**ШИНАЗБЕКОВА Ш.С.**

**АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ**

**САПАЛЫҚ АНАЛИЗ**

(оқу құралы)

**Шымкент 2022**

**ОҢТҮСТІК ҚАЗАҚСТАН МЕМЛЕКЕТТІК ПЕДАГОГИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ**

**ЖАРАТЫЛЫСТАНУ ФАКУЛЬТЕТІ**

**ХИМИЯ КАФЕДРАСЫ**

**АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ**

**(оқу құралы)**

**Шымкент 2022**

УДК 543.063

Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық университетінің оқу-әдістемелік Кеңесінің мәжілісінде (№ хаттама, 2022 ж) қаралды.

5 баспа табақ.

Пікір жазғандар:

1. Назарбекова С.П. – х.ғ.д., проф. М.Әуезов атындағы ОҚУ, химия және химия негіздері кафедрасының профессоры
2. Нарманов М.М. – х.ғ.к., доцент М.Әуезов атындағы ОҚУ
3. Мәдібекова Ғ.М. – х.ғ.к., доцент ОҚМПУ

Шыназбекова Ш.С. Аналитикалық химия (оқу құралы). – Шымкент, 2022 - 85 бет.

Оқу құралы 6В01504 – Химия мұғалімін даярлау, 6В01507- Химия-биология мұғалімін даярлау мамандығы студенттеріне арналған. Оқу құралында Аналитикалық химия пәнінің теориясы және әдістемелері енгізілген.

© Шиназбекова Ш.С. **АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ**

(оқу құралы)

**МАЗМҰНЫ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Алғы сөз...................................................................................................... | 5 |
|  | Кіріспе......................................................................................................... | 6 |
|  | Аналитикалық химия пәні және оның міндеттері. Химиялық талдау туралы негізгі түсініктер........................................................................... | 7 |
|  | Аналитикалық химия және химиялық талдау. Д.И.Менделеевтің периодтық заңы. Электролит ерітінділерінің теориялық негізгі ережелері. Ерітінділер концентрациясы.................................................. | 15 |
|  | Әрекеттесуші массалар заңының қышқылдық-негіздік тепе-тендікке қолданылуы................................................................................................. | 26 |
|  | Әрекеттесуші массалар заңының тотығу-тотықсыздану тепе-тендігіне қолданылуы және аналитикалық химиядағы орны.............. | 47 |
|  | "Тұнба-ерітінді" типті гетерогендік тепе-теңдік....................................  Ерітіндідегі кешен түзілу тепе-теңдігі.................................................... | 59  68 |
|  | Талдауға үлгіні дайындау. Заттарды анықтау принциптері мен әдістері. Анықтау, бөлу және концентрлеу әдістері.............................. | 80 |
|  | Аналитикалық химиядағы заттарды бөлу және концентрлеу әдістері. |  |
|  | Сапалық талдауда экстракцияның қолданылуы...................................... | 86 |
|  | І аналитикалық топтар катионына тән реакциялар. І аналитикалық топтар катионы қоспаларының талдауы.................................................. | 95 |
|  | ІІ аналитикалық топтар катионына тән реакциялар. ІІ аналитикалық топтар катионы қоспаларының талдауы.................................................. | 102 |
|  | ІІІ аналитикалық топтар катионына тән реакциялар. І-ІІІ аналитикалық топтар катионы қоспаларының талдауы........................ | 110 |
|  | IV Аналитикалық катиондар тобының тән реакциялары..................... | 116 |
|  | V аналитикалық топтар катиондарына тән реакциялар. V аналитикалық топтар катионы қоспаларының талдауы........................ | 125 |
|  | VІ аналитикалық топтар катионына тән реакциялар.............................. | 133 |
|  | ІV-VІ – аналитикалық топ катиондарының қоспасын талдау.............. | 139 |
|  | I-ші топ аниондарының сапалық реакциялары........................................ | 141 |
|  | II-ші топ аниондарының сапалық реакциялары...................................... | 149 |
|  | III-топ аниондарының сапалық реакциялары.......................................... | 155 |
|  | І-ІІІ аналитикалық топ аниондарының қоспасын талдау...................... | 159 |

**Алғы сөз**

Оқулық жоғары оқу орындарында өтетін аналитикалық химия пәнінің бағдарламасына сәйкес жазылған.

Оқулықта сапалық, сандық талдау әдістері сонымен қатар құралдық талдау әдістері де қамтылған.

Оқулықта әрбір тақырып үшін жоспар, тақырыптың маңызы, бақылау сұрақтары, тест тапсырмалары және негізгі қағидалар берілген.

Ана тілімізде аналитикалық химия пәніне арналып жазылған оқулықтар санының аз екендігін ескере отырып, аталмыш оқулықтың сол оқулықтардың орнын толтыруда септігін тигізеді деп ойлаймыз.

Бұл оқулық аналитикалық химияны оқитын жоғары оқу орындарының студенттері үшін пайдалы болуымен қатар, оқытушылар, магистранттар үшін де тиімді болар деген сенімдеміз.

Авторлар осы оқулыққа байланысты ескертулер мен тілектерін оқулықтың келесі басылымдарына пайдасын тигізеді деген үмітпен қабылдап, алдын-ала өздерінің ризашылығын білдіреді.

**Кіріспе**

Аналитикалық химия - қосылыстардың құрамын талдау негізін құрайтын және химиялық элементтерді бөлу, анықтау және олардың химиялық құрылымын айқындайтын тәсілдерді дамытумен айналысатын химия ғылымының негізгі саласы.

Сонымен қатар оның қысқаша да анықтамасы бар: Аналитикалық химия пәні дегеніміз химиялық жүйелердің сапалық құрамын, құрылымын және олардың сандық мөлшерін анықтау тәсілдерін зерттейтін ғылым.

Академик И.Т.Алимариннің анықтамасы бойынша «Аналитикалық химия - заттардың химиялық құрамын зерттеу теориясымен айналысатын, химиялық элементтерді анықтап, ажыратып, бөліп алумен қатар қосылыстың құрылымын да қарастыратын ғылым саласы».

Философияда талдау әдісі пайдаланылады. Бұл әдіс қосылыстарды, нысандарды жай бөлшектерге бөліп алып, оларды зерттеп, жалпы қорытынды шығаруға негізделген. Химиялық талдау - зерттелетін затты, түрлі қосылыстарды жай бөлшектерге жіктей ыдыратып анықтауға негізделген. Мысалы, су арқылы тұрақты электр тоғын өткізіп судың құрамын анықтауға болады, яғни электр өрісі әсерінен бөлінген Н2 және О2 газдары екенін дәлелдеп, судың құрамы сутек пен оттек элементтерінен тұратындығын айтуға болады. Философиялық ұғым бойынша талдау мен синтез өзара диалектикалық бірлестікте. Сол себепті, синтез заттардың сапалық және сандық құрамын зерттеуде қосымша көмек келтіре алады. Синтез де зерттеудің бір тәсілі, бірақ жай бөлшектерді, құбылыстарды күрделі заттарға бірлестіруге негізделген. Мысалы, белгілі жағдай мен қатынаста сутек пен оттектен су алуға болады. Осы синтез нәтижесінде су екі химиялық элементтен Н2 мен О2 тұратындығын дәлелдеуге болады.

Диалектика негіздері бойынша талдау және синтез бір-бірімен өте тығыз байланысты. Энгельс айтқандай: «Талдаусыз синтез жоқ».

Қорыта айтқанда, аналитикалық химия пәні - химиялық талдау әдістерін жетілдіріп дамытатын ғылым.

Аналитикалық химия, тұрмыста, тіршілік барысында кең қолданылатындықтан, оның қолданбалы мәселелеріне мыналарды жатқызуға болады:

- кәсіпорын, өндіріс орындарында өндірілетін өнімдерге, тауарлар мен заттар құрамына, қасиетіне бақылау жасау;

- зат құрамы мен мөлшерін, құрылымын анықтайтын әдістерді, тәсілдерді жетілдіре отырып, олардың дәлдігін арттыру, автоматтандыру;

- таза заттар алу барысында, оларды қоспалардан ажыратып бөлуді және бөгде заттармен ластанбау мәселелерін жетілдіру;

- қоршаған орта, су-ауа тазалығын, экологиялық талаптардың сақталуын анықтау, бақылау;

- анықталуға тиісті жүйе құрамы мен құрлымын жедел талдауға мүмкіндік ашатын лездік үрдістерді ойластыру, жетілдіру.

Ғылым мен техниканың қарқынды дамуына байланысты аналитикалық химияның алдында да зор мақсаттар туындап, оған жоғары талаптар қойылып отыр. Ол-жаңа әдістер ашу, талдаудың сезгіштігін, талғағыштығын, дәлдігін орындау жылдамдығын арттыру. Аналитикалық химия мемлекеттік стандарттарды (ГОСТ) зерттеу жұмысымен де айналысады.

Аналитикалық химия негіздерін білу фармацевтикалық білім алушы студенттер үшін қажет. Олар көптеген дәрілік шикізаттар мен дәрілік препараттарға сапалық, сандық және құралдық әдістерді пайдалана отырып талдау жасай білуі керек.

**Тақырыбы: Аналитикалық химия пәні және**

**оның міндеттері. Химиялық талдау туралы негізгі түсініктер**

**Тақырыптың маңызы:** Химия пәнінің мақсаты химиялық реакцияларды, яғни заттар өзгерістерінің процестерін зерттеу болып табылады. Ал аналитикалық химия - бұл заттардың химиялық, кейде фазалық құрамын, бізді қоршаған заттар және материалдың, құрамына кіретін молекулалардың құрылымдық және кеңістіктік құрылысын анықтайтын әдістер туралы ғылым. Аналитикалық химияның мақсаты талдаудың, аналитикалық әдістердің теориялық негіздерін жан-жақты және кеңінен зерттеу, әр түрлі ортада элементтер мен олардың қосылыстарының болу формаларын, агрегаттық күйін оқып үйрену, координациялық қосылыстардың тұрақтылығын және құрылысын, құрамын анықтау, заттардың термиялық, оптикалық, электрохимиялық, магниттік және т.б. сипаттамаларын зерттеу болып табылады.

Жоғары оқу орнындағы аналитикалық химия курсы теориялық негіздерден және практикалық сабақтардан тұрады, оларсыз студенттерге аналитикалық химияны оқып үйрену қиынға соғар еді.

**Тақырыптың жоспары**

1. Аналитикалық химияның қысқаша даму тарихы

2. Химиялық талдау әдістері

3. Химиялық талдаудың қолданбалы түрлері

4. Аналитикалық реакциялар және аналитикалық сигнал (белгі)

5. Химиялық реактивтер.

**Аналитикалық химияның қысқаша даму тарихы**

Химиялық талдаудың көптеген әдістері ертеден белгілі: кеннен металл өндірген, әр түрлі құймалар алған, шыны балқытқан, қағаз дайындаған, дәрілер, бояулар, хош иісті заттар алған.

Сапалық талдаудың негізін салған Р.Бойль (1627-1691) болды. Ол химиялық элементтер туралы түсінікті толықтырып, оларды күрделі заттардың бөлінбейтін бөлігі деп қарастырды, сонымен қатар, сол негіздегі белгілі сапалық реакцияларды бір жүйеге келтіруге тырысты.

Т.Е.Ловиц тұз кристалдарын зерттеп, оларды бір кестеге келтірді. Бұл микрокристаллоскопиялық талдаудың алғашқы қадамдары болды.

В.М.Севергин (1765-1826) бірқатар химия-аналитикалық зерттеулер жүргізді, аналитикалық химияның оқу құралын жазды. Ол аналитикалық химияға колориметрия әдісін енгізді және титриметрия әдісінің ішіндегі бейтараптау әдісінің негізін түсіндірді.

Т.О.Бергман (1777-1857) катиондардың аналитикалық топтарға бөліну қағидаларын тауып, жүйелік сапалық талдаудың негізін қалады.

И.Я.Берцелиус (1779-1848) сол кезде белгілі болған химиялық элементтердің атомдық массасын анықтауы, аналитикалық химияны дамытудағы негізгі кезеңдердің бірі болды, ол сандық анықтаудың көптеген жаңа әдістерін жасады.

1869 ж. периодтық заңның Д.И.Менделеев (1834-1907) жасаған элементтердің периодтық жүйесінің ашылуы аналитикалық химияның дамуына өте үлкен үлесін қосты. Аналитикалық химияның теориялық негізіне Д.И.Менделеев жасаған ерітінділердің гидраттық теориясының қосқан маңызы үлкен болды.

Аналитикалық химияның дамуына А.Н.Меншуткин (1847-1907) үлкен үлес қосты, ол «Аналитикалық химия» деген оқулық жазды, оны орыс химик-аналитиктер мектебінің негізін қалаушы деп санауға болады.

Швед ғалымы В.Оствальд (1853-1912) аналитикалық реакциялардың кинетикалық зандылықтарын теориялық негіздеу үшін әрекеттесуші массалар заңын қолданды. С.Аррениус (1859-1927) электролиттік диссоциация теориясын 1887 жылы жасады.

1909 ж. С.П.Соренсен рН деген ұғымды енгізіп, оны колориметриялық және потенциометриялық әдістермен анықтау жолдарын көрсетті. С.П.Соренсен буферлі ерітінділердің толық тізімін, олардың рН өзгеру аралығын, индикаторлық қателік деген ұғымдарды жариялады.

Талдау әдістерін Р.Бунзен, Г.Кирхгофф, М.С.Цвет, М.А.Ильинский, Л.А.Чугаев т.б. әрі қарай дамытқан.

Р.Бунзен мен Г.Кирхгофф спектральді талдаудың негізін қалады, М.С.Цвет - хроматографиялық талдау тәсілін ұсынды, ал М.А.Ильинский мен Д.А.Чугаев талдауда органикалық реагенттерді қолдануға болатындығын тағайындады.

Қазіргі аналитикалық химияны дамытуда келесі ғалымдар А.К.Бабко, Н.С.Полуэктов, А.Т.Пилипенко, И.В.Пятницкий, И.Л.Алимарин, Ю.А. Золотов, Қазақстан ғалымдарынан О.А.Сонгина, А.И.Зебрева, А.Н.Матакова, К.Ж.Сагадиева, М.Қ.Наурызбаев, Д.К.Мендалиева т.б. өз үлестерін қосты.

**Химиялық талдау әдістері**

Химиялық талдау әдістері қойылатын мақсаттарына байланысты сапалық және сандық болып екі тарауға бөлінеді.

**Сапалық талдаудың негізгі мақсаты** зерттелетін заттың сапалық құрамын анықтау, демек қандай бөлшектерден (атом, ион, молекуладан) тұратындығын табу.

**Сандық талдау әдісінің мақсаты** зерттелетін заттың құрамындағы құрамдастардың (компоненттердің) массалық үлесін немесе грамм мөлшерін анықтау.

Химиялық талдау белгілі бір тәртіппен жүреді, яғни алдымен заттардың сапалық құрамы, содан соң сол заттардың сандық мөлшері анықталады.

Заттарға химиялық талдау жасауда химиялық, физикалық, физика-химиялық және биологиялық әдістер қолданылады.

Химиялық әдістерде химиялық әрекеттесулерді пайдаланады, олардың нәтижесінде сыртқы әсер жүзеге асады, мысалы-тұнбаға түсу, түсті ерітінділердің пайда болуы немесе газ тәріздес ұшқыш өнімдердің бөлінуі.

Физикалық әдістерде химиялық реакция жүзеге аспайды. Бұл әдістерде талданатын заттың физикалық параметрлері өлшенеді, мысалы балқу, қайнау температурасы, поляризация, электромагниттік қасиеттері, жарық сынуы, жарық жұтуы, электр және жылу өткізгіштігі т.б.

Физика-химиялық әдістер заттың қандай да болмасын химиялық әрекеттесу кезіндегі физикалық қасиетін (параметрін) өлшеуге негізделген. Оларға спектроскопия, электрохимия және басқа әдістерді жатқызуға болады.

Физикалық және физика-химиялық әдістердің химиялықтан айырмашылығы олар аспап және құралдармен орындалады, себебі олар қандай да бір болмасын концентрацияға байланысты тіркеуді аналитикалық құралдар мен қондырғылардың көмегімен іске асырады, олар бұл тіркеуді, яғни талданатын заттың физикалық параметрлерін өлшейді.

Биологиялық әдістер дәрі-дәрмектер мен олардың шикізаттарына талдау жасауда кеңінен қолданылады. Мысалы, биологиялық әдістер дәрілік препараттардың биологиялық активтілігін анықтау үшін қолданылады. Мысалы, қанның құрамындағы қанттың мөлшерін төмендете алатын инсулиннің қасиеті, антибиотиктердің ағзадағы микроорганизмдердің өсу процесін тежеу қасиетін анықтауда қолданылады.

Химиялық реакциялардың орындалу тәсілдеріне байланысты талдаудың мына түрлерін ажыратады:

1. «құрғақ» түрде талдау

2. ерітінді түрде талдау

Құрғақ түрдегі талдауды қатты заттармен жүргізеді. Бұл тәсілдің бірнеше түрі бар; біріншісі-пиротехникалық. Бұл әдісте затты от жалынында қыздырады, яғни жалынның түстерге боялуы жатады. Мысалы, натрий тұздары жалынды сары түске, барий тұздары-жасыл түске, калий тұздары - күлгін түске бояйды.

Екінші бір түрі - ұнтақтау әдісі. Бұл әдісті 1898ж. Ф.М.Фловинский ұсынған. Зерттелетін затты және реагентті келіге салып ұнтақтайды. Реакция нәтижесінде түсті қосылыс түзіледі, оның түсіне қарай қорытынды жасайды.

Ерітінді түріндегі талдауды ерітінділерде жүргізеді: бұл әдісте зерттелетін зат та, реагент те ерітінділер түрінде пайдаланылады.

Тамшылық әдісті 1920 ж. Н.А.Тананаев ұсынған. Бұл әдіс зерттелетін заттың ең аз мөлшеріне арналған (1- кесте), оны жүргізу үшін сезгіштігі жоғары реагенттер қолданылады. Сүзгіш қағазға зерттелетін ерітіндінің бір тамшысын тамызып оның үстіне реагент қосады, байқалатын өзгерісті жай көзбен шолып байқайды.

**Сынама шамасына қарай әдістердің жіктелуі**

1- кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ескіше аталуы | Жаңаша аталуы | Сынама шамасы | |
|  |  | массасы, г | көлемі, см3 |
| Макроанализ  Жартылаймикроанализ  Микроанализ  Ультрамикроанализ  Субмикроанализ  Субультрамикроанализ | грамм әдіс  сантиграмм әдіс  миллиграмм әдіс  микрограмм әдіс  нанограмм әдіс  пикограмм әдіс | 1-10  0,05 - 0,5  1·10-3 - 1·10-6  1 ·10-6 -1·10-9  1·10-9-1·10-12  <10-12 | 10-100   1. 10   1·10-4- 0,1  1·10-4-1·10-6  1·10-**7**-1·10-10  **<**10-10 |

**Химиялық талдаудың қолданбалы түрлері**

Қазіргі кезде кез-келген шикізаттың және өнімнің сапасын анықтау үшін қолданбалы аналитикалық қызметтің (2- кесте) маңызы жоғары.

**Химиялық талдаудың қолданбалы түрлері**

2- кесте

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Қолданбалы аналитикалық қызмет | Талданатын нысан |
| 1. | Техникалық талдау | кен, техникалық шикізат, металдар |
| 2*.* | Ауыл шаруашылық талдауы | топырақ, тыңайтқыштар, жем-шөп т.б. |
| 3. | Азық-түлік талдауы | ас-тағамдары |
| 4. | Биохимиялық талдау | қан, зәр |
| 5. | Тазалық-химиялық талдау | қоршаған ортаның тазалығы (ауа, су, топырақ) |
| 6. | Дәрі-дәрмектік талдау | дәрі-дәрмектік шикізат, дәрілер |
| 7. | Заттардың улылығын талдау | өсімдік және жануарлар құрамындағы улы заттарды анықтау |
| 8. | Сот-химиялық талдау | адам дене мүшелері (улар), тіршілік қалдықтары |

Фармацевттер үшін ең маңызды қолданбалы сала фармацевтикалық талдау болып табылады. Оның мақсаты медициналық өндіріс және дәріханалар дайындайтын дәрілердің сапасын анықтау. Фармацевтикалық талдауды фармацевтикалық химия қарастырады. Ол дәрілік препараттардың қасиеттерін және химиялық талдаудың әдістерін зерттейді: дәрілік шикізаттың талдауын фармакогнозия; дәрілер технологиясы, дәрілер өндірісін сатылы бақылауды қарастырады. Заттардың улылығын тексеру және соттық химиялық талдаумен токсикологиялық химия айналысады.

Фармацевтикалық талдау химия-фармацевтикалық зауыттарда, фабрикалар мен дәріханалық басқармаларда, аналитикалық бақылау зертханаларында жүргізіледі.

**Аналитикалық реакциялар және**

**аналитикалық белгі**

Аналитикалық реакциялардың нәтижелері бойынша немесе заттардың аналитикалық қасиеттерін өлшей отырып химиялық талдауды жүргізеді. Химиялық талдауда жасалынатын заттың немесе қосылыстың ерекше көзге түсетін химиялық немесе физикалық қасиеттері болуы тиіс, оны аналитикалық қасиеттер деп атайды. Бүл аналитикалық қасиеттер оның сапасын және сандық үлесін анықтауға мүмкіндік береді, ал осы қасиеттерін көрсететін реакциялар - **аналитикалық реакциялар** деп аталады. Кез-келген ионның аналитикалық қасиетін көрсететін химиялық реактивті **реагент** деп атайды. Реагенттің әсерінен аналитикалық өзгеріс түріндегі хабар, белгі(сигнал)-пайда болуы мүмкін. **Аналитикалық белгі деп** тұнба немесе түсті қосылыстардың түзілуін, газдың бөлінуін т.б. айтамыз. Аналитикалық белгі қосылыстардың сапалық және сандық құрамы туралы мәлімет береді (3- кесте). Мысалы, аммиакты ерекше иісіне сүйеніп анықтауға болады.

**Иондардың сапалық реакциялары**

3 –кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Анықталатын ион | Реагент | Реакция өнімі | Аналитикалық белгі |
| 1. | Аg+ | Сl- | АgС1 | ақ тұнба |
| 2. | Ғе3+ | SCN- | [Ғе(SСN)3] | қызыл түсті ерітінді |
| 3. | NН4+ | ОН- | NH3+Н2O | газ бөлінеді |

Аналитикалық белгіні көзбен көріп және түрлі құралдармен байқауға болады.

Аналитикалық реакцияларды ортақ және жеке деп айырады. Бір реагент бірнеше иондармен әрекеттесетін реакцияларды **ортақ реакция** деп айтады. Мысалы, НСІ ерітіндісі Аg+, Нg22+, Рb2+ катиондарымен әрекеттесіп хлоридтер түзеді. Ортақ реакциялар зерттелетін ерітіндіде бір топ катиондардың болуын болжауға мүмкіндік береді.

Реагенттердің ионның бір түрімен ерекше қосылыстар түзу реакцияларын **жеке реакция** деп атайды.

Ортаның нақты жағдайында орындалатын ортақ реакцияларды топтық реакциялар, ал қолданылатын реагентті топтық **реагент** деп атайды. Мысалы, Н2SО4 ерітіндісі Ва2+, Са2+, Sr2+иондарын этил спирті қатысында тұнбаға түсіреді, яғни Н2SО4 осы топ катиондарының топтық реагенті болып табылады. Топтық реагентті көбінде белгілі бір топ иондарын тұнбаға түсіру үшін пайдаланады.

**Химиялық реактивтер**

Химиялық реактивтер деп заттарды талдау мен синтездеу үшін және химиялық реакциялар жүргізуде қолданылатын заттарды айтады. Олар бірқатар талаптарға сай болуы қажет. Олардың негізгілері - тазалығы, сезгіштігі болып табылады.

Химиялық реактивтерді тазалық дәрежесіне қарай техникалық ("т"), таза ("ч")-құрамында 2%-ға жуық қоспа болады, талдау үшін таза ("ч.д.а")-құрамындағы 1%-дай қоспа болады, химиялық таза ("х.ч") -құрамындағы қоспа 1%-дан төмен, жоғары эталондық таза ("в.э.ч") - құрамында 0,01-0,00001% қоспа болады, аса таза ("ос.ч") қоспа болмайды, деп бөледі.

Реактивтің құрамындағы қоспаның мөлшері ГОСТ-пен анықталады да, реактивтің атауымен бірге беріледі. Химиялық талдау жасауда көбінде "чда" және "хч" реактивтері қолданылады.

Қолданылуына сәйкес реактивтерді индикаторлар, микроскопия үшін бояғыштар, хроматография үшін, фармокопеялық, криоскопия үшін және арнайы реактивтер деп бөледі. Биохимияда қолданалатын реактивтерді жеке биохимиялық препараттар деп атайды.

Реактивтер химиялық зертханаларға шыны немесе полиэтилен ыдыстарға салынған түрде келіп түседі. Ыдыс сыртына жапсырылған зат таңбалық қағазда реактивтің химиялық аты, формуласы, құрамында болатын қоспа және оның реактивтегі мөлшері көрсетіледі. Мысалы, "Кремний ос. ч. 12-5" бүл кремний аса таза, құрамында 12 қоспасы бар, олардың мөлшері

1-10-5% аспайды дегенді білдіреді.

Талдау жасауда қоспалардың сипатына көңіл аудару қажет, себебі олардың біреуі оның нәтижесіне әсер етуі мүмкін. Реактивтердің көбі химиялық атаулар номенклатурасы бойынша аталады, ал кейбірі авторлардың атымен - Чугаев, Несслер т.б. реактиві деп аталады. Еріткіш ретінде дистилденген су; егерде суда ерімесе, қышқыл, негіздерде, этил спиртінде, ацетонда немесе басқа органикалық ерткіштерде ерітеді.

**Негізгі теориялық қағидалар**

- Аналитикалық химия пәні дегеніміз химиялық жүйелердің сапалық құрамын, құрылымын және олардың мөлшерін анықтау тәсілдерін зерттейтін ғылым.

- Аналитикалық химия пәні - химиялық талдау әдістерін жетілдіріп дамытатын ғылым.

- Химиялық талдау әдісі қойылатын мақсаттарына байланысты сапалық және сандық болып бөлінеді.

- Сапалық талдау әдісі дегеніміз - зерттелетін заттың сапалық құрамын анықтау, яғни қандай бөлшектерден (атом, ион, молекуладан ) тұратындығын табу.

- Сандық талдау әдісі - зерттелетін заттың құрамындағы компоненттердің массалық үлесін немесе грамм мөлшерін анықтау.

- Химиялық талдау келесі тәртіппен жүреді, алдымен заттардың сапалық құрамы, содан соң сол заттардың сандық мөлшері анықталады.

- Химиялық әдістерде химиялық өзгерістер реакция жүреді: олардың нәтижесінде сыртқы эффектілер жүзеге асады.

- Физикалық әдістерде химиялық реакция жүрмейді, тек талданатын заттың физикалық параметрлері өлшенеді.

- Физика-химиялық әдістерде химиялық реакция жүреді әрі заттың физикалық қасиеттері өлшенеді.

- Биологиялық әдістер дәрі-дәрмектер мен олардың шикізаттарына талдау жасауда қолданылады.

- Талдауға алынған заттың мөлшеріне қарай әдістерді келесі түрде жіктейді: макро-, жартылаймикро-, микро-, ультрамикро-, субмикро-, субультрамикро - талдау.

