, ვინაიდან მათზე გავლენას ახდენს პარტნიორის ბუნება.

აპროტონულ გამხსნელს არა აქვს მკვეთრად გამოსახული პროტონ-დონორული და პროტონ-აქცეპტორული თვისებები. მასში ნივთიერებების დისოციაცია უმნიშვნელოა. ასეთია: ბენზოლი, ქლოროფორმი, ოთხქლორიანი ნახშირბადი, ციკლოჰექსანი და სხვ. აპროტონულ გამხსნელებს მიეკუთვნება აგრეთვე ე.წ. პოლარული და დიპოლარული აპროტონული გამხსნელები, როგორცაა აცეტონი, დიმეთილფორამიდი, ნიტრომეთანი და სხვა.

მანიველირებელი და მადიფერენცირებელი გამხსნელები.

იმისდა მიხედვით, თუ როგორ ზემოქმედებას ახდენს გამხსნელები გახსნილი მჟავას (ფუძის) ძალაზე, ანსხვავებენ მანიველირებელ და მადიფერენცირებელ გამხსნელებს.

მანიველირებელ გამხსნელებში ელექტროლიტების ძალა თანაბრდება. მაგ.: HCl , HNO_3 , HClO_4 – წყალხსნარებში ძლიერი ელექტროლიტებია, CH_3COOH – კი სუსტი; მაგრამ ბევრად უფრო ძლიერი ფუძე-თვისებების მქონე გამხსნელებში (მაგ., თხევად ამიაკში) ძმარმჟავას სიძლიერე იზრდება და უტოლდება ზემოთ აღნიშნული მჟავების სიძლიერეს წყალხსნარებში. მაშასადამე, ძლიერი ფუძე-თვისებების მქონე გამხსნელში სუსტი მჟავას ძალა, უთანაბრდება ძლიერი მჟავების ძალას წყალხსნარში, ე.ი. ძლიერ ფუძე-თვისებების გამხსნელში სუსტი მჟავა ძლიერდება.

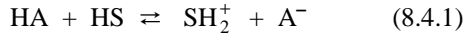
გამხსნელებში მჟავების სიძლიერის გათანაბრებას გამხსნელის ფუძე-თვისებებთან უნოდებენ მანიველირებელ ეფექტს.

გამხსნელის მანიველირებელი მოქმედება მით უფრო მეტ მჟავასა და ფუძეზე ვრცელდება, რაც უფრო მკვეთრად ავლენს გამხსნელი დონორ-აქცეპტორულ თვისებას. მაგალითად, თხევადი ამიაკი მანიველირებელი გამხსნელია, როგორც სუსტი, ისე ძლიერი მჟავებისთვის.

მადიფერენცირებელ გამხსნელებში მჟავასა და ფუძის ძალა ვლინდება ინდივიდუალურად და თითოეულის სიძლიერე განსხვავდება წყალხსნარებში მათი სიძლიერისაგან. ე.ი. ამ დროს ხდება მჟავას და ფუძის ძალის დიფერენცირება. მაგალითად, ძლიერი მჟავების (HCl , HNO_3 , HClO_4) მეთილეთილკეტონში (იგი სუსტი ფუძეა) გახსნისას, სიძლიერე კლებულობს შემდეგი თანმიმდევრობით: $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{HClO}_4$. გამხსნელების ასეთ ეფექტს მადიფერენცირებელი ეფექტი ეწოდება. ამ შემთხვევაშიც, კლასიფიკაცია პირობითია, ვინაიდან ურთიერთქმედების პირობების და პარტნიორის ბუნების მიხედვით, გამხსნელმა შეიძლება გამოავლინოს როგორც დონორული, ისე აქცეპტორული ბუნება.

8.4. პროტოლიტური წონასწორობის კონსტანტები. ავტოპროტოლიზი

ქიმიურ ანალიზში უმთავრესად გამოიყენება ამფიპროტონული გამხსნელები (SH). ასეთ გამხსნელში მჟავას გახსნისას მიმდინარეობს პროტოლიტური რეაქცია:



მჟავა-1 ფუძე-2 მჟავა-2 ფუძე-1

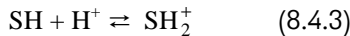
პრაქტიკულად პროცესი საფეხურებრივად მიმდინარეობს:

I. $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ პროტონის გაცემის ნახევარრეაქცია. ამ შემთხვევაში ნახევარრეაქციის კონსტანტა, ანუ მჟავას დისოციაციის კონსტანტა

$$K_{a_1(HA)}^*) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (8.4.2)$$

$K_{a_1(HA)}$ არის პროტოლიტური წყვილის – HA/A^- , ანუ (HA) მჟავას დისოციაციის კონსტანტა, რომელიც არენიუსის მიხედვით წარმოდგენს HA მჟავას დისოციაციის კონსტანტას წყალხსნარებში. მისი რიცხვითი მნიშვნელობა მოცემულია ცნობარის ცხრილში.

II საფეხურზე გამხსნელი იერთებს პროტონს:



SH_2^+ – არის შეუღლებული მჟავა წყვილში – SH/SH_2^+ , მისი მჟავური დისოციაციის კონსტანტა

$$K_{SH_2^+} = K_{a_2} = \frac{[H^+][SH^-]}{[SH_2^+]} \quad (8.4.4)$$

[SH] – გამხსნელის კონცენტრაციაა და პრაქტიკულად მუდმივი სიდიდეა (ან შეიძლება გავუტოლოთ 1-ს), ე.ი. $[SH]=const=1$. მაშინ,

$$K_{SH_2^+} = K_{a_2} = \frac{[H^+]}{[SH_2^+]} \quad (8.4.5)$$

ორმაგი პროტოლიტური წონასწორობის საერთო (ჯამური) კონსტანტა:

*) $K_{a_1(HA)} = K^o$ – მჟავას მჟავური დისოციაციის (ანუ მჟავიანობის) კონსტანტაა.

$$K_{HA,SH} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[HA][SH]} \quad (8.4.6)$$

თუ მრიცხველსა და მნიშვნელს გავამრავლებთ და გავყოფთ $[H^+]$ -ზე, მაშინ:

$$K_{HA,SH} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[SH_2^+]}{[SH][H^+]} \quad (8.4.7)$$

ამ გამოსახულებაში პირველი ფარდობა წარმოადგენს $K_{HA(a)}$; მეორე – გამხსნელთან პროტონების მიერთების წონასწორობის კონსტანტას შებრუნებულ სიდიდეებს. გამომდინარე აქედან, გვექნება:

$$K_{a,SH} = \frac{K_{HA}}{K_{SH_2^+}} \quad (8.4.8)$$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ გამხსნელი SH_2^+ საპირისპირო პროცესებში გამოვლინდება როგორც ფუძე, მაშინ მისი ფუძური (ფუ-

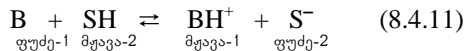
$$ძიანობის) კონსტანტა $K_{\sigma} = \frac{[SH_2^+]}{[H^+]}$. \quad (8.4.9)$$

მაშასადამე, გამხსნელის ფუძიანობის და მჟავიანობის კონსტანტა დაკავშირებულია ერთმანეთთან:

$$K_a = \frac{1}{K_{\sigma}} \text{ და } K_{\sigma} = \frac{1}{K_a} \quad (8.4.10).$$

გამომდინარე აქედან, მჟავას დისოციაციის პროტოლიტური (ჯამური) კონსტანტა: $K_{a,SH} = K_a \cdot K_{\sigma}$, სადაც K_a არის არენიუსის მჟავას დისოციაციის კონსტანტა, K_{σ} – გამხსნელის ფუძიანობის კონსტანტა.

მაშასადამე, მოცემულ გამხსნელში მჟავას დისოციაციას განაპირობებს ერთი მხრივ მჟავადან პროტონის გაცემის უნარი და მეორე მხრივ, გამხსნელის მიერ პროტონის მიერთების უნარი. ანალოგიურ დასკვნას გამოვიტანთ ფუძეების გამხსნელთან ურთიერთქმედების დროსაც:



პროტოლიტური წყვილებია: B/BH^+ ; SH/S^- .

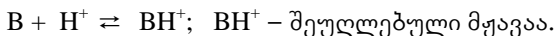
$$K_{\sigma, HS} = \frac{[BH^+][S^-]}{[B][SH]} \quad (8.4.12)$$

სადაც $K_{\sigma, HS}$ – წარმოადგენს ფუძური დისოციაციის (ფუძიანობის) კონსტანტას. პროცესი საფებურბრივად მიმდინარეობს:

I. $\text{SH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^-$; $[\text{SH}] = \text{const} = 1$.

$$\text{მაშინ } K_{\text{HS}} = [\text{H}^+][\text{S}^-]. \quad (8.4.13)$$

II. ფუძე იერთებს პროტონს გამხსნელიდან:



BH^+ – შეუღლებული მჟავას დისოციაციის კონსტანტა:

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad (8.4.14)$$

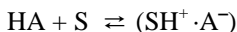
წინა შემთხვევის ანალოგიურად:

$$K_{\text{B, HS}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{S}^-][\text{H}^+]}{[\text{B}][\text{SH}][\text{H}^+]} = K_{\text{HS}}/K_{\text{BH}^+}, \text{ ანუ } K_{\text{B, HS}} = K_{\text{HS}} \cdot K_a \quad (8.4.15)$$

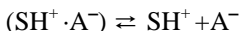
მაშასადამე, SH გამხსნელში ფუძის დისოციაციის კონსტანტა წარმოადგენს ორი კონსტანტის ნამრავლს: ერთია – ფუძის ფუძური დისოციაციის კონსტანტა, რომელიც არენიუსისეული დისოციაციის კონსტანტას ტოლია, მეორე – გამხსნელის მჟავიანობის კონსტანტა.

არაპოლარული ნივთიერებების გამხსნელებთან ურთიერთქმედება ორ საფეხურად მიმდინარეობს:

I საფეხურზე ხდება იონიზაცია, ე.ი. მოლეკულაში გადანაწილდება ელექტრონული სიმკვრივე და წარმოიქმნება ე.წ. იონური წყვილი.



II საფეხურზე იონური წყვილი დისოცირდება:



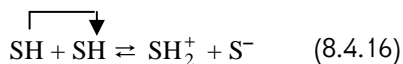
დაბოლოს, გაერთიანებულად:



მზა იონური სტრუქტურის ნივთიერებები (მაგ., NaOH, NaCl) მაშინვე დისოცირდება. მაშასადამე, პროტოლიტის ძალა დამოკიდებულია როგორც მათ ინდივიდუალურ, ისე გამხსნელის ბუნებაზე.

ავტოპროტოლიზი. ავტოპროტოლიზის კონსტანტა.

ამფიპროტონულ გამხსნელებში თვითიონიზაციის, ანუ ავტოპროტოლიზის პროცესი მიმდინარეობს:



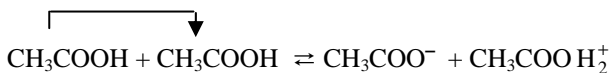
ავტოპროტოლიზის ნონასწორობის კონსტანტა:

$$K_{SH} = \frac{[SH_2^+][S^-]}{[SH][SH]} \quad (8.4.17)$$

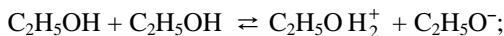
სუფთა გამხსნელსა და განზავებულ ხსნარებში $[SH]=const=1$; მაშინ:

$$K_{SH} = [SH_2^+][S^-] \quad (8.4.18)$$

ეს ნამრავლი მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივია. გამხსნელის კატიონს SH_2^+ – უწოდებენ ლიონიუმის იონს, ხოლო S^- – ლიატ იონს. კერძო შემთხვევაში:

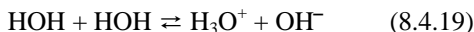


$CH_3COO H_2^+$ -ს უწოდებენ აცილონიუმის იონს;



$C_2H_5O H_2^+$ – ეთოქსონიუმის იონია და სხვ.

ლიონიუმის და ლიატ-იონების კონცენტრაციათა ნამრავლს (8.4.18), რომელიც მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი სიდიდეა, უწოდებენ იონურ ნამრავლს, ანუ ავტოპროტოლიზის კონსტანტას. თუ გამხსნელი წყალია, მაშინ



$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[HOH]} ; [H_2O]=const=1, \text{ მაშინ}$$

$$K_{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] \quad (8.4.20)$$

სიმარტივისათვის H_3O^+ -ის ნაცვლად ხმარობენ $[H^+]$ -ს. მაშინ

$$K_{[H_2O]} = [H^+][OH^-] \quad (8.4.21)$$

(8.4.21) და (8.4.22) გამოსახულებებს უწოდებენ წყლის იონურ ნამრავლს, რომელიც მუდმივია მოცემულ ტემპერატურაზე. ტემპერატურის გაზრდით მისი მნიშვნელობა იზრდება. მაგ., 18-20°C-ზე,

$$K_{[H_2O]} = 10^{-14}; 50^\circ\text{C-ზე}, K_{[H_2O]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

რეალური სისტემებისათვის

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{j(\text{r})} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o}}}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{OH}^-}}; f_{\text{H}^+} = f_{\text{OH}^-}; \text{მაშინ } K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-};$$

$$K_{j(\text{r})} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o}}}{f^2} \quad (8.4.22).$$

$$K^j = f(T, P, \mu).$$

ხსნარში ლიონიუმის (წყლის შემთხვევაში ჰიდროქსონიუმის) იონის აქტიური კონცენტრაცია განაპირობებს ხსნარის რეაქციას (მჟავა, ნეიტრალურ, ტუტე გარემოს).

ავტოპროტოლიზის კონსტანტას მნიშვნელობის უარყოფითი ლოგარითმი გვიჩვენებს pH-ის შკალის დიაპაზონს. მოცემული გამ-ხსნელის, მაგალითად, წყლისათვის, 20°C-ზე $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$;

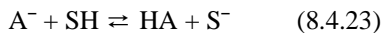
როგორც ცნობილია, pH – არის წყალბად-იონთა კონცენტრაციის უარყოფითი რიცხვის ლოგარითმი, ხოლო pOH – OH⁻ იონთა კონცენტრაციის უარყოფითი რიცხვის ლოგარითმი (p შემოტანილია კონცენტრაციების უარყოფითი ხარისხების დადებითი რიცხვებით გამოსახვის მიზნით). აქედან გამომდინარე, ხსნარის მჟავიანობას გამოხატავენ pH-ით, შემდეგნაირად:

[H ⁺]	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸ – 10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻¹⁴
pH	1 – 3	4 – 6	7,0	8 – 10	11–14
გარემო	ძლიერი მჟავა	სუსტი მჟავა	ნეიტრალური	სუსტი ტუტე	ძლიერი ტუტე

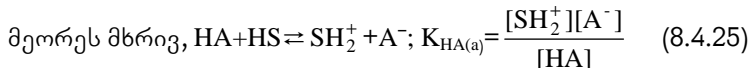
მაშასადამე, $-\lg K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o}} = -\lg 10^{-14} = 14$; $-\lg([H^+][OH^-]) = \lg 10^{-14}$. გალოგარითმების შემდეგ გვექნება: $\text{pH}^* + \text{PO}_4 = 14$; წყალხსნარში მჟავიანობის ინტერვალი იმყოფება pH = 0-14 ზღვრებში. მეთანოლში – pH = 0-17; ძმარმჟავაში pH = 0-14,4; აცეტონში – pH = 0-19 და ა.შ.

გამხსნელის ფუძიანობის და მჟავიანობის კონსტანტები დაკავშირებულია გამხსნელის ავტოპროტოლიზის კონსტანტასთან: HA მჟავას შეუღლებული ფუძის (A) ურთიერთქმედება გამხსნელთან (SH) გამოისახება შემდეგნაირად:

*) $\text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-7} = 7$; ე.ი. ნეიტრალურ გარემოში $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.



$$K_{\theta} = \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} \quad (8.4.24)$$



(8.4.24) და (8.4.25) გამოსახულებები გადავამრავლოთ ერთმანეთზე:

$$K_a \cdot K_{\theta} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} \text{ . შეკვეცის შემდეგ მივიღებთ:}$$

$$K_a \cdot K_{\theta} = [SH_2^+][S^-] = K_{SH} \quad (8.4.26)$$

მაშასადამე,

$$K_{SH} = K_a \cdot K_{\theta} \quad (8.4.27)$$

თუ გამხსნელად აღებულია წყალი, მაშინ ანალოგიური გარდაქმნებით მივიღებთ:

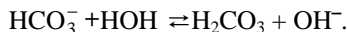
$$K_{[H_2O]} = K_a \cdot K_{\theta} \quad (8.4.28)$$

ე.ი. მჟავასი და შეუღლებული ფუძის დისოციაციის კონსტანტების ნამრავლი, გამხსნელის იონური ნამრავლის ტოლია. ამ დამოკიდებულებას (8.4.28) დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს. მისი საშუალებით შეიძლება გამოვთვალოთ შეუღლებული ფუძის კონსტანტები და პირიქით;

მაგალითად, გამოვთვალოთ HCO_3^- -ის შეუღლებული მჟავას კონსტანტა, თუ ($K_{HCO_3^-} = 4,5 \cdot 10^{-7}$).

ამოხსნა

HCO_3^- - ანიონური ფუძეა. წყალხსნარებში დისოცირდება:

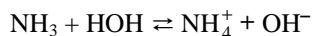
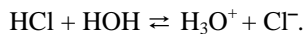


HCO_3^- -ის შეუღლებული მჟავაა H_2CO_3 . $K_{H_2O} = 10^{-14}$;

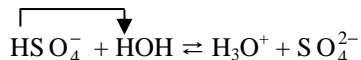
$$\text{მაშინ, } K_{H_2CO_3} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCO_3^-}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8};$$

მუხტიანი მჟავების და ფუძეების დისოციაცია წყალხსნარებში.

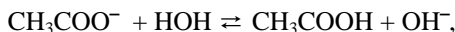
პროტოლიტური თეორიის თანახმად, ნეიტრალური, უმუხტო მჟავები წყალხსნარებში გარდაიქმნებიან შეუღლებულ ფუძეებად; ფუძეები – შეუღლებულ მჟავებად. მაგალითად:



ანიონური მჟავები წყალხსნარებში დისოცირდებიან:



ანიონური ფუძეები:



მრავალპროტონიანი ანიონური მჟავები დისოცირდებიან საფეხურებად:



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

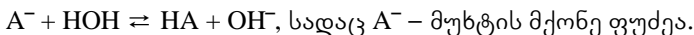


$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} ;$$

მუხტიანი მჟავების და ფუძეების დისოციაცია წყალხსნარებში შეიძლება განვიხილოთ როგორც ჰიდროლიზის პროცესი.

მაშასადამე, ჰიდროლიზი წარმოადგენს მჟავურ-ფუძური პროტოლიტური რეაქციის კერძო შემთხვევას – მუხტის მქონე მჟავას ან ფუძის დისოციაციას წყალხსნარში.

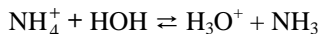
წყალხსნარებში ჰიდროლიზის წონასწორობის პროცესი რაოდენობრივად ხასიათდება ე.წ. ჰიდროლიზის კონსტანტით. მაგალითად, წყალხსნარებში სუსტი მჟავას და ძლიერი ტუტის მარილის NaA-ს ჰიდროლიზი გამოისახება შემდეგნაირად:



$$K^3 = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}. \text{ მაშასადამე, NaA ტიპის მარილის ჰიდროლიზის}$$

კონსტანტა წარმოადგენს პროტოლიტური წყვილის A⁻/HA ფუძიანობის კონსტანტას. ე.ი. K³ – ჰიდროლიზის კონსტანტა არენიუსის თეორიის მიხედვით, K₆ – პროტოლიტური წყვილის ფუძიანობის კონსტანტა. K³ = K₆.

ძლიერი მჟავას და სუსტი ფუძის მარილის ჰიდროლიზი:



$$K^3 = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}; \text{ პროტოლიტური თეორიის თანახმად, } NH_4^+$$

წარმოადგენს კატიონურ მჟავას, რომლის შეუღლებული ფუძეა NH_3 . მაშასადამე, $K^3 = K_a$. ე.ი. ამ შემთხვევაში ჰიდროლიზის კონსტანტა არის ამონიუმის იონის – NH_4^+ -ის მჟავიანობის კონსტანტა – K_a . მჟავას და ფუძის პროტოლიტური წონასწორობის კონსტანტები წარმოადგენენ მჟავას და ფუძის სიძლიერის მახასიათებელ ფუნდამენტურ სიდიდეს. რაც უფრო დიდია მჟავას ან ფუძის დისოციაციის კონსტანტა, მით უფრო ძლიერია მჟავა და ფუძე. მაგალითობის კონსტანტები შესაბამისად ტოლია: $1,8 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-7}$; $4,0 \cdot 10^{-10}$; აქედან ჩანს, რომ H_3O^+ და HSO_4^- ბევრად უფრო ძლიერი მჟავებია, ვიდრე ძმარ-მჟავა, ხოლო ეს უკანასკნელი თავისი სიძლიერით ბევრად აღემატება გოგირდწყალბად- და ციანწყალბადმჟავებს.

ძლიერი მჟავები გამხსნელებთან ურთიერთქმედების დროს მთლიანად გარდაიქმნება ლიონიუმის იონებად, ხოლო ძლიერი ფუძეები ლიატ-იონებად. წყალხსნარებში ყველაზე ძლიერი მჟავაა H_3O^+ ; ძლიერი ფუძე – OH^- .

სუსტი პროტოლიტების (მჟავების და ფუძეების) დისოციაციის კონსტანტები მცირეა. ფუძეებთან ურთიერთქმედებისას ისინი ნაწილობრივ გარდაიქმნიან ლიონიუმის და ლიატის იონებად.

ძლიერ და სუსტ ელექტროლიტებად დაყოფა პირობითია, ვინაიდან პროტოლიტურ წონასწორობაში ნივთიერების ბუნებას განაპირობებს გამხსნელის (პარტნიორის) ბუნება. მაგ., HCl ძლიერი მჟავაა წყალში, მაგრამ ცინულოვან ძმარმჟავაში – სუსტია. თხევად ამიაკში ყველაზე ძლიერი მჟავაა NH_4^+ ; ყველაზე ძლიერი ფუძეა ამიდ-იონი – NH_2^- ; პრაქტიკაში მჟავების და ფუძეების დისოციაციის კონსტანტებს ფართოდ იყენებენ მჟავების, ფუძეების, მარილების, ბუფერული ხსნარების და ამფოლიტების pH -ის გათვლების დროს.

8.5. ძლიერი ერთფუძიანი მჟავების და ერთმჟავური ჰიდროქსიდების pH -ის გამოთვლა

ხსნარში pH -ის გამოთვლის დროს იყენებენ მასათა მოქმედების კანონის შედეგს, მჟავების და ფუძეების დისოციაციის კონსტანტებს, წყლის იონურ ნამრავლს, მატერიალური ბალანსის და ელექტრონეიტრალობის განტოლებებს. გამოთვლების გასამარტი-

ვებლად $[H_3O^+]$ -ის ნაცვლად ხმარობენ $[H^+]$ -ს და აქტივობის კოეფიციენტს უტოლებენ ერთს.

წყალხსნარებში ძლიერი მჟავები და ძლიერი ჰიდროქსიდები პრაქტიკულად მთლიანად არის იონებად დისოცირებული, ამიტომ შეიძლება დანეროს:

$$[H^+]=C_{HA}; [OH^-]=C_B \quad (8.5.1);$$

სადაც C_{HA} და C_B არის შესაბამისად მჟავასა და ძლიერი ჰიდროქსიდის საერთო კონცენტრაცია, მაშინ ძლიერი მჟავას $pH = -\lg C_{HA}$; ძლიერი ფუძისათვის – $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_B$ (8.5.2).

მოცემული ფორმულები (8.5.1) და (8.5.2) გამოიყენება: ა) თუ ხსნარი არ შეიცავს პროტონის გამცემ ნივთიერებას; ბ) თუ დასაშვებია, რომ წყლის დისოციაციით წარმოქმნილი $[H^+]$ და $[OH^-]$ არ მივიღოთ მხედველობაში (ე.ი. $C_{HA} < 10^{-6} M$); გ) თუ მჟავას კონცენტრაცია არ აღემატება $10^{-3} M$; წინააღმდეგ შემთხვევაში უნდა გავითვალისწინოთ ხსნარის იონური ძალაც.

განვიხილოთ მაგალითები:

№1. გამოვთვალოთ 0,01 M HCl-ის წყალხსნარის pH.

ამოხსნა

მოცემულია: $C_{HCl} = 0,01 M = 10^{-2} M$. HCl – ძლიერი მჟავაა, ე.ი.

$$[H^+] = C_{HCl}$$

$$\text{მაშინ } pH = -\lg[H^+]$$

$$pH = -\lg 10^{-2} = 2.$$

№2. NaOH-ის ხსნარის კონცენტრაცია ტოლია $10^{-9} M$.

გამოვთვალოთ ხსნარის pOH და pH.

ამოხსნა

მოცემულია: $C_{NaOH} = 10^{-9} M$.

უ.გ. pOH=? და pH=?

$$NaOH \text{ ძლიერი ტუტეა. ე.ი. } C_{NaOH} = [OH^-] = 10^{-9} M; pOH = -\lg 10^{-9} = 9.$$

წყლის იონური ნამრავლიდან: $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$. ე.ი. $pH + pOH = 14$.

$$\text{მაშინ } pH = 14 - 9 = 5.$$

№3. გამოვთვალოთ $[H^+]$ და $[OH^-]$ იონთა კონცენტრაცია, თუ ხსნარის $pH = 5$.

ამოხსნა

მოცემულია: $pH = 5,0$

უ.გ. $[H^+] = ?$ $[OH^-] = ?$

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; ე.ი. $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ მოლი/ლ; მაშინ

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ მოლი/ლ.}$$

№4. გამოვთვალოთ $[\text{H}^+]$ და $[\text{OH}^-]$, თუ ხსნარის $\text{pH} = 6,3$.

ამოხსნა

მოცემულია: $\text{pH} = 6,3$. უკ. $[\text{H}^+] = ?$ $[\text{OH}^-] = ?$

$\text{pH} = 6,3$ ნიშნავს: $[\text{H}^+] = 10^{-6,3}$, ანუ $-\lg[\text{H}^+] = -6,3$; $-6,3$ შეგვიძლია ასე წარმოვადგინოთ: $-6,3 = -7 + 0,7$; $0,7$ -ის ანტილოგარითმი ტოლია $5,0$; მაშასადამე, $[\text{H}^+] = 5,0 \cdot 10^{-7}$ გ-იონი/ლ. შესაბამისად:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-7}} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

8.6. ბუფერული ხსნარები და მათი მნიშვნელობა

სისტემას, რომელიც შედგენილობის ცვლილების დროს უცვლელად ინარჩუნებს შემადგენელ კომპონენტთა რაიმე პარამეტრის მნიშვნელობას, უწოდებენ **ბუფერულს**. ასეთ სისტემებს მიეკუთვნება 1. **პროტოლიტურ წყილთა ბუფერი**, რომლის pH არ იცვლება გარკვეული რაოდენობა მჟავას, ტუტის ან წყლის დამატების დროს; 2. **რედოქს წყილთა ნარევის ბუფერული** სისტემაში უცვლელია პოტენციალის – E-ს – მნიშვნელობა გარკვეული რაოდენობა აღმდგენლის ან მჟანგავის დამატებისას; 3. **ლითონ-ბუფერული** სისტემაში შენარჩუნებულია pH -ის მნიშვნელობა და სხვ.

ასეთ „ბუფერობას“ დიდი მნიშვნელობა აქვს ცოცხალ ორგანიზმთა და მცენარეთა ზრდისა და განვითარებისათვის. მაგ., სისხლის და მცენარეთა სითხეების (ხსნარების) pH -ის მუდმივობა გაპირობებულია მათი შემადგენელი კომპონენტების ბუფერული მოქმედებით.

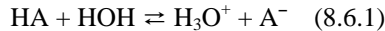
ბუფერული ნარევები ფართოდ არის გამოყენებული ქიმიურ ანალიზსა და ტექნოლოგიაში, გეოქიმიის, ბიოქიმიის, მედიცინის და სხვა სფეროში. მრავალი ქიმიური პროცესის მიმდინარეობა დამოკიდებულია გარემოს pH -ზე, რომლის რეგულირება და უცვლელად შენარჩუნება შესაძლებელია მხოლოდ ბუფერებით.

ბუფერული სისტემა (ნარევი) შეიძლება წარმოიქმნას ქიმიური ანალიზის მსვლელობის პროცესში. მაგალითად, სუსტი მჟავას ან

ტუტის განსაზღვრის დროს მოცულობით ანალიზში (ნეიტრალიზაციის მეთოდი). ნივთიერებების იდენტიფიკაციის ან მათი დაცილებისას და სხვა. ხშირ შემთხვევაში ბუფერულ ნარევეს სპეციალურად ამზადებენ პრაქტიკული მიზანდასახულობის მიხედვით.

პროტოლიტური თეორიის თანახმად, ბუფერული ნარევეები წარმოადგენენ მჟავასა და ფუძის შეუღლებულ წყვილთა სისტემას. ის შედგება სუსტი მჟავასა და მისი შეუღლებული ფუძისაგან. მაგ., $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ან სუსტი ფუძის და მისი შეუღლებული მჟავასაგან – $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$; ქიმიური ანალიზის პრაქტიკაში ფართოდ არის გამოყენებული აცეტატური ბუფერი – CH_3COOH და CH_3COONa -ის ნარევი, ფოსფატური – ნატრიუმის ან კალიუმის დიჰიდროფოსფატისა და ჰიდროფოსფატის ნარევი; ამიაკური ბუფერი – ამონიუმის ტუტისა და ამონიუმის ქლორიდის ნარევი და სხვა.

ბუფერული ნარევის pH-ის გამოსათვლელი ფორმულა შეიძლება გამოვიყვანოთ სუსტი მჟავას (HA) და მისი შეუღლებული ფუძის ნარევის მაგალითზე. ბუფერის შემადგენელი HA მჟავა დისოცირდება:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8.6.2)$$

სუსტი მჟავას არადისოცირებული ნაწილი [HA] შეიძლება გავუტოლოთ (პირველი მიახლოებით) მჟავას (HA) საერთო კონცენტრაციას – C_{HA} ^{*}. ხსნარში $[\text{A}^-]$ – განაპირობებს შეუღლებული ფუძის – A^- (ანუ მარილის კონცენტრაცია)^{**} ამიტომ შეიძლება დავუშვათ, რომ $[\text{A}^-] = C_B$; შევიტანოთ (HA) და $[\text{A}^-]$ მნიშვნელობები (8.6.2) გამოსახულებაში და გვექნება:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C_B}{C_a} \quad (8.6.5)$$

$$\text{აქედან: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_B} \quad (8.6.6)$$

$$\text{გალოგარიტმებით მივიღებთ: } -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_B}{C_a} \quad (8.6.7)$$

სადაც C_a და C_B – შესაბამისად სუსტი მჟავას და მისი შეუღლებული ფუძის, ანუ მარილის ანიონის საერთო კონცენტრაციაა.

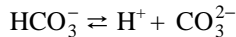
^{*}) რადგან HA სუსტია და მცირედ არის დისოცირებული.

^{**}) HA/A^- წყვილში A^- არის მარილის ანიონი.

(8.6.6) და (8.6.7) გამოიყენება სუსტი მჟავას და მისივე მარილის (ანუ შეუღლებული ფუძის) ნარევის pH-ის გამოსათვლელად, მაგრამ როცა C_a ან C_b რიცხვითი მნიშვნელობები მცირეა, ან მჟავაა ძალიან სუსტი (ან ძლიერი), მაშინ $[HA] \neq C_a$. ამ შემთხვევაში: $[HA] = C_a - [H_3O^+]$ (8.6.8). მაშინ (8.6.6) მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_a - [H_3O^+]}{C_b + [H_3O^+]} \quad (8.6.9)$$

მრავალპროტონიანი სუსტი მჟავას და მისი შეუღლებული ფუძის ნარევის pH-ის გამოთვლისას მხედველობაში უნდა მივიღოთ სუსტი მჟავას დისოციაციის საფეხურებრივი კონასტანტები. მაგალითად, $NaHCO_3$ და Na_2CO_3 -ის ნარევის დროს გვაქვს სისტემა HCO_3^- / CO_3^{2-} ; ხსნარში HCO_3^- დისოცირდება:



ეს პროცესი აღინერება ნახშირმჟავას დისოციაციის მეორე საფეხურის კონსტანტით.

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (8.6.10)$$

$$K_{a_2} \cdot [HCO_3^-] = [H^+][CO_3^{2-}] \quad \text{აქედან}$$

$$[H^+] = K_{a_2} \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (8.8.11)$$

ანალოგიურად, მჟავა მარილების – NaH_2PO_4 და Na_2HPO_4 -ის ნარევის pH-ის გამოსათვლელად უნდა გამოვიყენოთ ფოსფორმჟავას დისოციაციის II საფეხურის K_{a_2} -ის მნიშვნელობა, ვინაიდან წონასწორობა: $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ ხასიათდება K_{a_2} -ით.

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad (8.8.12)$$

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \quad (8.8.13)$$

მაშასადამე, მრავალპროტონიანი მჟავასა და მისივე მარილთა ნარევის pH-ის გამოთვლისას ყურადღებით უნდა შევარჩიოთ მჟავას დისოციაციის საფეხურებრივი კონსტანტები.

ბუფერული ნარევის pH-ის გამოსათვლელი განტოლებები ახასიათებენ მათ ქცევას და მნიშვნელობა არა აქვს რომელი გზით გამოვიყვანოთ მას – კლასიკური, თუ პროტოლიტური თეორიით. ორივე შემთხვევაში საბოლოო ფორმულას ერთი და იგივე სახე აქვს.

ბუფერული ნარევის თვისებები. პროტოლიტური ბუფერული ნარევის pH პრაქტიკულად უცვლელია გარკვეული რაოდენობის ძლიერი მჟავას დამატებისას. მაგ., განვიხილოთ აცეტატური ბუფერი, რომელიც დამზადებულია 0,1 M ძმარმჟავასა და 0,1 M ნატრიუმის აცეტატის ხსნარების გარკვეული მოცულობების შერევით ($pK_{CH_3COOH}=4,8$). ამ შემთხვევაში ბუფერის

$$pH=pK_{CH_3COOH} + \lg \frac{C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}} = 4,8 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,8.$$

თუ ასეთ ბუფერის 1ლ (1000 მლ) ხსნარს დავუმატებთ 1 M 100 მლ მარილმჟავას, მაშინ თავისუფალი ძმარმჟავას კონცენტრაცია გაიზარდება:



და გახდება: 0,1 მოლი/ლ + 0,01 მოლ/ლ*) = 0,11 მოლი; აცეტატის კონცენტრაცია კი შემცირდება: 0,1 – 0,01 = 0,09 მოლი. შევიტანოთ ეს მნიშვნელობები pH-ის გამოსათვლელ გამოსახულებაში:

$$pH=pK_{CH_3COOH} + \lg \frac{C_{\text{მარილი}}}{C_{\text{მჟავა}}} = 4,8 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,71.$$

თუ იმავე ბუფერს (1 ლ) დავუმატებთ იმავე რაოდენობის ნატრიუმის ტუტეს, მაშინ მჟავას კონცენტრაცია შემცირდება, მარილისა – გაიზარდება და, შესაბამისად, ბუფერული ნარევის pH, ტუტეს დამატების შემდეგ იქნება: $pH=4,8 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,89$.

ორივე შემთხვევაში (მჟავას და ტუტეს დამატებით) ბუფერის pH პრაქტიკულად არ იცვლება, მაგრამ თუ იმავე პროცედურას ჩავატარებთ არაბუფერულ სისტემაზე, მაგ., გამოხდის წყალზე (ე.ი.

*) 100 მლ 1 მოლი HCl (და შესაბამისად $[H^+]$) 100-ჯერ შემცირდება 1000 მლ ბუფერზე დამატებისას: $1/100=10^{-2}$ მოლს.

დავუმატებთ მის 1 ლიტრს 10^{-2} მოლ მარილმჟავას ან ნატრიუმის ტუტეს), მაშინ გამოხდელი წყლის

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg 10^{-2} = 2,0$$

მჟავას დამატებამდე სუფთა წყლის $pH \approx 7,0$. ე.ი. მჟავას დამატების შემდეგ წყლის pH შემცირდა 5 ერთეულით – $pH = 7 - 2 = 5$.

ანალოგიური გზით შეიძლება დავადგინოთ, რომ ტუტეს დამატებით წყლის pH გაიზრდება 5 ერთეულით.

მაშასადამე, არაბუფერულ სისტემაზე მჟავას ან ტუტეს დამატება საგრძნობლად ცვლის ხსნარის pH -ს. რასაკვირველია, ბუფერზე დიდი რაოდენობით მჟავას ან ტუტეს დამატებისას ბუფერის შემადგენელ კომპონენტთა კონცენტრაცია შეიძლება ისე შეიცვალოს, რომ ბუფერმა დაკარგოს „ბუფერული“ თვისება.

„ბუფერული“ თვისების შენარჩუნების უნარი განისაზღვრება ბუფერული ტევადობით. ყოველ ბუფერულ სისტემას გააჩნია თავისი განსაზღვრული ტევადობა.

ბუფერის ტევადობის (π) საზომს წარმოადგენს ძლიერი მჟავას ან ტუტეს ის ეკვივალენტური რაოდენობა, რომელიც **უნდა დაემატოს 1ლ (1000 მლ) ბუფერს, რომ მისი pH ერთი ერთეულით შეიცვალოს.**

$$\pi = - \frac{dC_{\text{მჟავა}}}{dpH} \quad (6.8.14); \quad \pi = - \frac{dC_{\text{ტუტე}}}{dpH} \quad (6.8.15)$$

$dC_{\text{მჟავა}}$, $dC_{\text{ტუტე}}$ არის მჟავას და ტუტეს ნამატი, რომელიც იწვევს ბუფერის pH -ის ერთი ერთეულით ცვლილებას. „მინუს“ ნიშანი (6.8.14) განტოლებაში გვიჩვენებს pH -ის შემცირებას ბუფერზე ძლიერი მჟავას დამატების შემდეგ.

ბუფერული ტევადობა – π – დამოკიდებულია ბუფერის შემადგენელი კომპონენტების კონცენტრაციათა თანაფარდობაზე. ბუფერული ტევადობა მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს, როცა ბუფერის შემადგენელი კომპონენტების კონცენტრაციათა თანაფარდობა გაუტოლდება ერთს. ე.ი. $\frac{C_B(\text{მარილი})}{C_A(\text{მჟავა})} = 1$ ზღვრებია

$C_B/C_A = 1:10$ ან $C_B/C_A = 10:1$; ბუფერული ტევადობა დამოკიდებულია აგრეთვე ბუფერის დასამზადებელი საწყისი (ძირითადი) ხსნარების კონცენტრაციაზე. საწინის ხსნარების კონცენტრაციის გაზრდით ბუფერული ტევადობა იზრდება. ბუფერულ ტევადობას მაქსიმალური მნიშვნელობა აქვს, როცა მისი $pH \approx pK_a$, ე.ი. ბუფერული ნარევი ისე უნდა დამზადდეს, რომ მისი pH რაც შეიძლება უახლოვდებოდეს

ბუფერის შემადგენელი მჟავას ან ტუტეს დისოციაციის კონსტანტების pK_a და pK_b მნიშვნელობებს. ბუფერული მოქმედების ზღვარია: $pH = pK_{აჟჳ} \pm 1$;

ბუფერების დასამზადებელი საჭირო ძირითადი ხსნარების კონცენტრაცია, დამზადებისა და მათი მოცულობების შერევის წესები მოცემულია ანალიზური ქიმიის სახელმძღვანელოებსა და ცნობარის ცხრილებში.

8.7. ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები

ამოცანა №1. რას უდრის 0,01 M HNO_3 -ის ხსნარის pH?

ამოხსნა

$$\text{მოც. } C_{HNO_3} = 0,01M = 1 \cdot 10^{-2}M$$

უ.გ. pH=?

$$HNO_3 \text{ ძლიერი მჟავაა: } [H^+] = C_{HNO_3} . pH = -\lg[H^+] = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2.$$

ამოცანა №2. გამოთვალეთ 0,001 M $NaOH$ -ის pH?

ამოხსნა

$$\text{მოც. } C_{NaOH} = 0,001 M = 10^{-3}M$$

უ.გ. pH=?

$$NaOH \text{ ძლიერი ტუტეა. } [OH^-] = C_{NaOH} = 10^{-3}M \\ pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-3} . pOH = 3 . pH = 14-3 = 11.$$

ამოცანა №3. რას უდრის ხსნარში $[H^+]$ და $[OH^-]$, თუ ხსნარის $pH=8,3$.

ამოხსნა

$$\text{მოც. } pH=8,3.$$

უ.გ. $[H^+]=?$ $[OH^-]=?$

$$pH = -\lg[H^+] = 8,3; \text{ ე.ი. } [H^+] = 10^{-8,3}; -8,3 \text{ წარმოვადგინოთ ასე:} \\ -8,3 = -9 + 0,7; \text{ მოვძებნოთ } +0,7\text{-ის ანტილოგარითმი } - 5,0; \\ \text{მასასადამე, } [H^+] = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ მოლი/ლ. } [H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}. \text{ აქედან}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-9}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ მოლი/ლ.}$$

ამოცანა №4. გამოვთვალოთ 0,1 M NH_3 და 0,2 M NH_4NO_3 -ის ნარევის pH.

ამოხსნა

მოც. $C_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ M} = 10^{-1} \text{ მოლი/ლ.}$; $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0,2 \text{ M} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ მოლი/ლ.}$

უ.გ. pH=?

NH_3 – ფუძეა; NH_4^+ – მისი შეუღლებული მჟავა; მამასადამე, ნარევი წარმოადგენს ბუფერს.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{NH}_4^+} \frac{C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{C_{\text{NH}_3}}; \text{ ცხრილებში ვპოულობთ } K_{\text{NH}_4^+} = 5,5 \cdot 10^{-10}.$$

$$[\text{H}^+] = 5,5 \cdot 10^{-10} \frac{0,2}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ მოლი/ლ. } \text{pH} = -\lg 1,1 \cdot 10^{-9} = 8,96.$$

ამოცანა №5. ნატრიუმის ტუტის 1ლ 10^{-5} M ხსნარს დაუმატეს 0,001 მოლი/ლ ა) NaOH ; ბ) HCl ; რამდენი ერთეულით შეიცვლება საწყისი ხსნარის pH.

ამოხსნა

მოც. $C_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ მოლი/ლ.}$; $V_{\text{NaOH}} = 1000 \text{ მოლი/ლ (1 ლ.)}$;

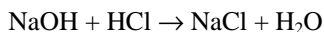
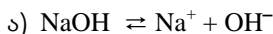
დამატ. $C_{\text{NaOH}} = 0,001 \text{ მოლი/ლ.}$; $C_{2(\text{HCl})} = 0,001 \text{ მოლი/ლ.}$;

აღვნიშნოთ pH_0 – საწყისი NaOH -ის ხსნარის pH.

pH_1 – NaOH -ის ხსნარის pH ტუტის დამატების შემდეგ.

pH_2 – NaOH -ის ხსნარის pH მჟავას დამატების შემდეგ.

უ.გ. $(\text{pH}_1 - \text{pH}_0) = ?$ $(\text{pH}_2 - \text{pH}_0) = ?$



$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ მოლი/ლ.}$$

$$\text{pOH} = -\lg 1 \cdot 10^{-5} = 5.$$

$$\text{pH}_0 = 14 - 5 = 9.$$

დამატებულია $C_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ მოლი/ლ.}$;

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ მოლი/ლ.}; \text{pOH} = 3,0; \text{pH}_1 = 14 - 3 = 11; \text{ მაშინ}$$

$\text{pH}_1 - \text{pH}_0 = 11 - 9 = 2$; ე.ი. ტუტის დამატების შემდეგ pH შეიცვალა 2 ერთეულით.

ბ) $[HCl] = [NaOH] = 10^{-5}$ მოლი/ლ (10^{-5} M NaOH 1 ლ რეაქციაში შევიდა 10^{-5} M HCl).

მაშასადამე, 10^{-3} მოლი/ლ HCl-ის დამატების შემდეგ ქარბად დარჩა: $0,001 - 0,00001 \approx 0,001 = 10^{-3}$ მოლი/ლ HCl.

$[HCl] = [H^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ. $pH_2 = -\lg 1 \cdot 10^{-3} = 3$; მაშინ

$pH_2 - pH_0 = 3 - 9 = -6$. მაშასადამე, მჟავას დამატების შემდეგ pH შეიცვალა 6 ერთეულით.

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

1. რა ნაკლი აქვს არენიუსის შეხედულებას მჟავურ-ფუძური ნონასნორობის შესახებ?

2. როგორია ბრენსტედ-ლოურის შეხედულებები მჟავურ-ფუძური ნონასნორობის შესახებ?

3. რა არის ავტოპროტოლიზი? დანერეთ ავტოპროტოლიზის რეაქციები: თხევადი ამიაკის, უწყლო ძმარმჟავას, გოგირდმჟავას, წინაწყველმჟავას და ეთილის სპირტისთვის. დაასახელეთ ლიონიუმის და ლიატის იონები.

4. როგორ არის დაკავშირებული შეუღლებული წყვილების მჟავიანობის და ფუძიანობის კონსტანტები. გამოიყვანეთ ეს კავშირი.

5. რა არის მჟავას და ფუძის დისოციაციის კონსტანტები?

6. რა არის ჰიდროლიზი პროტოლიტური თეორიის თანახმად?

7. ახსენით გამხსნელების მანიველირებელი და მადიფერენცირებელი ეფექტი.

8. რას წარმოადგენს ბუფერული ნარევი და სად არის გამოყენებული?

9. გამოთვალეთ 0,01 M HCl-ის ხსნარის pH.

10. გამოთვალეთ 0,02 M NaOH-ის ხსნარის pH.

11. რას უდრის ხსნარის pH თუ შერეულია ერთმანეთში:

ა) 200 მლ 0,01 M ნატრიუმის ფოსფატი და 100 მლ 0,02 M ნატრიუმის ჰიდროფოსფატი.

ბ) 200 მლ 0,02 M Na_2HPO_4 და 100 მლ 0,02 M NaH_2PO_4 .

12. ხსნარის $pH=4,5$; რას უდრის ხსნარში $[H^+]$?

13. ხსნარის $pOH=10,8$; რას უდრის ხსნარში $[H^+]$ და $[OH^-]$ იონების კონცენტრაცია?

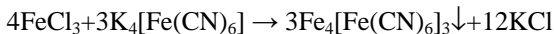
14. წყალხსნარში $[H^+] = 10^{-2}$ მოლი. როგორია ასეთი ხსნარის pH (მჟავა გარემო, ნეიტრალური თუ ტუტე)? როგორ შეიცვლება ინდიკატორების – მეთილნარინჯისა და ფენოლფტალეინის – შეფერილობა ამ ხსნარში?

ჰეტეროგენური წონასწორობა მყარი ფაზა – ხსნარი

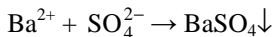
9.1. ჰეტეროგენული წონასწორობის გამოყენება ქიმიურ ანალიზში

წონასწორობა – მყარი ფაზა-ხსნარი მიეკუთვნება წონასწორობის ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ ტიპს, რომელიც საფუძვლად უდევს დალექვის და მყარი ფაზის ზედაპირზე მიმდინარე პროცესებს. იგი ფართოდ გამოიყენება ქიმიურ ანალიზში:

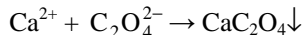
1. ნივთიერების აღმოსაჩენად. მაგალითად, Fe(III)-ს აღმოაჩენენ $K_4[Fe(CN)_6]$ -თან ურთიერთქმედებისას ლურჯი ფერის ნალექის წარმოქმნით:



ბარიუმი გოგირდმჟავასა და მის მარილებთან წარმოქმნის თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს.



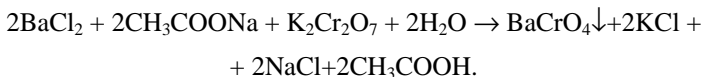
კალციუმის იონის აღმოსაჩენად იყენებენ მჟაუნმჟავას ან მის მარილებს, რომლებიც კალციუმთან წარმოქმნის თეთრი ფერის კალციუმის ოქსალატს და ა.შ.



2. წონასწორობას მყარი-ფაზა-ხსნარი ემყარება ნივთიერების კონცენტრირების მეთოდი – თანდალექვა. მყარი ფაზა, გამოყოფის დროს თან წარიტაცებს ხსნარში არსებულ მიკროკომპონენტს, რომელიც მოცემულ პირობებში რეაქტივით არ ილექება. ამ პრინციპზეა დამყარებული მიკროელემენტთა კონცენტრირება სათანადო კოლექტორების გამოყენებით, როგორცაა ალუმინის, რკინის (III) ჰიდროქსიდები, დიფენილგუანიდინი და სხვ. მაგალითად, მიკრორაოდენობა ტიტანის(IV) კონცენტრირებისათვის კოლექტორად ხმარობენ ალუმინის ჰიდროქსიდს.

3. გამოიყენება ნივთიერების დაცილებისთვის. მაგ., Ca^{2+} -ისა და Sr^{2+} -ის დასაცილებლად უმატებენ $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ -ს ჭარბად. ამ დროს სტრონციუმი ილექება სტრონციუმის სულფატის სახით. Ca^{2+} რჩება ხსნარში ანიონური კომპლექსის $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ სახით.

Ca^{2+} -ისა და Sr^{2+} -საგან Ba^{2+} -ს აცილებენ კალიუმის დიქრომატით ნატრიუმის აცეტატის თანაობისას. ამ დროს BaCrO_4 ილექება, Ca^{2+} და Sr^{2+} რჩება ხსნარში.



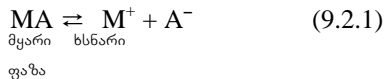
4. ამ წონასწორობაზე ძირითადად დამყარებული ნივთიერებების რაოდენობით განსაზღვრის მეთოდები: გრავიმეტრია, ტიტრირიმეტრია. მაგ., წონით მეთოდში SO_4^{2-} -ის (ან Ba^{2+} -ის) რაოდენობით განსაზღვრისათვის აღნიშნული იონები გადაჰყავთ ნალექში – BaSO_4 . ნალექის სათანადო დამუშავების და შემდგომ აწონვის გზით საზღვრავენ მათ რაოდენობას.

9.2. დალექვა-გახსნის რეაქციების წონასწორობის კონსტანტები და მათი ურთიერთკავშირი

დალექვა-გახსნის პროცესი მიმდინარეობს, როცა მყარი ფაზა ხსნარში გამოიყოფა დამლექავი რეაგენტის უშუალო დამატებით ან აღძრული ქიმიური რეაქციის პროდუქტით (ჰიდროლიზური დალექვა).

მყარი ფაზა (ნალექი) შეიძლება იყოს იონური ან ძნელად ხსნადი მოლეკულური ნივთიერება. მათი წარმოქმნის წონასწორული პროცესები შეიძლება შემედგნაირად წარმოვიდგინოთ:

I. მყარი ფაზა იონური ტიპის ნაერთია და მისი გახსნილი ნაწილი ხსნარში მთლიანად არის დაშლილი იონებად (მაგ., BaSO_4 , AgCl , MgNH_4PO_4 და ა.შ.). ამ დროს:



მასათა მოქმედების კანონის თანახმად:

$$K = \frac{a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{MA}}} \quad (9.2.2)$$

a_{MA} – წარმოადგენს მყარი ფაზის აქტივობას (აქტიურ კონცენტრაციას): $a_{MA} = \text{const} = 1$. მაშინ $K \cdot a_{MA} = \text{const} = L_p^o$. მაშასადამე,

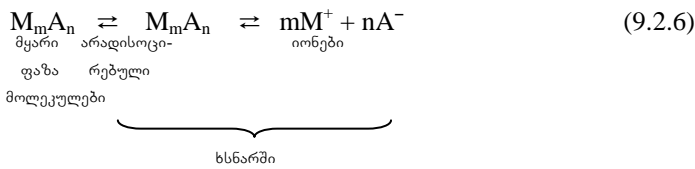
$$L_{pMA}^o = a_{M^+} \cdot a_{A^-}; L_p^o = f(T, P) \quad (9.2.3)$$

ზოგადად: $M_m A_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-}$ (9.2.4)*

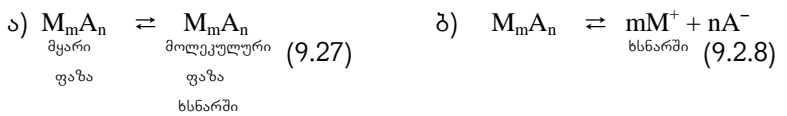
$$L_{pMmA_n} = a_{M^+}^m \cdot a_{A^-}^n \quad (9.2.5)$$

ამრიგად, ძნელადხსნად ელექტროლიტთა ნაჯერ სხნარში იონთა აქტიურ კონცენტრაციათა ნამრავლი (აყვანილი სტექიომეტრული კოეფიციენტების ტოლ ხარისხში) მოცემულ ტემპერატურაზე, მუდმივი სიდიდეა და უწოდებენ თერმოდინამიკურ სხნადობის ნამრავლს – L_p^o .*)

II. მყარი ფაზა კრისტალური მესრის მქონე ძნელად ხსნადი მოლეკულური ნაერთია და სხნარში მთლიანად არ არის დისოცირებული იონებად. მაშინ:



წონასწორობა (9.2.6) წარმოდგება ორი წონასწორული პროცესის სახით:



ასეთი ტიპის ნაერთის არადისოცირებული ნაწილის კონცენტრაცია მცირეა (არ აღემატება ნალექის სხნადობის 2-3%-ს). ამიტომ, პრაქტიკულად, მისი უგულვებელყოფა შეიძლება; მაშინ წონასწორობა (9.2.6), ფაზის (9.2.7) გამოტოვების შემთხვევაში, ადეკვა-

*) სიმარტივისათვის შემდეგში მუხტებს გამოვტოვებთ.
 **) L_p – წარმოდგება გერმანული სახელწოდებიდან Löslichkeitsprodukt – ნიშნავს „ხსნადობას“. ზოგიერთ სახელმძღვანელოში ამ სიდიდეს აღვნიშნავთ K_s -ით.

ტურად ასახავს ნალექის გახსნის ნონასწორობას, რომელიც რაოდენობრივად გამოისახება განტოლებით (9.2.5).

ყველა ზემოთ განხილულ შემთხვევაში $\mu=0$; $f=1$; $a=c$. მაგრამ რეალურ სისტემებში ნონასწორობაზე გავლენას ახდენს:

1) ელექტროსტატიკური ძალები;

2) ქიმიური ურთიერთქმედება.

1) ელექტროსტატიკურ გავლენას ადგილი აქვს: როცა ხსნარში დიდია ნალექის საკუთარი იონების ან გარეშე იონების კონცენტრაცია. ე.ი. $\mu \neq 0$; $f \neq 1$; მაშინ ნონასწორობისათვის

$M_m A_n \rightleftharpoons m M^+ + n A^-$; გვექნება:

$$L_p^{r(j)*} = [M]^m \cdot f_M^m \cdot [A]^n \cdot f_A^n \quad (9.2.9)$$

$$L_{PMmAn}^j = f(T, p, \mu) \quad (9.2.10)$$

მაშასადამე, მცირედ ხსნად ელექტოლიტთა ნაჯერ ხსნარში იონთა ნონასწორულ კონცენტრაციათა ნამრავლი მუდმივია, მუდმივი ტემპერატურის, წნევის და ხსნარის იონური ძალის დროს.

$a_{M^+}^m = f_{M^+}^m \cdot [M]^m$ და $a_{A^-}^n = f_{A^-}^n [A]^n$ ფორმულების გათვალისწინებით და სათანადო გარდაქმნებით მივიღებთ:

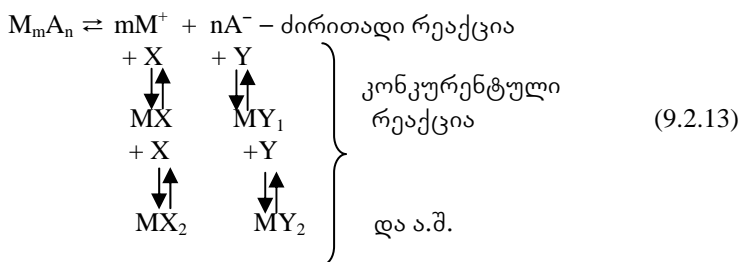
$$L_{PMmAn}^j = \frac{L_{PMmAn}^o}{f_M^m f_A^n} \quad (9.2.11); \text{ როცა } f_M^m = f_A^n, \text{ მაშინ:}$$

$$L_{PMA}^j = \frac{L_{PMA}^o}{f^2} \quad (9.2.12)$$

(9.2.11) და (9.2.12) ფორმულები გამოსახავს L_p^o და L_p^j ხსნადობის ნამრავლებს შორის კავშირს. ამ ფორმულებით შეიძლება გამოვთვალოთ რეალური სისტემებისათვის L_p^j (L_p^o -ის მნიშვნელობები მოცემულია ცნობარის ცხრილში).

2) ნონასწორობა ხსნარი-ნალექი ირღვევა, როცა ნალექის შემადგენელი იონები ურთიერთქმედებენ გარეშე (X,Y) იონებთან (ე.ი. მიმდინარეობს კონკურენტული თანაური რეაქციები).

*) $K^{r(k)}$ – რეალური, ანუ კონცენტრაციული კონსტანტა. შემდეგ ვიხმართ – K^j .



მატერიალური ბალანსის პირობის თანახმად, კატიონისა და ანიონის საერთო კონცენტრაცია ხსნარში:

$$\left. \begin{array}{l}
 C_M = [M^+] + [MX_1] + [MX_2] + \dots \\
 C_A = [A] + [AY_1] + [AY_2] + \dots
 \end{array} \right\} (9.2.14)$$

შესაბამისად, თითოეული მორეაგირე კომპონენტის წილი საერთო კონცენტრაციიდან – $\alpha_M = \frac{[M]}{C_M}$ (9.2.15); $\alpha_A = \frac{[A]}{C_A}$ (9.2.16).

როცა ხსნარში მიმდინარეობს კონკურენტული რეაქციები: $\frac{[M]}{C_M} \neq 1$;

$\frac{[A]}{C_A} \neq 1$ და ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებაში შედის კატიონის და ანიონის საერთო კონცენტრაციები, მაშინ L_p -ს გამოსახავენ ე.წ პირობითი ხსნადობის ნამრავლით – $L_{PMmA_n}^3 = C_M^m \cdot C_A^n$

$$L_{PMmA_n}^3 = C_M^m \cdot C_A^n \quad (9.2.17)$$

მაშასადამე, მცირედხსნად ელექტროლიტთა ნაჯერ ხსნარში იონთა საერთო კონცენტრაციათა ნამრავლი მუდმივი სიდიდეა, მუდმივი წნევის, ტემპერატურის, ხსნარის იონური ძალის და კონკურენტულ რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების მუდმივი კონცენტრაციის დროს და ეწოდება პირობითი ხსნადობის ნამრავლი – L_p^3 .

(9.2.15) და (9.2.16) გამოსახულებებიდან, C_M და C_A კონცენტრაციები ტოლია:

$$C_M^m = [M]^m \cdot \alpha_M^m \quad C_A^n = [A]^n \cdot \alpha_A^n$$

შევიტანოთ ეს მნიშვნელობები (9.2.17) გამოსახულებაში და გავითვალისწინოთ აგრეთვე ელექტროსტატიკური ზემოქმედება და გვექნება:

$$L_p^j = \frac{[M]^m \cdot [A]^n}{\alpha_M^m \alpha_A^n} = \frac{L_p^j}{\alpha_M^m \alpha_A^n} = \frac{L_{PMmAn}^o}{f_M^m f_A^n \alpha_M^m \alpha_A^n} \quad (9.2.18)$$

(9.2.18) გამოსახულება გამოსახავს კავშირს L_p^o, L_p^j, L_p^j შორის. ნონასწორობაზე ხშირად ქიმიური ზემოქმედების გავლენა უფრო დიდია, ვიდრე ელექტროსტატიკურისა; ამის გამო ამ უკანასკნელს უგულებელყოფენ და გამოსახულება (9.2.18) სათანადოდ გამარტივდება.

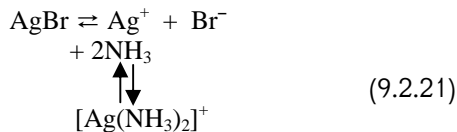
$$L_p^j = \frac{L_p^o}{\alpha_M^m \alpha_A^n} \quad (9.2.19)$$

გამოსახულება (9.2.19) გამოიყენება, როცა კონკურენტულ ქიმიურ რეაქციაში მონაწილეობს ნალექის კატიონიც და ანიონიც.

თუ მხოლოდ კატიონია ჩაბმული კონკურენტულ პროცესში, მაშინ:

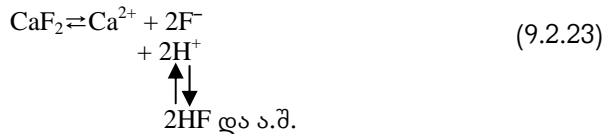
$$L_p^j = \frac{L_p^o}{\alpha_M^m} \quad (9.2.20)$$

მაგალითად:



თუ ანიონი მონაწილეობს, მაშინ: $L_p^j = \frac{L_p^o}{\alpha_A^n}$. (9.2.22)

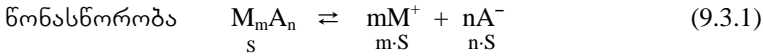
მაგალითად, CaF_2 -ის ნაჯერ ხსნარში წყალბად-იონის თანაობისას გვექნება: $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$



ასეთ შემთხვევებში ნონასწორობა (9.2.21) და (9.2.23) დაირღვევა და გადაინაცვლებს მარცხნიდან მარჯვნივ ნალექის გახსნისკენ.

9.3. ნალექის ხსნადობა. ხსნადობაზე მოქმედი ფაქტორები

ხსნადობა არის ნივთიერების თვისება და გვიჩვენებს ერთი ნივთიერების მეორეში განაწილების უნარს.



9.3.1. გვიჩვენებს, რომ S^* მოლი $M_m A_n$ ნივთიერების ნაჯერ ხსნარში წარმოიქმნება $m \cdot S$ მოლი ლითონის კატიონი და $n \cdot S$ მოლი ანიონი. აქედან გამომდინარე:

$$a_{M^+}^m = (m \cdot S)^m = m^m \cdot S^m; \quad a_{A^-}^n = (n \cdot S)^n = n^n \cdot S^n$$

$$\text{მაშინ: } L_{P_{M_m A_n}}^o = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \quad (9.3.2)$$

$$\text{აქედან, ხსნადობა: } S_{M_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{L_{P_{M_m A_n}}^o}{m^m n^n}} \quad (9.3.3)$$

თუ $m=n=1$. ე.ი. ბინარული ტიპის ელექტროლიტისათვის:

$$S_{MA} = \sqrt{L_{P_{MA}}^o} \quad (9.3.4)$$

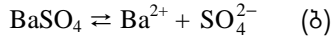
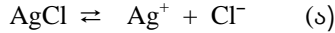
ხსნადობაზე მოქმედი ფაქტორები. ამ ფაქტორებიდან აღსანიშნავია გარეშე და თანამოსახელე იონების გავლენა. **გარეშე იონები**, რომლებიც არ ურთიერთქმედებენ ნალექის იონებთან, ზრდის ნალექის ხსნადობას, ვინაიდან იზრდება ხსნარის იონური ძალა, ფერხდება ხსნარში ნალექის იონთა ურთიერთქმედება; შესაბამისად ირღვევა წონასწორობა (9.3.1) და იხრება ნალექის გახსნისკენ (მარცხნიდან მარჯვნივ).

გარეშე ელექტროლიტების ზემოქმედების შედეგად ნალექის ხსნადობის გაზრდას უწოდებენ მარილოვან ეფექტს.

მარილოვან ეფექტს იწვევს თანამოსახელე იონიც, როცა მისი კონცენტრაცია ხსნარში საკმაოდ მაღალია.

მარილოვანი ეფექტი მით უფრო მეტად იჩენს თავს, რაც უფრო მეტია ხსნარში გარეშე იონების კონცენტრაცია და დიდია იონის მუხტი. ასევე მნიშვნელოვანია რეაქციის პროდუქტების შემადგენელი იონების მუხტის სიდიდეც. მაგ., ორი სხვადასხვა წონასწორობის სისტემა გარეშე იონების ზემოქმედების დროს

^{*)} S-ით აღინიშნება ნალექის მოლური ხსნადობა.



(ბ) მეტად გადაინაცვლებს მარცხნიდან მარჯვნივ, ვიდრე (ა).

მაშასადამე, რეალურ სისტემებში, როცა $\mu \neq 0$; $f \neq 1$, მხედველობა-ში უნდა მივიღოთ ელექტროსტატიკური გავლენა, მაშინ ხსნადობა:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{L_{\text{PmAn}}^0}{m^m n^n f_M^m f_n^n}} \quad (9.3.5)$$

თუ ხსნარის იონური ძალა $\mu \leq 0,01$, მაშინ აქტივობის კოეფიციენტი შეიძლება გავუტოლოთ ერთს, ვინაიდან პრაქტიკულად ეს მნიშვნელოვან ცდომილებას არ გამოიწვევს და ნალექის ხსნადობა შეგვიძლია გამოვთვალოთ (9.3.3)-ით.

თანამოსახელე იონის გავლენა. აქტიურ კონცენტრაციათა ნამრავლის (ხსნადობის ნამრავლის) წესიდან გამომდინარეობს, რომ თანამოსახელე იონი ამცირებს ნალექის ხსნადობას. მაგალითად, $\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ხსნარში თანამოსახელე იონის, SO_4^{2-} -ის შეტანისას წონასწორობა გადაინაცვლებს მარჯვნიდან მარცხნივ. მაგრამ ზოგიერთ შემთხვევაში, მაგალითად: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, Cl^- -ის შეტანა გარკვეულ კონცენტრაციამდე, შეამცირებს AgCl -ის ხსნადობას, შემდეგ – გაზრდის, ვერცხლის ქლორიდული კომპლექსების AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-} -ის წარმოქმნის გამო.

ე.ი. ჭარბი თანამოსახელე იონი (კატიონი ან ანიონი) ამცირებს ნალექის ხსნადობას: ა) თუ ნალექთან არ წარმოქმნის ხსნად ნაერთებს: მაგ., საშუალო ხსნად მარილს, ან კომპლექსნაერთს; ბ) თუ ხსნარში თანამოსახელე იონის კონცენტრაცია ზომიერია (ჭარბი არ არის).

განვიხილოთ ზოგადად: 1) ჭარბი თანამოსახელე ანიონის გავლენა. ჭარბი ანიონის კონცენტრაცია აღვნიშნოთ C მოლი/ლ. მაშინ წონასწორობა (9.3.1)-ის მიხედვით:

$$L_{\text{PmAn}} = (m \cdot S)^m \cdot [(nS) + C_A]^n \quad (9.3.6)$$

ბინარული ტიპის ნალექისათვის $m=n=1$.

$$L_{\text{PMA}} = S(S+C_A) = S^2 + S \cdot C_A \quad (9.3.7)$$

$$S_{\text{MA}}^2 - S_{\text{MA}} C_A - L_{\text{PMA}} = 0 \quad (9.3.8)$$

კვადრატული განტოლების ამოხსნით:

$$S_{MA} = -\frac{C_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_A}{2}\right)^2 + L_{PMA}} \quad (9.3.9)$$

(9.3.9) გამოსახულებით სარგებლობენ იმ შემთხვევაში, როცა თანამოსახელე ანიონის კონცენტრაცია ნალექის ხსნადობის რიგისაა, ე.ი. $C_A \approx S_{MA}$; თუ $C_A \gg S_{MA}$, მაშინ nS უგულებელყოფენ და პირველი მიახლოებით ანიონის წონასწორულ კონცენტრაციას უტოლებენ φ არბი თანამოსახელე ანიონის კონცენტრაციას, ე.ი. $[A] \approx C_A$ მაშინ:

$$L_{PMA_n} = (mS)^m \cdot C_A^n = m^m S^m C_A^n. \quad (9.3.10)$$

აქედან:
$$S_{M_m A_n}^m = \frac{L_{PMA_n}}{m^m C_A^n}; \quad (9.3.11)$$

$$S_{M_m A_n} = \frac{1}{m} \cdot \sqrt[m]{\frac{L_{PMA_n}}{C_A^n}} \quad (9.3.12)$$

თუ $m=n=1$,
$$S_{MA} = \frac{L_{PMA}}{C_A} \quad (9.3.13)$$

(9.3.12), (9.3.13) გამოსახულებებით გამოთვლიან ნალექის ხსნადობას φ არბი თანამოსახელე ანიონის თანაობისას.

ანალოგიურად, φ არბი კატიონის შემთხვევაში, როცა $C_M \gg S_{MA}$, მაშინ მხედველობაში არ იღებენ ხსნარში ნალექის კატიონის წონასწორულ კონცენტრაციას და $[M^{n+}] \approx C_M$. მაშინ ნალექის ხსნადობა:

$$S_{MA} = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{L_{PMA_n}}{C_M^n}} \quad (9.3.14)$$

$m=n=1$, ბინარული ნალექისათვის:
$$S_{MA} = \frac{L_{PMA}}{C_M}; \quad (9.3.15)$$

ხსნადობის ნამრავლის წესიდან გამომდინარე შედეგები.

ნაჯერ ხსნარში ერთ-ერთი იონის აქტიური კონცენტრაციის ცვლილება იწვევს მეორე იონის კონცენტრაციის ისეთნაირ შეცვლას, რომ მათი აქტიურ კონცენტრაციათა ნამრავლი მუდმივი რჩება. მაშასადამე, ნაჯერი ხსნარის თვისებას, შეინარჩუნოს იონთა აქტიურ კონცენტრაციათა ნამრავლის მუდმივობა, მოცემულ პირო-

ბებში, უწოდებენ ხსნადობის ნამრავლის წესს (ამასთან, კონცენტრაციები აყვანილია სტექიომეტრული კოეფიციენტების შესაბამის ხარისხში). ამ წესიდან გამომდინარეობს შემდეგი:

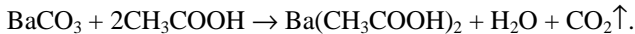
I. ნაჯერ ხსნარში, რომელიც წონასწორობაშია ნალექთან, თანამოსახელე იონის გარკვეულ კონცენტრაციამდე შეტანა ამცირებს ნალექის ხსნადობას, მაგრამ თანამოსახელე იონის გაზრდილმა კონცენტრაციამ შეიძლება გახსნას ნალექი მარილოვანი ეფექტის ან ქიმიური ურთიერთქმედების შედეგად.

II. თუ ხსნარში იონთა აქტიური კონცენტრაციების ნამრავლი ტოლი არაა, ან ნაკლებია L_p^o -ზე, ე.ი. $a_M^m \cdot a_A^n < L_{PMmAn}^o$, მაშინ ნალექი არ წარმოიქმნება. ამ დროს ხსნარი უჯერია. თუ $a_M^m \cdot a_A^n > L_{PMmAn}^o$ – ნალექი გამოიყოფა ხსნარიდან. ხსნარი ამ დროს ნაჯერია.