- Химиялық реактивтер деп - заттарды талдау мен синтездеу үшін және химиялық реакциялар жасауда қолданылатын заттарды айтады.

- Аналитикалық сигнал деп - реакция нәтижесінде тұнбаның немесе түсті қосылыстардың түзілуін, газдың бөлінуін т.б. айтамыз.

- Аналитикалық реакциялар ортақ және жеке деп немесе өзіндік және топтық деп бөледі.

**Бақылау сұрақтары**

1. Аналитикалық химия пәні нені зерттейді?

2. Аналитикалық химияның дамуына үлесін қосқан ғалымдарды атаңыз.

3. Химиялық талдау дегеніміз не?

4. Химиялық талдау әдісі қалай жіктеледі?

5. Сынама шамасы мен көлеміне сәйкес әдістерді қалай жіктейді?

6. Химиялық талдаудың қолданбалы түрлеріне түсінік беріңіз.

7. Химиялық реактивтер дегеніміз не?

8. Химиялық реактивтерді тазалық дәрежесіне қарай қалай бөледі?

9. Аналитикалық реакцияларды қалай түсінесіз?

10. Аналитикалық сигнал дегеніміз не?

11. Ортақ және жеке аналитикалық реакцияларға түсінік беріңіз.

12. Жеке (өзіндік) және топтық реагенттер дегеніміз не?

**Тест тапсырмалары**

1. Химиялық талдауда заттың аналитикалық қасиетіне тән емес:

А) иісі

В) түсі

С) ИҚ-спектрде жұтылу жолағының болуы

D) жалын түсінің боялуы

Е) кристалдардың пішіні мен түсі

2. Топтарды бөлу және жүйелі талдауда қолданылатын реакциялар:

А) арнайы (спецификалық)

В) таңдамалы (селективті)

С) топтық

D) гомогенді

Е) гетерогенді

3. Аналитикалық эффект байқалатын химиялық реакциялар ... деп аталады.

А) физикалық

В) аналитикалық

С) арнайы (спецификалық)

D) бөлшектік

Е) арнайы емес

4. Реакцияның арнайы (спецификалық) деп аталуы ... негізделген.

А) иондар топтарына

В) бір ионға

С) екі ионға

D) үш ионға

Е) төрт ионға

5. Реакцияның топтық деп аталуы ... негізделген.

А) бір ионға

В) екі ионға

С) үш ионға

D) төрт ионға

Е) топ иондарына

6. Макроанализ (грамм-әдіс) жүргізу үшін зерттелетін қосылыстан алынатын мөлшер (г):

А) 1-10

В) 1-3-10-6

С) 10-2-10-4

D) 10-9-1012

Е) 10-12-10-14

7. Жартылай микроанализ (сантиграмм-әдіс) жүргізу үшін зерттелінетін қосылыстан алынатын мөлшер (г):

А) 10-2-10-4

В) 0,05-0,5

С) 1-3-10-6

D)10-6-10-9

Е) 10-9-10-12

8. Микроанализ (миллиграмм-әдіс) жүргізу үшін зерттелінетін қосылыстан алынатын мөлшер (г):

А) 0,05-0,5

В)10-2-10-4

С) 0,001-10-6

D) 10-6-10-9

Е) 10-9-10-12

9. Ультрамикроанализ (микрограмм-әдіс) жүргізу үшін зерттелінетін қосылыстан алынатын мөлшер (г):

А) 10-2-10 -14

В)10-6-10-9

С) 0,05-0,5

D) 0,001-10-6

Е) 10-12-10-14

**Тақырыбы: Аналитикалық химия және химиялық талдау. Д.И.Менделеевтің периодтық заңы. Электролит ерітінділерінің теориялық негізгі ережелері. Ерітінділер концентрациясы**

**Тақырыптың маңызы:** Қазіргі көзқарас бойынша өмір алғаш суда пайда болған. Адам ағзасының 60% - ға жуығы ерітіндіден тұрады.

Ерітінділер туралы ілімнің дәрігерлер мен провизорлар үшін ерекше мәні бар, себебі негізгі биологиялық сұйықтар - қан плазмасы, жұлын сұйықтығы, лимфа, несеп, тері, сілекей, судағы тұздар, ақсылдар, көмірсутектер, липидтер тірі ағзада ерітінділер күйінде болады.

Дәрілік заттар тек ерітінді немесе ағзада еріген күйге көшкен кезде ғана пайдалы.

Тағам құрамындағы қоректік заттар ағзаға сіңуі үшін ерітіндіге айналуы керек. Тірі ағзадағы биохимиялық реакциялар да ерітіндіде өтеді.

Ерітінді - бірнеше құрамдастардан (компоненттерден) тұратын гомогенді бір фазалы жүйе. Заттардың агрегаттық күйлеріне байланысты ерітінділер келесі түрге бөлінеді.

1. Сұйық ерітінділер: теңіздер мен мұхиттардың сулары, техникалық, дәрілік заттар ерітінділері, қан, асқазан сөлі т.б.

2. Қатты ерітінділер: оларға металдар балқымалары, табиғи минералдар жатады.

3. Газ ерітінділері: оған мысал ретінде ауаны алуға болады. Ауа-оттектің, көміртек (IV) оксидінің, инертті газдардың азоттағы ерітіндісі.

Көп уақыт бойы ерітінділердің табиғатына екі түрлі көзқарас болып келді: Вант-Гофф пен Аррениус еруді таза физикалық процесс деп түсіндірді. Д.И.Менделеев еру процесін еріген зат пен еріткіштің химиялық әрекеттесуінің нәтижесі деп түсіндірді. Ол күкірт қышқылының мынадай гидраттарының түзілетіндігін дәлелдеді:

H2SО4H2О; H2SО42H2О; H2SО4H2О

Қазіргі көзқарас бойынша еру физика - химиялық процесс. Еру кезінде еритін зат пен еріткіштің молекулалары бір - біріне диффузияланып қоймай, өзара әрекеттесіп молекулалық қосылыстар түзеді. Сусыз ерітінділерде бұл қосылыстарды сольваттар, ал судағы ерітінділерін гидраттар дейді.

**Тақырыптың жоспары**

1. Аналитикалық химиядағы ерітінділер теориясы

2. Электролиттік диссоциация дәрежесі

3. Ерітінділердің жалпы және активтілік концентрациясы

4. Активтілік коэффициенті және ерітіндінің иондық күші

5. Әрекеттесуші массалар заңы. Химиялық тепе-теңдік және тепе-тендік константасы.

**Аналитикалық химиядағы ерітінділер теориясы**

Аналитикалық химияда көбінесе сұйық ерітінділер қолданылады. Сұйық ерітінділер еріген зат пен еріткіштен тұрады. Еріткіш ретінде су, спирт, бензол, хлороформ, ацетон, эфир т.б. қолданылады.

Көптеген химиялық реакциялар ерітінділер арасында жүреді. Химиялық реакцияның жүруі түрлі факторларға байланысты (температураға, қысымға, концентрацияға, ерітіндінің иондық күшіне т.б.)

Ерітінділерді электролиттер деп те атайды. **Электролиттер деп** еріткіш молекулаларының әсерінен иондарға ыдырап, ерітінділері не балқымалары электр тогын өткізетін заттарды айтады. Электролиттердің электролит еместерден (бензол, ацетон, спирт, қант, фенол т.б.) келесі айырмашылықтары бар:

1. Ерітінділері электр тоғын жақсы өткізеді, сол себепті оларды электролиттер деп атайды. Ерітінділер екінші ретті электр өткізгіштерге жатады.

2. Электролиттердің концентрациясы бірдей ерітінділер буының қысымы төмен, қайнау температурасы жоғары, қату температурасы төмен. Осы қасиеттеріне байланысты Рауль заңына бағынбайды.

3. Электролиттер ерітінділерінің осмос қысымы жоғары, сол себепті Вант-Гофф заңына бағынбайды.

Электролит ерітінділерінде өтетін барлық ерекшеліктерді С.Аррениустің электролиттік диссоциация ілімі түсіндіреді: Оның мынадай қағидалары бар:

1. Қышқылдар, негіздер және тұздар молекулалары суда еріген кезде шартты түрде иондарға ыдырайды (диссоциацияланады), өйткені жеке ион түрінде бөлінбейді.

2. Ол иондар химиялық және электрохимиялық реакцияларға дербес бөлшектер сияқты қатысады.

**Электролиттік диссоциация дәрежесі**

Электролиттердің иондану процесін сипаттау үшін электролиттік диссоциация дәрежесі () деген ұғым пайдаланылады.

**Диссоциация** **дәрежесі** - ионданған молекулалар санының жалпы еріген молекулалар санына қатынасымен сипатталады.



Ci - иондарға ыдыраған молекулалардың концентрациясы;

Сж - ерітіндідегі молекулалардың жалпы концентрациясы.

Мысалы, 0,1М сірке қышқылының диссоциация дәрежесі α = 0,0132 болса, онда 0,0132 (немесе 1,32%) иондарға диссоциацияланған, ал 0,9868 (немесе 98,68%) диссоциацияланбаған, яғни молекула күйінде екендігін білдіреді.

Диссоциациялану дәрежесі электролит пен еріткіштің табиғатына, сонымен қатар ерітінді концентрациясына тәуелді болады. Ерітіндіні сұйылтқан сайын электролиттің диссоциациялану дәрежесі артады.

Электролит еместерде α=0, әлсіз электролиттерде α<1; күшті электролиттерде α=1. Диссоциациялану дәрежесін әртүрлі тәсілдермен анықтауға болады. Көбінесе, бұл шаманы белгілі ерітіндіде судың қату температурасын немесе электр өткізгіштігін өлшеу арқылы анықтайды. Ол мына теңдеумен анықталады:

α = λ/λ∞

Мұндағы α - иондану дәрежесі; λ - эквиваленттік электр өткізгіштік;

λ∞ - шексіз сұйылту кезіндегі электр өткізгіштік.

Барлық электролиттер диссоциациялану дәрежесіне байланысты шартты түрде үш топқа бөлінеді: күшті, әлсіз және күші орташа деп. Күштіге 0,01- 0,1н ерітіндісінің 30%-дан артығы диссоциацияланатын электролиттер жатады, оларға НС1, H2SO4, HNO3 т.б. жатады; негіздерден NaOH, КОН, Са(ОН)2, Ва(ОН)2 және суда жақсы еритін көптеген тұздар жатады. Әлсіздерге ерітіндіде 3%-дан кем диссоциацияланатын электролиттер жатады, оларға Н2СО3, H2S, HCN, H3BO3, CH3COOH, HCOOH, NH4OH және көптеген органикалық қышкылдар мен негіздер жатады. Күші орташа электролиттердің диссоциациялану дәрежесі 3% - 30% аралығын құрайды. Ондай электролиттерге Н3РО4, H2SО3, H2C2О4, Mg(OH)2, кейбір ауыр металдардың тұздары жатады.

Екі және көп негізді қышқылдар мен негіздер сатылап ионданады. Мысалы, көмір кышқылы екі протонды қышқыл болғандықтан екі сатыда ионданады. Әр сатының өз константасы болады:

Н2СО3 Н+ + НС03-

****

Н2СО3- Н+ + СO32-

** **

**Ерітінділердің жалпы және активтілік концентрациясы**

Иондардың жалпы концентрациясы (С) еріген электролиттің концентрациясымен анықталады (моль/л).

Күшті электролиттер ерітіндісінде электрөткізгіштік толық диссоциациялану нәтижесінен күтілгеннен аз болады. Мұндай ерітінділерде әрбір ион өзіне қарама-қарсы иондарды тартып, шоғырланып, иондық атмосфера түзеді, бұлардың арасындағы әсерлесу концентрациясы өскен сайын артады. Бұл иондық атмосферадағы әрбір ион өз кезегінде басқа шоғырға орталық болады. Міне, осы иондық атмосфера әрбір ионның ерітіндіде еркін қозғалуын тежеп, оның электрөткізгіштігін төмендетеді, осыдан барып күшті электролит толық диссоциацияланбағандай болып көрінеді, себебі бос "активті" иондар санының азаюына әкеледі. Сондықтан иондардың нақты физика-химиялық қасиеттерін көрсететін концентрациясын активтілік (а) арқылы белгілейді. Ең алғаш "активтілік" деген ұғымды ғылымға 1901ж Г.Льюис енгізген.

Активтілік концентрация немесе активтілік (а) - иондардың шартты, яғни белгілі өлшенетін аймақтағы не нүктедегі концентрациясы. Өлшем бірлігі моль/л.

Иондардың активтілігі мен жалпы концентрациясы бір-бірімен активтілік коэффициенті арқылы байланысты:

а = f ∙ C

Активтілік концентрация ерітіндінің жалпы концентрациясына тура пропорционал. Мұндағы, f - ионның активтілік коэффициенті, ол ерітіндідегі барлық иондардың зарядына және концентрациясына тәуелді; Активтілік коэффициенті бірден кем, бірақ ерітінді концентрациясы төмендеген сайын бірге жуықтай береді.

**Активтілік коэффициенті және ерітіндінің**

**иондық күші**

**Активтілік коэффициенті** ион активтілігінің оның жалпы концентрациясы қатынасына тең.

f = а /С

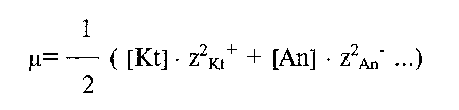
Егер 0,1М НС1 ерітіндісінің Н+ ионының активтілігі 0,0814 тең болғандағы активтілік коэффициентін есептесе:

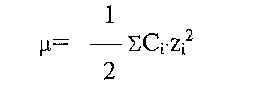
Активтілік коэффициенті электростатикалық күштер әсерінен иондардың химиялық әсерлесуге мүмкіндігі қаншалықты екендігін сипаттайды: Егер f < l болса, онда ерітіндіде иондардың қозғалысы жай болғандығы. Егерде f=l болса, онда ион ерітіндіде өзінің нағыз шын концентрациясындай әсер етеді. Мұндай жағдайда а=С. Бұл тек әлсіз электролиттерде және күшті электролиттердің шексіз сұйылтылған ерітінділерінде байқалады.

Электролит ерітінділерінде иондардың өзара әрекеттесуін сипаттайтын ұғым ерітіндінің иондық күші (μ) болып табылады.

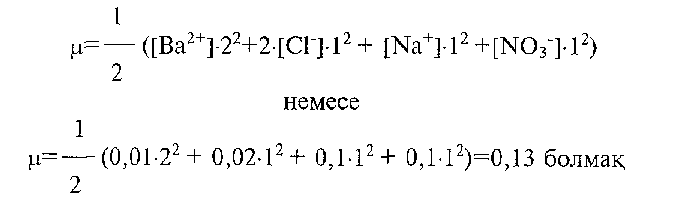
Иондық күш ерітіндінің қолайлы сипаттамасы болады, себебі ерітінді қасиеті ерітіндідегі барлық иондардың жалпы қорымен анықталады, ал әрекеттесуді бағалайтын қор концентрация мен зарядқа байланысты.



Мұнда: **[**Kt**], [**An**]** - катион мен анионның концентрациясы, моль/л; Zkt , ZAn **-** катионмен анионның заряды. Сонда, **ерітіндінің иондық күші** ерітіндідегі барлық иондардың концентрациясы мен зарядының квадраттары көбейтінділерінің жарты қосындысына тең, яғни



Мысалы, 0,01 моль ВаС12 және 0,1 моль NaNО3 тұратын ерітіндінің иондық күшін есептесе:



Ерітіндінің иондық күші артқан сайын, активтілік коэффициенті кемиді.

Иондардың түрлізарядтарына байланысты активтілік коэффициентінің өзгерісі 4- кестеде берілген.

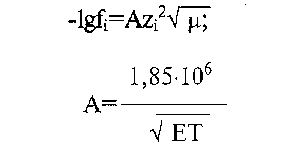
**Иондардың активтілік коэффициентінің орташа**

**мәндері**

4-кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ерітіндінің  иондық күші  μ | Иондардың активтілік коэффициенті f | | | |
| бір зарядты | екі зарядты | үш зарядты | төрт зарядты |
| 0,001 | 0,96 | 0,86 | 0,73 | 0,56 |
| 0,005 | 0,92 | 0,72 | 0,51 | 0,30 |
| 0,01 | 0,90 | 0,63 | 0,39 | 0,19 |
| 0,05 | 0,81 | 0,44 | 0,15 | 0,04 |
| 0,1 | 0,78 | 0,33 | 0,08 | 0,01 |

Активтілік коэффициенті мен ерітіндінің иондық күші арасындағы байланысты П.Дебай және Е.Хюккель 1923 ж анықтап ұсынған:



А - абсолютті температура Т мен еріткіштің диэлектрлік өткізгіштігіне Е байланысты константа.

250 С су үшін А=0,509, сондықтан сулы ерітінділер үшін:

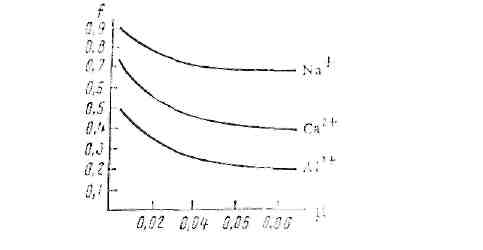


Электролит емес ерітінділерде ерітіндінің иондық күші электролит еместердің активтіліктеріне әсер етпейді. Бірақ олар электролит еместердің тепе-теңдік күйіне әсер етуі мүмкін. Осыған байланысты 1925ж П.Дебай және Д.Мак-Алей ерітіндінің иондық күші жоғарылаған сайын электролит еместердің активтілігі жоғарылайтындығын көрсеткен. Электролит еместерде активтілік коэффициенті (f) мен иондық күш (μ) арасындағы байланыс мына тендеумен анықталады:

lg f = K ∙ μ

Мұнда, К-тұздар коэффициенті деп аталады, ол электролит еместердің табиғатына және ерітіндідегі иондардың табиғатына тәуелді.

Ерітіндінің иондық күші 0,0005-тен кем болған жағдайда активтілік коэффициенті бірге жуық болады. Бұл кезде электролиттің жалпы концентрациясын пайдалануға болады. Әр түрлі иондардың активтілік коэффициенті (f) мен ерітіндінің иондық күші арасындағы тәуелділік 1-ші суретте келтірілген.



1-сурет. Кейбір иондардың активтілік коэффициенті (f) мен ерітіндінің иондық күші (μ) арасындағы тәуелділік

**Әрекеттесуші массалар заңы. Химиялық тепе-теңдік және тепе-теңдік константасы**

Химиялық реакцияның тепе-тендік константасы әрекеттесуші заттардың концентрациясына тәуелділігін бірінші байқаған орыс ғалымы А.Н.Бекетов болды. Кейіннен бұл заңдылықты Норвегия ғалымдары Гульдберг және Вааге тұжырымдаған. Егер әрекеттесуші заттарды А және В деп, ал реакция өнімін С және Д деп белгілесек, онда А және В арасындағы кайтымды реакция мынадай түрде болады.

А+В С+Д

Химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияласушы заттардың концентрациясының көбейтіндісіне тура пропорционал.

1= k1 [A] [B]; [A]=l және [В]=1;

онда 1= k1

мұндағы, k1-пропорционалдық коэффициент (жылдамдық константасы), ол әрекеттесуші заттардың табиғатына, температураға, қысымға тәуелді; [А], [В] - әрекеттесуші заттардың концентрациясы, моль/л.

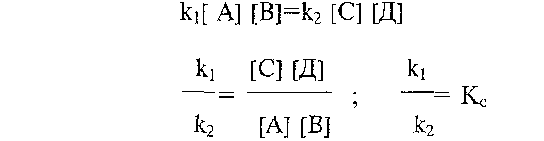
Реакцияның бірінші кезеңінде бастапқы заттардың (А және В заттарының) концентрациясы басым келеді, сондықтан тура реакцияның жылдамдығы жоғары болады. Жүйеде реакция өнімі С және Д болып, оның концентрациясы өскен сайын кері реакцияның жылдамдығы артады.

2 = k2 [С][Д]

мұндағы, k2 - кері реакцияның пропорционалдық коэффициенті (жылдамдық константасы). Бір уақыт кезеңінде тура және кері реакциялардың жылдамдықтары бір - біріне тең болады:

1= 2

яғни жүйеде тепе-тендік орнайды, сонда:



k1, k2 - тұрақты шамалар, сондықтан Кс тұрақты шама болады.

Қайтымды реакцияларда реакция нәтижесінде түзілген заттардың концентрациясы көбейтіндісінің реакцияға дейінгі алынған заттардың концентрациясының көбейтіндісіне бөлгенде шығатын тұрақты шаманы тепе-тендік константасы немесе концентрациялық константа деп атайды да Кс әріпімен белгілейді.

Константаның мәні температураға, әрекеттесуші заттардың табиғатына тәуелді, бірақ әрекеттесуші заттардың концентрациясына тәуелсіз.

Константаның физикалық мәні, яғни k1/k2 қатынасы тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығынан неше есе артық екенін көрсетеді. Константа мәнінен реакция қандай бағытта жүретіндігін анықтауға болады.

Егер Кс>1 болса, тура реакция жүреді, ал Кс<1 болғанда кері реакция басым болады. Мысалы, Кс=103, бұл тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығынан 1000 есе артық екендігін көрсетеді. Егерде Кс=10-5 болса, онда кері реакцияның жылдамдығынан тура реакция жылдамдығы 100000 есе кем болғандығы. Кейде Кс мәнінің орнына рК константа көрсеткішін қолданады:

pK = -lgK

Мысалы, рК > 0 кері реакцияның жылдамдығы басым, ал рК<0 тура реакцияның жылдамдығы жоғары.

Егер де мынадай реакция жүретін болса:

аА+вВ cC+dD

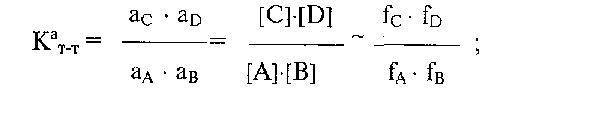
Онда бұл жүйенің тепе-тендік константасы мына теңдеумен анықталады:



с, d, а, в - стехиометриялық коэффициенттер.

Жоғарыда берілген тендеуді тек идеалды ерітінділерге және оларға қасиеттері өте ұқсас әлсіз электролиттердің сұйылтылған ерітінділеріне пайдалануға болады.

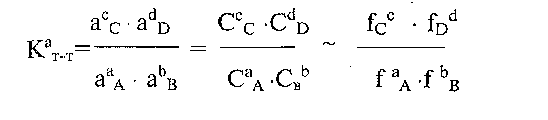
Ал шынайы ерітінділердің жалпы концентрациясы олардың нақты химиялық активтіліктеріне сәйкес болмай, көбіне төмен болып келеді. Иондардың активтілік концентрациясы бойынша есептелетін константа мына түрде жазылады:



Кат.т - термодинамикалық константасы,



Активтілік арқылы өрнектелген электролиттің иондану константасын термодинамикалық константа деп атайды. Дәл есептеулерде термодинамикалық константаларды пайдаланған тиімді. Күрделі химиялық реакциялар үшін:



**Негізгі қағидалар**

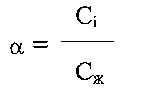
- Сұйық ерітінділер еріген зат пен еріткіштен тұрады. Еріткіш ретінде су, спирт, бензол, хлороформ, ацетон, эфир т.б. қолданылады.

- Ерітінділерді электролиттер деп те атаймыз. Электролиттер деп еріткіш молекулаларының әсерінен иондарға ыдырап, ерітінділері не балқымалары электр тоғын өткізетін заттарды айтады.

- Электролиттер күшті, әлсіз және күші орташа болып бөлінеді. Күшті электролиттер іс жүзінде иондарға толық ыдырайды. Күшті электролиттерге кристалдық торлары иондардан тұратын тұздар мен сұйылтылған күшті қышқылдар мен негіздер жатады.

- Әлсіз электролиттерге - әлсіз қышқылдар, гидроксидтер, кейбір коваленттік байланыс арқылы түзілген тұздар жатады.

- Диссоциация дәрежесі - иондалған молекулалар санының жалпы еріген молекулалар санына қатынасымен сипатталады:

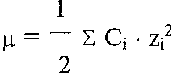


- Активтілік концентрациясы немесе активтілік () - иондардың шартты концентрациясы, өлшем бірлігі моль/л.

- Иондардың активтілігі мен жалпы концентрациясы бір-бірімен активтілік коэффициенті арқылы байланысты:

а= f ∙ С

- Ерітіндінің иондық күші ерітіндідегі барлық иондардың концентрациясы мен зарядының квадраттары көбейтінділерінің жарты қосындысына тең



- Химиялық реакцияның жылдамдығы заттардың концентрациясы көбейтіндісіне тура пропорционал.

- Тура және кері реакциялардың жылдамдықтары бір-біріне теңескен кезде химиялық тепе-тендік орнайды.

- Қайтымды реакциялардағы реакция нәтижесінде түзілген заттардың концентрациялары көбейтіндісінің, реакцияға дейінгі алынған заттардың концентрациялары көбейтіндісіне бөлінгенде шығатын тұрақты шаманы тепе-тендік константасы немесе концентрациялық константа деп атайды.

- Константаның мәнінен реакция қандай бағытта жүретіндігін анықтауға болады, егер Кс>1 болса тура реакция, ал Кс<1 болғанда кері реакция басым болады.

**Бақылау сұрақтары**

1. Ерітінді дегеніміз не?

2. Ерітінділердің қандай түрлерін білесіз?

3. Концентрацияның қандай түрлерін білесіз? Олардың тендеулерін жазыңыз.

4. Күшті, әлсіз және күші орташа электролиттерді түсіндіріңіз.

5. Электролиттік диссоциация дәрежесі дегеніміз не?

6. Активтілік, активтілік коэффициенті, ерітіндінің иондық күші дегеніміз не?

7. Әрекеттесуші массалар заңына түсінік беріңіз.

8. Химиялық тепе-тендік және тепе-теңдік константалары дегеніміз не?

9. Реакция жылдамдығының мәнін түсіндіріңіз.

10. Концентрациялық және термодинамикалық константаның мәнін түсіндіріңіз.

**Тест тапсырмалары**

1. Электролиттік диссоциация дәрежесі:

A) 

B) 

C) 

D) 

E) 

2. Күшті электролиттерге ... жатады.

A) Н2СО3, HCI, HCN, Со(ОН)2

B) HCI, H2SО4, HNО3, NaOH

C) Н2СО3, H2SО4, H2S, КОН

D) HNО3, H2S, CH3COOH, NH4OH

E) HCN, HJ, HCI, NH4OH

3. Әлсіз электролиттерге ... жатады.

А) Н2СО3, HCN, NH4OH, HJ

B) HCI,H2SО4, HNО3, NaOH

C) Н2СО3, H2SО4, H2S, КОН

D) HNO3, H2S, CH3COOH, NH4OH

E) HCN, HJ, HCI, NaOH

4. Активтілік коэффициенті:

A) 

B) 

C) f = a∙c

D) f = С∙M

E) f = a∙M

5. Әрекеттесуші массалар заңы:

A) химиялық реакцияның жылдамдығы - әрекеттесуші заттар концентрацясының көбейтінісіне тура тәуелді.

B) химиялық реакцияның жылдамдығы әрбір 10°С-қа арттырғанда 2-3 есеге артады.

C) реакцияның жылдамдығы бірлік уақытында бірлік көлемімен әрекеттескен зат мөлшерімен анықталынады.

D) химиялық тепе-тендік жүйеге қандай да бір әсер еткенде осы әсер төмендейтін бағытқа ығысады.

Е) химиялық тепе-тендік жүйеге қандай да бір әсер еткенде осы әсер жоғарылайтын бағытқа ығысады.

6. Берілген реакцияның N2+3H2  2NH3 тепе-теңдік тұрақтысы:

А) 

В) 

С) 

D) 

Е) 

7. Ерітінділердің иондық күшінің формуласы:

A) μ =Сі ∙Zi

B) μ =Сі ∙Zi

C) μ =1/2 Сі ∙Zi2

D) μ =1/2 Сі

E) μ = f ∙С

8. Активтілік концентрациясы:

A) a = f ∙ С

B) a = С ∙ M

C) a = M

D) С = f ∙ а

E) 

**Тақырыбы: Әрекеттесуші массалар заңын қышқылдық-негіздік тепе-теңдікке қолданылуы**

**Тақырыптың маңызы:** Заттардың қышқылдық немесе негіздік қасиеттері көбіне аналитикалық реакциялардың бағытын анықтайды. Қышқылдық және негіздік қасиет - қосылыстардың маңызды аналитикалық қасиеттері болып табылады.

Ерітіндіде диссоциацияланғанда Н+ иондарын түзетін заттар қышқылдар деп аталады.

НА Н+ + А-

Бұл процестің тепе-теңдік тұрақтысы Ка тең:



Мұны қышқылдардың диссоциация тұрақтысы деп атайды. Қышқыл күшті болған сайын Ка мәні жоғары болады. Ыңғайлы болуы үшін тұрақтылық көрсеткішін жиі қолданамыз pKa= -lgKa, pKa мәні күшті қышқылдар үшін теріс мән, ал әлсіздер үшін - оң, рКа мәні қышқылдылық төмендеген сайын өседі.

ЭОН қосылысы үшін элементтің электртерістілігі төмендеген сайын,

Э - 0 байланысы арқылы диссоциация жүреді. Бұл жағдайда негіздер туралы айтады

ЭОН Э+ + ОН-

Бұл процестің тепе-тендік константасы Кд мына түрде беріледі:



Кв- негіздің диссоциациялану константасы деп аталады. Кв мәні жоғарылаған сайын негіздің күші өседі:

рК = -lgKв

Кейбір гидроксидтерде Э(ОН)n Э - элементі мен Н - атомдарының электртерістігінің мәндері жақын болса, онда Э-О және О-Н байланыстарында бірдей диссоциация жүруі мүмкін, мұндай гидроксидтер бірдей қышқылдық және негіздік қасиетке ие болады. Олар амфотерлі, екіұдайлы, мысалы HJO амфотерлік қасиет көрсетеді (иодтың электртерістілігі - 2,2, сутектікі - 2,1):

J+ +ОH- HJO H++JO-

рКв = 9,6 рКа = 10,6

Амфотерлік қасиетті Ве(ОН)2, А1(ОН)3, Сг(ОН)3 гидроксидтері де көрсетеді. Сонымен бірге, бұл қасиетті периодтық кестенің орта тұсында орналасқан элементтер көрсетеді.

**Тақырыптың жоспары**

1. Судағы протолиттік тепе-теңдік

2. Қышқылдар мен негіздердің протолиттік ілімі

3. Күшті және әлсіз қышқылдар мен негіздер, олардың рН мен рОН есептеу

4. Көп протонды қышқылдар мен негіздердің рН мен рОН есептеу

5. Тұздардың сулы ерітінділеріндегі протолиттік тепе-теңдік

6. Буферлі жүйелер. Буферлі ерітінділердің рН есептеу

7. Амфотерлі ерітінділердегі тепе-тендік.

**Судағы протолиттік тепе-теңдік**

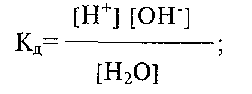
Су полярлы зат ретінде келесі тендеу бойынша ионданады:

2Н2О Н3О++ОН-

немесе келесі түрде

2Н2О Н3О++ОН-

Әрекеттесуші массалар заңы бойынша келесі теңдеумен өрнектеледі:



Бұл шама таза судың электрөткізгіштігін өлшеу арқылы есептелінеді: 25°С - та Кд=1,810-16 тең.

Таза суда және өте сұйылтылған ерітінділерде су молекулалары концентрациясын тұрақты мән ретінде қарастырамыз және ол 1000/18=55,56=10-14

Кд ∙ [Н2О] = [Н+] ∙ [OH-] = KW = 10-14 немесе

Kw= [H+] [ОН-] = 10-14

Kw - автопротолиз константасы немесе ***судың иондық көбейткіші*** деп аталады. 5-ші кестеден көріп тұрғанымыздай, температура өскен сайын Kw өседі, яғни судың диссоциациясы эндотермиялық процесс.

**Әр түрлі температурадағы Kw мәні**

5- кесте

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| t0C | Kw | pKw |
| 0 | 1,2 ∙10"13 | 14,93 |
| 20 | 6,9 ∙ 10"15 | 14,96 |
| 25 | 1,6 ∙10"14 | 14,00 |
| 87 | 2,5 ∙ 10"14 | 13,60 |
| 50 | 5,5 ∙ 10"14 | 13,27 |
| 100 | 5,1 ∙ 10"13 | 13,29 |

-lgKw = pKw теңдеуін қолданған ыңғайлы, өйткені 25°С температурада таза суда [Н+]=[ОН-]=10-7 моль/л болмақ.

Ле-Шателье ережесі ұстанымы бойынша суға қышқыл немесе негіз қосқанда тепе-тендік ығысады. Қышқыл ортада [Н+] >10-7, ал [ОН-] < 10-7 сілтілік ортада кері теңдік орындалады. Есептеу ынғайлы болуы үшін сутектік көрсеткіш pH = -lg[H+] және гидроксилді көрсеткіш pOH = -lg[OH-] шамалары қолданылады. Логарифмдеген соң: рН + рОН=14. Қышқыл ортада рН<7, рОН>7; сілтілік ортада рН>7, рОН<7. Бұл көрсеткіштер бір-бірімен байланысты, негізінде біреуін - рН қолданған дұрыс. Бейтарап ортада сутектік көрсеткіш рН=7. Сутектік көрсеткіш рН сутектің нақты концентрациясының теріс таңбамен алынған логарифмі.

pH=-lg[H+], сол сияқты pOH=-lg[OH-] ic жүзінде рН шамасын химиялық әдіспен индикаторлар пайдаланып немесе индикаторлы қағаздармен, арнаулы аспаптармен (рН-метр) иономермен анықтайды.

**Қышқылдар мен негіздердің протолиттік ілімі**

Қышқылдар мен негіздердің "классикалық" теориясын С.Аррениус өткен ғасырдың соңында ұсынған. Бұл ілім бойынша қышқылдарға иондану нәтижесінде сутек иондарын бөле жүретін қосылыстар, негіздерге - гидроксил иоңдарын түзетін қосылыстар жатады. Мысалы,

қышқыл HC1 Н++ С1-

негіз NaOH Na++ OH-

Бірақ, бұл электролиттік диссоциация ілімі органикалық қосылыстардың, мысалы, аминдердің, амидтердің т.б. қышқылдық-негіздік қасиеттерін түсіндіре алмады. Сонымен қатар, жоғарыда көрсетілген қосылыстардың сусыз сұйықтары қышқылдық, не негіздік қасиет көрсететіні түсініксіз болды.

1923ж Бренстед және ағылшын химигі Лоури қышқылдар мен негіздердің протолиттік ілімін ұсынды. Протолиттік ілім бойынша, қышқылдар дегеніміз иондану нәтижесінде протондар түзетін, ал негіздер протонды қосып алатын қосылыстар.

Протолиттік теория ілеспелі қышқылдар мен негіздер деген ұғымды енгізді. Мысалы, НВr-қышқыл протонды (Н+) бөліп шығарып - ілеспелі негіз түзеді, ал (Вч-) - қышқыл ортада протонды қосып алып оған ілескен қышқылды түзеді. Көптеген қосылыстар протонды қосып та алады, бөліп те шығарады. Мысалы НСО3- протонды бөліп шығарып, қышқыл рөлін атқарады; қышқыл ортада протонды қосып алып - негіздік қасиет көрсетеді.

НСО3- Н++СОз2- (қышқыл, сілтілік ортада)

СО32- +2Н+ Н2СО3 (негіз, қышқылдық ортада)

Мұндай қосылыстарды амфотерлі немесе амфолиттер деп атайды. Қышқылдық-негіздік әрекеттесулердің барлық реакцияларында, қышқылдан негізге протондар қайтымды тасымалданады олар жаңа бөлшектер жұбын түзеді, олардың біреуі қайтадан протон беруге, екіншісі оны қабылдап алуға бейім.

қышқыл1 Н++ негізі

негіз2 +Н+ қышқыл2

қышқыл1+ негіз2  негіз1+қышқыл2

Мысалы: НС1+Н2О С1+Н3О+

қ1 + н2 н1 + қ2

Протондардың ауысуымен сипатталатын реакцияларды протолиттік реакциялар деп, ал түзілетін тепе-теңдікті протолиттік тепе-тендік деп атайды.

Протолиттік ілімде еріткіштің протолизі маңызды орын алады. Мысалы, су мына тендеу бойынша протолизденеді:

Н2О+Н2О Н3О++ОН-

Бұл кезде судың 1 молі қышқыл - протон түзеді, екіншісі - негіз протонды қосып алады. Бұл жағдайда жаңа қышқыл Н3О+ және жаңа негіз ОН- түзіледі .

Сулы емес еріткіштер де су сияқты сольваттанған-протонға және анионға протолизденеді. Орыс ғалымы Н.А. Измаилов сулы емес электролиттер ілімінің дамуына үлкен үлес қосқан. Мысалы:

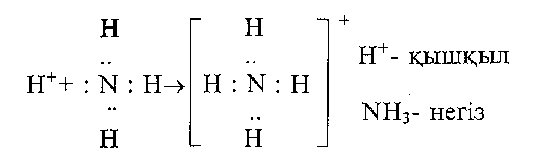
С2Н5ОН+С2Н5ОН С2Н5ОН2++С2Н5О-

Қышқылдар мен негіздерді мұндай еріткіштерде еріткенде олардың арасында протолиттік реакция жүреді:

НС1 + С2Н5ОН С2Н5ОН2+ + С1-

Протолиттік ілімнің кемшілігі – бұл теория протонмен әрекеттеспейтін қосылыстардың қышқылдық-негіздік қасиеттерін түсіндіре алмады.

Льюис ілімі бойынша қышқыл дегеніміз жұп электрон қосып алып коваленттік байланыс түзетін қосылыс: негіздер осы коваленттік байланыс түзу үшін жұп электрондарын бере алатын қосылыстар. Мысалы, Льюис бойынша:



Льюис теориясы бойынша тотығу-тотықсыздану, кешен (комплекс) түзу процестері қышқылды-негіздік реакцияларға жатады. Бұл өте жалпылама түсінік, сондықтан бұл оның кемшілігі болып табылады.

Қышқылдар мен негіздер туралы жалпы түсінікті Қазақстан ғалымы М.И.Усанович ілімі берді. Усановичтің ілімі бойынша, қышқылдар дегеніміз катиондарын беріп аниондармен немесе электрондармен әрекеттесетін қосылыстар; негіздер-аниондарын немесе электрондарын беріп катиондармен әрекеттесетін қосылыстар.

Усанович ілімі бойынша тотығу-тотықсыздану реакциялары да қышқылды-негіздік реакцияларға жатады:

2Fe3++ Sn2+ 2Ғе2++ Sn4+

қ1 н2 н1 қ2

Протолиттік ілім бойынша қышқылдар үш түрге бөлінеді:

1) бейтарап - HAn (HC1,HNО3);

2) катионды қышқылдар - BH+(NH4+, C5H5NH2+);

3) анионды қышқылдар – HAn- (HSО4-, Н2Р04-).

Бұл қышқылдардың барлық түрі протонды бөліп шығарады:

NH4+ NH3 + H+

Протолиттік ілім бойынша негіздер де үш топқа бөлінеді:

1) бейтарап В (NH3, C6H5N);

2) катионды В (А1ОН2+∙5Н2О; ZnOH+∙5H2О);

3) анионды A (HSО4-,OН-).

Бұл қосылыстар протондарды қосып алады, мысалы:

NH3+ H+ NH4+

Полипротонды қышқылдар мен негіздердің протолизі сатылап жүреді:

Н3РО4 + Н2О Н2РО4- + Н3О+ І-сатысы

Н2РО4- + Н2О НРО42- + Н3О+ ІІ-сатысы

НРО42- + Н2О РО43- + Н3О+ ІІІ-сатысы

Сонымен, протондар қатысында жүретін қышқылдардың (немесе негіздердің) еріткішпен әрекеттесу процесін протолиз реакциясы деп атайды.

**Күшті және әлсіз қышқылдар мен негіздер, олардың рН мен рОН есептеу**

Күшті қышқылдар мен негіздерді суда еріткен кезде ерітіндіде ионданбай қалатын молекулалар жоқ деп санауға болады, яғни толық ионданады.

НА+Н2О Н3О++А-

Тепе-тендік оңға ығысқан және гидроксоний иондары анион концентрациясына тең:

[Н3О+] = [А-]

Гироксоний ионы су диссоциациясынан пайда болады

Н2О + Н2О Н3О+ + ОН-

яғни оның қышқыл мен судың иондану процесіндегі жалпы концентрациясы гидроксоний иондарының концентрацияларының қосындысына тең:

[Н3О+] = [А-] + [ОН-]

Бірақ су диссоциациясындағы гидроксоний иондарының концентрациясы, күшті қышқыл иондары диссоциацияланғандағы концентрациядан бірнеше есе кіші

[Н3О+] = [А-] = СнА

pH = -lgCHA

Бір негізді күшті қышқылдардың гидроксоний иондарының концентрациясы, оның бастапқы концентрациясына тең.

Бір негізді күшті негіздер (сілтілер) үшін:

pOH = -lg[OH-] = -lgCнег

Жоғары концентрациялы күшті электролиттердің рН мен рОН есептегенде, Н+ және ОН- иондарының активтілік мөндерін қолдану қажет:

pH= -lgaH+ = -lgн+ ∙ Сн+ және

pOH = -lgaOH- = -lg fОН- ∙ С ОН-

Әлсіз қышқылдар сулы ерітінділерде келесі теңдеу бойынша диссоциацияланады:

НА Н+ + А-

Әрекеттесуші массалар заңы бойынша:



Динамикалық тепе-теңдік орнағанда:

Сдис= [Н+] = [А-] = С0∙

[НА] = С0 - Сдис= С0 - С0 = С0 (1--)

алынған мәнді, қышқылдардың диссоциациялану константасы өрнегіне қойсақ, онда:

 болмақ

Әлсіз қышқыл үшін 0 сондықтан теңцеудегі l - α ≈ l деп есептеуге болады:



Бұл теңдеу Оствальдтың сұйылту заңы деп аталады. α мәнін [Н+]= С0∙α тендеуге қойып, әлсіз қышқылдардың концентрациясын келесі тендеу бойынша есептейді:

[Н+]2 = Ка ∙С0

алынған теңдеуді логарифмдейді:



Сұйылтылған қышқылдардың рН есептеу теңдеуін алады:



Мұндағы рКа-қышқылдың диссоциациялану константасының теріс ондық логарифмі.

Әлсіз негіз үшін: ВОН В+ + ОН- [ОН-]2 = Кв∙С0





*Есеп:* 0,5н СН3СООН (К = 1,810-5) ерітіндісінің рН есепте.

***Шешуі:*** 

pH = -lg3,010-3= 2,52

***Есеп.***0,01н СНзСООН ерітіндісінің иондану дәрежесі 4,2%. Осы ерітіндінің рН есепте.

*Шешуі:* СН3СООН + Н2О СН3СОО- + Н3О+

Сн3о+ = α∙С = 0,042∙0,01= 4,2 ∙10-4 моль/л



pH = -lgСн3о+ = -lg4,2-10-4 = 3,38

*Есеп.* 0,01М HCN ерітіндісінің рН есепте. Khcn = 6,2-10-10

*Шешуі:* HCN + H2О H3О+ + CN-

;



pH = -lg[H3O+] = -lg2,4910-6 = 5,60

**Көп протонды қышқылдар мен негіздердің рН және рОН есептеу**

Көп протонды қышқылдар мен негіздер сатылап ионданады. Мысалы, үш негізді фосфор қышқылы үш саты бойынша диссоциацияланады:

1. Н3РО4 Н+ + Н2РО4-;

2. Н2РО4  Н+ + НРО42-;

3. НР042- Н+ + РО43-

Әрбір сатының диссоциация тұрақтысын жеке жазуымызға болады. Диссоциация константасы алдыңғыларынан 4 - 6 есе кіші болады.

Фосфор қышқылы үшін рКа1,= 2,15, рКа2= 7,2 және рКа3= 12,3 яғни Ка1 >Ка2 >Ка3.

Ал ерітіндінің рН-ы мына теңдеумен анықталады:



*Есеп:* 0,1н Н3Р04 ерітіндісінің рН-ы нешеге тең?



*Шешуі:* 

pH = -lg[H+] = -lg 2,710-2 = l,56

**Тұздар ерітінділеріндегі тепе-теңдік**

Еріген заттың сумен алмасу реакциясына түсіп, яғни диссоциацияланған иондардың судың Н+ немесе ОН- иондарымен әрекеттесуін гидролиз деп атайды. Сулы ерітіндіде көптеген тұздар гидролизге ұшырайды, мұнда сутек иондарының концентрациясы өзгереді. Әлсіз қышқыл мен күшті негізден, күшті қышқыл мен әлсіз негізден, сондай-ақ әлсіз қышқыл мен әлсіз негізден түзілген тұздар гидролизге ұшырайды. Күшті қышқыл мен күшті негізден түзілген тұздар гидролизге ұшырамайды.

Сулы ерітіндіде иондарға ыдыраған тұздар гидролизінің механизмі олардың гидратты қабықшасымен әрекеттесуімен анықталады. Гидролиздің сипаты мен дәрежесі қаншалықты күшті болса, гидролиз сонша шабытты да, тез жүреді.

Катиондар су молекулаларымен донорлы - акцепторлы байланыспен байланысқан. Катиоңдардың акцепторлық қабілеті олардың зарядының артып, мөлшерлерінің кемуіне тәуелді өседі.

Әлсіз акцепторлар-сілтілік және сілтілік жер элементтерінің катиондары.

Екі және үш зарядты катиондар (Cu2+, Fe2+, Fe3+, А13+ т.б) күшті акцепторлар болып табылады және су молекулаларымен гидроксо-аквокомплекстер түзе әрекеттеседі, яғни орта қышқылдық болады.

Гидролизге тұздардың үш түрі ұшырайды:

1. Күшті негіз және әлсіз қышқылдан түзілген тұздар. Мұндай тұздарда гидролиз анион арқылы жүреді. Ортаның қасиеті сілтілік, рН>7 болады. Мысал ретінде натрий ацетатының гидролиздену процесін қарастыруға болады:

CH3COONa + HOH CH3COOH + NaOH

СН3СОО- + НОН СН3СООН + ОН-

Жалпы түрде қарастырса:

An-+ НОН НАn + ОН-

Осы жүйеге әрекеттесуші массалар заңын колданып, тепе-тендік константасын жазуға болады:





Кт.т[Н2О]-тұрақты шама, оны гидролиз константасы деп атайды, Кгидр деп белгілейді, сонда:



Егер гидроксил иондарының концентрациясын судың иондық күші арқылы белгілесек онда:

ал қатынас 

Мұнан, күшті негіз және әлсіз қышқылдан тұратын тұздың гидролиз тұрақтысы, гидролиз нәтижесінде түзілген қышқылдың диссоциациялану тұрақтысына кері тәуелді:



Гидролиздену дәрежесі:



Мұндай тұздардың рН мына теңдеу бойынша есептеледі:



2. Әлсіз негіз және күшті қышқылдан түзілген тұздардың гидролизі. Бұл жолы гидролиз катион арқылы жүреді. Ортаның қасиеті қышқылдық болады, рН < 7. Мысал ретінде NH4C1 тұзын қарастыруға болады:

NH4Cl + HOH NH4OH+HCI

NH4+ + HOH NH4OH +Н+ немесе

NH4++ HOH NH3 +H3О+

Жалпы түрде:

Kt+ + НОН KtOH + Н+

Осы тепе-теңдікке әрекеттесуші массалар заңын қолданып, оның константасын анықтауға болады:





[H+] = Kw / [OH-]

Осы шаманы гидролиздену константасына қойып мына тендеуді алуға болады:



ал  сонда 

Сонымен, тұздың гидролиздену константасы судың иондық көбейтіндісі мен гидролиз нәтижесінде түзілген негіздің иондану константасына тәуелді. Гидролиз дәрежесі:



Мұндай тұз ерітінділерінің рН келесі теңдеу бойынша есептелінеді:



3. Әлсіз қышқыл және әлсіз негіздің әрекеттесуінен түзілген тұздардың гидролизі. Гидролиз катион және анион бойынша жүреді. Ерітінді ортасы бейтарап, рН ≈ 7 болады.

Тұздардың бұл түріне аммоний ацетатын жатқызуға болады.

CH3COONH4+H2О CH3COOH+NH4OH

NH4++CH3COO-+H2O NH4OH+CH3COOH

Жалпы түрде:

Kt++An-+H2О KtOH+HAn

Тепе-теңдік константасы:

; 



Мұндай тұздардың гидролиздену константасы судың иондық константасының гидролиз нәтижесінде пайда болған әлсіз негіз бен әлсіз қышқылдың иондану константаларының көбейтіндісіне қатынасымен анықталады. Гидролиздену дәрежесі.

Мұндай тұздардың рН мына теңдеу бойынша есептелінеді:



Кейбір жағдайда гидролиз реакциялары талдауды орындауға кедергі жасайды. Сондықтан гидролизді арттыру және төмендету тәсілдерін (6- кесте) білген жөн болады.

**Тұздар гидролизіндегі есептеулер**

6- кесте

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Гидро-лизденуші тұздардың түрлері | Кгидр | αгидр | [Н+] | [ОН-] | рН |
| Әлсіз  қышқыл  және  күшті  негізден  түзілген  тұз |  |  |  |  |  |
| Әлсіз  негіз  және  күшті  қышқылдан  түзілген  тұз |  |  |  |  |  |
| Әлсіз  қышқыл  мен  әлсіз  негізден  түзілген  тұз |  |  |  |  |  |

**Буферлі жүйелер. Буферлі ерітінділердің рН есептеу**

**Буферлі жүйелер деп** қышқылдың немесе сілтінің аз мөлшерін қосқанда, сонымен қатар сұйылтқанда, сутек иондарының концентрациясы, яғни рН өзгермейтін ерітінділерді айтады.

Адам ағзасындағы рН деңгейін сақтап тұру буферлі жүйелердің көмегімен жүзеге асырылады.

Буферлі ерітінділер әдетте әлсіз қышқыл мен күшті негіз тұзының қоспасынан (СН3СООН+СН3СООNa ацетатты буферлі қоспа) немесе әлсіз негіз бен оның күшті қышқыл тұзының қоспасынан (NH4OH+NH4CI аммиакты буферлі қоспа) тұрады. Сонымен бірге, әлсіз қышқылдардың қышқыл және орта тұздарының (NaHCО3+Na2CО3 карбонатты буферлі қоспа) немесе екі қышқыл тұздарының қоспасы (NaH2PО4+NaHPО4 фосфатты буферлі қоспа) буферлік қасиет көрсетеді (7-ші кесте).

**Маңызды буферлі ерітінділер**

7- кесте

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Буферлі жүйе** | **Құрамы** | **рН** |
| Ацетатты | CH3COOH+CH3COONa | 4,75 |
| Формиатты | HCOOH+HCOONa | 3,74 |
| Фосфатты | Na2HPО4+NaH2PО4 | 7,2 |
| Карбонатты | NaHCО3+Na2CО3 | 6,35 |
| Аммонийлі | NH4ОH+NH4C1 | 9,25 |

Буферлі ерітіндіге қышқыл не сілті қосқанда, не болмаса оларды сұйылтқанда рН өзгермей тұрақты болуын ***буферлік әсер***деп атайды.

Әлсіз қышқыл мен оның сілтілік тұзынан тұратын буферлі ерітіндіге (CH3COOH+CH3COONa) күшті қышқыл қосқандағы оның буферлік әсерін былай түсіндіреді: Күшті қышқылдың Н+ иондары тұздың аниондарымен байланысып, әлсіз қышқылдың диссоциацияланбайтын молекулаларын түзеді. Мысалы:

CH3COONa + HCl CH3COOH + NaCl

ал күшті негіз қосқанда ОН- иондары Н+ қосылып Н2О молекулаларын түзеді:

СН3СООН + NaOH CH3COONa + H2О

Әлсіз негіз бен оның тұзынан тұратын ерітіндінің NH4OH+NH4CI буферлік әсерін былай түсіндіреді:

Күшті қышқыл қосқанда

NH4ОH + HCl NH4Cl + H2O

Күшті негіз қосқанда

NH4CI + NaOH NH4OH + NaCl

Буферлі ерітінділердің белгілі шамада рН-ты ұстау қасиеті де міне осында жатыр.

Буферлік әсерді су, ондағы еріген қышқыл (негіз) және тұз арасындағы теңдіктің сақталуымен түсіндіреді. Ерітіндіге әлсіз қышқылдың тұзын қоссақ, ол қышқылдың диссоциациясын тежейді, ал егер әлсіз қышқыл (ерітіндіде) қоссақ, тұздың гидролизденуін тежейді. Мысал ретінде әлсіз қышқыл мен оның тұзынан тұратын буферлі қоспаны қарастырайық. Әлсіз қышқыл ерітіндіде былай диссоциацияланады:

НAn Н+ + An-

Әрекеттесуші массалар заңы бойынша әлсіз қышқылдың электролиттік диссоциация тұрақтысын былай жазады:





Мұндағы [НАn] - диссоциацияға ұшырамаған қышқыл молекулаларының тепе-теңдік концентрациясы [НАn] = СНAn; ал [А-]-тұз және қышқыл диссоциацияланғанда түзілетін аниондардың тепе-тендік концентрациясы, шартты түрде [А-]= Стұз десек, онда жоғарыдағы теңдеуге тепе-теңдік концентрация мәндерін қойып, оны логарифмдесе, жалпы түрде

мынаған келеді:



Негіздік буферлі жүйелердің рН былай есептеледі:



Бұл теңдеулерден байқайтынымыз, берілген құрамдағы буферлік ерітіндінің рН қышқыл және тұз немесе негіз және тұз концентрацияларының қатынасымен анықталады, сондықтан оларды сұйылтқанда ерітінді рН өзгермейді. Себебі ерітінді көлемі өзгергенде әр құрамдастың (компоненттің) концентрациясы бірдей өзгереді.

**Есеп:** 1л 0,4 моль құмырсқа қышқылы мен 1,0 моль натрий формиатынан тұратын буферлік қоспаның оны сұйылтқанға дейін және 50 есе сұйылтқаннан кейін рН анықтаңыз. рКнсоон = 3,75.

*Шешуі:*



50 есе сұйылтқан соң Снсоон = 0,450 - 8,010-3,



Ерітінді рН өзгермейді.

Буферлік әсердің сақталу шегін буферлік сыйымдылықпен береді. Ол біртіндеп күшті қышқыл не негіз қосқанда буферлі ерітіндінің өзінің рН-ын тұрақты етіп сақтап қалу қасиетін анықтайды.