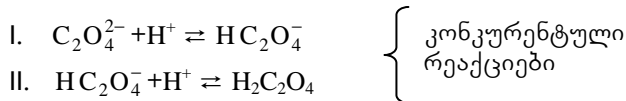
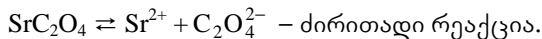
ეს ძალზედ მნიშვნელოვანია, აქედან გამომდინარეობს დალექვა-გახსნის რეაქციების მართვის შესაძლებლობა:

ა) ნალექის გასახსნელად ცხადია ხსნარში უნდა შემცირდეს რომელიმე იონის კონცენტრაცია. მაგალითად, ნალექი გაიხსნება მჟავაში, თუ გახსნისთვის გამოყენებული მჟავას დისოციაციის კონსტანტა აღემატება ნალექის შესაბამისი მჟავას დისოციაციის კონსტანტას. მაგ., $BaCO_3$ – იხსნება ძმარმჟავაში, რადგან

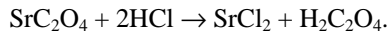
$$K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5} \gg K_{H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ და } K_{HCO_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-11};$$



ანალოგიურად შეიძლება გავარკვიოთ სტრონციუმის ოქსალატის მარილმჟავასა და ძმარმჟავაში გახსნა. მარილმჟავა ძლიერი მჟავაა; H^+ -იონთა კონცენტრაცია სრულიად საკმარისია იმისათვის, რომ აღიძრას კონკურენტული რეაქციები:



მაშასადამე, სტრონციუმის ოქსალატი იხსნება HCl-ში.



$K_{CH_3COOH} > K_{H_2CO_3}$ – მაგრამ ნაკლებია $K_{H_2C_2O_4}$ -ზე. ამის გამო სტრონციუმის ოქსალატი ძმარმჟავაში იხსნება შემდეგი განტოლების თანახმად:



ბ) შეიძლება გამოვთვალოთ ნივთიერების რა კონცენტრაციის დროს გამოიყოფა ხსნარიდან ნალექი. მაგალითად, გამოიყოფა თუ არა PbCO_3 -ის ნალექი 400 მლ 0,001M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ და 100 მლ 0,01 M K_2CO_3 -ის ხსნარების შერევისას?

$$C_{\text{M}_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{C_{\text{M}} V_1}{V_1 + V_2}; \quad C_{\text{M}_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{0,001 \cdot 400}{400 + 100} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ მოლი/ლ.}$$

$$C_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{0,01 \cdot 100}{400 + 100} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ მოლი/ლ.}$$

$$\text{მაშასადამე: } [\text{Pb}^{2+}] = C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ მოლი/ლ.}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ მოლი/ლ.}$$

$$\text{აქედან } L_{\text{PbCO}_3} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-6}.$$

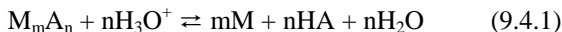
$$\text{ცნობარის მონაცემებით: } L_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 7,5 \cdot 10^{-14}; \quad 1,6 \cdot 10^{-6} \geq 7,5 \cdot 10^{-14}.$$

ე.ი. PbCO_3 დაილექება.

კონკურენტულ რეაქციათა ტიპების გავლენა ხსნადობაზე. ნალექის ხსნადობაზე დიდ გავლენას ახდენს ქიმიური რეაქციის ყველა ტიპი (მჟავურ-ფუძური, ჟანგვა-აღდგენის, კომპლექსნარმოქმნის და დალექვის).

1. **მჟავურ-ფუძური კონკურენტული რეაქციების** გავლენით ნალექების ხსნადობა იზრდება. ხსნარის pH-ის გავლენა ვლინდება ჰიდროქსიდების, მარილების და სხვ. დალექვის დროს. pH-ის გავლენა განსაკუთრებით დიდია იმ მარილების ხსნადობაზე, რომლებიც შეიცავს არაორგანული და ორგანული სუსტი მჟავების ანიონს ან სუსტი ფუძის კატიონს, ან ორივეს ერთად. ძლიერი მჟავას მარილები მჟავებში პრაქტიკულად უხსნადია.

ერთპროტონიანი სუსტი მჟავას ანიონის შემცველი მცირედ ხსნადი მარილის მჟავაში გახსნა მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



$$K = \frac{[\text{M}^+]^m [\text{HA}]^n}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n} \quad (9.4.2)$$

თუ მრიცხველს და მნიშვნელს გავამრავლებთ და გავყოფთ $[\text{A}^-]^n$ -ზე, მივიღებთ:

$$K = \frac{[M]^m [HA]^n [A^-]^n}{[H_3O^+]^n [A^-]^n} \quad (9.4.3)$$

ამ გამოსახულებაში:

$$[M]^m \cdot [A^-]^n = L_p; \text{ ხოლო } \frac{[HA]^n}{[H_3O^+]^n [A^-]^n} = \frac{1}{K_{HA}^n}; \quad (9.4.4)$$

ეს უკანასკნელი სუსტი მჟავას (HA) დისოციაციის კონსტანტას შებრუნებული სიდიდეა.

ე.ი. $K = \frac{L_{PMmA_n}}{K_{HA}^n}$ (9.4.5); თუ მხედველობაში მივიღებთ (9.4.2), გვექნება:

$$\text{ბა: } K = \frac{L_{PMmA_n}}{K_{HA}^n} = \frac{[M]^m [HA]^n}{[H_3O^+]^n} \quad (9.4.6).$$

ნალექის მჟავაში ხსნადობა ხასიათდება ხსნარში გადასული M^+ -ის კონცენტრაციით. (9.4.1) რეაქციის განტოლებიდან ჩანს, რომ M-ისა და HA-ს კონცენტრაციებს შორის არსებობს შემდეგი დამოკიდებულებები:

$$n[M] = m[A^-]; [HA] = \frac{n}{m} [M^+] \quad (9.4.7).$$

HA-ს მნიშვნელობა შევიტანოთ (9.4.3) გამოსახულებაში და მივიღებთ:

$$\frac{[M]^{m+n} \left(\frac{n}{m}\right)^n}{[H_3O^+]^n} = \frac{L_{PMmA_n}}{K_{HA}^n} \quad (9.4.8)$$

გავითვალისწინოთ (9.4.7), $[M^+]$ -ის მნიშვნელობა და HA-ს ერთფუძიანობა, მაშინ ხსნადობა

$$S = \sqrt{\frac{L_{PMmA_n} \cdot [H_3O^+]^n}{(n/m)^n K_{HA}^n}} \quad (9.4.9)$$

ამ გამოსახულებიდან ჩანს ნალექის ხსნადობის დამოკიდებულება ხსნარის მჟავიანობაზე (pH), ნალექის შესაბამისი მჟავას დისოციაციის კონსტანტასა და ნალექის ხსნადობის ნამრავლზე. მჟავათა გავლენა სხვადასხვაგვარია. თუ ნალექის წარმომქმნელი შესაბამისი სუსტი მჟავას დისოციაციის კონსტანტა – K_{HA} მცირეა ნა-

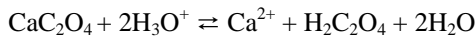
ლექის ხსნადობის ნამრავლზე, ასეთი ნალექები კარგად იხსნება მჟავებში. მაგ., კარბონატები, ოქსალატები, ოქსიქინოლინატები და ა.შ. (ამის გამო ასეთ ნალექს ლექავენ ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე გარემოში). თუ $K_{HA} \gg L_p^o$, მაშინ ნალექი მჟავებში უხსნადია (არ იხსნება ძლიერ მჟავებშიც კი). მაგ. გოგირდწყალბადის (IV) ჯგუფის კატიონთა სულფიდები, ბარიუმის სულფატი და სხვ.

თუ ნალექის შემადგენელი ანიონი ორპროტონიანი სუსტი მჟავას (H_2A) ანიონია, მაშინ (9.4.9) განტოლებას შემდეგი სახე აქვს:

$$S = m+n \sqrt{\frac{L_{PMmAn} \cdot [H_3O^+]^{2n}}{K_{H_2A}^n (n/m)^n}} \quad (9.4.10)$$

K_{H_2A} – ორპროტონიანი სუსტი მჟავას დისოციაციის საერთო კონსტანტაა, რომელიც $K_{H_2A} = K_1 K_2$; (9.4.9) და (9.4.10) ფორმულებს იყენებენ ნალექების მჟავებში ხსნადობის გამოსათვლელად.

განვიხილოთ მაგალითი: გამოვთვალოთ კალციუმის ოქსალატის ხსნადობა 0,1 M მარილმჟავაში; $L_{P_{CaC_2O_4}} = 4,0 \cdot 10^{-9}$; მჟაუნმჟავას $K_1 \cdot K_2 = 6,5 \cdot 10^{-2} \cdot 6,1 \cdot 10^{-5} = 39,7 \cdot 10^{-7} = 4,0 \cdot 10^{-6}$. CaC_2O_4 მჟავაში იხსნება შემდეგნაირად:



ამ შემთხვევაში $m=n=1$ (CaC_2O_4 ბინარული ელექტროლიტია); (9.4.9) განტოლების თანახმად, ნალექის ხსნადობა ტოლია:

$$S = \sqrt{\frac{[H_3O^+]^2 L_{P_{CaC_2O_4}}}{K_{H_2C_2O_4}}} = \sqrt{\frac{(10^{-1})^2 \cdot 4 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 10^{-6}}} = 3,2 \cdot 10^{-3} = 0,0032 \text{ მოლი.}$$

მარილმჟავას დაუმატებლად, ნალექის ხსნადობა:

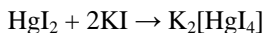
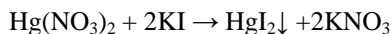
$$S = \sqrt{L_{P_{CaC_2O_4}}} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-9}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ მოლი.}$$

მაშასადამე, მჟავაში CaC_2O_4 -ის ხსნადობა : $3,2 \cdot 10^{-3}$ მოლი ბევრად აღემატება წყალში მის ხსნადობას – $6,3 \cdot 10^{-5}$ მოლი. ე.ი. ამოცანის მოცემულ პირობებში CaC_2O_4 არ დაილექება.

II) კომპლექსნარმოქმნის გავლენა ხსნადობაზე.

ნალექის ხსნადობა იზრდება, როცა ნალექის კატიონი (ან ანიონი) კომპლექსს წარმოქმნის ჭარბ დამლექავთან ან გარეშე ლიგანდთან.

მაგალითად, HgI_2 -ის ნალექი იხსნება ჭარბ KI -ში $K_2[HgI_4]$ -ის კომპლექსის წარმოქმნით.



ზოგადად მცირედ ხსნად ნალექზე R -ლიგანდის ურთიერთქმედების რეაქცია მიმდინარეობს:



$$K = \frac{[MR_p]^m [A^-]^n}{[R]^p} \quad (9.4.12)$$

მრიცხველი და მნიშვნელი გავამრავლოთ და გავყოთ $[M]^m$ -ზე.

$$K = \frac{[MR_p]^m [A^-]^n [M]^m}{[R]^p [M]^m} = L_{PM_m A_n} \cdot \beta_{MR} \quad (9.4.13)$$

სადაც $\beta_{MR} = \frac{[MR_p]^m}{[M]^m [R]^p}$ (9.4.14) არის მდგრადობის კონსტანტა. მაშასადამე,

ნალექის ხსნადობა დამოკიდებულია ხსნადობის ნამრავლისა და კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტაზე. ნალექი მით უფრო ხსნადია, რაც უფრო დიდია ხსნადობის ნამრავლის მნიშვნელობა და კომპლექსის წარმოქმნის კონსტანტა – β_{MR} . თუ კომპლექსნარმოქმნა საფეხურებრივად მიმდინარეობს, მაშინ:

$\beta_{საერთო} = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 \dots (\beta_1 - \beta_4 \text{ საფეხურებრივი მდგრადობის კონსტანტებია}).$

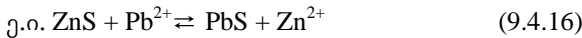
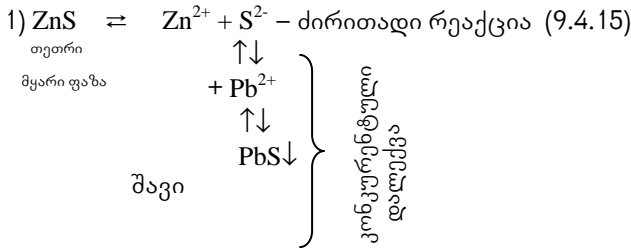
მაშასადამე, თუ გარეშე ლიგანდი ან ჭარბი დამლექავი ნალექის შემადგენელი იონებთან წარმოქმნის ძალზედ მდგრად კომპლექსებს, მაშინ ნალექი შეიძლება არც კი გამოიყოს.

III. დალექვის კონკურენტული რეაქციების გავლენა ხსნადობაზე.

რეალურ სისტემებში დალექვის ძირითად რეაქციასთან შეიძლება წარიმართოს კონკურენტული დალექვის პროცესი და წარმო-

იქმნას ახალი ნალექი (თუ ხსნარი შეიცავს გარემო იონებს, ან ხდება ერთი ნალექის მეორე ნალექად გარდაქმნა).

მაგალითი №1.



ერთი ნალექის მეორე ნალექად გარდაქმნის პროცესებს უწოდებენ ნალექთაშორის რეაქციებს. თეორიულად ასეთი რეაქციები პირველად დაამუშავა და პრაქტიკაში შემოიტანა **ნ.ა. ტანანაევმა**.

წონასწორობის (9.4.15) კონსტანტა $K^o = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{PbS}}}{a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{ZnS}}}$ (9.4.17)

სადაც $a_{\text{PbS}} = \text{const} = 1$; $a_{\text{ZnS}} = \text{const} = 1$. გამოსახულება (9.4.18) გავამრავლოთ და გავყოთ $a_{\text{S}^{2-}}$ -ზე. გვექნება:

$$K^o = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{PbS}} \cdot a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{ZnS}} \cdot a_{\text{S}^{2-}}} = \frac{L_{\text{P}_{\text{ZnS}}}}{L_{\text{P}_{\text{PbS}}}}$$
 (9.4.19)

ანალოგიურ გამოსახულებას მივიღებთ რთულ შემთხვევაშიც:

მაგალითი №2.



$$K^o = \frac{a_{\text{I}^-}^6 \cdot a_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow} \cdot a_{\text{Pb}^{2+}}^3}{a_{\text{PO}_4^{3-}}^2 \cdot a_{\text{PbI}_2 \downarrow}^3 \cdot a_{\text{Pb}^{2+}}^3} = \frac{\left(L_{\text{P}_{\text{PbI}_2}} \right)^3}{L_{\text{P}_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}}}$$
 (9.4.21)

მაშასადამე, სხვადასხვა ტიპის ნალექთა გარდაქმნის დროს ძირითადი ნალექის ხსნადობის ნამრავლი უნდა დავიყვანოთ*) მიღებუ-

*) „დაყვანილი ხსნადობის ნამრავლის“ ცნება შემოიტანა ნ.ა. ტანანაევმა ნალექებს შორის მიმდინარე წონასწორობის რაოდენობრივი დახასიათებისათვის.

ლი ახალი ნალექის ხსნადობის ნამრავლზე. ამისათვის ამ ნალექის ხსნადობის ნამრავლი უნდა ავიყვანოთ ხარისხში, რომელიც რიცხობრივად სტექიომეტრიული კოეფიციენტის ტოლია. ზემოთ მოყვანილ მეორე მაგალითში PbI_2 -ის დაყვანილი ხსნადობის ნამრავლი

ტოლია $\left(L_{PbI_2}\right)^3$. ბინარული ტიპის ნალექებს შორის რეაქციები-

სათვის (მაგალითი 1) ხსნადობის ნამრავლი და ე.წ. „დაყვანილი ხსნადობის ნამრავლი“ ერთმანეთის იდენტურია. ე.ი. ამ შემთხვევაში ნალექებს შორის მიმდინარე რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა წარმოადგენს ხსნადობის ნამრავლების ფარდობას. ორივე – ძირითადი და კონკურენტული დალექვის რეაქციები – რაოდენობრივად ხასიათდება ხსნადობის ნამრავლით. მაშასადამე, ნალექთა-შორისი წონასწორობის კონსტანტების მეშვეობით შეგვიძლია დავადგინოთ რამდენადაა შესაძლებელი ერთი ნალექის მეორეში გარდაქმნა.

მივუბრუნდეთ მაგალითებს (1,2):

$$K = \frac{L_{P_{ZnS}\downarrow}}{L_{P_{PbS}\downarrow}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-24}}{2,5 \cdot 10^{-27}} \approx 600 \quad (9.4.22)$$

$K \gg 1$; მაშასადამე, ZnS (თეთრი ფერის ნალექი) I მაგალითში გარდაიქმნა ტყვიის სულფიდის შავი ფერის ნალექად; II მაგალითში:

$$K = \frac{\left(L_{P_{PbI_2}}\right)^3}{L_{P_{Pb_3(PO_4)_2}}} = \frac{(1,1 \cdot 10^{-9})^3}{7,9 \cdot 10^{-43}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-27}}{7,9 \cdot 10^{-43}} = 14 \cdot 10^{14} \quad (9.4.23)$$

რადგან $K \gg 1$, ასეთი გარდაქმნა შესაძლებელია.

მაშასადამე, ერთი ძნელად ხსნადი ნალექის მეორეში გარდაქმნა მიმდინარეობს უფრო მცირე ხსნადობის ნამრავლის მქონე ნალექის წარმოქმნისკენ. რაც უფრო დიდია ხსნადობის ნამრავლებს შორის განსხვავება, მით უფრო სწრაფად და ადვილად ხდება ნალექის გარდაქმნა (სხვადასხვა ტიპის ნალექთა გარდაქმნისას მხედველობაში უნდა მივიღოთ „დაყვანილი ხსნადობის ნამრავლი“).

ხსნადობის ნამრავლის გამოყენებით შეგვიძლია გავარკვიოთ: იონთა მარტივი ნარევიდან რომელი მათგანი დაიწყებს პირველად დალექვას და როგორი თანმიმდევრობით დაილექება დანარჩენი. მაგალითად, თუ ხსნარი ტოლი რაოდენობით – $[Cl^-] = [CrO_4^{2-}] = 0,1$

მოლი/ლ – შეიცავს Cl^- -ის და CrO_4^{2-} -ის იონებს და მას თანდათანობით ემატება AgNO_3 -ის ხსნარი, მაშინ $L_{\text{P}_{\text{AgCl}}}$ -დან $[\text{Ag}^+] =$

$$\frac{L_{\text{P}_{\text{AgCl}}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ მოლი/ლ.}$$

$$L_{\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_3}} \text{ -დან } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{L_{\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_3}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{9,2 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ მოლი/ლ.}$$

მაშასადამე: 0,1 მოლი $[\text{Cl}^-]$ -ის დასაღეჭად საკმარისია 10^{-9} მოლი $[\text{Ag}^+]$; ბევრად უფრო მცირე, ვიდრე CrO_4^{2-} -სათვის. მაშასადამე, პირველად დაილექება AgCl .

ამრიგად, ხსნადობის ნამრავლი წარმოადგენს დალექვა-გახსნის წონასწორობის ფუნდამენტალურ, მნიშვნელოვან მახასიათებელს. მისი გამოყენებით შეიძლება განვჭვრიტოთ დალექვის პროცესის მიმართულება და მიზანდასახულად ვმართოთ ის; დავადგინოთ ნალექის წარმოქმნის ოპტიმალური პირობები, გავითვალისწინოთ სხვადასხვა ფაქტორის (pH, ხსნარის იონური ძალა, კონკურენტული რეაქცია) ზემოქმედების დროს ნალექის ხსნადობა და რეაქციაში მონაწილე კომპონენტთა წონასწორული კონცენტრაციები.

9.4. ხსნადობაზე მოქმედი ფიზიკური ფაქტორები

ნალექის ხსნადობაზე გავლენას ახდენს ფიზიკური ფაქტორებიც: ტემპერატურა, გამხსნელის ბუნება და სხვა.

სმირ შემთხვევაში ტემპერატურის გაზრდით ნალექების ხსნადობა იზრდება და შესაბამისად იზრდება ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეც. ხსნადობაზე ტემპერატურის გავლენა განისაზღვრება ენთალპიის ცვლილებით – ΔH^0 -ით^{*)}, ანუ გახსნის სითბური ეფექტით. უმრავლესობა მცირედ ხსნადი ნალექის გახსნის პროცესი ენდოთერმულია ($\Delta H > 0$), ამიტომ, ლე-შატელიეს პრინციპის თანახმად, ასეთი ნივთიერებების ხსნადობა ტემპერატურის გაზრდით მატულობს და, პირიქით, როცა პროცესი ეგზოთერმულია ($\Delta H^0 < 0$) – პირიქით – ტემპერატურის გაზრდით ნალექის ხსნადობა მცირდება.

^{*)} H – ენთალპია, თერმოდინამიკური სისტემის მდგომარეობის ერთ-ერთი მახასიათებელი ფუნქციაა, რომელიც სისტემის სრულ ენერგიას წარმოადგენს მუდმივი წნევისას.

მაგალითად, ტემპერატურის მომატებით კალიუმის ჰიდროტარტრატის, ტყვიის ქლორიდის, ტყვიის იოდიდის და სხვ. ხსნადობა იზრდება; ამიტომ ღვინის მჟავას ან მისი მარილების (K^+ -ის ან NH_4^+ -ის) აღმოსაჩენად საჭიროა ხსნარის გაცივება.

ტემპერატურის ცვლილებით ნალექის ხსნადობის შეცვლა ფართოდაა გამოყენებული თვისებით ანალიზში. მაგ. $PbCl_2$ -ის ცხელ წყალში ხსნადობას იყენებენ მის დასაცილებლად Ag^+ და Hg^+ -საგან.

ტემპერატურის გაზრდით მრავალი წვრილკრისტალური ნალექი მსხვილდება, ამორფული ნალექი გადადის კრისტალურში და სხვა.

ტემპერატურა გავლენას ახდენს კრისტალჰიდრატების შედგენილობაზე. ტემპერატურის გაზრდით მცირდება კრისტალიზაციური წყლის მოლეკულების რაოდენობა. მაგ., $60^\circ C$ -მდე $CaSO_4$ შეიცავს 2 მოლ H_2O ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). $60^\circ C$ -ზე ზემოთ გადადის $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$, რომლის ხსნადობა ტემპერატურის გაზრდით მცირდება. გაცხელება და ცხლადვე გაფილტვრა აუცილებელია იმ ნალექებისთვის, რომლებთაც მიდრეკილება აქვთ კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნისკენ. მაგ., CuS , NiS , $Fe(OH)_3$ და სხვა.

გამხსნელის ბუნება. ნივთიერების ხსნადობა, სხვა თანაბარ პირობებში დამოკიდებულია გამხსნელის ბუნებაზე. ორგანული გამხსნელები ამცირებენ ნალექის ხსნადობას. მაგ., სპირტები, აცეტონი და სხვა შესამჩნევად ამცირებს ბარიუმის, კალციუმის სულფატის, ნატრიუმის ოქსალატის, კალიუმის პერქლორატის, ნატრიუმციანურანილაცეტატის ხსნადობას. ეს უკანასკნელი მთლიანად გამოილექება სპირტხსნარებიდან და გამოიყენება რაოდენობრივი განსაზღვრისთვისაც.

ზოგიერთი ნალექი, პირიქით – კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელში, ცუდად – წყალში. მაგ., ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი. ზოგჯერ ძნელია წინასწარ ზუსტად განვჭვრიტოთ ნალექის ხსნადობა ამა თუ იმ გამხსნელში, თუმცა ექსპერიმენტით შეიძლება მისი დადგენა.

უნდა აღვნიშნოთ, რომ ჯერ კიდევ არ დაუკარგავს თავისი მნიშვნელობა თეზისს: მსგავსი იხსნება მსგავსში. ე.ი, როგორც წესი, პოლარული ნივთიერება იხსნება პოლარულ გამხსნელში, არაპოლარული – არაპოლარულში. მაგრამ ასეთი მკვეთრი ზღვრის გავლება არ შეიძლება, ვინაიდან ყველა ნივთიერება არაა ტიპური – პოლარული და ტიპური – არაპოლარული.

დიელექტრიკული შეღწევადობა ნივთიერების ხსნადობას აკავშირებს გამხსნელის დიელექტრიკულ მუდმივასთან. ნივთიერების ბუნების მიხედვით, დიელექტრიკული შეღწევადობის გაზრდით ხსნადობა შეიძლება გაიზარდოს ან შემცირდეს, ე.ი. გაიაროს

მაქსიმუმი. არაპოლარული ნივთიერების ხსნადობა იზრდება გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობის გაზრდით. მაგ. წყალი კარგი გამხსნელია. ორგანული გამხსნელები ფართოდ არის გამოყენებული ანალიზის პრაქტიკაში.

9.5. ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

მაგალითი №1. ვერცხლის კარბონატის ნაჯერ ხსნარში 20°C მარილის კონცენტრაცია შეადგენს $2,7 \cdot 10^{-9}$ გ/ლ. გამოვთვალოთ ამ მარილის ხსნადობის ნამრავლი.

ამოხსნა

$$\text{მოც.: } S_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ გ/ლ;}$$

$$\text{უ.გ. } L_{\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}} = ?$$

$$M_{r(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = 275,7$$

გავიგოთ მოლური ხსნადობა:

$$S_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = \frac{2,7 \cdot 10^{-2}}{M_{r(\text{Ag}_2\text{CO}_3)}} = \frac{2,7 \cdot 10^{-2}}{275,75} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ მოლ/ლ.}$$

ხსნარში: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

$$1,0 \cdot 10^{-4} \quad 2,0 \cdot 10^{-4} \quad 1,0 \cdot 10^{-4}$$

$L_{\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]$. შევიტანოთ მნიშვნელობები:

$$L_{\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}} = (2,0 \cdot 10^{-4}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-4}) = 4,0 \cdot 10^{-12};$$

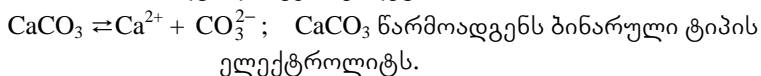
მაგალითი #2. გამოთვალეთ CaCO_3 -ის ხსნადობა წყალში (თანაური რეაქციების გარეშე), თუ $L_{\text{P}_{\text{CaCO}_3}}^0 = 4,8 \cdot 10^{-9}$;

ამოხსნა

$$\text{მოც.: } L_{\text{P}_{\text{CaCO}_3}}^0 = 4,8 \cdot 10^{-9};$$

$$\text{უ.გ. } S_{\text{CaCO}_3} = ?$$

ხსნარში ადგილი აქვს შემდეგ წონასწორობას:



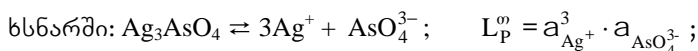
$$\text{მაშინ, } S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{L_{\text{P}_{\text{CaCO}_3}}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} \approx 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ მოლი/ლ.}$$

მაგალითი №3. ვერცხლის არსენატის ხსნადობის ნამრავლი $L_p^0 = 1,0 \cdot 10^{-22}$. გამოვთვალოთ ვერცხლის და არსენატ-იონების აქტიური კონცენტრაციები მის ნაჯერ ხსნარში.

ამოხსნა

$$\text{მოც.: } L_{\text{P}_{\text{Ag}_3\text{AsO}_4}} = 1,0 \cdot 10^{-22}.$$

$$\text{უ.გ. } a_{\text{Ag}^+} = ? \quad a_{\text{AsO}_4^{3-}} = ?$$



$L_p^0 = [\text{Ag}^+]^3 f_A^3 [\text{AsO}_4^{3-}] \cdot f_{\text{AsO}_4^{3-}}$; ვინაიდან Ag_3AsO_4 მცირედ ხსნადი ნალექია ($L_p^0 = 10^{-22}$), ამიტომ მის ნაჯერ ხსნარში $[\text{Ag}^+]$ და $[\text{AsO}_4^{3-}]$ ძალიან მცირეა და შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ $f=1$, $a=c$. მაშინ: $L_p = 27 \cdot S^4$ (იხ. §9.3).

$$S_{\text{Ag}_3\text{AsO}_4} = \sqrt[4]{\frac{L_{\text{P}_{\text{Ag}_3\text{AsO}_4}}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,0 \cdot 10^{-22}}{27}} = 1,39 \cdot 10^{-6} \text{ მოლი/ლ.}$$

აქედან, $a_{\text{Ag}^+} = 3 \cdot 1,39 \cdot 10^{-6} = 4,17 \cdot 10^{-6}$ მოლი/ლ. $a_{\text{AsO}_4^{3-}} = 1,39 \cdot 10^{-6}$ მოლი/ლ.

მაგალითი №4. რა გავლენას ახდენს CaC_2O_4 -ის ხსნადობაზე ($L_{\text{P}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = 2,6 \cdot 10^{-9}$) ხსნარში $0,1\text{M}$ KCl -ის თანაობა?

ამოხსნა

$$\text{მოც.: } L_{\text{P}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = 2,6 \cdot 10^{-9}; \quad C_{\text{KCl}} = 0,1\text{M} = 10^{-1} \text{ მოლი/ლ.}$$



გავთვალთ ხსნადობა (0,1M KCl-ის გარეშე).

$$S_1 = \sqrt{L_{P_{CaCO_3}}} = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} = 5,09 \cdot 10^{-5} \text{ მოლი/ლ.}$$

KCl-ის თანაობისას ხსნარის იონური ძალა: $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$;

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{K^+} \cdot Z_{K^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1; \quad f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}};$$

ცხრილში ვპოულობთ მათ მნიშვნელობებს – 0,33; ე.ი. $f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}} = 0,33$. მაშინ:

$$S_2 = \sqrt{\frac{L_P^o}{f^2}} = \sqrt{\frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{(0,33)^2}} = 1,54 \cdot 10^{-4}; \text{ მაშასადამე, } \frac{S_2}{S_1} = \frac{1,54 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-5}} = 3,02.$$

KCl-ის თანაობისას ხსნადობა გაიზრდება 3-ჯერ.

მაგალითი №5. გამოვთვალოთ $CaCO_3$ -ის ხსნადობა 0,01M $CaCl_2$ -ის ხსნარში.

ამოხსნა

მოც.: $C_{CaCl_2} = 0,01 \text{ M}$; ცხრილში ვპოულობთ $L_{P_{CaCO_3}}^o = 4,8 \cdot 10^{-9}$;

დავუშვათ $\mu=0$; $CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$; $CaCl_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Cl^-$.

ხსნარში $CaCO_3$ -ის თანამოსახელე კატიონია Ca^{2+} , ე.ი.

$$S = \frac{L_P^o}{[Ca^{2+}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{10^{-2}} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ მოლი/ლ.}$$

მაგალითი №6. გამოვთვალოთ რამდენჯერ აღემატება სუფთა წყალში $BaSO_4$ -ის ხსნადობა 0,05M Na_2SO_4 -ში ხსნადობას?

($L_{P_{BaSO_4}}^o = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

ამოხსნა

მოც.: $C_{Na_2SO_4} = 0,05 \text{ M} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ მოლი/ლ}$; $L_P^o = 1,1 \cdot 10^{-10}$;

 უ.გ. ხსნადობა წყალში და Na_2SO_4 -ში; $S_{H_2O} = ?$ $S_{Na_2SO_4} = ?$

წყალში ხსნადობა: $S_1 = [Ba^{2+}] = \sqrt{L_P^o} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ მოლი/ლ.}$

გამოვთვალოთ $BaSO_4$ -ის ხსნადობა 0,05M Na_2SO_4 -ში:

$Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{2-}$; აქ $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ მოლი/ლ.}$

$L_{P_{BaSO_4}} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$; SO_4^{2-} – თანამოსახელე ანიონია.

$$S_2 = [Ba^{2+}] = \frac{L_P^0}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ მოლი/ლ.}$$

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1,05 \cdot 10^{-6}}{2,2 \cdot 10^{-9}} = 4772\text{-ჯერ აღემატება წყალში ხსნადობა.}$$

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

1. მოიყვანეთ ჰეტეროგენული სისტემის მაგალითები. მათგან რომელს აქვს უფრო მეტი გამოყენება ქიმიურ ანალიზში;

2. განმარტეთ L_P^0 , L_P^1 , L_P^3 და აჩვენეთ კავშირი მათ შორის;

3. გამოიყვანეთ ხსნადობის ნამრავლსა და ხსნადობას შორის კავშირი. რა ფაქტორები მოქმედებს მათზე?

4. რატომ უნდა ვერიდოთ დამლექავის სიჭარბეს?

5. როგორ ხდება ნალექთა გახსნა მჟავებსა და ტუტეში?

6. რა არის მარილოვანი ეფექტი?

7. რა შედეგები გამოიმდინარეობს აქტიურ კონცენტრაციათა ნამრავლის წესიდან?

8. რა გავლენა აქვს კონკურენტულ ქიმიურ რეაქციებს ნალექის ხსნადობაზე?

9. როგორ შეიძლება გარდავექმნათ მცირედ ხსნადი ერთი ნივთიერება მცირედ ხსნად მეორე ნივთიერებად?

10. რომელი ფაქტორი უფრო მნიშვნელოვნად მოქმედებს ნალექის ხსნადობაზე (ელექტროსტატიკური თუ ქიმიური)?

11. დაწერეთ შემდეგ ნალექთა გახსნის რეაქციები:

ა) $KHC_4H_4O_6 - HCl, CH_3COOH$ და $NaOH$;

ბ) $MgNH_4PO_4 - HCl, CH_3COOH$;

გ) $CaCO_3 - HCl, CH_3COOH$;

დ) $BaCrO_4 - HCl$;

ე) $Mg(OH)_2 - NH_4Cl$.

12. რომელი მარილი უფრო ხსნადია:

ა) $BaCO_3$ თუ $BaSO_4$?

ბ) $AgCl$ თუ Ag_3PO_4 ? გ) $PbSO_4$ თუ PbI_2 ?

13. BaCrO_4 -ის ნაჯერ ხსნარში მისი კონცენტრაცია შეადგენს 2,7 მგ/ლ. გამოთვალეთ ამ მარილის ხსნადობის ნამრავლი.

14. გამოთვალეთ CaCO_3 -ის ხსნადობა თუ ხსნარის $\text{pH}=5$.

15. გამოთვალეთ CaCO_3 -ის ხსნადობა 0,02 M CaCl_2 -ის ხსნარში და მხედველობაში მიიღეთ ხსნარის იონური ძალა.

16. გამოთვალეთ Ag_2CrO_4 -ის ხსნადობა: ა) წყალში; ბ) 0,01 M KCl -ის ხსნარში და შეადარეთ ერთმანეთს.

17. BaSO_4 -ის $L_p = 10^{-10}$. გამოთვალეთ BaSO_4 -ის ხსნადობა:

ა) 0,05M NaCl -ის ხსნარში;

ბ) 0,05M Na_2SO_4 -ის ხსნარში;

18. გამოთვალეთ მაგნიუმ-ამონიუმის ფოსფატის ხსნადობა 0,02M NH_4Cl -ის ხსნარში;

19. გამოთვალეთ მაგნიუმის ჰიდროქსიდის დალექვის pH , თუ მაგნიუმის ქლორიდის კონცენტრაცია ტოლია 0,010 M;

20. გამოიყოფა თუ არა სტრონციუმის სულფატი, თუ 0,01 M სტრონციუმის ნიტრატის ხსნარს დავუმატებთ ტოლი მოცულობის კალციუმის სულფატის ნაჯერ ხსნარს?

ნალექთა შესაბამისი ხსნადობის ნამრავლის მნიშვნელობები იხილეთ ცნობარის ცხრილში.

ჟანგვა-აღდგენის (რედოქს)*) წონასწორობა

10.1. ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების გამოყენება ქიმიურ ანალიზში

ჟანგვა-აღდგენის პროცესებში იცვლება მორეაგირე კომპონენტების დაჟანგულობის ხარისხი, რასაც ხშირად ახლავს ანალიზური სიგნალი (შეფერილი ნაერთის წარმოქმნა ან გაქრობა, გაზის გამოყოფა და ა.შ.)

ქიმიურ ანალიზში ჟანგვა-აღდგენის პროცესებს იყენებენ:

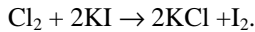
1) საანალიზო ობიექტის გასახსნელად, რომელსაც ამუშავებენ აზოტმჟავით, მარილმჟავასა და აზოტმჟავას ნარევით. მაგ., სპილენძის შენადნობს ხსნიან აზოტმჟავაში (ან სამეფო წყალში). ამ დროს სპილენძი იჟანგება Cu^{2+} -მდე, ხოლო აზოტმჟავა აღდგება NO -მდე ან NO_2 -მდე.

2) ცემენტაციაში – ლითონის გამოყოფა ხსნარიდან, ელექტროლურად ლითონით წარმოადგენს იონთა კონცენტრირების და დაცილების ფართოდ გავრცელებულ ხერხს, რომელსაც მიმართავენ რაოდენობითი განსაზღვრის წინ. მაგ., ლითონური სპილენძი აღადგენს Hg^{2+} -ს: $\text{Cu}^0 + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Hg}^0$. გამოყოფილი ვერცხლისწყალი ეფინება სპილენძის ფირფიტას.

3) ნივთიერებათა იდენტიფიცირებისათვის. მაგ. Mn^{2+} -ის აღმოჩენას საფუძვლად უდევს Mn^{2+} -იონების MnO_4^- -იონებამდე დაჟანგვა. Mn^{2+} -ის ხსნარზე კონცენტრირებული აზოტმჟავას და PbO_2 -ის მოქმედებით, გაცხელებისას წარმოიქმნება მონითალო-იისფერი ხსნარი.

*) „რედოქსი“ წარმოდგება ლათინურიდან – „Reduction“ – ნიშნავს აღდგენას, „Oxidation“ – დაჟანგვას; რედოქსი – აღდგენა-დაჟანგვა.

იოდიდებზე ქლორიანი წყლის მოქმედებით გამოიყოფა თავისუფალი იოდი, რომელიც გამოიწვლილება ბენზოლით ან ბენზინით და ორგანულ ფაზას აძლევს მონითალო შეფერილობას.



4) ნივთიერებათა დასაცვილებლად. მაგ., Fe(III) და Cr(III) აცილებენ ტუტე გარემოში წყალბადის ზეჟანგით. ამ დროს Fe(III) ილექება ჰიდროქსიდის სახით, Cr^{3+} იჟანგება CrO_4^{2-} -მდე (გაფილტვრისას რკინა რჩება ნალექში, ფილტრატში გადის CrO_4^{2-} -ის იონები).

სპილენძის(II) და ნიკელის(II) ელექტროქიმიურ დაცილებას აწარმოებენ სხვადასხვა ძაბვაზე. სპილენძი(II) 2 ვოლტი ძაბვის დროს მთლიანად დაილექება კათოდზე, ძლიერ მჟავა გარემოშიც კი, მაშინ, როდესაც Ni(II)-ის სრული გამოყოფისათვის საჭიროა 3-4 ვოლტამდე ძაბვა.

5) ნივთიერების რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის, მაგალითად, ტიტრიმეტრიასა და ელექტრონონით ანალიზში. ტიტრანტად იყენებენ სხვადასხვა მჟანგავს და განსაზღვრის მეთოდებიც ატარებს მათ სახელწოდებას. მაგ. პერმანგანატმეტრია – აქ ტიტრანტად გამოყენებულია კალიუმის პერმანგანატის ხსნარი, იოდმეტრიაში – იოდის ტიტრიანი ხსნარი, დიქრომატმეტრიაში – დიქრომატის ხსნარი და სხვ.

ელექტრონონითი ანალიზი ემყარება ელექტროდებზე მიმდინარე რედოქს-პროცესებს. მაგ., პლუმბიტ-იონი იჟანგება ანოდზე და გამოიყოფა PbO_2 -ის სახით.

6) გამოყენებულია პოლაროგრაფიულ, კულონომეტრულ და კატალიზურ მეთოდებში. კულონომეტრული განსაზღვრის დროს ნივთიერებას გარდაქმნიან ელექტროქიმიური გზით: დაჟანგავენ ან აღადგენენ, რაზედაც იხარჯება ელექტროენერჯის გარკვეული რაოდენობა; მისი გაზომვით ადგენენ ნივთიერების რაოდენობას. კატალიზური მეთოდი დამყარებულია უმთავრესად რედოქს-პროცესებზე. მრავალი ნელა მიმდინარე რეაქცია ჩქარდება კატალიზატორებით. განსაზღვრულ პირობებში ქიმიური რეაქციის სიჩქარე კატალიზატორის კონცენტრაციის პროპორციულია, რითაც შესაძლებელია მისი რაოდენობრივი განსაზღვრა.

10.2. ჟანგვა-აღდგენის სისტემის დახასიათება. ჟანგვა-აღდგენის წყვილები

ჟანგვა-აღდგენის პროცესები მიმდინარეობს ელექტრონების ერთი ატომიდან (იონიდან, მოლეკულიდან) მეორეზე გადატანით, რომელსაც თან ახლავს ელემენტის ან იონის ჟანგვითი ხარისხის ცვლილება.

დაჟანგვა – ელექტრონების გაცემის, ხოლო აღდგენა – ელექტრონების შეერთების პროცესია. მჟანგავი (იონი, მოლეკულა, ელემენტი) იერთებს ელექტრონს და გადადის მაღალი დაჟანგულობის ხარისხიდან – დაბალში. მჟანგავი ავლენს ელექტრონების შექმნისადმი დიდ სწრაფვას (ე.ი. მჟანგავი იძენს ელექტრონს აღმდგენისაგან, მას ჟანგავს, თვითონ აღდგება). აღმდგენი გასცემს ელექტრონს და გადადის დაბალიდან უფრო მაღალი დაჟანგულობის ხარისხში. ე.ი. აღმდგენს უფრო სუსტად აქვს გამოვლინებული სწრაფვა ელექტრონებისადმი.

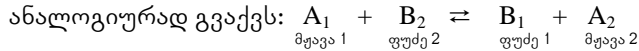
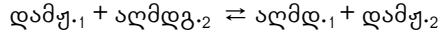
ჟანგვა-აღდგენის პროცესი ერთდროულად მიმდინარეობს. თანამედროვე წარმოდგენებიდან გამომდინარე, ადვილად შეიძინევა ამ პროცესის მსგავსება მჟავურ-ფუძურ წონასწორობასთან (ბრენსტედ-ლუორის თეორია); რაც უფრო დიდია ფუძის სწრაფვა პროტონის შექმნისაკენ, მით უფრო ძლიერია იგი. ანალოგიურად, ძლიერი მჟანგავი ავლენს ელექტრონების შექმნისადმი დიდ სწრაფვას. მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება უფრო სუსტი მჟავა (ან ფუძე). ანალოგიურად, ძლიერი მჟანგავი იერთებს ელექტრონებს და წარმოქმნის უფრო სუსტ აღმდგენს. გამსხნელი, მაგ., წყალი ავლენს როგორც მჟავას, ისე ფუძის თვისებებს. რედოქს-პროცესებში წყალმა შეიძლება გასცეს ელექტრონი, ე.ი. გამოვიდეს აღმდგენის როლში ან შეიძინოს ელექტრონი, როგორც მჟანგავმა. მჟავურ-ფუძური წონასწორობა და ასევე, ანალოგიურად, რედოქს-პროცესები ერთდროულად მიმდინარეობს. მაშასადამე, რედოქს-სისტემაშიც არის რედოქს-წყვილები. მათი ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები გამოისახება შემდეგნაირად:

დამჟ.₁ + e ⇌ აღმდგ.₂ – აღდგენის ნახევარრეაქცია.

აღმდ.₂ – e ⇌ დამჟ.₁ – დაჟანგვის ნახევარრეაქცია.

სადაც, დამჟ.₁ და დამჟ.₂ – არის დაჟანგული ფორმები. აღმდ.₁ და აღმდ.₂ – აღდგენილი ფორმები. ამ ფორმათა ერთიანობა წარმოადგენს რედოქს-წყვილებს. მაგ., რედოქსი წყვილებია: Fe³⁺/Fe²⁺; Cu²⁺/Cu⁰; MnO₄⁻+8H⁺/Mn²⁺+4H₂O და სხვა.

ჟანგვა-აღდგენის ნახევარ-რეაქციები პრაქტიკულად განუხორციელებელია. ეს პროცესები მიმდინარეობს ერთდროულად.



მაშასადამე, თითოეული ჟანგვა-აღდგენის რეაქცია განიხილება, როგორც ორი ნახევარრეაქციის ჯამი, რომელთაგან ერთი გამოსატავს მჟანგავის, მეორე – აღმდგენის გარდაქმნას. ეს პროცესები ისე მიმდინარეობს, რომ აღმდგენის მიერ გაცემული ელექტრონების რაოდენობა ტოლია მჟანგავის მიერ შეძენილი ელექტრონების რაოდენობისა. ამაზეა დამყარებული ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების სტექიომეტრიული კოეფიციენტების შერჩევის ერთ-ერთი მეთოდი.

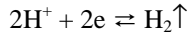
ჟანგვა-აღდგენის ნახევარრეაქციებად წარმოდგენა ფორმალურ ხასიათს არ ატარებს, მას აქვს განსაზღვრული ფიზიკური არსი: ელექტრონების გადატანა დონორიდან (აღმდგენიდან) აქცეპტორზე (მჟანგავზე) შეიძლება წარიმართოს იმ შემთხვევაშიც, როცა აღმდგენი და მჟანგავი მოთავსებულია სხვადასხვა ჭურჭელში და შეერთებულია მარილოვანი ხიდით (KCl-ის ნაჯერი ხსნარით). თუ თითოეულ ჭურჭელში მოვათავსებთ ელექტროდებს და შევაერთებთ მათ გამტარის საშუალებით პოტენციომეტრთან ან გალვანომეტრთან, ისრის გადახრა გვიჩვენებს დენის გადატანას აღმდგენიდან – მჟანგავისკენ.

ჟანგვა-აღდგენის პროცესის მიმდინარეობა დამოკიდებული არ არის მისი განხორციელების გზაზე – ე.ი. იმაზე, უშუალოდ ორ ნივთიერებას შორის წარიმართება პროცესი, თუ გალვანურ ელემენტში.

ჟანგვა-აღდგენის პროცესები გამოირჩევა თავისი მექანიზმის სირთულით. პროცესი ყოველთვის არ მიდინარეობს რეაქციის შემაჯამებელი განტოლების შესაბამისად, რადგან ჟანგვა-აღდგენის პროცესის დროს წარმოიქმნება შუალედური ნაერთები, რომლებიც არამდგრადია და სწრაფად გარდაიქმნებიან საბოლოო პროდუქტებად.

რედოქს-პოტენციალი. ჟანგვა-აღდგენის უნარის რაოდენობრივ მახასიათებლად შემოღებულია რედოქს-პოტენციალის სიდიდე – E. ექსპერიმენტულად (უშუალოდ) მისი გაზომვა შეუძლებელია. ამისათვის საზღვრავენ ორი ისეთი წყვილის ელექტროდულ პოტენციალთა სხვაობას, რომელთაგან ერთ-ერთი მიღებულია ათვლის ნერტილად. ასეთ შესაძარბებელ ელექტროდად მიჩნეულია წყალბადის სტანდარტული ელექტროდი. იგი წარმოადგენს ახლად გა-

მოყოფილ ე.წ. „პლატინის შავათი“ მოსევადებულ პლატინის ფიტრფიტას, რომელიც მოთავსებულია ჭურჭელში; ჭურჭელში ჩასხმულია 1,25 N მჟავას ხსნარი ($a_{H^+} = 1$) და ფირფიტა გაჯერებულია აირადი წყალბადით 1 ატმოსფერული წნევის ქვეშ. წყალბადის ნახევარელექტროდზე მიმდინარეობს:



როცა $a_{H^+} = 1$ და წნევა (აირადი H_2) უდრის 1 ატმოსფეროს. $E_{2H^+/H_2} = 0$; ასეთ პირობებში გალვანურ წყვილში (რომელიც შედგება წყალბადის ნახევარელექტროდისა და საძიებელი რედოქს-წყვილისაგან) აღძრული ელექტრომამოძრავებელი ძალა (ემძ) წარმოადგენს საძიებელი წყვილის ნორმალურ სტანდარტულ, რედოქს-პოტენციალს.

ამრიგად, სტანდარტული პოტენციალი (E^0) არის რედოქს-სისტემის პოტენციალი, როდესაც ელექტროდებზე მიმდინარე რეაქციაში ყველა მონაწილე ნივთიერების (კომპონენტის) აქტივობა ერთის ტოლია.

მრავალი რედოქს-სისტემისთვის პოტენციალთა რიცხვითი მნიშვნელობები გაზომილია ან გამოთვლილია თერმოდინამიკური მონაცემებიდან და მოცემულია სახელმძღვანელოების ან ცნობარების ცხრილებში. მაგ., $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77$ ვ; $E_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} = -0,1$ ვ. „±“ ნიშნებს

განაპირობებს წყალბადის ელექტროდის მიმართ საძიებელი მორეაგირე კომპონენტების ელექტრონებისადმი სწრაფვის ენერგიათა თანაფარდობა.

რედოქს-პოტენციალი წარმოადგენს სისტემის ჟანგვა-აღდგენითი უნარის მახასიათებელ სიდიდეს და ნერნსტის განტოლებით გამოსახება შემდეგნაირად:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{დაჟ.}}{a_{აღდ.}} \quad (10.2.1),$$

სადაც E – არის საძიებელი რედოქს-

სისტემის პოტენციალი, წონასწორობის მომენტში და გამოსახება ვოლტებში (ვ); E^0 – სისტემის სტანდარტული ნორმალური პოტენციალი, როცა $a_{დაჟ.} = a_{აღდ.} = 1$; R – უნივერსალური მუდმივა; $R = 8,3144$ ჯ/მოლი·გრად; T – აბსოლუტური ტემპერატურა – $T = 273$ K; F – ფარადეის რიცხვი, $F = 96500$ კულონი; n – ნახევარეაქციებში მონაწილე ელექტრონების რაოდენობა.

აღნიშნული მუდმივების შეტანის და ათნილადურ ლოგარითმზე გადასვლისას 20°C-ზე $E=E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ლაჟ.ფ.}}}{a_{\text{ალდ.ფ.}}}$. (10.2.2)

ზოგიერთი ჟანგვა-აღდგენის რეაქციის მიმდინარეობა დამოკიდებულია წყალბადიონთა კონცენტრაციაზე, რაც შესაბამისად აისახება განტოლებებში:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ლაჟ.ფ.}}}{a_{\text{ალდ.ფ.}}} \cdot a_{\text{H}^+}^m \quad (10.2.3), \text{ სადა: } m - \text{ არის რეაქციაში მო-}$$

ნაწილე წყალბად-იონთა რიცხვი.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ლაჟ.ფ.}}}{a_{\text{ალდ.ფ.}}} \cdot a_{\text{H}^+}^m \quad (10.2.4)$$

მაგ., რეაქციისათვის: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$;

$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (10.2.5)$$

როცა დაჟანგული ან აღდგენილი ფორმა აირადი ან მყარი ნივთიერებაა, მაშინ მათი აქტიური კონცენტრაცია მიჩნეულია ერთის ტოლად და არ შედის ნერნსტის განტოლებაში. მაგ., როცა აღდგენილი ფორმა მყარი ნივთიერებაა, მაშინ:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{ლაჟ.ფ.}} \quad (10.2.6), \text{ როცა მყარია დაჟანგული ფორმა, მაგ.:}$$

$$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}; \text{ მაშინ: } E = E^0_{\text{S}/\text{S}^{2-}} - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{S}^{2-}} \quad (10.2.7) \text{ და სხვა.}$$

სტანდარტული პოტენციალი გამოხატავს მჟანგავის სწრაფვას ელექტრონისადმი, ე.ი. მის ჟანგვით უნარს. რაც უფრო მეტია (უფრო დადებითია) ჟანგვა-აღდგენის წყვილის პოტენციალი, მით უფრო ძლიერი მჟანგავია მისი დაჟანგული ფორმა და მით უფრო სუსტი აღმდგენია მისი აღდგენილი ფორმა. მაგ., წყვილების $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77$ ვ; $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36$ ვ; შედარებიდან ჩანს, რომ ჟანგვითი უნარი უფრო მეტად აქვს გამოვლენილი Cl_2 -ს, ვიდრე Fe^{3+} -ს. შესაბამისად, Fe^{2+} უფრო ძლიერი აღმდგენია, ვიდრე Cl^- ; სტანდარტული პოტენციალის გაზრდას შეესაბამება ჟანგვითი უნარის გაძლიერება და პირიქით, შემცირება – ჟანგვითი უნარის შესუსტებას.

აქედან გამომდინარე, სტანდარტულ პოტენციალთა მწკრივში, ძლიერი მჟანგავები მოთავსებულია დასაწყისში, ძლიერი აღმდგენები – ბოლოში. მაგ., ყველაზე ძლიერი მჟანგავია F_2 . $E_{F_2/2F^-}^0 = +2,87$ ვ.

MnO_4^- – მჟავა გარემოში $E_{MnO_4^-+8H^+/Mn^{2+}}^0 = 1,51$ ვ და სხვ. ძლიერი აღმდგენლებია: ტუტე და ტუტემინათა ლითონები, Al , Zn , AsH_3 , V^{2+} , Ti^{3+} , Sn^{2+} , S^{2-} და სხვ. F^- – პრაქტიკულად არ ავლენს აღდგენით უნარს, რადგან ვერც ერთი მჟანგავი ვერ ართმევს მას ელექტრონს. მისი განმუხტვა ხდება მხოლოდ ელექტროლიზური გზით.

პოტენციალის სიდიდის მიხედვით შეიძლება თვისებრივად გაირკვეს რედოქს-პროცესის მიმართულება. ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები მიმდინარეობს უფრო სუსტი მჟანგავის წარმოქმნისაკენ; მაშასადამე, თუ $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0 > 0$ (სადაც E_1^0 და E_2^0 არის პირველი და მეორე წყვილის სტანდარტული პოტენციალი), მაშინ რეაქცია წარიმართება მარცხნიდან მარჯვნივ; ხოლო თუ $\Delta E < 0$, მარჯვნიდან მარცხნივ. მაგალითად, რეაქცია Fe^{3+} -სა და I^- შორის: $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$; $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77$ ვ; $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$; $E_{I_2/2I^-}^0 = +0,53$. სხვაობა $\Delta E = +0,24$ ვ > 0 ; ე.ი. რეაქცია წარიმართება თავისუფალი იოდის გამოყოფისაკენ: $2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$.

მაშასადამე, **თვისებრივად რედოქს-პროცესების** მიმართულების გასარკვევად საჭიროა ერთმანეთს შევადაროთ სტანდარტული პოტენციალების მნიშვნელობები და დავეყრდნოთ შემდეგ მოსაზრებებს:

I. ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალი რედოქს-პროცესების რაოდენობრივი მახასიათებელია;

II. ორი ჟანგვა-აღდგენის წყვილიდან ის წარმოადგენს ძლიერ მჟანგავს, რომლის სტანდარტული პოტენციალის მნიშვნელობა უფრო დადებითია;

III. რაც უფრო მეტია სტანდარტული პოტენციალის მნიშვნელობა, მით უფრო მკვეთრადაა გამოვლენილი ჟანგვის უნარი და ნაკლებად – აღდგენის უნარი;

IV. ჟანგვა-აღდგენის პროცესი მიმდინარეობს უფრო სუსტი მჟანგავის წარმოქმნისკენ;

V. რაც უფრო დიდია წყვილთა პოტენციალებს შორის სხვაობა (ΔE^0), მით უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს რეაქცია მარცხნიდან მარჯვნივ და პირიქით (სხვა თანაბარ პირობებში).

10.3 რედოქს-სისტემის წონასწორობის კონსტანტები და წონასწორობაზე მოქმედი ფაქტორები

რედოქს-სისტემაში მიმდინარე პროცესის

$$\text{დამჟანგ.}_1 + \text{აღმდგ.}_2 \rightleftharpoons \text{აღმდგ.}_1 + \text{დამჟანგ.}_2 \quad (10.3.1)$$

წონასწორობის კონსტანტა გამოისახება:

$$K = \frac{a_{\text{დამჟანგ.}_2} \cdot a_{\text{აღმდგ.}_1}}{a_{\text{დამჟანგ.}_1} \cdot a_{\text{აღმდგ.}_2}} \quad (10.3.2)$$

(10.3.1) პროცესის ნახევარრეაქციებია:

$$\text{დაჟ.}_1 + e \rightleftharpoons \text{აღ.}_1 \quad (10.3.3)$$

$$\text{აღ.}_2 - e \rightleftharpoons \text{დაჟ.}_2$$

ნერნსტის განტოლების თანახმად:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{დაჟ.}_1}}{a_{\text{აღ.}_1}} \quad (10.3.4)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{დაჟ.}_2}}{a_{\text{აღ.}_2}} \quad (10.3.5)$$

წონასწორობის მომენტში: $E_1 = E_2$. მაშინ:

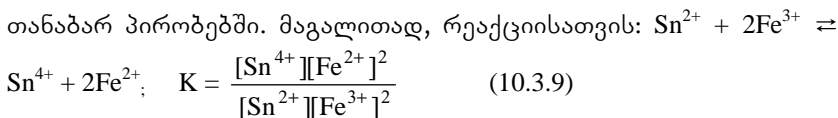
$$E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{დაჟ.}_1}}{a_{\text{აღ.}_1}} = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{დაჟ.}_2}}{a_{\text{აღ.}_2}} \quad (10.3.6)$$

გარდაქმნების შემდეგ: $E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{დაჟ.}_2} \cdot a_{\text{აღ.}_1}}{a_{\text{დაჟ.}_1} \cdot a_{\text{აღ.}_2}} = \frac{RT}{nF} \ln K$;

მაშასადამე, $\ln K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{RT}$; (10.3.7) მუდმივი სიდიდეების მნიშვნელობების შეტანის შემდეგ, 20°C გვექნება:

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059} \quad (10.3.8)$$

როგორც (10.3.8) ფორმულიდან ჩანს, რაც უფრო მეტია ორი წყვილის რედოქს-პოტენციალებს შორის განსხვავება (სხვაობა), მით უფრო დიდია წონასწორობის კონსტანტას – K-ს მნიშვნელობა და, შესაბამისად, რეაქცია წარმართება მარცხნიდან მარჯვნივ სხვა



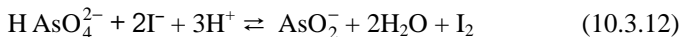
შესაბამისად, ნყვილებისთვის

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} &= 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \\ E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{aligned} \right\} \quad (10.3.10)$$

წონასწორობის მომენტში: $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ (10.3.11)

$$\lg K = \frac{(0,77 - 0,15)^2}{0,059} \approx 21. \quad K = 10^{21}; K \gg 0, \text{ მაშასადამე, რეაქცია პრაქ-}$$

ტიკულად ბოლომდე მიდის. თუ $K \ll 0$ (დიდი არაა), ე.ი. ნყვილების პოტენციალებს შორის სხვაობა მცირეა, მაშინ რეაქცია ბოლომდე არ წავა. ასეთ შემთხვევაში რეაქციის სრული წარმართვისთვის უნდა შევექმნათ სათანადო პირობები (მორეაგირე კომპონენტთა კონცენტრაცია, ხსნარის pH და ა.შ.). მაგალითად, რეაქცია, რომელსაც იყენებენ დარიშხანის(V) იდენტიფიკაციისა და განსაზღვრისთვის:



$$\Delta E^0 = 0,559 - 0,535 = 0,024 \text{ ვ. } \lg K = \frac{\Delta E^0 \cdot n}{0,059} = \frac{0,024 \cdot 2}{0,059} = 0,83$$

$K = 10^{0,83} = 6,8$. ეს სიდიდე ძალიან მცირეა. ამიტომ რეაქციის მარცხნიდან მარჯვნივ წარმართვისათვის საჭიროა I^- -იონების სიჭარბე (პრაქტიკულად ეს რეაქცია მიმდინარეობს მჟავა გარემოში იოდ-იონების დიდი სიჭარბისას).

მაშასადამე, რედოქს-პროცესის წონასწორობის კონსტანტას გამოყენებით შეიძლება გავარკვიოთ რეაქციის მიმართულება და სიღრმე.

მხედველობაში უნდა მივიღოთ:

1) სტანდარტული პოტენციალებით სარგებლობა მიზანშეწონილია იმ შემთხვევაში, თუ სისტემაში არ ხდება ელექტროსტატიკური და ქიმიური ზემოქმედება. წინააღმდეგ შემთხვევაში უნდა ვისარგებლოთ სისტემის რეალური (ფორმალური) პოტენციალების მნიშვნელობებით;

2) წონასწორობის კონსტანტების მნიშვნელობის სიდიდე ჯერ კიდევ არ წარმოადგენს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის დიდი სიჩქარით მიმდინარეობის გარანტიას;

3) როგორც ცნობილია, $\Delta G = -RT \ln K$; თავის მხრივ, რედოქს-სისტემაში K დაკავშირებულია სტანდარტულ პოტენციალთან. აქედან გამომდინარე, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \frac{(E_{\text{დაჟ.ფ.}}^0 - E_{\text{აღდგ.ფ.}}^0) \cdot nF}{RT} = -E^0 nF \quad (10.3.13). \text{ აქედან } E^0 = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (10.3.14)$$

აქ E^0 არის ელექტრომამოძრავებელი ძალა (რედოქსი წყვილების სტანდარტულ პოტენციალთა სხვაობა); n – ელექტრონების რიცხვი, ხოლო ΔG – გიბსის ენერგია.*

(10.3.14) განტოლების გამოყენებით შეიძლება განვსაზღვროთ წონასწორობის კონსტანტა და ემძ, თუ ცნობილია გიბსის სტანდარტული ენერგია.

რედოქს წონასწორობაზე მოქმედი ფაქტორები. რეალურ სისტემაში ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალის სიდიდეზე და, შესაბამისად, რეაქციის მიმართულებასა და სიღრმეზე დიდ გავლენას ახდენს: 1) ელექტროსტატიკური ძალები; 2) კონკურენტული ქიმიური რეაქციები.

1) რედოქს-სისტემაში დაჟანგული ფორმის მუხტის სიდიდე მეტია აღდგენილი ფორმის მუხტის სიდიდეზე. ამის გამო, იონური ძალის გავლენით აქტიურობა სხვადასხვა ხარისხით იცვლება. $a \neq C$. ე.ი. აქტიური კონცენტრაცია აღარ არის საერთო კონცენტრაციის ტოლი.

$$\left. \begin{aligned} a_{\text{დაჟ.ფ.}} &= [\text{დაჟ.ფ.}] \cdot f_{\text{დაჟ.ფ.}} \\ a_{\text{აღდგ.ფ.}} &= [\text{აღდგ.ფ.}] \cdot f_{\text{აღდგ.ფ.}} \end{aligned} \right\} \quad (10.4.1)$$

შევიტანოთ ნერნსტის განტოლებაში და გვექნება:

$$E = E^0_{\text{დაჟ.ფ./აღდგ.ფ.}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{დაჟ.ფ.}] f_{\text{დაჟ.ფ.}}}{[\text{აღდგ.ფ.}] f_{\text{აღდგ.ფ.}}} \quad (10.4.2)$$

*) ერთი მოლი ნივთიერების ელექტროქიმიური გარდაქმნებისთვის საჭირო მუშაობა (A) წარმოადგენს გიბსის ენერგიას: $A = -\Delta G = nF \cdot \dots$ ნიშანი მიუთითებს პროცესის თვითნებურ მსვლელობას.

$$E = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{დაჟ.ფ.}}}{f_{\text{აღდ.ფ.}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{დაჟ.ფ.}]}{[\text{აღდ.ფ.}]} \quad (10.4.3)$$

როცა $[\text{დაჟ.ფ.}] = [\text{აღდ.ფ.}] = 1$ მოლი/ლ, მაშინ

$$E^0' = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{დაჟ.ფ.}}}{f_{\text{აღდ.ფ.}}} \quad (10.4.4)$$

სადაც E^0' წარმოადგენს რეალურ (ფორმალურ) პოტენციალს, რომელშიც შედის დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების აქტივობის კოეფიციენტები. მაშასადამე, რეალური პოტენციალი დამოკიდებულია ხსნარის იონურ ძალაზე. თუ იონური ძალა ძალიან მცირეა

და შეიძლება მისი გამორიცხვა, მაშინ, $E^0 = E^0'$ (20°C) და ნერნსტის განტოლება გამარტივდება:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{დაჟ.ფ.}]}{[\text{აღდ.ფ.}]} \quad (10.4.5)$$

თუ იონური ძალის გამორიცხვა არ შეიძლება, მაშინ სარგებლობენ (10.4.4) განტოლებით.

რედოქს-პოტენციალის სიდიდეზე გავლენას ახდენს დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების კონცენტრაციათა თანაფარდობის ცვლილება. თუ დაჟანგული ფორმის კონცენტრაცია 100-ჯერ აღემატება აღდგენილი ფორმის კონცენტრაციას, მაშინ სისტემის სტანდარტული პოტენციალი $-E^0$ გადააჭარბებს რეალურ სტანდარტულ პოტენციალს E^0' .

$$\frac{0,059}{n} \lg 100 = \frac{0,059 \cdot 2}{n} = 0,12/n \text{ ვოლტით.}$$

სისტემის პოტენციალზე არსებით გავლენას ახდენს ხსნარის pH.

pH-ის გავლენა: რედოქს-ნონასნორობა, რომელშიც მონაწილეობს H^+ , გამოისახება:

დაჟ.ფ. + $n\text{e}$ + $m\text{H}^+$ \rightleftharpoons აღდ.ფ.

$$E = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{დაჟ.ფ.}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{აღდ.ფ.}}};$$

$$E = E_{\text{დაჟფ./აღდფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+}^m + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{დაჟფ.}}}{a_{\text{აღდფ.}}} \quad (10.4.5)$$

როცა $a_{\text{დაჟფ.}} = a_{\text{აღდფ.}} = 1$.

$E^0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+}^m$ წარმოადგენს რეალურ პოტენციალს, რომელიც დამოკიდებულია H^+ -ის კონცენტრაციაზე. $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$, მაშინ:

$$E^0 = E_{\text{დაჟფ./აღდფ.}}^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (10.4.6).$$

როგორც ამ განტოლებიდან ჩანს, რედოქს-პოტენციალი დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე. pH-ის შემცირებით იზრდება სისტემის პოტენციალის მნიშვნელობა და პირიქით. მაგალითად, არსენატ-იონი, pH-ზე დამოკიდებულების მიხედვით, იერთებს პროტონს და წარმოქმნის სხვადასხვა რედოქს-წყვილს. პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობა იზრდება pH-ის გაზრდით. მაგალითად:

		pH	$E^0, \text{ვ}$
1.	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	< 2,3	0,56
2.	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,3-4,4	0,66
3.	$\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,4-9,2	0,88

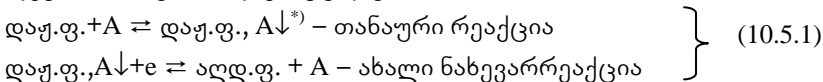
(1) რეაქციისათვის

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3} = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

თუ ჟანგვა-აღდგენით სისტემებში H^+ არ მონაწილეობს, მაშინ ის არ შედის ფორმალური პოტენციალის მნიშვნელობაში.

კონკურენტული რეაქციების გავლენა. 1. რედოქს სისტემაში გარეშე იონების თანაობისას ძირითად პროცესთან ერთად შეიძლება წარიმართოს სხვადასხვა კონკურენტული რეაქცია, მაგ., დალექვის, კომპლექსნარმოქმნის და სხვ.

ა). განვიხილოთ შემთხვევა, როცა გარეშე A კომპონენტი ნალექს წარმოქმნის დაჟანგულ ფორმასთან:



*) (დაჟ.ფ., A) თანაური რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ნალექია, რომლის $L_p = a_{\text{დაჟ.ფ.}} \cdot a$.

დაჟ.ფ.,A/აღდ.ფ. A სისტემის ახალი წყვილია. $E_{\text{დაჟ.ფ./აღდ.ფ. A}}^0$ – ახალი წყვილის სტანდარტული პოტენციალია, რომელიც თანაური რეაქციის კონსტანტას საშუალებით (ამ შემთხვევაში ახალი ნალექის ხსნადობის ნამრავლით – L_P) უკავშირდება ძირითად რედოქს-წყვილის პოტენციალს. ე.ი. ახალი ნალექისათვის:

$$a_{\text{დაჟ.ფ.}} \cdot a_A = L_{P_{\text{დაჟ.ფ. A}}} \quad (10.5.2). \text{ აქედან: } a_{\text{დაჟ.ფ.}} = \frac{L_{P_{\text{დაჟ.ფ. A}}}}{a_A} \quad (10.5.3) \text{ თუ}$$

ნერნსტის განტოლებაში შევიტანთ ამ მნიშვნელობას, გვექნება:

$$E = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{L_{P_{\text{დაჟ.ფ. A}}}}{a_A \cdot a_{\text{აღდ.ფ.}}} = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln L_{P_{\text{დაჟ.ფ. A}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_A \cdot a_{\text{აღდ.ფ.}}} \quad (10.5.4)$$

(10.5.4) გამოსახულების პირველი ორი წევრის ჯამი წარმოადგენს ახალი წყვილის დაჟ.ფ.,A/აღდ.ფ.,A – სტანდარტულ პოტენციალს.

ამრიგად, განტოლების (10.5.4) გამოყენებით შეიძლება გამოვთვალოთ სისტემის პოტენციალი, როცა დალექვის კონკურენტულ რეაქციაში ჩაბმულია დაჟანგული ფორმა.

ბ). თუ დალექვის კონკურენტულ რეაქციაში მონაწილეობს ალდგენილი ფორმა, მაშინ ანალოგიური გარდაქმნებით საბოლოოდ გვექნება:

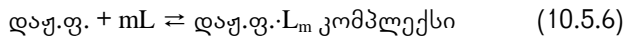
$$E_{\text{დაჟ.ფ. A/აღდ.ფ. A}} = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{L_{P_{\text{აღდ.ფ. A}}}} \quad (10.5.5)$$

მამასადამე, რაც უფრო მცირეა ალდგენილ ფორმასთან წარმოქმნილი ნალექის ხსნადობის ნამრავლი, მით უფრო დიდია შესაბამისი წყვილის სტანდარტული პოტენციალი.

II. რედოქს-პოტენციალი იცვლება აგრეთვე სისტემაში კომპლექსნარმოქმნის კონკურენტული რეაქციების გავლენით.

კომპლექსში შეიძლება შეკავშირდეს დაჟანგული და ალდგენილი ფორმა ცალ-ცალკე, ან ორივე ერთად.