***Буферлік сыйымдылық деп***1л буферлі ерітіндінің рН-ын бір бірлікке өзгерту үшін оған қосуға қажетті күшті қышқылдың (НСІ) не күшті негіздің (NaOH) эквивалентті концентрациясын айтады. Буферлік сыйымдылықты В мына теңдеумен есептейді:



С - күшті қышқылдың не негіздің эквивалентінің мольдік массасының саны (концентрациясы). Буферлі сыйымдылық буферлі ерітінділер компоненттерінің табиғатына және жалпы концентрацияларына, олардың концентрацияларының қатынастарына тәуедді. Буферлі ерітінді компоненттерінің концентрациялары неғұрлым жоғары және компонент концентрацияларының қатынастары 1 санына жақындаса, буферлік сыйымдылық соғұрлым жоғары болады. Егер  тең болса, буферлік сыймыдылық ең жоғары мәнге ие болмақ.

Буферлі ерітінділердің буферлік қасиеттер көрсететін аймағы рН=рК ± 1 арасында орналасады.

Бұл қатынастар үшін



және  тең болады.

Демек, берілген қышқыл және тұз (немесе негіз және тұз) жұбынан рН мәні рК1 аралығындағы буферлі ерітінділерді дайындауға болады.

Егер Сқыш= Стұз болса, онда рН = рК. Мысалы: рКсн3соон = 4,75 болса, бұл буфердің буферлік әсері 3,75 - 5,75 аралығында орналасқан болады.

Буферлі жүйелер сапалық және сандық талдауда ерітіндінің рН-ын бірқалыпты сақтау үшін кең пайдаланылады. Мысалы, Ва2+ катионын Sr2+ мен Са2+-ден калий дихроматымен бөлген кезде ацетатты буферді қолданады.

Көптеген органикалық реагенттермен жүретін, түсі әртүрлі реакциялар ерітіндінің белгілі бір рН мәнінде жүреді. Мысалы, Ni2+ катионын диметилглиоксиммен анықтағанда реакция аммиакты буфер ортасында жүреді.

Буферлік жүйелердің адам ағзасы үшін маңызы жоғары. Адам қаны буферлік жүйелерге жатады. Адам ағзасында, әсіресе, бүйректің бөліп шығару және өкпенің тыныс алу қызметтері үшін буферлік жүйелердің маңызы жоғары (8- кесте).

**Ерітінділердің рН-ын есептеуге арналған формулалар**

8- кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***№*** | ***Электролиттің түрі*** | ***Өкілдері*** | ***Есептеу формулалары*** |
| 1 | Күшті қышқыл | НСI, H2SO4, HCIO4 т.б. | рН = - lg [Н-] |
| 2 | Күшті негіз | NaOH, KOH, Са(ОН)2 т.б. | рН=14- lg [ОН-] |
| 3 | Әлсіз қышқыл | CH3COOH, HCN т.б. |  |
| 4 | Әлсіз негіз | NH4OH т.б. |  |
| 5 | Әлсіз қышқыл және оның тұзының еріті-нділерінің қоспасы (қышқыл буфер) | СН3СООН+СНзCOONa т.б. |  |
| 6 | Әлсіз негіз және оның тұзы ерітінділерінің қоспасы (негіздік буфер) | NH4OH+NH4CI |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 7 | Әлсіз негіз және  күшті қышқылдан түзілген тұз | ҒеСІз, АІСІз,  CuS04 т.б. |  |
| 8 | Әлсіз қышқыл және күшті негізден түзілген тұз | Na2C03, KF т.б. |  |
| 9 | Әлсіз қышқыл және әлсіз негізден түзілген тұз | (NH4)2C03, AI2S3 т.б. |  |

**Амфотерлі ерітінділердегі тепе-теңдік**

Ерітінділердегі бірқатар заттар қышқылдық та, негіздік те қасиет көрсетеді. Мұндай қасиеттерді амфолиттер - су, этанол, кейбір металдардың гидроксидтері АІ(ОН)3, Zn(OH)2 және т.б. қышқыл тұздардың аниондары (H2SО4-, НСО3- және т.б.) көрсетеді. Мысалы, алюминийдің гидроксиді немесе гидрокарбонаты қышқылмен де, негізбен де әрекеттеседі:





Жалпы түрдегі ВН амфолиті қышқылдық және негіздік түрде ионданады:



қышқыл түрі негіздік түрі

Қышқылдық константа:



Негіздік константа:



Мұндағы [ВН2+] = [В-], онда [OH-] = Kw / [H+]



[ВН] қысқартып, табамыз:





Қышқылдық және негіздік қасиеттеріне байланысты қышқылдық-амфотерлі және негіздік-амфотерлі қосылыстар деп бөлінеді. Мысалы, Рb(ОН)2 негіздік-амфотерлі қосылысқа жатады, себебі: Кв=1∙10-3, ал [Ғе(Н2O)6]3+ қышқылдық-амфотерлі КА=0,610-2.

Медицина мен фармацияда органикалық амфолиттердің маңызы жоғары. Оларға аминофенолдар, аминоспирттер және амин қышқылдары жатады.

**Негізгі қағидалар**

- Су полярлы зат ретінде келесі теңдеу бойынша ионданады:

2Н2О Н3О+ + ОН-,

немесе келесі түрде

Н2О Н+ + ОН-,

Әрекеттесуші массалар заңы бойынша, бұл келесі теңдеумен өрнектеледі:



- 1923ж. Бренстед және ағылшын химигі Лоури қышқылдар мен негіздердің протолиттік ілімін ұсынды. Протолиттік ілім бойынша, қышқылдар дегеніміз иондану нәтижесінде протондар түзетін, ал негіздер протонды қосып алатын қосылыстар.

- Күшті қышқылдар мен негіздерді суда еріткен кезде ерітіндіде ионданбай қалатын молекулалар жоқ деп санауға болады, яғни толық ионданады.

- Көп протонды қышқыддар мен көп қышқылды негіздер сатылап ионданады. Мысалы, үш негізді фосфор қышқылы үш саты арқылы диссоциацияланады.

1. Н3РО4 Н+ + Н2РО4-,

2. Н2РО4- Н+ + НРО42-,

3. НРО42- Н+ + РО43-

- Еріген заттың сумен алмасу реакциясына түсіп, яғни диссоциацияланған иондардың судың Н+ немесе ОН- иондарымен әрекеттесуін гидролиз деп атайды.

- Буферлі жүйелер деп қышқылдың немесе сілтінің аз мөлшерін қосқанда, сонымен қатар сұйылтқанда, сутек иондарының концентрациясы, яғни рН өзгермейтін ерітінділерді айтады.

- Буферлі ерітіндіге қышқыл не сілті қосқанда, не болмаса оларды сұйылтқанда рН өзгермей тұрақты болуын буферлік әсер деп атайды.

- Буферлік сыйымдылық деп - 1л буферлі ерітіндінің рН бір бірлікке өзгерту үшін қажетті болатын күшті қышқыл (НСІ) не күшті негіздің (NaOH) эквивалентті молярлы концентрациясын айтады. Буферлік сыйымдылықты В мына теңдеумен есептейді:



- Ерітінділерде бірқатар заттар қышқылдық та, негіздік те қасиет көрсетеді. Мұндай қасиеттерді амфолиттер - су, этанол, кейбір металдардың гидроксидтері АІ(ОН)3, Zn(OH)2 және т.б. қышқыл тұздардың аниондары HSО4-, НСО3- және т.б. көрсетеді.

**Бақылау сұрақтары**

1. Судың иондық көбейткіші дегеніміз не?

2. Қышқылдар мен негіздердің протолиттік іліміне түсініктеме (түрлі теориялар жайында) беріңіз.

3. Қышқылдар мен негіздердің диссоциациясын көрсетіңіз.

4. рН және рОН-қа түсініктеме беріңіз.

5. Күшті және әлсіз қышқылдарға мысалдар келтіріңіз және олардың рН-ы мен рОН-н қалай есептейді?

6. Көп протонды қышқылдар мен негіздердің рН мен рОН қалай есептейді?

7. Тұздар гидролизі дегеніміз не?

8. Қандай тұздар гидролизге ұшырайды?

9. Гидролиз дәрежесі және гидролиз тұрақтысы дегеніміз не?

10. Гидролизденуші түздардың рН есептеу формулаларын беріңіз.

11. Буферлі ерітінділер дегеніміз не?

12. Қышқылдық буферлі ерітінділерге мысалдар келтіріңіз және олардың рН қалай есептейміз?

13. Негіздік буферлі ерітінділер, олардың рН қалай есептейміз?

14. Буферлі сыйымдылық дегеніміз не?

15. Буферлі әсер ету аймағын қалай анықтайды?

16. Буферлі ерітінділердің медицина мен фармацияда қандай маңызы бар?

**Тест тапсырмалары**

1. Күшті қышқыл үшін рН есептеу теңдеуі:

A) pH = l/2 lg Сқ

B) рН = lg 1/СҚ

C) pH = -lg Сқ

D) pH= 14-lg Сқ

Е) pH = -lg Сн

2. Күшті негіз үшін рН есептеу теңдеуі:

A) pH = 14 - lgCнег

B) рН = 14 - 1/2 lg Снег

C) pH = +lg [ОН-]

D) pH = l/2 1gCнег

E) рН = 14-2 lg Cосн

3. Судың иондық көбейтіндісінің мәні болады:

A) Kw=[H+] [OH-]

В) 

C) 

D) Kw= [ОН-]

Е) Kw=[H+]2 [OH-]

4. Гидроксил тобы көрсеткішінің теңдеуі:

A) pOH = -lg [H+]

В) 

C) pOH = -lg[OH-]

D) pOH = lg[H+]

E) рОН = 1gСқыш

5. Сутек ионы көрсеткішінің теңдеуі болады:

A) pH = -lg [H+]

В) 

С) 

D) pOH = -lg[Cнег]

E) pH = l/2 1g[0H-]

6. [Н+] = 1∙10-4 моль/л болғандағы рН мәні болады:

A) рН = 2

B) рН = 10

C) рН = 4

D) рН = 8

E) рН = 9

7. [Н+] = 10-3 моль/л болғандағы рОН мәні болады:

А) рОН = 9

В) рОН = 11

C) рОН = 3

D) рОН = 13

E) рОН = 10

8. [Н+]=10-8 моль/л болғандағы [ОН-] концентрациясы тең болады:

A) 1∙10-5

B) 1∙10-4

C) 1∙10-6

D) 1∙10-8

E) 1∙10-3

9. 25°С судың иондық күші:

A) 1∙10-14

B) 1∙1014

C) 1∙10-7

D) 1∙107

E) 14

10. Протолиттік теория бойынша лион ионына жатады:

A) H2SО4

B) HSО4-

C) С2Н5СО-

D) СН3СОО-

E) S2-

11. Қд=1,810-5 (рК=4,76) болатын 0,1М сірке қышқылының рН шамасы тең:

A) 2,88

B) 3,55

С) 1,0

D) 10,5

Е) 5,0

12. Буферлі жүйеге жатады:

A) Na2HPО4+NaH2PО4

B) NH4OH+H3PО4

C) Na2HPО4+K2PО4

D) CH3COOH+NH4OH

E) CH3COOH+HCOOH

13. Буферлі жүйеге жатады:

A) NH4OH+NaOH

B) HCOOH+HCOONa

C) HCI+NaCI

D) H2SО4+NaOH

E) NH4OH+HCI

14. Ацетатты буферлік жүйенің рН-ы 4,75-ке тең болады, мына компоненттер ... қатынасында.

A) 2:1

B) 3:1

C) 1:2

D) 2:2

Е) 2:3

15. Концентрациясы 0,1 моль/л (1:1) бірдей мөлшердегі CH3COOH+CH3COONa рН тең болады (Кқыш= 1,8510-5):

А) 1,0

В) 2,0

С) 3,5

D) 4,0

Е) 4,7

16. Гидролиз кезінде бейтарап орта беретін тұз ...

A) CH3COONH4

B) Na2S

C) AgNО3

D) AICI3

E) NH4CI

17. Тұз үшін гидролиз тек анион арқылы жүреді:

A) CH3COONH4

B) NaCI

C) CH3COONa

D) NH4CI

E) Na2SО4

18. Тұз ерітіндісіндегі рН>7 болатыны:

A) CH3COONH4

B) ҒеСІ3

C) CH3COONa

D) NH4CI

E) NaCI

19. NH4CI тұзы гидролизінің константасы:

A) 

B) 

C) 

D) 

E) 

20. CH3COONa тұзы гидролизінің константасы ... болады.

A) 

B) Кг = KwC

C) 

D) 

E) 

**Тақырыбы: Әрекеттесуші массалар заңын тотығу-тотықсыздану тепе-тендігіне қолданылуы және аналитикалық химиядағы орны**

**Тақырыптың маңызы:** Тотығу-тотықсыздану реакциялары реакцияға қатысушы бөлшектердің біреуі электрондарын беруімен (тотығу) және оларды екінші бір бөлшектің қабылдап алуымен (тотықсыздану) ерекшеленеді. Кез-келген химиялық реакциялар сияқты тотығу-тотықсыздану реакциясы да қайтымды болып табылады. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының өту бағыты тотықтырғыш пен тотысыздандырғыштың қалыпты (нормальды) электродтық потенциалдарының мәнімен анықталады. Маңызды бейорганикалық тотықтырғыш және тотықсыздандырғыштарға төмендегі заттар жатады:

**Тотықтырғыштар:** О2, О3, Н2О2, HNО3, КСІО3, K2Cr2О7, KMnО4, КJO3, MnO2, Na2O2, Na2S2O8, NaBiO3, (NH4)2S2O8, РЬO2.

**Тотықсыздандырғыштар:** Aктив металдар, Н2, HJ, H2S, H2SO3, Na2S2O3.

Аналитикалық химияда тотығу-тотықсыздану реакцияларының маңызы ерекше, оның ішінде сапалық талдауда пайдаланылатын реакциялардың көбі тотығу-тотықсыздану процестерімен байланысты, себебі осы процесс нәтижесінде тұнба түзіледі, ерітіндінің түсі өзгереді, газ бөлінеді, т.б. өзгерістер болуы мүмкін. Тотығу-тотықсыздану процестері сандық талдауда да кеңінен қолданылады.

Медицина мен фармациядағы маңызына келетін болсақ, тотығу-тотықсыздану реакциялары адам ағзасында және жан-жануарларда жүретін зат алмасу процесінде және энергия айналымында маңызды қызмет атқарады.

Ағзадағы тағамдық заттардың диссимиляциясының негізгі кезеңдерін қарастыру барысында ағзаны энергиямен қамтамасыз етудің 99% ондағы тотығу-тотықсыздану процестерінің үлесіне тиетіні белгілі болды. Сонымен қатар, тотығу-тотықсыздану реакциялары көмегімен ағзадағы метаболизм нәтижесінде түзілетін кейбір улы заттардың ыдырауы да жүреді.

Дәрі-дәрмектердің фармациялық қасиеттері және сақтау мерзімін анықтау, олардың тотығу-тотықсыздану қасиеттерімен тығыз байланысты.

**Тақырыптың жоспары**

1. Тотығу-тотықсыздану реакциясы туралы негізгі түсініктер

2. Тотығу-тотықсыздану потенциалы

3. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының жүру бағыты

4. Тотығу-тотықсыздану потенциалына түрлі жағдайлардың әсері

5. Редокс тепе-теңдігінің константасы

6. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының аналитикалық химиядағы маңызы

**Тотығу-тотықсыздану реакциясы туралы**

**негізгі түсініктер**

***Тотығу-тотықсыздану реакциялары дегеніміз*** электрондардың бір атомдардан, молекулалардан, иондардан екіншілеріне ауысуымен байланысты жүретін процестер. Электронды беріп жіберетін бөлшектер-*тотықсыздандырғыштар,* электронды қосып алатын бөлшектер- *тотықтырғыштар* болады. Сол себепті процесс барысында тотықсыздандырғыш электронды беріп жіберіп, өзінің оң тотығу дәрежесін жоғарылатады, ал тотықтырғыш электронды қосып алып, тотығу дәрежесін төмендетеді.

Cu2+ + Zn0  *→* Cu0 + Zn2+

Zn электрондарын мыс(II) иондарына береді, сондықтан ол тотықсыздандырғыш, ал Cu2+ электрондарды қосып алып тотықтырғыш қасиет көрсетеді.

Жартылай реакциясын жазатын болсақ:

Zn0 - 2 → Zn2+ тотықсыздандырғыш, тотығады

Сu2+ + 2 → Сu0 тотықтырғыш, тотықсызданады

Электрондардың ауысуы екі әдіспен жүруі мүмкін: химиялық және электрохимиялық.

Электрондардың химиялық жолмен ауысуын заттың сапалық өзгерістерінен байқауға болады (заттың түсі өзгереді, не газ бөлінеді немесе тұнба түзіледі).

Электрондардың электрохимиялық әдіспен ауысуы гальваникалық элементтер жұмысының нәтижесінде өтеді.

**Реакцияның химиялық энергиясын электр энергиясына айналдыратын құрал гальваникалық элемент** **деп аталады.** Бұл кезде тотықсыздандырғыш электрондары өткізгіш арқылы тотықтырғышқа көшіп, жүйеде электр тоғын немесе гальваникалық элементтердің электр қозғаушы күшін (ЭҚК) туғызады.

ЭҚК = Е0ох - Е0Red

Тотыққан және тотықсызданған редокс-жұптардың стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалдарының айырымын реакцияның **электр- қозғаушы** **күші**деп атайды.

**Тотығу-тотықсыздану потенциалы**

Жалпы және қысқартылған түрде тотығу-тотықсыздану реакциясын төмеңдегідей етіп көрсетеді.

Ох1 + Red2 Red1 + Ох2

бұл екі жартылай реакциядан тұрады:

Ох1 + n Red1

Red2 - n Ох2

Мынадай редокс процестерін қарастырайық

Ғе3+ + е- Ғе2+

тотыққан түрі - темір(III)иондары, тотыксызданған - темір(II)

МО4- + 8Н+ + 5е- Мп2+ + 4Н2О

тотыққан түрі перманганат - ион, тотықсызданған түрі Мn (ІІ) ионы. Тотығу-тотықсыздану потенциалының Е пайда болуын металл электроды мысалында қарастырайық.

Металл пластинкасы-жолақшасын суға немесе аттас иондары бар ерітіндіге енгізетін болсақ (суретті қара), металдың бетінен ион - атомдары аздаған мөлшерде болса да ерітіндіге ауысады, ал суда ол иондар гидратталып ерітіндіде қалады. Металл пластинканың бетінен катиондар ерітіндіге ауысады да пластинка теріс зарядталады. Сонымен қатар ерітіндідегі иондар үнемі қозғалыста болуына байланысты металл бетімен жанасып, тартылу күшінің әсерінен пластинканың сыртқы бетінде адсорбцияланып ұсталып қалады. Осы себептен ерітіндідегі катиондар мен беткі қабаты теріс зарядталған пластинканың арасында электростатикалық тартылу күші пайда болады да, металл пластинкасының ерітіндімен жанасқан шекарасында қос электрлік қабат түзіледі (2-сурет), ол металл - электролит ерітіндісі шекарасында электр потенциалының секірісін тудырады.

Zn

ZnSO4

CuSO4

Cu

2-сурет. Мырыш электроды Мыс электроды

Бұл металл - электролит ерітіндісі шекарасындағы потенциалдар айырымын немесе электр потенциалдар секірісін ***электродтық потенциал (Е)*** деп атайды.

Ерітіндіге енгізілген металдың заряд шамасы мен таңбасы оның табиғатына тәуелді болады. Егер де катионның гидратталу энергиясы кристалл торының энергиясынан жоғары болса, бірінші сәтте ерітіндіге ауысқан иондар саны пластинкаға кері тартылған иондардан көп болады да металл пластинкасының беті теріс зарядталады. Кристалл торының энергиясы гидратталу энергиясынан жоғары болса, металдың беті оң зарядталады. Демек, өз тұзының ерітіндісіне батырылған металдарды оң немесе теріс потенциалы бар электрод деп қарастыруға болады. Потенциал (Е) шамасы мен таңбасы металдың қасиетіне, кристалл торының энергиясына, ерітіндідегі аттас иондар концентрациясына тәуелді болады. Потенциал шамасының концентрацияға тәуелділігін 1889ж. Нернст келесі теңдеумен өрнектеген:

Мұндағы, Е - металдың электродтық потенциалы;

Е0 - металдың стандартты потенциалы;

n - металдың берген немесе қосып алған электрондар саны;

R- әмбебап (универсал) газ тұрақтысы 8,314 Дж/моль∙град

F - Фарадей саны, 96500К

Т- 273 + t0C

Электродтық потенциалдың шын мәнін өлшеу мүмкін емес, сондықтан оны салыстырмалы электрод арқылы өлшейді. Салыстырмалы электрод ретінде стандартты (нормальды) сутек электроды қолданылады.

Стандартты сутек электроды: Pt - пластинкасына электролиз арқылы платинаның ұнтағы қондырылған, ол 1,0н H2SО4 ерітіндісіне батырылып

l МПа газ күйінде сутек жіберіледі. Pt өз бетіне сутекті өте жақсы адсорбциялап, сутек электродының ролін атқарады, яғни:

Н2 2Н0 2Н+

осылай дайындалған сутек электродының потенциалын нольге тең деп алып, салыстырмалы электрод ретінде пайдаланады. Нормальды сутек электродынан басқа да салыстырмалы электродтар бар, оларға хлор-күміс, каломельді т.б. жатады.

Кез-келген электродты стандартты сутекті электродымен қосып гальваникалық элемент алуға болады, оның электр қозғаушы күшін милливольтметрмен немесе потенциометрмен өлшеуге болады. Мысал ретінде мырыш - сутекті гальваникалық элементін қарастыруға болады. Мырыш электродының ролін 1н ZnSО4 ерітіндісіне батырылған мырыш пластинкасы атқарады.

Мырыш электродын стандартты (нормальды) сутек электродымен қосқан кезде тізбекте электр тоғы пайда болады, оны милливольтметрмен немесе потенциометрмен өлшейді. Бұл гальваникалық элементтің сұлбасын келесі түрде өрнектейді:

(-) Zn ZnSО4 H2SО4 (Н2) Pt (+)

Мұнда, мырыш - анод, сутекті электрод - катод қызметін атқарады. Бұл кезде анодта мырыш тотығады, яғни мырыш пластинкасы ериді:

Zn° -2e → Zn2+

ал катодта Н+ тотықсызданады:

2Н+ + 2е →Н2

жалпы түрде:

Zn+2H+ Zn2++H2

Электрондар мырыш электродынан сутек электродына ауысатын болғандықтан Zn2+/ Zn жұбының потенциалын шартты күйде теріс таңбалы шама деп алынған EZn2+/Zn0 = -0,76B. Осы сияқты басқа да гальваникалық элементтерді қарастыруға болады (9- кесте).

**Стандартты тотығу-тотықсызданупотенциалдары**

9- кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Жартылай реакциясы*** | ***E,0B*** | ***Жартылай реакциясы*** | ***E,0B*** |
| Ag++e-→Ag | +0,799 | J3-+2e-→3J- | +0,545 |
| АІ3++3е-→АІ | -1,669 | JO3-+6H++4e -→ J2+3H2O | + 1,354 |
| AsO43++2H2O+2e-→AsO2+4OH- | -0,670 | J2+2e- →2J- | +0,621 |
| 2AsO43-+10H++4e- →As2О3+5H2О | + 1,270 | Mn2++2e-→Mn | 1,180 |
| AsО43-+8H++5e-→As+ +4H2О | +0,648 | MnО4-+2H2О+3 e-→ MnО2+4ОH- | +0,588 |
| As+3H++3e-→AsH3 | -0,608 | MnО4-+4H++3e-→MnО2+2H20 | +1,695 |
| Bi3++3e-→Bi | +0,215 | MnО4-+8H++5e-→Mn2++4H2О | + 1,507 |
| BiOCI+2H++3e→Bi+ +Н2О+С1- | +0,160 | MnО2+4H++2e-→Mn2++2H2О | + 1,230 |
| Br2+2e-→2Br- | +1,090 | NО3-+2H++e-→NО2+ +H2О | +0,775 |
| BrО3-+3H2О+6e-→Br+ +6ОH- | +0,610 | NО3-+2H++2e-→NО2-+H2О | +0,835 |
| HBrО3+5H++6e-→ Br-+3H2О | +1,420 | NО2-+2H++e-→NO+H2О | + 1,202 |
| [Ce(S04)3]2-+ e-→Ce3++ +3SО42 | + 1,440 | NО2-+7H++6e-→NH3+2H2О | +0,783 |
| СІ2+2e-→2С1- | + 1,350 | 2NO+4H++4e-→N2+2H2О | + 1,678 |
| Cr3++2e-→Cr2+ | -0,410 | N2+6H++6e-→2NH3 | +0,057 |
| Cr2О72-+14H++6e-→ 2Cr3++7H2О | + 1,330 | O2+4H++4e-→2H2O | + 1,229 |
| CrО42-+7H++3e-→ CrOH2++3H2О | + 1,400 | PbO2+4H++2e-→ Pb2++2H2O | 1,455 |
| Cu2++2e-→Cu | +0,340 | Pb4++2e → Pb2+ | +1,694 |
| F2+2e-→2F- | +2,870 | S042-+4H++2e-→ h2so4+h2o | 0,170 |
| Fe3++2e-→Fe2+ | +0,770 | SO42-+H2O+2 e-→ S032-+2OH- | -0,430 |
| Fe2++2e-→Fe0 | -0,440 | SO42-+8H++8e-→ S2-+4H2O | +0,149 |
| [Fe(CN6]3++e-→ [Fe(CN6]4- | +0,360 | S2O62-+2e-→2S2O32- | +0,219 |
| 2H++2e-→H2 | +0,000 | Sb5++2e-→Sb3+ | +0,818 |
| H2O2+2H++2e-→2H2O | +1,776 | Sn4++2e-→Sn2+ | +0,154 |
| 2Hg2++2e-→Hg22+ | +0,910 | Sn2++2e-→Sn | -0,136 |
| Hg2++2e-→2Hg | 0,790 | Zn2++2e-→Zn | -0,763 |

Тотығу-тотықсыздану жұбы бірдей агрегаттық күйдегі формалардан тұруы мүмкін. Мысалы, Ғе3+/Ғе2+, Sn4+/Sn2+, MnО4-/Mn2+ т.б. Бұл жұптармен де гальваникалық элемент құрастыруға болады. Осылардың бірінің Fe3+/Fe2+ гальваникалық элементінің сұлбасын жазсақ:

(-) Pt (H2) | H2S04 | | Fe3+ | Fe2+| Pt (+)

ал жүретін химиялық реакция:

2Fe3+ + H2 2Fe2+ + 2H+

Стандартты потенциалы

Е0Fe3+/Fe2+ = 0,77В тең

Осындай тотыққан және тотықсызданған түрлері бар ерітінділердегі электрод-ерітінді шекарасында пайда болған потенциалды тотығу-тотықсыздану потенциалы деп атап, Нернст-Петерс тендеуімен өрнектейді.





**Тотығу-тотықсыздану реакцияларының**

**жүру бағыты**

Тотығу-тотықсыздану реакциясының бағыты электр қозғаушы күшінің таңбасымен анықталады.

ЭҚК = Е0ох - Е0Red

Егерде ЭҚК > 0, бұл жағдайда тура реакция жүреді, ал ЭҚК < 0 онда кері реакция жүреді. Мысалы:

Сu2+ + Zn →Cu0 + Zn2+

E0 Zn2+/ Zn0= - 0,76B E0Cu2+/ Cu0 = + 0,34В

ЭҚК= (+0,34)-(-0,76) = 1,10В.

ЭҚК > 0, яғни тура реакция жүреді.

ЭҚК неғұрлым жоғары болса, соғұрлым химиялық реакцияның жылдамдығы жоғары.

**Тотығу-тотықсыздану потенциалына түрлі**

**жағдайлардың әсері**

**1. Концентрацияның әсері.** Нернст тендеуі тотығу-тотықсыздану потенциалының редокс жұбының концентрацияға тәуелді екендігін көрсетеді, сондықтан [Red] және [Ох] концентрацияларын өзгертіп жүйенің нақтылы (реалды) потенциалының шамасын өзгертуге болады.

**2. Ерітіндінің иондық күшінің әсері.** Ерітіндінің иондық күшінің өзгеруі иондардың активтік коэффициенттерін өзгертеді, ол реалды стандартты потенциалдың өзгеруіне әкеліп соғады. Мысалы, Се4+/Се3+ редокс жұбының стандартты потенциалы келесі теңдеумен анықталады:



егер иондық күші μ = 0,1 тең болғанда

fCe4+=0,065 fCе3+=0,18 сонда



Ерітіндінің иондық күші μ = 0,001 тең болғанда

fCe4+ = 0,588 fCе3+ = 0,738



Сонымен, ерітіндінің иондық күші өзгергенде жүйенің реалды стандартты потенциалы көп өзгермейді.

**3. Тотығу-тотықсыздану потенциалына ерітінді рН-ның әсері**

Ерітіндінің рН-ның мәні көбіне оттекті қосылыстардың тотығу-тотықсыздану шамасына әсер етеді. Мысалы, мына тотығу-тотықсыздану жартылай реакциясын қарастырсақ:

-5е-

Мn2++4Н2O Мn0-4+8Н+

Тотығу-тотықсыздану потенциалы мына теңдеумен анықталады:



яғни бұл жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалы ерітіндінің рН-на тәуелді.

**4. Кешенді қосылыстар түзу процесінің әсері**

Тотығу-тотықсыздану процестері жүрген кезде комплексті қосылыстар түзілу реакцияларының жүруі мүмкін. Бұл процестер де потенциалдың шамасына әсер етеді. Кейде потенциал оң мәннен теріс мәнге айналады, бұл тотығу-тотықсыздану потенциалының тұрақтылық (немесе тұрақсыздық) константаларына тәуелді екендігін керсетеді.

**5. Тұнба түзілуінің әсері**

Егер потенциал анықтаушы ион тұнба түзетін болса, электродтық потенциал тұнба түзуші реагенттің концентрациясына және ЕК тәуелді болады.

**Редокс тепе-теңдігінің константасы**

Кез-келген тотығу-тотықсыздану реакциялары белгілі тепе-тендік орнағанша жүреді. Тотығу-тотықсыздану реакциясының тереңдігін тепе-тендік константасы сипаттайды.

Мысал ретінде мына реакцияны қарастырайық:

2Fe3++Sn2+ 2Fe2++Sn4+

Осы тепе-тендікке әрекеттесуші массалар заңын пайдаланып тепе-тендік константасын жазуға болады:



Fe2+-le-→Fe3+ 2 E0 Fe3+/ Fe 2+ = +0,77B

Sn4++2e-→Sn2+ 1 E0Sn 4+/ Sn 2+ = +0,15B

Тотығу-тотықсыздану потенциалы тең болады:





Жүйеде тепе-теңдік орнаған кезде екі жартылай реакциялардың тепе-теңдік потенциалдары бір-біріне тең болады:









Жалпы түрде:



Мұндағы, n1, n2 тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысатын электрондар санының кіші арифметикалық көбейтіндісі.

Енді мынадай реакцияны қарастырайық:

Fe3+ + Hg0 → Fe2+ + Hg2+

E0Hg2+/Hg0 = +0,79B



Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдік константасынан мынадай қорытынды жасауға болады. Егер константаның шамасы бірден көп болса, онда тура реакция жүреді, константа шамасы бірден аз болса, онда кері реакция жүреді. Тотығу-тотықсыздану константасы реакцияның толық жүруін сипаттайды, егер де К>108 болса, онда химиялық реакция 99,99% жүреді.

**Тотығу-тотықсыздану реакцияларының аналитикалық химиядағы маңызы**

Тотығу-тотықсыздану реакциялары сапалық және сандық талдау әдістерінде қолданылады.

1. Тотығу-тотықсыздану реакциялары түрлі тұнбаларды еріту үшін пайдаланылады. Мысалы:

3CuS+8HN03=3Cu(NО3)2+3S↓+2NO+4H2О

2. Катиондарды бір-бірінен бөлу үшін қолданылады. Мысалы, хром (ІІІ) катионын басқа катиондардан бөлу үшін сілтілік ортада сутек пероксидімен тотықтырады:

СгО2-+2ОН- -3е- СгО42-+2Н+

3. Зерттелетін қоспада тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштарды болжау үшін қолданылады.

4. Тотығу-тотықсыздандыру реакцияларын көбінесе ұқсастыру үшін пайдаланады. Мысалы, Мn2+ катионын перманганатқа дейін тотықтырып, оның таңқурай түсінен анықтайды.

Мn2+ + 4Н2О МnО4- + 7Н+

Тотығу-тотықсыздану процестері сандық талдауда да кеңінен қолданылады. Мысалы, титриметрияда, электроанализ, полярография, потенциометрия тағы басқа әдістер де тотығу-тотықсыздану процестеріне негізделген.

**Негізгі қағидалар**

- Тотығу-тотықсыздану реакциялары реакцияға қатысушы бөлшектердің біреуі электрондарын беруімен (тотығу) және оларды екінші бір бөлшектің қабылдап алуымен (тотықсыздану) ерекшеленеді.

- Дәрі-дәрмектердің фармациялық қасиеттері және сақтау мерзімін анықтау олардың тотығу-тотықсыздану қасиеттерімен тығыз байланысты.

- Электронды беріп жіберетін бөлшектер-тотықсыздандырғыштар, электронды қосып алатын бөлшектер-тотықтырғыштар болады. Сол себепті процесс барысында тотықсыздандырғыш электронды беріп жіберіп, өзінің оң тотығу дәрежесін жоғарылатады, ал тотықтырғыш электронды қосып алып, тотығу дәрежесін төмеңдетеді.

- Потенциал шамасының концентрацияға тәуелділігін 1889ж Нернст келесі тендеумен өрнектеген:





- Электродтық потенциалдың шын мәнін өлшеу мүмкін емес, сондықтан оны салыстырмалы электрод арқылы өлшейді. Салыстырмалы электрод ретінде стандартты (нормальды) сутек электроды қолданылады.

- Тотығу-тотықсыздану реакциясының бағыты электр қозғаушы күшінің таңбасымен анықталады.

- Кез-келген тотығу-тотықсыздану реакциялары белгілі тепе-теңдік орнағанша жүреді. Тотығу-тотықсыздану реакциясының бағытын тепе-теңдік константасы сипатайды.

**Бақылау сұрақтары**

1. Тотығу-тотықсыздану реакциялары дегеніміз не?

2. Тотықтырғыштар және тотықсыздандырғыштар дегеніміз не?

3. Гальваникалық элемент дегеніміз не?

4. Электродты потенциал қалай есептелінеді?

5. Қос электрлік қабаттың пайда болу механизімін түсіндіріңіз.

6. ЭҚК дегеніміз не?

7. Нернст теңдеуін жазып, түсіндір.

8. Тотығу-тотықсыздану потенциалына әсер ететін жағдайларды түсіндір.

9. Тотығу-тотықсыздану реакциясының жүру бағытын анықтауды түсіндір.

10. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының маңызы қандай?

**Тест тапсырмалары**

1. Гальваникалық элемент:

A) реакцияның химиялық энергиясын электр энергиясына айнал-

дыратын құрал

B) реакцияның электр энергиясын химиялық энергияға айналдыр-

атын құрал

C) электрондар санын өлшейтін құрал

D) зарядтар санын өлшейтін құрал

2. ЭҚК тең болады:

A) ЭҚК = Е0Ох - Е red

B) ЭҚК = E0red - E0 Ох

C) ЭҚК 

D) ЭҚК 

E) ЭҚК = lgE00x

3. Нернст теңдеуі:

A) 

B) 

C) 

D) 

E) 

4.Тотықсыздану процесі:

A) Cr2О72- → Сr3+

B) СrО2 → Сr42-

C) СrО42- → Cr2О72-

D) Сr+2 → Сr3+

E) Сr3+ → Сr2О42-

5. Сr-ға тән тотығу дәрежелері:

А) +2;+3;+6;

B) +3; -3

C) +3; +6

D) -3; +3

E) +1; +6

6. К2Сг2О7 қосылысындағы Cr - ның тотығу дәрежесі ... тең болады.

A) +4

B) +3

C) +6

D) +2

E) +1

7. КСІО3 қосылысындағы хлордың тотығу дәрежесі ... тең болады.

A) +7

B) +5

C) +2

D) +4

Е) +3

8. Тотығу процесі:

A) МnО4- → Мn2+

B) МnО42- → МnО2

C) МnО4- → МnО2

D) МnО- → МnО

Е) МnО2 → МnО4-

**Тақырыбы: "Тұнба-ерітінді" типті гетерогендік тепе-теңдік**

**Тақырыптың маңызы:** Егер жүйе екі не одан да көп фазадан тұрса, онда мұндай жүйе гетерогендік (біртекті емес) болып табылады. Мұндай фазалар газдар, сұйықтар, қатты заттар бола алады. Осыған сәйкес келесі жүйелерге бөлінеді: газ-сұйық, газ-қатты, сұйық-сұйық және сұйық-қатты.

Фазааралық процестер тұнба түзілгенде және ерігенде, затты айдағанда, булағанда, зат бір сұйық фазадан екіншісіне өткенде, қатты денелердің бетіне адсорбцияланғанда, қатты денелерден шаймалаған кезде (экстракциялағанда) пайда болады.

Фазааралық процестердің аналитикалық химияда маңызы жоғары: олар бөлуде, анықтауда кеңінен қолданылады.

Оның арасында тұндыру реакциялары сапалық және сандық талдауда көп қолданылады. Катиондар мен аниондарға сапалық реакциялар жасағанда көбіне тұнбалы реакциялар пайдаланылады.

Тұндыру процестері құрамы күрделі қоспаларды бөлуде, гравиметриялық талдауда және тұндыра титрлеу әдісінде көп қолданылады.

**Тақырыптың жоспары**

1. Тұнбаның түзілуі

2. Ерігіштік көбейтіндісі және ерігіштік

3. Тұнбалардың ерігіштігіне түрлі жағдайлардың әсері

4. Сатылап тұндыру

5. Тұнбаларды еріту процестері.

**Тұнбаның түзілуі**

Химиялық реакциялардың нәтижесінде байқалатын негізгі аналитикалық эффектілердің бірі - тұнбаның түзілуі. Егер тұнба боялған болса онда оларды көзбен көріп, оңай байқауға болады.

Заттардың аз ерігіштігі және олардың тұнбаға түсу қабілеттілігі, тұнбаға түсуші иондардың қасиеттеріне тәуелді.

Зарядтары бірдей иондар қосылыстарының ерігіштігінің төмендеуі, ион радиусының өсуі мен электростатикалық сипатының (z2/r) кемуіне байланысты. Мысалы, кальций, стронций және барий сульфаттарының радиусының өсуі мен z2/r мәнінің төмендеуіне орай олардың ерігіштігі кемиді (10- кесте).

**Заттар ерігіштігінің тұнбаға түсуші иондардың**

**қасиеттеріне тәуелділігі**

10- кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **№** | **Сульфаттар** | **Ион радиусы, нм** | **z 2/г** | **Ерігіштік**  **моль/дм3** |
| 1 | CaSО4 | 0,104 | 38,5 | 4,74 ∙ 10-3 |
| 2 | SrSО4 | 0,120 | 33,3 | 7,27 ∙ 10-4 |
| 3 | BaSО4 | 0,138 | 29,0 | 1,02 ∙ 10-5 |

Бұлзандылық келесі қосылыстар тобындағы сульфидтерде, галогенидтерде, селенидтерде т.б. байқалады.

Тұнбалар тез поляризацияланатын және үлкен радиусты катиондар мен аниондардың әрекеттесуінен оңай түзіледі. Көбіне тұнбаны р-элементтерінің оттекті қышқыл қалдықтары түзеді: СО32-, РО43-, SiО32-, SО32-, AsО43- т.б.

Ковалентті байланыс күшейген сайын аниондар оңай поляризацияланады.

Тұнбаны бөлшектерінің өлшем өзгерісіне орай кристалдық және аморфты деп бөледі.

Тұнбаның қасиеті оның химиялық құрамы мен гранулометриялық сипаты (тұнба бөлшегінің пішімі мен өлшемі) арқылы анықталады.

Егер тұнба сұйықпен жанасып тұрса, ол үлкен не кіші дәрежеде сұйық фазаға өтеді, белгілі бір уақыттан соң тепе-тендік орнайды. Бұл тепе-тендікті жалпы түрде қарастырсақ:

AnBm nAm+ + mВп-,

ЕК(АпВw) = [Аm+]п [Вn-]m = ИК

ИК-иондар көбейтіндісі.

Бұл тепе-теңдіктен мынадай қорытынды жасауға болады:

1. Егер нашар еритін электролит иондарының концентрациясының иондық көбейтіндісі ерігіштік көбейтіндісінен төмен болса (ИК<ЕК), онда ерітінді қанықпаған, мұндай жағдайда тұнба түзілмейді.

2. Егер нашар электролиттің иондық көбейтіндісі оның ерігіштік көбейтіндісінен жоғары болса (ИК>ЕК), онда ерітінді аса қанық болғаны. Жүйеде тепе-теңдік орнаудан бұрын тұнба түзіледі.

3. ИК=ЕК тең болған кезде, ерітінді қанық. жүйеде динамикалық тепе-тендік орын алады. Егер иондардың концентрациясы өзгеретін болса, тепе-тендік екі жақтың біріне ығысады.

Тұнба түзілудің шартты жағдайын ескеру үшін тұнба түзілудің шартты константасын β пайдаланады:



Егер шартты константаның мәні бірден төмен болса, онда тұнба түзілмейді.

**Ерігіштік көбейтіндісі және ерігіштік**

Ерітіндіде тұнба түзілгенде, тұнба мен ерітінді арасында химиялық тепе-теңдік орнайды. Зат молекуласының біраз бөлігі тұнбадан ерітіндіге өтіп иондарға ыдырайды. Сонымен қатар белгілі бір уақытта ерітіндіден тұнбаға басқа молекулалар өтеді. Бұл тепе-теңдік процесстер тұнба түзілу константасымен сипатталады. Мысалы, қорғасын сульфатының тұнбасы мен ерітіндісі мынадай тепе-тендік күйде болады:

PbSО4(қ) Pb2++SО42-

 Бұл тепе-теңдіктегі тұнба концентрациясын тұрақты деп қабылдап, концентрациялық ерігіштік көбейтіндісін былай жазуымызға болады.



мүндағы, Kc ∙[PbSО4]=[Pb2+][SО42-]=EKС

Реакция коэффиценттерін есепке ала отырып жалпы түрде жазсақ:

mА + nВ AmBn(к),

ЕКС = [А]m [В]n

Нашар еритін электролиттің қанық ерітіндісіндегі иондар концентрациясының көбейтіндісі белгілі температурада тұрақты шама, оны ерігіштік көбейтіндісі **(ЕКС)** деп атайды.

Бұл константаны ерігіштік константасы деп атауға да болады, себебі оны анықтайтын еріген заттың концентрациясы. Мысалы:

EK(AgCI) = [Ag+][CІ-] = l,78 ∙ 10-10

Кейде ерігіштік көбейтіндісінің орнына оның көрсеткішін пайдаланады:

pEK = -lgEK

Ерігіштік көбейтіндісі активті концентрациялар арқылы өрнектелсе оны термодинамикалық ЕКа деп атайды. Мысалы:

AnBm nА + mВ;

ЕКа = an (A) ∙am (B) = Cn(A) ∙Cm(B) = fn (А) ∙fm (В)

ЕКС= fn (А)∙ fm (В)

ЕКа = ЕКс∙ fn (А) ∙ fm (В) = АК.

ЕКа - термодинамикалық ерігіштік көбейтіндісі; АК - активтілік көбейтіндісі.

Өте нашар еритін электролиттерде (μ→О және f→l) термодинамикалық және концентрациялық ерігіштік концентрациялары бір-біріне тең болады. Керісінше электролиттің ерігіштігі жоғары болса, онда f бірге тең болмайды, бұл кезде ЕКс ≠ ЕКа.

Тұнба құрамында бірнеше компоненттер болса ЕК барлық компоненттер концентрациясының көбейтіндісіне тең. Мысалы, MgNH4PO4

EK=[Mg2+][NH4+][P043-]

Егер тұнба құрамында бірдей иондар бірнеше болса (ЕК) ерігіштік көбейтіндісінің формуласында бұл иондар концентрациясын сол ионның санына тең дәрежеде алады. Мысалы, Са3(Р04)2

ЕК(Са3(Р04)2)=[Са2+]3[Р043-]2

**Ерігіштік дегеніміз** - қатты заттың ерітіндіге ауысып, гомогенді жүйе түзуі. Мысалы, АВ қосылысының қанық ерітіндісін қарастыратын болсақ:

АВ А + В

Бұл теңдеуден 1 моль АВ еріген кезде 1 моль А және 1 моль В түзілетінін көруге болады, яғни [A]=SAB, [B]=SAB моль/л, ал SAB - АВ қосылысының молярлық ерігіштігі.

EKАВ=[A][B]=SАВ · SАВ= S2АВ

бұдан 

Егер нашар еритін электролиттің құрамы күрделі болса:

AmBn mA + nВ, онда

ЕК = [А]m [В]n;



[А]= mSAmBn; [B]= nSAmBn

EK=[mS]m [nS]n = mmnnSm+n

онда, 

Мысалы, Ag2CrО4 тұнбасы үшін (ЕК=1,44·10-12; m=2; n=l) ерігіштік тең:



Қосылыстың ерігіштігі неғұрлым төмен болса, еру процесі соғұрлым баяу жүреді. Бинарлы электролиттердің ЕК арқылы оның ерігіштігін білуге болады. Мысалы, барий тұздары тұнбаларының (сульфаты, карбонаты және оксалаты) ЕК мәні ең төмені барий сульфатыныңкі, осыған сәйкес оның ерігіштігі де ең төмені болады; барий сульфатының ЕК = 1,05·10-10, S = l,0210-5; барий карбонатының ЕК = 5,9310-9, S = 7,7010-5; барий хроматының ЕК = 1,4910-7, S = 3,810-4.

Ерігіштікке түрлі жағдайлар (еріткіш пен еритін заттың табиғаты, температура т.б.) әсер етеді. Мысалы, температура артқан сайын тұнбаның ерігіштігі артады. Ерігіштікке байланысты барлық электролиттерді үш топқа бөледі: нашар еритін < 1 ∙ 10-4 моль/л

орташа еритін < 1∙ 10-2 моль/л

жақсы еритін > 1 ∙ 10-2 моль/л

***Есеп:***Барий сульфатының ерігіштік көбейтіндісі 1,110-10 тең. Осы қосылыстың ерігіштігін есептеңіз.

*Шешуі:* BaSО4 Ba2+ + SО42-





BaSО4 ерігіштігін (г/л) анықтау үшін оның молярлық ерігіштігін оның молярлық массасына көбейту керек.

Sг/л= l,05 ∙10-5 ∙ 233,4 = 2,45·10-3

**Тұнбалардың ерігіштігіне түрлі жағдайлардың әсері**

Тұнбалардың ерігіштігіне түрлі жағдайлар әсер етеді, соның ішінде ерітіндідегі аттас иондардың мөлшері, күшті электролиттердің қатысы т.б.

**1. Аттас иондардың ерігіштікке әсері**

Егер нашар еритін электролиттің қанық ерітіндісіне аттас ионы бар қосылыс қосатын болса, қосылыстың иондық көбейтіндісі артады. Ерітінді аса қанық болып еріген заттың бір бөлігі тұнбаға түсе бастайды. Мысалы, CaS04 ерітіндісіне біртіндеп H2SO4 концентрлі ерітіндісін қосса, CaSО4 тұнбаға түсе бастайды:

CaSО4 Ca2++ SО42-

H2SО4  2H+ + SО42-

SО42- мөлшері артық болғасын тепе-теңдік CaS04 түзілу бағытына қарай ығысады,

[Ca2+][SО42-] > EKCaSO4

артық мөлшерде

ИК (CaSO4)>EK (CaSO4)

ЕК ережесіне сәйкес, CaSO4-ның H2SO4 ерітіндісіндегі ерігіштігі су ерітіндісіне қарағанда төмен. Яғни ерігіштік аттас иондар қатысқанда төмендейді, нашар еритін электролит толық тұнбаға түсуі үшін тұнбаға түсіруші реагентті 1,5 есе артық қосады.

Аттас иондар нашар еритін электролиттердің ерігіштігін төмендетеді және қосылыстың толық тұнбаға түсуіне мүмкіндік туғызады.

2*.* **Бөгде электролиттердің әсері (әр аттас иондардың әсері).** Тұнбаға бөгде электролит қосса тұнбаның ерігіштігі өседі. Мұны тұздар эффектісі деп атайды. Бөгде электролит қосқан кезде ерітіндінің иондық күшінің мәні артады, ал активтілік коэффициенті кемиді, ерігіштік жоғарылайды. Мысалы, CaSО4 Ca2++SО42- жүйесіне KNО3 →K++N03- қосса, онда алдындағы тепе-теңдік иондар түзілу жағына ығысады, себебі KNО3 қосқанда иондардың концентрациясы өседі, бұл ерітіндінің иондық күшін арттырады, ал f-төмендейді. Сонда,



ЕК(СаSО4) - тұрақты шама, f мәні KNО3 қосқанда төмендейді, ал иондардың концентрациясы ерітіндіде артады. Әртүрлі электролиттер түрлі әсер етеді, себебі ерітіндінің иондық күші иондар концентрациясымен қатар иондар зарядына да тәуелді.

**3. Тұнбаға түсіруші реагенттің артық мөлшерінің әсері.** Көбіне қосылысты толық тұнбаға түсіру үшін реагенттің 50% артық мөлшері қосылады. Бұл шамадан жоғары болса, онда тұнба реагенттің артық мөлшерінде еруі мүмкін. Мысал ретінде Рb2+ катионының гидроксид күйінде тұнбаға түсу процесін карастыруға болады:

[Pb(H2О)n]2+ +2ОН- Рb (ОН)2↓+nН2О

гидроксид иондарының артық мөлшерінде:

Рb(ОН)2↓+2ОН- [Рb (ОН)4]2-

Сондықтан, Рb(ІІ) толық тұнбаға түсіру үшін ерітіндінің белгілі рН болуы керек.

**Сатылап тұндыру**

Аналитикалық химияда бір тұнба түзуші реагент көптеген иондармен тұнба түзетіндігін кездестіруге болады. Мысал ретінде топтық реагенттерді қарастыруға болады. Иондар үстіне топтық реагентті қосқанда тұнбаға түсу процесі қалай жүреді? Бұл сұраққа ерігіштік көбейтіндісіне сүйеніп жауап беруге болады, тұнбаға түсу кезегі және толық тұнбаға түсу ерігіштікпен сипатталады. Мысал ретінде калий хроматы мен натрий хлоридіне күміс иондарымен әсер еткенде хромат та, хлорид те тұнбаға түседі. Қандай кезекпен тұнбаға түсетіндігі ерігіштік көбейтіндісіне байланысты.

СІ- + Ag+ AgCІ EKAgСІ = 1,78 ∙10-10

CrО42- + 2Ag+ Ag2CrО4↓ EK Ag2CrО4 = 2 ∙10-12

Тұнбаға бірінші болып ерігіштігі төмені түседі, сондықтан ерігіштігін салыстырайық.





Сонымен бірінші болып тұнбаға AgCI, содан соң Ag2CrО4 түседі. Оны қалай байқаймыз, басында тұнба ақ түсті, одан соң қызыл кірпіш түске ауыса бастайды.

**Тұнбаларды еріту процестері**

Тұнбалар еру үшін ерітіндідегі иондар көбейтіндісі олардың ерігіштік көбейтіндісінен төмен болуы тиіс. Оны ерітіндідегі иондардың концентрациясын төмендету арқылы, яғни сұйылту, нашар диссоциацияланатын қосылысқа айналдыру, газ бөле ыдырайтын немесе комплекстерге, немесе тотығу-тотықсыздану реакциялары нәтижесінде еріту арқылы жүзеге асыруға болады.

***1. Ерітіндіні сұйылту нәтижесінде тұнба түзетін иондардың концентрациясын төмендету.*** Ол үшін иондардың концентрациясын заттың ерігіштігіне тең болғанша сұйылтады. Мысалы, ЕКLiOH= 410-2 оның ерігіштігі  моль/л тең. Сонымен 1л ерітіндіде 0,2 моль LiOH ериді, ал LiOH-нің 1 молін еріту үшін оның көлемін қандай мөлшерге дейін сұйылту керек? Ол үшін:

0,2 моль — 1л

1,0 моль — х 

Сонымен, құрамында 1 моль бар 1л ерітіндіні 5,0 л дейін сұйылту қажет.

***2. Тұнбаны нашар диссоциацияланатын қосылыс түзу нәтижесінде еріту.*** Еру процесін түсіну үшін мына мысалды қарастыруға болады:

Мn(ОН)2↓+ 2Н+ Мn2++ 2Н2О

Бұл жүйенің тепе-теңдік константасы мына теңдеумен анықталады:



осы теңдеуге [ОН-]2 көбейтіп және бөліп, мына теңдеуді алуға болады:



Егер тепе-теңдік константасы Кт.т >1 болса, онда тура реакция жүреді;  аралығында болса, онда реакция еріткіш реагенттің артық мөлшерінде жүреді;  онда реакция жүрмейді:



яғни, алдында көрсетілген шарт бойынша тұнба ериді, яғни иондану константасы неғұрлым төмен болса, тұнба соғұрлым жақсы ериді.

***3. Тұнбаны газ бөле ыдырайтын қосылысқа айналдыру.*** Газ бөле жүретін реакцияда тепе-теңдік тұнбаның еру жағына қарай ығысады. Мысалы:

СаСО3(к) + 2НСІ → СаСІ2 + Н2СО3

Н2СО3 → Н2О+ СО2(г)



Сондықтан да әлсіз қышқылдар тұздарының тұнбалары минералды қышқылдарда ериді, мысалы:

FeS(к) + 2HCI FeCI2 + H2S(г)

***4. Тұнбаларды кешенді қосылыстар түзу нәтижесінде ерітуге болады.***Мысалы:

AgCІ(к) + 2NH3 [Ag(NH3)2]+ + СІ-



яғни AgCI аммиактың артық мөлшерінде ериді, ал күміс иодиді аммиактың концентрлі ерітіндісінде ерімейді:

AgJ(к) + 2NH3 → [Ag (NH3)2]+ +J-

KT-T = 1,510-9

**3. *Тұнбаларды тотығу-тотықсыздану реакциялары нәтижесінде еріту.*** Тұнбаның бір немесе екі ионы да тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатынасса, онда оның еруі жүреді. Мысалы, CuS-дің HNО3-мен әрекеттескенде сульфид иондарының тотығуы жүреді де тұнба ериді:

3CuS(қ) +8HNO3→3Cu(NO3)2+3S(қ)+2NO(r)+4H2O

KT-T = 4,17 ∙ 1040

яғни CuS азот қышқылында ериді, еру процесі аяғына дейін жүреді.