ა) განვიხილოთ შემთხვევა, როცა L გარეშე ლიგანდი კომპლექსს წარმოქმნის დაჟანგულ ფორმასთან. ხსნარში L ლიგანდის შეტანისას წარიმართება:



ძირითადი ჟანგვა-ალდგენის ნახევარრეაქცია გამოსახება:

$$\text{დაჟ.ფ.} + ne \rightleftharpoons \text{აღდგ.ფ.} \quad (10.5.7)$$

კონკურენტული რეაქციის მიმდინარეობის შედეგად წარმოიქმნება ახალი წყვილი დაჟ.ფ.·L_m/აღდგ.ფ., რომლის პოტენციალთან დაკავშირებულია კონკურენტული კომპლექსწარმოქმნის კონსტანტა β (დავუშვათ, რომ μ=0).

$$\beta_{\text{დაჟ.ფ.} \cdot L_m} = \frac{[\text{დაჟ.ფ.} \cdot L_m]}{[\text{დაჟ.ფ.}] [L]^m} \quad (10.5.8)$$

აქედან განვსაზღვროთ [დაჟ.ფ.] – კონცენტრაცია:

$$[\text{დაჟ.ფ.}] = \frac{[\text{დაჟ.ფ.} \cdot L_m]}{\beta \cdot [L]^m} \quad (10.5.9)$$

შევიტანოთ მნიშვნელობები ნერნსტის განტოლებაში და გვექნება:

$$E_{\text{დაჟ.ფ./აღდგ.ფ.}} = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდგ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{დაჟ.ფ.} \cdot L_m]}{\beta \cdot [L]^m [\text{აღდგ.ფ.}]} \quad (10.5.10)$$

სათანადო გარდაქმნების შემდეგ მივიღებთ:

$$E_{\text{დაჟ.ფ./აღდგ.ფ.}} = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდგ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[L]^m} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{დაჟ.ფ.} \cdot L_m]}{[\text{აღდგ.ფ.}]} \quad (10.5.11)$$

(10.5.11) გამოსახულებიდან პირველი ორი წევრის ჯამი წარმოადგენს ახალი წყვილის დაჟ.ფ.·L_m/აღდგ.ფ. პოტენციალს, ხოლო პირველი სამი წევრის ჯამი რეალურ (ფორმალურ) პოტენციალს, რომელიც დამოკიდებულია ხსნარში L-ლიგანდის კონცენტრაციაზე. როცა [დაჟ.ფ.] = 1 მოლ./ლ, [აღდგ.ფ.] = 1 მოლ./ლ, მაშინ ფორმალური (რეალური) პოტენციალი

$$E^0' = E_{\text{დაჟ.ფ./აღდგ.ფ.}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[L]^m} \quad (10.5.12)$$

მაშასადამე, როცა დაჟანგული ფორმა მონაწილეობს კონკურენტულ კომპლექსწარმოქმნაში, მაშინ მცირდება სისტემის პოტენციალი და მით უფრო მეტად, რაც უფრო დიდია წარმოქმნილი კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტა.

ბ) თუ კომპლექსნარმოქმნაში მონაწილეობს ალდგენილი ფორმა, მაშინ: ალდ.ფ. + $L_m \rightleftharpoons$ ალდ. L_m (ახალი კომპლექსი).

კომპლექსნარმოქმნის კონსტანტა: $\beta = \frac{[\text{ალდ.ფ.} \cdot L_m]}{[\text{ალდ.ფ.}][L_m]^m}$, აქედან:

$$[\text{ალდ.ფ.}] = \frac{[\text{ალდ.ფ.} \cdot L_m]}{\beta[L_m]^m} \quad (10.5.13)$$

თუ ცნობილია დაჟ.ფ.-ის და კომპლექსის (ალდ.ფ. $\cdot L_m$) კონცენტრაციები: [დაჟ.ფ.] = 1 მოლი/ლ და [ალდ.ფ. $\cdot L_m$] = 1 მოლი/ლ და შევიტანთ ამ მნიშვნელობებს ნერნსტის განტოლებაში, გვექნება:

$$E^0 = E^0_{\text{დაჟ.ფ./ალდ.ფ.}} + \frac{RT}{nF} \ln \beta + \frac{RT}{nF} \ln [L]^m \quad (10.5.14)$$

აქედან ჩანს, რომ კომპლექსში ალდგენილი ფორმის შეკავშირების შედეგად მით უფრო მეტად, იზრდება სისტემის რეალური პოტენციალი რაც უფრო დიდია ალდგენელთან წარმოქმნილი კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტა.

ამრიგად, კომპლექსთა მდგრადობის კონსტანტებით და ლიგანდის კონცენტრაციის გამოყენებით შეგვიძლია გამოვთვალოთ რეალური პოტენციალის სიდიდე და პირიქით – პოტენციალის გაზომვით კომპლექსთა მდგრადობის კონსტანტები და ხსნადობის ნამრავლი.

10.4. ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები.

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

მაგალითი №1. დანერეთ H_2SO_4 -ის თანაობისას, რკინასა(II) და აზოტმჟავას შორის მიმდინარე რედოქს-რეაქციები სტანდარტული პოტენციალის მნიშვნელობის გამოყენებით.

ამოხსნა

მოც. გამოსავალი ნივთიერებები: Fe(II), HNO_3 და H_2SO_4 . უ.გ. როგორ მიმდინარეობს რეაქცია?

დაჟანგულობის ხარისხი შეიძლება შეიცვალოს: S, N, Fe(II). Fe^{2+} შეიძლება დაიჟანგოს Fe^{3+} -მდე ან ალდგეს Fe^0 -მდე.

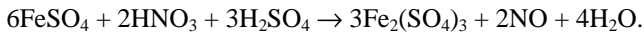
$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ ვ; ხოლო $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77$ ვ; ხსნარში არაა კომპონენტები, რომელთა $E^0 < -0,43$ ვ. ამიტომ, Fe^0 -ის წარმოქმნა გამორიცხ-

ხელია. ნივთიერება, რომლის $E^0 > 0,77$ ვ, ამ სისტემაში არის $E_{NO_3^-/NO}^0 = 0,95$. მაშასადამე, მიდის პროცესი: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$; და $NO_3^- \rightarrow NO$. H_2SO_4 -ში $E_{SO_4^{2-}/SO_2}^0 = 0,1$ ვ; ე.ი. უანგვა-აღდგენის პროცესში მონაწილეობენ: $Fe(II)$ და $N(IV)$, რადგან მათ პოტენციალებს შორის სხვაობა:

$0,95 - 0,77 = 0,18$ ვ. რეაქციის საბოლოო პროდუქტია Fe^{3+} და NO . შევადგინოთ ნახევარრეაქციები:

$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$; $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$; მაშინ გაერთიანებული რეაქცია გამოისახება განტოლებით:

$3 Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$. მოლეკულური ფორმით:



მაგალითი #2. გამოთვალეთ სისტემის $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ რეალური პოტენციალი 2M ამონიუმის ფთორიდის თანაობისას.

ამოხსნა

მოც. $C_{NH_4F} = 2M$. უ.გ. $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = ?$

ვინაიდან NH_4F -ის კონცენტრაცია ხსნარში საკმაოდ დიდია, შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ ხსნარში დომინირებს $[FeF_5]^{2-}$; ე.ი.

$Fe^{3+} + 5F^- \rightleftharpoons [FeF_5]^{2-}$; ცნობარის ცხრილებიდან ვპოულობთ კომპლექსის $\beta = 1,2 \cdot 10^{17}$;

$$E^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \beta + 0,0591 \lg \frac{1}{[F^-]^5} = 0,77 + 0,0591 \lg 1,2 \cdot 10^{17} + 0,0591 \lg \frac{1}{(2)^5} = -0,21 \text{ ვ.}$$

მაგალითი №3. გამოთვალეთ სისტემის AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} რეალური პოტენციალი, თუ $pH=8,0$.

ამოხსნა

მოც.: $pH=8,0$; $[H^+] = 10^{-8}$ მოლი/ლ.

უ.გ. AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} სისტემის რეალური პოტენციალი $E^0 = ?$

ჟანგვა-აღდგენის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად:

$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$. შესაბამისად, სისტემის პოტენციალი

$$E'_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} \cdot [\text{H}^+]^2 = E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]}; \quad [\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{AsO}_3^{3-}];$$

ცხრილის მონაცემით $E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57$ ვ. მაშინ

$$E'_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0,57 - 0,47 = 0,10 \text{ ვ};$$

მაგალითი №4. როგორი მიმართულებით წარიმართება რეაქცია

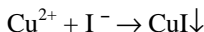
Cu^{2+} და I^- -ს შორის, თუ $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16$ ვ; $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,53$ ვ;

$$L_{\text{PCuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

ამოხსნა

$$\text{მოც.: } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ ვ}; E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,53 \text{ ვ. } L_{\text{PCuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

წყვილების სტანდარტული პოტენციელების შედარებიდან ჩანს, რომ Cu^{2+} და I^- -ს შორის პირდაპირი რეაქცია არ უნდა წარიმართოს. მაგრამ დაჟანგული ფორმა Cu^{2+} ჟანგვა-აღდგენის პროცესის დროს აღდგება $\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$. აღდგენილი ფორმა – Cu^+ დაჟანგ. აღდგ. მონაწილეობს დალექვის კონკურენტულ რეაქციაში:



გაერთიანებული პროცესი მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



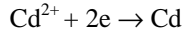
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{L_{\text{PCuI}}}{[\text{I}^-]}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]}{L_{\text{PCuI}}}; \quad \text{თუ დავუშ-$$

ებთ, რომ $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$ მოლი/ლ; $[\text{I}^-] = 0,1$ მოლი/ლ; მაშინ:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 + 0,059 \lg \frac{0,1 \cdot 0,1}{10^{-12}} = 0,74 \text{ ვ.}$$

მაშასადამე, დალექვის კონკურენტული რეაქციის გამო ხსნარში შემცირდა $[Cu^+]$ და, შესაბამისად, გაიზარდა სისტემის Cu^{2+}/Cu^+ -ის პოტენციალი. გადააჭარბა რა სისტემის I_2/I_1 პოტენციალს (0,53 ვ), რეაქცია წარიმართება I_2 -ის გამოყოფით (I).

მაგალითი №5. გამოვთვალოთ კომპლექსის $[CdL_4]^{2-}$ მდგრადობის კონსტანტა, თუ ცნობილია, რომ ნახევარრეაქციების:



$CdL_4^{2-} + 2e \rightarrow Cd + 4L^-$ სტანდარტული პოტენციალები შესაბამისად ტოლია -0,40 ვ; -0,958 ვ (L - არის ლიგანდი).

ამოხსნა

მოც.: $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40$ ვ; $E_{CdL_4^{2-}/Cd^{2+}}^0 = -0,958$ ვ;

უ-გ. $\beta_{CdL_4^{2-}} = ?$

$E_{CdL_4^{2-}/Cd}^{01} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{\beta_4}$; გავითვალისწინოთ მოცემული მო-

ნაცემები; მაშინ გვექნება: $-0,958 = -0,40 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{\beta_4}$; აქედან:

$$\lg \frac{1}{\beta_4} = \frac{0,558}{0,029} = 19,02; \beta_4 = 1,0 \cdot 10^{19}.$$

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები*

1. რა არის რედოქს-წყვილები? მოიყვანეთ მაგალითები;
2. რა არის პოტენციალი? სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი და რეალური (ფორმალური) პოტენციალი?
3. რას წარმოადგენს წყალბადის სტანდარტული ელექტროდი და რა გამოყენება აქვს მას?
4. რა კავშირია სტანდარტულ და რეალურ პოტენციალებს შორის?
5. რა ფაქტორები ახდენენ გავლენას რედოქს-სისტემებსა და პოტენციალის სიდიდეზე?
6. რა მნიშვნელობა აქვს სტანდარტული პოტენციალის სიდიდეს?

* სტანდარტული პოტენციალის მნიშვნელობები იხილეთ ცნობარის ცხრილში.

7. რა კონკურენტული ქიმიური რეაქციები შეიძლება წარიმართოს რედოქს-სისტემაში. მოიყვანეთ მაგალითები;

8. როგორ განვსაზღვროთ რედოქს-რეაქციის მიმართულება? მოიყვანეთ მაგალითები;

9. მოიყვანეთ ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების გამოყენების მაგალითები თვისებით ანალიზში;

10. შეიძლება თუ არა Sn(II)-ით აღდგეს: ა) $\text{Br}_2 - \text{Br}$ -მდე; ბ) Fe(III) – Fe(II)-მდე; გ) Fe(III) – Fe^0 -მდე; პასუხი დაასაბუთეთ;

11. შეუძლია თუ არა ლითონურ ტყვიას გამოაძევეს სპილენძი მისი მარილთა ხსნარიდან? გამოაძევდება თუ არა რკინა მისი მარილთა ხსნარიდან სპილენძით?

12. რას უდრის რედოქს-პოტენციალი წყვილების: Mn^{2+}/Mn , თუ Mn^0 -ის კონცენტრაცია ტოლია:

ა) 2 მოლი/ლ; ბ) 0,005 მოლი/ლ?

13. დაწერეთ რეაქციების განტოლებები, რომლებიც მიმდინარეობს: I^- და MnO_4^- -ს შორის მჟავა გარემოში. გაითვალისწინეთ რედოქს-პოტენციალები.

14. გათვალეთ სისტემის $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ რეალური პოტენციალი 0,05M KCl-ის ხსნარში.

15. როგორი მიმართულებით წარიმართება რეაქცია Fe^{3+} და I^- -ს შორის?

16. რას უდრის რედოქს-პოტენციალი:

კომპლექსნარმოქმნის წონასწორობა

11.1. კომპლექსნაერთების მნიშვნელობა და მათი გამოყენების სფეროები

წონასწორული პროცესებიდან, რომლებიც საფუძვლად უდევს ქიმიურ და ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდებს, ყველაზე ფართო გამოყენება პოვა კომპლექსნარმოქმნის რეაქციებმა. თანამედროვე ანალიზური ქიმია წარმოუდგენელია კომპლექსნაერთების და ორგანული რეაგენტების გამოყენების გარეშე.

კომპლექსნაერთები ფართოდ გამოიყენება:

1. ნივთიერების აღმოჩენისა და იდენტიფიკაციისთვის. მაგალითად, კალიუმის აღმოსაჩენად იყენებენ ნატრიუმის ჰექსანიტროკობალტატს, რომელიც ნეიტრალურ გარემოში K^+ -თან წარმოქმნის ყვითელი ფერის კრისტალურ ნალექს;

2. ნივთიერებების (იონების) დასაცვილებლად. ამ შემთხვევაში უმთავრესად გამოყენებულია კომპლექსნაერთების განსხვავებული მდგრადობა. მაგალითად, Cu^{2+} -ის და Cd^{2+} -ის დასაცვილებლად იყენებენ ციანიდებს. სპილენძის ციანიდური კომპლექსი უფრო მდგრადია ($\beta=5 \cdot 10^{27}$), ვიდრე კადმიუმისა ($\beta=1 \cdot 10^{17}$).

3. ნივთიერების (იონების) შესანიღბად. გარეშე იონების გავლენის თავიდან აცილებისთვის ფართოდ გამოიყენება როგორც არაორგანული, ისე ორგანულიგანდიანი კომპლექსები: მაგ., $Co(II)$ -ის აღმოჩენას ხელს უშლის $Fe(III)$. $Fe(III)$ -ის შესანიღბად იყენებენ ამონიუმის ან ნატრიუმის ფთორიდს, რომელიც $Fe(III)$ -თან იძლევა მდგრად უფერო კომპლექსს;

4. ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალის შეცვლისა და ნაკლებად მდგრადი ჟანგვითი ხარისხის მქონე იონების სტაბილიზაციისთვის. მაგალითად, კობალტის(II) სტაბილიზაციას ახდენენ NO_2^- -ით, როცა ის გადაჰყავთ მდგრად კომპლექსში – $[Co(NO_2)_6]^{3-}$;

5. ნალექების შერჩევითი გახსნისთვის. მრავალი ნალექი იხსნება კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნით. მაგალითად, HgS არ იხსნება

მჟავებსა და ტუტეში, მაგრამ ხსნადია KI-ში $K_2[HgI_4]$ -ის კომპლექსის წარმოქმნით და სხვა;

6. გრავიმეტრიაში ნივთიერების რაოდენობრივი განსაზღვრა დაფუძნებულია კომპლექსთა მცირედ ხსნადობაზე. ამ მხრივ გამოირჩევა ორგანულლიგანდიან ლითონთა კომპლექსები – ორთო-ოქსიქინოლინატები, დიმეთილგლიოქსიმატები, α -ნიტროზო- β -ნაფტოლატები და სხვ.;

7. ტიტრიმეტრულ ანალიზში, როგორც ტიტრანტები. მაგალითად, ეთილენდიამინტეტრაამარმჟავა და მისი ორჩანაცვლებული ნატრიუმის მარილი Na_2H_2Y (კომპლექსონ III). კომპლექსონები მრავალ ლითონთან წარმოქმნიან მდგრად კომპლექსებს და გამოიყენება მათი რაოდენობრივი განსაზღვრისთვის. ქლორიდ-იონის მერკურიმეტრული განსაზღვრა ემყარება ვერცხლისწყლის(II) ქლორიდული, ხოლო ფთორიდის განსაზღვრა – ფთორიდული კომპლექსების წარმოქმნას.

8. ფოტომეტრული, სპექტროფოტომეტრული ანალიზი დამყარებულია მიკროელემენტების (როგორც არაორგანული, ისე ორგანულილიგანდიანი) შეფერილი კომპლექსების შუქშთანთქმის გაზომვაზე (გამოყენებულია კომპლექსნაერთები წყალბადის ზეჟანგთან, ჰალოგენებთან, თიოციანიდებთან, პიროკატეხინთან, დითიზონთან, ალიზარინთან, პირიდინული რიგის აზოსაღებავებთან და ა.შ.);

9. ფართოდ გამოიყენება ელექტროქიმიურ ანალიზში კათოდზე გამოყოფილი ლითონის ნალექის თვისებების გასაუმჯობესებლად. პოლიგრაფიაში გამოიყენება იმ ლითონთა განსასაზღვრავად, რომელსაც მცირედ განსხვავებული ნახევარტალის პოტენციალები აქვს;

10. ექსტრაქციულ-ფოტომეტრულ, ექსტრაქციულ-ატომურ-აბსორბციულ მეთოდებში გამოიყენება ორგანულ გამხსნელებში ექსტრაგირებადი კომპლექსები, მაგ., დითიზონატები, ორთოოქსიქინოლინატები, დიმეთილდითიოკარბამინატები, პირიდინაზონაფტოლატები და სხვ.

მაშასადამე, კომპლექსნაერთები გამოყენებულია ქიმიური ანალიზის თითქმის ყველა სფეროში, რაც ძირითადად გაპირობებულია მათი მნიშვნელოვანი თვისებებით.

11.2. კომპლექსთა ძირითადი შემადგენელი კომპონენტები. კომპლექსთა კლასიფიკაცია

ქიმიურ ლიტერატურაში კომპლექსნაერთების შესახებ მრავალი განმარტებაა^{*)} ცნობილი, რომლებიც არსებითად არ განსხვავდება ერთმანეთისგან და არ წარმოადგენს აბსოლუტურად უნივერსალურს და სრულყოფილს. ყოველ მათგანში ყურადღება გამახვილებულია კომპლექსის ძირითად თვისებებზე ხოლო ამათგან, ქიმიური ანალიზისთვის მნიშვნელოვანია შემდეგი:

1) კომპლექსი რთული ნაერთია, შეუძლია დამოუკიდებლად იარსებოს კრისტალსა და ხსნარში;

2) კომპლექსების თვისებები მნიშვნელოვნად განსხვავდება მისი წარმომქმნელი კომპონენტების (იონების) თვისებებისგან, ე.ი. კომპლექსში შეკავშირებისას წარმოიქმნება ახალი ნივთიერება.

3) აქვს დისოციაციის ნაკლები უნარი. ნყალხსნარში წონასწორობაშია შემადგენელ კომპონენტებთან (იონებთან).

უკრაინელი მეცნიერის, **ა. ბაბკოს** მიხედვით, კომპლექსი არის ყველა ის რთული ჯგუფი, რომელიც ხსნარებში იმყოფება როგორც ერთიანი მთლიანი და თავისი თვისებებით განსხვავდება მისი წარმომქმნელი კომპონენტებისგან.

ანალიზურ ქიმიაში ძირითადად ამ თვისებებზეა დამყარებული ნივთიერებების თვისებითი და რაოდენობითი კვლევა. კომპონენტთა ურთიერთქმედება, რომელიც განაპირობებს მათი თვისებების ცვლილებებს, ხშირ შემთხვევაში, ხსნარებში მიმდინარეობს. გარდა ამისა, კრისტალურ მდგომარეობაში კომპლექსთა შესახებ მონოდებული ინფორმაცია ყოველთვის არ გამოდგება ხსნარებში კომპლექსთა ქცევის სწორი შეფასებისთვის. ამით აიხსნება ანალიტიკოსთა დაინტერესება ხსნარებში კომპლექსთა ქცევის შესწავლისადმი.

კომპლექსები შედგება ვაკანტური ორბიტალების მქონე ლითონის იონისა და ლიგანდისაგან და შეიცავს გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილის მქონე დონორ ატომებს, ან ატომთა ჯგუფებს.

კომპლექსის ცენტრში მოთავსებულია ლითონის იონი, ანუ ე.წ. „ცენტრალური კომპლექსწარმომქმნელი“, რომლის გარშემო კოორდინირებულია ლიგანდი თავისი დონორ-ატომებით. ლითონის იონთან უშუალოდ დაკავშირებული ლიგანდები ქმნიან შიგა კოორდინაციულ სფეროს, ხოლო იონები, რომლებიც კომპლექსს უკავშირდება

^{*)} ა. ვერნერის, ა. გრინბერგის, დ. და ნ. როსოტების, კ.ბ. იაციმირსკის, ა.კ. ბაბკოს და სხვა.

ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალებით – გარე სფეროს. მაგ., $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – შიგასფერული კომპლექსია, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – გარესფერული.

მაშასადამე, შიგა კოორდინაციულ სფეროში მოთავსებულ ცენტრალურ ლითონის იონს, რომელიც გარშემორტყმულია ანიონებით, ან მოლეკულებით, უწოდებენ კომპლექსნარმომქმნელს, ანუ კომპლექსის ბირთვს. კომპლექსნარმომქმნელის როლში ხშირადაა გარდამავალ ლითონთა იონები, იშვიათად – ანიონები, ან ნეიტრალური ატომები.

იონებს ან მოლეკულებს, რომლებიც კოორდინირდებიან ცენტრალური ატომის (კომპლექსნარმომქმნელის) გარშემო, უწოდებენ ლიგანდებს. ლიგანდები შეიძლება იყოს ანიონები: ჰალოგენიონები, OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ და სხვა, ნეიტრალური მოლეკულები: H_2O , NH_3 , CO , NO , N_2H_2 , $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ და სხვ.

კომპლექსნარმომქმნელი ლითონის იონის ძირითად მახასიათებელს წარმოადგენს კოორდინაციული ვალენტობა, ანუ **კოორდინაციული რიცხვი**. კოორდინაციული რიცხვი გვიჩვენებს კომპლექსის შიგა სფეროში ლიგანდების მიერ დაკავებული ადგილის რაოდენობას.

კოორდინაციული რიცხვი უფრო დიდია, ვიდრე კომპლექსნარმომქმნელი ლითონის დაჟანგულობის ხარისხი; რაც უფრო მეტია დაჟანგულობის ხარისხი, მით დიდია კოორდინაციული რიცხვი: მაგალითად, $[\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_2]^+$ და $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; უმუხტო ლიგანდები კომპლექსნარმომქმნელს უკავშირდებიან უფრო მეტი კოორდინაციით, ვიდრე მუხტიანები. მაგ., $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; ცნობილია კოორდინაციული რიცხვები: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,12. ხშირად გვხვდება 4 და 6 კოორდინაციულ რიცხვიანი კომპლექსები; იშვიათად – 2 და 8; კიდევ უფრო იშვიათად – 5 და 7.

კოორდინაციული რიცხვი განისაზღვრება ცენტრალური ლითონის ადგილმდებარეობით მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში. ერთი და იმავე ლითონისათვის ის იცვლება ლიგანდის თვისებების შესაბამისადაც. მაგ., კობალტის ქლორიდულ კომპლექსში – $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, კობალტის კოორდინაციული რიცხვია 4, ხოლო კომპლექს ამიაკატში – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – ექვსი. ანალოგიურად, $[\text{AlCl}_4]^-$ -ში ალუმინის კოორდინაციული რიცხვი ტოლია 4-ის; ფთორთან კომპლექსში იცვლება 1-6; $[\text{AlF}]^{2+}$; $[\text{AlF}_2]^+$; $[\text{AlF}_3]^0$; $[\text{AlF}_5]^{2-}$; $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

კოორდინაციული რიცხვი დამოკიდებულია აგრეთვე კომპლექსნარმომქმნელი ლითონის კატიონის და ლიგანდის ზომაზე. მაგ. ალუ-

მინი ჰალოგენიონთან (Cl^- , Br^- , I^-) ავლენს კოორდინაციულ რიცხვს – 4-ს; ხოლო შედარებით მცირე ზომის F^- -თან – 6-ს.

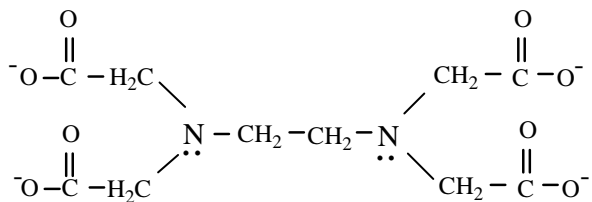
კატიონს ერთი და იგივე ლიგანდთან შეუძლია წარმოქმნას რამდენიმე კომპლექსი, იმისდა მიხედვით, თუ როგორია ცენტრალური ლითონის დაჟანგულობის ხარისხი, კოორდინაციული რიცხვი, ბუნება და ლიგანდის მუხტი. მაგ., მოლიბდენის ჟანგბადთან კომპლექსებს აქვთ სხვადასხვა შედგენილობა: MoO_x^{n+} , სადაც $x = 1, 2, 3$; $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$; მაგ.: $[\text{MoO}]^{3+}$, $[\text{MoO}_2]^+$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2]^{6+}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3]^{4+}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ და ა.შ.

ლითონის იონის გარშემო ლიგანდები განლაგებულია სამგან-ზომილებიან სივრცეში კოორდინაციული რიცხვის შესაბამისად და განაპირობებენ კომპლექსის სივრცულ სტრუქტურას. მაგ., როცა კოორდინაციული რიცხვია 2, კომპლექსს აქვს ხაზოვანი სტრუქტურა; 4 – ბრტყელი ტეტრაედრის ან კვადრატული; 6 – ოქტაედრის, 8 – დოდეკაედრის, ან ანტიპრიზმის და სხვ.

ლიგანდის ძირითად მახასიათებელს წარმოადგენს **ლიგანდის კოორდინაციული ტევადობა, დენტანტობა. კოორდინაციული ტევადობა** გვიჩვენებს შიგა კოორდინაციულ სფეროში ცენტრალური იონის გარშემო თითოეული ლიგანდის დაკავებულ კოორდინაციულ ადგილს; ხოლო ადგილის რაოდენობას გამოხატავს დენტანტობა^{*)}. ამრიგად, დენტანტობა შეესაბამება იმ კავშირთა რაოდენობას, რომლითაც ლიგანდი ბმულია ლითონის ცენტრალურ იონთან.

ლიგანდის დენტანტობას განაპირობებს ლიგანდში შემავალი დონორ-ატომების რაოდენობა. მონო, ანუ ერთდენტანტიანი ლიგანდები იკავებენ ერთ კოორდინაციულ ადგილს, ისინი შეიცავენ ერთ დონორ ატომს, მაგ.: H_2O , OH^- , F^- , NH_3 და ა.შ. ორდენტანტური, ანუ ბიდენტანტურია: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ეთილენდიამინი – $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 - \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} და სხვ. ცნობილია ოთხი, ხუთი და უფრო მეტდენტანტური ლიგანდები (ანუ პოლიდენტანტური ლიგანდები). ერთ-ერთი მათგანია ეთილენდიამინტეტრაამარ-მჟავას ორჩანაცვლებული ნატრიუმის მარილი – კომპლექსონ (III). იგი ექვსდენტანტური ლიგანდია. მისი ზოგადი ფორმულაა $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, სადაც Y არის:

^{*)} დენტანტობა წარმოსდგება ლათინურიდან „დენტანტუს“ – კბილიანი.



პოლიდენტანტური ლიგანდის ყველა დონორ-ატომის კომპლექსნარმოქმნაში მონაწილეობა დამოკიდებულია ლითონის იონის კოორდინაციულ ტევადობასა და ლიგანდის სტრუქტურაზე. მაგალითად, ლიგანდის დონორ ატომებს ისეთი განლაგება უნდა ჰქონდეთ, რომ შეეძლოთ ცენტრალური ლითონის იონის გარშემო ერთდროული კოორდინირება. მაგ., ჰიდრაზინი, რომელიც შეიცავს აზოტის ორ დონორ ატომს ლითონის იონის გარშემო იკავებს ერთ კოორდინაციულ ადგილს, მაშინ როცა ეთილენდიამინი ლითონის იონს უკავშირდება ორივე აზოტით. ეს იმიტაა გაპირობებული, რომ ჰიდრაზინში აზოტის ატომებს შორის მანძილი მცირეა. არ არის იმის შესაძლებლობა, რომ ორივე აზოტი ერთდროულად დაუკავშირდეს ლითონის კატიონს. ეთილენდიამინში აზოტებს შორის მანძილი შედარებით დიდია და შესაბამისად კოორდინაციის შესაძლებლობაც გაზრდილია.

პოლიდენტანტურ ლიგანდებს უმთავრესად წარმოადგენს ორგანული ნივთიერებები, რომლებიც შეიცავენ OH, -SH; =COOH; -SO₃H, -AsH₂ და სხვ.

კომპლექსის მუხტს განაპირობებს კოორდინაციული რიცხვი და ლიგანდის მუხტი. თუ ლითონის კატიონთან კოორდინირებულია ნეიტრალური ლიგანდები (H₂O, NH₃), მაშინ კომპლექსს აქვს დადებითი მუხტი, რომელიც კატიონის მუხტის ტოლია: [Cu(NH₃)₆]²⁺; [Ag(NH₃)₂]⁺ და ა.შ. თუ კოორდინირებული ანიონის მუხტი ლითონის იონის მუხტის ტოლია, კომპლექსი ნეიტრალურია: [Fe(CNS)₃]⁰; უარყოფითი მუხტი კომპლექსს მაშინ აქვს, როცა უარყოფითმუხტიანი ლიგანდების რიცხვი გაცილებით მეტია ცენტრალური ლითონის კატიონის მუხტზე. მაგ., [AlF₆]³⁻, [Ca(SO₄)₂]²⁻ და ა.შ.

კომპლექსთა კლასიფიკაცია. კომპლექსთა კლასიფიკაცია ემყარება სხვადასხვა პრინციპს.

1. კომპლექსის მუხტის მიხედვით განასხვავებენ:

- ა) ნეიტრალურ - [Pt(NH₃)₂Cl₂]⁰; ბ) კატიონურ - [Co(NH₃)₄]²⁺;
- გ) ანიონურ - [Fe(CN)₆]⁴⁻ კომპლექსებს;

II. ლიგანდის ტიპის მიხედვით:

ა) ერთნაირლიგანდიანი კომპლექსები: $[HgI_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ და ა.შ.

ბ) სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსები: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$, $[Al(H_2O)_3(OH)_3]^0$, $[Cu(H_2O)_5NH_3]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ და სხვ.

III. ლიგანდის დონორ-აქტომების მიხედვით:

ა) ჟანგბადმემცველი ლიგანდიანი კომპლექსები: $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ და ა.შ.

ბ) აზოტმემცველი ლიგანდიანი კომპლექსები: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ და სხვ.

IV. კომპლექსნარმომქმნელი ცენტრალური ატომის რიცხვის მიხედვით:

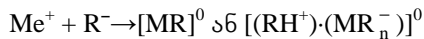
ა) მონობირთვული კომპლექსები, რომლებიც შიგა კოორდინაციულ სფეროში შეიცავს ლითონის ერთ ატომს (ზემოთ დასახელებული ყველა კომპლექსი მონობირთვულია);

ბ) მრავალბირთვული, ანუ პოლიბირთვული კომპლექსი, რომელიც შეიცავს ლითონის ორ ან მეტ ატომს. მაგ., $[Al_2Cl_6]$; $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$ და სხვ.

მრავალბირთვული კომპლექსებიდან ანალიზური მნიშვნელობა აქვს პოლიმჟავებს და პოლისულფიდებს.

ის ლიგანდი, რომელიც უშუალოდ არის დაკავშირებული ლითონის ცენტრალურ ატომთან – შეადგენს კომპლექსის შიგა სფეროს, ხოლო ის, რომელიც კომპლექსს უკავშირდება ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალებით, ქმნის გარე სფეროს და წარმოქმნის შიგა და გარე სფერულ კომპლექსებს.

V. იონური ასოციატები, რომლებიც წარმოიქმნებიან ე.წ. „მსხვილი კატიონების“ და „მსხვილი ანიონებისაგან“, ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალებით და წარმოადგენენ ელექტრონიტრალურ ნაერთებს:



იონური წყვილი

დიდი ზომის ე.წ. „მსხვილი კატიონებია“: $(C_6H_5)_4As^+$ – ტეტრაფენილარსონიუმი; $(C_4H_9)_3NH^+$ – ტრიბუტილამინი, $(C_6H_5)_4P^+$ – ტეტრაფენილფოსფონიუმი, ლითონთა კომპლექსური კატიონები მაგ., $[Fe(phen)_3]^{2+}$ *) – რკინის ფენანტროლინატი და სხვ.

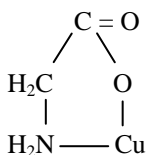
„მსხვილი ანიონებია“: არაორგანული ერთმუხტიანი მჟავების ანიონები: ClO_4^- , ReO_4^- , $SbCl_6^-$ და ა.შ.

*) „phen“ აღნიშნავს ფენანტროლინის მოლეკულას.

იონური ასოციაცი კარგად ექსტრაგირდება ორგანულ გამხსნელში, აქვს ინტენსიური მდგრადი შეფერილობა და ფართოდ გამოიყენება ქიმიურ ანალიზში.

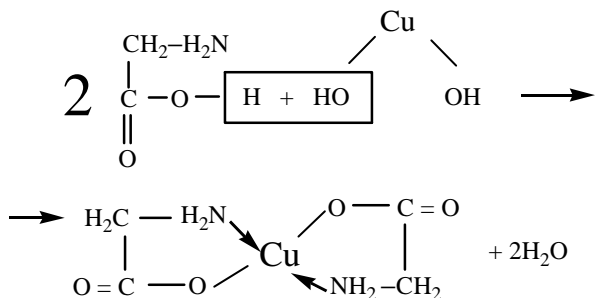
11.3. კომპლექსნაერთების წარმოქმნის მექანიზმი, მდგრადობის გამსაზღვრელი ფაქტორები

კომპლექსთა წარმოქმნის მექანიზმი. კომპლექსნაერთები, რომლებშიც ლიგანდი იკავებს ერთ კოორდინაციულ ადგილს, წარმოადგენენ მარტივ კომპლექსებს. როცა პოლიდენტანტური ლიგანდი ერთ ცენტრალურ ატომს რამდენიმე ბმით უკავშირდება, წარმოიქმნება ციკლური კომპლექსი. კატიონებთან ლიგანდის კოორდინაციული ბმით დაკავშირება კარგად აღინერება მჟავების და ფუძეების შესახებ ლუისის ელექტრონული თეორიით. ამ თეორიის თანახმად, კოორდინაციული ბმის წარმოქმნის დროს ელექტრონების აქცეპტორი (ლუისის მჟავა) – კატიონი – ურთიერთქმედებს ელექტრონების დონორთან (ლუისის ფუძე) ე.ი. ლიგანდთან. ამ დროს ხდება აქცეპტორის ვაკანტური ორბიტალის (მაგ., d ან f) შევსება. ლითონის იონსა და ლიგანდს შორის მყარდება დონორ-აქცეპტორული ბმა, რომელიც სქემატურად ისრით გამოისახება და მიმართულია დონორიდან აქცეპტორისაკენ. ასეთ შემთხვევაში, პოლიდენტანტური ლიგანდები წარმოქმნიან კოორდინაციულ ნაერთებს, რომლებიც შეიცავენ ციკლებს. მაგალითად: $Cu^+ + NH_2 - CH_2 - COO^- \rightarrow NH_2 - CH_2 - COOCu$. ამ შემთხვევაში ციკლი შეიკვრება 5 წევრისაგან, ე.ი. წარმოიქმნება ხუთწევრა მდგრადი ციკლური ნაერთი:

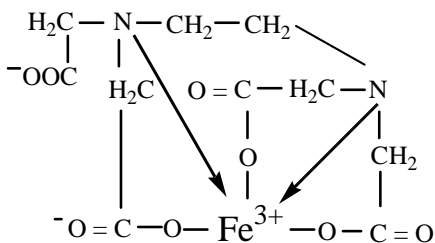
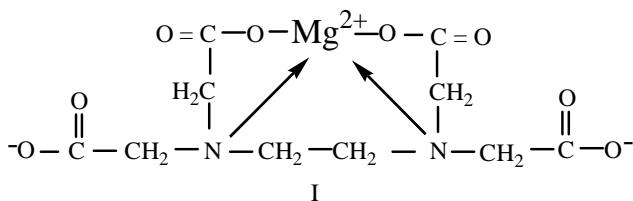


კომპლექსში ციკლი შეიძლება შეიკრას ჩვეულებრივი იონოგენური და დონორ-აქცეპტორული ბმებითაც. მაგალითად, ამინომარმჟავასთან (გლიკოკოლთან) სპილენძის ჰიდროქსიდის ურთიერთქმედებისას.

გლიკოკოლის მოლეკულას სპილენძი(II) უკავშირდება კარბოქსილის ჯგუფით (იონოგენური ბმა) და ამინო ჯგუფით (დონორ-აქცეპტორული ბმა).



პოლიდენტანტური ლიგანდი პარტნიორის – ლითონის იონის ბუნებაზე დამოკიდებულების მიხედვით ავლენს სხვადასხვა დენტანტობას (მაგ., კომპლექსონ III ორმუხტიან კატიონებს უკავშირდება ოთხი, სამმუხტიანებს – 5 ბმით (I და II)).



მაგნიუმის კომპლექსონატში (I) განხორციელებულია ოთხი ბმა. აქედან ორი – იონოგენურია და ორი – დონორ-აქცეპტორული, ხოლო რკინის (III) კომპლექსონატში (II) 5 ბმიდან სამი იონოგენურია და ორი – დონორ-აქცეპტორული. ორივე სახის ბმა – იონოგენურიც და კოორდინაციულიც – ტოლფასია.

ასეთ მრავალდენტატურ ლიგანდიან ციკლურ კომპლექსებს, რომლის მარწუხშიც მოქცეულია კომპლექსნარმოქმნელი ცენტრალური ატომი, უწოდებენ ხელატებს^{*)} (მარწუხისებურ ჩაკეტილციკლიან შიგაკომპლექსურ ნაერთებს). „ხელატური ეფექტი“ ფორმულირებულ იქნა გ. შვარცენბახის მიერ. მისი არსი მდგომარეობს შემდეგში: **პოლიდენტატური ლიგანდები წარმოქმნიან ბევრად უფრო მდგრად კომპლექსებს, ვიდრე მისი მონოდენტანტური ანალოგები.** „ხელატური ეფექტის“ საზომს წარმოადგენს ხელატური ML_n -კომპლექსის და მისი აციკლური ანალოგის ML_m -ის მდგრადობის კონსტანტების ლოგარითმების სხვაობა.

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_n - \lg \beta_m \quad (m > n \geq 1).$$

ამ დროს შედარების კორექტირებისათვის პოლიდენტანტური ლიგანდი – L და მონოდენტანტური – L' უნდა შეიცავდეს ერთნაირ დონორატომებს და ჰქონდეს ერთნაირი სტრუქტურა (მაგალითად, L -ალიფატური პოლიამინი და L' -ამიაკი ან ერთატომიანი ალიფატური ამინი). კომპლექსებს – ML_n და ML_m უნდა გააჩნდეთ დონორატომთა თანაბარი რაოდენობა და შიგაკოორდინაციული სფეროს ერთნაირი გეომეტრია.

მონოდენტანტურ ლიგანდიანი კომპლექსების წარმოქმნისას ციკლების წევრების ჯამური რიცხვი არ იზრდება. პოლიდენტანტურლიგანდიანი ხელატების წარმოქმნისას ციკლთა წევრების რიცხვი იზრდება **ჩუგავეის ციკლების წევრთა წესის** თანახმად. **კომპლექსთა მდგრადობა იზრდება ციკლის წევრების 5-6-მდე გაზრდისას.** შვიდი და უფრო მეტი წევრის შემთხვევაში მდგრადობა ძალზე მცირდება და შეიძლება კომპლექსი არც წარმოიქმნას.

ციკლური აღნაგობის ხელატური კომპლექსი გამოირჩევა მდგრადობით, შეფერვის ინტენსივობით, მცირე ხსნადობით, ორგანულ გამხსნელებში ექსტრაქციის უნარით და ფართოდ არიან გამოყენებული ქიმიურ ანალიზში.

კომპლექსის მდგრადობას განსაზღვრავს:

ა) **კატიონის ბუნება.** კომპლექსის მდგრადობა დამოკიდებულია ლითონის კატიონის ბუნებაზე, რომელსაც განსაზღვრავს ლითონის იონის შესაბამისი ელემენტის ადგილმდებარეობა მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში.

^{*)} chele – ხელატი – ბერძნულიდანაა წარმომდგარი და ნიშნავს კიბოსებურ მარწუხს. ხელატური – მარწუხისებური.

კატიონის თვისებებს განაპირობებს მისი ელექტრონული კონფიგურაცია. ამის მიხედვით ასხვავებენ კატიონთა სამ ძირითად ჯგუფს:

I. ინერტული გაზის ტიპის ელექტრონული კონფიგურაციის კატიონები, რომლებსაც გარე შრეზე აქვთ 2 ან 8 ელექტრონი. ამ ჯგუფს მიეკუთვნება: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Se^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} , $[\text{NbO}]^{3+}$, $[\text{TaO}]^{3+}$ და სხვ.

II. კატიონები, რომლებსაც აქვთ დაუმთავრებელი d-ორბიტალები. კერძოდ: V(III), V(V), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II) და პლატინის ჯგუფის ლითონები (რუთენიუმი, როდიუმი, ირიდიუმი, პლატინა).

III. კატიონები, რომლებსაც გარე შრეზე აქვთ 18, 18+2 ელექტრონი: Zn(II), Cd(II), Hg(II), In(III), Tl(I, III), Ge(IV), Sn(II, IV), As(III, V), Sb(III, IV), Pb(II), Bi(III).

პირველი ჯგუფის კატიონების კომპლექსთა უმრავლესობა იონური ტიპისაა. ინერტული გაზის ტიპის ელექტრონული გარსების მდგრადობა განაპირობებს მათ მცირე პოლარიზებადობას და გარე გარსების ნაკლები დეფორმაციის უნარს. ამის გამო ასეთი ტიპის კომპლექსები პირველი მიახლოებით შეგვიძლია განვიხილოთ როგორც ხისტი ბურთულეები, რომლის ცენტრში მოთავსებულია დადებითი მუხტი და ლიგანდებთან ურთიერთქმედებენ მიზიდულო-

ბის, ე.წ. კულონური ძალით:
$$F = \frac{N \cdot n \cdot e^2}{r^2}$$
, სადაც N და n ცენტრა-

ლური ლითონის იონის და ლიგანდის მუხტებია; e – ელექტრონის მუხტია, r – დადებითი და უარყოფითი მუხტების ცენტრებს შორის მანძილი. ასეთი კომპლექსების მდგრადობის კრიტერიუმად იყენებენ კატიონის მუხტის სიდიდეს, რადიუსს და იონურ პოტენციალს:

$\frac{Z}{r}$, თუმცა ეს კრიტერიუმები არ წარმოადგენენ ცალსახა, აბსო-

ლუტურ კრიტერიუმებს, მაგრამ გარემოების გათვალისწინებით, მათი გამოყენება გარკვეულ წარმოდგენას გვაძლევს კომპლექსთა მდგრადობაზე.

II და III ჯგუფის კატიონების ელექტრონული გარსები, I ჯგუფის კატიონებისაგან განსხვავებით, ადვილად პოლარიზდება, დეფორმირდება და წარმოქმნის კოვალენტური ბმის ტიპის ნაერთებს, რომლებიც გამოირჩევა დიდი მდგრადობით, შეფერილობის ინტენსივობით, ხსნადობით და სხვა.

ბ) ლიგანდის ბუნება და თვისებები. ლიგანდის თვისებებიდან, რომლებიც განაპირობებს კომპლექსთა მდგრადობას, მნიშვნელოვანია შემდეგი:

- 1) ლიგანდის დონორ-ატომის შესაბამისი ელემენტის ადგილ-მდებარეობა მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში;
- 2) ლიგანდის ზომა და კოვალენტური ბმის წარმოქმნის უნარი;
- 3) ჩაკეტილი ციკლების წარმოქმნა;
- 4) სტერიული ფაქტორი.

1. ლიგანდების დონორ-ატომების შესაბამისი ელემენტები განლაგებულია პერიოდული სისტემის სხვადასხვა ჯგუფში:

N	O	F
P	S	Cl
As	Se	Br
Sb	Fe	I

ანალიზურ ქიმიიაში უმთავრესად გამოიყენება კომპლექსები, რომელთა ლიგანდი შეიცავს ჟანგბადს, გოგირდს, აზოტს და ჰალოგენებს.

2. ლიგანდის ზომა და კოვალენტური ბმის წარმოქმნის უნარი მკვეთრად ვლინდება ლითონთა ჰალოგენიდურ კომპლექსებში, მაგრამ ამ ფაქტორსა და კომპლექსის მდგრადობას შორის ცალსახა დამოკიდებულება არ არსებობს.

პირველი ჯგუფის ლითონების, ასევე ზოგიერთი გარდამავალი ლითონის იონისთვის (დაუმთავრებელი d-ქვედონით) მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს ლიგანდის ზომა. პირველი ჯგუფის კატიონების ფტორიდული კომპლექსები უფრო მდგრადია, ვიდრე ქლორიდული და ეს უკანასკნელი უფრო მდგრადია, ვიდრე ბრომიდული და იოდიდური კომპლექსები. ასევე ბერილიუმი, მაგნიუმი, ალუმინი, ლანთანი, ცირკონიუმი, მდგრად კომპლექსებს წარმოქმნიან ფტორთან, ხოლო ამავე ელემენტების ქლორიდული, ბრომიდული და იოდიდური კომპლექსების მდგრადობა მცირეა, ან ისინი საერთოდ არც წარმოიქმნებიან. ანალოგიური კანონზომიერება აღინიშნება გარდამავალი ელემენტის – რკინისა და ალუმინის შემთხვევაში.

მესამე ჯგუფის კატიონები, რომლებსაც გარე ელექტრონულ შრეზე აქვთ 18, 18+2 ელექტრონი, წარმოქმნიან უმთავრესად კოვალენტური ბმის კომპლექსებს, თუმცა მხედველობაში იღებენ ჰალოგენიონების მიერ ელექტრონების გაცემის უნარს, რომელიც ყველაზე მეტად გამოვლენილი აქვს I⁻-ს; გამომდინარე აქედან, ამ ტიპის კატიონების ჰალოგენიდური კომპლექსების მდგრადობა იოდიდთან ფთორიდისკენ მცირდება.

კატიონები Cd²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, რომლებსაც მიდრეკილება აქვთ კოვალენტური ბმის წარმოქმნისკენ, მდგრად კომპლექსებს წარმო-

ქმნიან იოდიდ-იონთან, ხოლო კატიონები: Zn^{2+} , In^{3+} , Sn^{2+} ყველაზე მდგრად კომპლექსს წარმოქმნის ფთორიონთან (F^-) და ნაკლებ-მდგრადს – იოდიონთან (I^-).

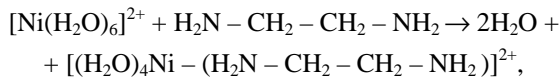
3. ლიგანდები, რომლებიც შეიცავენ დონორ-ელექტრონების მქონე ატომებს, ჟანგბადს, გოგირდს, აზოტს, უმთავრესად, ორგანული რეაგენტებია. ისინი წარმოქმნიან ხელატურ, შიგაკომპლექსურ ნაერთებს. ამ შემთხვევაში შეინიშნება შემდეგი კანონზომიერება: 1 ჯგუფის კატიონები ჟანგბადთან უფრო მდგრად კომპლექსებს წარმოქმნის, ვიდრე გოგირდშემცველ ლიგანდებთან და პირიქით – 18, 18+2 ელექტრონული სტრუქტურის კატიონების კომპლექსები გოგირდშემცველ ლიგანდებთან უფრო მდგრადია, ვიდრე ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან.

ლითონთა ხელატები (ჩაკეტილციკლიანი შიგაკომპლექსური ნაერთები) გამოირჩევა დიდი მდგრადობით, ორგანულ გამხსნელებში კარგი ხსნადობით და სხვ. ამ თვისებებს განაპირობებს არა მარტო ციკლის წევრთა რაოდენობა, არამედ ციკლების რიცხვიც.

კომპლექსთა მდგრადობა დაკავშირებულია სისტემის თავისუფალი ენერგიის ცვლილებასთან: $\Delta G_0 = -RT \ln K$ (11.3.1). მეორეს მხრივ, $\Delta G_0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (11.3.2), სადაც H - არის ენთალპია (ანუ იზობარულ პროცესებში შთანთქმული სითბო). S – ენტროპია^{*)}. ამ გამოსახულებების გაერთიანებით გვექნება: $RT \ln K = Q + T \cdot \Delta S$, სადაც Q – რეაქციის სითბური ეფექტია მუდმივი წნევის დროს. როგორც ჩანს, კომპლექსი მით უფრო მდგრადია, რაც მეტია რეაქციის სითბური ეფექტი და ენტროპიის ცვლილება. როგორც ცნობილია, **ენტროპია განსაზღვრავს სისტემის მოუნესრიგებულობის ხარისხს**, რომელიც თავის მხრივ დამოკიდებულია სისტემაში ნაწილაკების რაოდენობაზე. მაგალითად, ნიკელთან (II) ორი მოლი NH_3 -ის მიერთებისას:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_3 \rightarrow [Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+} + 2H_2O$, ნაწილაკთა რაოდენობა არ იცვლება.

ეთილენდიამინთან ურთიერთქმედებისას ნაწილაკთა რიცხვი იზრდება:



რაც იწვევს უნესრიგობას და, შესაბამისად, ენტროპიის გაზრდას.

^{*)} ენთალპია – H და ენტროპია – S თერმოდინამიკური სისტემის მდგომარეობის მახასიათებელი ფუნქციებია.

ხელატურ ეფექტს ხსნიან აგრეთვე სხვაგვარი მიდგომითაც: ენტროპია არის სისტემის მდგომარეობის ალბათობის საზომი. იგი იზრდება სისტემის ყველაზე ნაკლებ ალბათური მდგომარეობიდან მეტად ალბათურ მდგომარეობაში გადასვლისას.

ბიდენტანტური ლიგანდის კოორდინირების დროს ციკლის შეკვრა შეიძლება წარმოვადგინოთ ორ სტადიად მიმდინარე პროცესად – თავდაპირველად ბიდენტანტური ლიგანდი უერთდება ლითონის კატიონს ერთი დონორ-ატომის საშუალებით. მეორე ეტაპზე მოსალოდნელია შემდეგი:

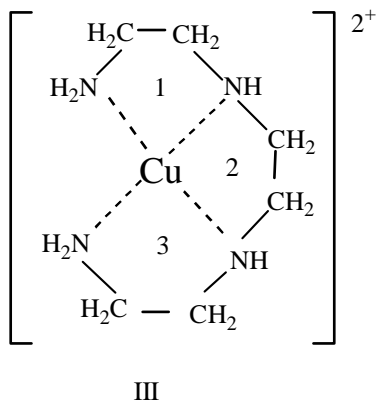
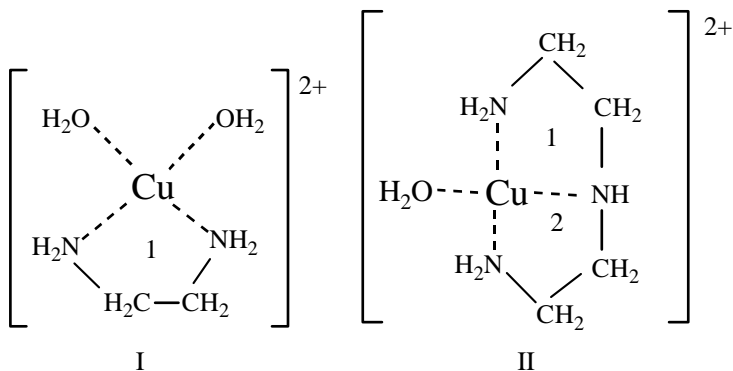
ა) კატიონთან შეიკრას ციკლი უკვე დაკავშირებული ლიგანდის მეორე დონორ-ატომის საშუალებით.

ბ) კატიონს შეუკავშირდეს მეორე ლიგანდი ერთ-ერთი დონორ-ატომით.

თითქოსდა უმჯობესია, რომ მეორე ლიგანდის მიერთების ნაცვლად ციკლი შეიკრას უკვე დაკავშირებული იმავე ლიგანდის მეორე დონორ ატომით, რომელიც უფრო ახლოსაა ლითონის იონთან, მაგრამ ალბათობა (ბ) სტადიისა უფრო დიდია, ვინაიდან პირველი ლიგანდი ერთი ბოლოთი უკვე დამაგრებულია კატიონთან, მისი მეორე ბოლო კი ნაკლებად თავისუფალია. მეორე ლიგანდი თავისუფალია ხსნარში და ორიენტირების უფრო მეტი უნარი აქვს.

მაშასადამე, (ბ) პროცესის დიდი ალბათობა განაპირობებს ენთროპიის გაზრდას და უფრო მდგრადი კომპლექსის წარმოქმნას.

ხელატთა მდგრადობა იზრდება აგრეთვე ციკლების რიცხვის გაზრდით. მაგ., განვიხილოთ სპილენძის კომპლექსები ეთილენდიამინთან (I), დიეთილენტრიამინთან (II) და ტრიეთილენტეტრაამინთან (III). სპილენძი ეთილენდიამინს უკავშირდება ისე, რომ წარმოიქმნება ერთი ხუთწევრა ციკლი (I), დიეთილენტრიამინთან – 2 ხუთწევრა ციკლი (II), ხოლო ტრიეთილენტეტრაამინთან – 3 ხუთწევრა ციკლი (III). ციკლების რაოდენობის თანახმად, ყველაზე მდგრადია (III), ხოლო ყველაზე ნაკლებად მდგრადია (I).



სპილენძის(II) კომპლექსები ეთილენდიამინთან (I), დიეთილენტრიამინთან (II) და ტრიეთილენტეტრაამინთან(III)
 $lg\beta=10,72$ (I); $lg\beta=15,9$ (II); $lg\beta=20,5$ (III)

სტერიული ფაქტორი. ლიგანდის მოლეკულაში დიდი მოცულობის რადიკალების შეტანა აძნელებს ლიგანდის კოორდინირებას ლითონის იონის გარშემო და ამით ამცირებს კომპლექსის მდგრადობას. მაგ., ეთილენდიამინი ლითონებთან წარმოქმნის უფრო მდგრად კომპლექსებს, ვიდრე ტეტრამეთილენდიამინი - $(CH_3)_2 - N - CH_2 - CH_2 - N - (CH_3)_2$. მეთილის რადიკალი ქმნის სტერიულ სიძნელეს და ასუსტებს აზოტის ატომებისა და ლითონის იონს შორის კავშირს.

განსაკუთრებული სიძლიერით ვლინდება სტერიული ფაქტორი ხელატურ კომპლექსებში. ლიგანდის სტრუქტურაში მცირეოდენი ცვლილება ზოგჯერ მნიშვნელოვნად ცვლის მდგომარეობას. მაგ., 1,10-ფენანტროლინი Fe(II)-თან წარმოქმნის საკმაოდ მდგრად ნითელი ფერის კომპლექსს. რეაგენტში ორი მეთილის ჯგუფის შეტანისას (ე.ი. 2,9-დიმეტილ, 10-ფენანტროლინი) Fe(II)-თან კომპლექსს აღარ წარმოქმნის, ვინაიდან ფენანტროლინის წარმოებულს აღარ შეუძლია შეაღწიოს Fe(II)-თან კოორდინაციულ სფეროში, სტერიული ფაქტორის გამო.

მაშასადამე, ჩამნაცვლებელმა ჯგუფმა შეიძლება დაარღვიოს ლითონის იონის გარშემო ლიგანდის ატომების სიმეტრიული განლაგება.

სტერიული ფაქტორის გავლენისას დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ცენტრალური ლითონის კატიონის ზომასაც. მაგ., 2-მეთილ-8-ოქსიქინოლინი Al-თან არ წარმოქმნის კომპლექსს. მაგრამ, Fe(III), Cr(III), Ga(III) იონებთან წარმოქმნის, რადგან მათ კოორდინაციულ სფეროში აქვთ საკმაო სივრცე კომპლექსწარმოქმნისთვის. ზოგჯერ დიდი რადიუსის მქონე იონები ვერ ახერხებენ ამ სივრცეში შეღწევას. მეორეს მხრივ, მცირე ზომის ლითონის იონის შემთხვევაში კომპლექსწარმოქმნა შეიძლება შეფერხდეს ლიგანდის სტრუქტურის გამოც. მაშასადამე, სტერიული ფაქტორის გავლენის დროს, გასათვალისწინებელია იქნეს როგორც ლიგანდის, ისე ლითონის იონის ზომები.

11.4. კომპლექსწარმოქმნის წონასწორობის კონსტანტები და მათი ურთიერთკავშირი

კომპლექსწარმოქმნის მექანიზმის გარკვევისთვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ლითონის ცენტრალური იონის და ლიგანდის არსებობის ფორმებს ხსნარებში. კომპლექსის შიგა სფეროში ლითონის იონი ჰიდრატირებულია წყლის მოლეკულებით ან სოლვატირებულია გამხსნელის (S)-ის მოლეკულებით. მხედველობაშია მისაღები აგრეთვე იონთა ცვლადი დაჟანგულობის ხარისხი და თვით ლიგანდის ფორმებიც pH-ზე დამოკიდებულების მიხედვით.

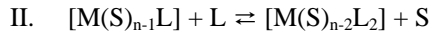
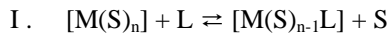
ცვლად ჟანგვით ხარისხს ავლენს გარდამავალი ელემენტები, რომლებსაც აქვთ დამთავრებული შიგა გარსები და გარე გარსზე 1 ან 2-ელექტრონი. მაგ., Cr^{3+} , Cr^{2+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Mn^{2+} , Mn^{4+} , MnO_3^{2-} , MnO_4^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} და ა.შ. Cr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} – წყალ-

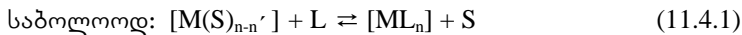
ხსნარებში ნაკლებად მდგრადია. მჟავა ხსნარებში Mn^{3+} გადადის Mn^{2+} -ში. ტუტე გარემოში დომინირებს: MnO_4^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} და სხვ. დარიშხანის კატიონური ფორმები – As^{3+} და As^{5+} არსებობს მხოლოდ მჟავა გარემოში.

განსაკუთრებით ადვილად ჰიდროლიზდება მძიმე ლითონების იონები. ჰიდროლიზი ძლიერდება განზავებით და ხსნარის pH-ის გაზრდით. ამდენად, წყალხსნარებში შესაძლებელია არსებობდეს კატიონთა ჰიდროლიზირებული ფორმები, მაგალითად: $[Al(OH)_2]^+$, $[Al(OH)_4]^-$, $[Ti(OH)_3]^+$, $[Ti(OH)_2]^{2+}$, $[Ti(OH)]^{3+}$ და ა.შ.

pH-ზე დამოკიდებულების მიხედვით ხსნარებში სხვადასხვა ფორმით არსებობს ლიგანდებიც. მაგ., ზოგადად, H_2R მჟავა გარემოში შეიძლება იყოს პროტონიზირებული H_3R^+ ფორმით, სუსტ-მჟავა ან ნეიტრალურ ხსნარში – H_2R -მოლეკულური, სუსტ ტუტე არეში – HR^- და ძლიერ ტუტეში – R^{2-} -ის სახით.

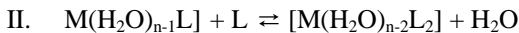
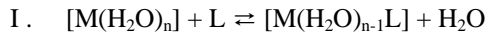
მამასადამე, კომპლექსნარმოქმნის დროს საჭიროა გათვალისწინებულ იქნეს ლითონის იონის და ლიგანდის არსებობის ფორმები მოცემულ პირობებში. კომპლექსის შიგაკოორდინაციულ სფეროში კატიონი გარშემორტყმულია გამხსნელის (S)-ის მოლეკულებით, ან იონებით, რომელსაც აქვებს ლიგანდი კომპლექსნარმოქმნის საფეხურებრივი პროცესის მიმდინარეობის დროს.

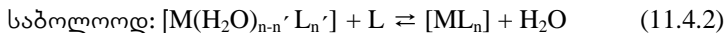




სადაც n – კოორდინაციული რიცხვია.

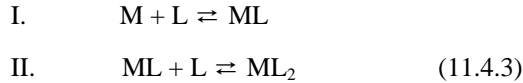
თუ გამხსნელი წყალია, გამოძევების პროცესი ანალოგიურად მიმდინარეობს.





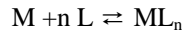
ამ დროს შეიძლება წარმოიქმნას მონო- და სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსები. ხშირ შემთხვევაში გამხსნელად წყალი გამოყენებული. განზავებულ ხსნარებში წყლის აქტივობა ერთის ტოლია.

სიმარტივისათვის საფეხურებრივი კომპლექსნარმოქმნა შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:



ბოლო საფეხურზე $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$

შეჯამებული: $M + L \rightleftharpoons ML$



შემდეგში ვიხელმძღვანელებთ ამ მარტივი სქემებით (11.4.3; 11.4.4), მაგრამ მხედველობაში გვექნება (11.4.1; 11.4.2).

კომპლექსნარმოქმნის საფეხურებრივი და საერთო (შეჯამებული) წონასწორობები რაოდენობრივად ხასიათდება შესაბამისი საფეხურებრივი და საერთო კონსტანტებით.

საფეხურებრივი კონსტანტები:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}, K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \text{ და ა.შ.}$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (11.4.5)$$

საერთო კონსტანტებია:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}, \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \text{ და ა.შ. } \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (11.4.6)$$

საფეხურებრივი წონასწორობის კონსტანტებს: $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ უწოდებენ კომპლექსნარმოქმნის, ანუ კომპლექსის მდგარდობის საფეხურებრივ კონსტანტებს, ხოლო საერთო კონსტანტებს – კომპლექსნარმოქმნის, ანუ მდგარდობის საერთო კონსტანტებს ($\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$). I საფეხურზე $K_1 = \beta_1$; ხოლო დანარჩენი საფეხურებისათვის საერთო კონსტანტა საფეხურებრივი კონსტანტების ნამრავლის ტოლია: $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$ (11.4.7).

ხსნარებში კომპლექსთა მდგარდობა ხასიათდება აგრეთვე კომპლექსის დისოციაციის (ანუ უმდგარდობის) კონსტანტით. კომპ-

ლექსთა დისოციაცია მიმდინარეობს საფეხურებრივად და წარმოადგენს კომპლექსანროქმნის შებრუნებულ პროცესს.

საფეხურებრივი დისოციაცია	საერთო წონასწორობა
$ML_n \rightleftharpoons ML_{n-1} + L$	$ML_n \rightleftharpoons M + nL$
$ML_{n-1} \rightleftharpoons ML_{n-2} + L$ (11.4.8)	$ML_{n-1} \rightleftharpoons M + (n-1)L$ (11.4.9)
-----	-----
$ML \rightleftharpoons M + L$	$ML \rightleftharpoons M + L$

ანალოგიურად, საფეხურებრივი დისოციაციის კონსტანტას უწოდებენ უმდგრადობის საფეხურებრივ კონსტანტას, ხოლო საერთოს – უმდგრადობის საერთო კონსტანტას.

$K_n = \frac{[M(L_{n-1})][L]^n}{[ML_n]}$ (11.4.10); საფეხურებრივი უმდგრადობის კონსტანტა (l საფეხური);

$K_n = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$ (11.4.11); უმდგრადობის საერთო კონსტანტა.

უმდგრადობის საერთო კონსტანტა საფეხურებრივი კონსტანტების ნამრავლის ტოლია: $K_n = K_{n-1} \cdot K_{n-2} \cdot K_{n-3} \cdot \dots$ (11.4.12).

მდგრადობის და უმდგრადობის კონსტანტები დაკავშირებულია ერთმანეთთან შემდეგნაირად: $\beta_n = \frac{1}{K_{\text{უმდგ.}}}$ (11.4.13).

მაშასადამე, კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტა წარმოადგენს უმდგრადობის კონსტანტას შებრუნებულ სიდიდეს. იგივე ითქმის საფეხურებრივი კონსტანტების შესახებაც. გამოსახულებებიდან (11.4.6), (11.4.10) ჩანს, რომ რაც უფრო დიდია მდგრადობის კონსტანტა (ე.ი. მცირეა უმდგრადობის კონსტანტა) მით უფრო მდგრადია კომპლექსი.

კონსტანტების ფიზიკური არსი. კომპლექსის მდგრადობის საფეხურებრივი და საერთო კონსტანტების მათემატიკური განტოლებების გამოყენებით შეიძლება გავარკვიოთ კონსტანტების ფიზიკური არსი. მაგ., ML_n კომპლექსისათვის: $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$;

დარტულ პირობებში, როცა $[L]=1$ და $[ML_n]=1$, მაშინ: $\beta_n = \frac{1}{[M]}$;

შასადამე, მოცემულ სტანდარტულ პირობებში, β_n მით უფრო დიდია, რაც უფრო მცირეა ხსნარში თავისუფალი ლითონის იონის

კონცენტრაცია და პირიქით. ანალოგიურად, უმდგრადობის კონსტანტას ფიზიკური არსი: $K = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$; $[ML_n]=1$, $[L]=1$, მაშინ

$K_n=[M]$; მაშასადამე, მოცემულ „სტანდარტულ პირობებში“, კომპლექსის უმდგრადობის კონსტანტა რიცხობრივად ტოლია ლითონის თავისუფალი იონის კონცენტრაციისა ხსნარში. ე.ი. რაც უფრო მცირეა უმდგრადობის კონსტანტა, მით უფრო მცირეა ლითონის იონის კონცენტრაცია ხსნარში და, შესაბამისად, მით უფრო მტკიცეა კატიონსა და ლიგანდს შორის კავშირი.

მდგრადი კომპლექსების წარმოქმნა დაკავშირებულია სისტემის თავისუფალი ენერჯიის მნიშვნელოვან ცვლილებასთან:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (11.4.13)$$

ნაკლებად მდგრადი კომპლექსებისათვის ეს ცვლილება უმნიშვნელოა. (11.4.13) განტოლებიდან ჩანს, რომ მდგრადობის კონსტანტა წარმოადგენს ლითონის იონის და ლიგანდს შორის ბმის ენერჯიის ობიექტურ რაოდენობრივ მახასიათებელს.

ურთიერთკავშირი მდგრადობის კონსტანტებს შორის. წყალხსნარებში კომპლექსწარმოქმნის პროცესი დამოკიდებულია მთელ რიგ პირობებზე: ხსნარის pH-ზე, მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციაზე, კონკურენტულ ქიმიურ რეაქციებზე, ხსნარის იონურ ძალაზე და სხვ.

პირობებისა და მიხედვით, კომპლექსწარმოქმნის პროცესები რაოდენობრივად ხასიათდება შესაბამისი კონსტანტებით – K° , β° , K^{\downarrow} , β^{\downarrow} , K^{\uparrow} , β^{\uparrow} ; თერმოდინამიკური მდგრადობის კონსტანტა ML_3 კომპლექსისათვის გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\beta^{\circ} = \frac{a_{ML_3}}{a_M \cdot a_L^3} \quad (11.4.14); \quad K_{\text{უმდ.}}^{\circ} = \frac{a_M \cdot a_L^3}{a_{ML_3}} \quad (11.4.15);$$

$$\beta^{\circ} = f(T, P) \quad (11.4.16); \quad K_{\text{უმდ.}}^{\circ} = f(T, P).$$

$$\beta^{\downarrow} \text{ და } K^{\downarrow} = f(T, P, \alpha).$$

თუ ხსნარის იონური ძალა $\mu \neq 0$, $f \neq 1$, ე.ი. ადგილი აქვს ელექტროსტატიკურ გავლენას, მაშინ კომპლექსწარმოქმნის წონასწორობის დახასიათებისათვის იყენებენ β^{\downarrow} და $K_{\text{უმდ.}}^{\downarrow}$:

$$\beta^{\downarrow} = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \quad (11.4.17); \quad K_{\text{უმდ.}}^{\downarrow} = \frac{[M][L]^3}{[ML_3]} \quad (11.4.18)$$

თუ კომპლექსის შემადგენელი კომპონენტი (კატიონი და ლიგანდი) მონაწილეობს თანაურ რეაქციებში, მაშინ პროცესის დახასიათებისათვის იყენებენ მდგრადობის და უმდგრადობის პირობით კონსტანტებს – β^3 და $K^3_{უმდ.}$.

$$\beta^3 = \frac{[ML_3]}{C_M \cdot C_L^3} \quad (11.4.19) \quad K^3_{უმდ.} = \frac{C_M \cdot C_L^3}{[ML_3]} \quad (11.4.20)$$

$$\beta^3, K^3 = f(T, p, \mu, \alpha) \quad (11.4.21)$$

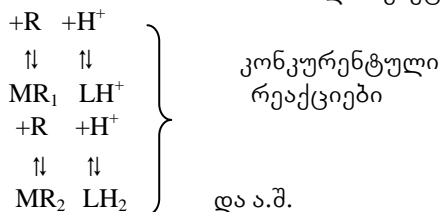
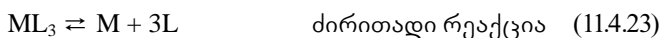
C_M, C_L – ლითონის იონისა და ლიგანდის საერთო, ანალიზური კონცენტრაციებია. აღნიშნულ კონსტანტებს შორის არსებული ურთიერთკავშირი შეიძლება გამოვიყვანოთ შემდეგნაირად:

$$a_{ML_3} = f_{ML_3} [ML_3]; a_M = f_M [M]; a_L^3 = f_L^3 [L]^3; \text{ მაშინ:}$$

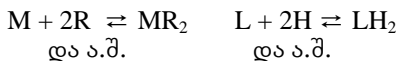
$$\beta^3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = \frac{a_{ML_3}}{a_M \cdot a_L^3} \cdot \frac{f_{ML_3}}{f_M \cdot f_L^3}; \text{ მაშასადამე:}$$

$$\beta^3 = \beta^{\circ} \frac{f_{ML_3}}{f_M \cdot f_L^3} \quad (11.4.22). \text{ ეს გამოსახულება გამოხატავს კონცენ-}$$

ტრაციულ კონსტანტასა და თერმოდინამიკურ კონსტანტას შორის კავშირს. ანალოგიურად, შეიძლება გამოვსახოთ კავშირი β° და β^3 (K° , K^3) შორის; დავუშვათ, ხსნარში ლითონის თავისუფალი იონი და ლიგანდი მონაწილეობს კონკურენტულ რეაქციაში (ლიგანდი ურთიერთქმედებს პროტონთან, ხოლო ლითონის კატიონი – გარეშე – R ლიგანდთან). მაშინ:



და ა.შ.



*) სიმარტივისათვის მუხტებს არ აღვნიშნავთ.

მატერიალური ბალანსის პირობის თანახმად, ლითონის საერთო კონცენტრაცია ტოლია: $C_M = [M] + [MR_1] + [MR_2] + \dots$ (11.4.24)
 MR_1 და MR_2 კომპლექსებისათვის:

$$\beta'_{MR} = \frac{[MR]}{[M][R]} \quad (11.4.25) \quad \beta'_{MR_2} = \frac{[MR_2]}{[M][R]^2} \quad (11.4.26)$$

(11.4.25) და (11.4.26) განტოლებებიდან

$$[MR] = \beta'_{MR} [M][R]; \quad [MR_2] = \beta'_{MR_2} [M][R]^2 \quad (11.4.27)$$

$$\frac{[M]}{C_M} = \alpha_M = 1 + \beta'_{MR} [R] + \beta'_{MR_2} [R]^2 + \dots \quad (11.4.28)$$

α_M – წარმოადგენს თანაურ (კონკურენტული რეაქციის) კოეფიციენტს.