**Негізгі қағидалар**

- Химиялық реакциялардың нәтижесінде байқалатын негізгі аналитикалық эффектердің бірі- тұнбаның түзілуі.

- Фазааралық процестердің аналитикалық химияда маңызы жоғары: олар бөлуде, анықтауда және табуда кеңінен қолданылады.

- Тұнбалар тез поляризацияланатын және үлкен радиусты катиондар мен аниондардың әрекеттесуінен оңай түзіледі. Көбіне тұнбаны р-элементтерінің оттекті қышқыл қалдықтары түзеді: СО32-, РО43-, Si032-, SO32-, AsО43- т.б.

- Тұнбаны бөлшектерінің өлшемінің өзгеруіне қарай кристалдық және аморфты деп бөледі.

- Нашар еритін электролиттің қанық ерітіндісіндегі иондар концентрациясының көбейтіндісі белгілі температурада тұрақты шама, оны ерігіштік көбейтіндісі (ЕКС) деп атайды.

- Ерігіштік дегеніміз - қатты заттың ерітіндіге ауысып, гомогенді жүйе түзуі.

- Ерігіштікке түрлі жағдайлар (еріткіш пен еритін заттың табиғаты, температура т.б.) әсер етеді.

- Тұнбалардың ерігіштігіне түрлі жағдайлар әсер етеді, соның ішінде ерітіндідегі аттас иондардың мөлшері, күшті электролиттердің қатысы т.б.

**Бақылау сұрақтары**

1. Тұнба түзілуінің мәні неде?

2. Тұнбалардың қандай түрлерін білесіз?

3. Ерігіштік көбейтіндісі және ерігіштік дегеніміз не?

4. Тұнбалардың ерігіштігіне қандай жағдайлар әсер етеді?

5. Иондар көбейтіндісін (ИК) қалай түсінесіз?

6. Сатылап тұндыру дегеніміз не?

7. Тұнбаларды еріту процесстерін түсіндіріңіз.

8. Тұнбалы реакциялардың аналитикалық химиядағы маңызы қандай?

**Тест тапсырмалары**

1. Тұнбаның ерігіштігі:

A) 

B) S=K

C) S=K/2

D) S=EK2

E) S=EK/2

2. CaCО3 тұзы үшін ерігіштік көбейтіндісі тең:

A) ЕК=[Са2+] [С032-1

B) EK=[Cal2 [С03]2-]

C) EK=[Ca2+]

D) ЕК=[С032-]

E) EK=[Ca2+]/ [C032-]

3. ВаСrO4 тұнбасының (ЕК=1,49·10-7), ерігіштігі тең:

A) S=7,710-5

B) S=3,810-4

C) S=1,510-6

D) S=4,510-5

E) S=1,610-7

4. Ag3AsО4 тұнбасының ерігіштік көбейтіндісі тең:

A) EK=[Ag+] [AsО43-]

B) EK=[Ag+]3 [AsО43-1

C) EK=[Ag+]3 [AsО42-1

D) EK=[AsО42-] [Ag2+]

E) 

5. Ag2C204 тұнбасының ерігіштігін есептеу формуласы:

A) 

B) 

С) 

D) 

E) 

**Тақырыбы: Ерітіндідегі кешен түзілу тепе-теңдігі**

**Тақырыптың маңызы:** Адам ағзасына және барлық тіршілікке қажетті d-элементтер (темір, кобальт, марганец, молибден, мырыш) күрделі органикалық қосылыстармен, ақсылдармен және азотты негіздермен байланысып күрделі кешенді қосылыстар түрінде кездеседі. Кейбір кешенді қосылыстардың биологиялық активтіліктері зерттелген. Солардың арасында. платинаның кешенді қосылыстары ісікке қарсы дәрі ретінде медицинада қолданылады. Мысалы, кобальттың хелатты кешені В12-дәрумені ретінде қолданылады. Кешенді қосылыстардың дәрілік препараттары талдау кезінде кеңінен қолданылады. Мысалы, этилендиаминтетрасірке қышқылының қос натрилі тұзы ЭДТА (Тр-Б) кешенді тұзы кальцийдің құрамын анықтау үшін пайдаланылады.

Кешен түзілу реакцияларының аналитикалық химиядағы маңызы жоғары. Ол реакциялар-заттарды анықтауда, табуда, ерітуде, бөлуде, концентрлеуде кеңінен қолданылады.

**Тақырыптың жоспары**

1. Кешенді қосылыстардың құрылысы, жіктелуі, аталуы

2. Кешенді қосылыстардың жазылуы

3. Кешенді қосылыстардың аталуы

4. Кешенді қосылыстардың диссоциациясы

5. Кешенді иондарды бұзу процестері

6. Кешен түзу процестеріне түрлі жағдайлардың әсері

7. Кешенді қосылыстардың аналитикалық химиядағы маңызы

**Кешенді қосылыстардың құрылысы, жіктелуі**

Кешенді қосылыстар деп кристалдық күйде де, еріген кезде де құрамында бірнеше лиганд тобымен байланысқан орталық атомнан тұратын, кешенді ион деп аталатын құрылым түзетін күрделі химиялық қосылыстарды айтады. Алғаш рет кешенді қосылыстар құрылысын А.Вернер 1893ж зерттеп, өзінің координациялық теориясын ұсынды, оның негізінде мына қағидалар алынған:

- атомдардың негізгі валенттіліктен басқа қосымша деп аталатын валенттілігі кейбір реакцияларда байқалады.

- негізгі валенттіліктердің қанығуы нәтижесінде 1-ші ретті қосылыстар түзіледі, мысалы Н2О, HCI, СuСІ2 бинарлы қосылыстар.

- қосымша валенттіліктердің қанығуы арқылы жоғары ретті қосылыстар пайда болады. Мысалы:

NH3+HCI→NH4CI

Fe(CN)2+4KCN → Fe(CN)2 · 4KCN

АІСІ3+6Н2O→ АІСІ3 · 6Н2O

Вернер теориясы Л.Чугаев, А.Гринберг, И.Черняев еңбектерінде дамыды.

Қазіргі көзқарас бойынша кешенді қосылыстар ішкі және сыртқы координациялық сферадан тұрады. Ішкі координациялық сфера дегеніміз кешенді ионның өзі, ол кешен түзуші орталық атомнан және оның маңайында орналасқан лиганд топтарынан (олар молекула не ион болуы мүмкін, Н2О, NH3, СІ-, Br-, F-, J-, CN- т.б.) тұрады.

Орталық атомды қоршаған лигандалар саны координациялық сан деп аталады. Көптеген жағдайда координациялық сан орталық атомның ион зарядын екі еселегенге тең. Мысалы, орталық атом Cu2+ координациялық саны = 4, орталық атом Со3+ координациялық саны = 6 бірақ бұл ереже кейбір жағдайларда орындалмайды.

Ішкі сфера оң немесе теріс зарядты немесе бейтарап бөлшек болуы мүмкін, кешенді қосылыстағы ішкі сфера зарядын лигандалар анықтайды. Мысалы ретінде калийдің гексацианоферраты (III) қосылысын қарастырайық. Алынуы мен құрылымын қарапайым түрде төмендегідей етіп өрнектеуге болады:

4KCN+Fe(CN)2 →K4[Fe(CN)6]

координация

саны

сыртқы сфера ішкі сфера

K4

[Fe(CN)6]

орталық

атом

лиганда

CN-

CN-

CN-

CN-

CN-

CN-

К+

К+

Fe2+

сыртқы қабат катион

К+

орталық атом

ішкі қабат кешенді анион

К+

Мұндағы, Fe2+ - орталық атом, кешен түзуші

CN- - лиганда

Координация саны = 6

Ішкі сфера заряды Fe2++ 6CN- = +2-6 = -4

Сыртқы сфера заряды 4К+ = +4

Кешен түзуші ретінде негізінен ең қабілетті d-элементтер, сонымен бірге лантаноидтар және актиноидтар алынады. Кешен түзуші металл еместер де болуы мүмкін, мысалы, оң тотығу дәрежелері бар В3+, Si4+, Р5+, S6+, J7+.

Лиганда ретінде полюсті молекулалар (NH3, Н2О, CO, NO, (CH3)3N), қышқыл аниондары (СІ, Br-, J-, CN-, CNS-, S042-, CO32-, NО2-), негіз қалдығы (ОН-) болуы мүмкін.

Кешенді ионның заряды кешен түзуші мен лигандалар зарядтарының алгебралық қосындысына тең.

Сыртқы сфера иондары ішкі сфера иондарына қарағанда қозғалғыш, олар алмасу реакцияларына оңай түседі.

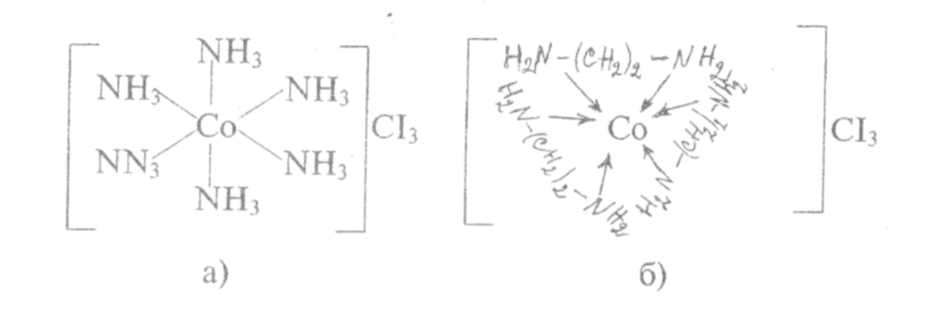
Лиганданың кешен түзуші атоммен байланыс түзу санына қарай кешенді қосылыстар екіге бөлінеді.

Кешен түзуші атоммен әр лиганд тек бір ғана байланыс түзетін болса, онда мұндай қосылыстар **монодентантты** кешендер деп аталады. Мысалы: K3[AIF6]; [Co(NH3)6]CI3.

Кешен түзуші атоммен лигандалар екі және одан да көп байланыс түзетін қосылыстар **полидентантты** кешендер деп аталады.

Лигандалары қышқыл қалдықтары болып келген қосылыстар ацидокешендер деп аталынады. Мысалы: К3[АІFб], Na[AuBr4] т.б.

Ацидокешендердің де монодентантты немесе полидентантты болып келуі лиганда табиғатына байланысты. Түсінікті болуы үшін, төмендегі екі кешен құрлымына назар аударалық (3-сурет):



3-сурет. Кешен құрылымы

Келтірілген а мысалындағы кешенде алты NH3 лигандасы Со3+ ионымен жеке-жеке бір ғана байланыс түзіп тұр. Демек, бұл монодентантты кешен. Ал б мысалындағы кешенде әрбір H2N-(CH2)2-NH2 лигандасы NH2-топшасы арқылы Со3+ ионымен екі жерден байланыс түзіп тұр. Демек, бұл қосылыс полидентантты кешен.

Әрбір лиганда құрамындағы екі не оданда көп элемент донорлық қасиет көрсетіп, кешентүзгіш атоммен (ионмен) екі немесе одан да көп байланыста болып келген полидентантты кешенді қосылыстар хелаттар деп аталынады. Орталық ионға сақина жасай тұйықталып тұрғандықтан, хелаттарды орыс тілінде «клещевидные комплексы» деп те атайды.

Хелаттар түзуге комплексондар бейім. Комплексондар – көп негізді аминокарбон-қышқылдары. Мысалы, глицин H2N-CH2-COOH; этилендиаминтетрасірке қышқылы (HOOC-CH2)2N-(CH2)2-N(CH2-COOH)2, мұның қос натрий тұзы комплексон III немесе трилон-Б деген атпен кеңінен таныс.

Металл иондарының комплексондармен түзген кешенді қосылысы *комплексонаттар* деп аталады. Көпшілікке танымал ашық қызыл түсті никельдің диметилглиоксиматы да хелаттарға жатады:

O …

H-O

H3C-C=N

H3C-C=N

Ni

N=C-CH3

N=C-CH3

O-H

O

никель диметилглиоксиматы

Кешен түзуші орталық атом кешенді косылыстың ішкі қабатына еніп комплексті ионның заряды оң болса - бұл катионды кешен деп аталады. Мысалы: [Co(NH3)6]CI3 қосылысында-кешенді ион [Co(NH3)6]3+ заряды оң; катионды кешен.

Кешен түзуші орталық атом кешенді қосылыстың ішкі қабатына еніп кешенді ионның заряды теріс болса - бұл анионды кешен деп аталынады. Мысалы: К3[СоСІ6] - кешенді ион [СоСІ6]3-- заряды теріс, анионды кешен.

Кешен түзуші атом заряды бейтарап болған жағдайда - бейтарап кешенді қосылыс қатарына жатады. Мысалы: [Co(NH3)3CI3]

Кешен түзуші атомдардың санына байланысты моноядролық және полиядролық деп бөледі. Ішкі сферада 1 орталық атом болса онда моноядролық; ішкі сферада 2 орталық атом болса онда полиядролық деп атайды. Мысалы: [Мо6СІ14].

Лигандтардың түріне байланысты: монолигандты (ішкі сферада лигандтың бір түрі болады), полилигандты (ішкі сферада лигандтың бірнеше түрі болады), мысалы [Pt(NH3)2Cl2]. Сонымен қатар лигандтың түріне қарап: аквокешендер [АІ(Н2О)6]3+, аминокешендер [Cu(NH3)4]2+, ацидо-кешендер [HgJ4]2-, гидроксокешендер [Zn(OH)4]2- Лигандтағы донордың түріне байланысты: азот лигандты (CN-, NH3 т.б.); оттекті лигандты (SO42-, С2О42- т.б.); күкіртті лигандты кешендер (S042- т.б.).

**Кешенді қосылыстардың жазылуы**

Кешенді қосылыстың формуласын жазу барысында кешентүзгіш орталық элементтен соң оң зарядты лиганд, бейтарап лиганд, теріс зарядты лигандалар рет-ретімен жазылады, яғни: [М(L +) (L0) (L-)] мұндағы М-кешен түзгіш орталық атом (ион); L+, L0, және L- - оң, бейтарап және теріс зарядты лигандалар. Мысалы: [Ru (NO+)H2О (NO3-)]. Заряд таңбасы бірдей лигандалар үшін мына реттік қатар бойымен бірінші жазылу басымдығы сақталады: Хе, В, Si, С, As, Р, Н, Те, Se, S, J, Br, CI, N, O, F

Кешен түзгіш элементтен соң солдан оңға қарай кешен құрамына енетін лигандалар электрлік терістік мәнінің артуына қарай орналасады. Лиганд күрделі болып келген жағдайда, оның бірінші элементінің электрлік терістігіне назар аударылады. Мысалы: [Co(C2H5N)(H2O)(NH3)2](NO3)3 Мұндағы бейтарап C5H5N, H2O және NH3 лигандалары үшін әрбір лиганданың бірінші элементі, яғни С (C5H5N үшін), Н (Н2О үшін) және N (NH3 үшін) элементтері үшін жоғарыдағы қатардағы орналасу реті негізге алынады.

**Кешенді қосылыстардың аталуы**

Кешенді қосылыстарды атау барысында оның лигандаларының аталуына басты назар аударылады. Теріс зарядты лигандалар сол ион атауына «о» әрпін қосу арқылы жасалады.

Бейтарап молекулалар үшін дәстүрлі кең тараған атаулары пайдаланылады. Кешенді қосылысты атағанда келесі жағдайды назарда ұстаған жөн:

1. Атау барысында кешенді қосылыстың катионына басымдылық беріледі.

2. Кешенді бөлшек үшін лигандалар аталуы жазылу ретіне кері, электрлік терістігі жоғарысынан төменіне қарай айтылады.

3. Катион аталып біткен соң, орталық кешен түзгіш атомның тотығу дәрежесі рим санымен жақша ішінде көрсетіледі де, ілік септігі жалғауында анион айтылады (11- кесте).

**Лигандалардың аталуы**

11- кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Формуласы** | **Аталуы** | **Формуласы** | **Аталуы** |
| J- | Иодо | N2 | Диазо |
| СI- | Хлоро | NH3 | Амин |
| F- | Фторо | N2H4 | Гидразин |
| Н- | Гидридо | N2H5 | Гидразиний |
| ОН- | Гидроксо | CN- | Циано |
| Н2O | Акво | CO32- | Карбонато |
| O22- | Оксо | C2O32- | Оксолато |
| O22- | Пероксо | CH3COO- | Ацетато |
| S2- | Тио | CH30- | Метоксо |
| S2O32- | Тиосульфато | CH3S- | Метилтио |
| NCS- | Тиоцианато | CO | Карбонил |
| NO3- | Нитрато | C2H4 | Этилен |
| NO2- (ONO-) | Нитро (нитрито) | C5H5N | Пиридин |
| NO- | Нитрозо | C5H5+ | циклопентадиенил |
| NO+ | Нитрозилий | С5Н6 | циклопентадиен |
| NO2+ | Нитроилий | NH2(CH)2NH2 | этилен диамин |

Мысалы: [Co(NH3)5CI]CI2 бұл катион кешенді бөлшек. Кешенді бөлшек құрамындағы лиганда NH3- бейтарап молекула, ал хлор теріс зарядты ион. Қосылыс былай аталады: хлоропентаамин кобальт(III)- хлориді. Байқасаңыз, кешенді катион бірінші айтылады. Ал лигандалар аталуында электрлік терістіктің кему реті сақталады (CI →NH3)

4. Кешендік анион үшін де ілік септігі жалғауында катион аталады да 2 -ереже сақталады. Мысалы: K3[Co(NО2)6] мұндағы, анион [Co(NО2)6]3--кешенді бөлшек. Аталуы: калийдің гексанитрокобальтаты (III). Na2[CuBr2CI2] -калийдің дихлородибромокупраты (II).

5. Лигандалары бейтарап кешен түзгіш атом үшін, лиганда санымен кешен түзгіш атом аталады. [Nі(СО)4]2+- никельдің тетракарбонилі.

6. Анион да, катион да кешенді бөлшек болып келген жағдайда анион катионның анықтауышы болады, яғни катион бірінші айтылады. Мұнан соң кәдімгі бинарлы қосылыстардағыдай анион айтылады. Мысалы: ZnCI2-мырыш (катион) хлориді (анион). Дәл осылай, [Pt(NH3)4]+[РtСІ4]-тетрааминоплатинаның (II)-тетрахлорплатинаты (II). [СІF2][SbF6]-дифторохлор (III) - гексафторостибаты (V).

**Кешенді қосылыстардың диссоциациясы**

Сыртқы және ішкі сфералар кешенді қосылыстарда иондық байланыс арқылы байланыскан - ал кешен түзуші ионмен лигандтар электровалентті (коваленттік, сутектік, координациялық) байланыстар арқылы қосылған. Сондықтан кешенді қосылыс ішкі және сыртқы сфераларға ыдырауы күшті электролиттер диссоциациясы сияқты толық өтеді, ал ішкі сфераның ыдырауы әлсіз электролиттердің иондануына ұқсас, яғни бұл процесс қайтымды. Мысалы,

K4[Fe(CN)6] 4K+ + [Fe(CN)6]4-

Күшті электролиттер тәрізді толық диссоциацияланады,

[Fe(CN)6]4-  Fe2+ + 6CN-

ол қайтымды процесс. Қайтымды процесс болғандықтан әрекеттесуші массалар заңын пайдаланып тепе-теңдік константасын жазуға болады, оны тұрақсыздық константасы деп атайды.



Кешенді қосылыстың тұрақсыздық константасының кері шамасы тұрақтылық константасы деп аталады.



Анықтамаларда көбінесе тұрақсыздық және тұрақтылық константаларының орнына олардың көрсеткіші пайдаланылады.

рK = -lgKT = lgβ - lg l/β

Мысал ретінде [Ag(NH3)2]CI кешенінің иондануын қарастырайық.

1 сатыда күшті электролит тәрізді ионданады:

[Ag(NH3)2]CI [Ag(NH3)2]++CІ-

2 сатыда әрі қарай кешенді ион әлсіз электролитке ұқсас ионданады:

[Ag(NH3)2]*+* [Ag(NH3)]++NH3

[Ag(NH3)]+ Ag++NH3

Әрбір саты үшін тұрақсыздық және тұрақтылық константаларын жазайық.



Жалпы тұрақсыздық константасы:



тұрақтылық константасы:



Кешенді қосылыстардың тұрақтылық константасын мына жолмен де табуға болады:

MLn M+nL

Осы тепе-теңдікке әрекеттесуші массалар заңын қолданып, тепе-теңдіктің константасын шығаруға болады.





βс- концентрациялық тұрақтылық константасы. Егер активтік концентрацияны пайдалансақ, онда термодинамикалық константаны алуға болады.



Кешенді қосылыстың тұрақтылық константасы неғүрлым жоғары болса, кешенді қосылыс соғүрлым тұрақты.

**Кешенді иондарды бұзу процестері**

Кешенді косылысты бұзу үшін оны толық диссоциацияға түсіру керек. Ол үшін:

1. Кешен түзуші ионның кешен түзуге деген қабілетін жояды.

2. Кешеннің диссоциациясын өсіреді. Кешен түзу қабілетін жою үшін тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғышпен әсер етіп, ионның тотығу дәрежесін өзгертеді. Кешенді ионның диссоциациялану процесін өсіру үшін ерітіндіге кешен түзуші ионды қоршап тұрған иондар немесе молекулалардың концентрациясын төмендетуге болады. Ол үшін:

1. ерітіндіні сұйылтады

2. ерітіндінің қышқылдығын өсіреді

Мысалы, [Ag(NH3)2]CI Ag++2NH3+CІ- HNО3NО3-+2H+

Ерітіндідегі NH3 қышқыл әсерінен NH4+ түзеді, реакцияның тепе-тендігі оңға ағысады да, кешен ыдырап бұзылады.

**Кешен түзу процестеріне түрлі жағдайлардың әсері**

Кешен түзілу процесіне түрлі жағдайлар әсер етеді: лигандтың концентрациясы, рН, ерітіндінің иондық күші т.б.

**1. *Ерітіндінің иондық күшінің әсері.*** Ерітіндінің иондық күшінің өзгеруі иондардың активтік коэффициенттерін өзгертеді, бірақ кешеннің зарядталмаған бөлшектеріне әсер етпейді.

**2. *Компоненттер концентрациясының әсері.*** Кешенді қосылыстардың түзілу процесі сатылап жүреді, сондықтан ерітіндіде металл иондары, бос лигандтар және аралық кешенді иондар болады: МL, ML2......MLn

Кешенді иондардың әр түрінің массалық үлесі кешеннің тұрақтылық константасына және металл-ионының, лигандтың концентрациясына тәуелді. Лигандтың концентрациясы неғұрлым жоғары болса, координациялық саны жоғары кешенді иондарының үлесі соғұрлым жоғары болады.

**3. *Ерітінді рН-ның әсері.***

Лиганд рөлін күшті қышқылдардың қышқыл қалдықтары атқаратын болса, онда ерітіндінің рН-ы кешен түзілу процесіне көп әсер етпейді, себебі күшті қышқылдар толық диссоциацияланады. Мысалы,

НСІ Н+ + СІ-

[CdCI4]2-, [СuСІ4]2- т.б.

Бұл кезде сутек иондары концентрациясының жоғарылауы тек ерітіндінің иондық күшін өзгертеді.

Лигандтың ролін әлсіз қышқылдың қышқыл қалдықтары атқарғанда, ерітіндінің рН-ы лигандтың иондану дәрежесіне әсер етеді:

HCN H+ + CN-

NH4+  H++NH3

Неғұрлым сутек иондарының концентрациясы жоғары болса, диссоциацияланбаған молекулалардың концентрациясы соғұрлым жоғары болады, яғни тепе-теңдік солға қарай ығысады. Сондықтан ерітіндінің қышқылдығы жоғарылаған сайын (рН төмендейді) кешенді қосылыстар бұзылады.

Кешенді косылыстың құрамына енетін лигандтың рөлін атқаратын қышқылдың иондану константасы неғұрлым төмен болса, рН әсері соғұрлым жоғары болады, яғни кешен жоғары дәрежеде бұзылады.

рН-ты өте көп жоғарылатуға да болмайды, себебі кешен түзуші металл ионы гидроксид түзуі мүмкін.

K3[Fe(CN)6]+3KOH Fe(OH)3+6KCN

**Кешенді қосылыстардың аналитикалық химиядағы**

**маңызы**

Кешенді қосылыстар аналитикалық химияда кеңінен қолданылады.

1. *Түсі.* Кешенді қосылыстардың өздеріне тән түсі болады. Мысалы:

4Fe3+ + 3K4[Fe(CN)6] Fe4[Fe(CN)6]3 + 12K+

көк түсті

Кешенді қосылыстардың түрлі түсті реакция түзу қасиеттері сапалық талдауда да, сандық талдауда да кеңінен қолданылады.

2. *Кешенді қосылыстардың ерігіштігі.* Кешенді қосылыстар суда жақсы және нашар еритін болып екі топқа бөлінеді. Суда нашар еритіндерін сапалық талдауда бөлу, анықтау үшін пайдаланылады.

3. *Ұшқыштығы.* Мысалы, аммиакаттар оңай түзіледі және қыздырғанда NH3 оңай жойылады.

4. *Тұрақтылығы.*  Кешенді қосылыстар өте тұрақты болып келеді, сондықтан сандық талдауда кеңінен пайдаланылады. Мысалы, комплексонометрияда, меркуриметрияда.

5*. Талғағыштығы.* Кешенді қосылыстар түзілу реакциялары өте талғағыш болып келеді, сондықтан бұл реакциялар бөлшектеу талдауында көп қолданылады.

**Негізгі қағидалар**

- Кешенді қосылыстар деп кристалдық күйде де, еріген кезде де құрамында бірнеше лиганд тобымен байланысқан орталық атомнан тұратын, комплексті ион деп аталатын құрылым түзетін күрделі химиялық қосылыстарды айтады.

- Алғаш рет кешенді қосылыстар құрылысын А.Вернер 1893ж зерттеп, өзінің координациялық теориясын ұсынды.

- Кешенді қосылыстар ішкі және сыртқы координациялық сферадан тұрады.

- Ішкі координациялық сфера дегеніміз кешенді ионның өзі, ол кешен түзуші орталық атомнан және оның маңайында орналасқан лиганд топтарынан (олар молекула не ион болуы мүмкін, Н2О, NH3, СІ-, Вr-, F-, J-, CN- т.б.) тұрады.

- Орталық атомды қоршаған лигандалар саны координациялық сан деп аталады.

- Кешен түзуші ретінде негізінен ең қабілетті d-элементтер, сонымен бірге лантаноидтар және актиноидтар алынады.

- Кешен түзуші атоммен әр лиганд тек бір ғана байланыс түзетін болса, онда мұндай қосылыстар монодентантты кешендер деп аталады.

- Кешен түзуші атоммен лигандалар екі және одан да көп байланыс түзетін қосылыстар полидентантты кешендер деп аталады.

- Әрбір лиганда құрамындағы екі не одан да көп элемент донорлық қасиет көрсетіп, кешентүзгіш атоммен (ионмен) екі немесе одан да көп байланыста болып келген полидентантты кешенді қосылыстар хелаттар деп аталынады.

- Кешен түзуші атомдардың санына байланысты кешендерді моноядролық және полиядролық деп бөледі.