ანალოგიურად ლიგანდისთვის, რომელიც წარმოქმნის LH და LH_2 და ა.შ. ფორმებს, გვექნება:

$$K_1 = \frac{[HL]}{[L][H^+]} \quad (11.4.29) \quad K_2 = \frac{[LH_2]}{[L][H^+]^2} \quad (11.4.30)$$

$$C_L = [L] + [LH] + [LH_2] + \dots \quad (11.4.31)$$

$$\alpha_{L(H)} = \frac{[L]}{C_L} = 1 + K[H^+] + K_2[H^+]^2 = \dots \quad (11.4.32)$$

$\alpha_{L(H)}$ – არის თანაური რეაქციის კოეფიციენტი.

თუ მხედველობაში მივიღებთ (11.4.27) და (11.4.32) ML კომპლექსისათვის გვექნება: $\beta^3_{ML} = \frac{[ML]}{C_M \cdot C_L}$ (11.4.33); გამოვიყენოთ გამოსახულებები:

$C_M = \frac{[M]}{\alpha_M}$; $C_L = \frac{[L]}{\alpha_L}$; $a_M = f_M [M]$; $a_L = f_L [L]$; მაშინ

$$\beta^3 = \frac{[ML]}{C_M \cdot C_L} = \beta^{\circ}_{ML} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L \cdot f_M \cdot f_L \quad (11.4.34);$$

ML_m კომპლექსისათვის: $\beta^3_{MLm} = \beta^{\circ}_{MLm} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^m \cdot f_M \cdot f_L^m$ (11.4.35);

(11.4.34) და (11.4.35) გამოსახულებები გამოსახვენ კავშირს β^3 -სა და β° -ს შორის და გამოიყენება β^3 -ის გამოსათვლელად. თუ გამოვრიცხვთ ელექტროსტატიკურ გავლენას, მაშინ:

$$\beta_{MLm}^3 = \beta^m \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^m \quad (11.4.36)$$

კომპლექსის მდგრადობის პირობითი კონსტანტა მუდმივობას ინარჩუნებს მოცემულ პირობებში (მუდმივი pH, μ და α -ს დროს).

მდგრადობის და უმდგრადობის კონსტანტები წარმოდგენს ხსნარებში კომპლექსების მდგრადობის ფუნდამენტურ-რაოდენობრივ მახასიათებელს და ისეთი დიდი მნიშვნელობა აქვს, როგორც ხსნადობის ნამრავლს გრავიმეტრულ ანალიზში, მჟავებისა და ფუძეების დისოციაციის კონსტანტებს მჟავურ-ფუძურ ნონასნორობაში და ა.შ.

ხსნარებში კომპლექსთა მდგრადობის ცოდნა საშუალებას გვაძლევს ვმართოთ კომპლექსნარმოქმნის რეაქცია და შევქმნათ ხელსაყრელი პირობები ელემენტის აღმოჩენის, დაცილებისა და რაოდენობრივი განსაზღვრისთვის.

კომპლექსთა გამოყენებასთან დაკავშირებით შეიძლება გაირკვეს შემდეგი: 1) კომპლექსთა შემადგენელ კომპონენტთა ბუნება და რაოდენობა; 2) კომპლექსთა შედგენილობა; 3) კომპლექსში შეკავშირებული ლითონის იონის და ლიგანდის მოლური წილი. 4) გამოთვალეთ კომპლექსთა მდგრადობის და უმდგრადობის კონსტანტები თუ ცნობილია გამოსავალ კომპონენტთა კონცენტრაცია და სხვ.

უნდა აღვნიშნოთ, რომ ხსნარებში კომპლექსნარმოქმნის ნონასნორობის კონსტანტები ნაკლებად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე, ვინაიდან რეაქციები მიმდინარეობს არა უმეტეს 80-90°C-ზე. წყალხსნარებში ტემპერატურის გავლენით კონცენტრაციათა ცვლილება (გაზური ნივთიერებებისგან განსხვავებით) მცირეა და კონსტანტებზე მათი გავლენა შეიძლება მხედველობაში არ მივიღოთ. ასევე მცირედ ირღვევა ნონასნორობა წნევის გავლენითაც.

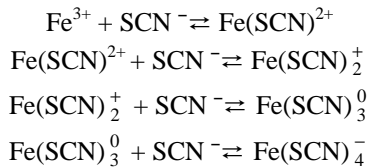
ზემოთ აღნიშნული პირველი ორი სახის ამოცანის გადაწყვეტა შესაძლებელია ანალიზის ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. დანარჩენის გადასაწყვეტად იყენებენ მათემატიკურ გამოთვლებს კონსტანტების გამოყენებით და, პირიქით, მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციების მიხედვით გამოთვლიან კონსტანტებს.

თუ კომპლექსთა მდგრადობის საფეხურებრივი კონსტანტები უმნიშვნელოდ განსხვავდებიან ერთმანეთისგან, მაშინ გამოთვლების გამარტივების მიზნით უშვებენ, რომ: 1) ლითონის იონის სიჭარბის პირობებში წარმოიქმნება უმთავრესად მონოლიგანდიანი კომპლექსი; 2) მცირედ ხსნადი (მდგრადი) კომპლექსებისათვის, როცა ხსნარში არა გვაქვს ჭარბი რეაქტივი, ანუ ლიგანდი, არსებობს

მხოლოდ მონო- და მრავალლიგანდიანი კომპლექსები. თანამოსახელე იონის (კატიონის ან ანიონის) სიჭარბისას კომპლექსნარმოქმნა გადანაცვლებულია კომპლექსის დისოციაციის შემცირების მიმართულებით და შესაბამისად, ამ ნაწილაკთა კონცენტრაციები ხსნარში მცირეა.

11.5. კომპლექსნარმოქმნის ოპტიმალური პირობები

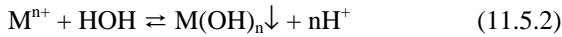
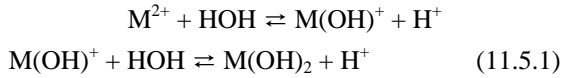
მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციები. კომპლექსნარმოქმნაზე გავლენას ახდენს ლითონის იონის და ლიგანდის კონცენტრაცია. რაც მეტია ლიგანდის კონცენტრაცია, მით უფრო მცირეა კომპლექსში შეუკავშირებელი ლითონის კატიონის კონცენტრაცია ხსნარში. ლიგანდის კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება მაღალკოორდინაციული რიცხვის მქონე კომპლექსთა რაოდენობა. მაგალითად, Fe(III)-ის კომპლექსის ნარმოქმნა თიოციანიდ-იონებთან:



ბოლო საფეხურზე – $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$
 SCN^- – თიოციანიდ-იონების სიჭარბისას ნარმოქმნება კოორდინაციულად ნაჯერი კომპლექსი – $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. ლიგანდის ჭარბ კონცენტრაციას დიდი გავლენა აქვს მცირედ მდგრად კომპლექსებზე. ასეთი კომპლექსების ნარმოქმნისთვის საჭიროა ლიგანდის საკმაოდ დიდი სიჭარბე.

ხსნარის pH-ის გავლენა. კომპლექსნარმოქმნაზე ხსნარის pH-ის გავლენა ორგვარია: ერთი მხრივ, შეიძლება დაჰიდროლიზდეს კომპლექსნარმოქმნელი ლითონის კატიონი ან ლიგანდი; მაშასადამე, pH-ის გავლენა დამოკიდებულია კომპლექსის შედგენილობაზე. ამ მხრივ ასხვავებენ: ა) ძლიერი მჟავას ანიონის; ბ) სუსტი მჟავას ანიონის შემცველ კომპლექსებს. კომპლექსებზე, რომლებიც შეიცავს ძლიერი მჟავას ანიონს, ნაკლებად მოქმედებს ხსნარის მჟავიანობის გაზრდა (ანუ pH-ის შემცირება). მაგალითად, მჟავიანობის შემცირებით (pH-ის გაზრდით) ხსნარში ძლიერდება კატიონის ჰიდროლიზი, რომელიც წარმოადგენს კომპლექსნარმოქმნის

ძირითადი რეაქციის კონკურენტულ რეაქციას. იგი მიმდინარეობს საფეხურებრივად:



აქ M აღნიშნავს ლითონის კატიონს.

(11.6.1) პროცესები რაოდენობრივად ხასიათდება წარმოქმნილი ჰიდროქსოკომპლექსების მდგრადობის საერთო კონსტანტებით:

$$\beta_1 = \frac{[M(OH)]}{[M][OH^-]}; \beta_2 = \frac{[M(OH)_2]}{[M][OH^-]^2} \text{ და ა.შ. } \beta_n = \frac{[M(OH)_n]}{[M][OH^-]^n}; \quad (11.5.3)$$

მაშასადამე, ხსნარში კატიონის საერთო კონცენტრაცია მატერიალური ბალანსის პირობის თანახმად:

$$C_M = [M^+] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots [M(OH)_n] \quad (11.5.4)$$

ამ შემთხვევაში:

$$\text{წილი: } \alpha_M = \frac{[M]}{C_M}; \text{ თუ (11.5.4) განტოლებაში შემავალი კომპონენტების კონცენტრაციებს განვსაზღვრავთ (11.5.3) განტოლებიდან,}$$

სათანადო გარდაქმნების შემდეგ მივიღებთ:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots \beta_n[OH^-]^n} \quad (11.6.5)$$

(11.5.5) ფორმულით შეიძლება გამოვთვალოთ ლითონის იონის მოლური წილი ჰიდროქსოკომპლექსების მდგრადობის კონსტანტების გამოყენებით.

ამრიგად, კომპლექსნარმომქმნელის დროს დაცული უნდა იყოს სათანადო ოპტიმალური პირობები (მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციები, ხსნარის pH, და ა.შ.).

11.6. ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები.

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

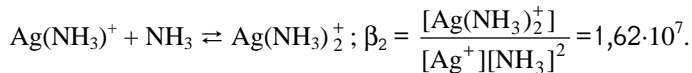
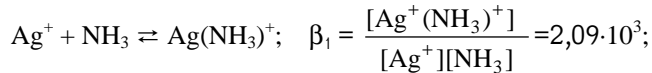
მაგალითი №1. გამოთვალეთ ვერცხლის იონების წონასწორული კონცენტრაცია 0,01 მოლურ AgNO_3 -ის ხსნარში 2 მოლურ ამიაკის თანაობისას ($\beta_1 = 2,09 \cdot 10^3$; $\beta_2 = 1,62 \cdot 10^7$).

ამოხსნა:

მოც.: $C_{\text{AgNO}_3} = 0,01$ მოლი/ლ; $C_{\text{NH}_3} = 2$ მოლი/ლ.

$$\beta_1 = 2,09 \cdot 10^3; \beta_2 = 1,62 \cdot 10^7.$$

ხსნარში მყარდება წონასწორობა:



მატერიალური ბალანსის პირობის თანახმად:

$C = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$; გამოვსახოთ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ -ის და $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ -ის კონცენტრაციები $[\text{Ag}^+]$ -ით, მდგრადობის კონსტანტების მეშვეობით და გვექნება:

$C_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] + \beta_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + \beta_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Ag}^+](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2)$.
აქედან:

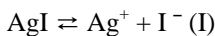
$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}^+}}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,01}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 2 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 2^2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ მოლი/ლ};$$

მაგალითი №2. გამოთვალეთ AgI -ის ხსნადობა 1 მოლური ამიაკის ხსნარში. $L_p^\circ = 9,98 \cdot 10^{-17}$;

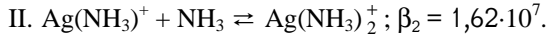
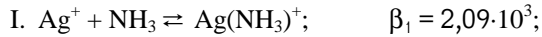
ამოხსნა

მოც.: $C_{\text{NH}_3} = 1$ მოლი/ლ; $L_p^\circ \text{AgI} = 9,98 \cdot 10^{-17}$;

ხსნარში მიმდინარეობს შემდეგი ძირითადი რეაქცია:



NH₃-ის თანაობით წარმართება კონკურენტული რეაქციები:



$L_p^3 = L_p^0 \cdot 1/\alpha$, სადაც $1/\alpha = \frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2$. რადგან

მოცემულობიდან ჩანს, $C_{\text{NH}_3} \gg C_{\text{Ag}^+}$ შეიძლება მივიღოთ, რომ $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = 1$; მაშინ:

$$1/\alpha = 1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 1^2 = 1,6 \cdot 10^7;$$

$$\text{ხსნადობა } S = \sqrt{L_p^3} = \sqrt{9,98 \cdot 10^{-17} \cdot 1,6 \cdot 10^7} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ მოლ/ლ.}$$

სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები

1. რას ენოდება კომპლექსნაერთი? რა გამოყენება აქვს თვისებით ანალიზში?

2. მოიყვანეთ შიგასფერული, გარესფერული, სხვადასხვალიგანდინი და მრავალბირთვული კომპლექსების მაგალითები;

3. რა არის კოორდინაციული რიცხვი? დენტანტობა?

4. როგორია საფეხურებრივი კომპლექსნარმოქმნის კონცეფციის ფორმულირება?

5. როგორაა დაკავშირებული საფეხურებრივი და საერთო კომპლექსნარმოქმნის და დისოციაციის კონსტანტები ერთმანეთთან?

6. რა ფაქტორები ახდენენ გავლენას კომპლექსთა მდგრადობაზე?

7. რა არის ხელატური ეფექტი? რა უპირატესობა აქვს ხელატებს?

8. რა გავლენას ახდენს კომპლექსნარმოქმნელი ლითონის კატიონის ბუნება კომპლექსთა მდგრადობაზე?

9. როგორ გავლენას ახდენს ლიგანდის ბუნება კომპლექსის მდგრადობაზე?

10. რა პირობები უნდა იყოს დაცული კომპლექსის წარმოქმნის დროს?

11. გაიხსნება თუ არა 0,2 გ ვერცხლის ბრომიდი 100 მლ 1 M ამიაკის ხსნარში?

12. $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ კომპლექსებიდან რომელი მათგანია უფრო მდგრადი? დაასაბუთეთ.

13. გამოთვალეთ Zn(OH)₂-ის ხსნადობა 1 ლ-ში 1 M NH₃-ის თანაობისას, თუ ხსნარში წარმოიქმნება მხოლოდ ერთი კომპლექსი $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

ორგანული რეაგენტები ქიმიურ ანალიზში

12.1 ორგანული რეაგენტების გამოყენება ქიმიურ ანალიზში

ორგანულ რეაგენტებს ბუნებრივი ნაერთების სახით ძველთაგანვე იყენებდნენ არაორგანული ნივთიერებების ანალიზში. მაგალითად, ბუნებრივი საღებავების ექსტრაქტებს ხმარობდნენ ინდიკატორებად (XII ს.), ქარვის, მჟაუნას, ღვინის მჟავებს იყენებდნენ შემნილბავებად (ვენცელი, 1877 წ.), მჟაუნმჟავას – კალციუმის დასაღებად (ვიგლიბი, 1876 წ.), მორინს – ალუმინის აღმოსაჩენად (ჰოპკელსრედერი, 1867 წ.), ანილინს – ვანადიუმის კატალიზური განსაზღვრისათვის (გვიარი, 1876 წ.), α -ნიტროზო- β -ნაფტოლს – კობალტის აღმოსაჩენად (ილინსკი, 1884 წ.), α , α -დიპირიდილს და 1-10-ფენანტროლინს – რკინის(II) განსაზღვრისთვის და ა.შ. ანალიზში ორგანული რეაგენტების გამოყენება დაიწყო *ჩუგაევის და ილინსკის* კლასიკური შრომების (1873-1922 წ.) შემდეგ. ილინსკიმ და ჩუგაევემა ანალიზურ ქიმიამში საფუძველი ჩაუყარეს ახალ მიმართულებას – ორგანული რეაგენტების გამოყენებას.

ამჟამად, ორგანული რეაგენტები გამოყენებულია ქიმიური ანალიზის თითქმის ყველა სფეროში. ორგანულ ნაერთთა კვლევას მიეძღვნა მთელი რიგი მნიშვნელოვანი სამეცნიერო ნაშრომი და მონოგრაფია. ორგანული რეაგენტების მასშტაბური გამოყენება განაპირობა იმ მნიშვნელოვანმა თვისებებმა, რითაც ისინი გამოირჩევიან არაორგანული რეაქტივებისაგან. ეს თვისებებია:

1) ორგანული რეაგენტების კომპლექსნაერთები ბევრად უფრო უხსნადია, ვიდრე არაორგანულიგანდიანი კომპლექსები; ნალექის დალექვის და ჩარეცხვისას ხსნადობით გამონვეული დანაკარგი უმნიშვნელოა (თითქმის გამორიცხულია);

2) ორგანულ რეაგენტებს გააჩნიათ დიდი მოლეკულური მასა. მათ წონით ფორმაში განსასაზღვრავი ნივთიერების შემცველობა მცირეა, რაც ზრდის მეთოდის განსაზღვრის სიზუსტეს;

3) მნიშვნელოვნადაა შემცირებული თანდალექვის მოვლენები. ნალექი შედარებით ქიმიურად სუფთაა;

4) მათი კომპლექსები ბევრად უფრო ინტენსიურადაა შეფერილი. ამით საშუალება გვეძლევა დიდი განზავების დროს **ალმოვაჩინოთ და განვსაზღვროთ ნივთიერების მიკრო- და ულტრამიკრო რაოდენობებიც კი**. მაგალითად, დითიზონით შეიძლება ალმოვაჩინოთ 0,04 მგ. ტყვია 1:1,3·10⁶ განზავებისას;

5) ორგანული რეაგენტები გამოირჩევა სელექტურობით; კომპლექსები საკმაოდ მდგრადია და უმრავლესობა კარგად ექსტრაგირდება ორგანულ გამხსნელებში. ამის გამო ფართოდ გამოიყენება ნივთიერებების ექსტრაქციული აღმოჩენის, დაცილებისა და ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრისთვის;

6) ბევრად უფრო იოლად შეიძლება ორგანული რეაგენტების სპეციფიურობის გაზრდა ანალიზის ოპტიმალური პირობების (ხსნარის pH-ის რეგულირება, შემნიღბავების, ექსტრაგენტების შერჩევა და სხვა) შექმნით. მაგ., ნიკელის(II) დიმეთილგლიოსქიმატი ექსტრაგირდება ქლოროფორმით; შემნიღბავებად EDTA და ჰიდროქსილამინის გამოყენებისას საგრძნობლად იზრდება მისი სპეციფიურობა;

7) ორგანული რეაგენტები წარმოადგენენ საუკეთესო შემნიღბავ ნივთიერებებს (მაგ., ღვინის, ლიმონის, გლიკოლის მჟავები, ეთილენდიამინტეტრაძმარმჟავა და მისი ნაწარმები და სხვ.); ორგანული რეაგენტები გამოიყენება აგრეთვე ბუფერული (მაგ., ციტრატული, ბიფტალატური და სხვ.) ნარეგების დასამზადებლად.

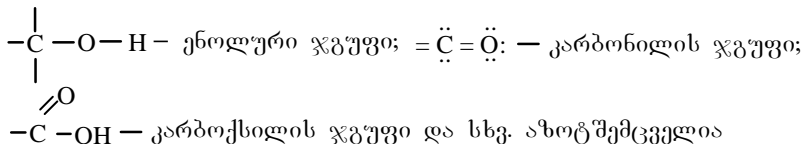
12.2. ორგანული რეაგენტების შემადგენელი კომპონენტები. ფუნქციონალურ-ანალიზური ჯგუფები

ორგანული რეაგენტები შედგება ორი ერთმანეთთან დაკავშირებული ორგანული რადიკალისა (R) და სპეციალური სარეაქციო ანალიზური ჯგუფებისგან. სპეციალური ანალიზური ჯგუფები განაპირობებენ რეაქტივის და ლითონებთან წარმოქმნილი ნაერთების მნიშვნელოვან ანალიზურ თვისებებს: წყალში ხსნადობას, ინტენსიურ შეფერილობას, ორგანულ გამხსნელებში ხსნადობას, ექსტრაქციას და ა.შ.

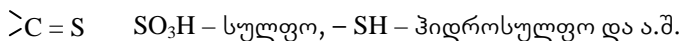
ატომთა ჯგუფებს, რომლებიც განაპირობებენ ნაერთთა ანალიზურ თვისებებს უწოდებენ ფუნქციონალურ-ანალიზურ ჯგუფებს (**ფაჯ**). ფუნქციონალურ-ანალიზური ჯგუფი შეიცავს უარყო-

ფით π^* -ელექტრონების მქონე ჰეტეროატომებს, ანუ ელექტროდონორული თვისებების მქონე ატომებს, როგორცაა ჟანგბადი, აზოტი, გოგირდი და სხვა.

ჟანგბადშემცველი ფუნქციონალური ჯგუფებია:



$-\text{NH}_2$ – ამინო, $=\text{N}-\text{H}$ – იმინო, $-\text{N}=\text{N}$ – აზო, $-\text{N}=\text{O}$ – ნიტროზო, $=\text{N}-\text{O}-\text{H}$ – ოქსიმის ჯგუფი და სხვ. გოგირდშემცველია:

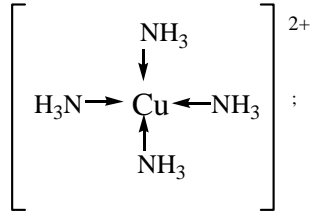


ამათგან ანსხვავებენ მარილნარმომქმნელ და კომპლექსნარმომქმნელ ჯგუფებს: მარილნარმომქმნელი ჯგუფებია: $-\text{COOH}$ – კარბოქსილის, OH^- – ჰიდროქსილის, $=\text{N}-\text{OH}$ – ოქსიმის, $-\text{SO}_3\text{H}$ – სულფო, $-\text{NH}_2$ – ამინო (პირველადი ამინური ჯგუფი), $-\text{NH}$ – იმინო (მეორეული ამინური ჯგუფი), $-\text{SH}$ – ჰიდროსულფიდური ჯგუფი. ამ ჯგუფებით ორგანული რადიკალი ლითონის იონს უკავშირდება იონოგენური ბმით.

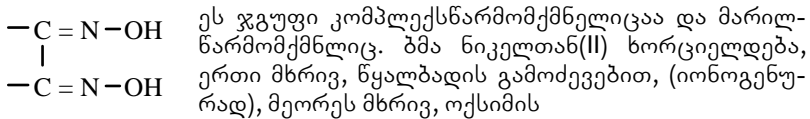
კომპლექსნარმომქმნელი ფუნქციონალური ჯგუფები ძირითადად შეიცავს დონორ-ელექტრონულ წყვილების მქონე ატომებს, მათი საშუალებით ხორციელდება კოორდინაციული ბმა ლითონის იონთან. ეს ჯგუფებია: $-\text{NH}_2$; $=\text{N}-\text{H}$; $\equiv\text{N}-\text{H}$; OH^- ; $=\text{C}=\text{O}$; $=\text{N}-\text{OH}$; $=\text{S}$ და ა.შ. აღნიშნული ჯგუფები განაპირობებენ კომპლექსთა მნიშვნელოვან თვისებებს: წყალში ხსნადობას, კომპლექსთა დიდ მდგრადობას, მცირედ დისოცირების უნარს და სხვა. ზოგიერთი მარილნარმომქმნელი ჯგუფი, კომპლექსნარმომქმნელიცაა. მაგ., ვერცხლის, ვერცხლისწყლის, სპილენძის და სხვა მძიმე ლითონთა მარილები სუსტ ორგანულ მჟავებთან, მაგ., ძმარმჟავასთან წარმოქმნიან წყალში მცირედ ხსნად ან მცირედ დისოცირებად ნაერთებს. აღნიშნულ ლითონთა აცეტატების ელექტროგამტარობის გაზომვამ გვიჩვენა, რომ ეს მარილები წყალხსნარებში მცირედ არის დისოცირებული იონებად, რაც აიხსნება CH_3COO^- და

^{*)} π – ელექტრონებს აქვს ძვრადობის დიდი უნარი. კომპლექსთა წარმოქმნისას იცვლება ქრომოფორების ელექტრონული სტრუქტურა, რაც იწვევს რეაგენტის შეფერილობის ცვლილებას.

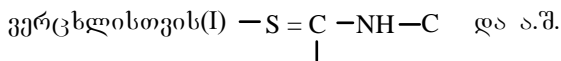
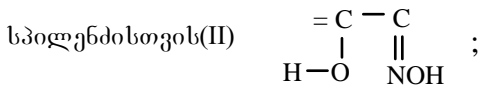
ლითონის იონს შორის მტკიცე ქიმიური ბმის არსებობით. ე.ი. აქ მარილნარმომქმნელი ჯგუფი – COOH წარმოადგენს კომპლექსნარმომქმნელსაც. თუ ორგანული რეაგენტები შეიცავს მხოლოდ კომპლექსნარმომქმნელ ჯგუფებს, მაშინ ლითონის იონსა და ლიგანდს შორის ხორციელდება ერთი ტიპის ბმა – კოორდინაციული. მაგ., ლითონთა ამიაკურ, პირიდინულ კომპლექსებში და ა.შ. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ კომპლექსურ კატიონში Cu^{2+} -სა და NH_3 -ის შორის განხორციელებულია მხოლოდ კოორდინაციული ბმა:



ორგანული რეაგენტების უმრავლესობა ერთდროულად შეიცავს ორივე სახის ფუნქციონალურ ჯგუფს. ე.ი. ლიგანდი პოლიდენტანტურია. ის ხელატები, რომლებიც შეიცავენ სპეციფიურ ჯგუფებს, მკვეთრად ავლენენ თავიანთ ინდივიდუალურ თვისებებს, გამოირჩევიან მდგრადობით და სპეციფიურობით. ცნობილია, რომ ნიკელისათვის დამახასიათებელია ოქსიმის ჯგუფი:



აზოტით – კოორდინაციულად. დამახასიათებელი სპეციალური ჯგუფები გააჩნია აგრეთვე სხვა კატიონებსაც. მაგალითად:



ორგანულ რეაგენტებში ასეთი ჯგუფების არსებობა განაპირობებს მათ სპეციფიურობას.

ფუნქციონალურ-ანალიზურ ჯგუფებთან ერთად ორგანული რეაგენტი შეიცავს ისეთ ატომს ან ატომთა ჯგუფებს, რომლებთაც თვითონ არა აქვთ ელექტროდონორული თვისება, ან არ მონაწილეობს ციკლის წაარმოქმნაში, მაგრამ მათი შემცველობა გავლენას ახდენს რეაგენტის და წარმოქმნილი კომპლექსის თვისებებზე (მაგ., ცვლიან მათ ხსნადობას, შეფერვის ინტენსივობას და ა.შ.). ასეთ ჯგუფებს უწოდებენ ანალიზურ-აქტიურ ჯგუფებს (ა.ა), მაგ., აუქსოქრომული ჯგუფები აძლიერებენ კომპლექსის ფერს (მაგ. Cl^- , Br^- , C_2H_5^- და ა.შ.), ასევე – SO_3H ; – COOH – ხსნადობას.

დალექვის რეაქციების აღმოჩენის ზღვრის შესამცირებლად ხელატურ ლიგანდებში შეჰყავთ ჩამნაცვლებელი ე.წ. „მძიმე ჯგუფები“. ამ დროს ნალექის მასა იზრდება – „მძიმდება“ და ის სწრაფად ილექება. ამ ეფექტს უწოდებენ „**დამძიმების ეფექტს**“*, რომელსაც დიდი მნიშვნელობა აქვს დალექვა-გახსნის წონასწორული პროცესების მიმდინარეობისთვის და აგრეთვე გრავიმეტრულ ანალიზში. მძიმე ორგანული კატიონებით შეიძლება დაილექოს მარტივი კომპლექსური იონები. „**დამძიმების ეფექტი**“ შემჩნეულ იქნა ბერგეს მიერ 8-ოქსიქინოლინისა და მის 5,7-დიბრომნანარმებზე, რომლებიც უფრო სრულად ლექავს ლითონთა იონებს, ვიდრე ჩაუნაცვლებელი 8-ოქსიქინოლინი.

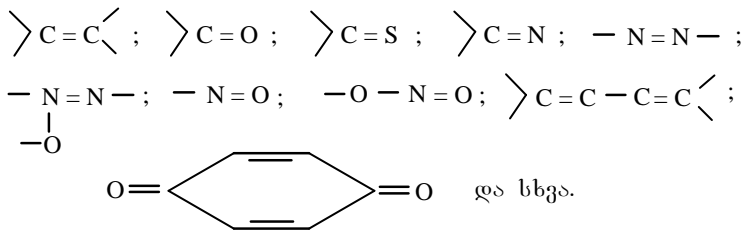
ორგანული რეაგენტების თვისებების გასაუმჯობესებლად, მის მოლეკულაში შეჰყავთ აგრეთვე ისეთი ატომები და ატომთა ჯგუფები, რომლებიც ზრდიან ორგანული ლიგანდის დონორი ატომის უარყოფითი მუხტის სიმკვრივეს და აძლიერებენ ელექტროდონორულ თვისებებს. ასეთ ჩამნაცვლებლებს უწოდებენ ნუკლეოფილურ, ანუ ელექტროდონორულ ჯგუფებს, მაგ., CH_3 (მეთილის რადიკალი) ზრდის ლიგანდის დონორი ატომის ელექტრონული მუხტის სიმკვრივეს და აძლიერებს ელექტრონების გაცემის უნარს. ელექტროფილური, ანუ ელექტროაქცეპტორული ჯგუფები კი პირიქით, ამცირებენ დონორ ატომებზე უარყოფითი მუხტის სიმკვრივეს, ასუსტებენ ელექტროდონორულ თვისებებს და, შესაბამისად, ლითონის იონსა და ლიგანდს შორის კავშირის სიმტკიცეს** (მაგ., NO_2^-); ასეთ შემთხვევაში ფიგურირებს შემდეგი ზოგადი წესი: ნუკლეოფილური ჩამნაცვლებლები ზრდის, ხოლო ელექტროფილურები ამცირებს ლითონთა ხელატების მდგრადობას. ეს განსაკუთრებით

* ეს ცნება შემოიღო ფაიგლმა იმ მეთოდების მგრძნობიარობის გაზრდის გამო-სახატავად, რასაც დალექვის რეაქციები უდევს საფუძვლად.

** ბმა მით უფრო მტკიცეა, რაც უფრო ფუძური თვისებები აქვს ლიგანდს, ე.ი. რაც უფრო ადვილად გაცემს ელექტრონულ წყვილს.

ვლინდება მაშინ, როდესაც ჩამნაცვლებელი ჯგუფი უშუალოდ უკავშირდება ლიგანდის დონორ ატომს. მაგ., ელექტროფილური ჩამნაცვლებლების (Cl⁻, Br⁻, I⁻) შეტანა ოქსიმებში, F⁻-ის შეტანა აცე-ტონში, Cl⁻, NO₂⁻ – აზოსაღებავებში, ზრდის რეაგენტის მჟავურ ბუ-ნებას. მაგალითად, 5,5,7 ჰალოგენ 8-ორთოოქსიქინოლინის ხელა-ტები ილექება და ექსტრაგირდება უფრო მჟავა გარემოში, ვიდრე იმავე ლითონის 8-ოქსიქინოლინატები.

ქრომოფორული და აუქსოქრომული ჯგუფები. ორგანული რეაგენტების ფერს განაპირობებს ე.წ. ქრომოფორული (ფერის მატარებელი) ჯგუფები. ფართოდაა ცნობილი:

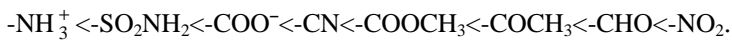


ქლოროფორების შემცველი მოლეკულების შთანთქმის სპექტრი მდებარეობს ულტრაიისფერ ან ხილულ უბანში.

ქრომოფორები, რომლებიც შეიცავს N, S და სხვ. უფრო ძნელად შთანთქავს სინათლეს გრძელტალღიან უბანში, ვიდრე ჟანგბად-შემცველი ქრომოფორები. შეფერილობა უფრო ინტენსიური ხდება, როცა ორგანული მოლეკულა შეიცავს (ან შეჰყავთ მასში) ფერის გამაძლიერებელ ე.წ. აუქსოქრომებს.

აუქსოქრომები მოქმედებს, როგორც ელექტროდონორული ჯგუფები და გავლენას ახდენს ქრომოფორის ელექტროდონორულ სტრუქტურაზე შემდეგი თანმიმდევრობით:

-F⁻<-CH₃<-Cl<-Br<-OH<-OCH₃<-NH₂<-NHCH₃<-N(CH₃)₂<-NHC₆H₅,
ხოლო ცნობილი ე.წ. **ანტი-აუქსოქრომების**, როგორც ელექტროაქ-ცეპტორული ჯგუფების გავლენა გამოისახება შემდეგი რიგით:

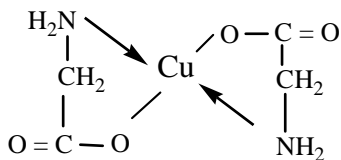


ხელატების წარმოქმნის დროს ამ ჯგუფების თავისუფალი ელექტრონული წყვილი დეფორმირდება და ცვლის რეაგენტის ქრო-მოფორულ სისტემას. პირველი მიახლოებით შეიძლება ითქვას, რომ ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდა აუქსოქრომზე და მისი შემ-

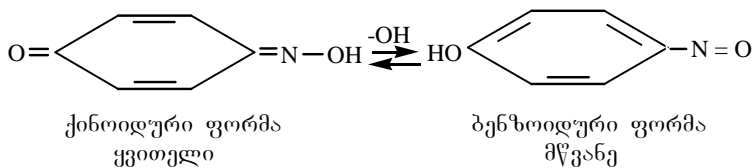
ცირება ანტიაუქსოქრომზე ინვევს რეაგენტის და კომპლექსის შთანთქმის გადანაცვლებას (გადაადგილებას) გრძელტალღიან უბანში (ბატოქრომული გადაადგილება) და პირიქით – ელექტრონული სიმკვრივის შემცირება აუქსოქრომზე და გაზრდა ანტიაუქსოქრომზე – შთანთქმის მოკლელტალღიან უბანში გადანაცვლებას (გიპსოქრომული გადანაცვლება). ამ ეფექტს ხშირად იყენებენ სპექტროფოტომეტრულ ანალიზში კომპლექსის შეფერილობის ინტენსივობის და კომპლექსნარმოქმნის რეაქციის კონტრასტულობის გასაზრდელად.

რეაგენტის და კომპლექსის თვისებებზე დიდ გავლენას ახდენს აგრეთვე ჰიდროფობური ჩამნაცვლებლების არსებობა. ორგანულ რეაგენტებში ჰიდროფობური ჯგუფების: C_nH_{2n-1} , $-C_6H_5$, $-Br$ და სხვ. შეტანა ანიჭებს მას ჰიდროფობურ თვისებას („დამძიმების ეფექტი“), რის შედეგადაც მცირდება რეაგენტის წყალში ხსნადობა. დამძიმების ეფექტით ხსნადობის შემცირება ხშირად, მაგრამ არა ყოველთვის ზრდის რეაგენტის და კომპლექსის არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელებში ხსნადობის უნარს. წყალში ხსნადობის გაზრდისათვის ორგანულ რეაგენტში შეაქვთ ძლიერი ჰიდროფილური ჯგუფები: $-SO_3^-$, $-PO_3H^-$, $-AsO_3H$, $-COO^-$ და სხვ. მაგალითად, კობალტის(II) კომპლექსი 1-ნიტროზო-ნაფტოლი-2-თან ცუდად იხსნება წყალში, მაგრამ მისი სულფონარმოებულის ნიტროზო R-მარილის ხელატი წყალში ხსნადია. ალიფატურ ოქსიკარბონმჟავებში კარბოქსილის ჯგუფის ჰიდროფილური გავლენა გამოყენებულია წყალხსნარებში ადვილად ჰიდროლიზებადი კატიონების შესანარჩუნებლად. მაგალითად, ღვინის მჟავას თანაობისას ლითონთა მცირედ ხსნადი ჰიდროქსიდები აღარ ილექება. ჰიდროფილური ჯგუფების $-OH$, NH_2 – თვისებები (დისოციაცია ტუტე გარემოში, პროტონიზირება მჟავა არეში, პროტონებისა და წყლის დიპოლთა ორიენტირება და სხვ.) გავლენას ახდენს მათ ხელატიებზე.

ხელატიებში ორივე, ჰიდროფობური და ჰიდროფილური ჯგუფის ერთდროულად არსებობა ცვლის ხელატის თვისებებს. მაგალითად, სპილენძის(II) ხელატი ამინომმარმჟავასთან შეიცავს ჰიდროფობურ $-CH_2-$ ს და ჰიდროფილურ $-NH_2-$ ს და კარგად იხსნება წყალში.

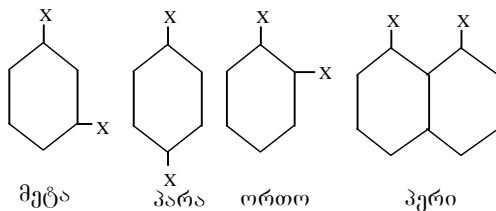


დიდია ეფექტი, როცა ორგანული რეაგენტის მოლეკულა ერთ-დროულად შეიცავს ელექტროდონორულ, ელექტროფილურ და ან-ტიაუქსოქრომულ ჯგუფებს. ორგანული ნივთიერებების ფერის ცვლილებაში დიდ როლს თამაშობს ორგანული რეაქტივების ტაუტომერული გარდაქმნები. მაგ., ქინონის გარდაქმნა:

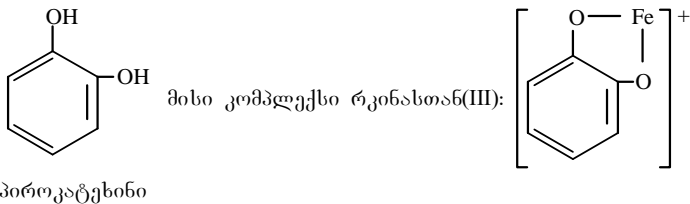


კომპლექსნაერთის თვისებებს განსაზღვრავს აგრეთვე ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთგანლაგება.

კომპლექსის წარმოსაქმნელად ორგანულ რეაგენტებში ფუნქციონალურ-ანალიზური ჯგუფები ისე უნდა იყოს განლაგებული, რომ ადვილად შეეძლოს ლითონის ერთსა და იმავე ატომთან დაკავშირება. არომატულ ნაერთებში ფუნქციონალური ანალიზური ჯგუფები უნდა იყოს განლაგებული ერთმანეთის მიმართ ორთო ან პერი მდგომარეობაში:



მაგალითად, პიროკატეხინი (ორთოფენოლი), რკინასთან(III) წარმოქმნის საკმაოდ მდგრად კატიონურ კომპლექსს, რადგან პიროკატეხინის მოლეკულაში OH^- ჯგუფები განლაგებულია ორთო მდგომარეობაში.

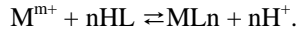


ჩამნაცვლებელი ჯგუფების მეტა და პარა მდგომარეობა კომპლექს-ნარმოქმნისთვის ნაკლებად ხელსაყრელია.

მაშასადამე, ორგანული რეაგენტის მოლეკულაში სხვადასხვა ჩამნაცვლებელი ჯგუფის შეტანით შესაძლებელია განხორციელდეს ახალი ორგანული რეაგენტის სინთეზი, რომელიც დააკმაყოფილებს ანალიზის მიზანს.

12.3. ორგანული რეაგენტების გამოყენების ოპტიმალური პირობები

pH-ის გავლენა. რეაგენტთა უმრავლესობა წარმოადგენს სუსტ ორგანულ მჟავებს და სუსტ ორგანულ ფუძეებს. ამიტომ, მათი გამოყენების დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს ხსნარში წყალბად-იონის კონცენტრაციას (ხსნარის pH). ორგანული ლიგანდის მონაწილეობით კომპლექსნარმოქმნის პროცესი ხშირად წყალბად-იონის გამოყოფით მიმდინარეობს.



აქედან ჩანს, რომ წონასწორობის მარცხნიდან მარჯვნივ გადანაცვლება შესაძლებელია წყალბად-იონის სარეაქციო არედან გამოყვანით, ე.ი. განეიტრალებით. მაგრამ ხსნარის მჟავიანობის შემცირება უნდა მოხდეს გარკვეულ ზღვრამდე, რათა არ დაილექოს ხსნარში არსებული კატიონი ჰიდროქსიდის სახით ან, საერთოდ, არ წარმოიქმნას ახალი შეფერილი ML' ნაერთი და ა.შ.

ხსნარის ოპტიმალური pH-ის დაცვა საჭიროა აგრეთვე ხსნარში რეაგენტის იმ ფორმის შესანარჩუნებლად, რომელიც შედის დომინირებული კომპლექსის შემადგენლობაში.

გამხსნელის ბუნების გავლენა. ორგანული ლიგანდიანი ხელატები წყალხსნარებში მცირედ დისოცირდება (მაგ., დითიზონები, ნიტროზოზონაფტოლიტები, პირიდოლაზონაფტოლატები და ა.შ.). მაგრამ ცნობილია შემთხვევები, როცა მათი დისოციაციის შედეგად მცირდება კომპლექსთა შეფერვის ინტენსივობა, იზრდება ხსნადობა და ა.შ. ხელატების თვისებების გასაუმჯობესებლად ხშირად იყენებენ წყალშიერევად (მაგ., სპირტებს) და წყალშიშეურევად ორგანულ გამხსნელებს (ქლოროფორმს, ოთხქლორიან ნახშირბადს, ბენზოლს და ა.შ.). წყალშიერევად ორგანულ გამხსნელებში მცირდება კომპლექსის დისოციაციის უნარი, შესაბამისად იზრდება კომპლექსის შეფერვის ინტენსივობა, მცირდება ხსნადობა და ა.შ.

ხელატური კომპლექსები კარგად ექსტრაგირდებიან წყალში შეურევად ორგანულ გამხსნელებში. ამ დროს იზრდება მეთოდის მგრძობიარობა (მცირდება ნივთიერების აღმოჩენის ზღვარი).

ორგანული რეაგენტის შერჩევას და ოპტიმალურ პირობებს ადგენენ ექსპერიმენტი. ორგანული გამხსნელის დიდ სიჭარბეს უნდა ვერიდოთ, რადგან კომპლექსი შეიძლება გაუფერულდეს ან გაიხსნას სხვა შედგენილობის კომპლექსის წარმოქმნის გამო.

კომპლექსთა ექსტრაქციის ძირითადი პირობაა კომპლექსთა ელექტრონეიტრალობა და კოორდინაციულად ნაჯერობა. მუხტიანი და კოორდინაციულად უჯერი კომპლექსნაერთები ორგანულ გამხსნელებში არ ექსტრაგირდებიან. მიზეზი ისაა, რომ შიგაკოორდინაციულ სფეროში ლითონის გარშემო თავისუფალ ვაკანტურ ადგილს იკავებს წყლის მოლეკულები და წარმოიქმნება სხვადასხვალიგანდიანი ჰიდრატული კომპლექსები. მაგალითად, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, რომლებიც ორგანული გამხსნელებით არ ექსტრაგირდება.

ლითონის იონის ელექტრონული სტრუქტურა. ორგანული რეაგენტები შერჩევითად ურთიერთქმედებს ლითონის იონთან, რასაც აპირობებს კატიონის ელექტრონული კონფიგურაცია. მაგალითად, კეთილშობილი აირების ელექტრონული კონფიგურაციის მქონე კატიონები, რეაგირებენ ჟანგბადმემცველ ორგანულ რეაგენტებთან (მაგ., Al^{3+} – ალიზარინთან) და წარმოქმნიან წყალში ადვილად ჰიდროლიზებად კომპლექსებს. ლითონთა კატიონები, რომლებიც ურთიერთქმედებენ აზოტმემცველ ორგანულ რეაგენტებთან (მაგ., Ni^{2+} – დიმეთილგლიოქსიმთან), მდგრად კომპლექსებს წარმოქმნიან ამიაკთანაც. ლითონები, რომლებიც მდგრად კომპლექსებს იძლევიან გოგირდმემცველ ლიგანდებთან (მაგ., Hg^{2+} – დითიზონთან), წარმოქმნიან მცირედხსნად სულფიდებს და ა.შ. რასაკვირველია, კატიონთა ჯგუფებად ასეთი კლასიფიკაცია პირობითია, რადგან არსებობს გამონაკლისებიც.

12.4. ზოგიერთი მნიშვნელოვანი ორგანული რეაგენტის დახასიათება

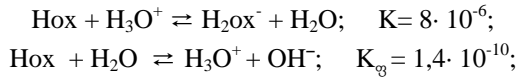
I. ორგანული დამლექავები.

ნივთიერებათა აღმოჩენისა და დაცილებისათვის ფართოდაა გამოყენებული მ-ჰიდროოქსიქინოლინი (ოქსინი – $\text{C}_6\text{H}_6\text{NOH}$ ან ზოგადად Hox)^{*}. კარგად იხსნება სპირტში, ძმარმჟავაში, მინერალურ

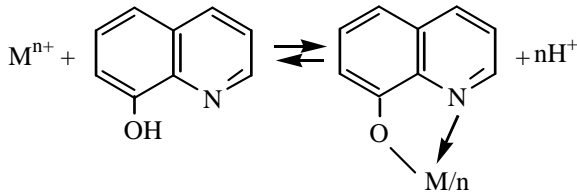
^{*} ოქსინი მოწოდებულია რ. ბერგის მიერ 1927 წ.

მჟავებში და ტუტეებში. პრაქტიკულად უხსნადია წყალში და ეთერში (ანალიზური მიზნებისათვის იყენებენ მის ძმარმჟავა ხსნარს).

ოქსიქინოლინი ამფოტერული ბუნებისაა. ფენილის რადიკალში OH⁻-ის არსებობა განაპირობებს მჟავურ ბუნებას, ხოლო N – ფუძე თვისებებს.

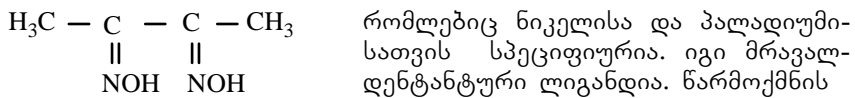


ოქსიქინოლინი ლითონებთან (დაახლოებით 40 ლითონთან) წარმოქმნის უხსნად შიგაკომპლექსურ ნაერთს:



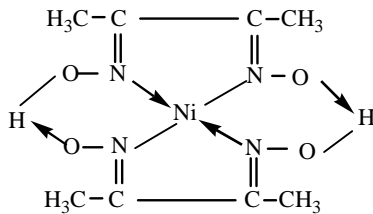
ხსნარის pH-ის რეგულირებით შესაძლებელია ლითონის კატიონების აღმოჩენა და დაცილება. მაგ., Al(III) და Mg(II) დასაცილებლად იყენებენ აცეტატურ ბუფერს (pH~5,0). ამ პირობებში დაილექება Al-ის ოქსიქინოლინატი, მაგნიუმი რჩება ხსნარში. მეტალთა ოქსიქინოლინატები კარგად ექსტრაგირდებიან ქლოროფორმში. ეს თვისება გამოიყენება როგორც კატიონთა ექსტრაქციული დაცილების, ისე მათი ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრისთვის.

დიმეთილგლიოქსიმი (ჩუგაევის რეაქტივი) თეთრი ფერის ნივთიერებაა. ცუდად იხსნება წყალში. ადვილად იხსნება სპირტში, ეთერში, ტუტეების ხსნარებში. შეიცავს ოქსიმის ჯგუფებს,

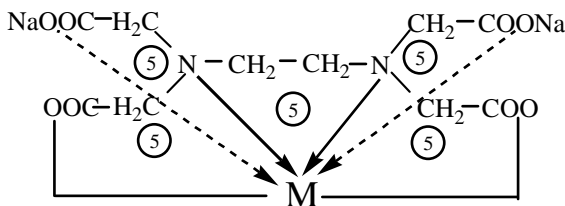


ორ ხუთნევრა ციკლს და წყალბადური ბმების გამოყენებით კიდევ ორ ექვსნევრა ციკლს.

აღნიშნულ ლითონთა დიმეთილგლიოქსიმატები მდგრადია ამიაკურ გარემოში, კარგად ექსტრაგირდებიან ქლოროფორმით. ფართოდ გამოიყენება ნიკელის(II) და პალადიუმის აღმოჩენისა და რადიონობრივი განსაზღვრისთვის.

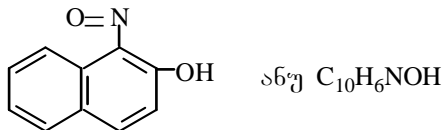


ეთილენდიამინოტეტრაძმარმუჟავს ორჩანაცვლებული ნატრიუმის მარილი (ე.წ. კომპლექსონ III) წარმოადგენს ექვსდენტანტურ ლიგანდს. ლითონის იონთან ხსნარის pH-ზე დამოკიდებულების მიხედვით წარმოქმნის ძირითადად 1:1 შედგენილობის მდგრად კომპლექსებს.



ამიტომ კომპლექსწარმოქმნისთვის საჭიროა pH-ის რეგულირება. ფართოდ გამოიყენება ქიმიურ ანალიზში შესანიღბავად, ნივთიერებების იდენტიფიცირების, დაცილების და განსაზღვრისათვის.

α-ნიტროზო-β-ნაფტოლი, რეაგენტი მცირედ იხსნება წყალში.



კარგად იხსნება სპირტში, ეთერში, ბენზოლში, ყინულოვან ძმარმუჟავაში, ტუტეებში. ლითონებთან (კობალტი(II), რკინა(III), Cu(II) და ა.შ.) წარმოქმნის შიგაკომპლექსურ ნაერთს. გამოყენებული იქნა პირველად ილინსკის მიერ კობალტის აღმოჩენისა და განსაზღვრისთვის.

ალიზარინ-ნითელი S (1-2-დიოქსიანტრაქინონ, 3-სულფომჟავას ნატრიუმის მარილი – $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$). წარმოადგენს ფხვნილისებრ ნივთიერებას, იხსნება ეთანოლში, ეთილ-ეთერში, ლითონის კატიონებთან წარმოქმნის შიგაკომპლექსურ ნაერთს და გამოიყენება, მაგალითად, ალუმინის აღმოჩენისა და რაოდენობითი განსაზღვრისთვის.

12.5. სავარჯიშო კითხვები

1. რა თვისებებით გამოირჩევიან ორგანული რეაგენტები?
2. რა გავლენა აქვს კომპლექსნაერთებზე ფუნქციონალურ-ანალიზური ჯგუფების შემცველობას და ურთიერთგანლაგებას?
3. რომელი ფუნქციონალური ჯგუფი განაპირობებს კომპლექსის ხსნადობასა და შეფერილობას?
4. რაში მდგომარეობს ფაიგლის „დამძიმების ეფექტი“?
5. რა პირობები უნდა იქნეს დაცული ორგანული რეაგენტების გამოყენების დროს?
6. დაასახელეთ ნივთიერების აღმოჩენის, დაცილებისა და შენიღვისათვის გამოყენებული ორგანული რეაგენტები.

კოლოიდური ხსნარები ქიმიურ ანალიზში

ნალექის წარმოქმნის პროცესში კრისტალის ზომა უმთავრესად დამოკიდებულია კრისტალიზაციის ცენტრების სიმრავლეზე. სშირად ცენტრების სიმრავლის გამო კრისტალის ზრდა მის გამსხვილებამდე ჩერდება და მიიღება წვრილი კრისტალები, რომლებიც თანაბრად ნაწილდება გამხსნელში. სისტემის ამ დაქუცმაცებული ნაწილაკების ერთობლიობას ეწოდება დისპერსული ფაზა, ხოლო ძირითად არეს (გამხსნელს), რომელშიც ეს ნაწილაკებია განაწილებული – დისპერსული არე. ქიმიურ ანალიზში მნიშვნელოვანია ისეთი დისპერსული სისტემები, სადაც დისპერსული არე წყალია, ხოლო დისპერსული ფაზა – მყარი ნივთიერება.

დისპერსული სისტემები ერთმანეთისაგან განსხვავდება დისპერსულობის ხარისხით, ე.ი. ნაწილაკის ზომით. რაც უფრო მცირეა ნაწილაკის ზომა, მით მეტია დისპერსულობის ხარისხი და პირიქით.

ნაწილაკების ზომის მიხედვით დისპერსული სისტემები იყოფა სამ ჯგუფად. როცა ნაწილაკების ზომა აღემატება 100 მილი-მიკრონს (1μ)*) მაშინ ასეთ დისპერსულ სისტემას უწოდებენ სუსპენზიას; 100-1 მილიმიკრონის შემთხვევაში – კოლოიდურ ხსნარს, ანუ ზოლს (ცრუ ხსნარი); ხოლო თუ ნაკლებია 1 მილიმიკრონზე – ჩვეულებრივ ჭეშმარიტ ხსნარს.

ზოლის წარმოქმნის პროცესი გარკვეულ როლს თამაშობს ქიმიურ ანალიზში და გააჩნია როგორც დადებითი, ისე უარყოფითი მხარეები. კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნა განსაკუთრებით არასასურველია ნივთიერების დალექვა-გახსნის, დაცილების და სხვა პროცესებში, რადგან კოლოიდური ნაწილაკები, მცირე ზომის გამო, ადვილად გადაიან ფილტრის ქალაღში**) (ე.წ. „ნალექის გაპარვა“) ცუდად იფილტრება, ძნელია მათი ჩარეცხვა, დიდია ნალექის გაჭუჭყიანების ხარისხი და სხვა.

კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნისადმი დიდი მიდრეკილება აქვს ლითონთა სულფიდებს (CuS , NiS , As_2S_3 და ა.შ.); ლითონთა

*) 1μ (მიკრონი) = $1 \cdot 10^{-3}$ მმ = $1 \cdot 10^{-4}$ სმ; 1μ (მილიმიკრონი) = $1 \cdot 10^{-6}$ მმ = $1 \cdot 10^{-7}$ სმ;

**) ფილტრის ქალაღდის ფორების დიამეტრი დაახლოებით 3 მიკრონის ტოლია.

ჰიდროქსიდებს ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ და სხვ.), მჟავებს (მაგ., სილიციუმის მჟავას, მეტაკრილის მჟავას და სხვა); IV ჯგუფის კატიონების გოგირდწყალბადით დალექვის დროს ლითონთა სულფიდები შეიძლება გამოიყოს კოლოიდური ხსნარის სახით. ამ დროს თითქმის შეუქმებელია მათი გაფილტვრა და ერთმანეთისაგან დაცილება. მაგრამ ანალიზის პრაქტიკაში არის შემთხვევები, როცა ზოლის წარმოქმნას და ნალექის კოაგულაციას იყენებენ ლითონთა რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის. მაგალითად, ცნობილია თუთიის, მანგანუმის, ტყვიის, კადმიუმის და სხვა ლითონების განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდი კალიუმის ფეროციანიდის – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ის გამოყენებით. ამ მეთოდში ზოლის წარმოქმნა და სედიმენტაცია (ნალექის გამოყოფა) გამოყენებულია ეკვივალენტობის წერტილის დასადგენად.

მაშასადამე, ქიმიურ ანალიზში კოლოიდური ხსნარების მიზნობრივი გამოყენების ან მისი თავიდან აცილებისთვის საჭიროა შესწავლილ იქნას კოლოიდური სისტემების ძირითადი თვისებები და მათი წარმოქმნის პირობები.

13.1. კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნის პირობები

კოლოიდური ნაწილაკი – მიცელა. კოლოიდური ხსნარის ნაწილაკები, შტაუდინგერის მიხედვით, შეიცავენ 10^3 - 10^9 ატომს. ზოგიერთი კოლოიდური ნაწილაკი წარმოადგენს ცალკეულ მიკრომოლეკულას, ან აგრეგატს, რომელსაც აქვს ნემსის, ან ბურთული-სებური ფორმა. კოლოიდური ნაწილაკის მასა აღწევს დაახლოებით 1000 და 10 000 მასის ატომურ ერთეულს. მაგალითად, რკინის(III) ჰიდროქსიდის კოლოიდური ნაწილაკის მასა ტოლია 5 000 მ.ა.ე.; სილიციუმმჟავისა – 50 000 მ.ა.ე.

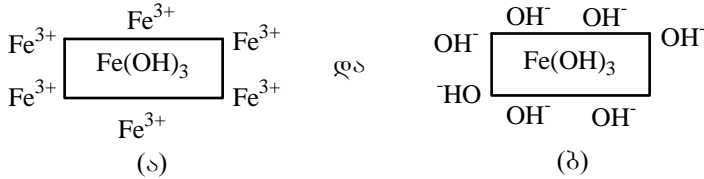
კოლოიდური ხსნარის **მოდრავე ნაწილაკის კინეტიკური ენერჯია ქარბობს სიმძიმის ძალას**, ამის გამო მყარი ფაზა არ გამოილექება და ზომიერად განაწილებული რჩება ხსნარში. გარდა ამისა, კოლოიდურ ნაწილაკებს გააჩნიათ ერთნაირი მუხტი და მათ შორის განზიდვის ძალების ზემოქმედების გამო ნაწილაკები არ მსხვილდება. კოლოიდური ნაწილაკების ერთსახელიანი მუხტით დამუხტვას ამტკიცებს ელექტროფორეზი^{*)}. მაგალითად, ლითონთა სულფიდების კოლოიდური ნაწილაკები ელექტროფორეზის დროს გადაადგილებიან ანოდისაკენ, ე.ი. ნაწილაკებს გააჩნიათ უარყოფითი

^{*)} პროცესი, როცა ელექტროდენის გატარებისას ხდება ნაწილაკთა გადაადგილება.

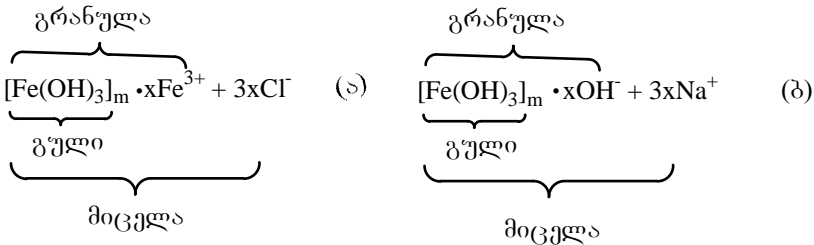
მუხტი. მაშასადამე, კოლოიდური ნაწილაკის ერთნაირნიშნისანი მუხტი განაპირობებს ამ სისტემების მდგრადობას.

კოლოიდური ხსნარები წარმოიქმნება ნიშუშის დამუშავების, გახსნის, ჰიდროლიზის, დალექვის, კომპლექსანროქმნის და სხვა შემთხვევებში. მაგალითად, FeCl_3 -ის ჰიდროლიზის დროს წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდის მონითალო ფერის კოლოიდური ხსნარი.

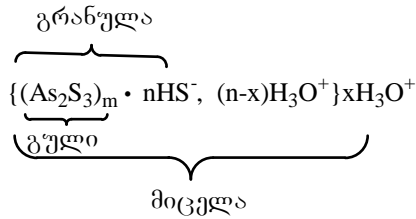
კოლოიდური ნაწილაკის გრანულას მუხტს, განაპირობებს კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნის პირობები. მაგ., თუ დიდ მოცულობა წყალს წვეთობით დავუმატებთ რკინის (III) ქლორიდის ხსნარს, წარმოიქმნება რკინის ჰიდროქსიდის $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ნაწილაკი, რომელიც აადსორბირებს თავის ზედაპირზე რკინის დადებითად დამუხტულ იონებს და წარმოქმნის დადებითად დამუხტულ ნაწილაკს, ე.წ. გრანულას (ა). თუ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის წარმოქმნა ხდება ტუტე გარემოში, ე.ი. ნაწილაკი შეხებაშია OH^- -იონებთან, მაშინ იგი აადსორბირებს უარყოფითად დამუხტულ ჰიდროქსიდ-იონებს და გრანულა მიიღებს უარყოფით მუხტს (ბ).



(ა) და (ბ) გრანულა იზიდავს ხსნარში მყოფ საპირისპიროდ დამუხტულ იონებს და ქმნის ე.წ. ადსორბირებულ შრეს, რომელიც თავის მხრივ კომპენსირებულია დადებითი, ან უარყოფითი იონებით (ე.წ. დიფუზური შრე). გარკვეული ელექტრობით დამუხტულ კოლოიდურ ნაწილაკს, გრანულას, ხსნარში მყოფ საპირისპირო მუხტის მქონე იონებთან ერთად **ენოდება მიცელა**. რკინის ჰიდროქსიდის მიცელას აღნაგობა სქემატურად შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად



ანალოგიურად დარიშხანის სულფიდის მიცელა:



ე.ი. მიცელას შემადგენლობაში შედის: კოლოიდური ნაწილაკის გული, გრანულა, ორმაგი ელექტრონული შრე, რომლის შიგნითა შემონაფენია გრანულას ზედაპირზე ადსორბირებული იონები, ე.წ. ადსორბციული შრე და გარე შემონაფენი, ე.წ. დიფუზური შრე.

ელექტროფორეზის სიჩქარის მიხედვით შეიძლება გამოვთვალოთ ორმაგი ელექტრონული შრის პოტენციალის სიდიდე. მას ელექტროკინეტიკურ პოტენციალს, ანუ ძეტა პოტენციალს^{*)} (ძ) უწოდებენ. ძეტა პოტენციალი წარმოიქმნება ადსორბციული და დიფუზური შრის საზღვარზე; იგი განსხვავდება თერმოდინამიკური პოტენციალისაგან (ჯერ ერთი იმით, რომ იგი გაცილებით მცირეა უკანასკნელზე. ელექტროკინეტიკური პოტენციალი იზომება მილივოლტებში, თერმოდინამიკური – ვოლტებში; მეორე იმით, რომ ძალიან მგრძნობიარეა ელექტროლიტების მცირე მინარევის მიმართაც კი).

ელექტროკინეტიკური პოტენციალი განაპირობებს კოლოიდური ნაწილაკების თვისებებს: მდგრადობას, ელექტროკოსმოსს, დინებას, მიგრაციას და სხვა.

13.2. კოლოიდური ხსნარების კოაგულაციის საშუალებები

კოლოიდური ხსნარების სტაბილურობას განაპირობებს:

- 1) კოლოიდური ნაწილაკის ერთნაირი ელექტრონული მუხტი. ერთნაირნიშნაანი ნაწილაკები განიზიდავენ ერთმანეთს, რის გამოც არ ხდება მათი მსხვილ აგრეგატებად შეკვრა; 2) ჰიდრატაციის (სოლვატაციის) პროცესი, როცა კოლოიდური ნაწილაკი თავის ზედაპირზე აადსორბირებს გამხსნელის მოლეკულებს (მაგ., წყალს). ამ დროს

^{*)} ძ – ზეტა – ბერძნულად.

კოლოიდურ ნაწილაკს გარს ერტყმის სოლვატური გარსი, რომელიც ხელს უშლის ნაწილაკების დაახლოებას და გამსხვილებას; 3) ტემპერატურა გავლენას ახდენს იონთა ადსორბციაზე. ტემპერატურის გაზრდით იზრდება დესორბცია და, შესაბამისად, მცირდება კოლოიდური ხსნარის მდგრადობა; 4) ხსნარის pH. მაგ. მჟავიანობის გაზრდით ხდება პირველად შრეში ადსორბირებული იონების პროტონიზირება და კოლოიდური ნაწილაკის მდგრადობა მცირდება; 5) გავლენას ახდენს ხსნარში ელექტროლიტების შეტანა. ელექტროლიტის იონები ანეიტრალებს კოლოიდური ნაწილაკის მუხტს, რის შედეგადაც ზოლი გადადის გელში. 6) კოლოიდური ხსნარის მდგრადობაზე მოქმედებს აგრეთვე კოლოიდზე საპირისპირო მუხტის მქონე სხვა კოლოიდური ხსნარის დამატება. ამ შემთხვევაშიც მუხტის განეიტრალების გამო კოლოიდური ხსნარი გადადის გელში. სხვადასხვა სახის კოლოიდური ნაწილაკის სოლვატაციისადმი მიდრეკილება სხვადასხვაგვარია. ამის შესაბამისად, არჩევენ ლიოფობურ და ლიოფილურ კოლოიდებს (ჰიდროფობური, ჰიდროფილური).^{*)}

ლიოფილურ კოლოიდს აქვს გამხსნელის მოლეკულების შთანთქმის უნარი და საკმაოდ ძლიერადაც სოლვატირდება. ამ დროს კოლოიდების მდგრადობისათვის მნიშვნელოვანია სოლვატაციის ფაქტორი. ლიოფილური კოლოიდი, ლიოფობურისაგან განსხვავებით, უფრო ბლანტია; ნაკლებად მგრძობიარეა დამატებული ელექტროლიტის მიმართ. კონცენტრირებულ მარილთა ხსნარების მიმართ აქვს განშრევების უნარი. ე.ი. კოაგულირდება, მაგრამ განზავებით კვლავ ჰეპტიზირდება. წყლის მოლეკულების ადსორბციისადმი განსაკუთრებით დიდ მიდრეკილებას იჩენს ორგანული კოლოიდები: ცილები, გუმბარაბიკი, ჟელატინი, სახამებელი და სხვა. მათ ნაწილაკებს გარს ერტყმის სითხის ფენა და კოაგულაციის დროს წარმოქმნის წყლით უზომოდ მდიდარ ლაბას, ე.წ. „გელს“. არაორგანული კოლოიდებიდან ლიოფილურს მიეკუთვნება სილიციუმის, კალას მჟავები და ნაწილობრივ ლითონთა ჰიდროქსიდები: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, და სხვა.

ლიოფობური კოლოიდი წყლის დიდ რაოდენობას არ აადსორბირებს და ხსნარიდან გამოიყოფა ფხვნილისებური ნალექის სახით.

ლიოფობური კოლოიდების მდგრადობას განსაზღვრავს ნაწილაკების ელექტრონული მუხტი და მათ შორის ურთიერთგანზიდვის ძალები. ე.ი. ლიოფობური კოლოიდი წარმოადგენს უხსნადი არაორგანული ნივთიერების დისპერსულ სისტემას თხევად ფაზაში. ის გამოირჩევა ელექტროლიტებისადმი დიდი მგრძობიარობით. ლიო-

^{*)} „ჰიდროფილური“ ნიშნავს წყლის მოყვარულს; „ჰიდროფობური“ – წყლის მოძულეს. ლიოფობური და ლიოფილური – გამხსნელის მოძულე და გამხსნელის მოყვარული.

ფობური კოლოიდის ზოლზე ელექტროლიტის მცირე რაოდენობის დამატებისას, მუხტიანი კოლოიდური ნაწილაკები ადსორბირებენ ელექტროლიტის საპირისპირო მუხტის იონებს; ამის გამო იმდენად შემცირდება კოლოიდური ნაწილაკის მუხტი, რომ შეიქმნება ნაწილაკების შეჭიდულობის სათანადო პირობები და ნალექი გამსხვილდება^{*)}. მაშასადამე, ზოლში კოლოიდური ნაწილაკების გამსხვილების პროცესს **უნოდებენ კოაგულაციას**; შორს წასულ კოაგულაციას კი – სედიმენტაციას. მაგალითად, HCl-ის მოქმედებით As₂S₃-ის ზოლის კოაგულაცია და სედიმენტაცია სქემატურად შეიძლება ასე გამოისახოს:



ე.ი. ამ დროს ჭარბი H⁺-იონები ადსორბირებული შრის HS⁻-იონებთან წარმოქმნის H₂S-ის მოლეკულებს და კოლოიდური ნაწილაკის მუხტი განეიტრალებს. ელექტრონეიტრალური ნაწილაკები ენებება ერთმანეთს და დაიწყება კოაგულაცია. როცა პროცესის შედეგად წარმოქმნილი აგრეგატები მიაღწევს ისეთ ზომას, რომ მათი კინეტიკური ენერგია ბევრად ნაკლები გახდება სიმძიმის ძალაზე, ნალექი მთლიანად გამოიყოფა (სედიმენტაცია).

ანალოგიურად წარმოებს რკინის (III) ჰიდროქსიდის ზოლის კოაგულაცია. ამისათვის სრულიად საკმარისია NH₄OH-ის რამდენიმე წვეთის დამატება.



კოლოიდების კოაგულაციის პროცესი შექცევადია. მრავალი ნივთიერების ნალექი, რომელიც კოაგულაციის შედეგად არის მიღებული, სათანადო ელექტროლიტით დამუშავებით ან განზავებით შეიძლება ისევ ზოლში გადავიდეს. მაგალითად, რკინის (III) ჰიდროქსიდის ნალექს თუ დავამუშავებთ რკინის ქლორიდის წყალხსნარით, იგი გელიდან ისევ ზოლის მდგომარეობაში გადავა.

ამრიგად, მოცემულ გელზე რომელიმე მესამე კომპონენტის დამატებისას ზოლის წარმოქმნის პროცესს, **პეპტიზაცია** ეწოდება. ნივთიერებას (მესამე კომპონენტს), რომელიც ხელს უწყობს ზოლის წარმოქმნას, უწოდებენ **პეპტიზატორს**, ე.ი. Fe(OH)₃-სათვის **FeCl₃-პეპტიზატორია**.

^{*)} მსხვილი აგრეგატების წარმოქმნისას სიმძიმის ძალის მოქმედებით გამოიყოფა დისპერსიული ფაზა – ე.წ. გელი.

ნალექის პეპტიზაცია ხდება მაშინაც, როცა პეპტიზატორ-ელექტროლიტის ერთ-ერთი იონი ნარმოადგენს პოტენციალის განმსაზღვრელ იონს.

პირიქით, ზოლიდან გელში გადასაყვანად, საჭიროა კოლოიდურ ნაწილაკს მთლიანად, ან ნაწილობრივ მაინც ისევ დაუბრუნდეს მუხტი, რომელიც მან დაკარგა კოაგულაციის დროს.

ხშირად, კოაგულირებული ნალექი თან წარიტაცებს კოაგულანტის იონებს, რაც ნალექის გაჭუჭყიანების მიზეზი ხდება. ასე მაგალითად, ლითონთა სულფიდები თავის ზედაპირზე ინარჩუნებს H_2S -ის ადსორბირებულ შრეს, რომელიც ინვევს გარეშე იონთა სულფიდების ე.წ „შემდგომ დალექვას“. ნალექის გამოსაყოფად საჭირო კოაგულანტის რაოდენობას უმათავრესად განაპირობებს კოაგულანტ-იონის მუხტის სიდიდე. ასე მაგალითად, As_2S_3 -ის ზოლისათვის K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} -ის მაკოაგულირებელი მოქმედება 1:20:1000 რიცხვების პროპორციულია, ე.ი. ამ ზოლის კოაგულაცია რომ მოხდეს, სამვალენტიანი იონების რაოდენობა 1000-ჯერ ნაკლები უნდა ავიღოთ, ვიდრე ერთვალენტიანი იონებისა და 50-ჯერ ნაკლები, ვიდრე ორვალენტიანი იონებისა. ასევე, დადებითად დამუხტული ზოლის ნაწილაკების კოაგულაციისათვის მნიშვნელობა აქვს მაკოაგულირებელი ელექტროლიტ-ანიონის მუხტს, მაგალითად, რიგში – Cl^- , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$ – მაკოაგულირებელი მოქმედება იზრდება.

ზოლის კოაგულაცია ხდება აგრეთვე კოლოიდურ ხსნარზე საპირისპირო მუხტის მქონე კოლოიდის დამატებით. უარყოფითი მუხტის მქონე კოლოიდური ნაწილაკების კოაგულაცია შეიძლება დადებითად დამუხტული კოლოიდური ნაწილაკებით.

ლიოფობური კოლოიდების კოაგულაციისათვის საკმარისია ნაწილაკის მუხტის გარკვეულ ზღვრამდე შემცირება. ლიოფილური კოლოიდის შემთხვევაში ამის გარდა, საჭიროა სოლვატირებული გარსის დაშლაც, რისთვისაც ელექტროლიტი უფრო დიდი რაოდენობით უნდა დაემატოს. მაკოაგულირებელი ელექტროლიტის იონები კოლოიდურ ნაწილაკს ართმევს გამხსნელის მოლეკულებს და თვითონ სოლვატირდება, ლიოფილური ზოლი კი ლეზულობს ლიოფობური ნაწილაკის თვისებებს, იმავდროულად ხდება აგრეთვე კოლოიდური ნაწილაკების განმუხტვაც, ე.ი. წარმოებს სედიმენტაცია.

ელექტროლიტების მიმართ ლიოფობური კოლოიდების მდგრადობა იზრდება თუ მას მცირე რაოდენობით დავუმატებთ ლიოფილურ კოლოიდს. ამ მოვლენას უწოდებენ „კოლოიდურ დაცვას“; მისი არსი იმაში მდგომარეობს, რომ ლიოფილური კოლოიდი ადსორბირდება ლიოფობურ კოლოიდზე და თავიანთი სოლვატური გარსით

იცავენ მას გარეშე ელექტროლიტის ზემოქმედებისაგან. დამცველ კოლოიდებად ხმარობენ სახამებელს, ჟელატინს, გუმარაბიკს. აგარ-აგარს და ა.შ. ეს მოვლენა გამოყენებულია, მაგალითად, სპექტროფოტომეტრიაში კომპლექსთა ნაერთების შეფერილი ზოლების სტაბილურობის შესანარჩუნებლად.

ხშირად ნივთიერების იდენტიფიკაციის, დალექვის, დაცილებისა და განსაზღვრის დროს კოლოიდის წარმოქმნა არასასურველი მოვლენაა. მისი თავიდან ასაცილებლად საჭიროა დაცულ იქნას სათანადო პირობები:

1. საანალიზო ხსნარს წინასწარ დაემატოს სათანადო ელექტროლიტი (მარილმჟავა, ან ამონიუმის ქლორიდი და სხვ.).

2. დალექვა და გაფილტვრა უნდა ვანარმოოთ ცხელი ხსნარებიდან, დაყოვნების გარეშე.

3. ნალექი უნდა ჩაირეცხოს ცხელი გამოხდილი წყლით, რომელსაც მიმატებული აქვს სათანადო ელექტროლიტი და ა.შ..

13.3. სავარჯიშო კითხვები

1. რა არის ზოლი და გელი?
2. რა განაპირობებს კოლოიდური ხსნარის სტაბილურობას?
3. რა არის მიცელა? დანერეთ დარიშხანის(III) სულფიდის და რკინის(III) ჰიდროქსიდის მიცელას აღნაგობები.
4. რა არის კოაგულაცია, სედიმენტაცია და პეპტიზაცია?
5. მოიყვანეთ კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნის მაგალითები ქიმიურ ანალიზში.
6. ქიმიური ანალიზის რა პროცესებშია გამოყენებული ზოლიდან გელში და პირიქით – გელიდან ზოლში გადასვლები?
7. როგორ ავიცილოთ თავიდან კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნა?

პრაქტიკული (ლაბორატორიული) სამუშაოები

14.1. იონთა აღმოჩენისა და დაცილების ტექნიკა ნახევრად მიკროანალიზში

იონის ინდივიდუალური აღმოჩენის რეაქციებს ატარებენ სინჯარებში. ამ დროს დაცული უნდა იყოს რეაქციის ჩატარების ყველა პირობა; ხსნარის pH-ის გასარკვევად იყენებენ უნივერსალური ინდიკატორის ქალაღდს. სათანადო pH-ის შესაქმნელად ხმარობენ მჟავების, ტუტეებისა და ბუფერულ ნარევეთა ხსნარებს.

წვეთური ანალიზით იონთა აღმოჩენას აწარმოებენ საანალიზო ხსნარის ერთ, ან რამდენიმე წვეთში (საანალიზო ნივთიერების რაოდენობა ~ 0,1 მგ/ლ). წვეთის გადასატანად იყენებენ კაპილარებს, ან პლატინის მარყუჟს. ფოროვან მასალად ხმარობენ სუფთა უნაცრო ფილტრის ქალაღდს.

იონთა **მიკროკრისტალოსკოპურ აღმოჩენას** (იდენტიფიცირებას) აწარმოებენ მიკროსკოპის საშუალებით. საანალიზო ხსნარის წვეთს ათავსებენ სასაგნე მინაზე, უმატებენ სათანადო რეაქტივებს და ყველა საჭირო პროცედურას ატარებენ მოცემული მეთოდის მიხედვით. კრისტალების ფორმას აკვირდებიან მიკროსკოპით.

ქრომატოგრაფიული ანალიზისას:

ა) **მოლეკულურ-ადსორბციულ მეთოდში** ადსორბენტად იყენებენ ქრომატოგრაფირებისათვის სპეციალურად დამუშავებულ ალუმინის ოქსიდს – Al_2O_3 , ანალიზისთვის კი – ქრომატოგრაფიულ სვეტს. ის წარმოადგენს 1 სმ დიამეტრის მქონე მინის მილს, რომლის შვეინროვებულ ბოლოში მოთავსებულია ბამბა. მილში გადააქვთ Al_2O_3 -ის წყლიანი მასა (წყალი ჩამოედინება ბოლოდან; სვეტში რჩება Al_2O_3). საანალიზო ხსნარს ზომიერი სიჩქარით ატარებენ ადსორბენტის სვეტში, რომელშიც ხსნარის შედგენილობის მიხედვით გამოიყოფა (გამოიკვეთება) შეფერილი ზონები, ე.წ. „ქრომატოგრამები“. თუ ქრომატოგრამა უფეროა, უმატებენ „გამომშლავენ-

ბელ რეაგენტს“, რომელიც საძიებელ ნივთიერებასთან წარმოქმნის შეფერილ პროდუქტს. ამ დროს შეფერილი ზონები უფრო მკვეთრი და თვალსაჩინოა;

ბ) **დალექვით ქრომატოგრაფიაში** ფოროვან ნივთიერებას ჟღენთავენ დამლექავი რეაგენტით. საანალიზო ხსნარის გატარებისას შემადგენელი კომპონენტები რეაგენტთან წარმოქმნის შეფერილ ნალექს მათი ხსნადობის ნამრავლის შესაბამისად;

გ) **იონგაცვლით ქრომატოგრაფიაში** გამოყენებულია ორგანული იონგაცვლითი ფისები – კატიონიტები და ანიონიტები, რომლებსაც წინასწარ დამუშავების შემდეგ ათავსებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში (სვეტის სიგრძე 20-25 სმ; სიგანე – 1,2-1,5 სმ; სიმაღლე დაახლოებით 20-ჯერ უნდა აღემატებოდეს სიგანეს).

იონიტის დამუშავება. იონიტს (მაგ., კატიონიტს KY-2) ათავსებენ ქიმიურ ჭიქაში და გასაჯირჯვებლად უმატებენ NaCl-ის ნაჯერ ხსნარს. აყოვნებენ 24 საათის განმავლობაში. შემდეგ კატიონიტს რეცხავენ გამოსხილი წყლით NaCl-ის მოცილებამდე. გადაიტანენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში და უმატებენ 1/3 მოცულობის გამოსხილ წყალს. მაგ.: Fe(III)-ის მოსაცილებლად კატიონიტს ჩარეცხავენ 0,5 – 2N HCl-ით. სრულ ჩარეცხვას ამონებენ ამონიუმის ან კალიუმის თიოციანიდით.

კატიონიტის რეგენერაციას ახდენენ 2N HCl-ით, რომელსაც ატარებენ სვეტში 1 მლ/წთ სიჩქარით. შემდეგ მჟავას ჩამორეცხავენ გამოსხილი წყლით. მჟავას სრულ გამორეცხვას ამონებენ მეთილენითელით.

ექსტრაქციულ მეთოდში ნივთიერების აღმოჩენასა და დაცილებას აწარმოებენ გამყოფი ძაბრების საშუალებით, სათანადოდ შერჩეული მეთოდის მიხედვით ამნოვ კარადაში.

ინსტრუმენტულ მეთოდებში ნივთიერების აღმოჩენისა და დაცილებისათვის იყენებენ სპეციალურ ხელსაწყო აპარატურას. მაგალითად, **ლუმინესცენტურ ანალიზში** იყენებენ ხელსაწყოს – ლუმინესცენტურ მანათებელს, რომელიც შედგება აღმგზნები წყაროს (ვერცხლისწყალ-კვარცის ნათურა) და შესაბამისი ულტრაიისფერი (უი) შუქფილტრისაგან, რომელიც აკავებს ხილულ სინათლეს და ატარებს ულტრაიისფერს.

პოლაროგრაფიულ მეთოდში იყენებენ სხვადასხვა მარკის პოლაროგრაფებს. მაგალითად, უნივერსალურ ПУ-1-ს.

ხელსაწყოზე მუშაობის მეთოდთა და გაზომვის ტექნიკა მოცემულია სპეციალურ სახელმძღვანელოში [2].

14.2. კატიონთა ანალიზი გოგირდწყალბადის მეთოდით

(კატიონთა აღმოჩენი დამახასიათებელი რეაქციები)

კატიონთა თვისებითი ანალიზის მეთოდები (გოგირდწყალბადის, უგოგირდწყალბადო, თანამედროვე ინსტრუმენტული) განსხვავებიან მრავალი ნიშნით (კატიონთა კლასიფიკაციის, ანალიზის მეთოდით, შესრულების ტექნიკური საშუალებებით, სიზუსტით, სელექტურობით, სისწრაფით და სხვ.), მაგრამ საერთო აქვთ საფუძველი – იონების მსგავსი და განსხვავებული თვისებები, რომელსაც განსაზღვრავს მათი შესაბამისი ელემენტის ადგილმდებარეობა მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში.

კატიონთა სისტემური ანალიზის მეთოდებიდან მაგალითისათვის შევარჩიეთ გოგირდწყალბადის კლასიკური მეთოდი ანალიზის მსვლელობების შემოკლებული ვარიანტით. შედარებით უფრო სრულყოფილად განვიხილავთ კატიონთა აღმოჩენისა და დაცილებისათვის დამახასიათებელ სპეციფიურ, სელექტურ რეაქციებს, რომლებიც გამოყენებულია კატიონთა ანალიზის ზემოაღნიშნულ მეთოდებშიც.

I ჯგუფის კატიონები

საერთო დახასიათება. კატიონთა პირველ ანალიზურ ჯგუფს მიეკუთვნებიან: K^+ , Na^+ , NH_4^+ *) და Mg^{2+**} ; ამ ჯგუფის კატიონებს საერთო დამლექავი არა აქვთ. მათი მარილები და ჰიდროქსიდები უმეტეს შემთხვევაში წყალში კარგად ხსნადია (გამონაკლისს წარმოადგენს Mg^{2+}).

თვისებით ანალიზში ნატრიუმის, კალიუმისა და ამონიუმის ტუტეებს იყენებენ როგორც რეაქტივებს. აღნიშნულ კატიონთა ქლორიდები, სულფიდები, კარბონატები, ფოსფატები, სულფატები წყალში ხსნადია. მაგნიუმის კარბონატი, ფუძე კარბონატი და ფოსფატები წყალში არ იხსნება. ამ ჯგუფის ყველა კატიონი უფეროა.

*) NH_4^+ - ასრულებს ერთმუხტიანი კატიონის როლს.

** Mg^{2+} - მეორე ჯგუფის კატიონების დალექვის დროს NNH_4Cl და NH_4OH -ის ნარევის თანაობისას არ ილექება $(NH_4)_2CO_3$ -ით და რჩება ხსნარში I ჯგუფის კატიონებთან.

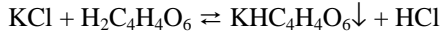
კალიუმი – K

გავრცელება ბუნებაში. კალიუმი ბუნებაში გავრცელებულია როგორც მინერალების, ისე მარილების სახით. მოიპოვება ნიადაგში, ქანებში, მცენარის ნაცარში, ზღვის წყალში. მისი შემცველი მინერალებია: სილვინი – KCl, სილვინიტი – KCl·NaCl; კარნალიტი – KCl·MgCl₂·6H₂O; კალიუმის გვარჯილა – KNO₃; პოტაში – K₂CO₃.

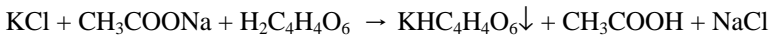
კალიუმი შედის მრავალ სილიკატში: მუსკოვიტში – KH₂Al₃(SiO₄)₃, კალიუმის მინდვრის შპატში (ორთოკლაზი) და სხვა. კალიუმს შეიცავს აგრეთვე მინერალური წყაროები. კალიუმი თავისი თვისებებით ახლო დგას ნატრიუმთან, კალიუმის გეოქიმია – ნატრიუმის გეოქიმიასთან. კალიუმი, ნატრიუმთან შედარებით, დიდი რაოდენობით ადსორბირდება ნიადაგსა და წვრილდისპერსულ ქანებში, ხარბად შთაინთქმება მცენარეებით; ამიტომ მინერალურ წყლებში კალიუმი უფრო მცირე რაოდენობითაა, ვიდრე ნატრიუმი.

K⁺-ის აღმომჩენი რეაქციები

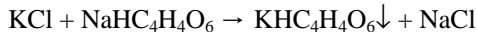
1. კალიუმის მარილის კონცენტრირებულ, ნეიტრალურ წყალხსნარზე ღვინის მჟავას მოქმედებით მიიღება კალიუმის ჰიდროტარტრატის თეთრი ფერის კრისტალური ნალექი.



ნალექი იხსნება მინერალურ მჟავებში, მაგრამ არ იხსნება სუსტ მჟავებში, მაგალითად, ძმარმჟავაში. ამიტომ რეაქციის ბოლომდე წარმართვისათვის H⁺-ის შესაბოჭად იყენებენ ნატრიუმის აცეტატს.

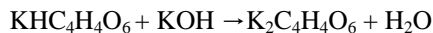
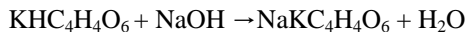


ამ დროს, ნატრიუმის აცეტატის სიჭარბეს უნდა ვერიდოთ, რადგან შეიძლება წარმოიქმნას წყალში კარგად ხსნადი მარილი – KNaC₄H₄O₆. ღვინის მჟავას ნაცვლად, უკეთესია გამოყენებულ იქნეს ნატრიუმის ჰიდროტარტრატი – NaHC₄H₄O₆.



ამ შემთხვევაში HCl არ გამოიყოფა და CH₃COONa-ის დამატება საჭირო აღარ არის.

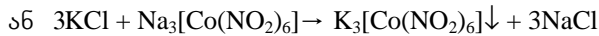
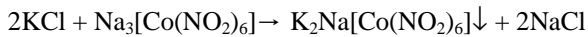
კალიუმის ჰიდროტარტრატი იხსნება ტუტეებში. მიიღება წყალში ხსნადი მარილები.



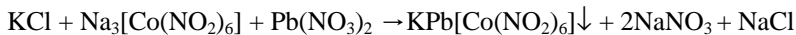
კალიუმის ჰიდროტარტრატი კარგად იხსნება აგრეთვე ცხელ წყალში; მიდრეკილება აქვს ზენაჯერი ხსნარის წარმოქმნისადმი, ამიტომ ნალექის გამოსაყოფად საჭიროა საანალიზო ხსნარის გაციება (ონკანის წყლის ჭავლით) და მინის წკირით მექანიკური ზემოქმედება საკრისტალიზაციო ცენტრის წარმოსაქმნელად.

კალიუმის იონის მსგავს რეაქციას იძლევა NH_4^+ , ამიტომ ის წინასწარ უნდა იქნეს მოცილებული.

2. ნატრიუმის ჰექსანიტროკობალტატი – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ კალიუმის მარილების ნეიტრალურ, ან სუსტ-მჟავა გარემოდან გამოყოფს ყვითელი ფერის კრისტალურ ნალექს – კალიუმნატრიუმჰექსანიტროკობალტატს. ნალექის შედგენილობას განაპირობებს კალიუმის ხსნარის კონცენტრაცია.

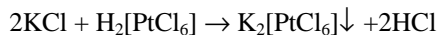


რეაქციის მგრძობიარობა იზრდება ხსნარში ვერცხლის, ტყვიის ან ვერცხლისწყლის მარილების შეტანით:



აღნიშნული რეაქციის ჩასატარებლად უნდა დავიცვათ შემდეგი პირობები: 1) ხსნარს არ უნდა ჰქონდეს ტუტე გარემო, რათა არ დაილექოს $\text{Co}(\text{OH})_3$. 2) მჟავა გარემო არ შეიძლება, რადგან შლის რეაგენტს. 3) ხსნარი არ უნდა შეიცავდეს აღმდგენლებსა და მჟანგავებს. 4) წინასწარ უნდა მოსცილდეს NH_4^+ , რადგან ის იძლევა ანალოგიურ რეაქციას. 5) ტყვიის მარილების გამოყენების შემთხვევაში ხსნარი არ უნდა შეიცავდეს: Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} იონებს, ვინაიდან აღნიშნული იონები ტყვიასთან ნალექს წარმოქმნის.

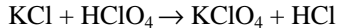
3. პლატინა ქლორწყალბადმჟავა კალიუმის მარილის კონცენტრირებული ხსნარიდან გამოყოფს ყვითელი ფერის კრისტალურ ნალექს – კალიუმის ჰექსაქლორპლატინატს.



განზავებული ხსნარებიდან ნალექი გამოიყოფა დაყოვნების შემდეგ. ნალექი სწრაფად წარმოიქმნება ხსნარის გაციებით და შენჯღრევით. ნალექი კარგად იხსნება ტუტეებში, მცირედ – სპირტებში. ანალოგიური რეაქცია ახასიათებს NH_4^+ -ს, მაგრამ იმ განსხვავე-

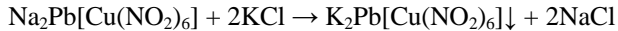
ბით, რომ ამონიუმის ქლორპლატინატი გახურებით იშლება ამიაკის გამოყოფით და ნაშთის წყალში გახსნის შემდეგ აღნიშნულ რეაგენტთან ნალექს არ წარმოქმნის.

4. ქლორმჟავა – ლექავს თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს:



ნალექი უხსნადია სპირტსა და კონცენტრირებულ ქლორმჟავაში.

5. მიკროკრისტალსკოპური რეაქცია: $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ -ის მოქმედება K^+ -ზე. აღნიშნული რეაგენტი ნეიტრალურ გარემოში $\text{pH}=7$, K^+ -თან წარმოქმნის შავ ან ყავისფერ კუბური ფორმის კრისტალებს.



რეაქციას ატარებენ შემდეგნაირად: სასაგნე მინაზე ათავსებენ KCl -ის კონცენტრირებული ხსნარის ერთ წვეთს (შეიძლება გამოვიყენოთ კრისტალებიც). ამოაშრობენ მშრალ ნაშთამდე. მის გვერდით აწვეთებენ (1 წვეთი) რეაქტივს და მინის წკირით ფრთხილად შეურევენ მშრალ ნაშთს. წარმოქმნილი კრისტალების ფორმას აკვირდებიან მიკროსკოპით.

აღმოჩენას ხელს უშლის NH_4^+ , რადგან ამონიუმის მარილები წარმოქმნის კალიუმის მარილების მსგავსი ფორმისა და ფერის კრისტალებს. ხელს არ უშლის Na^+ , Mg^{2+} .

ნატრიუმი – Na

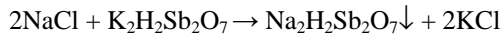
გავრცელება ბუნებაში. ნატრიუმი კალიუმის შემდეგ ყველაზე გავრცელებული ელემენტია. დედამიწის ქერქში – 2,75%. მისი ყველაზე მნიშვნელოვანი მინერალია გალიტი ანუ ქვამარილი – NaCl .

NaCl მოიპოვება ზღვაში – 8,5%, ოკეანეში – 3,5% და აგრეთვე მინერალურ წყლებში. ნატრიუმის შემცველი მნიშვნელოვანი მარილებია: ჩილის გვარჯილა – NaNO_3 ; ბორაქსი – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ტრონა – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; სოდა – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; კრიოლიტი – Na_3AlF_6 ; მირაბილიტი (გლაუბერის მარილი) – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ნატრიუმი შედის აგრეთვე მრავალ სილიკატში, როგორცაა ნატრიუმის მინდვრის შპატი – ალბიტი – NaAlSiO_3 და სხვა.

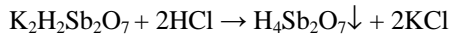
Na^+ -ის აღმოჩენი რეაქციები

1. კალიუმის ჰიდროპროსტიბიბატი – $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ნატრიუმის მარილების ნეიტრალურ, სუსტ ტუტე, ან სუსტ მჟავა წყალხსნარებიდან

გამოყოფს თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს – ნატრიუმის ჰიდროპიროსტიბიატს:



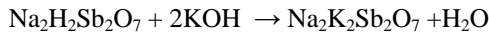
რეაქციის ჩასატარებლად აუცილებელია დავიცვათ შემდეგი პირობები: ა) ნატრიუმის მარილის ხსნარი უნდა იყოს კონცენტრირებული, წინააღმდეგ შემთხვევაში ნალექი არ გამოიყოფა ან გამოიყოფა დაყოვნების შემდეგ; განზავებული ხსნარების შემთხვევაში კონცენტრაცია წინასწარ უნდა გავზარდოთ ხსნარის აორთქლებით. ბ) საკვლევი ხსნარს უნდა ჰქონდეს ნეიტრალური, სუსტი ტუტე ან სუსტი-მჟავა გარემო. წინააღმდეგ შემთხვევაში, ძლიერ მჟავა გარემო შლის რეაქტივს:



წარმოქმნილი პიროსტიბიუმის მჟავა იშლება და გამოიყოფა ამორფული თეთრი ფერის ნალექი – HSbO_3 , შეიძლება შეცდომის წყარო აღმოჩნდეს, რადგან მიღებული ამორფული ნალექი შეიძლება მიიჩნიონ ნატრიუმის ჰიდროპიროსტიბიატის კრისტალურ ნალექად.



გ) ხსნარს არ უნდა ჰქონდეს ტუტე გარემო, რადგან ამ დროს გამოიყოფა წყალში კარგად ხსნადი ორმაგი მარილი:



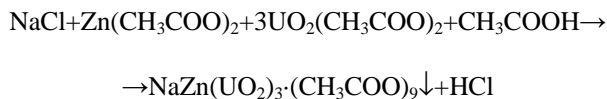
დ) ნალექი ცხელ წყალში ხსნადია, ამიტომ მის გამოსაყოფად საჭიროა სარეაქციო არის გაციება.

ე) ნალექის გამოსაყოფად საჭიროა მინის წკირით მექანიკური ზემოქმედება.

ვ) ხსნარში არ უნდა იყოს ძლიერი მჟავას მარილები, რადგან ჰიდროლიზის გამო წყალხსნარებში წარმოქმნილი ძლიერი მჟავა რეაქტივს შლის HSbO_3 -ის გამოყოფით.

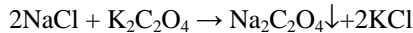
K^+ და NH_4^+ -ის გარდა ყველა კატიონი ხელს უშლის აღმოჩენას, რადგან ისინი რეაქტივთან ნალექს წარმოქმნიან.

2. თუთია-ურანილაცეტატი ნატრიუმის იონს ლექავს ნეიტრალურ ან ძმარმჟავა გარემოში, ყვითელი ფერის კრისტალური ნალექის ნატრიუმ-თუთია-ურანილაცეტატის სახით:



რეაქციის მგრძობიარობას ზრდის სპირტის დამატება. რეაქციას ხელს არ უშლის – NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

3. კალიუმის ან ამონიუმის ოქსალატი ნატრიუმს ლექავს თეთრი ფერის კრისტალური ნალექის სახით. ნალექის ხსნადობის შესამცირებლად უმატებენ ეთილის სპირტს (ა-ის საანალიზო ხსნარი კონცენტრირებული უნდა იყოს).

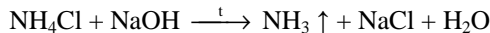


ამონიუმი – NH_4^+

გავრცელება ბუნებაში. ამონიუმის მარილები გვხვდება მრავალ მინერალში (მაგალითად, ამონიუმის შაბი, აპოფილიტი). მცირე რაოდენობით მოიპოვება ყველა კრისტალურ ქანში, საიდანაც გამოტუტვის შედეგად გადადის მინერალურ წყლებში. ამიაკი მოიპოვება მოქმედი ვულკანების ნაპრალებში NH_4Cl -ის სახით; იგი წარმოიქმნება ცილოვანი ნივთიერებების ლპობის შედეგად.

NH_4^+ -ის აღმოჩენის რეაქციები

1. ამონიუმის მარილის კონცენტრირებულ ხსნარზე მწვავე ტუტეების – NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – წყალხსნარების დამატებით და გაცხელებით გამოიყოფა აირადი ამიაკი:



ამიაკი გამოიცნობა: ა) დამახასიათებელი სუნით; ბ) 12M HCl -ში დასველებული მინის წკირი ამიაკის ორთქლში შეტანისას წარმოქმნის NH_4Cl -ის თეთრ ნისლს; გ) სველი, წითელი, ლაკმუსიანი ქაღალდი NH_3 -ის მოქმედებით ლურჯდება.

ეს რეაქცია სპეციფიურია. სხვა იონები ხელს არ უშლის NH_4^+ -ის აღმოჩენას.

NH_4^+ -ს ახასიათებს K^+ -ის მსგავსი რეაქციები. მაგალითად:

ღვინის მჟავა და მისი მარილები, ნატრიუმის ჰექსანიტროკობალტატი, ქლორმჟავა, პლატინაქლორწყალბადმჟავა NH_4^+ -თან მოქმედებს K^+ -ის ანალოგიურად (იხ. რეაქციები K^+ -თან. აქ განვიხილავთ კალიუმის არაანალოგიურ რეაქციებს).

2. მცირე რაოდენობა NH_4^+ -ის აღმოსაჩენად იყენებენ ნესლერის^{*)} რეაქტივს, რომელიც ამიაკის დიდ რაოდენობასთან იძლევა მონიტალო-ყავისფერ ნალექს, მცირე რაოდენობა კი ხსნარს ყვითლად ფერავს.

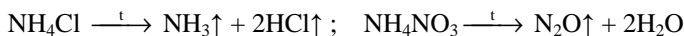


მილონის ფუძის

იოდდი

ეს რეაქცია მგრძნობიარეა. გამოიყენება მცირე რაოდენობა ამიაკის აღმოსაჩენად (მაგ., სასმელ და მინერალურ წყლებში).

3. ამონიუმის მარილები გახურებით იშლება აქროლადი ნაერთების წარმოქმნით.



ამ თვისებით NH_4^+ -ს აცილებენ სხვა კატიონებს.

მაგნიუმი – Mg

გავრცელება ბუნებაში. მაგნიუმი შეადგენს დედამიწის ქერქის დაახლოებით 2,08%. თავისუფალ მდგომარეობაში იგი არ გვხვდება. მოიპოვება ოკეანეებში, ტბებში, მცენარეებსა და ცოცხალ ორგანიზმებში. ფართოდაა გავრცელებული სხვადასხვა მინერალსა და ქანში. მისი ყველაზე მნიშვნელოვანი მინერალებია: მაგნეზიტი – MgCO_3 ; დოლომიტი – $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, კარნალიტი – $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ბრუციტი – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, კიზერიტი – $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ეპსომიტი – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (მწარე მარილი) და მრავალრიცხოვანი სილიკატი, მაგალითად აზბესტი – $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$, ტალკი – $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$, ზღვის ქაფი (სეპიოლიტი) – $\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$.

Mg^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

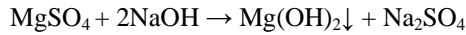
1. Mg^{2+} არ ილექება $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ით ამონიუმის მარილების თანაობისას. თუ ხსნარი არ შეიცავს ამონიუმის მარილებს, გაცხელებისა და დაყოვნების შემდეგ იგი გამოიყოფა ცვლადი შედგენილობის თეთრი ფერის ფუძე კარბონატის სახით.

^{*)} ნესლერის რეაქტივის მომზადება: 1,3 გ HgCl_2 ხსნიან 60 მლ გამოხდილ წყალში; 3,6 გ K-ს ხსნიან 20 მლ გამოხდილ წყალში. ვერცხლისწყლის მარილის ხსნარს ამატებენ KI-ის ხსნარს ჯერ ნალექის წარმოქმნამდე, შემდეგ ჭარბად – ნალექის გახსნამდე. ამის შემდეგ უმატებენ 10გ KOH-ს და ხსნარის მოცულობა მიჰყავთ 100 მლ-მდე.

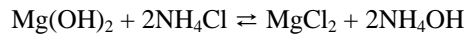
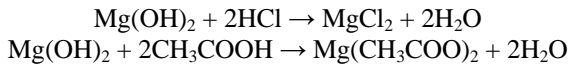


მაგნიუმის ფუძე კარბონატი იხსნება მჟავებსა და ამონიუმის მარილებში. გაცხელებით ხსნადობა იზრდება.

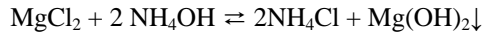
2. ძლიერი ტუტეების მოქმედებით Mg^{2+} ილექება თეთრი ფერის, ამორფული ნალექის – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ სახით:



მაგნიუმის ჰიდროქსიდი არ იხსნება ჭარბად დამატებული Na-ში. იხსნება ამონიუმის მარილებსა და მჟავებში:

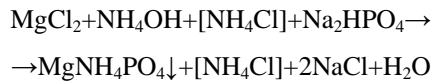


3. სუსტი ტუტის – NH_4OH -ის მოქმედებით Mg^{2+} ნაწილობრივ ილექება ჰიდროქსიდის სახით, რადგან ნალექი იხსნება რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ ამონიუმის ქლორიდში.



ამონიუმის მარილების სიჭარბისას $\text{Mg}(\text{OH})_2$ საერთოდ არ დაილექება. ამ მხრივ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ის ანალოგიურ თვისებებს ავლენს Mn^{2+} და Fe^{2+} -ის ჰიდროქსიდები.

4. ნატრიუმის ჰიდროფოსფატი – Na_2HPO_4 მაგნიუმის მარილების ნეიტრალური ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ამორფულ ნალექს, რომელიც წყალში ხსნადია, მაგრამ ხსნარს დალექვის წინ თუ დაუზუმატებთ NH_4Cl და NH_4OH , მიიღება დამახასიათებელი თეთრი ფერის კრისტალური ნალექი:

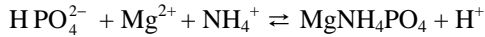


NH_4OH -ს უმატებენ შემდეგი მიზეზის გამო: MgNH_4PO_4 წყალ-ხსნარში ჰიდროლიზდება:



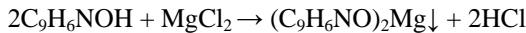
რეაქციის მარჯვნიდან მარცხნივ გადასანაცვლებლად (ე.ი. ჰიდროლიზის პროცესის თავიდან ასაცილებლად), ხსნარს უმატებენ NH_4OH -ს. იგი ამცირებს ნალექის ხსნადობას, NH_4OH -ის დამატების

გარეშე რეაქციის შედეგად წარმოიქმნებოდა H^+ , რომელიც გახსნიდა ნალექს.



NH_4Cl -ის დამატება საჭიროა იმისათვის, რომ არ გამოილექოს $Mg(OH)_2$. მეორე მხრივ, NH_4Cl -ის შეტანით ხსნარში, იზრდება თანამოსახელე NH_4^+ -იონების კონცენტრაცია, რაც ამცირებს NH_4OH -ის დისოციაციის ხარისხს. $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$ – ნარევეს უწოდებენ მაგნიზიალურ ნარევეს.

5. ორთოქსიქინოლინი – C_9H_6NOH სუსტტუტე ხსნარებიდან მთლიანად ლექავს Mg^{2+} მომწვანო-მოყვითალო კრისტალური ნალექის სახით. საკვლევი ხსნარი არ უნდა შეიცავდეს ამონიუმის მარილებს. დასალექად იყენებენ რეაგენტის 5%-იან სპირტხსნარს.



მაგნიუმის ოქსიქინოლინატი მდგრადი შიგაკომპლექსური ნაერთია. ლიგანდსა და ლითონის იონს შორის განხორციელებულია იონოგენური და კოორდინაციული ბმები.

მიკროკრისტალოსკოპური რეაქცია. სასაგნე მინაზე აწვეთებენ რამდენიმე წვეთ საკვლევ ხსნარს, უმატებენ NH_4Cl და ჭარბად NH_4OH . ათბობენ, შემდეგ უმატებენ Na_2HPO_4 -ის მცირე კრისტალს. იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარი შეიცავს 5%-ზე მეტ Mg^{2+} -ს, ჯერ დაილექება X-ის მსგავსი კრისტალები, ხოლო შემდეგ წარმოიქმნება რომბული ჰემიმორფული კრისტალები. ასეთი კრისტალების წარმოქმნა ხდება სწრაფი კრისტალიზაციის დროს. რეაქციას ხელს არ უშლის ტუტე ლითონები. ხელს უშლის ტუტე-მინათა ლითონები. ამ უკანასკნელის დაცილება შეიძლება H_2SO_4 -ის ან $(NH_4)_2CO_3$ -ის დამატებით. ამ დროს წარმოქმნილ ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ. ფილტრზე რჩება ტუტე მინათა ლითონების სულფატები ან კარბონატები, ხსნარში გადის Mg^{2+} . რეაქცია ძალზე მგრძობიარეა.

წვეთური რეაქცია. მაგნიუმის მარილის შემცველი ხსნარი კაპილარის საშუალებით გადააქვთ ფილტრის ქაღალდზე. უმატებენ ერთ წვეთ ფენოლფტალეინსა და ამიაკის ხსნარს (NH_4OH). ლაქა ყოლოსფრად შეიფერება. თუ ამ ლაქას ფრთხილად გავაშრობთ, შეფერვა გაქრება ამიაკის აქროლების გამო (მშრალი $Mg(OH)_2$ ფე-

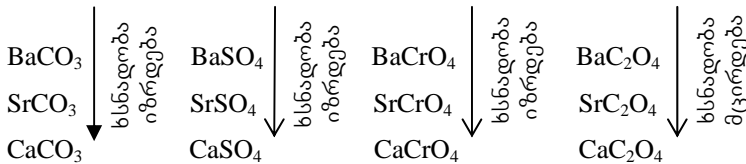
ნოლფტალეინს არ ფერავს). ლაქას თუ დავუმატებთ წყლის წვეთს, $Mg(OH)_2$ -ის გახსნის გამო იგი კვლავ ჟოლოსფრად შეიფერება.

II ჯგუფის კატიონები

ჯგუფის საერთო დახასიათება. კატიონთა მეორე ანალიზურ ჯგუფში გაერთიანებულია: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . ჯგუფის საერთო დამლექავია ამონიუმის კარბონატი. ამ კატიონთა შესაბამისი ლითონები აქტიური ლითონებია. ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე შლის წყალს, გამოყოფს წყალბადსა და ჰიდროქსიდებს. მათ ძლიერი ტუტე რეაქცია აქვთ.

აღნიშნულ კატიონთა მარილები უფეროა; შეფერილია იმ შემთხვევაში, თუ შეფერილია ანიონი. მათი მარილებიდან წყალში კარგად ხსნადია: ქლორიდები, სულფიდები, აცეტატები, ნიტრატები, ნიტრიტები. წყალში უხსნადია: კარბონატები, სულფატები, სულფიტები, ფოსფატები, ქრომატები, ოქსალატები და სხვა, რაც მეტად საყურადღებოა მათი ნარევის ანალიზისთვის.

ამ ჯგუფის კატიონთა მარილები წყალში ხსნადობის მიხედვით შეიძლება განლაგდეს შემდეგნაირად:



მაშასადამე, II ჯგუფის კატიონთა მარილებიდან ყველაზე ძნელად ხსნადია $BaSO_4$ (ის ითვლება პრაქტიკულად უხსნად ნალექად). შედარებით უკეთ იხსნება წყალში – $CaSO_4$. რაც შეეხება ოქსალატებს, ძნელად ხსნადია კალციუმის ოქსალატი, შედარებით ხსნადია ბარიუმის ოქსალატი. ბარიუმის კარბონატი უფრო ძნელად ხსნადია, ვიდრე სტრონციუმის და კალციუმისა.

ამ კატიონთა ჰიდროქსიდები წყალში ხსნადია, მაგრამ შედარებით უფრო უკეთ იხსნება $Ba(OH)_2$, ნაკლებად – $Ca(OH)_2$. Sr -ის მარილებსა და ჰიდროქსიდს უჭირავს საშუალო ადგილი ბარიუმისა და კალციუმის ნაერთებს შორის, რაც კარგად ეთანადება იმ ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას, რომელიც არსებობს ნაერთის თვისებებსა და ელემენტის ადგილმდებარეობას შორის მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში.

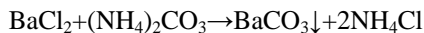
აღნიშნულ კატიონთა სულფატების ძნელად ხსნადობა გამოყენებულია კატიონთა სისტემური ანალიზის მჟავურ-ფუძურ მეთოდში, ხოლო ფოსფატებისა – ამიაკურ-ფოსფატურ მეთოდში.

ბარიუმი – Ba

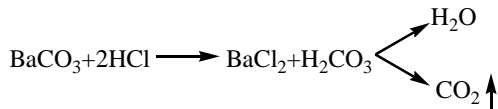
გავრცელება ბუნებაში. მინის ქერქი შეიცავს 0,05% ბარიუმს. ბუნებაში უმთავრესად გვხვდება ორი მინერალის სახით. მათგან, ვიტერიტი – $BaCO_3$ – არაგონიტის იზომორფულია, ხოლო ბარიტი, ანუ მძიმე შპატი – ანჰიდრიტის. ბარიუმი მცირე რაოდენობით ყველგან მოიპოვება, სადაც კი გავრცელებულია კალციუმი. ბარიუმის ხსნადი მარილები ტოქსიკურია. $BaSO_4$ -ის ფხვნილი გამოყენებულია, როგორც მდგრადი თეთრი საღებავი.

a^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

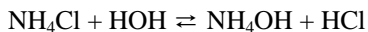
1. ამონიუმის კარბონატი ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე გარემოში ლექავს Ba^{2+} თეთრი ფერის ბარიუმის კარბონატის სახით. თავდაპირველად ნალექი ამორფულია, შედარებით დიდი მოცულობისაა, გაცხელებისა და დაყოვნების შემდეგ კი გადადის კრისტალურ მდგომარეობაში:



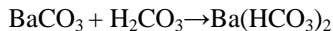
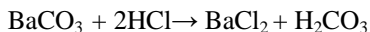
ნალექი კარგად იხსნება ძლიერ და სუსტ მჟავებში:

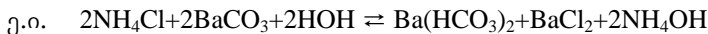


ბარიუმის კარბონატი მცირედ იხსნება ძლიერი მჟავებისა და სუსტი ტუტის მარილების (NH_4Cl) ხსნარშიც. მიზეზი ისაა, რომ NH_4Cl წყალხსნარში განიცდის ჰიდროლიზს:



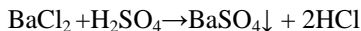
წარმოქმნილი HCl ურთიერთქმედებს $BaCO_3$ -თან:



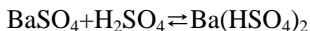


მაშასადამე, პრაქტიკულად BaCO_3 ნაწილობრივ იხსნება. ამიტომ საკვლევ სსნარში ამონიუმის მარილების სიჭარბეს უნდა ვერიდოთ.

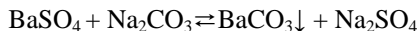
2. განზავებული გოგირდმჟავა, ხსნადი სულფატები, Ba^{2+} -ის განზავებული ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს – ბარიუმის სულფატს:



ნალექი პრაქტიკულად უხსნადია (წყალში იხსნება 2,5 გ/ლ, 18°C), ნალექი არ იხსნება განზავებულ HCl და HNO_3 -ში. BaSO_4 ძალიან მცირედ, მაგრამ დუღილით მაინც იხსნება კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში.

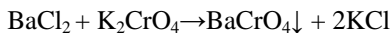


თუ ამ ხსნარს განვაზავებთ, ნალექი კვლავ გამოიყოფა. კონცენტრირებულ Na_2CO_3 -ის ხსნართან დუღილით BaSO_4 ნაწილობრივ გადადის ბარიუმის კარბონატში

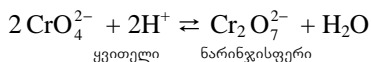


BaSO_4 -ის კარბონატში მთლიანად გადაყვანა შეიძლება სოდასთან შელლობით.

3. კალიუმის ქრომატი K_2CrO_4 ბარიუმის მარილების ნეიტრალური ან ძმარმჟავა ხსნარიდან გამოყოფს ყვითელი ფერის კრისტალურ ნალექს – BaCrO_4 -ს.

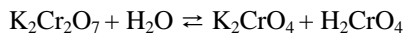
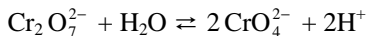


ნალექი მინერალურ მჟავებში ხსნადია, პრაქტიკულად უხსნადია ძმარმჟავაში (განსხვავება Ca^{2+} -ისა და Sr^{2+} -გან). K_2CrO_4 -ის ხსნარზე მჟავის მოქმედებით ყვითელი ფერი გადადის ნარინჯისფერში:

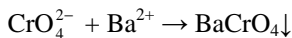


რეაქცია შექცევადია, ხსნარი შეიცავს როგორც ქრომატის, ისე ბიქრომატის იონებს. ტუტის მოქმედებით რეაქცია გადაინაცვლებს მარჯვნიდან მარცხნივ. ხსნარის ფერიც სათანადოდ შეიცვლება.

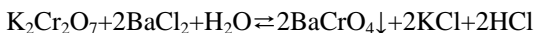
5. კალიუმის ბიქრომატი $K_2Cr_2O_7$ Ba^{2+} -თან, ნეიტრალურ ან სუსტ-მჟავა გარემოში, წარმოქმნის $BaCrO_4$ -ს და არა ბიქრომატს. ამის მიზეზი ისაა, რომ წყალხსნარში CrO_4^{2-} იონებიცაა, რომლებიც წარმოიქმნება $Cr_2O_7^{2-}$ -ისა და წყლის ურთიერთქმედებით:



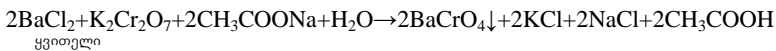
CrO_4^{2-} იონთა კონცენტრაცია საკმარისია იმისათვის, რომ $BaCrO_4$ -ის ხსნადობის ნამრავლი უფრო ადრე იქნეს მიღწეული, ვიდრე $BaCr_2O_7$ -ის. ამიტომ ილექება $BaCrO_4$, როგორც უფრო ძნელად ხსნადი ნალექი და არა $BaCr_2O_7$.



$BaCrO_4$ ძმარმჟავაში არ იხსნება. ძლიერ მჟავებში კი ხსნადია.



რეაქცია ბოლომდე რომ წარიმართოს, უნდა დაემატოს CH_3COONa



Sr^{2+} და Ca^{2+} ბიქრომატთან ნალექს არ იძლევა და ამიტომ Ba^{2+} -ის აღმოჩენას ხელს არ უშლის. რეაქცია გამოყენებულია Ba^{2+} -ის დასაცილებლად Sr^{2+} და Ca^{2+} -გან

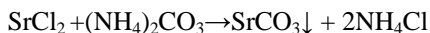
ალის შეფერვის რეაქცია: Ba^{2+} -ის აქროლადი მარილები ალს ფერავს მოყვითალო მწვანედ.

სტრონციუმი – Sr

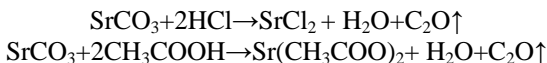
გავრცელება ბუნებაში: სტრონციუმი მცირე რაოდენობით გვხვდება იქ, სადაც არის გავრცელებული კალციუმი. სტრონციუმის მნიშვნელოვანი მინერალებია: სტრონციანიტი – $SrCO_3$ (იზომორფულია არაგონიტის) და ცელესტინი – $SrSO_4$ (იზომორფულია ბარიტის).

Sr²⁺-ის აღმომჩენი რეაქციები

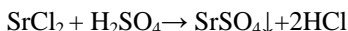
1. ამონიუმის კარბონატი ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე გარემოში შრ²⁺-ს ლექავს თეთრი ფერის SrCO₃-ის სახით.



ნალექი იხსნება ძლიერ და სუსტ მჟავებში (გარდა H₂SO₄).



2. განზავებული გოგირდმჟავა ან ხსნადი სულფატები Sr²⁺-ს ლექვენ თეთრი ფერის ნალექის – SrSO₄-ის სახით.

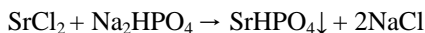


ნალექი ნაწილობრივ იხსნება კონცენტრირებულ მარილმჟავაში, Na₂CO₃-თან შელლობით (ანალოგია Ba²⁺-თან) გადადის კარბონატში.

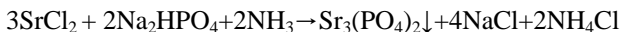
3. თაბაშირიანი წყალი – CaSO₄ – კალციუმის სულფატის ნაჯერი ხსნარი Sr²⁺-ს ლექავს თეთრი ფერის კრისტალური ნალექის, SrSO₄-ის სახით: SrCl₂ + CaSO₄ —^l→ SrSO₄↓ + CaCl₂

CaSO₄-ის წყალში ხსნადობა გაცილებით მეტია, ვიდრე SrSO₄-ისა (L_{P_{CaSO₄}} = 6,1·10⁻⁵; L_{P_{SrSO₄}} = 2,8·10⁻⁷), ამიტომ CaSO₄-ის ნაჯერ ხსნარში SO₄²⁻-ის კონცენტრაცია საკმარისია იმისათვის, რომ წარმოქმნას SrSO₄ (ე.ი. გადაილახოს ხსნადობის ნამრავლის ზღვარი). ნალექი სრულად გამოიყოფა გაცხელებისა და დაყოვნების შემდეგ. ამ რეაქციას ხელს უშლის Ba²⁺, ამიტომ იგი წინასწარ უნდა მოსცილდეს.

4. ნატრიუმის ჰიდროფოსფატი – Na₂HPO₄ სტრონციუმის მარილების ნეიტრალური ხსნარიდან გამოყოფს SrHPO₄-ის თეთრი ფერის ფიფქისებრ ნალექს.



ამიაკის თანაობისას მიიღება კრისტალური ნალექი:



ორივე ნალექი – SrHPO₄ და Sr₃(PO₄)₂ იხსნება ძლიერ და სუსტ მჟავებში.

მიკროკრისტალოსკოპური რეაქცია. სასაგნე მინაზე აწვეთებენ სტრონციუმის მარილის ნეიტრალური ხსნარის ერთ წვეთს (საკვლევი ხსნარი კონცენტრირებული უნდა იყოს) და აორთქლებენ.

გაციების შემდეგ მშრალ ნაშთს დანამავენ, უმატებენ K_2CrO_4 -ის 10%-იანი ხსნარის ერთ წვეთს და წარმოქმნილ ნალექს – $SrCrO_4$ -ს აკვირდებიან მიკროსკოპში. რეაქცია იძლევა $0,8$ მკგ Sr^{2+} აღმოჩენის საშუალებას. ზღვრული განზავება 1:1200; აღმოჩენას ხელს უშლის Ba^{2+} და Ca^{2+} , ამიტომ საჭიროა მათი წინასწარი მოცილება.

ალის შეფერვის რეაქცია: სტრონციუმის აქროლადი მარილები ალს აძლევს კარმინ-ნითელ ფერს.

კალციუმი – Ca

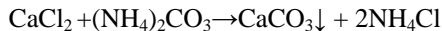
გავრცელება ბუნებაში. კალციუმი ბუნებაში ფართოდ გავრცელებული ელემენტია. იგი გვხვდება მინერალებში, ქანებსა და წყლებში. მისი საბადოები მოიპოვება კარბონატის – $CaCO_3$ (კირქვა, ცარცი, მარმარილო) სახით. კირქვა და ცარცი ხშირად ქმნის მთებს; მისი კრისტალური ფორმა – მარმარილო შედარებით უფრო ნაკლებადაა გავრცელებული.

კალციუმის მარილები გვხვდება აგრეთვე მცენარეებსა და ნი-ადაგში. გავრცელებული მინერალია კალციუმის სულფატი – $CaSO_4 \cdot H_2O$ (თაბაშირი). მოიპოვება მისი უწყლო ფორმაც (ანჰიდრიტი – $CaSO_4$), დოლომიტი – $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; კალციუმი გვხვდება მრავალ სილიკატშიც: ვოლასტონიტში – $CaSiO_3$; ანორტიტში – $CaAl_2Si_2O_8$ და სხვა.

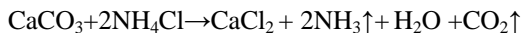
$Ca(OH)_2$ წყალში ხსნადია, იგი ძლიერი ტუტეა. Ca-ის მარილები წყალს ანიჭებს სიხისტეს: ჰიდროკარბონატები დროებითს, ხოლო ქლორიდები და სულფატები – მუდმივს, რაც ერთობ არასასურველი მოვლენაა ტექნიკასა და ყოფაცხოვრებაში მოხმარების დროს (წყლის დასარბილებლად იყენებენ სოდას, ჩამქრალ კირს ან იონ-გაცვლითი უნარის მქონე ნივთიერებებს).

Ca^{2+} -ის აღმოჩენი რეაქციები

1. ამონიუმის კარბონატი ან სხვა ხსნადი კარბონატი კალციუმის იონის შემცველი ხსნარებიდან ლექავს თეთრი ფერის ამორფულ კალციუმის კარბონატს, რომელიც დაყოვნებისა და დუღილის შედეგად გადადის კრისტალურ ფორმაში.

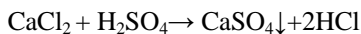


ნალექი იხსნება როგორც ძლიერ, ისე სუსტ მჟავებში. ის იხსნება აგრეთვე ძლიერი მჟავას ამონიუმის მარილებში.

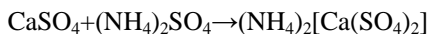


CaCO₃-ის დალექვისას ამონიუმის ქლორიდის სიჭარბეს უნდა ვერიდოთ.

2. განზავებული გოგირდმჟავა ან ხსნადი სულფატები კალციუმის მარილების კონცენტრირებული ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს:

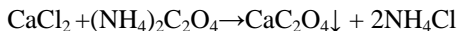


ნალექის ხსნადობის შესამცირებლად, ე.ი. სრული დალექვისათვის უმატებენ ეთილის სპირტს. თუ ხსნარი განზავებულია, ნალექი გამოიყოფა დუღილისა და დაყოვნების შემდეგ. კალციუმის სულფატი იხსნება ჭარბ კონცენტრირებულ (NH₄)₂SO₄-ის ცხელ ხსნარში. მასთან შედარებით SrSO₄ ნაკლებად იხსნება. ამ რეაქციით აცილებენ Sr²⁺ და Ca²⁺ ერთმანეთისგან:

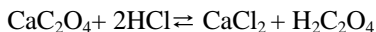


თაბაშირის ნაჯერი ხსნარი კალციუმის მარილებთან სიმღვრივეს არ იძლევა (განსხვავება Sr²⁺ და Ba²⁺-გან).

3. ამონიუმის ოქსალატი Ca²⁺-ის ნეიტრალურ ან სუსტ მჟავა გარემოში ლექავს თეთრი ფერის კალციუმის ოქსალატს



ნალექი წვრილკრისტალურია, ხსნარის დაყოვნებით და გაცხელებით კრისტალები მსხვილდება. განზავებული ხსნარებიდან კალციუმის ოქსალატი ილექება დაყოვნების შემდეგ. ნალექი იხსნება მინერალურ მჟავებში.



ძმარმჟავა კალციუმის ოქსალატს, კალციუმის კარბონატისგან განსხვავებით, ვერ ხსნის. მიზეზი შემდეგია:

1). $L_{\text{P}_{\text{Ca}_2\text{O}_4}} = 2 \cdot 10^{-9}$, $L_{\text{P}_{\text{CaCO}_3}} = 1,7 \cdot 10^{-8}$, როგორც ჩანს, CaCO₃ უფრო ხსნადია წყალში, ვიდრე Ca₂C₂O₄.

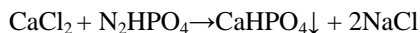
2). ძმარმჟავას დისოციაციის $K = 1,75 \cdot 10^{-5} \gg K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ და ძმარმჟავა, როგორც შედარებით უფრო ძლიერი მჟავა, ადვილად ხსნის CaCO₃-ს. რაც შეეხება მჟაუნმჟავას, $K_1 = 5,62 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$, ის ძმარმჟავაზე ძლიერია. ძმარმჟავაში CaC₂O₄ არ იხსნება. მის გასახ-

სწრაფად საჭიროა $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ზე უფრო ძლიერი მჟავა, რათა შეამციროს მჟაუნმჟავას დისოციაცია.

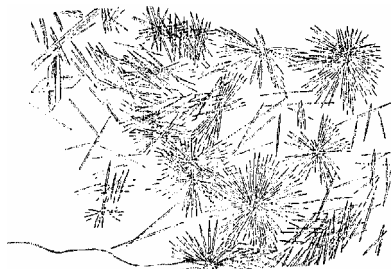


რაც უფრო მცირეა ნალექის ხსნადობის ნამრავლის და დიდია შესაბამისი მჟავას დისოციაციის კონსტანტას რიცხვითი მნიშვნელობები, მით უფრო ძნელად ხსნადია ნალექი.

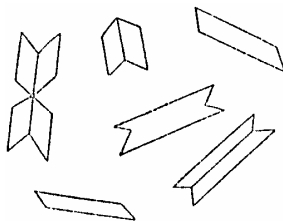
4. ნატრიუმის ჰიდროფოსფატი Na_2HPO_4 კალციუმის მარილების ნეიტრალური ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ფიფქისებრ ნალექს – კალციუმის ჰიდროფოსფატს.



Ca²⁺-ის აღმომჩენი მიკროკრისტალოსკოპური რეაქცია. სასაგნე მინაზე ათავსებენ კალციუმის ხსნარის წვეთს და უმატებენ 2N H_2SO_4 -ის ხსნარის წვეთს, ფრთხილად აორთქლებენ, სანამ წვეთის ნაპირზე წვრილი კრისტალები არ გაჩნდება. თაბაშირის კრისტალებს ხსნარში კალციუმის კონცენტრაციის მიხედვით აქვს (სურ. 14.2.1 და სურ. 14.2.2-ზე) წარმოდგენილი ფორმა.



სურ.14.2.1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ კრისტალები წარმოქმნილი განზავებული ხსნარიდან



სურ.14.2.2. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ კრისტალები წარმოქმნილი კონცენტრირებული ხსნარიდან

ალის შეფერვის რეაქცია: კალციუმის აქროლადი მარილები (CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2) ალს აგურისფერ-წითლად ფერავს.

III ჯგუფის კატიონები

ჯგუფის საერთო დახასიათება. III ჯგუფის კატიონებს მიეკუთვნება: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . ეს ჯგუფი პირობითად იყოფა ორ ქვეჯგუფად: რკინისა და თუთიის ქვეჯგუფად. რკინის ქვეჯგუფშია: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ; თუთიის ქვეჯგუფში – Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} რკინის ქვეჯგუფის კატიონების უმრავლესობა – Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , ხსნარში უფრო მდგრადია სამვალენტიანი კატიონების სახით, ხოლო თუთიის ქვეჯგუფისა – ორვალენტიანი კატიონების (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) სახით. მესამე ჯგუფის კატიონები (გარდა Al^{3+} და Zn^{2+}) ამჟღავნებენ ცვლად ვალენტობას. მაგალითად, მანგანუმი ნაერთებში – ორ, ექვს და შვიდ ვალენტიანია. ქრომი – ორი, სამი და ექვსი.

III ჯგუფის კატიონების საერთო დამლექავია $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ნეიტრალურ ან სუსტტუტე გარემოში). ამ დროს Al^{3+} და Cr^{3+} ილექება ჰიდროქსიდების სახით, დანარჩენი – სულფიდების სახით. მათი მარილები: ქლორიდები, ნიტრატები, ნიტრიტები, სულფიტები – წყალში ხსნადია, წყალში უხსნადია: სულფიდები, კარბონატები, ფოსფატები, ქრომატები, ფუძე აცეტატები და ჰიდროქსიდები. ამათგან Zn^{2+} , Al^{3+} და Cr^{3+} -ის ჰიდროქსიდები ამფოტერულია, იხსნება როგორც მჟავებში, ისე მწვავე ტუტეებში. $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ იხსნება ჭარბ ამონიუმის მარილებში. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NiS მიდრეკილება აქვთ კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნისადმი.

წყალხსნარში კატიონები: Al^{3+} , Zn^{2+} – უფეროა; Fe^{2+} – მომწვანო, Fe^{3+} – ყვითელი, Cr^{3+} – ხსნარის კონცენტრაციის მიხედვით მწვანე ან მოლურჯო-იისფერია; Co^{2+} – ვარდისფერია; Ni^{2+} – მწვანე.

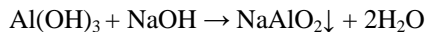
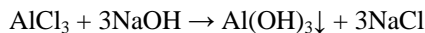
ალუმინი – Al

გავრცელება ბუნებაში. ალუმინი ბუნებაში ფართოდაა გავრცელებული, ამ მხრივ მას მესამე ადგილი უჭირავს ჟანგბადისა და სილიციუმის შემდეგ. ალუმინის მთავარი მასა იმყოფება ალუმოსილიკატებში. ალუმინი გვხვდება აგრეთვე სხვადასხვა მინერალების სახით: კრიოლიტის – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, ბოქსიტის – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, კორუნდის – Al_2O_3 . კორუნდი მინარევის მიხედვით სხვადასხვა ფერისაა. მაგალითად, თუ Al_2O_3 შეიცავს Cr_2O_3 – წითელია, თუ Fe_2O_3 და TiO_2 – ლურჯი საფერონის ფერია.

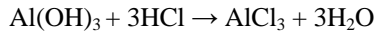
ალუმინი წარმოადგენს მოვერცხლისფრო-თეთრ, მსუბუქ ლითონს. ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე ალუმინი მდგრადია, იფარება ოქსიდის მკვირივი ფენით, რომელიც იცავს მას შემდგომი დაჟანგვისაგან.

Al^{3+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. ალუმინის იონების შემცველ წყალხსნარზე ტუტეების – KOH , NaOH – ფრთხილად, წვეთწვეთობით დამატებისას, გამოიყოფა თეთრი ფერის ამორფული ნალექი $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^{*)}. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ტიპიური ამფოტერული ბუნების ელექტროლიტია. ის იხსნება ჭარბ რეაგენტში მეტალუმინატის წარმოქმნით.

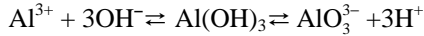


ნალექი იხსნება აგრეთვე მჟავებში სათანადო მარილის წარმოქმნით. ამ რეაქციით მჟღავნდება მისი ფუძე თვისება.



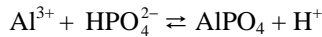
$\text{Al}(\text{OH})_3$ ხსნადობა მჟავებსა და ტუტეებში აიხსნება შემდეგნაირად: $\text{Al}(\text{OH})_3$ მცირედ დისოცირდება.

^{*)} $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ს მჟავას სახით H_3AlO_3 -ს ეწოდება ორთო ალუმინის მჟავა. Na_3AlO_3 ნატრიუმის ორთოალუმინატი. H_3AlO_3 გაცხელებით კარგავს წყალს და წარმოქმნის HAlO_2 – მეტალუმინის მჟავას. მის მარილს მეტალუმინატი ეწოდება.

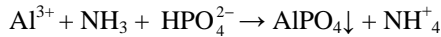


ნაღეკი $\text{Al}(\text{OH})_3$ წონასწორობაში იმყოფება $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ის მცირედ გახსნილ, მაგრამ არადისოცირებულ მოლეკულებთან, ეს უკანასკნელი თავის მხრივ წონასწორობაშია, ერთი მხრივ, AlO_3^{3-} და H^+ იონებთან, მეორე მხრივ, Al^{3+} და OH^- -თან, ე.ი. აქ გვაქვს ორი წონასწორობის ჯაჭვი. ტუტის მოქმედებით შეიბოჭება წყალბად-იონები. წონასწორობა I დაირღვევა; წონასწორობის აღსადგენად კი იხსნება $\text{Al}(\text{OH})_3$ ახალი ულუფა. ნაღეკზე მჟავას მოქმედება არღვევს II წონასწორობას. OH^- -ის შემცირების გამო, წონასწორობის აღსადგენად $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ის ახალი რაოდენობა იწყებს ხსნარში გადასვლას. ე.ი. ამ შემთხვევაშიც ნაღეკი იხსნება.

2. ალუმინის იონების შემცველი ხსნარიდან Na_2HPO_4 გამოყოფს თეთრი ფერის ამორფულ ნაღეკს – AlPO_4 -ს.



ამიაკის თანაობისას რეაქცია რაოდენობრივად მიმდინარეობს.



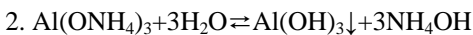
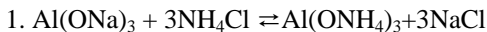
AlPO_4 იხსნება მხოლოდ მინერალურ მჟავებში, არ იხსნება სუსტ მჟავებში, მაგალითად, ძმარმჟავაში.

AlPO_4 იხსნება ძლიერ ტუტეებში ალუმინატების წარმოქმნით. ანალოგიურად იხსნება თუთიისა და ქრომის ფოსფატებიც.

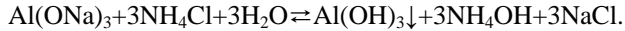


(ანალოგია Zn^{2+} და Cr^{3+} -ის ფოსფატებთან).

ალუმინატ-იონზე ამონიუმის ქლორიდის მოქმედებით წარმოიქმნება თეთრი ფერის ნაღეკი. ამ დროს ჯერ წარმოიქმნება ამონიუმის ორთოალუმინატი $(\text{NH}_4)_3\text{AlO}_3$, რომელიც შემდეგ, როგორც სუსტი ფუძისა და სუსტი მჟავას მარილი, წყალში ჰიდროლიზდება და მიიღება $\text{Al}(\text{OH})_3$.



შეჯამებული სახით:



ეს რეაქცია გამოიყენება Al^{3+} და Zn^{2+} დასაცილებლად.

3. Al^{3+} ამონიუმის ტუტის მოქმედებით ილექება თეთრი ფერის ნალექის Al(OH)_3 სახით. დალექვა უნდა მოხდეს განზავებული NH_4OH -ით. კონცენტრირებული NH_4OH -ის მოქმედებისას Al^{3+} -ის შესამჩნევი რაოდენობა დაულექავი დარჩება. ამ დროს აუცილებელია NH_4OH -თან ერთად ხსნარს დაემატოს NH_4Cl , რომელიც ძლიერი ელექტროლიტია და ახდენს ნალექის – Al(OH)_3 -ის კოაგულაციას.

Al^{3+} -ის აღმომჩენი წვეთური რეაქცია. Al^{3+} -მგრძნობიარე რეაგენტად ითვლება ალიზარინ-S, რომელიც Al^{3+} -თან იძლევა ნითელ შეფერვას. რეაქციას ატარებენ შემდეგნაირად: ფილტრის ქალაღზე ათავსებენ საკვლევი ხსნარის ერთ წვეთს და შემდეგ მოქმედებენ NH_3 ორთქლით, რომელიც Al^{3+} -თან წარმოქმნის Al(OH)_3 , შემდეგ უმატებენ ალიზარინის სპირტხსნარის ერთ წვეთს და კვლავ შეაქვთ ფილტრის ქალაღი NH_3 -ის ორთქლში. ამ დროს წარმოიქმნება ნითელი შეფერვა. შეფერილ ლაქაზე მოქმედებენ ერთი წვეთი ძმარმჟავით. შეფერილობის შენარჩუნება ალუმინის არსებობის დამადასტურებელია.

ქრომი – Cr

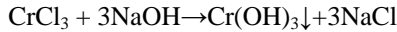
გავრცელება ბუნებაში. ქრომი შედარებით ნაკლებად გავრცელებული ელემენტია. ბუნებაში ის მოიპოვება შემდეგი მადნის სახით: ქრომიტი – $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ და ტყვიის ქრომატი – PbCrO_4 – კროკოიტი.

ქრომი ჰაერზე მდგრადია. იხსნება მარილმჟავასა და გოგირდმჟავაში. აზოტმჟავა (როგორც განზავებული, ისე კონცენტრირებული) და თეზაფი ქრომზე არ მოქმედებს (პასიური ხდება). ნაერთებში ის ავლენს ცვალებად ჟანგვით ხარისხს; ახასიათებს ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები.

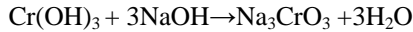
Cr^{3+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. Cr^{3+} -ის შემცველ ხსნარზე ძლიერი ტუტეების (NaOH , KOH) მოქმედებით წარმოიქმნება მომწვანო-მონაცრისფრო ნალექი. რეა-

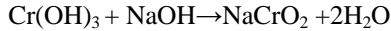
გენტი უნდა დაემატოს წვეთობით, წინააღმდეგ შემთხვევაში ნალექი ტუტეში გაიხსნება.



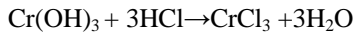
ნალექი ამფოტერულია, იხსნება მჟავებსა და ტუტეებში:



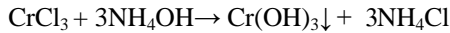
ა6



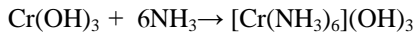
ორთოქრომიტის – Na_3CrO_3 და მეტაქრომიტის NaCrO_2 ხსნარებს აქვთ მწვანე ფერი. ქრომიტები, ცინკატებსა და ალუმინატებთან შედარებით, ნაკლებად მდგრადია. ქრომიტები განზავებისა და გაცხელებისას განიცდის ჰიდროლიზს და წარმოქმნის Cr(OH)_3 -ის ნალექს. Cr(OH)_3 იხსნება მჟავაში:



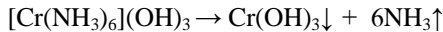
2. Cr^{3+} ამონიუმის ჰიდროქსიდის მოქმედებით ილექება მომწვანო-მონაცრისფრო ლაბისებრი ნალექის – Cr(OH)_3 -ის სახით:



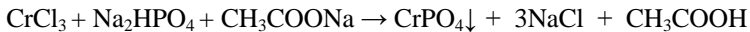
დამლექავი უნდა დაემატოს წვეთობით, რადგან ნალექი NH_4Cl -ის თანაობისას ხსნადია ჭარბ რეაქტივში. ნალექი იხსნება ამიაკში იისფერი კომპლექსის წარმოქმნით.



ქრომის ეს კომპლექსი დუღილით იშლება Cr(OH)_3 -ის გამოყოფით.

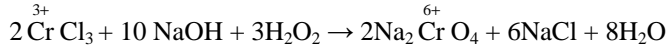


3. ქრომის (III) მარილთა ხსნარზე ნეიტრალურ, სუსტ მჟავა გარემოში ნატრიუმის ჰიდროფოსფატის – Na_2HPO_4 -ის მოქმედებით წარმოიქმნება მწვანე ფერის ამორფული ნალექი.



ნალექი იხსნება მინერალურ მჟავებში.

4. ქრომის (III) ხსნარზე წყალბადის ზეჟანგის მოქმედებითა და გაცხელებით (ტუტე გარემოში) წარმოიქმნება ყვითელი ფერის ანიონი – CrO_4^{2-} (ე.ი. მწვანე ფერის ხსნარი გადადის ყვითელში).



ეს რეაქცია დამახასიათებელია Cr(III)-თვის და გამოყენებულია აგრეთვე Cr³⁺-ის სხვა იონებისაგან (მაგ., Fe³⁺) დასაცილებლად.

რკინა – Fe

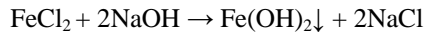
გავრცელება ბუნებაში. ალუმინის შემდეგ რკინა ბუნებაში ერთ-ერთი გავრცელებული ლითონია. თავისუფალ მდგომარეობაში მეტეორიტებშია. დედამიწის ქერქში რკინა გვხვდება ნაერთების სახით: Fe₃O₄ – მაგნეტიტი, Fe₂O₃ – ჰემატიტი. მაგნეტიტი შეიცავს 72,69% რკინას, ჰემატიტი – 66,7%. არანაკლებ მნიშვნელოვანია კარბონატული მადნებიც – სიდერიტი – FeCO₃, რომელიც შედარებით რკინის უკეთეს მადნად ითვლება; იგი არ შეიცავს არასასურველ მინარევებს (გოგირდსა და ფოსფორს).

პირიტი – FeS₂ – რკინის მეორეხარისხოვანი მადანია; მიუხედავად იმისა, რომ იგი დიდი რაოდენობით შეიცავს რკინას, მას მნიშვნელოვან მადნად არ თვლიან, რადგან გოგირდის მოცილება აძვირებს მეტალურგიულ პროცესს. პირიტს უმთავრესად იყენებენ გორდმჟავას წარმოებაში.

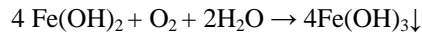
რკინა ავლენს ჟანგვის +2 და +3 ხარისხს. Fe²⁺-ის მარილები წყალხსნარებში არამდგრადია, ხოლო Fe³⁺-ის მარილები – მდგრადი.

Fe²⁺ -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. ძლიერი ტუტეები (NaOH, KOH), Fe²⁺-ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ამორფულ ნალექს:

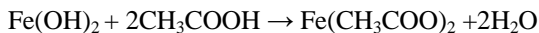
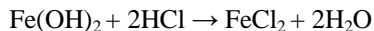


ნალექი ადვილად იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით. ამიტომ მისი ფერი იცვლება თეთრიდან მუქ-წითლამდე.

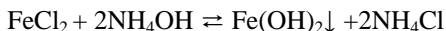


(ანალოგია Mn(OH)₂ და Co(OH)₂-თან).

Fe(OH)₂ ფუძე თვისებების ჰიდროქსიდია. იხსნება მჟავებში:

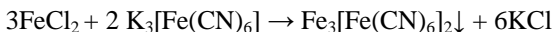


2. ამონიუმის ჰიდროქსიდი, ჰაერის მიწოდების გარეშე ორვა-
ლენტის რკინის მარილების ნეიტრალური ნყალსნარიდან გამო-
ყოფს თეთრი ფერის ნალექს:



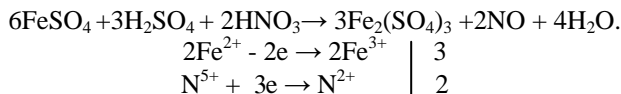
წარმოქმნილი ნალექი იხსნება ამონიუმის მარილებში, ამიტომ ეს
რეაქცია შექცევადია (განსხვავება NaOH -ის მოქმედებისაგან).