- Әрекеттесуші массалар заңын пайдаланып тепе-теңдік константасын жазуға болады, оны тұрақсыздық константасы деп атайды:



Кешенді қосылыстың тұрақсыздық константасының кері шамасы тұрақтылық константасы деп аталады.



- Кешенді қосылысты бұзу үшін оны толық диссоциацияға түсіру керек.

**Бақылау сұрақтары**

1. Кешенді қосылыстар дегеніміз не?

2. Кешенді қосылыстарға мысалдар келтіріп құрылысын түсіндіріңіз.

3. Координациялық сан дегеніміз не?

4. Лиганд дегеніміз не?

5. Моно - және полидентантты кешенді қосылыстарды түсіндіріңіз.

6. Кешенді қосылыстардың жазылуын және аталуын түсіндіріңіз.

7. Кешенді қосылыстардың тұрақсыздық және тұрақтылық константалары.

8. Кешенді иондарды бұзу процестерін түсіндіріңіз.

9. Кешен түзу процестеріне әсер ететін жағдайларды (*μ,* С, рН) түсіндіріңіз.

10. Кешенді қосылыстардың аналитикалық химия пәні үшін қандай маңызы бар?

**Тақырыпқа байланысты тест тапсырмалары**

1. Монодентантты кешенді қосылыс :

A) K[Cr(SО4)2]

B) K3[Fe(CN)6]

C) (NH4)2 [Fe(SО4)2]

D) [Cr(NH3)4 C2О4]CI

2. Полидентантты кешенді қосылыс:

A) Na2[Fe(SО4)2]

B) K3[Bi(CNS)6]

C) [Zn(NH3)4JSО4

D) Na3 [ALF6]

E) K4[Fe(CN)6]

3. Ең тұрақты кешенді қосылыс:

A) К2[РbI4] Кт = 1,2-10-4

B) K3(AgI4) Кт =1∙10-13

C) K2[HgI4] Кт =1,4∙10-15

D) К3[ВiI6] Кт =7,6∙10-20

E) К4 [ВiI6] Кт =2,6∙10-15

4. Ең тұрақсыз кешенді қосылыс:

A) [Cu(NH3)4] СІ2 Кт = 9∙10-13

B) [Co(NH3)6] CI Кт = 6,2∙10-36

C) [Ni(NH3)4] СІ2 Кт = 1∙10-8

D) [Cd(NH3)4] CI2 КТ = 2,7∙107

E) K2 [HgJ4] Кт = 1,4∙10-30

5. K4[Fe(CN)6] кешенді қосылыстың тұрақсыздық константасы:

А) 

В) 

С) 

D) 

Е) 

6. [Cu2+ (CN)4] кешенді ионның заряды:

A) -2

B) +2

C) +4

D) -4

Е) 1

7. [Сd(NН3)4(Н2O)2]СІ2 координациялық саны:

A) 8

B) 4

C) 2

D) 6

E) 5

8. Кешеннің заряды нөлге тең қосылыс:

A) [Pt+2(NH3)CI3]

B) [Pt+2(NH3)CI2]

C) [Pt+2(NH3)3CI]

D) [Pt+2(NH3)2CI2] .

E) [Pt(NH3)6CI]

9. Кешенді ионның заряды +2 тең қосылыс:

А) [Fе+3(CN)6]

B) [Cu+2(CN)4]

C) [Ni+2(NH3)6]

D) [Cu+3(H20)4 CI2]

E) [Си(CN)4]

**Тақырыбы: Талдауға үлгіні дайындау. Заттарды анықтау принциптері мен әдістері. Анықтау, бөлу және концентрлеу әдістері**

**Тақырыптың маңызы:** Студенттер иондардың химия-аналитикалық қасиеттері, сонымен қатар жеке және жүйелі әдістер арқылы химиялық қосылыстарды талдау жөніндегі теориялық білімі негізінде, жартылай микроанализ әдісінің тәжірибелік жүргізу жолын қолдану арқылы құрғақ тұздар қоспасына және қоршаған ортадағы басқа заттарға талдау жасай білуі тиіс.

Мұғалім тапсырмасы бойынша студент бақылау жұмысын алады. Ол - майдаланған құрғақ тұздың қоспасы. Алдын-ала бақылаудан (сыртқы көрініс - түс, иіс, бөлек кристалдар формасы), тексеруден кейін (рН, ерігіштігі, бөлшектеу реакциялары), студент БС сұлбасын құрады. Құрғақ тұзды алған кезде, араластыру барысында қоспа компоненттері арасында химиялық реакциялар жүруі мүмкін екендігін ескеру керек. Ол реакцияларда жаңа (боялған) қосылыстар түзуі мүмкін. Кей тұздарды араластырғанда қоспа суланады. Қоспада фосфор немесе басқа бір ионның бар болуы, белгілі бір әдісті қолдануға мүмкіндік бермейді. Мұндай жағдайларда жұмысты әр түрлі әдістерді қолдана отырып шешеді.

Талдауға алынған затты студент 3-ке бөледі. Бір бөлігі катиондарды анықтау үшін, екінші бөлігі аниондарды анықтау үшін, үшінші бөлігі алдын-ала тәжірибе жүргізу үшін, керек жағдайда қайта талдау жасау үшін қолданылады.

Студент талдауды орындаған, көрсетілген форма бойынша заттарды бөле отырып: алдын-ала бақылау және тексеру, заттың ерітіндіге өтуі, катионмен аниондардың талдауы жайында хаттама жазады. Соңында қорытынды шығарып, қолданған әдебиеттің тізімін келтіреді.

**Тақырыптың жоспары**

1. Алдын-ала сынаулар жүргізу

2. Заттың еріген күйге өтуі

3. Катиондарды анықтау

4. Аниондарды анықтау.

**Алдын-ала сынаулар жүргізу**

Зат талдауға құрғақ немесе ерітінді түрінде беріледі. Зат үлгісін алған соң, алдын-ала сынаулар жүргіземіз: үлгінің түр-түсін зерттейміз, әр түрлі еріткіште еруін, от жалынында, сынауыққа салып қыздырғанда қалай өзгеретіндігін, иісін, кристалдарының түсі мен формасын, құрамының біркелкілігін т.б. Алдымен үлкейткіш шыны (лупа) көмегімен қоспаның әртектілігін ғана емес, сонымен бірге, ондағы компоненттер санын анықтауға болады. Үлгідегі жасыл кристалдардың болуы темір(II) және никель(II) иондарының, көк түс - мыс(II), қызғылт түс-марганец(II) және кобальт(II) иондарының бар екендігі туралы алдын-ала болжам жасауға болады.

Платина сымының басындағы қасықшаға үлгіден азырақ салып от жалынында ұстап көреміз. Ол кезде, егер сынама қарайып немесе жанып кетсе онда органикалық қосылыстардың бар болғандығы, егер ұша бастаса онда аммоний тұздарының болғандығы, ал егер жалын түрлі түстерге боялып жатса онда сәйкес катиондардың болғандығы (12- кесте).

**Үлгінің жалынды бояуы**

12- кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Элемент** | **Жалынның түсі** | **Элемент** | **Жалынның түсі** |
| Li  Na  К  Са  Sr  Sb | қоңыр-қызыл  сары  күлгін  қоңыр-қызыл  кармин-қызыл  көк | Ва  Сu  Ві  РЬ  As  В | сары-жасыл  жасыл  жасыл  көк  көк  жасыл |

Бұдан соң сынаманы фарфор жолақшасына немесе касықшаға салып от жалынында қыздырып көреміз. Бұл кезде бірқатар өзгерістер болуы мүмкін бұл өзгерістер 13- кестеде көрсетілген.

**Пластинкада қыздырғандағы сынаманың өзгеруі**

13 – кесте

|  |  |
| --- | --- |
| ***Өзгеріс сипаты*** | ***Қорытындылау*** |
| Өзгермесе  Балқып кетсе  Қарайып кетсе  Түсі өзгерсе  Ұшу | Hg, NH4+, органикалық қосылыстардың карбонаттары, кристаллогидраттардың болмағандығы.  Болуы мүмкін:  Нитраттар, нитриттер, карбонаттар, сілтілік металдардың перхлораттары, кристаллогидраттар (Na, Mg, К сульфаттары; К, Na тиосульфаттары)  Органикалық қосылыстар, оксалаттар, тартраттар, цитраттар  Түссіздену-сульфидтердің тотығуынан (CuS→CuSО4), оксидтердің ыдырауы (PbО2 →PbO); түсінің қарауытуы CuO, Fe2О3, СоО, МпО2 оксидтерінің түзілуінен  Түссіз бу бөлінсе NH4+, СО32-, S2-, СІО4- СІО-3 тұздары; сары бу бөлінсе NО2-, ВгО3-; күлгін бу бөлінсе JО3-, J- |

Бұдан соң сынаманы сынауықта қыздырамыз. Қыздыру барысында сынауықтың үстіңгі бөлігінде ұшу процесі жүрсе онда аммоний тұздарының немесе кейбір органикалық қосылыстардың болғандығы. Егер сынауықтың жоғарғы бөлігінде сұйық тамшылары пайда болса, сол тамшыларға индикатор қағазын батырып реакция ортасын байқайды. Қышқылдық орта көрсетсе күшті қышқылдар мен олардың тұздарының, сілтілік орта көрсетсе сілтілер мен олардың тұздарының бар болғандығын байқауға болады.

Егер талданатын сынамаға қышқыл қосқанда газдар бөлінсе, онда газдыңсипатына қарай зат құрамына кіретін аниондарды анықтауға болады (14- кесте).

**Қышқыл қосқанда сынамадан бөлінетін газдардың сипаты**

14- кесте

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Газ** | **Анықтау әдістері** | **Аниондар** |
| СО2  SО2  NО2  H2S  СН3СООН  Вr2  НСІ  J2  О2 | Әк суының лайлануы  Ыстық күкірттің иісі  Қызыл-қоңыр бу  Шіріген жұмыртқаның иісі  Сірке қышкылының иісі  Қызыл-қоңыр бу  Тұншықтырғыш газ, AgNО3  ерітіндісінің лайлануы  Күлгін бу  Жарқылдау | СО32-, НСО3-  SО32-, S2О32-,  NO2-  S2-**,** SО32-, S2О32-,  CH3COO-  Br-  СІ-  J-  MnO4-, CIО4-, Cr2О72-, CrО4,H2O2 |

**Заттың еріген күйге өтуі**

Еріткішті таңдау үшін 0,01 г жуық зат және (0,5-1,0 см3) еріткіш алынады. Еріткішті таңдау зерттелетін затты дистилденген суда ерітуден басталады. Егер зерттелген зат суда ерімесе, оны сұйылтылган, содан соң концентрлі қышқылдарда ерітіп көреді: сірке қышқылы, азот қышқылы, тұз қышқылы немесе «патша сұйығы» (заттың жаңа бөлігін алу керек). Ары қарай заттың ерігіштігін күйдіргіш сілтіде, карбонатта, аммиакта зерттейді. Егер зат алдынғысында ерімесе, келесі еріткішке өтеді. Ең бірінші затты бөлме температурасында, содан соң қыздыру арқылы ерітеді. Еріткішті таңдау негізінде қоспаның мүмкін болатын құрамы туралы тұжырым жасайды (15- кесте).

**Кейбір қосылыстардың ерігіштігі**

15- кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Ерігіштігі** | **Болуы мүмкін** | **Ерігіштігі** | **Болмағандығы** |
| Қышқылдар мен «патша сұйығында» ерімесе  НСІ ерімесе | AgCI, AgBr, AgJ, BaSО4, SrSО4, PbSО4, AI2О3, SiО2  AgCI, Hg2CI2, PbCI2,  PbS, Ag2S3, CoS, NiS, BaSО4, SrSО4, PbSО4, Sb2О5, SnО2 | HCI epice  H2SО4 epice  Суда epice | Ag+, Hg22 , Pb2+  Ca2+, Pb2+, Sr2+, Ba2+  Карбонаттар, фосфаттар, сульфаттар, III-VI топ катиондарының силикаттары |
|

Талданатын зат суда ғана ерісе. Бөлшектеп ерітуді былай тексереді. Заттың 2-3 мг, 1-2 мл суы бар сынауыққа (пробиркаға) салынып шайқатылады да центрифугалайды. Ерітіндінің 2-3 тамшысын шыныда құрғақ болғанша кептіреді. Шыныда дақтың болуы заттың аз еруін көрсетеді. Бұл жағдайда тұнба бөлініп алынады, сәйкес келетін еріткішті таңдап алған соң ол бөлек талданады. Күміс галогенидтері, табиғи силикаттар, оксидтер (АІ2О3, Fe2О3, Cr2О3, NО2), кейбір сульфаттар (BaSО4, PbSО4, SrSО4), басқада суда және қышқылдарда ерімейтін қоспаларды натрий карбонатының қаныққан ерітіндісімен өндеу арқылы ерітіндіге өткізеді. Натрий карбонатының (сода) немесе калий карбонатының (поташ) қаныққан ерітіндісімен өңдейді.

ІІІ-ші аналитикалық топ катиондарын және қорғасын сульфатын натрий карбонатының қаныққан ерітіндісімен қыздыру барысында бірнеше қайталап өңдеу жүргізеді және тұнбаның еруін 2н сірке қышқылында жүргізіп, ерітіндіге айналдырады. Бұл жағдайда калий карбонатын қолдануға болады.

Талданатын үлгі ерітіндіге ауысқан соң катион, аниондарды анықтайды.

**Катиондарды анықтау**

Бір еріткішті (еріткіш көлемі 10 мл) таңдап алып, онда 0,2-0,3 г зат үлгісін ерітеді. Егер үлгі суда ерісе, онда міндетті түрде ерітіндінің рН-ын табу керек. Ерітіндінің түсіне назар аударып оның құрамы туралы тұжырым жасайды.

Алдын-ала тәжірибелер (анықтаулар) бөлшектеу әдісі арқылы жеке-жеке катиондарды сапалық реакция арқылы анықтайды (NH4+, Fe2+, Fe3+, Cr3+, Mn2+, Ni2+, Cu2+) жүйелік әдіспен топтық реагентті қолдана отырып, катиондардың жеке топтарын анықтайды.

Катиондар талдауының жүйелік жолы ең бірінші NH4+, Ғе2+, Ғе3+ анықталынады және катион топтарын алдын-ала анықтайды. Талдау кезінде қате жібермеу үшін жеке катиондар мен топтардың толық бөлінуін қамтамасыз ету керек. Тұздың талдауы немесе оның құрамындағы катиондардың барлығы туралы лабораториялық журналда хаттама түрінде жазылып отырылуы керек.

І-топ катиондарына тәжірибе 3-4 тамшы зерттелінетін ерітіндіге (егер зат суда ерісе) 2-3 тамшы натрий карбонатын Nа2СО3 қосады. Егер тұнба түспесе, онда ерітіндіде тек қана І-ші аналитикалық топ катиондары бар. I топ катиондарын бөлек анықтайды.

ІІ-топ катиондарына тәжірибе егер натрий карбонатын әсер еткенде тұнба түзілсе, онда зерттелінетін ерітіндінің жаңадан 5-10 тамшысына 2-3 тамшы 2н тұз кышқылы ерітіндісін қосады. Тұнба түзілген жағдайда тұз қышқылын толық тұнба түзілгенше қосады. Түзілген тұнбаны центрифугалап, сумен шайып, ондағы II топ катиондарын анықтайды.

IІІ-топ катиондарына тәжірибе екі-үш тамшы талданатын ерітіндіге 2-3 тамшы 2н күкірт қышқылын, 2-3 тамшы этил спиртін қосады және қыздырады. Тұнбаның түзілуі ІІІ-ші топ катионының бар екендігін көрсетеді, оларды өзіне тән қасиетімен анықтайды.

IV, V, VІ-топтар катиондарына тәжірибе, егер талданатын ерітіндіге натрий гидроксидімен әсер еткенде алғашқы түзілген тұнба толық ерісе немесе азайса, онда ол IV-топ катионының бар екендігін дәлелдейді. Ал егер тұнба ерімесе, V, VI топ катионы бар екендігін көрсетеді. Егер зерттелетін ерітіндіге аммиак ерітіндісімен әсер еткенде реактивтің артық мөлшерінде еритін гидроксидтер түзілсе, онда VI-шы топ катионы бар болғаны.

Ескертпе**:** II, IIIтоп катиондарын анықтау үшін күкірт қышқылын және тұз қышқылын қосқанда, тұнба түзілсе, онымен бірге Cr3+, Mg2+, Ag+ тұздары да қатар тұнбаға түсуі мүмкін.

**Аниондарды анықтау**

Берілген жұмыста кез-келген катионды анықтау, аниондарды анықтауды жеңілдетеді. Ерігіштік кестесін пайдаланып, жеке аниондарды алдын-ала табуға болады. Тұз сумен бейтарап сулы ерітіндіде жақсы ериді, егер Ва2+ катионы бар болса, ол ерітіндіде S042-, СО32-, SO32- аниондары жоқ болады.

Егер зерттелетін заттың сулы ерітіндісіне бейтарап реакцияда жеке пробиркаға тұз қышқылымен әсер еткенде тұнба түзілсе, ол тұнба ыстық суда ериді, ол бойынша Рb2+ катионы бар екенін біледі. Рb2+ катионының бар екенін калий иодидімен жеке реакциясы арқылы тексереді. Ары қарай анионды анықтайды. Олар тек ІІІ-топ аниондары болуы керек, себебі тек қана солар ғана Рb2+ катионымен суда еритін тұз түзеді, олар мынадай тұздар: N03-, N02-, CH3COO-

I топ аниондарына тәжірибе, орта бейтарап немесе әлсіз сілтілі. Егер барий хлориді ерітіндісін қосқанда тұнба түзілсе, онда I топ анионы бар деген сөз.

II топ аниондарына тәжірибе зерттелінетін ерітіндіге 2н азот қышқылы және күміс нитраты ерітіндісін қосады. Тұнбаның түзілуі II топ анионы бар екенін көрсетеді.

ІІІтоп аниондарына тәжірибе, егер I және II топ аниондарын зерттегенде тұнба түзілмесе, ерітіндіде III**-**топ анионы бар болғаны.

Ескерту: I және II топ аниондарымен қатар ерітіндіде IIIтоп аниондары да бар болуы мүмкін.

**Суда ерімейтін тұзды талдау**

Ерігіштік кестесі арқылы, талданатын тұзда І-топ катионы жоқ, себебі олар түзетін тұздар суда жақсы ериді, деп тұжырым жасайды.

Талданатын заттың біраз мөлшеріне тұз қышқылын қосып, қыздырады: егер, зат НСІ-да ерімесе, оны 2н азот қышқылында немесе күкірт қышқылында ерітіп көреді. Қышқылдарда зат еріген кезде газдың бөлінуіне назар аудару керек газ (СО2, SО2, H2S), сол бойынша анионның барлығын (С032- , S02-3, S2-) айтады.

Сұлба бойынша талдауға кіріспес бұрын, қышқыл ерітіндіні бейтараптау керек.

Егер зат тұз қышқылында ерісе, онда, II-топ катиондары Pb2+, Ag+, Hg2+ жоқ, күкірт кышқылында ерісе ІІІ-топ катиондары Ва2+, Са2+, Sr2+ жоқ. Зат қышқылдарда еріген кезде газ көпіршігі бөлінсе, онда қышқылдың тұзы болмақ.

Зат суда, қышқылда, «патша сұйығында» ерімесе - күміс галогенидтерінің бар болғандығы AgCI, AgBr, AgІ және сульфаттар BaSО4, CaSО4, SrSО4, PbSО4. Қорғасын сульфатының PbSО4 epyi. Сынауыққа (пробиркаға) натрий гидроксидінің артық мөлшерін қосып, ерітіндідегі Pb2+ катионын өзіне тән реакциямен анықтайды.

Күміс хлориді мен бромидінің еруі. Сынауыққа аммиак ерітіндісінің артық мөлшерін қосып, ерітіндіде күміс Ag+ ионын анықтайды.

Күміс иодидінің еруі сынауықтағы тұнбаны натрий тиосульфатымен Na2S2О3 өңдейді. Ерітіндіде иод ионын өзіне тән реакциясымен анықтайды.

Талдауды I-VI топ катиондарының жүйелі сұлбасы бойынша орындайды. Жұмыс реферат түрінде жазылады. Қолданылған әдебиеттер тізімі көрсетіледі.

**Негізгі қағидалар**

- Студенттер иондардың химия-аналитикалық қасиеттері, сонымен қатар жеке және жүйелі әдістер арқылы химиялық қосылыстарды талдау жөніндегі теориялық білім негізінде, жартылай микроанализ әдісінің практикалық жүргізу жолын қолдану арқылы құрғақ тұздар қоспасына және қоршаған ортадағы*,* басқа заттарға талдау жасай білуі тиіс.

- Зат талдауға құрғақ немесе ерітінді түрінде беріледі. Зат үлгісін алған соң, алдын-ала сынаулар жүргізеді: үлгінің түр-түсін зерттейді, әр түрлі еріткіште еруін, от жалынында, сынауыққа (пробиркаға) салып қыздырғанда қалай өзгеретіндігін, иісін, кристалдарының түсі мен формасын, құрамының

біргелкілігін т.б.

- Платина сымының басындағы қасықшаға үлгіден азырақ салып от жалынында ұстап көреді. Ол кезде, егер сынама қарайып немесе жанып кетсе, онда органикалық қосылыстардың бар болғандығы, егер үша бастаса, онда аммоний тұздарының болғандығы, ал егер жалын түрлі-түстерге боялып жатса онда сәйкес катиондардың болғандығы.

- Бұдан соң сынаманы сынауықта қыздырады. Қыздыру барысында сынауықтың үстіңгі бөлігінде ұшу процесі жүрсе, онда аммоний тұздарының немесе кейбір органикалық қосылыстардың болғандығы.

- Еріткішті таңдау үшін 0,01 г жуық зат және 0,5-1,0см3 еріткіш алынады. Еріткішті тандауды зерттелетін заттың дистилденген суда еруінен бастайды. Егер зерттелген зат суда ерімесе, оны сұйылтылған, содан соң концентрлі қышқылдарда ерітіп көреді.

**Бақылау сұрақтары**

1. Алдын-ала сынауларды қалай жүргіземіз?

2. Пирохимиялық реакцияларды қалай жүргіземіз?

3. Пластинкада қыздырғандағы сынаманың өзгеруін түсіндіріңіз.

4. Қышқыл қосқанда сынамадан газдардың бөлінуін қалай түсінесіз?

5. Зерттелетін затты қалай еріген күйге ауыстырады?

6. Кейбір қосылыстардың ерігіштігін қалай түсінесіз?

7. Катиондарды анықтау әдістемесін түсіндіріңіз.

8. Аниондарды анықтау әдістемесін түсіндіріңіз.

**Тақырыбы: Аналитикалық химияда заттарды бөлу**

**және концентрлеу әдістері. Сапалық талдауда**

**экстракцияның қолданылуы**

**Тақырыптың маңызы:** Қазіргі аналитикалық құралдардың әр түрлі объектілердегі элементтер ізін анықтаудағы үлкен мүмкіндіктеріне қарамастан, бірқатар жағдайларда анықталатын микроэлементтердіңконцентрациясы берілген аналитикалық әдістің салыстырмалы анықтау шегінен аз болғанда алдын-ала концентрлеуді қолданады. Концентрлеу нәтижесінде микроэлементтердің анықтау шегін бірнеше ретке елеулі кемітуге болады.

Концентрлеудің көптеген белгілі әдістерінің ішінен ең көп дамығандары және кең тарағандары экстракциялық, хроматографиялық, сорбциялық пен кейбір электрохимиялық әдістер.

Аз және өте аз мөлшердегі элементтерді концентрлеу мәселесін шешуде айтарлықтай жетістікке жеткенмен, бұл мәселе аналитиктердің алдында тұр, себебі микроқоспаларды анықтау әлі де өзекті мәселелердің бірі.

Аналитиктердің алдында екі мәселе қойылуда: аз өлшендіден көптеген компоненттерді анықтау және үлкен өлшендіден олардағы көптеген микроқоспаларға талдау жасау. Бірінші мәселе зиянды, радиоактивтік және биологиялық заттармен жұмыс жасағанда туындайды. Концентрлеу компоненттерді бөлумен және оларды әр түрлі фазаларға таратумен байланысты, сондықтан концентрлеу әдісін бөлу әдісі ретінде де пайдалануға болады.

**Тақырыптың жоспары**

1. Концентрлеу және бөлу әдістерінің жалпы сипаттамасы.

2. Тұндыру - бөлу әдісі.

3. Қоса, бірге тұндыру - концентрлеу әдісі.

4. Экстракция - шаймалау әдісі.

5. Экстракциялау механизмінің түрлері.

6. VI аналитикалық топ катиондарын экстракциялық әдіспен бөліп, анықтау.

**Концентрлеу және бөлу әдістерінің жалпы сипаттамасы**

Сынама құрамындағы бір немесе әрбір компонент аналитикалық анықтауға кедергі жасағанда, оларды бөлу қажет.

Бөлу әдістерін екі топқа ажыратамыз физика- химиялық және химиялық деп. Бірінші топқа мына әдістер жатады: кристалдану, қайнату (суалту), дистилдеу және экстракциялау, сорбция, хроматография. Бөлудің химиялық әдістеріне жататындар: тұндыру, редокситұндыру, ұшқыш қосылыстардың түзілуі.

Бөлудің физика-химиялық әдістерінде екі фаза болады, олардың арасында талданатын қоспа компоненттері қайта бөлініп тұрады. Кейбір әдістерде алмасу тең болу үшін екі фазаны араластырады. Мұнда бөлу мөлшерлік түрде қажет, яғни бірінші компонент бір фазада, ал екіншісі екінші фазада болуы керек.

Концентрлеу әдісін таңдағанда, талданатын заттың табиғаты мен химиялық құрамын, барлық операциялардың ұзақтығын, құрал-жабдықтардың бар - жоқтығын және әрі қарай өлшеу әдістерін жетекшілікке алады.

Концентрлеу әдістерін топтық және жеке деп бөледі. Бірінші жағдайда бір операцияда бір топ компонеттері бөлініп шығырылады. Концентрлеу әдістері шығарып алу дәрежесімен R(%) және концентрлеу коэффициентімен К сипатталады:

Мұндағы: nм және n'м - бөлуге дейінгі және кейінгі микрокомпонент мөлшері; п0 және п'0 - бөлуге дейінгі және кейінгі негізгі компонент мөлшері.

К коэффициенті концентрлеу әдісін таңдағандағы қосымша шекті өлшем болып табылады. Мысалы, тұндырғанда немесе толық алмасқанда К мәні 103 жетеді, ал экстракция кезінде К 50-ден аспайды. Бірақ, әдісті тандағанда басқа да себепкерлер есепке алынады, мысалы, уақыт, көлем т.б.

**Тұндыру - бөлу әдісі**

Тұндыру әдісін дұрыс түсіну және осы әдіс бойынша бөлудің тиімді жағдайын таңдау үшін тұндыру ілімінің негізгі ережелерін есте сақтау керек.

Әр түрлі элементтерді бөлу және бөліп шығару әдістеріндегі ең ескі тәсілдердің бірі-тұндыру. Оның көмегімен периодтық жүйенің көптеген элементтері ашылды. Тұндыру әдістері қазіргі уақытта жүргізілетін сапалық талдаудың негізгі әдістері болып табылады.