3. სისხლის ნითელი მარილი – კალიუმფერიციანიდი –
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{Fe}^{2+}$ -თან წარმოქმნის ლურჯი ფერის ნალექს – ე.წ.
„ტურნბულის ლურჯს“.



ნალექი არ იხსნება მყავაში, მაგრამ ძლიერი ტუტეები შლის მას
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ის გამოყოფით, რომელიც ჰაერზე დაჟანგვის გამო $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -
ში გადადის.

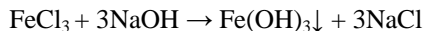
4. **Fe^{2+} -ის დაჟანგვა აზოტმყავით.** Fe^{2+} -ის შემცველ კონცენ-
ტრირებულ ხსნარს წვეთობით უმატებენ HNO_3 და H_2SO_4 (1:4), აც-
ხელებენ. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



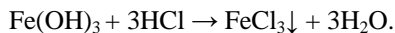
H_2SO_4 ან HCl -ით შემყავების გარეშე ნალექის სახით გამოიყოფა
ფუძე მარილი. რკინის (II) ხსნარი კონცენტრირებული უნდა იყოს.
განზავებულ ხსნარებში დაჟანგვა ძნელად მიმდინარეობს.

Fe^{3+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. ძლიერი ტუტეები (NaOH , KOH), რკინის (III)-ის მარილების
ხსნარებიდან გამოყოფს მურა-ნითელი ფერის ამორფულ ნალექს:

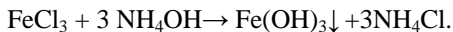


ნალექი ჭარბ ტუტეში არ იხსნება. არ იხსნება აგრეთვე ამიაკში. ნა-
ლექი იხსნება მყავებში სათანადო მარილების წარმოქმნით.



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ს მიდრეკილება აქვს კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნი-
სადმი. ნალექის კოაგულაციას ხელს უწყობს ელექტროლიტის –
 NH_4Cl დამატება და გაცხელება.

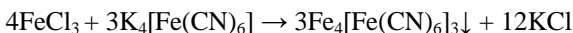
2. სუსტი ტუტე – NH_4OH , Fe^{3+} -ს ლექავს რკინის ჰიდროქსიდის მურა წითელი ფერის ნალექის სახით.



ნალექი ჭარბად აღებულ ამონიუმის მარილებში უხსნადია (განსხვავება $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -გან). ნალექი არ იხსნება აგრეთვე ამიაკში (განსხვავება Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} ჰიდროქსიდებისაგან).

გახურებით იშლება $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

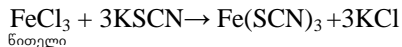
3. სისხლის ყვითელი მარილი – კალიუმის ფეროციანიდი $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Fe^{3+} -თან წარმოქმნის დამახასიათებელ ლურჯი ფერის ნალექს ე.წ. – „ბერლინის ლაჟვარდს“.



$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ წარმოადგენს Fe^{3+} -ის იონებისათვის დამახასიათებელ რეაგენტს. რეაქცია მგრძნობიარეა. შეიძლება აღმოჩენილ იქნეს რკინის ერთი ნაწილი 500000 ნაწილ ხსნარში. ნალექი იხსნება მჟაუნმჟავაში; იშლება ტუტეებით, მურა წითელი ფერის $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის წარმოქმნით.

კალიუმის ფეროციანიდი კომპლექსნაერთებს წარმოქმნის ტუტე მიწათა ლითონებთანაც, მაგრამ ხელს არ უშლის $\text{Fe}(\text{III})$ -ის აღმოჩენას, რადგან მათი კომპლექსები უფეროა.

4. კალიუმის ან ამონიუმის თიოციანიდი Fe^{3+} -ის იონების შემცველ წყალხსნარს წითლად ფერავს ხსნადი კომპლექსნაერთის წარმოქმნის გამო:



ასეთი არადისოცირებული ნეიტრალური კომპლექსები იხსნება ორგანულ გამხსნელებში. მაგალითად, ამილის სპირტისა და ეთილეთერის ნარევი ამ დროს ორგანული ფენა წითლად იფერება და შეიძლება აღმოჩენილ იქნეს რკინის ერთი ნაწილი 600000 ნაწილ ხსნარში. მაშასადამე, რეაქცია საკმაოდ მგრძნობიარეა. აღმოჩენას ხელს უშლის ღვინის, ლიმონის მჟავები, ნატრიუმის ფთორიდი, ნატრიუმის აცეტატი, რომლებთანაც Fe^{3+} წარმოქმნის მდგრად კომპლექსებს. რეაქციის მგრძნობიარობას ამცირებს აგრეთვე Hg^{2+} , რადგან იგი რეაგირებს რეაგენტთან უფერო როდანიდის წარმოქმნით.



ე.ი. ვერცხლისწყალი (II) SCN^- იონებს იერთებს რკინის (III) როდანიდისაგან, ამით SCN^- იონთა კონცენტრაცია მცირდება და $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ აღარ წარმოიქმნება. Co^{2+} ამ რეაქციას ხელს არ უშლის, თუ გამოყენებულია KSCN -ის კონცენტრირებული ხსნარი.

წვეთური რეაქცია. ფილტრის ქაღალდზე ათავსებენ გამოსაკვლევი ხსნარის ერთ წვეთს, უმატებენ KSCN -ის 1%-იან ხსნარის წვეთს. იმისდა მიხედვით, თუ რა რაოდენობითაა Fe^{3+} , ფილტრის ქაღალდზე წარმოიქმნება მკრთალი ან მუქი ფერის ლაქა. რეაქციას ხელს უშლის $\text{Cu}(\text{II})$. ამიტომ ის წინასწარ უნდა მოვაცილოთ.

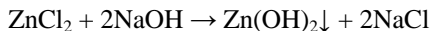
მიკროკრისტალოსკოპური რეაქცია. მიუხედავად იმისა, რომ $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ს არა აქვს კრისტალური აგებულება, მაინც ამ ნალექის ლურჯი ფერის ფიფქი ადვილად შეიმჩნევა მიკროსკოპში. ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: სასაგნე მინაზე ათავსებენ 1 წვეთ FeCl_3 და ახდენენ მის კონცენტრირებას, რათა მიღებულ ნაშთს, რაც შეიძლება მცირე ზედაპირი ეჭიროს. შემდეგ უმატებენ ერთი წვეთი მარილმჟავით შემჟავებულ რეაგენტს $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

თუთია – Zn

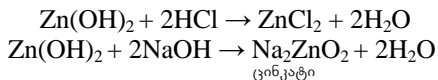
გავრცელება ბუნებაში. ბუნებაში თუთია გვხვდება შემდეგი მადნების სახით: თუთიას შპატი (ჰალმეი) – ZnCO_3 , რომელიც იზომორფულია კალციტთან – CaCO_3 ; ვილემიტი – Zn_2SiO_4 ; ფრანკლინიტი – $(\text{FeZnMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$; თუთიას წითელი მადანი – $(\text{ZnMn})\text{O}$, თუთიაკრიალა – ZnS , რომელიც, პრაქტიკული თვალსაზრისით, ყველაზე მნიშვნელოვანია.

Zn^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. ძლიერი ტუტეები NaOH , KOH თუთიის იონის შემცველი ხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს $-\text{Zn}(\text{OH})_2$. რეაქტივი უნდა დამატოს წვეთობით, რადგან ის ჭარბ ტუტეში იხსნება:

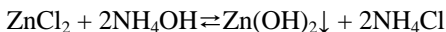


თუთიის ჰიდროქსიდი ამფოტერულია. იხსნება მჟავებსა და ტუტეებში:

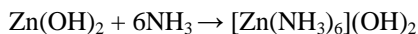


ალუმინატებისგან განსხვავებით, ცინკატები NH_4Cl -ის მოქმედებით არ წარმოქმნის $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -ის ნალექს, რადგან $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ამონიუმის მარილში იხსნება.

2. სუსტი ტუტე – NH_4OH თუთიის მარილების ნეიტრალური ხსნარიდან, რომელიც არ შეიცავს ამონიუმის მარილებს, გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს:

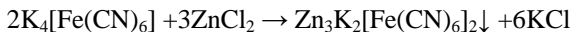


ნალექი – $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ადვილად იხსნება ჭარბად აღებულ ამიაკში.



ეს თვისება გამოყენებულია Zn^{2+} -ის და Al^{3+} -ის დასაცილებლად.

3. კალიუმის ფეროციანიდი – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ თუთიის მარილის ნეიტრალური წყალხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს:



ნალექი – თუთიაკალიუმფეროციანიდი ჭარბი დამლექავის დამატებით პეპტიზირდება და წარმოქმნის ზოლს (კოლოიდურ ხსნარს). თუ კოლოიდურ ხსნარს ჭარბად დავუმატებთ Zn^{2+} -ის იონებს, ზოლი კოაგულირდება. ეს პროცესი გამოყენებულია მოცულობით ანალიზში თუთიის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის.

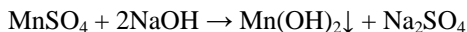
მანგანუმი – Mn

გავრცელება ბუნებაში. მანგანუმი, რკინის მსგავსად, ფართოდაა გავრცელებული ბუნებაში. იგი თავისუფალ მდგომარეობაში არ მოიპოვება. გვხვდება მადნების სახით. მანგანუმის ყველაზე მნიშვნელოვანი მადანია პიროლუზიტი. მანგანუმის სხვა მადნებიდან აღსანიშნავია ბრაუნიტი – Mn_2O_3 ; ჰაუსმანიტი – Mn_3O_4 ; როდონიტი – MnSiO_3 და სხვა.

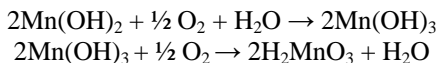
მანგანუმი ნაერთებში ავლენს ცვლად ვალენტობას მისი ჟანგვითი რიცხვია +2, +3, +4, +6 და +7. Mn-თვის დამახასიათებელია ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები.

აღმომჩენი რეაქციები Mn^{2+} -ზე

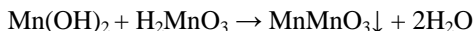
1. ძლიერი ტუტეები – NaOH , KOH – Mn^{2+} -ის მარილთა ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს:



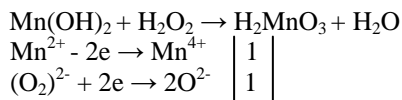
Mn(OH)₂ ჰაერზე ფერს იცვლის: ჯერ მურა ფერს იღებს, შემდეგ ყავისფერს, ბოლოს, თითქმის შავდება. ამის მიზეზია ჰაერის ჟანგბადით დაჟანგვა (ანალოგია Fe(OH)₂, Co(OH)₂).



წარმოქმნილი H₂MnO₃ რეაგირებს Mn(OH)₂-თან და წარმოქმნის მანგანუმის მანგანიტს, რომელიც დაჟანგვის საბოლოო პროდუქტია.

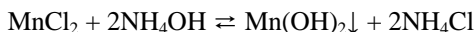


ჰაერზე დაჟანგვა თანდათანობით მიმდინარეობს, მაგრამ მთელი რიგი მჟანგავების მოქმედებით შესაძლებელია დაჟანგვის დაჩქარება:



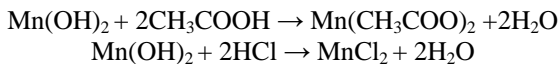
დაჟანგვის ყველა შემთხვევაში Mn(OH)₂ თეთრი ფერის ნალექი გადადის მუქ ყავისფერში MnO₃²⁻-ის წარმოქმნის გამო.

2. ამონიუმის ტუტე Mn²⁺-ის მარილების ნეიტრალური ხსნარიდან, რომელიც არ შეიცავს ამონიუმის მარილს, გამოყოფს თეთრი ფერის ამორფულ ნალექს:



ეს რეაქცია შექცევადია, რადგან Mn(OH)₂ ნაწილობრივ იხსნება წარმოქმნილ ამონიუმის ქლორიდში. ამის მიზეზი ისაა, რომ NH₄⁺, როგორც თანამოსახელე იონი, იმდენად ამცირებს NH₄OH-ის დისოციაციის ხარისხს, რომ OH⁻ რაოდენობა საკმარისი აღარ არის Mn(OH)₂-ის ხსნადობის წამრავლის მისაღწევად. ეს თვისება გამოყენებულია მანგანუმის (II), რკინისა (III) და ქრომისგან (III) დასაცვილებლად.

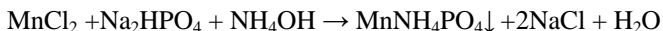
მანგანუმის ჰიდროქსიდი არ იხსნება მწვავე ტუტეებში, ის ტიპური ფუძე თვისების ჰიდროქსიდი. იხსნება სუსტ და ძლიერ მჟავებში.



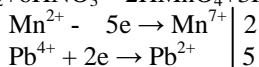
3. ნატრიუმის ჰიდროფოსფატი – Na_2HPO_4 Mn^{2+} -ის ნეიტრალური ხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს – მანგანუმის ფოსფატს.



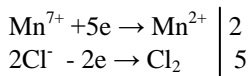
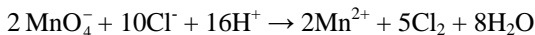
მანგანუმის ფოსფატი იხსნება გამოყოფილ HCl -ში; თუ მას ამონიუმის ტუტით გავანეიტრალებთ, წარმოიქმნება MnNH_4PO_4 -ის ძნელად ხსნადი ღია ვარდისფერი ნალექი.



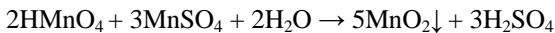
4. მანგანუმის (II) დაჟანგვა MnO_4^- -მდე (კრუმის რეაქცია) წარმოადგენს მის აღმომჩენ მნიშვნელოვან სელექტურ რეაქციას. მჟანგავად იყენებენ PbO_2 -ს. რეაქცია მიმდინარეობს მჟავა გარემოში, გაცხელებით:



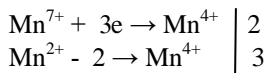
დაჟანგვის რეაქციას ატარებენ შემდეგნაირად: სინჯარაში ათავსებენ PbO_2 -ს, უმატებენ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას მცირე რაოდენობით და აცხელებენ. უმატებენ 1-2 წვეთ $\text{Mn}(\text{II})$ -ის შემცველ ხსნარს და კვლავ აცხელებენ ადუღებამდე. ანზავებენ გამოხდილი წყლით, აყოვნებენ (აცდიან ჭარბ PbO_2 -ის ფსკერზე დალექვას). ხსნარი მიიღებს MnO_4^- -ის დამახასიათებელ იისფერს. ამ რეაქციას ხელს უშლის: ა) აღმდგენლები Cl^- , I^- და ა.შ. მაგალითად, Cl^- აღადგენს MnO_4^- -ს და იისფერი შეფერილობა აღარ წარმოიქმნება.



ბ) MnSO_4 -ის ჭარბად დამატებას უნდა ვერიდოთ, რადგან წარმოადგენს მართება რეაქციას:



გამოიყოფა MnO_2 -ის მურა ფერის ნალექი.



კრუმის რეაქცია გამოყენებულია მანგანუმის (II) კვალის აღმოსაჩენად.

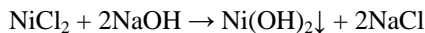
ნიკელი – Ni

გავრცელება ბუნებაში. ნიკელი თვითნაბადი სახით ბუნებაში გვხვდება მეტეორიტებში. ნიკელს შეიცავს მაგნეზიური ქანები, სადაც ის ქრომთანაა დაკავშირებული. ბუნებაში ცნობილია მისი შემცველი მინერალები: NiS-ნიკელის ყვითელი მურდასანგი, კუპფერნიკელი – NiAs, ნიკელის თეთრი მურდასანგი – NiAs₂, ანთიმონ-ნიკელის კრიალა (ულმანიტი) – NiSbS და სხვა.

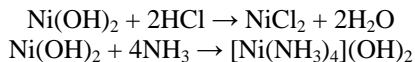
ნიკელი ნაერთებში უმთავრესად ორვალენტია.

Ni²⁺-ის აღმომჩენი რეაქციები

1. ძლიერი ტუტეები – NaOH, KOH – Ni²⁺-ის მარილების შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს ღია მწვანე ფერის ჰიდროქსიდის ლაბისებრ ნალექს:



ნალექი არ იხსნება ტუტის ჭარბ რაოდენობაში. ნალექი იხსნება მჟავებში და ამონიუმის მარილებში. ამიაკში გახსნისას წარმოიქმნება ლურჯი ფერის კომპლექს-ამიაკატი.



ტუტე გარემოში Ni²⁺ სათანადო მჟანგავების მოქმედებით იჟანგება Ni³⁺-მდე. Ni(OH)₂ – კობალტისა (II) და რკინის (II) ჰიდროქსიდებისაგან განსხვავებით, არ იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით.

2. სუსტი ტუტის მოქმედებით ნეიტრალურ გარემოში Ni²⁺ ილექება მწვანე ფერის ფუძე მარილის სახით.



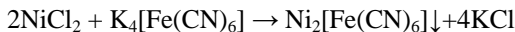
ამ დროს ხსნარი არ უნდა შეიცავდეს ამონიუმის მარილებს, რადგან ნალექი იხსნება ამონიუმის მარილების ჭარბ რაოდენობაში, აგრეთვე ჭარბ ამიაკში ლურჯი ფერის კომპლექს-ამიაკატის წარმოქმნით.



ლურჯი ხსნარი

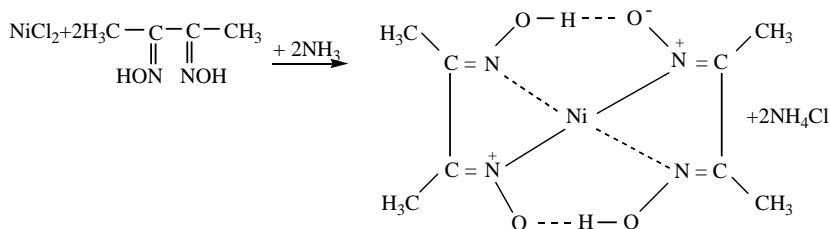
კონცენტრირებული NH₄OH-ის თანაობისას, კომპლექსამიაკატი გადადის ძალზედ მდგრად ფორმაში. მასზე H₂S-ის მოქმედებით NiS ნალექი არ გამოიყოფა (კომპლექსის ხსნარში Ni²⁺-ის იონები იმდენად მცირეა, რომ NiS-ის ხსნადობის ნამრავლის მიღწევა არ ხერხდება).

3. კალიუმფეროციანიდი Ni²⁺-ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს ნიკელის ფეროციანიდის მომწვანო ფერის ნალექს.



ნალექი უმნიშვნელოდ იხსნება განზავებულ მარილმჟავაში.

4. **ჩუგაყვის რეაქცია.** დიმეთილგლიოქსიმის (C₄H₈N₂O₂) სპირტ-ხსნარში Ni²⁺-ის იონებზე მოქმედებისას, სუსტ ამიაკურ გარემოში, წარმოქმნის ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის წითელი ფერის კრისტალურ ნალექს:

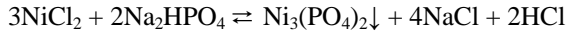


თუ ხსნარი ნიკელს კვალის სახით შეიცავს, მაშინ წითელი ფერის ნალექის გამოყოფის ნაცვლად ხსნარი ყვითლად შეიფერება. რეაქცია მგრძნობიარე და სელექტიურია. ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი შიგაკომპლექსური ნაერთია. ოქსიმის ჯგუფის ორი წყალბადი ჩანაცვლებულია ნიკელის იონით (იონოგენური ბმა) და დანარჩენ ორ ოქსიმის ჯგუფში შემავალი აზოტის ატომი, თავისუფალი ელექტრონული წყვილით, Ni²⁺-თან დაკავშირებულია კოვალენტური (კოორდინაციული) კავშირით.

ნალექის წარმოქმნისათვის საჭიროა სუსტი ამიაკური გარემო. ძლიერ ტუტე გარემოში ნიკელი დაილექება ჰიდროქსიდის სახით. მჟავა გარემოში ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი არ წარმოიქმნება, რადგან თვით დიმეთილგლიოქსიმი წარმოადგენს სუსტ ორგანულ მჟავას. ამიაკის ჭარბი რაოდენობით დამატება სასურველი არაა, რადგან Ni²⁺ წარმოქმნის კომპლექს-ამიაკატს. აღნიშნულ რეაქციას ხელს უშლის Fe²⁺ და Fe³⁺; Fe²⁺ გავლენის ასაცილებლად მას ჟანგავენ Fe³⁺-მდე. Fe³⁺ ნიღბავენ ღვინის მჟავით. რეაქციის მგრძნობიარობას ამცირებს Co²⁺-ის დიდი რაოდენობა. მას ჟანგავენ წყალბადის პეროქსიდით ამიაკურ გარემოში. ამ დროს ხსნარში წარმოიქმნება

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ და $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. ხსნარს ადულებენ ჭარბი H_2O_2 -ის მოსაცილებლად და შემდეგ აღმოაჩენენ Ni^{2+} -ის ჩუგაევის რეაქტივით.

5. Ni^{2+} -ის შემცველ ხსნარზე ნატრიუმის ჰიდროფოსფატის მოქმედებით წარმოიქმნება ნიკელის ფოსფატის მწვანე ფერის ნალექი.



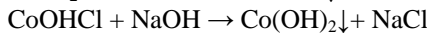
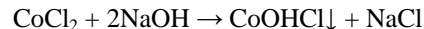
რეაქცია შექცევადია. გამოყოფილი ნალექი ადვილად იხსნება მინერალურ მჟავებსა და ძმარმჟავაში. ეს თვისება გამოყენებულია კატიონთა სისტემური ანალიზის ამიაკურ-ფოსფატურ მეთოდში.

კობალტი – Co

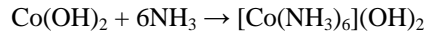
ვაგრცელება ბუნებაში. კობალტი იშვიათ ლითონს არ წარმოადგენს. გაბნეულ მდგომარეობაში თითქმის ყველგან მოიპოვება. კობალტი ნაპოვნია ამოფრქვეულ ქანებში, ზღვის წყლებში, მინერალურ წყაროებში. მეტეორიტები ყოველთვის შეიცავს კობალტს. კობალტი გვხვდება ნიკელისა და რკინის მადნებთან.

Co^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

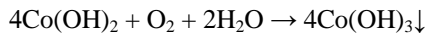
1. მწვავე ტუტეები – NaOH , KOH – Co^{2+} -თან ჯერ გამოყოფს ლურჯი ფერის ფუძე მარილს, შემდეგ ჰიდროქსიდს.



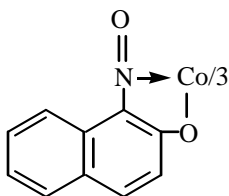
ნალექი იხსნება ამიაკში კომპლექს-ამიაკატის წარმოქმნით:



ნალექი ჰაერზე თანდათან მუქდება სამვალენტიანი კობალტის ჰიდროქსიდის გამოყოფის გამო:



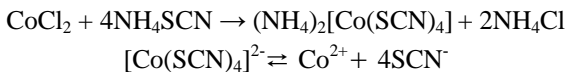
2. α -ნიტროზო- β -ნაფტოლი წარმოადგენს ცნობილ ორგანულ რეაქტივს კობალტზე. Co^{2+} -ის მარილმჟავა ხსნარზე α -ნიტროზო- β -ნაფტოლის დამატებისას წარმოიქმნება მუქი წითელი ფერის ნალექი – $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO}]_3$. ნალექი წარმოადგენს მდგრად შიგაკომპლექსურ ნაერთს. ამ დროს Co^{2+} რეაქტივით იჟანგება Co^{3+} -მდე.



რეაქციას ატარებენ შემდეგნაირად: საანალიზო ხსნარს შეამჯავებენ მარილმჟავით და აცხელებენ. შემდეგ უმატებენ რეაქტივის ახლად დამზადებულ ძმარმჟავა ხსნარს (კობალტის სრული დაჟანგვისათვის საჭიროა მისი სიჭარბე) და კვლავ აცხელებენ ადულეზამდე.

ნალექი უხსნადია მჟავებსა და ტუტეებში. მდგრადია აღმდგენების მიმართ. ძლიერ განზავებული ხსნარებიდან ნალექი არ გამოიყოფა, თუმცა ხსნარი შეიფერება წითლად.

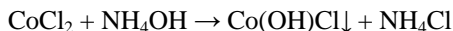
3. ამონიუმის ან კალიუმის თიოციანიდი Co^{2+} -თან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნის ლურჯი ფერის კომპლექსს. საანალიზო ხსნარი კონცენტრირებული უნდა იყოს. წინააღმდეგ შემთხვევაში ეფექტი შეუმჩნეველია. მიზეზი ისაა, რომ წყალხსნარებში კობალტის თიოციანიდი კომპლექსი დისოცირდება იონებად. ხსნარს აქვს Co^{2+} -იონების ფერი (ვარდისფერი).



დისოციაციის შესამცირებლად იყენებენ ამილის სპირტისა და ეთილეთერის ნარევს, რომელშიც კომპლექსის დისოციაცია მნიშვნელოვნად შემცირდება და ორგანული ფენა ლურჯად შეიფერება.

განსაზღვრას ხელს არ უშლის ნიკელი. $\text{Fe}(\text{III})$ -ს ნიღბავენ ფთორიდით, სოდის ან ნატრიუმის პიროფოსფატის დამატებით. სენდელის თანახმად, ამილის სპირტით ამონვლილვა ზრდის რეაქციის მგრძობიარობას. ამ დროს შეიძლება აღმოვაჩინოთ 0,001 მგ Co^{2+} 3 მლ ხსნარში (Ni^{2+} და Cu^{2+} რჩება წყალფაზაში).

4. ამონიუმის ტუტე და ტუტე ლითონთა კარბონატები Co^{2+} -ის ხსნარებიდან გამოყოფს მონითალო ფერის ფუძე მარილს, რომელიც ჭარბ რეაგენტში იხსნება.



წვეთური რეაქცია. საანალიზო ხსნარის წვეთს დაიტანენ ფილტრის ქალაღზე, უმატებენ თიოციანიდის კონცენტრირებული ხსნარის წვეთს. მიიღება დამახასიათებელი შეფერილობის ლაქა. თუ კობალტი მცირე რაოდენობითაა, შეფერვა არ მიიღება. მაშინ ფოთხილად აშრობენ ლაქას (ამცირებენ კობალტის ნაერთის დი-

სოციაციას). წარმოიქმნება შეფერვა, რომელსაც აკვირდებიან გამავალ სინათლეზე. რეაქციას ატარებენ თიხის ფირფიტაზეც.

მიკროკრისტალოსკოპური რეაქცია. კობალტის შემცველ ხსნარზე ამონიუმის ტეტრააროდანომერკურატის $(NH)_2[Hg(SCN)_4]$ მოქმედებისას მიიღება $Co[Hg(SCN)_4]$ მუქი ლურჯი ფერის კრისტალური ნალექი



სურ.14.2.3. $Co[Hg(SCN)_4]$ კრისტალები

IV ჯგუფის კატიონები

ჯგუფის დახასიათება. IV ანალიზურ ჯგუფში გაერთიანებულია: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . აქ თავმოყრილია პერიოდული სისტემის სხვადასხვა ჯგუფის ელემენტები: სპილენძი – I ჯგუფიდან, კადმიუმი და ვერცხლისწყალი – II, კალა – IV, ბისმუტი, დარიშხანი და სტიბიუმი – V. მაგრამ განზავებული მჟავებისადმი მათი სულფიდების მსგავსი დამოკიდებულების გამო, ისინი გაერთიანებულია კატიონთა IV ანალიზურ ჯგუფში.

III ჯგუფის კატიონებისაგან განსხვავებით, IV ჯგუფის კატიონთა სულფიდები არ იხსნება განზავებულ მჟავებში (ცხელი HNO_3 -ის გარდა), რადგან IV ჯგუფის კატიონთა სულფიდების ხსნადობის ნამრავლი გაცილებით მცირეა, ვიდრე III ჯგუფის კატიონთა სულფიდებისა და S^{2-} -ის ის მცირე კონცენტრაცია, რომელსაც იძლევა H_2S შემჟავებულ ხსნარში, საკმარისია მხოლოდ IV ჯგუფის კატიონთა სულფიდების ხსნადობის ნამრავლის ზღვრის გადასალახავად.

IV ჯგუფის კატიონების საერთო დამლექავია H_2S (გოგირდწყალბადი 0,3 M მარილმჟავა გარემოში). ამ დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს მჟავიანობას. თუ ხსნარის მჟავიანობა 0,3 M-ზე ნაკლებია, მაშინ IV ჯგუფის სულფიდებთან ერთად, დაილექება III ჯგუფის კატიონთა სულფიდები: ZnS , NiS , CoS ; თუ მჟავიანობა მეტია 0,3 M-

ზე, მაშინ ნაწილობრივ დაილექება IV ჯგუფის კაციონთა სულფიდები (CdS, SnS).

მჟავიანობის დაცვა საჭიროა სულფიდების – CuS, CdS, Al₂S₃ და სხვა კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნის თავიდან ასაცილებლად. ამ დროს საჭიროა აგრეთვე ხსნარის 60-70⁰C გაცხელება.

მჟავა გარემო აუცილებელია აგრეთვე სტიბიუმისა და დარიშხანის კაციონურ ფორმაში გადასაცვანად. წინააღმდეგ შემთხვევაში მათი სულფიდები არ დაილექება. აღნიშნულ ლითონთა სულფიდები არ ილექება აგრეთვე ნეიტრალურ და ტუტე გარემოში.

IV ჯგუფის კაციონები იყოფა ორ ქვეჯგუფად. ამ დაყოფას საფუძვლად უდევს აღნიშნულ კაციონთა სულფიდების განსხვავებული ხსნადობა მრავალგოგირდიან ამონიუმში (პოლისულფიდში).

I ქვეჯგუფის (სპილენძის ქვეჯგუფს) აკუთვნებენ Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, მათი სულფიდები არ იხსნება ამონიუმის პოლისულფიდში.

II ქვეჯგუფში (კალას ქვეჯგუფი) შედის: As³⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺. მათი სულფიდები ხსნადია ამონიუმის პოლისულფიდში.

სპილენძი, ბისმუტი, ვერცხლისწყალი და კადმიუმი ნაკლებად აქტიური ლითონებია (მათგან უფრო აქტიურია კადმიუმი), ამიტომ ისინი წაერთებიდან ადვილად აღდგება, რაც ერთ-ერთ მნიშვნელოვან თვისებას წარმოადგენს.

კადმიუმი იძლევა Cd²⁺ ორმუხტიან კაციონს. ვერცხლისწყალი და სპილენძი – Cu²⁺, Cu⁺, Hg²⁺, Hg₂²⁺. Cu⁺ იონი არამდგრადია. ბისმუტისათვის პრაქტიკულად მნიშვნელოვანია მხოლოდ Bi³⁺-ის იონები.

აღნიშნულ კაციონთა ჰიდროქსიდები ძალიან სუსტი ჰიდროქსიდებია. მათი მარილები ადვილად ჰიდროლიზდება და წყალხსნარებს მჟავა გარემო აქვს. აღნიშნული კაციონები (გარდა Bi³⁺) ამჟღავნებს კომპლექსნაერთების წარმოქმნის უნარს. CdS და CuS მიდრეკილება აქვთ კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნისადმი.

კალას ქვეჯგუფის კაციონთა ჰიდროქსიდები ავლენენ ამფოტერულ ბუნებას. თვით ელემენტებსაც: დარიშხანს, სტიბიუმსა და კალას ახასიათებთ ორგვარი ბუნება. მათგან კალას უფრო მეტად აქვს გამოხატული ლითონური ბუნება, დარიშხანს – არალითონური, სტიბიუმს უჭირავს შუალედური ადგილი.

აღნიშნულ კაციონთა მარილებიდან ხსნადია: ქლორიდები, აცეტატები, ნიტრატები, ნიტრიტები. წყალში უხსნადია: სულფიდები, ქრომატები, იოდიდები, ფუძე კარბონატები, ფოსფატები და სხვა.

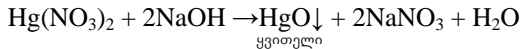
ამ ჯგუფის კატიონები ყველა უფეროა, გარდა Cu^{2+} (იგი მოცისფროა).

ვერცხლისწყალი – Hg

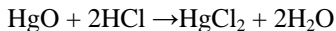
ვერცხლისწყლის (II) მარილებიდან წყალში ხსნადია ბრომიდები, ნიტრატები, აცეტატები, ქლორატები. დანარჩენი მარილები წყალში არ იხსნება (მაგ., ვერცხლისწყლის ქლორიდი – HgCl_2 1,36გ იხსნება 100 მლ წყალში). HgCl_2 -ის ხსნადობა მნიშვნელოვნად მატულობს მარილმჟავა ან ტუტე ლითონთა ქლორიდების მიმატებით და წარმოქმნის $[\text{HgCl}_4]X_2$ ტიპის კომპლექსნაერთებს. ვერცხლისწყალი კომპლექსებს წარმოქმნის აგრეთვე ციანიდებთან, ამიაკთან და ა.შ.

Hg^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. Hg^{2+} -ის ერთ-ერთ თავისებურებას წარმოადგენს ის, რომ მის შემცველ ხსნარზე ტუტის მოქმედებით ილექება არა ვერცხლისწყლის ჰიდროქსიდი, არამედ ვერცხლისწყლის ოქსიდი – HgO . რადგან კეთილშობილი ლითონების (ანალოგიურად Ag) ჰიდროქსიდები არამდგრადი ნაერთებია და გამოყოფისთანავე იშლება წყლად და ოქსიდად.



HgO – ყვითელი ფერისაა. გახურებით გადადის წითელი ფერის ოქსიდში. HgO – მჟავებში ადვილად იხსნება.

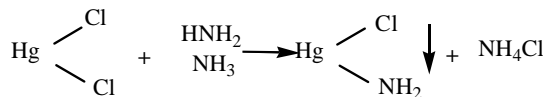


თუ HgCl_2 -ს არასაკმარისად დავუმატებთ NaOH , მაშინ გამოიყოფა მონიტალო ყავისფერი ფუძე მარილი – ვერცხლისწყლის ოქსიქლორიდი.

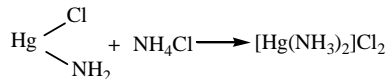


ფუძე მარილი ტუტის ჭარბ რაოდენობაში გარდაიქმნება HgO -ის წარმოქმნით.

2. ამიაკი, ვერცხლისწყლის (II) ქლორიდების ხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ვერცხლისწყლის ამიდოქლორიდს:

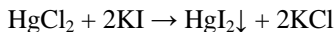


ეს ნაერთი გახურებისას, გაღობის გარეშე, გადადის აირად მდგომარეობაში, რის გამოც მას „უღობ თეთრ პრეციფიტატს“ უწოდებენ. ნაერთი იხსნება მჟავებსა და ცხელ ამონიუმის ქლო-

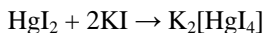


რიდმი ე.წ. „ღობადი თეთრი პრეციფიტატის“ წარმოქმნით.

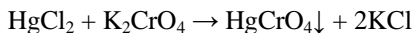
3. კალიუმის იოდიდი Hg^{2+} -ს ლექავს წითელი ფერის ვერცხლისწყლის იოდიდის სახით:



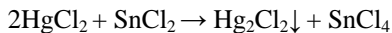
ნალექი იხსნება ჭარბ KI -ში, კომპლექსნაერთის წარმოქმნით:



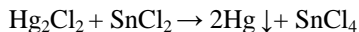
4. კალიუმის ან ნატრიუმის ქრომატი Hg^{2+} -თან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნის წითელი ფერის ნალექს:



5. ვერცხლისწყლის მარილთა ხსნარზე SnCl_2 -ის დამატებით გამოიყოფა თეთრი ფერის ნალექი – Hg_2Cl_2 (კალომელი).



SnCl_2 -ის ჭარბად დამატებისას გამოიყოფა თავისუფალი Hg შავი ფერის ნალექის სახით.



სპილენძი – Cu

გავრცელება ბუნებაში. სპილენძის მადნები მთის ქანებში მცირე უბნებად არის ჩაძარღვული. ყველაზე უფრო მდიდარი მადანიც კი იშვიათად შეიცავს 4%-ზე მეტ სპილენძს. ამიტომ მადნებიდან სპილენძის გამოყოფის წინ მას ამლიდრებენ (ფლოტაცია).

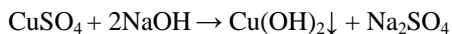
სპილენძი უმთავრესად სულფიდის სახით მოიპოვება. სპილენძის უმთავრესი მადნებია: სპილენძის კრიალა – Cu_2S , სპილენძის ალმადანი – CuFeS_2 , ანუ ქალკოპირიტი, წითელი მადანი, ანუ კუპრიტი – Cu_2O , სპი-

ლენძის ფუძე კარბონატი, ანუ მალაქიტი – $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ და ა.შ. შედარებით უფრო ნაკლები მნიშვნელობისაა სპილენძის სილიკატები; მაგალითად, ხრიკოზოლი – $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. სპილენძის სულფიდს – CuS , როგორც სპილენძის მადანს, დიდი მნიშვნელობა არა აქვს.

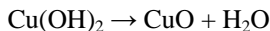
სპილენძი მარილების წყალხსნარებში Cu^+ და Cu^{2+} იონების სახითაა. მათგან უფრო მდგრადია Cu^{2+} . სპილენძის მარილები – ქლორიდები, ბრომიდები, ნიტრატები, სულფატები და აცეტატები წყალში ხსნადია, დანარჩენი მარილები წყალში არ იხსნება, მაგრამ იხსნება მჟავებში. სპილენძის (II) მარილთა ხსნარები და საკრისტალიზაციო წყლის შემცველი მარილები ლურჯი ან მწვანეა. სპილენძის ჰიდროქსიდი უხსნადია წყალში, ხსნადია მჟავაში, ტუტეში (KOH , NaOH , NH_4OH). Cu^{2+} მიდრეკილება აქვს კომპლექსნაერთების წარმოქმნისადმი (მაგ., ამიაკთან, ქლორთან, ციანიდებთან, ორგანულ რეაგენტებთან და სხვა).

Cu^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

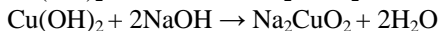
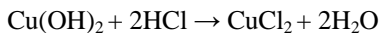
1. ძლიერი ტუტეების მოქმედებით სპილენძის (II) მარილების ხსნარებიდან გამოიყოფა ცისფერი ფიფქისებრი ნალექი.



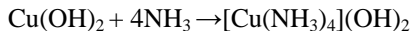
სპილენძის ჰიდროქსიდი დუღილის დროს გამოყოფს წყალს და გადადის შავი ფერის სპილენძის ოქსიდში.



Cu(OH)_2 იხსნება მჟავებში. სუსტად გამომჟღავნებული ამფოტერული თვისების გამო ნაწილობრივ იხსნება ტუტეშიც მწვანე ფერის ხსნარის წარმოქმნით.

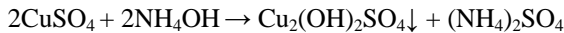


კუპრიტი ძალზედ არამდგრადია და წყლით განზავებისას იშლება ჰიდროქსიდის გამოყოფით. სპილენძის ჰიდროქსიდი იხსნება აგრეთვე კონცენტრირებულ ამონიუმის ტუტეში ლურჯი ფერის კომპლექსის წარმოქმნით.

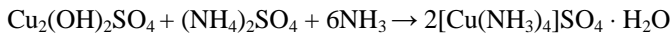


ეს ხსნარი ხსნის ბამბას, ფილტრის ქაღალდს და სხვა. ცნობილია შვეიცერიის რეაქტივის სახელწოდებით.

2. ამიაკის მცირე რაოდენობა Cu^{2+} -ის შემცველი ხსნარიდან თავდაპირველად გამოყოფს ცვლადი შედგენილობის მომწვანო-მოცისფრო ფუძე მარილს.



მიღებულ მარილზე ჭარბი NH_4OH -ის დამატებისას ნალექი იხსნება ლურჯი ფერის კომპლექსნაერთის წარმოქმნით:

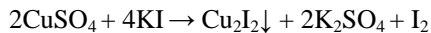


ლურჯი შეფერილობა აქვს კომპლექსკატიონს $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. ამონიუმის ტუტის ან ამონიუმის მარილების სიჭარბისას შეიძლება ფუძე მარილი არ წარმოიქმნას და ხსნარი მაშინვე ლურჯად შეიფეროს.

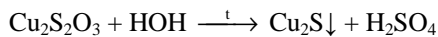
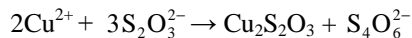
მსგავს კომპლექსს წარმოქმნის აგრეთვე ნიკელიც იმ განსხვავებით, რომ ნიკელის კომპლექსამიაკატის ხსნარი მოლურჯო-მონითალო ფერისაა.

სპილენძის (II) კომპლექს-ამიაკატის ლურჯ ხსნარზე ძლიერი ტუტის მოქმედებითა და დაყოვნებით გამოიყოფა $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -ის ნალექი. ხსნარის დუღილით სპილენძის მთელი რაოდენობა შეიძლება გამოიყოს CuO -ს სახით.

3. კალიუმის იოდის $\text{Cu}(\text{II})$ იონების შემცველი ხსნარიდან გამოყოფს $\text{Cu}(\text{II})$ -ის იოდის თეთრი ფერის ნალექს, რომლის შეფერვას ცვლის რეაქციის შედეგად გამოყოფილი თავისუფალი იოდი. ამიტომ ნალექი ვარდისფერი, მწვანე ან მონითალო მოყვითალოა.



4. Cu^{2+} -ის მარილების ხსნარზე თიოსულფატის – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის მოქმედებით, განზავებითა და ხსნარის გაცხელებით წარმოიქმნება Cu_2S შავი ფერის ნალექი:



ეს რეაქცია გამოყენებულია Cu^{2+} -ის დასაცლებლად Cd^{2+} -გან.

ბისმუტი – Bi

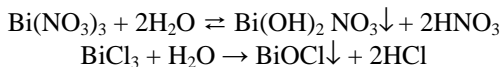
გავრცელება ბუნებაში. ბისმუტი მცირედაა გავრცელებული. დედამიწის ქერქში მისი შემცველობა 8,0 $10^{-7}\%$ შეადგენს. თავისუფალ მდგომარეობაში იმყოფება დაკუთხული მარცვლებისა და ფრთისებრი აგრეგატების სახით. მოიპოვება გოგირდისა და დარიშხანის ნაერთებთან; უფრო მეტად გავრცელებულია გოგირდიანი მი-

ნერალის Bi_2S_3 -ის სახით. აღსანიშნავია ბისმუტის შემდეგი ნაერთები: ბისმუტის ოხრა – Bi_2O_3 , ბისმუტის შპატი – $3\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 5\text{Bi}(\text{OH})_3$.

ბისმუტის მარილების უმრავლესობა უფეროა. მისი მარილებიდან წყალში ხსნადია ქლორიდები, ნიტრატები, სულფატები. უხსნადია სულფიდები, კარბონატები, ფოსფატები, იოდიდები. ბისმუტის ჰიდროქსიდის ქარბ მწვავე ტუტეებსა და ამიაკში არ იხსნება.

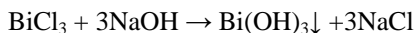
Bi^{3+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. ბისმუტის მარილებისათვის დამახასიათებელია ჰიდროლიზი. მისი მარილების წყლით განზავებისას გამოიყოფა თეთრი ფერის ფუძე მარილი.



BiO^+ ბისმუტილის ჯგუფია. ფუძე მარილები იხსნება განზავებულ მინერალურ მჟავებში.

2. ძლიერი ტუტეები ბისმუტის იონთა ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ჰიდროქსიდს.

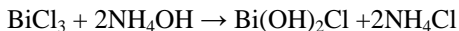


ბისმუტის ჰიდროქსიდის არამდგრადია. დუღილის დროს ის წყალს გამოყოფს და ყვითელი ფერის ბისმუტილის ჰიდროქსიდში გადადის:



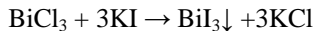
ბისმუტის ჰიდროქსიდის არ იხსნება ცივ KOH და NaOH -ში (განსხვავება Sn^{2+} და Sb^{3+} -გან), მაგრამ ტემპერატურის და ტუტის კონცენტრაციის გაზრდისას იხსნება BiO_2^- იონების წარმოქმნით. ხსნარის გაცივებითა და განზავებით ნალექი კვლავ გამოიყოფა.

3. ამონიუმის ტუტე ბისმუტის მარილების ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ფუძე მარილს, რომლის შედგენილობა ცვალებადია. შედგენილობა დამოკიდებულია აღებულ მარილის კონცენტრაციასა და ხსნარის ტემპერატურაზე.

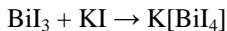


ნალექი ქარბად დამატებულ NH_4OH -ში არ იხსნება (განსხვავება Cd^{2+} და Cu^{2+} -გან), ხსნადია მჟავებში.

4. კალიუმის იოდის Bi^{3+} შემცველ ხსნარზე მოქმედებისას წარმოქმნის შავი ფერის ნალექს.

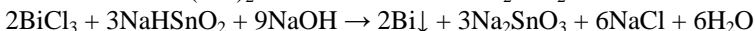
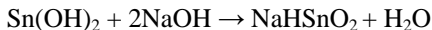


ნალექი იხსნება ჭარბ KI -ში კომპლექსნაერთის წარმოქმნით.



ხსნარი ყვითელი ან წარინჯისფერია. წყლის დამატებით კვლავ გამოიყოფა შავი ფერის BiI_3 .

5. ახლად დამზადებული კალიუმის ან ნატრიუმის სტანიტი Bi^{3+} -ის მარილებთან ურთიერთქმედებისას გამოყოფს ლითონურ Bi -ს, რომელიც შავი ფერისაა. ნატრიუმის სტანიტს ამზადებენ შემდეგნაირად: SnCl_2 წვეთობით უმატებენ ნატრიუმის ტუტეს ჯერ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -ის წარმოქმნამდე და შემდეგ ჭარბად.

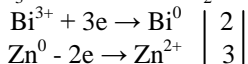
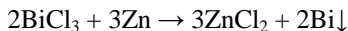


ბისმუტის მცირე რაოდენობის შემთხვევაში ხსნარი გაშავდება.

აღნიშნული რეაქცია ტარდება ცივად. ამასთან, ტუტე კონცენტრირებული არ უნდა იყოს, წინააღმდეგ შემთხვევაში Bi -ის არარსებობის დროსაც კი შესაძლებელია შავი შეფერილობის წარმოქმნა, თვით სტანიტის დაშლის გამო.



6. ბისმუტის მარილების ხსნარებიდან Zn -ის მოქმედებით გამოიყოფა ლითონური ბისმუტი ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76$ ვ; $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0}^0 = +0,20$ ვ).



მაშასადამე, Zn ბისმუტის მიმართ გამოდის აღმდგენის როლში და აღადგენს მას ლითონურ მდგომარეობამდე.

კადმიუმი – Cd

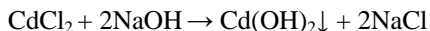
კადმიუმი მიეკუთვნება იშვიათ ელემენტთა რიცხვს. დედამიწის ქერქში მისი შემცველობა $\sim 5 \cdot 10^{-6}\%$ შეადგენს. თვითნაბადი კადმიუმი ბუნებაში არ გვხვდება. მისი ბუნებრივი ნაერთებია: კრი-ნოკიტი – CdS , ოტავიტი – CdCO_3 , კადმიუმის ოქსიდი – CdO . ეს

ტიპიური მინერალები იშვიათად გვხვდება. მეტწილად Cd თუთიის თანამგზავრია – შედის თუთიის მრავალ მადანში. მისი სახელწოდებაც აქედან არის წარმომდგარი – „კადმე“ ბერძნულად თუთიას მადანს ნიშნავს.

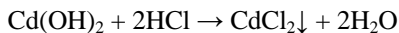
კადმიუმის მარილები მომნამლავია. Cd^{2+} კომპლექსნაერთებს წარმოქმნის ციანიდებთან, ჰალოგენებთან, ამიაკთან და სხვა.

Cd^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

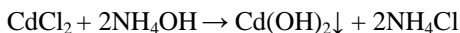
1. კადმიუმის ხსნად მარილთა ხსნარზე ძლიერი ტუტეების მოქმედებით გამოიყოფა თეთრი ფერის ამორფული ნალექი.



კადმიუმის ჰიდროქსიდი ტუტეში არ იხსნება. იხსნება მჟავებში.



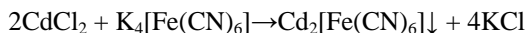
2. Cd^{2+} -ის მარილების ხსნარზე ამონიუმის ტუტის მოქმედებით გამოიყოფა თეთრი ფერის ნალექი.



ნალექი იხსნება ჭარბ ამონიუმის ტუტეში უფერო კომპლექს-ამიაკატის წარმოქმნით:



3. კალიუმის ფეროციანიდი კადმიუმის მარილების წყალხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის კადმიუმის ფეროციანიდს.



თუთიის ფეროციანიდისგან განსხვავებით, ეს ნალექი ძლიერ ტუტეებში არ იხსნება, იხსნება მარილმჟავაში.

დარიშხანი – As

გავრცელება ბუნებაში. დარიშხანი ბუნებაში გავრცელებული ელემენტია, მაგრამ თვითნაბადი სახით იშვიათად მოიპოვება. მიწის ქერქში მისი შემცველობა შეადგენს $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ %. დარიშხანი ბუნებაში მოიპოვება გოგირდთან. მისი ნაერთებიდან აღსანიშნავია: რეალგარი – As_2S_3 , ლენინგიტი, ანუ დარიშხანის კრიალა – $FeAs_2$, არსენოპირიტი, ანუ დარიშხანის მურდასანგი – $FeAsS$, კობალტის კრიალა – $CoAsS$. მოიპოვება აგრეთვე მისი ჟანგბადნაერთები – As_2O_3 , რომელიც ბუნებაში

დარიშხანიანი მადნების გამოფიტვის შედეგად წარმოიქმნება. დარიშხანი ბუნებაში იმდენად გავრცელებულია, რომ ყველა ის ლითონი (Zn, Cu და სხვა), რომელიც გოგირდნაერთების დამუშავებით არის მიღებული, მინარევის სახით ყოველთვის შეიცავს მას.

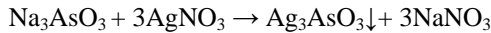
დარიშხანი გარდამავალი ბუნების ელემენტია. ნაერთებში სამ და ხუთვალენტიანია. დარიშხანის ხუთვალენტიანი მარილები ნაკლებად მდგრადია ხსნარში. წყალხსნარში As^{3+} და As^{5+} კატიონების შესანარჩუნებლად საჭიროა ძლიერი მჟავა გარემო.

As^{3+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

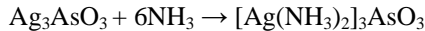
1. ნატრიუმის თიოსულფატი არსენიტების შემჟავებული ხსნარებიდან გამოყოფს დარიშხანის (III) სულფიდის ყვითელ ნალექს.



2. ვერცხლის ნიტრატი არსენიტების ნეიტრალური ხსნარიდან გამოყოფს ვერცხლის არსენიტის ყვითელი ფერის ნალექს.



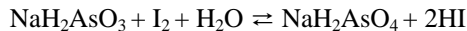
ნალექი არ იხსნება ნატრიუმის კარბონატის ხსნარში; იხსნება აზოტმჟავასა და ამიაკში, კომპლექს კატიონის წარმოქმნით:



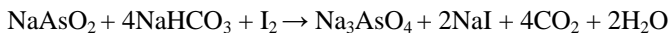
3. კალიუმის იოდიდი არსენიტების კონცენტრირებული, ცხელი, შემჟავებული ხსნარიდან გამოყოფს წითელი ფერის დარიშხანის (III) იოდიდს.



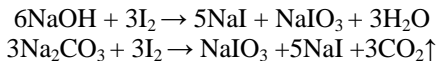
4. დარიშხანის (III) ნაერთები აღმდგენლებია. I_2 -ის ხსნარი დარიშხანოვანმჟავასთან ან მის მარილებთან ურთიერთქმედებისას უფერულდება:



ეს რეაქცია შექცევადია; როდენობრივად ის მხოლოდ ტუტე ხსნარებში მიმდინარეობს. ხსნარის გასანეიტრალებლად იყენებენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს.



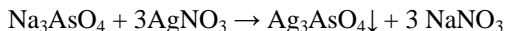
ხსნარის ტუტით ან სოდით განეიტრალება არ შეიძლება, ვინაიდან ისინი იოდს თვითონვე აუფერულებენ HIO_3 და HI -ის ან მათი მარილების წარმოქმნის გამო:



As^{5+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

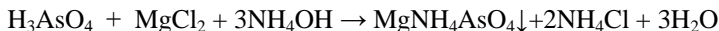
დარიშხანი (V) არსებობს ძლიერ მჟავა ხსნარებში. მისი ნაერთები არამდგრადია. H_3AsO_4 უფრო ძლიერი მჟავაა, ვიდრე H_3AsO_3 .

1. ვერცხლის ნიტრატი არსენატების ნეიტრალური ხსნარებიდან გამოყოფს ვერცხლის არსენატის შოკოლადისფერ ნალექს (განსხვავება არსენიტებისა და ფოსფატებისაგან).



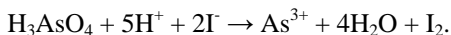
ნალექი პრაქტიკულად უხსნადია Na_2CO_3 -ის ხსნარში, ადვილად იხსნება ამიაკსა და მჟავებში.

2. მაგნეზიალური ნარევი ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) დარიშხანის მჟავას ან მისი მარილების ნეიტრალური, ან ამიაკური გარემოდან გამოყოფს მაგნიუმ-ამონიუმის არსენატის თეთრ კრისტალურ ნალექს.



მიღებული ნალექი ადვილად იხსნება მჟავებში, უხსნადია ამონიუმის ტუტეში.

3. კალიუმის იოდიდი კონცენტრირებული HCl -ით ძლიერ შემჟავებულ დარიშხანმჟავას ხსნარიდან გამოყოფს თავისუფალ იოდს:



მაშასადამე, AsO_4^{3-} ნაერთები სამვალენტოვანი დარიშხანისაგან განსხვავებით მჟანგავია; ამ დროს ხსნარი იღებს ყვითელ ფერს. თუ მას დაუმატებენ გოგირდნახშირბადს ან ქლოროფორმს, რომელშიაც I_2 ამოინვლილება, ორგანული ფაზა შეიფერება იისფრად. ამ რეაქციას ხელს უშლის ხსნარში სხვა მჟანგავების არსებობა (მაგ., ქრომატები, ნიტრატები და სხვა).

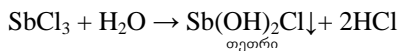
სტიბიუმი – Sb

გავრცელება ბუნებაში. სტიბიუმი თვითნაბადი სახით იშვიათად გვხვდება. მინის ქერქში მისი შემცველობა დაახლოებით $8 \cdot 10^{-6}$ % შეადგენს. დარიშხანის მსგავსად, უფრო ხშირად გვხვდება გოგირდნაერთის Sb_2S_3 (სტიბიუმის კრიალას) სახით, რომელიც სტიბიუმისა და მისი ნაერთების ძირითადი ნედლეულია. სტიბიუმი გვხვდება აგრეთვე სპილენძისა და ვერცხლის მადნებში; მაგალითად, პიროსტიბნიტი – Ag_3SbS_3 , დისკრაზიტი – Ag_3Sb , შავი მადანი – $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, ტყვია – სტიბიუმ-კრიალა – $PbS \cdot Sb_2S_3$, ვალენტიანიტი – Sb_2O_3 და ა.შ.

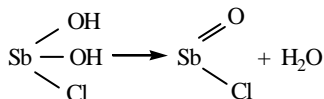
სტიბიუმი სამი და ხუთვალენტიანია. Sb^{3+} , Sb^{5+} უფეროა. მისი მარილებისათვის დამახასიათებელია ჰიდროლიზი. სტიბიუმის ჰიდროქსიდები ამფოტერული ბუნებისაა.

Sb^{3+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

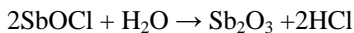
1. სტიბიუმის (III) მარილები წყალში ჰიდროლიზდება ფუძე მარილების წარმოქმნით. ეს თვისება გამოყენებულია, როგორც დამახასიათებელი რეაქცია. $SbCl_3$ -ის ძლიერი განზავებით მიიღება:



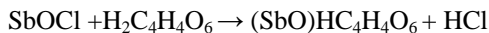
ეს ნალექი არამდგრადია. გამოყოფს წყალს და გადადის ოქსიქლორიდში – ქლორიან სტიბილში.



როგორც საერთოდ ჰიდროლიზის პროცესს, გათბობა ხელს უწყობს ნალექის გამოყოფას. ძალიან დიდი განზავებისას ჰიდროლიზი ბოლომდე მიდის.

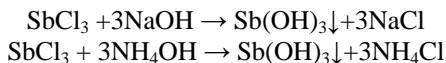


ბისმუტის ოქსიქლორიდისაგან განსხვავებით, ქლორიანი სტიბილი – $SbOCl$ იხსნება ლვინის მჟავაში:



SbO -ს სტიბილს უწოდებენ.

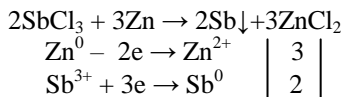
2. მწვავე ტუტე და ამონიუმის ჰიდროქსიდი Sb^{3+} -ის შემცველ ხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ამორფულ ნალექს:



ნალექი Sb(OH)_3 ამფოტერულია, იხსნება როგორც კონცენტრირებულ HCl -ში, ისე ძლიერ ტუტეებში.

3. სტიბიუმის აღდგენა ლითონურ მდგომარეობამდე.

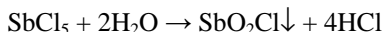
Zn , Fe და სხვა ლითონები თავისუფალი სახით გამოყოფს სტიბიუმს მისი მარილების ხსნარებიდან. ცდას შემდეგნაირად ატარებენ: სტიბიუმის (III) შემცველ ხსნარში ათავსებენ თუთიის მარცვლებს, რომელზედაც გამოიყოფა ლითონური სტიბიუმი შავი ლაქის სახით.



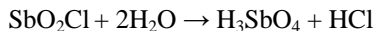
თუ ლითონურ თუთიას მოვაცილებთ სტიბიუმის ლაქას და დავუმატებთ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ის არ გაიხსნება (კალასაგან განსხვავებით, Sb მარილმჟავაში უხსნადია). სტიბიუმი იხსნება კონცენტრირებულ აზოტმჟავაში. ეს რეაქცია გამოყენებულია Sn(II) და Sb(III) -ის დასაცლებლად.

აღმომჩენი რეაქციები Sb^{5+} -ზე

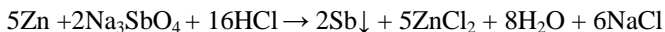
1. SbCl_5 -ის ხსნარის ძლიერი განზავებისას, ჰიდროლიზის გამო, გამოიყოფა სტიბიუმის ოქსიქლორიდის თეთრი ფერის ნალექი:



გაცხელებით პროცესი უფრო შორს მიდის და წარმოიქმნება ოროსტიბიუმმჟავა:

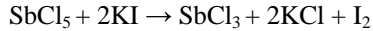
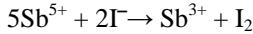


2. Fe , Zn , Sn და სხვა ლითონები (რომლებიც ძაბვათა მწკრივში წყალბადის მარცხნივაა მოთავსებული) Sb(V) -ის შემცველი ხსნარიდან გამოყოფს ლითონური Sb -ის ნალექს.



Sb^{5+} -ის თუთიით აღდგენა განსხვავდება სხვა ლითონების (Pb , Al , Sn , Fe) მოქმედებისაგან იმით, რომ ამ შემთხვევაში სტიბიუმის ნაწილი SbH_3 -სტიბინად აღდგება.

3. კალიუმის იოდოდი SbCl_5 -თან ურთიერთქმედების დროს Sb^{5+} აღადგენს Sb^{3+} -მდე, I იჟანგება I_2 -მდე:



უფრო ხშირად ხსნარი მონიტალო ყვითელ ფერს იღებს. იოდის გამოყოფა უფრო თვალსაჩინოა, როდესაც ხსნარს უმატებენ გოგირდნახშირბადს ან ქლოროფორმს. I_2 ორგანულ გამსხნელებში უკეთესად იხსნება და ორგანული ფაზა იისფრად იფერება.

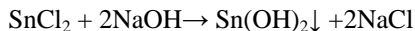
კალა – Sn

გავრცელება ბუნებაში. თვითნაბადი სახით კალა ძალიან იშვიათად გვხვდება და ისიც, როგორც ოქროს და პლატინის თანამგზავრი. მინის ქერქში კალას შემცველობა შეადგენს 9·10⁻⁵%. ის უმთავრესად გავრცელებულია ჟანგბადნაერთის სახით – SnO_2 , ანუ კალაქვა (კასიტერიტი). ეს თითქმის ერთადერთი საწარმოო მნიშვნელობის მინერალია. ნაკლები მნიშვნელობისაა კალას ალმადანი – $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$. ცნობილია აგრეთვე კალას შემცველი მინერალები: კალბეკინი – Sn_2S_3 , სტილიტი – PbSnS_2 და სხვა.

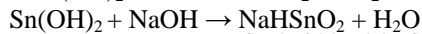
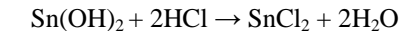
ჰაერზე და წყლის მიმართ მდგრადობის გამო კალას იყენებენ სხვა ლითონების (Fe, Cu) დასაფარავად, ანუ როგორც ამბობენ, „მოსაკალავად“. კალა ავლენს 2 და 4 ვალენტობას. Sn^{2+} , Sn^{4+} უფეროა. ორვალენტოვანი კალას მარილები ძლიერი აღმდგენებია. მისი მარილებიდან ხსნადია: ნიტრატები, სულფატები, ქლორიდები. უხსნადია სულფიდები, კარბონატები და სხვა. კალას (II) ჰიდროქსიდი ამფოტერულია, იხსნება ჭარბ მწვავე ტუტეებში სტანიტების წარმოქმნით. Sn(IV) ჰიდროქსიდს მასთან შედარებით უფრო მჟავა ბუნება ახასიათებს.

Sn^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. Sn^{2+} -ის ხსნად მარილზე ძლიერი ტუტის მოქმედებით წარმოიქმნება თეთრი ფერის ლაბისებრი ნალექი.



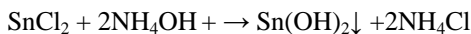
Sn(OH)_2 ამფოტერულია, იხსნება როგორც მჟავაში, ისე ჭარბ ტუტეში.



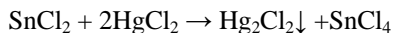
ნატრიუმის ჰიდროსტანიტი

სტანიტის ხსნარი გამოყენებულია Bi(III)-ის აღმოსაჩენად. ზოგჯერ, განსაკუთრებით გაცხელებით ან ძლიერ კონცენტრირებული ტუტის დამატებით მისი ხსნარი მუქ ყავისფრად, ან შავად იფერება, ლითონური კალას გამოყოფის გამო.

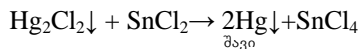
2. ამიაკი Sn^{2+} -ის შემცველ მარილებთან მოქმედებისას გამოყოფს თეთრი ფერის ლაზისებრ ნალექს:



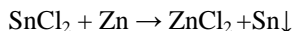
3. კალას მარილები აღმდგენია, ვერცხლისწყლის მარილებთან ურთიერთქმედებისას გამოიყოფა თეთრი ფერის ნალექი.



თუ ჭარბად დავუმატებთ SnCl_2 , გამოიყოფა ლითონური ვერცხლისწყალი:



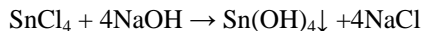
4. ლითონური თუთია Sn^{2+} და Sn^{4+} იონების შემცველი ხსნარიდან კალას აღადგენს ლითონურ მდგომარეობამდე. გამოყოფილი კალა ილექება თუთიაზე ღრუბლისებრი ნალექის სახით.



ლითონური კალა მარილმჟავაში ხსნადია, ამიტომ H^+ იონების კონცენტრაცია ძალიან მაღალი არ უნდა იყოს.

Sn^{4+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. ძლიერი ტუტე Sn^{4+} -ის მარილების ხსნარზე მოქმედებისას გამოყოფს თეთრი ფერის ლაზისებრ ნალექს:



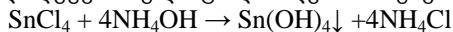
კონცენტრირებული H_2SO_4 -ის საშუალებით ნალექის ამოშრობისას, ის α -კალას მჟავაში – H_2SnO_3 -ში გადადის, რომელიც იხსნება განზავებულ ცივ მინერალურ მჟავებში. $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ამფოტერულია, იხსნება როგორც ძლიერ ტუტეში, ისე მჟავაში.



$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ წარმოადგენს $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ -ის ნაწარმს. ე.ი. ტუტეში გახსნისას $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ავლენს მჟავას თვისებას. ჰექსაკალას მჟავას

მარილებს α -სტანატს უწოდებენ, მეტასტანატს – β -კალას მჟავას მარილს, რომელიც $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_5$ -ის პოლიმერის წარმოებულა.

2. Sn^{4+} შემცველ ხსნარზე ამონიუმის ტუტის მოქმედებით გამოიყოფა $\text{Sn}(\text{OH})_4$ -ის თეთრი ფერის ნალექი. β -კალას მჟავასაგან განსხვავებით, დალექვას ხელს უშლის ღვინის მჟავას თანაობა.



V ჯგუფის კატიონები

ჯგუფის საერთო დახასიათება. კატიონთა V ჯგუფს მიეკუთვნება Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .

აღნიშნულ კატიონთა მარილებიდან წყალში ადვილად ხსნადია ნიტრატები, ნიტრიტები. უხსნადია: ქლორიდები, სულფიდები, ქრომატები, ფოსფატები და სხვა. V ჯგუფის კატიონების საერთო დამლექავია განზავებული მარილმჟავა ან მისი მარილები, მაგრამ ამ უკანასკნელს ნაკლებად იყენებენ, რათა ხსნარში არ შეიტანონ ის კატიონები, რომლებიც შემდგომში უნდა იყოს აღმოჩენილი.

V ჯგუფის კატიონთა დამლექავად HCl -ის გამოყენებას ის უპირატესობა აქვს, რომ V ჯგუფის კატიონების გამოყოფის გარდა, იქმნება სათანადო მჟავა გარემო IV ჯგუფის კატიონების დასაღლქად.

V ჯგუფის კატიონების შესაბამისი ელემენტები მოთავსებულია პერიოდული სისტემის სხვადასხვა ჯგუფში: ვერცხლი – I, ვერცხლისწყალი – II, ტყვია – IV ჯგუფში. მიუხედავად ამისა, აღნიშნული კატიონები ერთნაირ დამოკიდებულებას იჩენს Cl^- -ის მიმართ. ამის გამო შესაძლებელია V ჯგუფის კატიონების ქლორიდების სახით დალექვა და სხვა ჯგუფის კატიონებისაგან დაცილება.

V ჯგუფის კატიონები უგოგირდწყალბადო მჟავურ-ფუძურ მეთოდში გაერთიანებულია I ანალიზურ ჯგუფში, ხოლო ამიაკურ-ფოსფატურში – V ჯგუფში.

ვერცხლი – Ag

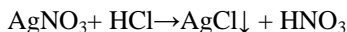
გავრცელება ბუნებაში. ვერცხლი ბუნებაში გვხვდება როგორც თვითნაბადი, ისე ნაერთების სახით: ვერცხლის კრიალა, არგენტიტი – Ag_2S , დარიშხანოვანი ვერცხლის მცდარა (პრუსტიტი) – Ag_3AsS_3 ,

სტიბიუმვერცხლის მცდარა (პირარგირიტი) – Ag_3SbS_3 ; იშვიათად გვხვდება რქავერცხლა – AgCl .

ვერცხლის იონი – Ag^+ უფეროა. მისი მარილებიდან წყალში ადვილად იხსნება: ნიტრატი, ქლორატი, ფთორიდი. შედარებით უხსნადია ნიტრიტი, აცეტატი, სულფიდი, ქლორიდი. ვერცხლის ჰიდროქსიდი არამდგრადია, გამოყოფისთანავე იშლება ოქსიდად. ვერცხლისთვის დამახასიათებელია კომპლექსნარმოქმნის რეაქციები. წყალხსნარებში ის Ag^+ -ის სახითაა.

Ag^+ -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. მარილმჟავა და მისი ხსნადი მარილები ვერცხლის მარილების ნეიტრალური ან მჟავა წყალხსნარებიდან გამოყოფს ვერცხლის ქლორიდის ხაჭოსებრ თეთრი ფერის ნალექს.



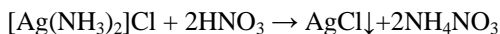
ნალექის ხსნადობა შეადგენს $1,8 \cdot 10^{-3}$ გ/ლ ან $1,25 \cdot 10^{-5}$ მოლ/ლ.

AgCl ადვილად იხსნება:

ა) ამიაკში, უფერო ვერცხლის კომპლექსამიაკატის ნარმოქმნით:

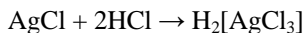


მიღებული კომპლექსი აზოტმჟავით შემჟავებისას იშლება და კვლავ გამოიყოფა ვერცხლის ქლორიდის თეთრი ფერის ნალექი.



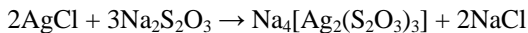
აღნიშნული თვისებები გამოყენებულია Ag^+ -ის დასაცვილებლად Hg_2^{2+} და Pb^{2+} -გან.

ბ) კონცენტრირებულ მარილმჟავასა და ტუტე ლითონთა ქლორიდების ხსნარში კომპლექსის ნარმოქმნით.

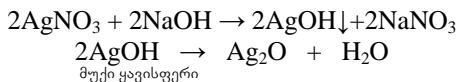


მიღებული კომპლექსის წყლით განზავებისას კვლავ გამოიყოფა AgCl .

გ) ნატრიუმის თიოსულფატში:



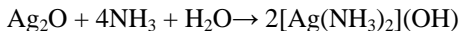
2. მწვავე ტუტეები (NaOH , KOH) ვერცხლის მარილების წყალხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ვერცხლის ჰიდროქსიდს, რომელიც არამდგრადია და იშლება.



წარმოქმნილი Ag_2O არ იხსნება ნატრიუმის ტუტის ჭარბ რაოდენობაში. კარგად იხსნება აზოტმჟავაში:

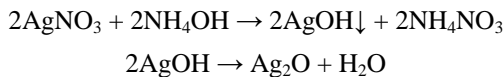
$$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

ვერცხლის (I) ოქსიდი კარგად იხსნება ამიაკში და წარმოქმნის უფერო კომპლექსს.



წარმოქმნილი ნაერთი დიდი ხნით დაყოვნებისას გამოყოფს ვერცხლის ნიტრიდს – Ag_3N , შავი ფერის ნალექს, რომელიც ძლიერ ფეთქებადი ნივთიერებაა (ე.წ. მგრგვინავი ვერცხლი). ამიტომ Ag_2O -ს ამიაკში გახსნა არ შეიძლება ამონიუმის მარილების გარეშე.

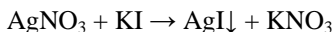
3. ამიაკის ან NH_4OH -ის მოქმედებით, ვერცხლის მარილის ნეიტრალური განზავებული ხსნარებიდან თავდაპირველად გამოიყოფა თეთრი ფერის ვერცხლის ჰიდროქსიდი, რომელიც მაშინვე იშლება მუქი ყავისფერი – Ag_2O -ის წარმოქმნით.



Ag_2O იხსნება ამონიუმის ტუტის ჭარბ რაოდენობაში:

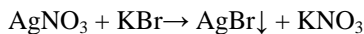


4 კალიუმის იოდიდი ვერცხლის მარილთა წყალხსნარებიდან გამოყოფს ვერცხლის იოდიდის ყვითელი ფერის ნალექს:



ნალექი ამიაკში პრაქტიკულად უხსნადია. კარგად იხსნება თიოსულფატსა და კალიუმის ციანიდში კომპლექსნაერთების წარმოქმნით.

5. კალიუმის ბრომიდი ვერცხლის მარილების ხსნარიდან გამოყოფს ყვითელი ფერის ნალექს:



ნალექი მცირედ იხსნება ამიაკში.

აღნიშნული ნალექების ამიაკში ხსნადობის ასეთი განსხვავება აიხსნება ამ ნალექების ხსნადობის ნამრავლის სხვადასხვაობით. მაგალითად:

$$L_{P_{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-10}; \quad L_{P_{AgBr}} = 3,5 \cdot 10^{-13}; \quad L_{P_{AgI}} = 1,7 \cdot 10^{-16}.$$

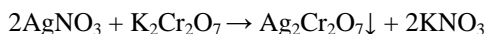
მაშასადამე, ამ ნალექებიდან წყალში ყველაზე უფრო ხსნადია AgCl, ნაკლებად ხსნადია AgI. AgBr-ს უჭირავს შუალედური მდგომარეობა. ვერცხლის კომპლექსთა მდგრადობის კონსტანტების შედარებიდან:

$$\begin{aligned} [Ag(NH_3)_2]^+ & - K=9 \cdot 10^8; \\ [Ag_2(S_2O_3)_2]^{2-} & - K=1 \cdot 10^{13}; \\ [Ag(CN)_2]^- & - K=1 \cdot 10^{21} \end{aligned}$$

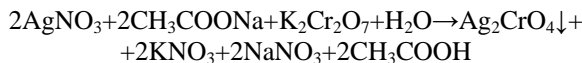
ჩანს, რომ აღნიშნულ კომპლექსთა განსხვავებული მდგომარეობის გამო, მათ ხსნარებში Ag^+ -ის კონცენტრაცია სხვადასხვაა. რაც უფრო დიდია კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტა, მით უფრო მცირეა მის ხსნარში Ag^+ -ის კონცენტრაცია. ხოლო რაც უფრო ხსნადია ნალექი, მით უფრო მეტია Ag^+ -ის კონცენტრაცია მის ნაჯერ ხსნარში.

მაშასადამე, დალექვის რეაქციებზე კომპლექსნაერთის წარმოქმნის თანაური რეაქციების გავლენა უმთავრესად განისაზღვრება კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტისა და ნალექის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეების თანაფარდობით: რაც უფრო მცირეა კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტა (ანუ დიდია უმდგრადობის კონსტანტა) და მცირეა ნალექის ხსნადობის ნამრავლი, მით უფრო მეტია ნალექის გამოყოფის შესაძლებლობა.

6. კალიუმის ბიქრომატი ვერცხლის მარილების წყალხსნარებიდან გამოყოფს ვერცხლის ბიქრომატის მონითალო აგურისფერ ნალექს:



ნალექი დუღილით გადადის ვერცხლის ქრომატში. ნატრიუმის აცეტატის თანაობისას, კალიუმის ბიქრომატის მოქმედებით, ვერცხლის ქრომატი გაცხელების გარეშეც მიიღება.



ტყვია – Pb

გავრცელება ბუნებაში. ბუნებაში ტყვია თვითნაბადი სახით იშვიათად გვხვდება. ის უმთავრესად გავრცელებულია შემდეგი ნაერთების სახით: ტყვიის კრიალა, ანუ გალენიტი – PbS. ტყვიის თეთრი მადანი, ანუ ცერუსიტი – $PbCO_3$; ანგლეზიტი – $PbSO_4$; ტყვიის მწვანე

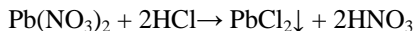
მადანი, ანუ პირომორფიტი – $Pb_3(PO_4)_2Cl$; კროკოიტი – $PbCrO_4$ და სხვა. სამრეწველო მნიშვნელობის მადნებიდან აღსანიშნავია გალენიტი – PbS , რომლის საბადოები მრავალ ადგილას გვხვდება.

ტყვია ავლენს ჟანგვით ხარისხს: +2, +3, +4.

ორვალენტური ტყვიის მარილები უფრო მდგრადია, ვიდრე ოთხვალენტურისა. Pb^{2+} – უფეროა. მისი მარილები უმეტესად თეთრი ფერისაა. წყალში ადვილად ხსნადია ნიტრატი, ნიტრიტი, აცეტატი და ქლორატი. წყალში უხსნადია ქლორიდი, სულფატი, ფოსფატი, კარბონატი, სულფიდი, იოდიდი, ბრომიდი.

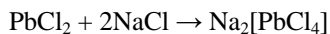
Pb^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

1. მარილმჟავა და მისი ხსნადი მარილები ტყვიის მარილების კონცენტრირებული ხსნარებიდან გამოყოფს ტყვიის ქლორიდის თეთრი ფერის ნალექს:



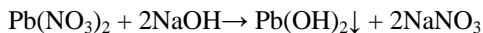
გამოყოფილი ნალექი ძნელად იხსნება ცივ წყალში, ადვილად – ცხელში. გაცხელებით გახსნილი ნალექი გაციების შემდეგ კვლავ გამოიყოფა მზინავი ნემსისებრი კრისტალების სახით.

ტყვიის ქლორიდი ნაკლებად ხსნადია განზავებულ მარილმჟავაში, ვიდრე წყალში (თანამოსახელე იონის მოქმედების გამო). მაგრამ ნაწილობრივ მაინც იხსნება განზავებულ მარილმჟავაში. ამიტომ ხშირად ის ხვდება მე-4 ჯგუფის კატიონებთანაც (V ჯგუფის კატიონებთან ერთად HCl -ით ის მთლიანად არ ილექება). კონცენტრირებულ მარილმჟავასა და ტუტე ლითონების ქლორიდებში ტყვიის ქლორიდი ადვილად იხსნება კომპლექსნაერთების წარმოქმნით:

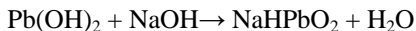


მიღებული კომპლექსის წყლით განზავებისას კვლავ გამოიყოფა $PbCl_2$ -ის თეთრი ფერის ნალექი.

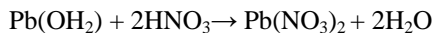
2. მწვავე ტუტეები ტყვიის მარილების წყალხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს – $Pb(OH)_2$:



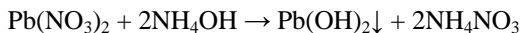
წარმოქმნილი ნალექი იხსნება ჭარბ დამლექავში ჰიდროპლუმბიტის წარმოქმნით.



$Pb(OH)_2$, როგორც ამფოტერული ჰიდროქსიდი, იხსნება აგრეთვე მჟავებში.

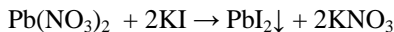


3. ამონიუმის ტუტის მოქმედებით ტყვიის მარილების ხსნარებიდან გამოიყოფა თეთრი ფერის ნალექი:

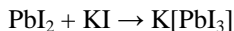


ნალექი არ იხსნება რეაგენტის ჭარბ რაოდენობაში (განსხვავება Ag, Cu, Cd-გან).

4. კალიუმის იოდის ტყვიის მარილების ხსნარებიდან გამოყოფს ყვითელი ფერის ნალექს:

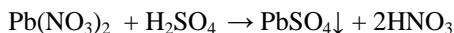


ტყვიის იოდის კარგად იხსნება ცხელ წყალში. გაცივებისას კვლავ გამოიყოფა მზინავი კრისტალების სახით. ტყვიის იოდის კარგად იხსნება იოდწყალბადმჟავასა და მის მარილებში კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნით:

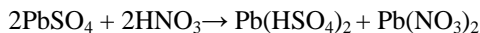


წყლით განზავებისას კომპლექსი იშლება და კვლავ გამოიყოფა ტყვიის იოდის ნალექი.

5. განზავებული გოგირდმჟავა და ხსნადი სულფატები ტყვიის მარილების ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს – ტყვიის სულფატს:



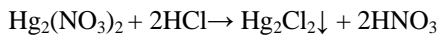
წარმოქმნილი ნალექი წყალში პრაქტიკულად უხსნადია. არ იხსნება სპირტში. ტყვიის სულფატი ნაწილობრივ იხსნება აზოტმჟავაში:



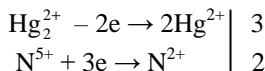
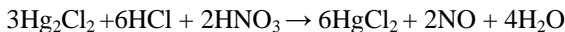
ტყვიის სულფატი იხსნება ცხელ კონცენტრირებულ მარილმჟავასა და კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში, უფრო ძნელად – ცივში. კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში გახსნის დროს წარმოიქმნება ტყვიის ჰიდროსულფატი; წყლით განზავების შემდეგ კვლავ გამოიყოფა PbSO_4 . ამიტომ Pb^{2+} -ის დასალექად აუცილებელია ჭარბად დადებამატოს განზავებული გოგირდმჟავა.

Hg_2^{2+} -ის აღმომჩენი რეაქციები

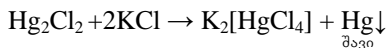
1. მარილმჟავა და მისი ხსნადი ქლორიდები ვერცხლისწლის (I) მარილების ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს – კალომელს.



კალომელი არ იხსნება წყალში და განზავებულ გოგირდმჟავაში. კარგად იხსნება თეზაფში.



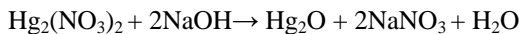
Hg_2Cl_2 კარგად იხსნება ქლორიან წყალში, ტუტე ლითონისა და ამონიუმის ქლორიდის კონცენტრირებულ ხსნარში.



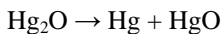
იხსნება ამიაკში: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{Hg}_2\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$

Hg_2Cl_2 -ის ნალექი NH_3 -ის მოქმედებით შავდება ლითონური Hg-ის გამოყოფის გამო (ეს რეაქცია გამოყენებულია აგრეთვე Hg_2^{2+} -ის დასაცვილებლად Ag^+ და Pb^{2+} -გან).

2. მწვავე ტუტეები ვერცხლისწყლის (I) ნიტრატის ხსნარებიდან გამოყოფს შავი ფერის ვერცხლისწყლის (I) ოქსიდს.



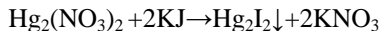
ნალექი არ იხსნება რეაგენტის ჭარბ რაოდენობაში, თუმცა სწრაფად იშლება:



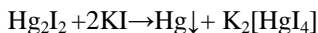
3. ამიაკის მოქმედებით ვერცხლისწყლის (I) ნიტრატის ხსნარიდან გამოიყოფა მერკურამონიუმის ნიტრატი და ლითონური Hg^0 , რის გამოც ნალექი შავდება.



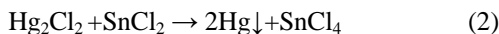
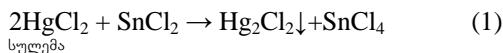
4. კალიუმის იოდიდი $\text{Hg}(\text{I})$ -ის შემცველი ხსნარიდან გამოყოფს მწვანე ფერის ნალექს:



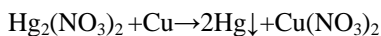
ნალექი ნაწილობრივ იხსნება ჭარბ დამლექავში; გამოიყოფა თავისუფალი ლითონური ვერცხლისწყალი და კომპლექსნაერთი.



5. აღმდგენლები – FeSO_4 , SnCl_2 , Cu და სხვა, ვერცხლისწყლის(II) მარილთა ხსნარებიდან გამოყოფს ჯერ Hg_2Cl_2 -ის თეთრ ნალექს (1), ხოლო SnCl_2 -ის ქარბად დამატების შემდეგ გამოიყოფა შავი ფერის ნალექი (2):



თუ სპილენძის პრიალა ფირფიტაზე მოვათავსებთ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -ის ხსნარის წვეთს და დავაყოვნებთ, მაშინ ფირფიტაზე წარმოიქმნება ლითონური ვერცხლისწყლის რუხი ფერის ლაქა, რომელიც გასუფთავების შემდეგ მბზინავი ხდება:



ამრიგად, ვერცხლისწყლის (I) მარილებიდან მისი აღდგენით შეიძლება მთლიანად იქნეს გამოყოფილი ლითონური ვერცხლისწყალი.

კატონთა ანალიზის სხვა მეთოდები

(წილადური, ექსტრაქციული, ქრომატოგრაფიული)

კატონთა წილადური ანალიზი

წილადურ ანალიზში უმთავრესად გამოყენებულია ე.წ. წილადური რეაქციები.* აღმოჩენასა და დაცილებას აწარმოებენ ხსნარის ცალკეულ ნაწილში სპეციფიური რეაქციების გამოყენებით.

წილადური ანალიზის დაწყებამდე წინასწარ შეადგენენ საკვლევი ობიექტის ანალიზის სქემას. ამისათვის საჭიროა ვიცოდეთ საანალიზო კომპონენტის აღმომჩენი და სელექტური რეაქციები, მათი მნიშვნელოვანი მახასიათებლები. მაგალითად, ზოგადად M იონის წილადური ანალიზის სქემა, სხვა იონების: $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ თანაობისას, შეიძლება შევადგინოთ შემდეგ მოსაზრებებზე დაყრდნობით:

1. M -ის დამახასიათებელი რეაქციებიდან უნდა შეირჩეს ყველაზე სელექტური რეაგენტი და რეაქცია.

2. უნდა შეირჩეს ისეთი კომპლექსნარმომქმნელი რეაგენტი, რომელიც შენიღბავს მხოლოდ ხელშემშლელ იონებს – $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ და არა საძიებელ M -ს.

3. თუ გარეშე იონებს აქვს ჟანგვა-აღდგენის უნარი, ისე უნდა შევარჩიოთ მჟანგავი ან აღმდგენი და პირობები, რომ ჟანგვითი ხარისხის შეცვლით თავიდან ავიცილოთ მათი გავლენა.

4. თუ მეორე და მესამე პუნქტების შესრულება ვერ ხერხდება, მაშინ უნდა გამოვიყენოთ ფაზური დაყოფის რეაქციები: ხსნარი \rightleftharpoons ნალექი; ხსნარი \rightleftharpoons აირადი ნივთიერება (იხ. მაგალითები 15.1, სამუშაოები 1-3). წილადურ მეთოდში მნიშვნელობა არა აქვს ანალიზის თანმიმდევრობას.

* ნ.ა. ტანანავის მიხედვით წილადურია რეაქცია, რომლის საშუალებითაც შეიძლება გამოვეყოთ ან აღმოვაჩინოთ ერთი რომელიმე იონი სხვა იონების თანაობისას.

15.1. კატიონთა ნილადური ანალიზის ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} -ის ანალიზი.

ა) Co^{2+} -ის აღმოსაჩენად საანალიზო ხსნარის ნაწილს (2-3 წვეთს) უმატებენ ამონიუმის აცეტატს ($\text{pH}=4-5$), ამონიუმის ფთორიდსა და ამონიუმის თიოციანიდის ფხვნილებს (მცირე რაოდენობით). წარმოქმნილ კობალტის თიოციანიდურ კომპლექსს გამოწვლილავენ იზოამილის სპირტისა და დიეთილეთერის ნარევიტ. Co^{2+} -ის არსებობის შემთხვევაში ორგანული ფაზა შეიფერება ლურჯად.

ბ) Mn^{2+} -ის აღმოსაჩენად იყენებენ დაჟანგვის რეაქციას. საანალიზო ხსნარის 1-2 წვეთს უმატებენ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას, ანზავებენ გამოხდილი წყლით (1-2 წვეთი) და უმატებენ ნატრიუმის ბისმუტატს – NaBiO_3 , რომელსაც წინასწარ ამზადებენ $\text{Bi}(\text{OH})_3$ -ის ნატრიუმის ტუტეში გახსნით. კარგად ურევენ. ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ (ან აცენტრიფუგირებენ). ხსნარი შეიფერება მონითალო იისფრად MnO_4^- იონის წარმოქმნის გამო.

გ) Cr^{3+} -ის აღმოსაჩენად საანალიზო ხსნარის 1-2 წვეთს უმატებენ 3%-იან ძმარმჟავას (3-4 წვეთს), იმავე რაოდენობით ნატრიუმის აცეტატსა და 12 წვეთ 5% ეთილენდიამინტეტრამძმარმჟავას ორჩანაცვლებულ ნატრიუმის მარილს (კომპლექსონ III). აცხელებენ წყლის აბაზანაზე. Cr^{3+} -ის არსებობის შემთხვევაში წარმოიქმნება ქრომის (III) კომპლექსონატის დამახასიათებელი იისფერი შეფერილობა.

სამუშაო №2. Co^{2+} და Cd^{2+} -ის აღმოჩენა.

ა) ხსნარის ნაწილს, სუსტ მჟავა გარემოს შესაქმნელად, მყარი სახით უმატებენ ამონიუმის აცეტატს, შემდეგ ამონიუმის ტუტესა და 0,1% დიფენილკარბაზიდის სპირტხსნარს. წარმოიქმნება კადმიუმისათვის დამახასიათებელი მოიისფრო-ლურჯი ნალექი. Cd^{2+} -ის მცირე რაოდენობის შემთხვევაში ხსნარი იისფრად შეიფერება (ამ რეაქციას ხელს არ უშლის ზომიერი რაოდენობით Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}).

ბ) ხსნარის ნაწილს, უმატებენ გლიცერინსა და ნატრიუმის ტუტეს (ტუტე რეაქციამდე). წარმოიქმნება სპილენძის გლიცერატის მოცისფრო-მოლურჯო ფერის ხსნარი. Cd^{2+} -ის თანაობისას დაილექება თეთრი ფერის ჰიდროქსიდი – $\text{Cd}(\text{OH})_2$. ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ. ნალექში რჩება $\text{Cd}(\text{OH})_2$. ფილტრატში გადის Cu^{2+} -ის გლიცერატი. Cu^{2+} -ის არსებობაში დასარწმუნებლად სპილენძის გლიცერატის ხსნარს უმატებენ ძმარმჟავას. აცხელებენ. შემდეგ ჭარბად უმატებენ ამონიუმის

ტუტეს. ხსნარი გალურჯდება სპილენძის კომპლექსამიაკატის წარმოქმნის გამო.

Cd^{2+} -ის აღმოსაჩენად ნალექს ხსნიან ძმარმჟავაში; უმატებენ $K_4[Fe(CN)_6]$ -ს. წარმოიქმნება თეთრი ფერის ნალექი.

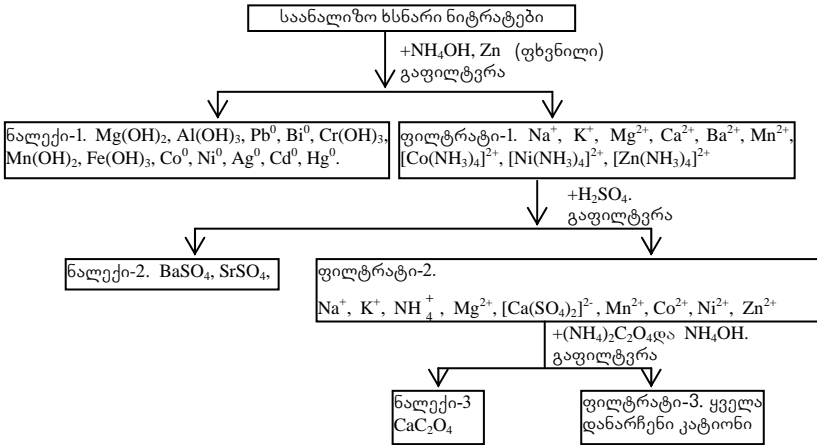
სამუშაო №3. Ca^{2+} -ის აღმოჩენა იონთა ნარევიში.

1. საანალიზო ხსნარის 1-2 მლ, რომელიც შეიცავს Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} და სხვ. უმატებენ ამონიუმის ტუტეს $pH=8-9$. შემდეგ შეაქვთ ~ 0,1გ თუთიის ფხვნილი. აცხელებენ ადუღებამდე. ენერგიულად ანჯღრევენ და ფილტრავენ. ნალექი-1. ფილტრატი-1.

2. ფილტრატს-1 უმატებენ ~ 0,5მლ (1:3) განზავებულ გოგირდმჟავას. აცხელებენ 1 წუთის განმავლობაში. ცხლადვე ფილტრავენ. ნალექი 2. ფილტრატი 2.

3. ფილტრატს 2 უმატებენ $(NH_4)_2C_2O_4$ და წვეთობით NH_4OH -ს. $pH\sim 8,0$. აცხელებენ. წარმოიქმნება კალციუმის ოქსალატის თეთრი ფერის ნალექი (3) (იხ. სქემა).

იონთა ნარევიში Ca^{2+} -ის აღმოჩენის სქემა



15.2. იონთა ექსტრაქცია. დაცილება და აღმოჩენა

სამუშაო 1. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} -ის ანალიზი.

წინასწარი აღმოჩენა: საანალიზო ხსნარის რამდენიმე წვეთს უმატებენ 2-3 წვეთ 2M HCl, 3-4 წვეთ 1%-იან ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამიტის ხსნარს (Na-ის დდკ) და შემდეგ 5 მლ ქლოროფორმს – CHCl_3 . ანჯღრევენ 1 წუთის განმავლობაში. Cu^{2+} -ის არსებობის შემთხვევაში ორგანული ფაზა მიიღებს მოყვითალო ყავისფერ შეფერილობას.

Cu^{2+} -ის დაცილება და აღმოჩენა. საანალიზო ხსნარს უმატებენ 2M HNO_3 -ს, pH=1-2-მდე და 1 მლ აცეტილაცეტონს. ანჯღრევენ 1 წუთს. ფაზათა განცალკავების შემდეგ, წყალფაზას კიდევ უმატებენ 0,5 მლ აცეტილაცეტონს და კვლავ ანჯღრევენ 1 წუთს. ფაზებს განაცალკავებენ. წყალფაზა-1 ინახავენ. ორგანულ ფაზას უმატებენ რამდენიმე წვეთ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამატს და 2-3 მლ ქლოროფორმს. Cu^{2+} -ის არსებობის შემთხვევაში ორგანული ფაზა შეიფერება მოყვითალო ყავისფრად.

Hg^{2+} -ის დაცილება და აღმოჩენა. წყალფაზას-1 იყენებენ Hg^{2+} -ის აღმოსაჩენად, (pH=1-2) უმატებენ დითიზონის ხსნარს ოთხქლორიან ნახშირბადში. ანჯღრევენ 3 წუთის განმავლობაში. ფაზებს განაცალკავებენ. წყალფაზას-2 ტოვებენ გამყოფ ძაბრში Zn^{2+} -ის აღმოსაჩენად. ორგანული ფაზის ნარინჯისფრად შეფერვა მოწმობს Hg^{2+} -ის არსებობას. Hg^{2+} -ის არსებობაში დარწმუნების მიზნით, ორგანულ ფაზას რეცხავენ გამობდილი წყლით. Hg^{2+} -ის რეექსტრაქციისათვის უმატებენ 1-1,5 მლ 2M KI-ის ხსნარს, რომელსაც დამატებული აქვს 3-4 წვეთი 2M H_2SO_4 . ენერგიულად ანჯღრევენ. ფაზებს განაცალკავებენ. რეექსტრაქტს უმატებენ 2M ამონიუმის ტუტეს (pH~8) და აექსტრაგირებენ დითიზონის ხსნარით ოთხქლორიან ნახშირბადში. Hg^{2+} -ის არსებობის შემთხვევაში ორგანული ფაზა შეიფერება ნარინჯისფრად.

Zn^{2+} -ის დაცილება და აღმოჩენა. წყალფაზას-2 უმატებენ CH_3COONa -ის ფხვნილს pH=4-5, შემდეგ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ფხვნილს და აექსტრაგირებენ დითიზონის ხსნარით სამი წუთის განმავლობაში. ორგანულ ფაზაში გადადის თუთია, ხოლო წყალფაზაში-3 რჩება Cd^{2+} . Zn^{2+} -ის არსებობისას ორგანული ფაზა შეიფერება წითლად.

Cd^{2+} -ის აღმოჩენა. წყალფაზას-3 უმატებენ 2M ამონიუმის ტუტეს pH=8-მდე და აექსტრაგირებენ დითიზონის ხსნარით CCl_4 -ში. კადმიუმის არსებობის შემთხვევაში ორგანული ფაზა შეიფერება

ნითლად. ექსტრაქტზე 20-25 წვეთი კომპლექსონ III-ის დამატების შემდეგ ორგანული ფაზა მუქ მწვანე ფერში გადადის.

სამუშაო 2. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ანალიზი.

Co^{2+} და Ni^{2+} -ის წინასწარი აღმოჩენა. ა) საანალიზო ხსნარის 1-2 წვეთს უმატებენ მცირე რაოდენობით $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ს; NH_4F და NH_4SCN ფხვნილებს. აექსტრაგირებენ იზოამილის სპირტით. Co^{2+} -ის არსებობისას ორგანული ფაზა შეიფერება ლურჯად. ბ) 1-2 წვეთ საანალიზო ხსნარს უმატებენ 20%-იან ნატრიუმ-კალიუმის ტარტრატის ხსნარს; 1-2 წვეთ 10%-იან მარილმჟავაჰიდროქსილამინსა და ამონიუმის ტუტეს $\text{pH}=9$ და აექსტრაგირებენ დიმეთილგლიოქსიმის ქლოროფორმიანი ხსნარით. Ni^{2+} -ის არსებობის შემთხვევაში ორგანული ფაზა შეიფერება ყვითლად.

Cu^{2+} -ის დაცილება და აღმოჩენა. საანალიზო ხსნარს უმატებენ 2M HNO_3 -ს, $\text{pH}=1-2$ და აექსტრაგირებენ Cu^{2+} -ს აცეტილაცეტონით 1 წუთის განმავლობაში. ფაზათა გაყოფის შემდეგ, წყალფაზას განმეორებით უმატებენ კიდევ 0,5 მლ აცეტილაცეტონს და ანჯღრევენ 1 წუთს. ფაზებს განაცალკავებენ (წყალფაზებსა და ორგანულ ფაზებს ცალ-ცალკე აგროვებენ). წყალფაზაში-1 გადადის Cd^{2+} , Co^{2+} და Ni^{2+} . ექსტრაქტს-1, რომელიც შეიცავს სპილენძის აცეტილაცეტონატს უმატებენ რამდენიმე წვეთ 1% Na -დდკ-სა და ქლოროფორმს. ანჯღრევენ. Cu^{2+} -ის არსებობისას ორგანული ფაზა შეიფერება მოყვითალო ყავისფრად.

Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} -ის ექსტრაქცია. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ერთად აექსტრაგირებენ. ამისათვის წყალფაზას-1 $\text{pH}=2-3$, უმატებენ 1%-იან Na -დდკ-ს ნალექის გამოყოფამდე და 1-2 მლ ქლოროფორმს. ანჯღრევენ 1 წუთს. ფაზებს განაცალკავებენ. ექსტრაქტში-2 გადადის კობალტის, ნიკელისა და კადმიუმის კარბამატები. ექსტრაქტი შეფერილია მწვანედ ან მოყვითალო მწვანედ (თუ საანალიზო ხსნარში იმყოფება Co^{2+} , Ni^{2+}).

Cd^{2+} -ის დაცილება და აღმოჩენა. Cd^{2+} -ის რეექსტრაქციისთვის ამზადებენ შემდეგ ხსნარს: 1,5 მლ 1M NaCl უმატებენ ზომიერი რაოდენობით NaCl ფხვნილს და 7-8 წვეთ 2M მარილმჟავას. ამ ხსნარს შემდეგ უმატებენ ორგანულ ექსტრაქტს-2 და ანჯღრევენ 1-2 წუთს. ფაზებს განაცალკავებენ. რეექსტრაქტს (წყალფაზას), რომელიც შეიცავს კადმიუმის ქლორიდულ კომპლექსს, უმატებენ 2M ამონიუმის ტუტეს ($\text{pH}\sim 8,0$), რამდენიმე წვეთ დითიზონის ხსნარს CCl_4 -ში და ანჯღრევენ. ორგანული ფაზა შეიფერება ნითლად, რაც Cd^{2+} -ის არსებობის მაჩვენებელია.

სამუშაო №3. Al^{3+} და Cu^{2+} -ის დაცილება.

საანალიზო ხსნარის 3-4 წვეთს უმატებენ 1-2 წვეთ $0,1M$ HCl ($pH=2,0-2,5$ – სინჯი უნივერსალური ინდიკატორის ქალაღდით). შემდეგ უმატებენ $0,05-0,1M$ ოქსიქინოლინის სპირტხსნარს (2-3 წვეთს) და ქლოროფორმს. ანჯღრევენ 1-2 წუთს. ფაზებს განაცალკავებენ. ორგანული ფაზა შეიცავს Cu^{2+} -ს (სპილენძის ოქსიქინოლინატი მომწვანო-მოყვითალოა). წყალფაზაში გადადის Al^{3+} , რომელსაც აღმოაჩენენ ალიზარინ S-ით.

15.3. კაციონთა დაცილება და აღმოჩენა ქრომატოგრაფიული მეთოდებით

სამუშაო 1. Cu^{2+} -ისა და Co^{2+} -ის დაცილება და აღმოჩენა ადსორბციული მეთოდით.

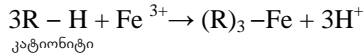
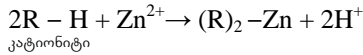
ქრომატოგრაფულ სვეტში, რომელშიც მოთავსებულია Al_2O_3 , პიპეტით შეაქეთ Cu^{2+} -ისა და Co^{2+} -ის შემცველი საანალიზო ხსნარი. სვეტში ხსნარის გავლისას ზედა ფენაში ადსორბირდება Cu^{2+} -ის იონები, ქვედა ფენაში – Co^{2+} . მათი მკვეთრი გამოყოფისათვის ადსორბენტს რამდენჯერმე ჩარეცხავენ გამობილი წყლით. მცირე დროის გავლის შემდეგ გამოიკვეთება ფერადი ქრომატოგრამები ფერადი ზონების სახით: ზედა ფენაში ცისფერი (Cu^{2+}), ქვედაში – ვარდისფერი (Co^{2+}).

სამუშაო 2. Cu^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} -ის აღმოჩენა დალექვითი მეთოდით.

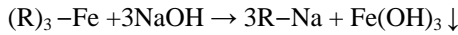
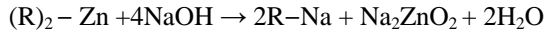
საანალიზო ხსნარს, რომელიც შეიცავს აღნიშნულ კაციონებს, ატარებენ 8-ოქსიქინოლინით გაჟღენთილ მჭადაქვის მარცვლებიან სვეტში. რამდენჯერმე ჩარეცხავენ წყლით. წარმოქმნილი ლითონთა ოქსინოლინატები ფენებად განლაგდება შემდეგი თანმიმდევრობით: Cu^{2+} – მწვანე; Bi^{3+} – ყვითელი; Ni^{2+} – მწვანე; Co^{2+} – მონითალო; Fe^{3+} – შავი.

სამუშაო 3. Zn^{2+} , Fe^{3+} -ის დაცილება იონგაცვლითი მეთოდით.

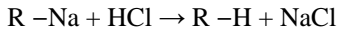
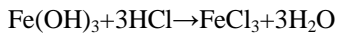
დაცილებისთვის იყენებენ თუთიას ჰიდროქსიდის ამფოტერულ ბუნებას. საანალიზო ხსნარის ~ 20 მლ, რომელიც შეიცავს Zn^{2+} და Fe^{3+} -ის იონებს, ატარებენ იონგაცვლით ქრომატოგრაფულ სვეტში, რომელშიც მოთავსებულია კაციონიტი KY-2 $[H^+]$ ფორმაში. Zn^{2+} -ის Fe^{3+} -გან დასაცილებლად სვეტში ატარებენ 10%-იან ნატრიუმის ტუტის ხსნარს (მას უმატებენ თანდათანობით). იონიტზე მიმდინარე პროცესი ზოგადად გამოისახება შემდეგნაირად:



ტუტის გატარების შემდეგ:



Zn^{2+} გადის ხსნარში ZnO_2^{2-} -ის სახით (იგი კატიონიტიდან ჩამორეცხება ტუტით). ამ დროს Fe^{3+} რჩება კატიონიტზე – $Fe(OH)_3$ -ის სახით. ZnO_2^{2-} -ის მთლიანად ჩარეცხვას ამონმებენ შემდეგნაირად: სვეტიდან ჩამოსულ უკანასკნელ წვეთებს ათავსებენ საათის მინაზე, უმატებენ 2 წვეთ 2N მარილმჟავას და ერთ წვეთ $K_4[Fe(CN)_6]$ -ის ხსნარს. თუ ZnO_2^{2-} მთლიანად ჩამორეცხა, მაშინ თეთრი ფერის ნალექი აღარ წარმოიქმნება. ZnO_2^{2-} -ის მოცილების შემდეგ კატიონიტს ჩარეცხავენ ~ 20 მლ გამობდილი წყლით, გაატარებენ 2N HCl-ის ხსნარს რკინის (III) სრულ ჩარეცხვამდე (შემოწმება ამონიუმის თიოციანიდით).

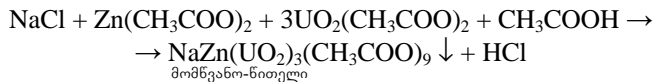


აქ, $R - H$ აღნიშნავს კატიონიტს $[H^+]$ ფორმაში. $R - Zn$, $R - Fe$, $R - Na$ – აღნიშნავს კატიონიტს, რომელზედაც ადსორბირებულია Zn^{2+} , Fe^{3+} და Na^+ -ის იონები.

15.4. კატიონთა აღმოჩენა ლუმინესცენტური მეთოდით

სამუშაო 1. Na^+ -ის აღმოჩენა თუთია-ურანილაცეტატით.

ნატრიუმის თუთია-ურანილაცეტატის ლუმინესცენცია გაპირობებულია ურანილის იონებით. რეაქცია სელექტურია:

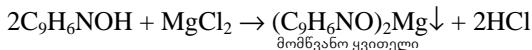


ნალექი წარმოიქმნება ნეიტრალურ, ძმარმჟავა გარემოში. რეაქციის მგრძობიარობა იზრდება სპირტის დამატებით. აღმოჩენას ხელს არ უშლის: NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

ანალიზის მსვლელობა: Na^+ -ის შემცველ საანალიზო ხსნარის ერთ წვეთს დაიტანენ სასაგნე მინაზე. ფრთხილად ამოაშრობენ მიკროსანთურის ალზე. მშრალ ნაშთს დანამავენ რეაგენტის ხსნარით. სველ ლაქას აკვირდებიან კვარცის ნათურის ულტრაიისფერი სხივების დანათებისას. Na^+ -ის იონის არსებობისას შეიმჩნევა მოყვითალო მწვანე ნათება.

სამუშაო 2. Mg^{2+} -ის აღმოჩენა 8-ოქსიქინოლინით.

Mg^{2+} -ის აღმოსაჩენად ფართოდ არის გამოყენებული მაგნიუმის ოქსიქინოლინატის ლუმინესცენტური ნათება. რეაქციის სელექტურობა იზრდება ექსტრაქციით.



სამუშაოს შესრულება: ა) ფილტრის ქალაღზე დაიტანენ საანალიზო ხსნარის წვეთს, უმატებენ რეაგენტის სპირტხსნარის წვეთს. წარმოქმნილ მაგნიუმის ოქსიქინოლინატს ამუშავებენ 10%-იანი ამონიუმის ტუტის ხსნარით. სველი ლაქის ულტრაიისფერი სხივების ზემოქმედებისას შეიმჩნევა მწვანე ნათება.

ბ) 3-4 წვეთ საანალიზო ხსნარს (სინჯარაში) უმატებენ იმავე რაოდენობით რეაგენტს და 10%-იან ამონიუმის ტუტეს. აექსტრაგირებენ 5 წვეთი ქლოროფორმით. სველ ლაქას აკვირდებიან კვარცის ნათურიანი ხელსაწყოთი ულტრაიისფერი სხივების ქვეშ. Mg^{2+} -ის არსებობისას შეიმჩნევა მწვანე ნათება.

სამუშაო №3. Al^{3+} -ის აღმოჩენა 8-ოქსიქინოლინით.

Al^{3+} -ის აღმოჩენის მრავალი რეაგენტია ცნობილი. უმთავრესად გამოიყენება 8-ოქსიქინოლინი, მორინი, კვერცეტინი.

სამუშაოს შესრულება: ა) ფილტრის ქალაღზე დაიტანენ თითო-თითო წვეთს საანალიზო ხსნარს, აცეტატურ ბუფერს (pH~6,5) და რეაგენტის ეთანოლიან ხსნარს. წარმოქმნილ სველ ლაქაზე დაკვირვებისთვის იყენებენ ულტრაიისფერ სხივებს. Al^{3+} -ის არსებობის შემთხვევაში შეიმჩნევა მომწვანო ნათება.

ბ) სინჯარაში 3-4 წვეთ საანალიზო ხსნარს უმატებენ იმავე რაოდენობით რეაგენტის სპირტხსნარს და აექსტრაგირებენ 5 წვეთი ქლოროფორმით. აკვირდებიან ორგანულ ფაზას (ქლოროფორმიან ექსტრაქტს) ულტრაიისფერი სხივების ქვეშ. შეიმჩნევა მწვანე ნათება.

გ) სინჯარაში Al^{2+} -ის შემცველ ნეიტრალურ საანალიზო ხსნარს უმატებენ რამდენიმე წვეთ 5%-იან CH_3COONa -ს, (pH~5,0-5,5); შემდეგ უმატებენ 3-5 წვეთ 0,1%-იანი 8-ოქსიქინოლინის სპირტხსნარს და შეამუშავებენ 0,2 M HNO_3 -ით ან HCl -ით. ულტრაიისფერი

სხივების ზემოქმედებისას აკვირდებიან სველი ნალექის ნათებას. Al^{3+} -ის არსებობისას შეიმჩნევა ყვითელი-მწვანე ფერის ლუმი-ნესცენცია.

სამუშაო №4. BO_2^- -ის აღმოჩენა.

BO_2^- -ის ლუმინესცენტურ აღმოჩენისთვის იყენებენ ალიზარინ-წითელის გოგირდმჟავიან ხსნარს (რეაქციას ატარებენ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავა გარემოში).

სამუშაოს შესრულება. მცირე ზომის სინჯარაში იღებენ 1 წვეთ BO_2^- -ის შემცველ საანალიზო ხსნარს, უმატებენ 1-2 წვეთ კონცენტრირებულ H_2SO_4 -ს და ერთ წვეთ 0,2%-იან კონცენტრირებულ გოგირდმჟავიან რეაგენტს და ფრთხილად აცხელებენ. ამის შემდეგ ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად, აკვირდებიან ნათებას, რომელიც BO_2^- -ის არსებობისას წითელია.

რეაქციების ჩატარებისას ყურადღება უნდა გამახვილდეს გამოყენებული რეაგენტების სისუფთავეზე. საკონტროლოდ იყენებენ ე.წ. „ბრმა“ ცდას. ქლოროფორმის გამოყენებისას სამუშაო უნდა ჩატარდეს ამნოვ კარადაში. რეაგენტები და სამუშაო ხსნარები უნდა ინახებოდეს მუქ ჭურჭელში, ბნელ ადგილას.

ლუმინესცენცირებაზე დაკვირვება შეიძლება როგორც უშუალოდ, ისე სპეციალური ხელსაწყოთ (ფლუორომეტრების $\Phi AC-1$ ან $\Phi AC-2$ -ის) გამოყენებით.

ანიონების ანალიზი

ანიონების ჯგუფებად დაყოფის საყოველთაოდ მიღებული წესი არ არსებობს. მოწოდებული კლასიფიკაციები საკმაოდ რთულია, ვერ ხერხდება ანიონთა ჯგუფების ერთმანეთისგან გამოყოფა. რაც უფრო რთულია ანიონთა ნარევი, მით უფრო ვრცელი და მოუხერხებელია მათი ანალიზის სქემა.

ნახევრად სისტემური ანალიზის მეთოდების თანახმად, ანიონებს ყოფენ სხვადასხვა რეაგენტების მიმართ მათი დამოკიდებულების მიხედვით. მაგალითად, ბარიუმის, სტრონციუმის, კალციუმის, მაგნიუმის, ვერცხლის, ტყვიისა და სხვა ლითონთა ხსნად მარილებთან, ანიონები წარმოქმნიან მცირედ ხსნად ნაერთებს, აირად ნივთიერებებსა და დამახასიათებელი შეფერილობის ნაერთებს.

ანიონთა მარტივი ნარევის ანალიზში იყენებენ წილადურ მეთოდს, რომლის დროსაც ანიონთა აღმოჩენა წარმოებს სხვა ანიონების თანაობისას. ამასთან, ანალიზი შეიძლება ჩატარდეს სხვადასხვა ხერხით და მომუშავეს კონკრეტული პირობებისათვის შეუძლია შეარჩიოს უფრო მოხერხებული ვარიანტი.

ზოგიერთ სახელმძღვანელოში ანიონთა კლასიფიკაციის საფუძვლად მიღებულია სათანადო მჟავათა მარილების განსხვავებული ხსნადობა. ამ ნიშნის მიხედვით ყველა ანიონი პირობითად დაყოფილია სამ ჯგუფად (იხ. ცხრილი 16.1).

ანიონების კლასიფიკაცია

№	რეაგენტი და მათი მარილთა ხსნადობა	ანიონები
1	ბარიუმის მარილები წყალში უხსნადია; ვერცხლის მარილები მჟავებში ხსნადია. დამლექავია – BaCl_2 ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე გარემოში.	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , და სხვა.
2	ვერცხლის მარილები უხსნადია როგორც წყალში, ისე 2N HNO_3 -ში. დამლექავია AgNO_3 , აზოტმჟავა გარემოში.	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ და სხვა.
3	ბარიუმისა და ვერცხლის მარილები წყალში ხსნადია. ჯგუფური რეაგენტი არა აქვთ.	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- და სხვა.

ანიონები, კატიონებისაგან განსხვავებით, ხელს არ უშლის ერთმანეთის აღმოჩენას და, ამდენად, მათ დასაცილებლად ჯგუფურ რეაგენტებს უმთავრესად იყენებენ ჯგუფების შემცველობაზე საორიენტაციო ცდების ჩასატარებლად. საანალიზო ხსნარში რომელიმე ჯგუფის არარსებობა საგრძნობლად ამარტივებს ანალიზს.

16.1. ანიონთა პირველი ჯგუფი

I ჯგუფის ანიონების – SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , BO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , SiO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} – ჯგუფურ რეაგენტად იყენებენ ბარიუმის ქლორიდს (ნეიტრალური გარემო).

აღნიშნულ ანიონთა ბარიუმის მარილები წყალში უხსნადია, მაგრამ ადვილად იხსნება მინერალურ მჟავებში (BaSO_4 -ის გარდა).

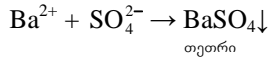
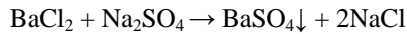
 SO_4^{2-} -ის აღმომჩენი რეაქციები

SO_4^{2-} წარმოადგენს გოგირდმჟავას – H_2SO_4 ანიონს. H_2SO_4 ძლიერი მჟავაა. წარმოქმნის მჟავე მარილებს – ჰიდროსულფატებსა და სრულ მარილებს – სულფატებს. გოგირდმჟავას მარილების უმრავლესობა წყალში ხსნადია. გამონაკლისია ბარიუმის, სტრონციუმისა და ტყვიის სულფატები. ამათგან კალციუმის სულფატი შე-

დარებით ხსნადია. წყალში მცირედხსნადია აგრეთვე ზოგიერთი მძიმე ლითონის ფუძე სულფატი; მაგალითად, ვერცხლისწყლის, ბისმუტის, სპილენძის. მაგრამ ისინი ადვილად იხსნებიან განზავებულ მჟავაში.

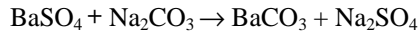
წყალხსნარებში სულფატ-იონის აღმოჩენა შეიძლება შემდეგი რეაქციებით:

1. ბარიუმის ქლორიდი BaCl_2 (Ba^{2+}) სულფატ-იონის შემცველ ხსნარებიდან გამოყოფს წყალსა და მინერალურ მჟავებში პრაქტიკულად უხსნად თეთრი ფერის ნალექს.



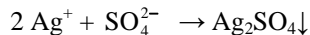
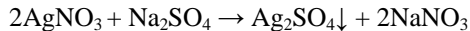
ამ დროს საანალიზო ხსნარს წინასწარ უნდა დავუმატოთ მარილმჟავა, რათა Ba^{2+} -ით არ დაილექოს გარეშე იონები.

BaSO_4 პრაქტიკულად ძნელად ხსნადი ნალექია. იხსნება Na_2CO_3 -ის ნაჯერი ხსნარის დამატებით და დუღილით.

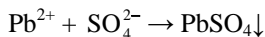
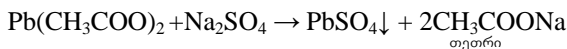


BaSO_4 -ის კარბონატში გადაყვანის ოპერაციას იმეორებენ მანამ, სანამ ხსნარის უკანასკნელ ნაწილში SO_4^{2-} აღარ აღმოჩნდება (სინჯი ბარიუმის ქლორიდით).

2. ვერცხლის ნიტრატი – AgNO_3 , SO_4^{2-} -ის შემცველი ძლიერ კონცენტრირებული ხსნარებიდან გამოყოფს ვერცხლის სულფატის – Ag_2SO_4 -ის თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს (ვერცხლის ნიტრატის განზავებული ხსნარიდან ნალექი არ გამოიყოფა).



3. ტყვიის აცეტატი – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ან წყალში ხსნადი ტყვიის სხვა მარილი SO_4^{2-} -ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს, რომელიც წყალსა და მჟავებში თითქმის არ იხსნება.



ტყვიის სულფატი იხსნება კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში ჰიდროსულფატის წარმოქმნით, აგრეთვე ტუტეებშიც პლუმბიტის წარმოქმნით:



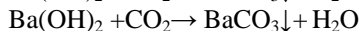
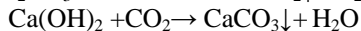
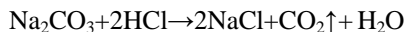
PbSO_4 კარგად იხსნება ამონიუმისა და ტუტე ლითონების აცეტატებსა და ტარტრატებში.

CO_3^{2-} -ის აღმომჩენი რეაქციები

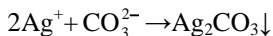
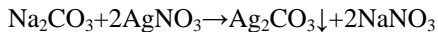
CO_3^{2-} -ნახშირმჟავას ანიონია. H_2CO_3 ძლიერ სუსტი მჟავაა. იგი წარმოქმნის მჟავა მარილებს – ჰიდროკარბონატებს, სრულ მარილებს – კარბონატებს. ყველა მჟავა, რომლის დისოციაციის კონსტანტა $K > K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, ხსნის მის მარილებს CO_2 -ის გამოყოფით. უფრო ნაკლებად დისოცირებული მჟავები – HCN , H_2S , H_3BO_3 , კარბონატებს ვერ ხსნის. H_2CO_3 -ის მარილებიდან წყალში ხსნადია ტუტე ლითონების, ამონიუმის, კალიუმის კარბონატები და ჰიდროკარბონატები, აგრეთვე მაგნიუმის, კალციუმის, რკინის, ტყვიის, მანგანუმისა და ნიკელის ჰიდროკარბონატები.

CO_3^{2-} - უფეროა. მისი აღმომჩენი რეაქციებია:

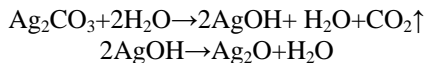
1. განზავებული მინერალური მჟავები და ასევე ძმარმჟავა კარბონატებს ხსნის ნახშირორჟანგის გამოყოფით; Ba(OH)_2 ან Ca(OH)_2 ხსნარში CO_2 -ის გატარებისას ხსნარი შეიმღვრევა.



2. ვერცხლის ნიტრატი – AgNO_3 CO_3^{2-} -ის შემცველი ხსნარიდან გამოყოფს Ag_2CO_3 -ის თეთრი ფერის ნალექს. ნალექი იხსნება მჟავებში (გარდა HCl).



განზავებითა და ხსნარის დუღილით გამოიყოფა Ag_2O -ს მიხაკისფერი ნალექი:



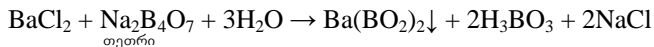
BO_3^{3-} ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)-ის ალმომჩენი რეაქციები

ცნობილია ბორის სამი მჟავა: H_3BO_3 -ორთო; HBO_2 – მეტა და ტეტრა, ანუ პირობორმჟავები. ორთობორმჟავა წარმოადგენს თეთრ ქერცლისებრ კრისტალურ ნივთიერებას, რომელიც შედარებით კარგად იხსნება წყალში, მისი მარილები მიღებული არაა. უფრო ცნობილია მეტაბორმჟავას მარილები – მეტაბორატები და ტეტრაბორმჟავას მარილები – ტეტრაბორატები. თვისებითი რეაქციისთვის იყენებენ ტეტრაბორმჟავას მარილებს; მაგალითად, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

ნატრიუმის მარილის – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ბორაქსი) წყალხსნარს, როგორც ძლიერი ტუტის შესაბამის მარილს, ტუტე რეაქცია აქვს. წყალში უხსნადი ბორაქსები მჟავებში ხსნადია. ბორატების წყალხსნარები უფეროა.

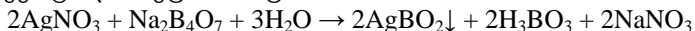
ალმომჩენი რეაქციებია:

1. ბარიუმის ქლორიდი განზავებული ხსნარიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს – ბარიუმის მეტაბორატს.



გამოყოფილი ნალექი ადვილად იხსნება მინერალურ მჟავებში და ძმარმჟავაში.

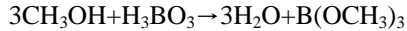
2. ვერცხლის ნიტრატი – AgNO_3 გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს – ვერცხლის მეტაბორატს:



ვერცხლის მეტაბორატი იხსნება ამიაკში, ძმარმჟავასა და აზოტმჟავაში. ტუტეებში მეტაბორატის თეთრი ნალექი ნაზლისფერი ხდება ვერცხლის ოქსიდის – Ag_2O -ს წარმოქმნის გამო.



3. ალის შეფერვის რეაქცია. ბორმჟავასა და ბორატებზე კონცენტრირებული გოგირდმჟავას თანაობისას, მეთილის ან ეთილის სპირტი ადვილად წარმოქმნის ბორის მჟავას აქროლად ეთერებს, სპირტის ანთებისას წარმოქმნილი ეთერი ალს მწვანედ ფერავს.



რეაქციას ატარებენ ამნოვ კარადაში შემდეგნაირად: საკვლევ ხსნარს ამოაშრობენ ფაიფურის ჯამში მშრალ ნაშთამდე. მშრალ ნაშთს უმატებენ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას მცირე რაოდენობას და შემდეგ ეთილის სპირტს. შერევის შემდეგ სპირტს აანთებენ. ბორის შემცველობის შემთხვევაში ალი მწვანედ შეიფერება. ეს თვისება გამოყენებულია აგრეთვე ლუმინესცენტურ მეთოდში.

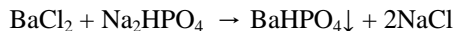
PO_4^{3-} -ის აღმომჩენი რეაქციები

PO_4^{3-} – ორთოფოსფორმჟავას ანიონია. ცნობილია ფოსფორის სამი მჟავა: H_3PO_4 – ორთოფოსფორ, HPO_3 – მეტაფოსფორ და $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – პიროფოსფორმჟავები. ამათგან ყველაზე მდგრადია ორთოფოსფორმჟავა. უწყლო H_3PO_4 გამჭვირვალე კრისტალური ნივთიერებაა, რომელიც ჰაერზე განითხევა. გასაყიდი H_3PO_4 წარმოადგენს სიროფისმაგვარ ხსნარს, რომელიც 83-98%-იანია. ორთოფოსფორმჟავა წყალში დიდი რაოდენობით იხსნება. ის საშუალო სიძლიერის სამფუძიანი მჟავაა. წარმოქმნის მარილებს: დიჰიდროფოსფატებს, ჰიდროფოსფატებსა და ფოსფატებს.

ტუტე ლითონთა მონოჰიდროფოსფატების წყალხსნარს აქვს სუსტი მჟავა, დიჰიდროფოსფატებს – სუსტი ტუტე, ხოლო ორთოფოსფატებს – ძლიერი ტუტე რეაქცია. ორვალენტიან ლითონთა ფოსფატები იხსნება მინერალურ და სუსტ მჟავებში. სამვალენტიანი ლითონთა ფოსფატები კი – მინერალურ მჟავებში. ორვალენტიან ლითონთა ფოსფატები ყველაზე მდგრადი მარილებია. წყალხსნარში მონო- და დიჰიდროფოსფატების ნარევეს ბუფერული თვისებები აქვს.

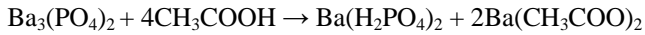
PO_4^{3-} -იონი უფეროა. აღმომჩენი რეაქციებია:

1. BaCl_2 ჰიდროფოსფატ-იონის შემცველი ხსნარებიდან ტუტეებისა და ამიაკის თანაობისას გამოყოფს თეთრი ფერის ამორფულ ნალექს:



ახლად გამოყოფილი ნალექი კარგად იხსნება მინერალურ მჟავებსა (გამონაკლისია გოგირდმჟავა) და ძმარმჟავაში. ამ უკანასკნელში გახსნა შეიძლება აიხსნას შემდეგნაირად: გახსნის შედეგად

ნარმოქმნილი HPO_4^{2-} მცირედ დისოცირდება ($K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,23 \cdot 10^{-8}$ ნაკლებია CH_3COOH -ის დისოციაციის მუდმივაზე $-K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), ე.ი. CH_3COOH შედარებით უფრო ძლიერია, ვიდრე H_2PO_4^- . ამიტომ:

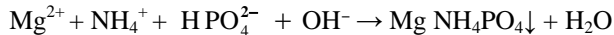


2. ვერცხლის ნიტრატი განზავებული ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს:



ნალექი იხსნება ამიაკში, აზოტმჟავასა და ძმარმჟავაში.

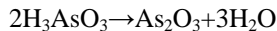
3. მაგნეზიალური ნარევი PO_4^{3-} -ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს – მაგნიუმამონიუმის ფოსფატს:



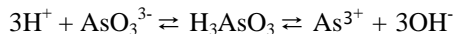
ნალექი იხსნება როგორც სუსტ, ისე ძლიერ მჟავებში. პრაქტიკულად უხსნადია 2,5%-იან ამიაკში.

AsO_3^{3-} -ის აღმომჩენი რეაქციები

AsO_3^{3-} – დარიშხანოვანი მჟავას ანიონია, რომელიც თავისუფალ მდგომარეობაში არ არსებობს. როგორც ძალიან სუსტი მჟავა, იშლება დარიშხანოვან ანჰიდრიდად და წყლად:

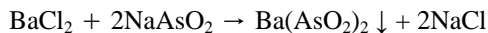


დარიშხანოვანი მჟავა ამფოტერულია. წყალხსნარში დისოცირდება როგორც მჟავა და როგორც ფუძე.



დარიშხანოვანი მჟავას მარილებს არსენიტები ეწოდება. ტუტე ლითონების არსენიტები წყალში ხსნადია. აღმომჩენი რეაქციების შესასწავლად სარგებლობენ Na_3AsO_3 ან NaAsO_2 -ის ხსნარებით. აღმომჩენი რეაქციებია:

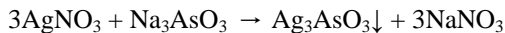
1. ბარიუმის ქლორიდი ზომიერად განზავებული ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ნალექს:



გამოყოფილი ნალექი ადვილად იხსნება განზავებულ მჟავებში.

2. მაგნეზიალური ნარევი ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) AsO_3^{3-} -თან ნალექს არ იძლევა (განსხვავება AsO_4^{3-} -გან).

3. ვერცხლის ნიტრატი – AgNO_3 არსენიტის შემცველი ნეიტრალური ხსნარებიდან გამოყოფს ყვითელი ფერის ნალექს:



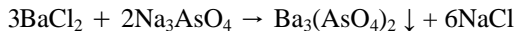
ნალექი იხსნება ამიაკსა და მინერალურ მჟავებში.

AsO_4^{3-} -ის აღმომჩენი რეაქციები

AsO_4^{3-} დარიშხანის მჟავას ანიონია, რომელიც უფრო განთხევადი კრისტალური ნივთიერებაა. ადვილად იხსნება წყალში. იგი საშუალო სიძლიერის მჟავაა.

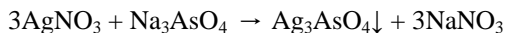
AsO_4^{3-} ანიონი უფეროა. მისი აღმომჩენი რეაქციებია:

1. BaCl_2 განზავებული AsO_4^{3-} -ის ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ამორფულ ნალექს, რომელიც სწრაფად გადადის კრისტალურ ფორმაში.



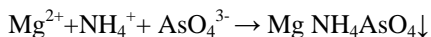
ნალექი განზავებულ მჟავებში იხსნება.

2. ვერცხლის ნიტრატი დარიშხანმჟავას მარილების ნეიტრალური ხსნარებიდან გამოყოფს შოკოლადისფერ ნალექს:



ნალექი ადვილად იხსნება ამიაკსა და მინერალურ მჟავებში.

3. მაგნეზიალური ნარევი AsO_4^{3-} -თან წარმოქმნის თეთრი ფერის კრისტალურ ნალექს:



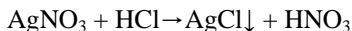
16.2. ანიონთა მეორე ჯგუფი

II ჯგუფშია შემდეგი ანიონები: Cl^- , Br^- , I^- და სხვა, რომლებიც ილექებიან აზოტმჟავა გარემოში AgNO_3 -ის მოქმედებით. II ჯგუფის ანიონები უფეროა. ახასიათებთ ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები.

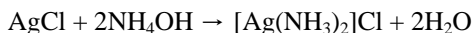
Cl⁻-ის აღმომჩენი რეაქციები

Cl⁻ – ქლორწყალბადმჟავას HCl-ის ანიონია. გასაყიდი HCl 35,4-37,2%-იანია. იგი ერთფუძიანი ძლიერი მჟავაა. მისი მარილები – ქლორიდები, წყალში კარგად ხსნადია. გამონაკლისია ტყვიის, ვერცხლისა და ვერცხლისწყლის (I) ქლორიდები. Cl⁻-ის აღმომჩენი რეაქციებია:

1. ვერცხლის ნიტრატი Cl⁻-ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს თეთრი ფერის ხაჭოსებრ ნალექს:

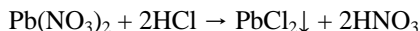
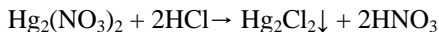


ნალექი აზოტმჟავაში არ იხსნება. კარგად იხსნება ამიაკში, კალიუმის ციანიდში, ნატრიუმის თიოსულფატში სათანადო კომპლექსების წარმოქმნით.



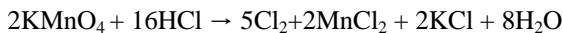
[Ag(NH₃)₂]Cl – აზოტმჟავათი შემჟავებისას კვლავ გამოიყოფა ვერცხლის ქლორიდის ნალექი. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}^+ = \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$

2. ვერცხლისწყლის (I) ნიტრატი – Hg₂(NO₃)₂ და ტყვიის აცეტატი – Cl⁻-ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს ვერცხლისწყლისა (I) და ტყვიის (II) ქლორიდების თეთრი ფერის ნალექს:



მიღებული ნალექები კონცენტრირებულ მარილმჟავაში იხსნება. PbCl₂ კარგად იხსნება ცხელ წყალში.

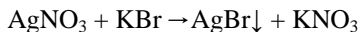
3. კალიუმის პერმანგანატი KMnO₄ Cl⁻-ის შემცველი კონცენტრირებული ხსნარებიდან ძლიერმჟავა გარემოში გამოყოფს თავისუფალ ქლორს. ამ დროს პერმანგანატი გაუფერულდება:



Br⁻-ის აღმომჩენი რეაქციები

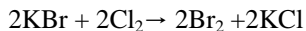
Br⁻ – ბრომწყალბადმჟავას – HBr-ის ანიონია. იგი ერთფუძიანი ძლიერი მჟავაა. მის მარილებს ბრომიდები ეწოდება. ბრომიდები ხსნადობის მხრივ მარილმჟავას მარილების მსგავსია. Br⁻-ის აღმომჩენი რეაქციებია:

1. ვერცხლის ნიტრატი Br^- -ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს ყვითელი ფერის ხაჭოსებრ ნალექს:



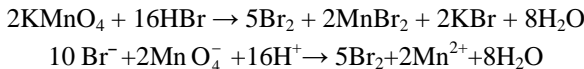
ნალექი არ იხსნება მინერალურ მჟავებში. კარგად იხსნება კალიუმის ციანიდში, თიოსულფატში, იხსნება ამიაკის კონცენტრირებულ ხსნარში.

2. ქლორიანი წყალი ბრომიდ-იონს ჟანგავს თავისუფალ ბრომადე:



რეაქცია მიმდინარეობს ნეიტრალურ ან სუსტ-მჟავა გარემოში. ბრომი კარგად იხსნება ბენზოლში, ქლოროფორმსა და გოგირდნახშირბადში. ცდას შემდეგნაირად ატარებენ: საკვლევ ხსნარს ამჟავებენ განზავებული H_2SO_4 -ით და უმატებენ ქლორიან წყალს, შემდეგ ქლოროფორმს ან ბენზოლს. სინჯარას კარგად შეანჯღრევენ. ქლოროფორმი ამონველილავს გამოყოფილ ბრომს და ორგანული ფენა შეიფერება ჩალისფრად (ყვითლად).

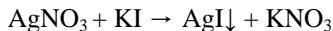
3. კალიუმის პერმანგანატი Br^- -ის იონების შემცველი ხსნარებიდან სუსტმჟავა გარემოში გამოყოფს თავისუფალ ბრომს:



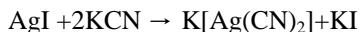
I^- -ის აღმომჩენი რეაქციები

I^- – იოდწყალბადმჟავას ანიონია. იოდწყალბადმჟავა ნაკლებად მდგრადია. მის მარილებს იოდიდები ეწოდება. იოდიდების ხსნადობა ახლოს დგას ბრომიდების ხსნადობასთან. I^- -ის აღმომჩენი რეაქციებია:

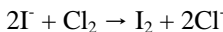
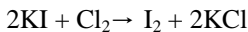
1. ვერცხლის ნიტრატი I^- -ის შემცველი ხსნარიდან გამოყოფს მუქი ყვითელი ფერის ხაჭოსებრ ნალექს:



ნალექი არ იხსნება აზოტმჟავასა და ამიაკში. კარგად იხსნება კალიუმის ციანიდში კომპლექსნაერთის წარმოქმნით.

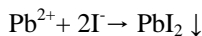
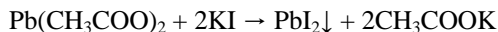


2. ქლორიანი წყალი I^- -ის შემცველი ხსნარებიდან გამოყოფს თავისუფალ იოდს.



გამოყოფილი I_2 ქლოროფორმის ან ბენზოლის ფენას წითლად ფერავს, სახამებელს ლურჯად. Cl_2 -იანი წყლის სიჭარბეს უნდა ვერიდოთ, რადგან ამ დროს ხდება თავისუფალი იოდის დაჟანგვა იოდატ იონებად.

3. ტყვიის მარილები I^- -თან წარმოქმნის ყვითელი ფერის ნალექს.



ნალექი იხსნება ცხელ წყალში. გაციებისას კვლავ გამოიყოფა ოქროსფერი მზზინავი კრისტალების სახით.

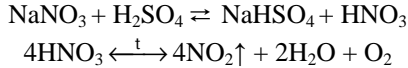
16.3. ანიონთა მესამე ჯგუფი

ამ ჯგუფში გაერთიანებულია ნიტრიტ-იონი – NO_2^- , ნიტრატ-იონი – NO_3^- , აცეტატ-იონი – CH_3COO^- და სხვა, რომლებიც ბარიუმისა და ვერცხლის მარილებთან წარმოქმნიან წყალში ხსნად მარილებს. ამიტომ ამ ჯგუფის ანიონებს საერთო დამლექავი არ აქვს. მათ ახასიათებთ ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები (გამონაკლისია CH_3COO^-).

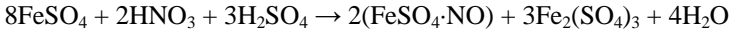
NO_3^- -ის აღმომჩენი რეაქციები

NO_3^- – აზოტმჟავას ანიონია, რომელიც ერთ-ერთი ძლიერი მინერალური მჟავათაგანია. აზოტმჟავას მარილებს ნიტრატები ეწოდება. მისი მარილები წყალში ხსნადია. აზოტმჟავა ძლიერი მჟანგავია. NO_3^- უფეროა. მისი აღმომჩენი რეაქციებია:

1. კონცენტრირებული H_2SO_4 NO_3^- -ის შემცველი ხსნარიდან გაცხელებისას გამოყოფს აზოტმჟავას, რომელიც ნაწილობრივ იშლება დამახასიათებელი მწვავე სუნის, მურა წითელი ფერის NO_2 -ის ორთქლის გამოყოფით.



2. რკინის (II) სულფატი – FeSO_4 , ძლიერ გოგირდმჟავა გარემოში NO_3^- -ს აღადგენს NO -მდე. ხსნარში ჭარბად შეტანილი რკინის (II) სულფატი უკავშირდება გამოყოფილ NO -ს და წარმოქმნის მორუხო ფერის არამდგრად კომპლექსს.

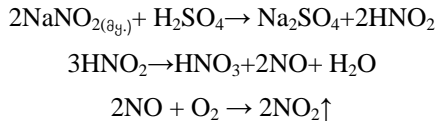


ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: სინჯარაში ათავსებენ საკვლევი ხსნარის ნაწილს, უმატებენ იმავე მოცულობის კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას (აციებენ ონკანის წყლის ქვეშ. ცხელ მდგომარეობაში მურა რგოლი არ წარმოიქმნება, იგი გაცხელებისას იშლება). შემდეგ ფრთხილად (სინჯარის კედელზე ჩაყოლებით) უმატებენ ახლადდამზადებულ რკინის (II) სულფატს, ისე რომ, სითხეები ერთმანეთს არ შეერიოს; ნიტრაციონის არსებობის შემთხვევაში სითხეების შეხების ადგილზე წარმოიქმნება მურა ფერის რგოლი. ნიტრაციონის მცირე რაოდენობის დროს რგოლი მონითალოა. ამ რეაქციას ხელს უშლის Br^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

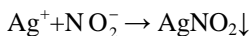
NO_2^- -ის აღმომჩენი რეაქციები

NO_2^- – აზოტოვანი მჟავის ანიონია. აზოტოვანი მჟავა ერთფუძიანი, სუსტი, არამდგრადი მჟავაა. მის მარილებს ნიტრიტები ეწოდება. აზოტოვანი მჟავა და მისი მარილები ავლენს როგორც აღმდგენლის, ისე მჟანგავის თვისებებს. ნიტრიტების უმრავლესობა წყალში ხსნადია. NO_2^- უფეროა. მისი აღმომჩენისათვის სარგებლობენ ჟანგვა-აღდგენის რეაქციებით:

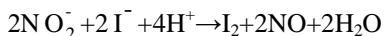
1. განზავებული H_2SO_4 ნიტრიტებს შლის და გამოყოფს აზოტის (II) ოქსიდს, რომელიც ჰაერის ჟანგბადით იჟანგება მურა წითელი ფერის NO_2 -ის წარმოქმნით.



2. ვერცხლის ნიტრატი ნიტრიტის საკმაოდ კონცენტრირებული მარილთა ხსნარიდან გამოყოფს AgNO_2 -ის თეთრი ფერის ნალექს, რომელიც იხსნება ცხელ წყალსა და მჟავებში.



3. კალიუმის იოდიდისა და ნიტრიტის ნარევის თუ შევამჟავებთ ძმარმჟავათი ან განზავებული გოგირდმჟავათი, ნიტრიტ იონი აღდგება აზოტის (II) ოქსიდამდე, იოდიდ-იონი დაიჟანგება თავისუფალ იოდამდე.



გამოყოფილი I_2 -ის გამო ხსნარი ყვითლად შეიფერება. I_2 -ის იდენტიფიცირებისათვის ხსნარს უმატებენ რამდენიმე წვეთ ბენზინს ან ქლოროფორმს. შეანჯღრევენ. ორგანული ფენა შეიფერება მონითალო იისფრად (I_2 -ის გამოყოფა შეიძლება შემონმდეს სახამებლითაც. სახამებლის დამატებისას ხსნარის ლურჯად შეფერვა იოდის არსებობის მაჩვენებელია).

ორგანული ნაერთების თვისებითი ანალიზი

(ზოგადი მიმოხილვა)

ანალიზური ქიმიის თვალსაზრისით ორგანული ნივთიერებების კვლევისას უნდა გადაიჭრას შემდეგი ამოცანები:

1. ბუნებრივი და სინთეზური ნაერთებიდან გამოყოფილი ახალი ორგანული ნივთიერებების შედგენილობისა და სტრუქტურის დადგენა.

2. უცნობი ნაერთის იდენტიფიცირება.

3. ცნობილი შედგენილობის ნაერთებში ძირითადი კომპონენტებისა და მინარევების გარკვევა.

4. ორგანული ნივთიერებებისათვის დამახასიათებელი ფუნქციური ჯგუფების იდენტიფიცირება.

ეს ამოცანები შეიძლება განხორციელდეს როგორც ქიმიური, ისე ფიზიკური მეთოდებით (ქრომატოგრაფია, ინფრანითელი სპექტროსკოპია, მასსპექტროსკოპია და სხვ.).

5. ორგანული ნაერთების იდენტიფიცირება, ფიზიკური და ქიმიური მეთოდების გამოყენებით, შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი ალგორითმით:

1. წინასწარი გამოკვლევა: აგრეგატული მდგომარეობის, ფერის, სუნის დადგენა; სინჯი წვადობაზე; ფიზიკური კონსტანტების გაზომვა; მოლეკულური მასის განსაზღვრა.

2. ხსნადობის განსაზღვრა წყალში, განზავებულ HCl, NaOH, NaHCO₃, ორგანულ გამხსნელებში.

3. საკონტროლო-აღმომჩენი რეაქციები ელემენტების (N, S, Cl, Br, Si და ა.შ.) შემცველობაზე.

4. ნაერთთა კლასის დადგენა, აღმომჩენი ე.წ. მაკლასიფიცირებელი რეაქციების საშუალებით (იხ. ცხ. 17-1).

5. საკონტროლო-აღმომჩენი რეაქციები ფუნქციური ჯგუფის შემცველობაზე.

6. ორგანულ ნივთიერებათა ნაწარმების იდენტიფიცირება.

მყარი ორგანული ნივთიერების კვლევისას ზომავენ ლღობის ტემპერატურას, თხევადისათვის – დუღილის ტემპერატურას, სიმკვრივესა და გარდატეხის მაჩვენებელს. მოლეკულური მასა შეიძ-

ლება განისაზღვროს გაყინვის ტემპერატურის დაწევით ან ოს-მომეტრით – ორთქლის სიმკვრივის გაზომვის მიხედვით.

ცხრილი 17.1.

**ზოგიერთი ორგანული ნივთიერების აღმომჩენი
(მაკლასიფიცირებელი) რეაქციები**

კლასი, ანუ ნაერთის ტიპი	რეაქციაში მონაწილე ფუნქციონალური ჯგუფი	რეაგენტი
ალდეჰიდი	>C=O	ა) 2,4-დინიტროფენილჰიდრაზინი ბ) ჰიდროქსილამინის ჰიდროქლორიდი გ) ნატრიუმის ჰიდროსულფატი
ამინი	$-\text{NH}_2$	ა) აზოტოვანი მჟავა ა) ბენზოსულფოქლორიდი
კეტონი	>C=O	იხ. ალდეჰიდი
უჯერი ნახშირწყალბადი	$-\text{C}=\text{C}-$	ა) KMnO_4 -ის ხსნარი ბ) ბრომის ხსნარი CCl_4 -ში
ნიტრონაერთი	$-\text{NO}_2$	ა) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (მორის მარილი + KOH) ბ) ცინკის მტვერი + NH_4Cl გ) 20% NaOH -ის ხსნარი
სპირტი ^{*)}	(R) – OH	ა) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ ბ) $\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$ -ის ხსნარი გ) იოდის მჟავა
ფენოლი	(Ar) – OH	ა) FeCl_3 პირიდინში ბ) ბრომიანი წყალი
მარტივი ეთერი	(R') – OR	ა) იოდწყალბადმჟავა ბ) ბრომიანი წყალი
რთული ეთერი	R' – COOR ₁	NaOH ან KOH -ის ხსნარი ჰიდროქსილამინის ჰიდროქლორიდი

^{*)} პირველადი, მეორეული და მესამეული სპირტების იდენტიფიკაციისათვის იყენებენ KMnO_4 , ნესლერის რეაქტივს, HgSO_4 და I_2 . KMnO_4 პირველად სპირტებს ჟანგავს ალდეჰიდებამდე; მეორეულს – კეტონამდე, ამ დროს გამოიყოფა MnO_2 ; მესამეულ სპირტებთან ის არ რეაგირებს. ნესლერის რეაქტივი ალაღვენს მხოლოდ პირველად და მეორეულ სპირტებს. ვერცხლისწყლის (II) სულფატი მესამეულ სპირტებთან იძლევა შეფერილობას ან ნალექს, ხოლო პირველადი და მეორეული სპირტები მასთან წარმოქმნის სიმღვრივეს. I_2 -უფექტურია ორ და სამ ატომიანი სპირტების დასაცვილებლად. ორატომიან სპირტებში I_2 იხსნება და გვაძლევს ყვითლიდან – მონი-თალო-ყავისფერ ხსნარს. სამატომიან სპირტებში I_2 არ იხსნება.

ორგანულ ნაერთთა კლასიფიცირებისათვის მნიშვნელოვანია აგრეთვე მათი ხსნადობის უნარი. მაგალითად, თუ ნივთიერება არ იხსნება წყალში, მაგრამ იხსნება 5% NaOH, NaHCO₃, მაშინ ის სავარაუდოდ მიეკუთვნება იმ ნივთიერებათა ჯგუფს, რომელშიც შედის ძლიერი ორგანული მჟავები, კარბონმჟავები, ფენოლები (ორთო- და პარა- მდგომარეობებში) და β-დიკეტონები.

ცალკეული ელემენტის აღმოსაჩენად ორგანულ ნაერთებს შლიან ლითონურ ნატრიუმთან ან ნარევთან (Mg+K₂CO₃, Zn+CaO) შელლობით. ამა თუ იმ ელემენტის აღმოჩენის მიხედვით ასკვნიან, ნაერთთა რომელ კლასს მიეკუთვნება ნივთიერება.

შემდეგი ეტაპია – ორგანულ ნაერთთა კლასის დადგენა რეაქციებით (იხ. ცხ. 17.1).

უცნობი ნაერთის კვლევისას, მნიშვნელოვანია აგრეთვე გაირკვეს, ნახშირბადისა და წყალბადის გარდა, კიდევ რა ელემენტებს შეიცავს იგი.

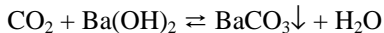
17.1. ორგანული ნივთიერებების ელემენტური და ფუნქციონალური ანალიზი

ორგანული ნაერთების თვისებით ანალიზში ძირითადად ანსხვავებენ *ელემენტური და ფუნქციონალური ჯგუფის ანალიზს*. ორივე ეს მეთოდი ავსებს ერთმანეთს და ფიზიკურ მეთოდებთან კომბინირებისას სრულ ინფორმაციას გვაწვდის ორგანული ნივთიერებების თვისობრივი შედგენილობის შესახებ.

ელემენტური თვისებითი ანალიზი. ელემენტის თვისებითი ანალიზი იწყება ნივთიერების წინასწარი გამოკვლევით: ამისთვის საანალიზო ნივთიერების 30-50 მგ-ს გამოწვავენ პლატინის ან ფაიფურის ტიგელში. თუ გამოწვის შემდეგ ნაშთი არ დარჩა ეს იმაზე მიუთითებს, რომ საანალიზო ნიმუში არ შეიცავს არაორგანულ კომპონენტებს. ნაშთის (ნაცრის) დარჩენა მიგვანიშნებს მათ შემცველობაზე.

ნახშირბადის და წყალბადის აღმოჩენა. საანალიზო ნიმუშს ჭარბი რაოდენობით უმატებენ სპილენძის ოქსიდს, რომელიც ასრულებს მჟანგავის როლს (ცდას ატარებენ სინჯარაში). ნარევს სინჯარაში კვლავ უმატებენ მცირე რაოდენობით CuO-ის ფხვნილს. სინჯარას ახურავენ საცობს გაზგამტარი მილით. მილი მოთავსებულია მეორე სინჯარაში, რომელშიც ასხია ბარიუმის ჰიდროქსიდი. პირველი სინჯარის შიგთავსს ახურებენ გაზის სანთურის ალზე. სინჯარის კედლებზე წყლის წვეთების გამოჩენა მიუთითებს

ნიმუშში წყალბადის არსებობაზე, ხოლო CO₂-ის გატარებისას სიმღვრივის წარმოქმნა – ხსნარში ნახშირბადის შემცველობაზე. ამ დროს მიმდინარეობს შემდეგი რეაქცია:



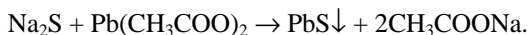
წყალბადის აღმოსაჩენად ნიმუშს აცხელებენ ნატრიუმის სულფიტთან ან ნატრიუმის თიოსულფატთან.

გოგირდის, აზოტის და ქალოგენების აღმოჩენა. ორგანულ ნივთიერებებში ხშირად იყენებენ ლითონურ ნატრიუმთან შელ-ლობას. ამ შემთხვევაში ნიმუში გულდასმით უნდა შემოწმდეს, ნატრიუმთან ფეთქებადი ნივთიერებების წარმოქმნაზე, რადგან ორგანული ნივთიერებები: აზიდები, ნიტროალკანები, დიაზოეთერები და სხვა, ნატრიუმთან წარმოქმნიან ფეთქებად ნაერთებს (ამ შემთხვევაში იყენებენ სხვა მეთოდებს). ცდას ატარებენ უსაფრთხოების წესების დაცვით: გამწვავ კარადაში, მუქი სათვალით.

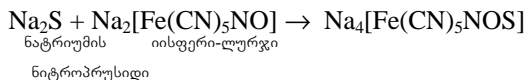
ორგანული ნივთიერებების ლითონურ ნატრიუმთან შელლობისას წარმოიქმნება სხვადასხვა ნივთიერებები.

შელლობა. საანალიზო ნიმუშის 20-50 მგ ათავსებენ ძნელად-ლობად მინისგან დამზადებულ სინჯარაში, უმატებენ კარგად გასუფთავებულ (მზოინავ) მცირე ზომის ლითონური ნატრიუმის ნაჭერს. სინჯარის შიგთავსს კარგად შეურევენ და აცხელებენ ფრთხილად. ნატრიუმი თანდათან ლღვება და რეაქციაში შედის ნიმუშთან. ამის შემდეგ სინჯარას აცხელებენ მუქ წითელ გავარვარებამდე, აციებენ, უმატებენ 15 მგ დაფხვიერებულ საქაროზას და კვლავ აცხელებენ. ამ პროცესს იმეორებენ 3-ჯერ. ამის შემდეგ ცივი სინჯარის შიგთავსს უმატებენ 1 მლ ეთანოლს, ლითონური ნატრიუმის მთლიანად გახსნისათვის სინჯარას კვლავ აცხელებენ (ძალიან ფრთხილად!). ბოლო გახურებისას ეთანოლი შეიძლება ააღდეს (მაგრამ ეს ანალიზის შედეგზე გავლენას არ ახდენს). ადულების შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ. ფილტრატი უფერო უნდა იყოს. ფილტრატის ალიქვოტურ ნაწილში ახდენენ ნივთიერების (იონების) აღმოჩენას:

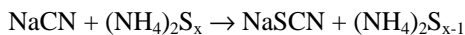
გოგირდის აღმოჩენა 1. ფილტრატის ნაწილს (1-2 მლ) ამჟავებენ ძმარმჟავით და უმატებენ რამდენიმე წვეთ ტყვიის აცეტატს. S²⁻-ის არსებობის შემთხვევაში წარმოიქმნება შავი ფერის ნალექი:



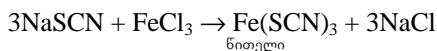
2. ფილტრატის 1-2 მლ უმატებენ ორ წვეთ ნატრიუმის ნიტროპრუსიდის განზავებულ ხსნარს. წარმოიქმნება თიონიტროზოკომპლექსის იისფერ-ლურჯი შეფერილობა:



აზოტის აღმოჩენა. 2 მლ ფილტრატს ათავსებენ ტიგელში ან ჭიქაში, უმატებენ 2 წვეთ ამონიუმის პოლისულფიდს და ნარევს ამოაშრობენ მშრალ ნაშთამდე. ნაშთს უმატებენ 5 მლ განზავებულ ქლორწყალბადმჟავას, აცხლებენ და ფილტრავენ.



ფილტრატს უმატებენ რამდენიმე წვეთ FeCl_3 -ის ხსნარს. წარმოიქმნება წითელი ფერის კომპლექსი.



ქლორის, ბრომის და იოდის აღმოჩენა. 10 მლ პირველად ფილტრატს შეამჟავებენ 10%-იანი გოგირდის მჟავათი და ადუღებენ რამდენიმე წუთს, აციებენ და ამონებენ ხსნარში იოდის არსებობას. ამისათვის ხსნარის 1 მლ უმატებენ ნატრიუმის ნიტრიტის ხსნარს. იოდის არსებობის შემთხვევაში CCl_4 -ის ფენა მიიღებს მუქწითელ-ფერს. ხსნარის დარჩენილ ნაწილში აღმოაჩენენ Br^- -ს და Cl^- -ს. ამისათვის 5 მლ ხსნარს ამუშავებენ ნატრიუმის ნიტრიტის ხსნარით, იოდს აექსტრაგირებენ CCl_4 -ით. წყალფაზას ადუღებენ 1 წუთის განმავლობაში. აციებენ. აქედან იღებენ 1 მლ საანალიზო ხსნარს, უმატებენ 0,5 მლ CCl_4 -ს და 2 წვეთ ქლორიან წყალს. CCl_4 -ის ფენა ღებულობს ყავისფერ შეფერილობას, რაც მიუთითებს Br^- -ის შემცველობაზე. იოდის და ბრომის ექსტრაქციის შემდეგ დარჩენილ ხსნარს ანზავებენ 30 მლ-მდე. უმატებენ 1 მლ კონცენტრირებული გოგირდმჟავას და 0,3 გ კალიუმის პერსულფატს – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. ნარევს აცხლებენ (ადუღებენ 5 წუთის განმავლობაში), აციებენ. ცივ ხსნარს უმატებენ ვერცხლის ნიტრატს. თეთრი ხაჭოსებრი ნალექის წარმოქმნა Cl^- -ის არსებობის მაჩვენებელია.

ჯერადი ბმების აღმოჩენა ორგანულ ნაერთებში. ორგანულ ნაერთებში ორმაგი ან სამმაგი ბმის აღმოჩენისათვის იყენებენ:

1) **SbCl_3 -ს.** საანალიზო ხსნარს უმატებენ 30%-იან SbCl_3 -ის ქლოროფორმიან ხსნარს, ორმაგი და სამმაგი ჯერადი ბმის არსებობის შემთხვევაში წარმოიქმნება ყვითელი, წითელი ან ყავისფერი შეფერილობა; 2) **ბრომის მიერთების რეაქცია.** ბრომის შემცველ 1 გ ხსნარს (0,3 მლ) ოთხქლორიან ნახშირბადში წვეთობით უმატებენ საანალიზო ხსნარს (50 მგ საანალიზო ნივთიერება გახსნილია 2 მლ ოთხქლორიან ნახშირბადში). ბრომიანი ხსნარი მაშინვე გაუფერულ-

დება, რაც მიუთითებს ორგანულ ნივთიერებაში ჯერადი ბმების არსებობაზე.

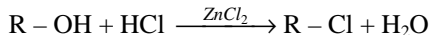
ორგანული ნაერთების სტრუქტურის დასადგენად იყენებენ ინფრანითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრებს, მაგრამ არ უნდა გამოვირიცხოთ ქიმიური მეთოდი. ორგანულ ნაერთში ორმაგი ბმის არსებობა სპექტროსკოპული მეთოდებით ძნელი გასარკვევია მაშინ, როდესაც ქიმიური რეაქცია ბრომთან და კალიუმის პერმანგანატთან (რომელიც სწრაფად მიმდინარეობს) ადვილი შესამჩნევია. მაშასადამე, ორგანული ნივთიერებების იდენტიფიცირებისათვის გამოიყენება როგორც ფიზიკური, ისე ქიმიური მეთოდები.

განვიხილოთ ზოგიერთ ორგანულ ნაერთთა აღმოჩენისა და იდენტიფიცირების მაგალითები.

სპირტების და ფენოლის აღმოჩენა. პირველადი, მეორეული და მესამეული სპირტების იდენტიფიცირება შესაძლებელია ჰიდროქსილის ჯგუფის განსხვავებული ძვრადობის მიხედვით. ამისათვის იყენებენ თუთიას ქლორიდსა და კონცენტრირებულ მარილმჟავას.

თუთიას ქლორიდი და კონცენტრირებული მარილმჟავას ნარევი სწრაფად რეაგირებს მესამეულ სპირტებთან, შედარებით ნელა – მეორეულ სპირტებთან და უფრო ნელა – პირველადთან.

ზოგადად, რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



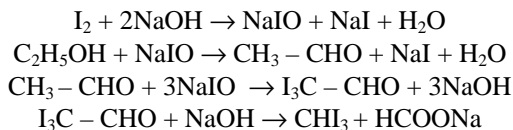
ანალიზის მსვლელობა: 1. ამზადებენ ($ZnCl_2 + HCl$) ხსნარს: 1,6 გ $ZnCl_2$ –ს უმატებენ 1 მლ კონც. HCl -ს და აციებენ.

2. ხსნარს ყოფენ სამ ნაწილად. თითოეულ ნაწილს უმატებენ 4-5 წვეთ პირველად, მეორეულ და მესამეულ სპირტს. სინჯარებს ენერგიულად შეანჯღრევენ და ათავსებენ წყლიან ჭიქაში, წყლის ტემპერატურა $20-30^{\circ}C$. სინჯარებში ხსნარი იწყებს შემღვრევას უხსნადი ჰალოგენალკილების წარმოქმნის გამო. სიმღვრივე პირველად წარმოიქმნება, სადაც პირველადი სპირტია. მეორეულ სპირტებს სიმღვრივის წარმოქმნის მიხედვით შუალედური მდგომარეობა უკავიათ.

მეორეული და მესამეული სპირტები შეიძლება აღმოჩენილ იქნეს კონცენტრირებული HCl -ით ($ZnCl_2$ -ის გარეშე). HCl -ის მოქმედებით მესამეული სპირტები წარმოქმნიან სიმღვრივეს 3-5 წუთით დაყოვნების შემდეგ.

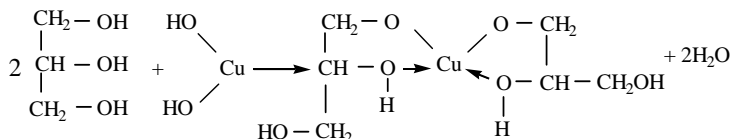
ეთილის სპირტის აღმოჩენა. ეთილის სპირტზე ერთ-ერთ სელექტურ რეაქციად ითვლება იოდოფორმის წარმოქმნის რეაქცია.

ეთილის სპირტზე იოდის მოქმედებით ტუტე გარემოში მიმდინარეობს შემდეგი პროცესები:



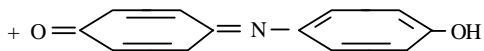
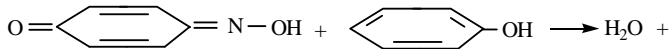
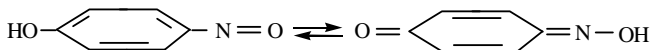
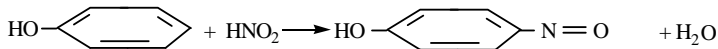
რეაქციას ატარებენ შემდეგნაირად: მცირე ზომის კოლბაში შეაქვთ 5 მლ გამოხდილი წყალი, 2-3 წვეთი ეთილის სპირტი, 10 მლ 1M NaOH, 10 მლ I₂-ის ხსნარი (მას ამზადებენ 1,27გ I₂ და 1,65გ KI გახსნით 100 მლ გამოხდილ წყალში). ამ ნარევს აცხელებენ; გამოიყოფა იოდფორმის ყვითელი ფერის კრისტალები და შეიგრძნობა დამახასიათებელი სუნი. ანალოგიურად შეიძლება აღმოჩენილ იქნეს იზოამილის სპირტი.

გლიცერინის აღმოჩენა. გლიცერინი წარმოადგენს სამატომიან სპირტს. ახლად დალეკილი სპილენძის ჰიდროქსიდი მასთან წარმოქმნის იისფერ ან მუქი ლურჯი ფერის ხსნარს – სპილენძის კომპლექსნაერთს.



ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: სპლენძის სულფატის ხსნარს უმატებენ NaOH-ის ხსნარს, Cu(OH)₂-ის ნალექის წარმოქმნამდე და შემდეგ 3-4 წვეთ გლიცერინს. წარმოიქმნება იისფერი ან მუქი ლურჯი ფერის ხსნარი.

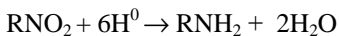
ფენოლის აღმოჩენა. 1. (ლიბერმანის რეაქცია). ამზადებენ NaNO₂-ის 1%-იან ხსნარს კონცენტრირებულ H₂SO₄-ში. ცალკე ჯამში ამოაშრობენ გამოსაკვლევი ხსნარის რამდენიმე წვეთს, უმატებენ 4 წვეთ რეაგენტს, 3-4 წუთის შემდეგ 1 წვეთ გამოხდილ წყალს და 4M NaOH-ს ტუტე რეაქციამდე. ფენოლის არსებობის შემთხვევაში წარმოიქმნება ჯერ იისფერ-ლურჯი შეფერილობა, რომელიც ჯერ გადადის წითელში და შემდეგ – მწვანე ფერში. ეს პროცესები მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



2. ფენოლი შეიძლება აღმოჩენილ იქნეს აგრეთვე რკინის Fe(III) ქლორიდით: ფენოლს ან მის ნაწარმს უმატებენ რამდენიმე წვეთ 3%-იან FeCl₃-ის ხსნარს. წარმოქმნილი ნაერთის შეფერილობა დამოკიდებულია ნაერთის ბუნებაზე. მაგალითად, რკინის(III) ქლორიდთან იისფერ შეფერილობას იძლევა: ფენოლი, α-ნაფტოლი, სალიცილის მჟავა. ლურჯს – ჰიდროქინონი და კრეზოლი; მწვანეს – β ნაფტოლი, ნითელს–ნიტროსალიცილის მჟავა.

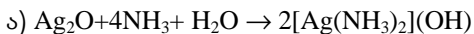
ნიტრონაერთების, ალდეჰიდებისა და ამინების აღმოჩენა.

ნიტრონაერთის 1-2 წვეთს ან კრისტალს უმატებენ 0,5 მლ HCl (d=1,12) და ლითონურ თუთიას. რეაქცია მძაფრად წარიმართება. რეაქციის ჩაწყნარების შემდეგ ნარევს აცხელებენ ნიტრონაერთის სუნის შეგრძნების გაქრობამდე. გაციების შემდეგ ხსნარის 1-2 წვეთი შეაქვთ ქლორიანი კირის – Ca(OCl)₂-ის ტუტე ხსნარში. ამ დროს ნიტროჯგუფი აღდგება ამინოჯგუფამდე და ხსნარი მიიღებს ჭუჭყიან იისფერ შეფერილობას.

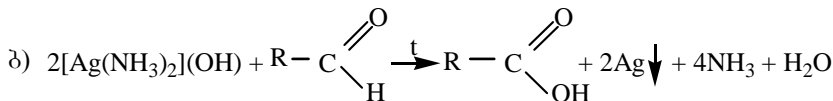


ალდეჰიდების აღმოჩენა. ალდეჰიდებისთვის ერთ-ერთ დამახასიათებელ რეაქციას წარმოადგენს ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები. ალდეჰიდები ძლიერი აღმდგენებია, ადვილად იჟანგება ისეთი სუსტი მჟანგავებითაც კი, როგორცაა მძიმე ლითონთა ოქსიდები და ჰიდროქსიდები:

1. ვერცხლის ოაქსიდის ამიაკურ ხსნარზე,



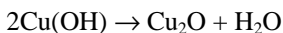
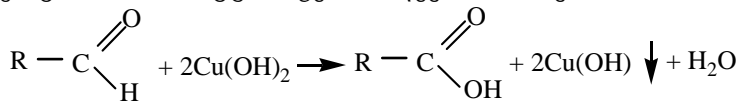
აღდეჰიდის მოქმედებით და გაცხელებით აღდეჰიდი დაიჟანგება, ხოლო ვერცხლი აღდგება თავისუფალი ლითონური ვერცხლის სახით:



სინჯარის შიგა კედლები დაიფარება ვერცხლის ბზინავი ნაფიფქის სახით. ამიტომ არ რეაქციას „ვერცხლის სარკის“ რეაქცია ეწოდება.

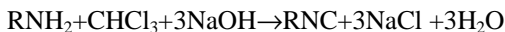
ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: სინჯარაში ათავსებენ ახლად-დამზადებულ ვერცხლის ოქსიდის ამიაკურ ხსნარს უმატებენ 1-2 წვეთ აღდეჰიდის ხსნარს, აცხელებენ 60-70⁰C-ზე. სინჯარის კედელზე დაეფინება ლითონური ვერცხლი.

2. ახლად დალეკილ სპილენძის ჰიდროქსიდზე აღდეჰიდის დამატებითა და გაცხელებით გამოიყოფა წყალში უხსნადი სპილენძის ჰიდროქსიდი – Cu(OH), რომელიც გაცხელებით იშლება სპილენძის ქვეჟანგის – Cu₂O-ს აგურისფერი ნალექის წარმოქმნით:



ამინების აღმოჩენა. 1). პირველადი არომატული ამინები იჟანგება გოგირდმჟავა არეში კალიუმის დიქრომატით და წარმოქმნის შეფერილ ნაერთებს (მაგალითად, ანილინი დაჟანგვისას შავ ანილინის წარმოქმნის).

2). პირველადი არომატული ამინები გამოიცნობა იზონიტრილის წარმოქმნით, რომელსაც აქვს დამახასიათებელი არასასიამოვნო სუნნი

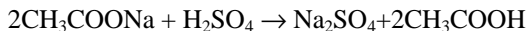


ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: 1-2 წვეთ ამინს უმატებენ 1 მლ 0,5M NaOH-ის სპირტსხნარს და 2-3 წვეთ ქლოროფორმს. შეიგრძნობა დამახასიათებელი არასასიამოვნო სუნნი.

ძმარმჟავასა და მისი მარილების აღმოჩენა. ძმარმჟავა სუსტი ერთფუძიანი ორგანული მჟავაა (K=1,8·10⁻⁵). უწყლო ძმარმჟავა (ყინულოვანი) მყარდება +16,5⁰ და წარმოქმნის უფერო, კრიალა ფირფიტებს. ძმარმჟავას მარილების (აცეტატების) უმრავლესობა წყალ-

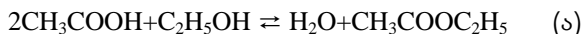
ში ხსნადია. აცეტატიონი – CH_3COO^- – უფეროა. ძმარმჟავასა და მისი მარილების აღმოჩენა შეიძლება:

1. განზავებული გოგირდმჟავა აცეტატებთან გაცხელებით გამოყოფს ძმარმჟავას, რომელიც ადვილად გამოიცინობა სუნით:

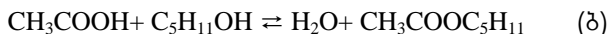


ძმარმჟავას მისი მარილებიდან გამოაძევებს ყველა ის მჟავა, რომელთა დისოციაციის მუდმივა $K > 1,8 \cdot 10^{-5}$ -ზე.

2. ეთილის სპირტი $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ კონცენტრირებული H_2SO_4 -ის თანაობისას აცეტატებთან გაცხელებით წარმოქმნის ძმარმჟავა ეთილის ეთერს, რომელიც ხილის სუნით გამოიცინობა.

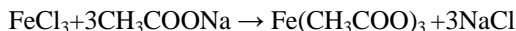


ეთილის სპირტის ნაცვლად თუ ამილის სპირტს გამოვიყენებთ, მიიღება ამილააცეტატი – $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, რომელსაც მსხლის ესენციის სასიამოვნო სუნი აქვს.

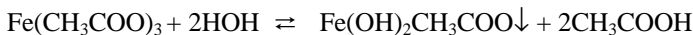


რეაქციის (ა) ჩასატარებლად საჭიროა ძლიერ მჟავა გარემო, გაცხელება და კატალიზატორის (ვერცხლის ნიტრატის ან სულფატის) დამატება.

3. რკინის (III) ქლორიდი აცეტატის ნეიტრალურ ხსნარს ფერავს მონითალო ყავისფრად. შეფერილობა დამოკიდებულია აცეტატის კონცენტრაციაზე.



რკინის აცეტატი, როგორც სუსტი მჟავასა და სუსტი ჰიდროქსიდის მარილი, განიცდის ჰიდროლიზს. ხსნარის ძლიერი განზავებითა და გაცხელებით ჰიდროლიზი პრაქტიკულად ბოლომდე მიდის. გამოიყოფა რკინის ფუძე აცეტატის მურა-წითელი ფერის ნალექი.



გაცივებისას რეაქცია გადაინაცვლებს მარჯვნიდან მარცხნივ და ნალექი ნაწილობრივ გაიხსნება. ფუძე აცეტატის სრული დალექვისათვის საჭიროა მისი გაცხელება და გაფილტვრა. ნალექი იხსნება აგრეთვე ძმარმჟავას დამატებით.

რეაქციას შემდეგნაირად ატარებენ: აცეტატი იონის შემცველ საანალიზო ხსნარს უმატებენ FeCl_3 -ის ხსნარს, ანზავებენ და აცხელებენ. მიიღება მურა-წითელი ფერის ნალექი.

**მარილთა ფხვნილების და სხვადასხვა
ბუნებრივი ობიექტის
თვისებებითი ანალიზი**

მარილების ფხვნილთა ნარევის ანალიზი. მარილების ფხვნილ-
თა ნარევის ან მყარ საანალიზო ნივთიერებას თავდაპირველად -
ხსნიან სათანადოდ შერჩეულ გამხსნელში (სინჯი ხსნადობაზე – წყა-
ლი, მჟავები – HNO_3 , HCl ან მათი ნარევი, ან სოდის ნაჯერი ხსნარი).

ნიმუშის (ფხვნილის) ნაწილს ინახავენ საკონტროლოდ. ნიმუშის
ხსნარს ყოფენ ორ ნაწილად: ერთში აღმოაჩენენ ანიონებს, მეორეში
– კატიონებს:

ანიონების აღმოჩენა. უფრო მიზანშეწონილია ხსნარის ანალი-
ზი ანიონების აღმოჩენით დავიწყოთ. ამას ის უპირატესობა აქვს,
რომ ამ დროს შეიძლება გამოირიცხოს საკვლევ ხსნარში ზოგიერთი
კატიონის არსებობა. მაგალითად, თუ ხსნარში აღმოჩნდა Cl^- , მაშინ
საკვლევ ხსნარში არ შეიძლება იყოს კატიონები: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ ;
ხოლო SO_4^{2-} -ის აღმოჩენის შემთხვევაში ხსნარში არ შეიძლება იყოს:
 Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , რადგან აღნიშნულ კატიონთა ქლორიდები და
სულფატები წყალში უხსნადია.

ანიონების ანალიზი იწყება საორიენტაციო ცდებით:

1. გარემოს განსაზღვრა. ამონებენ ნიმუშის წყალხსნარის
მჟავიანობას (სინჯი ლაკმუსიანი ქაღალდით – მჟავა გარემოში იგი
განითლდება). მჟავა გარემოში შესაძლებელია არ იყოს ანიონები:
 CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. ერთდროულად არ შეიძლება იყოს შემდეგ

ანიონთა წყვილები: $\text{I}^- - \text{AsO}_4^{3-}$; $\text{NO}_2^- - \text{ClO}_3^-$; $\text{I}^- - \text{NO}_2^-$; $\text{I}^- - \text{IO}_3^-$; $\text{I}^- -$
 ClO_3^- ; $\text{NO}_2^- - \text{ClO}_3^-$; $\text{SO}_3^{2-} - \text{AsO}_4^{3-}$; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{AsO}_4^{3-}$; $\text{NO}_2^- - \text{AsO}_3^{3-}$.

2. ტუტე გარემოში შესაძლებელია არსებობდეს ყველა ანიონი.

3. საკვლევ ხსნარზე (ნეიტრალურ ან სუსტ მჟავა გარემოში) I_2 -
ის ხსნარის დამატებისას თუ ის გაუფერულდა, დასაშვებია შემდეგი
იონების არსებობა: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} .

4. სუსტმჟავა გარემოში საკვლევ სხნარზე **KI** სხნარის დამატებისას თუ გამოიყო I_2 , მაშინ დასაშვებია სხნარში შემდეგი იონების არსებობა: NO_2^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} .

უნდა შევნიშნოთ, რომ მჟანგავებისა და აღმდგენების ერთდროულად არსებობის შემთხვევაში, შეუძლებელია საბოლოო დასკვნა გამოვიტანოთ მარტო წინასწარი გამოკვლევის მიხედვით.

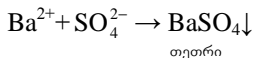
II. ცდა ჯგუფობრივი რეაგენტით ($BaCl_2$, $AgNO_3$).

ა) თუ საკვლევი სხნარის ნაწილზე, ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე გარემოში, ბარიუმის ქლორიდის დამატებით თეთრი ნალექი არ გამოიყო, მაშინ სხნარში არ არის: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} და ამ ჯგუფის დანარჩენი ანიონები.

ბ) თუ სხნარზე, რომელიც წინასწარ არის შემჟავებული აზოტმჟავით, ვერცხლის ნიტრატის დამატებით ნალექი არ წარმოიქმნა, მაშინ საანალიზო სხნარში არ არის: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} და ამ ჯგუფის სხვა ანიონები.

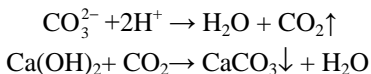
საორიენტაციო ცდების შემდეგ ანიონების აღმოჩენას ახდენენ ცალკეულად, წილადური მეთოდით.

SO_4^{2-} -ის აღმოჩენა. საკვლევი სხნარის მცირე ნაწილს გადაიტანენ სინჯარაში, შეამჟავებენ 1:1 HCl -ით და უმატებენ $BaCl_2$. თეთრი ფერის ნალექის წარმოქმნა $BaSO_4$ -ის მაჩვენებელია (საკვლევი სხნარის მარილმჟავით შემჟავება აუცილებელია, რათა აცილებულ იქნეს იმ ანიონების დალექვა, რომლებიც Ba^{2+} -თან ნალექს წარმოიქმნიან).



$BaSO_4$ –მარილმჟავაში არ იხსნება.
არ იხსნება სხვა მინერალურ მჟავებშიც.

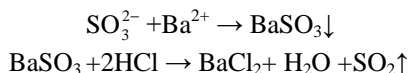
CO_3^{2-} -ის აღმოჩენა. განზავებული მინერალური მჟავები და აგრეთვე ძმარმჟავა, კარბონატ-იონის შემცველი სხნარებიდან გამოყოფენ CO_2 -ს, რომლის კირიან ან ბარიტიან წყალში გატარებისას წარმოიქმნება სიმღვრივე.



ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: საკვლევი სხნარის მცირე ნაწილს ათავსებენ სინჯარაში, უმატებენ განზავებულ HCl ან H_2SO_4 . სინჯარას უკეთებენ საცობს გაზგამყვანი მილით; მილის ბოლოს ათავსებენ მე-2 სინჯარაში, რომელშიც ასხია $Ba(OH)_2$ ან $Ca(OH)_2$.

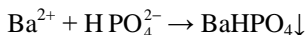
CO₂-ის გატარების შემდეგ ხსნარის შემღვრევა CO₃²⁻-ის არსებობის მაჩვენებელია.

SO₃²⁻-ის აღმოჩენა. სულფიტების შემცველ ნეიტრალურ ხსნარზე BaCl₂-ის მოქმედებით გამოიყოფა თეთრი ფერის ნალექი, რომელიც კარგად იხსნება მჟავებში SO₂-ის გამოყოფით. SO₂-ის გამოყოფას ადგენენ შეფერილი ხსნარების გაუფერულებით:

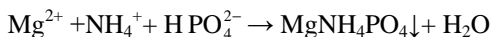


ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: სულფიტის შემცველი საკვლევი ხსნარის ნაწილი გადააქვთ სინჯარაში, უმატებენ BaCl₂-ს და შემდეგ განზავებულ HCl-ს. სინჯარას ახურავენ გაზგამტარ მილიან საცობს, რომლის ბოლოს ათავსებენ მე-2 სინჯარაში, რომელშიც ასხია 0,02 M KMnO₄-ის ან სახამებლისა და იოდის ხსნარების ნარევი. SO₂-ის მოქმედებით შეფერილი ხსნარი გაუფერულდება, რაც SO₃²⁻-ის არსებობის მაჩვენებელია.

PO₄³⁻-ის აღმოჩენა. ფოსფატების შემცველ ხსნარზე: ა) BaCl₂-ის მოქმედებით (ნეიტრალურ გარემოში) გამოიყოფა თეთრი ამორფული ნალექი, რომელიც ადვილად იხსნება HCl-ში და CH₃COOH-ში (განსხვავება ქრომისა და ალუმინის ფოსფატებისაგან).



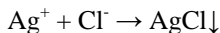
ბ) განზავებული ხსნარებიდან მაგნეზიალური ნარევის მოქმედებით გამოიყოფა თეთრი ფერის კრისტალური ნალექი:



ნალექი იხსნება მჟავებში.

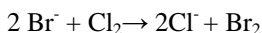
ცდას ატარებენ შემდეგნაირად: საკვლევი ხსნარის მცირე ნაწილს ათავსებენ სინჯარაში და უმატებენ მაგნეზიალურ ნარევს. თეთრი ფერის ნალექის წარმოქმნა PO₄³⁻-ის არსებობის მაჩვენებელია.

Cl⁻-ის აღმოჩენა. Cl⁻-ის შემცველი ხსნარებიდან AgNO₃-ის მოქმედებით გამოიყოფა ვერცხლის ქლორიდის ხაჭოსებრი თეთრი ნალექი.



Cl⁻-ის იონების აღმოჩენას Br⁻ და I⁻ თანაობისას, ახდენენ ნილა-დური რეაქციებით: სინჯარაში ათავსებენ საკვლევ ხსნარს. შეამჯავებენ 1:3 HNO₃ და წვეთობით უმატებენ AgNO₃-ს. მიღებულ ყვითელი ფერის ნალექს ფილტრავენ. ფილტრატს კვლავ წვეთობით უმატებენ AgNO₃-ს და ფილტრავენ. ამას იმეორებენ AgCl-ის თეთრი ფერის ნალექის გამოყოფის შეწყვეტამდე. Cl⁻, Br⁻ I⁻, AgNO₃-ის მოქმედებისას გამოიყოფა შემდეგი თანმიმდევრობით: AgI, AgBr და AgCl.

Br⁻-ის აღმოჩენა. საკვლევ ხსნარის ნაწილს უმატებენ 2N H₂SO₄-ს და ქლორიან წყალს. შემდეგ კი გოგირდნახშირბადს. კარგად შეანჯღრევენ. გოგირდნახშირბადის ფენა Br⁻-ის არსებობის შემთხვევაში ყვითლად შეიფერება.



NO₃⁻-ის აღმოჩენა. საკვლევ ხსნარის ნაწილს უმატებენ კონცენტრირებული H₂SO₄-ის რამდენიმე წვეთს, აცივებენ ონკანის წყლის ქვეშ და დახრილად დაჭერილ სინჯარის კედელს ფრთხილად, წვეთობით ჩააყოლებენ FeSO₄-ის ნაჯერ ხსნარს.

სითხეების შეხების ადგილზე წარმოიქმნება მურა რგოლი, რომელიც NO₃⁻-ის არსებობის მაჩვენებელია.

კატიონთა აღმოჩენა

კატიონთა ანალიზის დროს ითვალისწინებენ ანიონების ანალიზის შედეგებს (მაგ., რომელი კატიონი გამოირიცხა BaCl₂ და AgNO₃-ის გამოყენებისას). ამის შემდეგ შეარჩევენ ანალიზის მეთოდებს, მაგალითად, მჟავურ-ფუძურს.

ანალიზის დაწყებამდე წინასწარ აღმოაჩენენ:

1. NH₄⁺-ის იონს, NaOH-ის დამატებით და გაცხელებით (NH₃↑ გამოიცივებენ სუნით და ნითელი, სველი ლაკმუსიანი ქაღალდის გალურჯებით).

2. Fe³⁺-აღმოაჩენენ K₄[Fe(CN)₆]. Fe²⁺-ს K₃[Fe(CN)₆]-ით.

საანალიზო ხსნარს, რომელიც შეიძლება შეიცავდეს NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ და სხვა კატიონებს, უმატებენ ნატრიუმის ტუტეს ტუტე რეაქციამდე და შემდეგ კიდევ მცირე სიჭარბით. ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ. ნალექში-I დარჩება: Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ ჰიდროქსიდების სახით; ფილტრატში-I გადის: Al³⁺ (ალუმინატის სახით), NH₄⁺, K⁺ და Na⁺.

ფილტრატის-1 ანალიზი. ფილტრატს ანეიტრალებენ 2M HCl ან CH₃COOH-ით. უმატებენ NH₄OH და NH₄Cl ჭარბად. აცხელებენ. ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ. ნალექში რჩება: Al(OH)₃; ფილტრატში-2 გადის: K⁺, Na⁺ და NH₄⁺.

Al³⁺-ის აღმოსაჩენად ნალექს ხსნიან HCl ან CH₃COOH-ში. უმატებენ 1-2 წვეთ ალიზარინ ნითელს და 2M NH₄OH-ს. მცირე დაყოვნების შემდეგ გამოიყოფა ნითელი ფერის ნალექი.

ფილტრატს, რომელიც შეიცავს K⁺, Na⁺, NH₄⁺, გადაიტანენ ფაიფურის ჯამში. ამოაშრობენ მშრალ ნაშთამდე. ნაშთს გაახურებენ თეთრი ბოლის მოცილებამდე. ნაშთს ხსნიან გამობდილ წყალში და მის ერთ ნაწილში აღმოაჩენენ K⁺ ღვინის მჟავასა და CH₃COONa-ის დამატებით (ონკანის წყლის ქვეშ გაცეიბენ, ჩახეხავენ მინის წკირით. მიიღება თეთრი ფერის კრისტალური ნალექი). მეორე ნაწილში Na⁺-ს აღმოაჩენენ ნატრიუმის ოქსალატისა და სპირტის დამატებით. დაყოვნების შემდეგ წარმოიქმნება თეთრი ფერის ნალექი.

ნალექს-1, რომელიც შეიცავს Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, ხსნიან 2M HNO₃-ში გაცხელებით. ხსნარს უმატებენ 25% NH₄OH-ს ტუტე რეაქციამდე, NH₄Cl-ს და 3% H₂O₂. აცხელებენ, აციებენ და ფილტრავენ. ნალექში რჩება Fe(OH)₃, H₂MnO₃. ფილტრატში გადის Ni²⁺, Cu²⁺ (ხსნარი ლურჯია).

Fe(OH)₃ და H₂MnO₃ ნალექს გაცხელებით ხსნიან 2M HNO₃-ში. უმატებენ NH₄OH-ს ტუტე რეაქციამდე და NH₄Cl-ს ჭარბად, აცხელებენ, ფილტრავენ. ნალექში რჩება Fe(OH)₃, ფილტრატში გადის Mn²⁺.

Mn²⁺-ის აღმოსაჩენად ხსნარს გადაიტანენ ფაიფურის ჯამში. ამოაშრობენ. დაუმატებენ HNO₃-ს და კვლავ ამოაშრობენ. ნაშთს ხსნიან გამობდილ წყალში და Mn²⁺-ს აღმოაჩენენ კრუმის რეაქციით, ან უმატებენ NaOH და H₂O₂. აცხელებენ. გამოიყოფა MnO(OH) მურა ფერის ნალექი.

ფილტრატს, რომელშიც Ni²⁺ და Cu²⁺ კომპლექსამიაკატებია (ლურჯი ფერის ხსნარი), უმატებენ 2M H₂SO₄-ს სუსტ მჟავა რეაქციამდე. აცხელებენ კომპლექსების დაშლამდე. ხსნარის ერთ ნაწილში აღმოაჩენენ Ni²⁺-ს, NH₄OH-სა და დემეთილგლიოქსიმის დამატებით (Ni²⁺-ის არსებობის შემთხვევაში მიიღება ნითელი ფერის ნალექი).

Cu^{2+} -ის აღმოსაჩენად ხსნარის მე-2 ნაწილს უმატებენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ს და აცხელებენ. Cu^{2+} -ის არსებობის შემთხვევაში გამოიყოფა Cu_2S -ის შავი ფერის ნალექი.

სხვადასხვა ბუნებრივი ობიექტის ანალიზი. უცნობი ობიექტის ანალიზი საკმაოდ რთულია. ობიექტთა კლასიფიკაციას ახდენენ აგრეგატული მდგომარეობის, შედგენილობის, ქიმიური ბუნებისა და წარმოშობის მიხედვით.

ობიექტის თვისებითი კვლევისთვის იყენებენ ფიზიკურ, ქიმიურ, ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდებს, რომელთა წინასწარი შერჩევა ხდება საორიენტაციო ცდების საფუძველზე.

უცნობი ნივთიერების კვლევისას ყურადღებას აქცევენ აგრეთვე მის გარეგნულ ნიშან-თვისებებს: ფერს, სუნს, აქროლადობას, სიმაგრეს და სხვა.

გეოლოგიური ობიექტის ანალიზი. გეოლოგიურ ობიექტს მიეკუთვნება: მადნები, კარბონატული და სილიკატური ქანები, არამადნისეული ნივთიერებები (მაგალითად, საშენი მასალა), ბუნებრივი მარილები და სხვა.

კარბონატული ქანის ნიმუშების თვისებითი ანალიზი. კარბონატული ქანები ბუნებაში ფართოდ არის გავრცელებული; მაგალითად, კირქვა, რომლის ძირითადი შემადგენელი ნაწილია – CaCO_3 (96%); მაგნეზიტი – MgCO_3 (96%); დოლომიტი – $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ (CaCO_3 -ს და MgCO_3 -ს შეიცავს თანაფარდობით 5:4); სიდერიტი – FeCO_3 ; ვიტერიტი – BaCO_3 ; ცერუსიტი – PbCO_3 და სხვა. აღნიშნული მინერალები მინარევის სახით შეიცავს აგრეთვე SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 და ა.შ. კერძოდ, კალციტი და დოლომიტი შეიცავს Fe , Mn , Zn , Sr -ის კარბონატებს. ვიტერიტი BaCO_3 – PbSO_4 ; FeCO_3 – Pb , Cu , MnS .

1. თავდაპირველად ამონმებენ ნიმუშის ხსნადობას წყალში, 2M და კონცენტრირებულ HCl , კონცენტრირებულ HNO_3 -ში. საორიენტაციოდ სარგებლობენ შემდეგი მონაცემებით:

ა) კარბონატული ქანის ბუნებრივი მარილები იხსნება წყალში.

ბ) კირქვა ადვილად იხსნება 2M HCl და 5% CH_3COOH , CO_2 -ის ძლიერი ჭავლის გამოყოფით. მაგნეზიტისა და დოლომიტის შემთხვევაში რეაქცია ნელა მიმდინარეობს.

გ) ფოსფატური და ბორატული მინერალები რეაგირებენ 2N HCl -თან, მაგრამ CO_2 -ს არ გამოყოფენ.

დ) სულფიდური მადნები იხსნება კონცენტრირებულ მჟავებში (HCl , HNO_3) H_2S -ის ან S -ის გამოყოფით.

ე) ზოგიერთი სულფატური და სულფიდური მადანი არ იხსნება კონცენტრირებულ აზოტმჟავაში.

II. ატარებენ საორიენტაციო ცდებს: ა) ურთიერთქმედება $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -თან. კარგად დაფხვიერებულ საანალიზო ნიმუშს დანამავენ 10%-იანი $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ის ხსნარით. კირქვა, მაგნეზიტისა და დოლომიტისაგან განსხვავებით, მყისვე დაიფარება მურა წითელი ფერის ფენით.

ბ) ურთიერთქმედება დიფენილკარბაზიდთან – $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH})_2\text{CO}$. ფაიფურის ტიგელში აცხელებენ დიფენილკარბაზიდის ტუტე-სპირტს ხსნარს. ათავსებენ მასში საანალიზო ნივთიერების რამდენიმე კრისტალს. 5 წუთის შემდეგ ხსნარს მოაცილებენ პიპეტით და დარჩენილ ნიმუშს ჩარეცხავენ ცხელი გამობდილი წყლით შეფერილობის მოცილებამდე. ამ დროს მაგნეზიტი შეიფერება მონითალო-იისფრად, დოლომიტი და კირქვა – უცვლელი რჩება.

III. საანალიზო ობიექტში მინარევების იდენტიფიცირების საჭიროების შემთხვევაში ატარებენ კატიონთა სისტემურ ანალიზს:

კარგად დაფხვიერებულ ~1გ საანალიზო ნიმუშს ნამავენ გამოხდილი წყლით, ფრთხილად უმატებენ 10-15 მლ HCl (1:1) და რამდენიმე წვეთ HNO_3 -ს, აცხელებენ CO_2 -ის გამოყოფის შეწყვეტამდე. ყურადღებას არ აქცევენ მუჟავაში უხსნადი სილიციუმის მუჟავს გამოყოფას, უმატებენ NH_4Cl და NH_4OH ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე; აცხელებენ. გამოყოფილ ნალექებს ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3 -თან ერთად) ფილტრავენ (ფილტრატი-1) ნალექს-1: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3 ჩარეცხავენ ცხელი გამობდილი წყლით, რომელსაც მიმატებული აქვს მცირე რაოდენობით NH_4Cl . გადაიტანენ ქიმიურ ჭიქაში და ხსნიან (1:1) HCl -ში. ხსნარის ერთ ნაწილში აღმოაჩენენ Fe^{3+} -ს კალიუმის თიოციანიდით – KSCN და ხსნარის მეორე ნაწილს ჯერ მოაცილებენ Fe^{3+} -ს. ამისათვის ხსნარს აცხელებენ, უმატებენ NaOH -ს ტუტე რეაქციამდე და შემდეგ ჭარბად. ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ. ნალექში-2 არის $\text{Fe}(\text{OH})_3$, რომელსაც არ იკვლევენ. ფილტრატს-2 ანიეტრალევენ და აღმოაჩენენ Al^{3+} , დამახასიათებელი რეაქციით: მაგალითად, ალიზარინ-S-ით.

ფილტრატს-1 უმატებენ HCl -ს ძლიერ მუჟავ რეაქციამდე და ამონიუმის ოქსალატს – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ს. აცხელებენ 60°C , შემდეგ უმატებენ ამონიუმის ტუტეს ამიაკის სუნის შეგრძნებამდე. ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ. ნალექი შეიცავს CaC_2O_4 -ს. ფილტრატი-1, აღმოაჩენენ Mg^{2+} -ს. ამისათვის ფილტრატს უმატებენ HCl მუჟავ რეაქციამდე, აცხელებენ ადულებამდე, შემდეგ უმატებენ აგრეთვე Na_2HPO_4 -ის ცხელ ხსნარს, ამონიუმის ქლორიდსა და ამონიუმის

ტუტეს ტუტე რეაქციამდე. Mg^{2+} -ის არსებობის შემთხვევაში გამოიყოფა თეთრი ფერის კრისტალური ნალექი – $MgNH_4PO_4$.

გამოყოფილი ნალექების – CaC_2O_4 , $MgNH_4PO_4$ -ის რაოდენობის (მაგალითად, უმნიშვნელო, მცირე და დიდი) მიხედვით არკვევენ ნიმუშში კალციუმისა და მაგნიუმის კარბონატების მიახლოებით შემცველობას. მაგალითად, CaC_2O_4 და $MgNH_4PO_4$ ნალექების დიდი რაოდენობით გამოყოფა მიგვანიშნებს დოლომიტის არსებობაზე. საბოლოო დასკვნა გამოაქვთ მათი რაოდენობრივი განსაზღვრის შემდეგ.

ბიოლოგიური ობიექტის ანალიზი. ბიოლოგიური ობიექტი ძალზედ მრავალრიცხოვანი და მრავალფეროვანია. მაგალითად, მცენარეული და ცხოველური წარმოშობის ნაერთები, საკვები პროდუქტები, ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები, ფარმაცევტული პრეპარატები და მრავალი სხვა.

ბიოლოგიური ობიექტის ერთ-ერთი ძირითადი შემადგენელი ნაწილია მინერალური ნივთიერებები. მათ მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავთ სასიცოცხლო ფიზიოლოგიურ პროცესებში.

ბიოლოგიური ობიექტის ანალიზი იწყება მისი მინერალიზაციით (დანაცრებით). დანაცრებისას ორგანული ნივთიერებები იწვის და სცილდება, არაორგანული – რჩება ნაცრის სახით.

არჩვენ მინერალიზაციის ორ ხერხს: 1. მშრალსა და 2. სველს.

1. მშრალ დანაცრებას ახდენენ მაღალ ტემპერატურაზე – $400-450^{\circ}C$. პროცესის დასაჩქარებლად იყენებენ სოდას, კალციუმის ოქსიდსა და მაგნიუმის აცეტატს.

2. სველ დანაცრებას აწარმოებენ კონცენტრირებული აზოტისა და გოგირდის მჟავებით. ამ დროს გამოორიცხულია ელემენტების დანაკარგი, მაგრამ შედარებით დიდია გამოყენებული რეაქტივებით დაბინძურების ხარისხი. მშრალი წესით მინერალიზაცია უფრო მარტივი, სწრაფი და იაფია. სათანადო პირობების დაცვით (ნელი დანაცრება, ტემპერატურა და სხვა) შეიძლება თავიდან იქნეს აცილებული გახურებით გამოწვეული დანაკარგი.

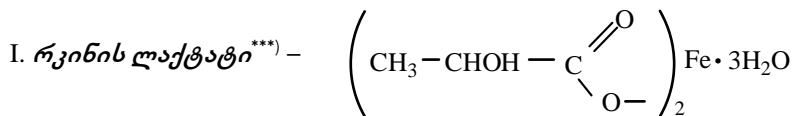
მცენარეული მასალის ანალიზი. ფაიფურის ტიგელში ათავსებენ ჰაერზე მშრალ ზომიერად დაქუცმაცებულ მცენარეულ მასალას და ახდენენ ნელ დანაცრებას დაბალ ტემპერატურაზე. თანდათან ზრდიან ტემპერატურას $400-450^{\circ}C$ -მდე, სანამ ნაცარი არ გათეთრდება, ან არ მიიღებს ნაცრისფერს. რკინის ოქსიდების შემცველობისას ნაცარი მორუხოა, მანგანუმის დიდი რაოდენობით შემცველობისას – მომწვანოა (მაგ., ჩაის ფოთლის ნაცარი). დანაცრების შემდეგ მიღებულ ნაშთს გამოტუტავენ ცხელი წყლით და

ფილტრავენ. ფილტრატს იყენებენ ანიონებისა და კატიონების აღმოსაჩენად.

ზოგიერთი სამკურნალო ნივთიერების და სამკურნალო პრეპარატის აღმოჩენა. სამკურნალო ნივთიერებების და ფარმაცევტული პრეპარატების ეფექტური ზემოქმედება არსებითად არის დამოკიდებული მათ თვისებით და რაოდენობით შედგენილობაზე. სამკურნალო პრეპარატთა ვარგისიანობისა და ხარისხის დასადგენად ფართოდ იყენებენ ქიმიურ, ფიზიკურ, ფიზიკურ-ქიმიურ და ბიოლოგიურ მეთოდებს.

სამკურნალო ნივთიერება და ფარმაცევტული პრეპარატი თვისებითი და რაოდენობითი შედგენილობის მიხედვით უნდა შეესაბამებოდეს და აკმაყოფილებდეს მათთვის დადგენილ **ფარმაკოპიის სტანდარტს**^{*)}. წინააღმდეგ შემთხვევაში მას არა აქვს სამკურნალო ეფექტი და საზიანოა ჯანმრთელობისათვის.

აქ განვიხილავთ ზოგიერთი სამკურნალო პრეპარატის აღმოჩენის მეთოდიკას, რომლებსაც საფუძვლად უდევს ქიმიური პროცესები. უფრო ფართოდ იხილეთ სპეციალურ სახელმძღვანელოში.^{**)}



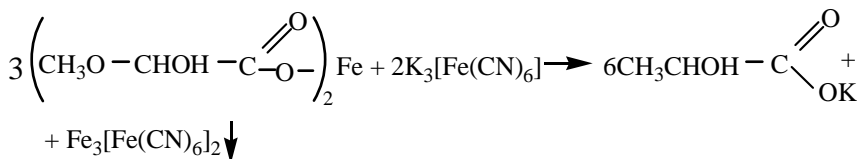
ყვითელი ფერის, მოტკბო გემოს მქონე კრისტალური ფხვნილია. იხსნება ცივსა და ცხელ წყალში თანაფარდობით – 50:12. ხსნარი სუსტი მჟავა რეაქციისაა. პრეპარატის ხსნარი ყვითელია; ჰაერთან შეხებისას თანდათან მუქდება. არ იხსნება სპირტში. დანახშირებულ პრეპარატს დამწვარი შაქრის სუნი აქვს.

პრეპარატის ხსნარს (1:50) თუ დაუფმატებთ სისხლის წითელ მარილს – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, წარმოიქმნება ლურჯი ნალექი, ე.წ. „ტურბულის ლურჯი“.

^{*)} არსებობს კანონმდებლობით დამტკიცებული სამკურნალო ნივთიერებათა სტანდარტების კრებული – სახელმწიფო ფარმაკოპეა, რომელშიც აღწერილია პრეპარატების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, მათი აღმოჩენისა და რაოდენობითი განსაზღვრის მეთოდები.

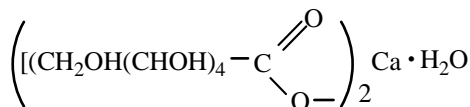
^{**)} მაგ. ა. მშვიდლობაძე, ფარმაცევტული ქიმიის კურსი, განათლება, თბილისი, 1980 წ.

^{***)} ლაქტატებს უწოდებენ რძის მჟავას მარილებს.

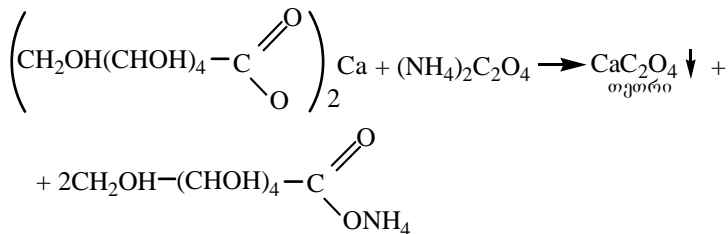


პრეპარატს ხმარობენ ფხვნილის, ტაბლეტის და აბის სახით, როგორც **რკინის პრეპარატს**.

II. კალციუმის გლუკონატი

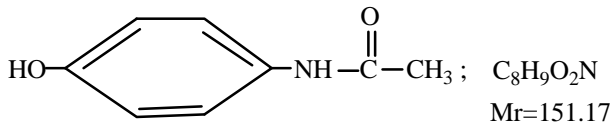


თეთრი, უსუნო, უგემო მარცვლოვანი ფხვნილია. ძნელად იხსნება ცივ წყალში, ადვილად იხსნება ცხელ წყალში. არ იხსნება სპირტსა და ეთერში. პრეპარატს ხსნიან გაცხალებით 8-10 მლ გამობდილ წყალში ან 8-10 წვეთ ძმარმჟავაში; 5-7 წვეთი ამონიუმის ოქსალატის დამატებით წარმოიქმნება თეთრი ფერის ნალექი - CaC_2O_4 , რომელიც იხსნება მარილმჟავაში.



პრეპარატს იყენებენ ფხვნილის ან ტაბლეტის სახით Ca-ის ნაკლებობის დროს (ნემსით შეაქვთ ვენაში).

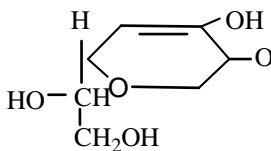
III. პარაცეტამოლი, 4-აცეტილ-ამინოფენოლი



პარაცეტამოლი თეთრი, კრისტალური ფხვნილია. ძნელად იხსნება წყალში, ადვილად – 95%-იან სპირტში, აცეტონსა და ტუტეხსნარებში. არ იხსნება ეთერში. ლღვება 168-171°C-ზე.

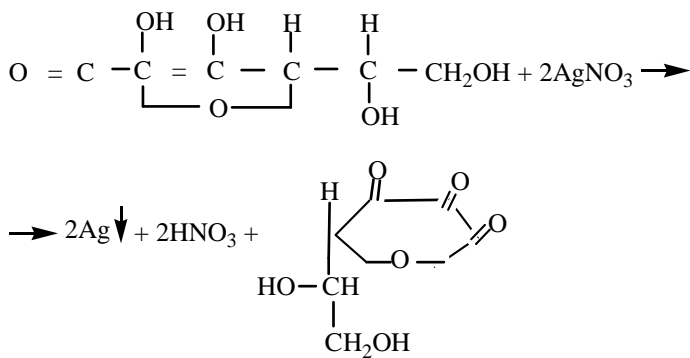
აღმოჩენა: ა) პრეპარატს შეანჯღრევენ წყალში და ფილტრავენ. ფილტრატს უმატებენ FeCl₃-ის ხსნარს. ნარმოიქმნება ლურჯ-იისფერი შეფერილობა. ბ) 0,05 გ. პრეპარატს უმატებენ 100 მლ. გამობდილ წყალს და ფილტრავენ. ფილტრატს უმატებენ 1 წვეთ კალიუმის დიქრომატს – K₂Cr₂O₇. ხსნარი შეიფერება იისფრად, რომელიც პრეპარატ ფენაცეტილისაგან განსხვავებით, არ გადადის ნიოელ ფერში.

IV. ასკორბინის მჟავა (C-ვიტამინი)



ალიფატური რიგის ვიტამინია. თეთრი, უსუნო, მომჟავე გემოს კრისტალებია. ადვილად იხსნება წყალში, სპირტში. არ იხსნება ეთერში, ბენზოლსა და ქლოროფორმში. ლღვება 190-193°C-ზე.

აღმოჩენა: პრეპარატის 0,5 გ ხსნიან 2 მლ გამობდილ წყალში, უმატებენ 0,5 მლ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარს, ნარმოიქმნება მუქი ფერის ნალექი ვერცხლის ალდგენის გამო.



ლიტერატურა

1. Основы аналитической химии. Т.1-2. Под ред. акад. Ю.А. Золотова. М., Высшая школа, 2002 г.
2. **Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А.** Аналитическая химия (лабораторный практикум). Под ред. В.П. Васильева. М., Дрофа, 2004 г.
3. Analytical Chemistry. Edited by R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer. Willey-VCH. 1998.
4. **Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.** Аналитическая химия. Т. 1-2. М., Химия, 1990 г.
5. არეშიძე თ., გრიგალაშვილი ქ. ლაბორატორიული პრაქტიკუმი თვისებით ანალიზში. თბილისი. თსუ, 2004 წ.
6. **Посипайко В.И., Козырева Н.А., Лигачева Ю.П.** Химические методы анализа. М., Высшая школа, 1989 г.
7. **Скуг Д., Уэст Д.** Основы аналитической химии. т. 1-2, М., Мир, 1979 г.
8. **Янсон Э.Ю.** Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1987 г.
9. **Пикеринг У.Ф.** Современная аналитическая химия. М., Химия, 1977 г.
10. **Данцер К., Тан Э, Мольх Д.** Аналитика. М., Химия. 1981 г.
11. **Алексеев В.Н.** Курс качественного химического полумикроанализа. М., Химия, 1973 г.
12. Бессероводородные методы качественного химического полумикроанализа. Под ред. проф. Крешкова А.П.. М., Высшая школа, 1971 г.
13. **Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А.** Теоретические основы современного качественного анализа. М., Химия, 1978 г.
14. **Коренман И.В.** „Микрокристаллоскопия“. М., Госхимиздат. 1955 г.
15. **Тананаев Н. А.** Дробный анализ. М., Госхимиздат, 1950 г.
16. **Стары И.** Экстракция хелатов. М., Мир, 1966 г.
17. **Блок Н.И.** Качественный химический анализ. М., Госхимиздат, 1952 г.
18. **Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.** Комплексные соединения в аналитической химии. М., Мир, 1975 г.
19. **Дорохова Е.Н., Николаева Е.Р.** Аналитическая химия (Методологические указания). М., МГУ, 1981 г.
20. **ერისთავი დ.** თვისებითი ანალიზი. თბილისი. ტექნიკა და შრომა, 1955.
21. **მშვიდლობაძე ა.** ფარმაცევტული ქიმიის კურსი. თბილისი. 1980.

სარჩევი

თაზო I.	შმსავალი -----	7
1.1.	ანალიზური ქიმიის საგანი და ამოცანები. თვისებითი ანალიზის ადგილი ანალიზურ ქიმიაში -----	7
1.2.	ანალიზური ქიმიის მეცნიერული და პრაქტიკული მნიშვნელობა -----	10
1.3.	ანალიზური ქიმიის განვითარების მოკლე ისტორია -----	15
თაზო 2.	ანალიზური რეაქტივების მიმდინარეობის პირობები და მნიშვნელობა -----	18
2.1.	ქიმიური ანალიზის ეტაპები. ანალიზური რეაქტივები -----	18
2.2.	რეაქტივის მიმდინარეობის პირობები. რეაქტივის მახასიათებელი – აღმოჩენის ზღვარი -----	21
თაზო 3.	ქიმიური ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია. ნივთიერებაების (იონების) აღმოჩენის, იდენტიფიცირების მეთოდები -----	25
3.1.	ანალიზის მეთოდების განვითარების ტენდენცია და კლასიფიკაციის პრინციპები -----	25
3.2.	ნივთიერების აღმოჩენის, იდენტიფიცირების მეთოდები --	29
თაზო 4.	ნივთიერებაების (იონების) დაცილების მეთოდები და კატიონთა ანალიზური კლასიფიკაცია -----	34
4.1.	კატიონთა ანალიზური კლასიფიკაცია და მათი დაცილება გოგირდწყალბადის მეთოდით -----	34
4.2.	კატიონთა დაცილების უგოგირდწყალბადო მეთოდები --	38
თაზო 5.	ნივთიერებაების (იონების) ფაზური დაცილების სხვა მეთოდები -----	42
5.1.	ნივთიერებების დაცილების ფაზური წონასწორობები -----	42
5.2.	წონასწორობის სითხე-სითხე (ექსტრაქცია) პირობები და მახასიათებელი სიდიდეები -----	46
5.3.	ექსტრაქციულ სისტემათა ტიპები და პროცესთა მექანიზმი -----	50
5.4.	ქრომატოგრაფიული ანალიზი. მეთოდების კლასიფიკაცია. მათი არსი და მნიშვნელობა -----	56
5.5.	ქრომატოგრაფიული მეთოდების ძირითადი პარამეტრები და მათი გამოყენება თვისებით ანალიზში -----	67
თაზო 6.	ინსტრუმენტული მეთოდები თვისებით ანალიზში --	73
6.1.	მეთოდების არსი და მნიშვნელობა -----	73
6.2.	ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპია (აშს) -----	75
6.3.	ლუმინესცენტიური მეთოდი, მისი არსი და გამოყენების სფერო -----	81
6.4.	ვოლტამპერმეტრია. მნიშვნელობა და გამოყენება -----	86
6.5.	პოლაროგრაფიული მეთოდის გამოყენება თვისებით ანალიზში -----	94
6.6.	სავარჯიშო კითხვები -----	100

თაზო 7.	ქიმიური წონასწორობული პროცესები წყალხსნარებში	101
7.1.	იდეალური და რეალური სისტემები. მატერიალური ბალანსის და ელექტრონეიტრალობის პირობა -----	101
7.2.	ქიმიური წონასწორობის კონსტანტები და მათი ურთიერთკავშირი -----	108
7.3.	ქიმიური წონასწორობის კონსტანტების სახეები და მათი მნიშვნელობა -----	110
7.4.	ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები. სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები -----	112
თაზო 8.	მჟავურ-ფუძური (პროტოლიტური) წონასწორობა ----	116
8.1.	მჟავურ-ფუძური რეაქციების გამოყენება -----	116
8.2.	წარმოდგენები მჟავურ-ფუძურ წონასწორობაზე -----	117
8.3.	გამხსნელთა მჟავურ-ფუძური თვისებები და მათი კლასიფიკაცია -----	125
8.4.	პროტოლიტური წონასწორობის კონსტანტები. ავტოპროტოლიზი -----	127
8.5.	ძლიერი ერთფუძიანი მჟავების და ერთმჟავური ჰიდროქსიდების pH-ის გამოთვლა -----	134
8.6.	ბუფერული ხსნარები და მათი მნიშვნელობა -----	136
8.7.	ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები -----	141
თაზო 9.	ჰეტეროგენული წონასწორობა მჟავა-ფუძე - ხსნარი	144
9.1.	ჰეტეროგენული წონასწორობის გამოყენება ქიმიურ ანალიზში -----	144
9.2.	დალექვა-გახსნის რეაქციების წონასწორობის კონსტანტები და მათი ურთიერთკავშირი -----	145
9.3.	ნალექის ხსნადობა. ხსნადობაზე მოქმედი ფაქტორები ----	150
9.4.	ხსნადობაზე მოქმედი ფიზიკური ფაქტორები -----	160
9.5.	ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები. სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები -----	162
თაზო 10.	ჟანგვა-აღდგენის (რედოქს) წონასწორობა -----	167
10.1.	ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების გამოყენება ქიმიურ ანალიზში -----	167
10.2.	ჟანგვა-აღდგენის სისტემის დახასიათება. ჟანგვა-აღდგენის წყვილები -----	169
10.3.	რედოქს-სისტემის წონასწორობის კონსტანტები და წონასწორობაზე მოქმედი ფაქტორები -----	174
10.4.	ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები. სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები -----	181
თაზო 11.	კომპლექსარეაქციების წონასწორობა -----	186
11.1.	კომპლექსარეაქციების მნიშვნელობა და მათი გამოყენების სფეროები -----	186
11.2.	კომპლექსთა ძირითადი შემადგენელი კომპონენტები. კომპლექსთა კლასიფიკაცია -----	188
11.3.	კომპლექსარეაქციების წარმოქმნის მექანიზმი, მდგრადობის განმსაზღვრელი ფაქტორები -----	193

11.4.	კომპლექსნარმოქმნის ნონასწორობის კონსტანტები და მათი ურთიერთკავშირი -----	201
11.5.	კომპლექსნარმოქმნის ოპტიმალური პირობები -----	209
11.6.	ტიპური ამოცანების ამოხსნის მაგალითები. სავარჯიშო კითხვები და ამოცანები -----	211
თაზო 12.	ორბანული რეაგენტები ძიშიურ ანალიზში -----	213
12.1.	ორგანული რეაგენტების გამოყენება ძიშიურ ანალიზში --	213
12.2.	ორგანული რეაგენტების შემდგენელი კომპონენტები: ფუნქციონალურ-ანალიზური ჯგუფები -----	214
12.3.	ორგანული რეაგენტების გამოყენების ოპტიმალური პირობები -----	221
12.4.	ზოგიერთი მნიშვნელოვანი ორგანული რეაგენტის დახასიათება -----	222
12.5.	სავარჯიშო კითხვები -----	225
თაზო 13.	კოლოიდური ხსნარები ძიშიურ ანალიზში -----	226
13.1.	კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნის პირობები -----	227
13.2.	კოლოიდური ხსნარების კოაგულაციის საშუალებები ----	229
13.3.	სავარჯიშო კითხვები -----	233
თაზო 14.	პრაქტიკული (ლაბორატორიული) სამუშაოები -----	234
14.1.	იონთა აღმოჩენისა და დაცილების ტექნიკა ნახევრადმიკროანალიზში -----	234
14.2.	კატიონთა ანალიზი გოგირდწყალბადის მეთოდით კატიონთა აღმოჩენი და მახასიათებელი რეაქციები) -----	236
თაზო 15.	კატიონთა ანალიზის სხვა მეთოდები (წილაღური, მსტრაქციული, ქრომატოგრაფიული) -----	292
15.1.	კატიონთა წილაღური ანალიზის ლაბორატორიული სა-მუშაოები -----	293
15.2.	იონთა ექსტრაქცია. დაცილება და აღმოჩენა -----	295
15.3.	კატიონთა დაცილება და აღმოჩენა ქრომატოგრაფიული მეთოდებით -----	297
15.4.	კატიონთა აღმოჩენა ლუმინესცენტური მეთოდით -----	298
თაზო 16.	ანიონების ანალიზი -----	301
16.1.	ანიონთა პირველი ჯგუფი -----	302
16.2.	ანიონთა მეორე ჯგუფი -----	308
16.3.	ანიონთა მესამე ჯგუფი -----	311
თაზო 17.	ორბანული ნაერთების თვისებითი ანალიზი ზოგადი მიმოხილვა) -----	314
17.1.	ორგანული ნივთიერებების ელემენტური და ფუნქციონალური ანალიზი -----	316
თაზო 18.	მარტივთა ფუნქციონების და სხვადასხვა ბუნებრივი ობიექტის თვისებითი ანალიზი -----	324
	ლიტერატურა -----	335
	სარჩევი -----	336

გამომცემლობის რედაქტორი

გარეკანის დიზაინი

კომპიუტერული უზრუნველყოფა

მარინე გიორგობიანი

თინათინ ჩირინაშვილი

ეკა თეთრაშვილი

0128, თბილისი, ი. ჭავჭავაძის გამზირი 14

0128, Tbilisi, 14, Ilia Chavchavadze Ave.

Tel.: 25-14-32

www.press.tsu.ge