Тұндыру процесінде нашар еритін қосылыстың тұнбасы-қатты фаза түзіледі. Анықталатын А компо­ненті ерігіштік көбейтіндісінің ережесіне сай фазалар аралығында бөлінеді. Бөліну тиімділігі мына қатынаспен сипатталады:



мұндағы: nо- заттың бастапқы мөлшері; n1- ерітіндіде қалған заттың мөлшері; n2 - тұнбаға түскен заттың мөлшері.

Тұндырып болғаннан кейінгі ерітіндідегі компоненттің рұқсат етілген мөлшері 0,1%-дан аспауы керек, ал тұнбаға бөлінетін элементтің 0,1%-нан артығы өтпеуі керек. Бұл шарт бөлу әдісі үшін қанағаттанарлық болып табылады.

Екі компонентті тұндыру әдісімен бөлудің екі тәсілі бар:

- ерітіндіден тұнбаға талданатын компонентті бөліп шығарады;

- егер екі элемент қатты фазада болса, онда біреуін ерітіп ерітіндіге ауыстырады.

Сондай-ақ қиыстыру тәсілі де қолданылады: екі компонент те ерітіндіде болады, одан екеуі бірге тұнады, соңынан олардың біреуін ерітіндіге ауыстырады, ал екіншісі тұнбада қалады.

Егер кедергі жасайтын тек бір ғана компонент болмаса, келесі бөлу тәсілдерінің біреуін таңдап алады:

- селективті тұндырғышты таңдап алады, ол анықталатын компонентті бөліп алуға мүмкіндік жасайды, қалғандары ерітіндіде қалады;

- топтық тұндырғышты таңдап алады, ол барлық кедергі жасаушы компоненттерді бөліп алуға мүмкіндік жасайды, анықталатын ион ерітіндіде қалады;

- барлық элементтер бірге тұндырылады, содан соң анықталатын компонентті ерітіндіге ауыстырады: кедергі жасаушылар тұнбада қалады.

Күрделі қоспалар болғанда әр түрлі варианттар және оларды қиыстыру мүмкін, сондай-ақ тұндыруды басқа аталған бөлу әдістерімен сәйкестендіруге болады. Тұндыру әдісімен заттарды бөлу дәрежесіне әсер ететін факторлар: тұндырылатын қосылыстың ерігіштігі, тұндырғыштың артық мөлшері, ерітіндінің рН-ы, кешен түзушінің болуы, тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғыштың болуы т.б.

Тұндыру әдісімен бөлу процесін өткізгенде тек қана осы факторларды ғана ескермей, жұмыс әдістемесінің тиімді жағдайын дәл сақтау қажет. Барлық есептеулер ерігіштік көбейтіндісі ережесінің негізінде жүргізіледі.

**Қоса тұну - концентрлеу әдісі**

Ерігіштік көбейтіндісі ережесі бойынша өз бетімен берілген жағдайда тұнбаға түсе алмайтын бөгде иондарды тұнбаның (коллектор) ұстап қалуын қоса тұну дейміз. Қоса-бірге тұну кезінде микрокомпоненттің ерітінді мен түзілетін тұнба арасында бөлінуі пайда болады, мұнда бір мезгілде микро - және макроэлементтердің тұнбаның қатты фазасына ауысуы жүзеге асады.

Қоса тұну процесін жүргізгенде мөлшерлік талдау мақсатында, берілген жағдайда қатты фазаға әрбір микрокомпоненттен қанша өтетінін білу маңызды. Бұл үшін тұнба бөлшектерінің түзілуі, өсуі және жетілуі бойынша микрокомпоненттерді мөлшерлік ұстап қалу туралы мәліметтердің болуы, қоса тұну механизмін білу қажет.

Заттың - макрокомпоненттерімен бірге микрокомпоненттері қоса тұнатын келесі механизмдері белгілі: адсорбция, аралас немесе изоморфты аралас кристалдардың түзілуі, аралас тұну (окклюзия), механикалық ұстап қалу. Қоса тұну кезінде қандай да болмасын механизмнің басым болуын ескеру қажет. Бірақ қоса тұну кезінде әр түрлі механизмдердің сәйкестігі жиі байқалады.

Сондай-ақ түзілетін тұнбадағы фазалар санын ескеру керек. Жиі қоса тұнуды тек қана бір компонент болғанда өткізеді, ал тәжірибеде көп компонентті тұндырулар кездеседі. Егер қоса тұну кезінде ерітінді-тұнба тепе-теңдігінде тек қана коллектор қатысатын болса, қоса тұну туралы тек бір ғана қатты фаза қатысады деп айтады.

**Экстракция әдісі**

Экстракция(шаймалау) дегеніміз - өзара араласпайтын екі фазалар арасында заттың үлестірілуіне негізделген физика-химиялық процесс. Бұл тәсіл заттарды бөлу үшін жиі пайдаланылады. Ол органикалық және бейорганикалық қосылыстарды бөлу және концентрлеу әдістерінің ең көп тараған тәсілдерінің бірі. Жүйелік талдау тәсілінде экстракция бір немесе топ катиондарын бөлу үшін пайдаланылады.

Экстракция басқа әдістермен қатар күрделі қоспаларды ұқсастыру (идентификациялау) үшін кеңінен пайдаланылады. Сапалық талдауда экстракцияны түсті қосылыстарды экстракциялау үшін пайдаланады.

Экстракцияда көбіне 2 еріткіш қолданылады: біріншісі-сулы, екіншісі - сумен араласпайтын органикалық еріткіш. Органикалық еріткіш ретінде-С3Н11ОН - изоамил спирті, С6Н6-бензол т.б. қолданылуы мүмкін. Бұл қосылыстардың меншікті салмағы судан кем, сондықтан олар судың бетінде болады. Жеңіл еріткіштерді экстракциялау үшін көп қолданбайды, себебі булану нәтижесінде органикалық қабаттың жалпы мөлшері кемиді, ал бұл фактор экстракцияланатын компоненттің сумен органикалық қабат арасындағы үлестірілуіне - таралуына әсер етеді. Ауыр еріткіштерге ССІ4-төрт хлорлы көміртегі, СНСІ3 - хлороформ жатады.

Экстракт - су фазасынан затты сорып, тартып алатын, кұрамында компоненттері болуы не болмауы мүмкін органикалық еріткіш.

Экстракциялайтын реагент - сорылатын элементпен әрекеттесетін экстрагенттің құрамына енетін, оның бір бөлігі. Мысалы:

1) СНСІ3 құрамында 8 - оксихинолин; СНСІ3 экстрагент; 8 - оксихинолин-экстракциялайтын реагент.

2) таза трибутилфосфат - экстрагент, ксилол құрамындағы трибутилфосфат - экстрагент, ал бұл жағдайда трибутилфосфат - экстракциялайтын реагент деп аталады. Бұл мысалдарда СНС13 ксилолды-сұйылтқыш деп атайды. Сұйылтқышты "бейтарап" органикалық сұйылтқыш деп атайды, оны экстрагенттің физикалық қасиетін немесе экстракциялау қабілетін жоғарылату үшін қолданады.

Экстракт - құрамында бөлінген заты бар органикалық фаза. Реэкстрагент - экстракттан экстракцияланған қосылысты бөлуге арналған ерітінді, көбінесе су немесе су ерітіндісі.

Сұйық пен сұйық арасында жүретін экстракция екі заңдылыққа бағынады:

1) Нернсттің таралу заңына.

2) Әрекеттесуші массалар заңына.

Нернсттің үлестірілу заңы бір зат екі сұйық фазалар аралығында химиялық түрлері бірдей күйдегі үлестірілуін сипаттайды. Мысалы, өзара араласпайтын екі еріткіште де еритін А затын алса, онда ол екі еріткіште де белгілі қатынаста таралады. Екі фаза бір-бірімен араласқанда зат (А) бір фазадан екінші фазаға ауысады. Бір фазада концентрация артады, ал екіншісінде кемиді. Белгілі бір кесімді уақытта, белгілі қатынаста динамикалық тепе-теңдік орнайды:

Асу Аорг

Бұл тепе-тендіктің константасы әрекеттесуші массалар заңымен сипатталады:

, мұнда:

Кад - термодинамикалық үлестірілу константасы; а(А)орг - заттың органикалық фазадағы активтілігі; а(А)су - заттың су фазасындағы активтілігі.

Үлестірілу константасы заттың, еріткіштің табиғатына, температурасына тәуелді, ерітіндінің рН-ы тұрақты және экстракцияланған қосылыспен әрекеттеспеген жағдайда, оның концентрациясына тәуелсіз. Термодинамикалық константасы орнына концентрациялық константасын да пайдалануға болады:



Экстракция кезінде екі фазада да полимерлену, сольватация, ионизация процестері жүруі мүмкін, сондықтан Кд орнына үлестірілу (таралу) коэффициентін қолданады. Бұл шама заттың бір фазадағы жалпы концентрациясының екінші фазадағы оның жалпы концентрациясына қатынасымен анықталады:



Кейбір жағдайда екі фазада да экстракциямен қоса ассоциация немесе диссоциация жүруі мүмкін. Экстракцияланатын компоненттер жүйеде екі қабатта да екі немесе бірнеше химиялық күйде болып, бірнеше тепе-тендік түзуі мүмкін. Бұл жағдайда үлестірілу (таралу) коэффициентінің шамасы күрделі теңдікпен анықталады.

Мысал ретінде құмырсқа қышқылын бензолмен экстракциялау процесін қарастыруға болады. Органикалық ортада құмырсқа қышқылы димерленеді (ионданбай):

НСООН+НСООН (НСООН)2

Ал су ерітіндісінде ионданады:

НСООН Н+ + НСОО-

Бұл жүйенің үлестірілу константасы:



Ал үлестірілу коэффициенті мына теңдеумен анықталады:



Үлестірілу коэффициенті Дс- бұл заттың органикалық қабаттағы жалпы концентрациясының су фазасындағы қосылыстың жалпы аналитикалық концентрациясының қатынасымен анықталады. Көрсетілген мысалда үлестірілу коэффициенті Дс НСООН органикалық қабаттағы концентрациясы мен су ерітіндісіндегі барлық бөлшектер арасындағы қатынасты сипаттайды.

Көрсетілген қатынастар тек концентрациялардың қатынасын сипаттайды, бірақ органикалық қабат және су фазасының көлемін ескермейді. Сондықтан экстракция процесін толық сипаттамайды. Сонымен қатар экстракцияны орындаған кезде су ерітіндісінен экстракциялау үшін органикалық еріткіштің көлемін және экстракцияны қанша рет қайталау қажеттігін есептеуге тура келеді. Сондықтан тағы бір ұғым енгізілген: ол экстракция дәрежесі (R%) немесе үлестірілу (таралу) факторы. Бұл шама белгілі жағдайда органикалық қабатта экстракцияланатын заттың массалық үлесін (%) анықтайды:



мұндағы: R% - экстракциялау дәрежесі;

Vopг. - органикалық еріткіштің көлемі;

Vcy - су ерітіндісінің көлемі;

c(A)орг∙Vopr. - органикалық қабаттағы еріген заттың мөлшері.

Белгілі дәрежеде органикалық қабатқа затты экстракциялау үшін қажет көлем мына теңдеумен анықталады:



Экстракциялау санын (Р) мына теңдеу арқылы анықтауға болады:



мұнда: с(А)су және с'(А)су - экстракцияланатын затгың су фазасындағы бастапқы және соңғы концентрациялары:

Р - экстракциялау саны;

Дс - үлестірілу коэффициенті.

Экстракция дәрежесі үлестірілу коэффициентімен, мына қатынас арқылы байланысады:



Ісжүзінде екі қосылысты (А және В) бөлуге тура келеді. Бөлу дәрежесін сипаттау үшін бөлу факторын пайдаланады:



мұндағы α - бөлу факторы.

Бөлу факторы α < 0,01 немесе α > 100 болса А мен В бір-бірінен, яғни екі затты, бірден толық бөліп алуға болады.

Экстракция толық жүруі үшін мына шарттарды орындау қажет:

1. Экстракцияланатын қосылыс органикалық қабатта су фазасына қарағанда жақсы еруі тиіс.

2. Экстракциялайтын қосылыстың заряды болмауы керек.

3. Экстракциялайтын молекулалардың көлемі үлкен болуы қажет.

4. Экстракциялайтын қосылыстың құрамында гидрофильді топтар болмауы керек (ОН-, HСОО-).

**Экстракциялау механизімінің түрлері**

***Физикалық үлестірілудің (таралу)*** механизмі***.***Бұл механизм бойынша коваленттік байланыс арқылы түзілген бейорганикалық қосылыстар еріткіштердің біреуінде әрекеттесіп экстракцияланады.

Екі фаза арасында мұндай қосылыстың үлестірілуі - физикалық құбылысқа жатады, яғни Ван-дер-Ваальс күші арқылы экстракцияланады. Мысал ретінде Вr2, І2, HgCI2, Hgl2, AsCI3, AsBr3, GeCI4 т.б. хлороформмен, төрт хлорлы көміртегімен т.б. экстрагенттермен экстракциясын қарастыруға болады.

***Сольваттық механизм.***Бұл механизм бойынша экстрагентпен сольваттар түзетін қосылыстар экстракцияланады. Мысал ретінде NО3-, Br-, SCN-, СЮ4- үшбутилфосфатпен экстракциялануды келтіруге болады.

***Гидрат-сольваттық механизм.***Бұл механизм бойынша комплексті металлқышқылдары және минералды қышқылдар экстракцияланады. Экстрагент ретінде протонданатын еріткіштер қолданылады. Бұларға спирттер, кетондар, күрделі және жай эфирлер жатады. Экстракцияланатын қосылыс катион бөлшегінен тұрады (гидратталған және сольваттанған протоннан) немесе аниондық бөлшектен (қышқыл анионынан). Бұл механизммен Fe(III), Sb(III,V), Au(III) т.б. жоғары концентрациялы тұз қышқылы ерітінділерінен экстракцияланады.

***Иондық ассоциаттарды экстракциялау (иондық жұптар).***Бұл әдіспен көптеген органикалық еріткіштерде еритін аминдердің аниондармен (МпО4-, ReО4- т.б.) және бояғыштардың күрделі аниондармен [SbСІ6]3-, [Zn(SCN)4]2- қосылыстары экстракцияланады.

Ішкі кешенді қосылыстардың көбі суда нашар ериді, бірақ органикалық еріткіштерде жақсы ериді.

Экстракция реакциясын мына теңдеу арқылы көрсетуге болады:

Мn+су+nНαорг Мαорг+nН+су

Экстракция константасы төмендегі бөлшекпен анықталады:



Кэкс бұл шама экстракцияны дәл сипаттайды. Егер су фазасындағы кешендер түрін ескермесе және су ерітіндіде металл концентрациясы (Мп+) тең деп есептесе, онда:



Сондықтан:



немесе



Бұл теңдеуден мынадай қорытынды жасауға болады: үлестірілу коэффициенті, экстракция дәрежесі органикалық қабаттағы экстракцияланатын қосылыстың мөлшеріне, су ерітіндісінің рН-на тәуелді. Хелаттардың экстракциясына рН-тың әсерін металл иондарын бөлу үшін пайдаланады.

Экстракция процесіне рН-тың әсері: Аналитикалық химияда ең көп пайдаланылатын реагенттердің бірі: дитизон, 8-оксихинолин, натрийдің диэтилдитиоминаты, ацетилацетон және т.б. реагенттер көптеген катиондармен әрекеттеседі. Олардың талғағыштығын орта рН-ын өзгерту арқылы арттыруға болады, сонымен қатар талғағыштықты еріткіштің табиғатын, реагенттің концентрациясын пайдаланып арттыруға болады. Бүркеуші реагент ретінде этилдиаминтетрамин, тартраттар, цитраттар, фторидтер т.б. реагенттер қолданылады.

Жиі пайдаланылатын реагенттердің бірі - хлороформ ерітіндісіндегі оксихинолин және оның туындылары. Оксихинолин мен оның туындылары көптеген катиондармен комплексті қосылыстар түзеді, мысалы АІ3+, Ві3+, Сu2+, Fe3+, In3+, Ni2+, Be2+, Mn2+, Pb2+, Zn2+ т.б. Олардың тұрақтылығы ерітіндінің рН –ына тәуелді, сондықтан оксихинолинді сандық және сапалық талдауда жиі пайдаланады. Комплекстер валенттілік және координациялық байланыс арқылы түзіледі. Олар көбіне түсті, түсі оны сандық жағынан сипаттайды, негұрлым түсі қою да қанық болса, концентрациясы соғұрлым жоғарғы болады.

Алдында көрсетілгендей экстрациялау дәрежесі ерітіндінің рН – ына тәуелді, сондықтан экстрагенттің рН-ын, еріткіштің табиғатын және литандтың концентрациясын өзгертіп катиондардың экстрациялану дәрежесін жоғарылатуға және топтобымен болуге болады. Мысалы, ерітіндінің рН - ын өзгертіп оксихинолиннің хлороформды ерітіндісімен бір топ катиондарды бөлуге болады (16- кесте).

**рН –ты өзгертіп катиондарды оксихинолиннің**

**хлороформды ерітіндісімен бөлу**

16- кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Экстрагент | Металдар экстрацияланатын рН шамасы | | | |
| 0-3 | 3-6 | 6-9 | 9 |
|  | АІ3+, Ві3+,  Сu2+, Fe3+,  In3+, Ni2+ | Be2+, Mn2+,  Pb2+, Zn2+ | Ag+, Mg2+  Cd2+, Co2+ | Ca2+, Ва2+  Ir2+ |

Әр элементті түрлі әдістермен экстрациялауға болады. Сондықтан экстрагентті экстрацияның жағдайын таңдағанда алдында қойылған мақсаттардың шарттарына негізделу қажет. Экстрацияның нақты жағдайына табу үшін тәжірибелік экстрациялық қисықтарын сызу қажет. Тәжірибелік экстрациялық қисықтар дегеніміз бұл экстрация дәрежесінің рН – қа немесе лиганд мөлшеріне тәелділігін көрсететін қисық.

Кез-келген металдың экстрациялану дәрежесін анықтау үшін оны рН-тың түрлі шамасында экстрациялайды. Алынған мәліметтер бойынша график сызылады, содан соң экстрацияның ең жоғары R% шамасындағы рН-ты анықтайды.

**Тақырыбы: І-ші аналитикалық топ катиондарының сапалық реакциялары. І-ші аналитикалық топ катиондарының қоспасын талдау**

**Катиондарды қышқылдық – негіздік жіктеу бойынша топтастыру**

17- кесте

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Топтары** | **Катиондар** | **Топтық реагенттер** |
| I | Li+, K, +Nα+, NH4+ | Жоқ |
| II | Ag+, Hg22+, Рb2+ | HCl ерітіндісі |
| III | Bα2+, Cα2+, Sr2+ | H2SO4 ерітіндісі |
| IV | Аl3+, Cr3+, Sn2+, Sn4+, As3+, As5+, Zn2+ | H2O2 қатысындағы  NαOH ерітіндісі |
| V | Mg2+, Mn2+, Bi3+, Sb3+, Sb5+, Fe2+, Fe3+ | NαOH ерітіндісі  немесе аммиактың  (25%) ерітіндісі |
| VI | Cu2+, Cd2+, Hg2+, Cо2+, Ni2+ | Аммиактың (25%) ерітіндісі |

**Литий ионының сапалық реакциялары**

**1. Натрий гидрофосфатымен реакция**

Натрий гидрофосфаты бейтарап немесе әлсіз сілтілік ортада литий тұздарымен ақ желе  тәрізді тұнбасын түзеді:



Тұнба суда аздап ериді, тұнба түсуді жақсарту үшін сусыз еріткіш /этил спирті/ қосылады.  қышқылдарда және аммоний тұзы ерітіндісінде ериді. Түзілген ды  дейін байланыстыру үшін реакцияны NH3 аммиак ерітіндісі қатысында жүргізеді 5 мкг. Реакцияның жүруіне фосфат тұнбаларын түзетін s, p және -элементтерінің катиондары кедергі жасайды.

Екі пробиркаға 3-4 тамшыдан  ерітіндісін тамызып, біреуіне 5-6 тамшы  ерітіндісін және 3-4тамшы  ерітіндісі қосылады. Екі пробиркадағы түзілген тұнбасы көлемі салыстырылады. Реакция бейтарап немесе әлсіз сілтілік ортада жүргізіледі, керек болса зерттелетін ерітіндіні әмбебап индикатор қағазымен тексере отырып 0,1н  немесе бейтараптайды. Егер кедергі жасайтын -элементтерінің катиондары бар болса, оларды ерітіндісімен өңдеп карбонат күйінде тұнбаға түсіріп, құтылады. Бұл кезде  біраз бөлігі суда жақсы еріп  түрінде тұнбаға түседі. Карбонаттарды түсіргеннен кейін центрифугаттағы концентрациясы фосфатпен анықтау реакциясы жеткілікті болады.

***2.* Карбонаттармен реакция**

Сілтілік металдардың карбонаттары литий тұздары ерітінділерінен бейтарап және сілтілік ортада ақ кристалды  тұнбасын түзеді:



Тұнбаның суда ерігіштігі жоғары (1,27г/100г Н2О), сондықтан тұнба түсіру литий тұздары және калий немесе натрий карбонаттарының концентрлі ерітінділерін қолданып жүргізіледі.  қышқылдарда ериді. Реакцияның жүруіне карбонаттар тұнбасын түзетін s -, p және d- элементтері катиондары кедергі жасайды. Реакцияның ашылу мүмкіндігі 500мкг.

Бес пробиркаға 2-3 тамшы  ерітіндісін тамызып, оған 4-5 тамшы ерітіндісі қосылады. Түзілгентұнбасының ерігіштігін тексеру үшін, әрбір пробиркаға жекелеп , және және  ерітінділері құйылады, ал соңғы пробирка қыздырылады (қайнатуға жеткізбейді).

1. **Фторидтермен реакция**

Аммоний және сілтілік металдар фторидтері тұнбасын түзеді, ол суда аз ериді (0,13г/ 100г H2O)  ерігіштігі аммиак ерітіндісі қосылғанда төмендейді. Реакцияның сезімталдығы 50мкг. Реакцияның жүруіне фторидтер тұнбасын түзетін иондары кедергі жасайды.

Екі пробиркаға 2-3 тамшы  ерітіндісі 1-тамшы концентрлі ерітіндісі және 3-4 тамшы  ерітіндісі құйылады. Түзілген  тұнбасының  және  әсері тексеріледі.

Реакция бейтарап немесе әлсіз сілтілік ортада жүргізіледі. анықтауына кедергі жасайтын  иондарын сульфат және карбонат түрінде алдын – ала тұнбаға түсіреді.

1. **Жалын бояу реакциясы**

Литий тұздары түссіз жалынды кармин- қызыл түске бояйды. Алдын – ала қатты қыздырылған және концентрлі НСІ өңделген платина немесе нихром сымындағы литий тұзының түйіршіктері жалында ұсталынады.

1. **8- оксихинолинмен реакциясы**

Литий тұздарымен 8- оксихинолин қызыл түсті литий оксихинолятын түзеді, ол УК – сәулесі әсерінен ащық көгілдір түске флюоресценцияланады.  бірнеше түйіршігін 95%-ды этил спиртінің 3-5 тамшысында ерітіп, оның 2 бөлігі 0,03%-ті 8-оксихинолин ерітіндісімен, 1-бөлігі 0,12%-тіерітіндісінен және 14 бөлігі 0,08%-тіерітіндісінен тұратын қоспаның 20-25 тамшысын қосады. Түзілген ерітіндіні 10см3 дейін 85%-ды этил спиртімен сұйылтып, ерітіндінің флюоресценциясын бақылайды. Егер кедергі жасайтын  бар болса, оны немесе ЭДТА қосу арқылы жасырады.

**Натрий ионының сапалық реакциялары**

**1. Калий гексагидроксоантимонатымен реакциясы**

Калий гексагидроксоантимонатымен (V) К[Sb(OH)с] бейтарап ортада натрий тұздары [Na(Sb(OH)6] кристалды ақ тұнба түзеді:

Na+ + [Sb(OH)6]- Na[Sb(OH)6](г)

Қышқылдық ортада К[Sb(OH)6] ортосурьмалық қышқылға Н3SbO4 айналады, ол метасурьмалық НSbO3 аморфты ақ тұнбасын түзе ыдырайды. Сілтілік ортада Na[Sb(OH)6] тұнбасы Н3SbO3 түзе ериді. Сілтілік ортада Na[Sb(OH)6] тұнбасы Н3SbO3 түзе ериді. Реакцияның жүруіне Lі+, NН4+, Мg2+ кедергі жасайды. Ашылу мүмкіндігі 0,8 мкг. Реакция Lі+ және Мg2+ қарағанда Nа+- ға сезімтал.

**2. Цинкуранилацетатпен реакциясы (фармакопеялық)**

Цинкуранилацетат әлсіз сірке қышқылдық ортада натрий тұздары ерітіндісінен жасыл-сары түсті натрий цинкуранилацетатының кристалды тұнбасын түзеді:

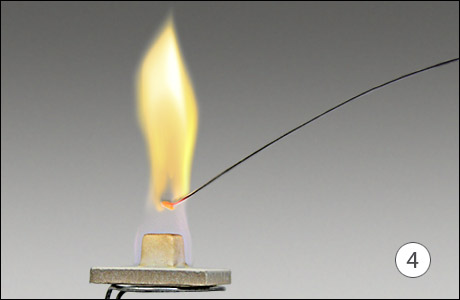
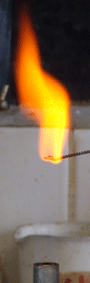
Zn(UO2)3(CH3COO)8 +CH3COOH+NaCI+9H2O

NaZn(UO2)3(CH3COO)9 · 9H2O

Тұнба судың артық мөлшерінде, сілтілерде және қышқылдарда ериді. Тұнба УК-сәулесі ашық сары-жасыл түсінен флюресценцияланады.

**3. Жалын бояу реакциясы (фармакопеялық)**

Жалын натрий тұздарымен сары түске боялады. Жалынға натрий хлоридінің бірнеше түйіршігі ұсталынып, 10-15 секунд бойы жалын түсі бақыланады. Натрий ионы сонымен бірге басқа реагенттермен де әрекеттеседі. Сезімтал (1,5 мкг) және таңдамалы болып саналатын реакцияның бірі (4- сурет).

4-сурет. **Натрийдің пирохимиялық реакциясы**

**Калий ионының сапалық реакциялары**

**1. Натрий гидротартратымен реакциясы (фармакопеялық*)***

Натрий гидротартраты NаНС4Н4О6 (немесе натрий ацетаты қосылған шарап қышқылы) калий ионымен ақ тұнба түзеді. Реакция бейтарап ортада жүргізіледі:

К+ + НС4Н4О6- КНС4Н4О6

Тұнба қышқылдарда және сілтілерде жақсы ериді. Реакцияның жүруіне NН4+ және s2-, d-элементтерінің катиондары кедергі жасайды, олардан алдын-ала құтылады. Реакцияның сезімталдығы 50 мкг.

**2. Натрий қорғасын гексанитрокупратымен (ІІ) реакциясы**

Натрий қорғасын гексакупраты Nа2Рb[Cи(NO2)6] бейтарап ортада қорғасын гексакупратының (ІІ) қара тұнбасын түзеді.

2К+ + Nа2Рb[Cи(NO2)6] К2Рb[Cи(NO2)6]қ + 2 Nа+

Тұнба кристалдары куб тәрізді, реакцияның өтуіне NH4+ иондары кедергі жасайды.

**3. Натрий гексанитрокобальтатымен (ІІІ) реакциясы (фармакопеялық)**

Натрий гексанитрокобальтаты (ІІІ) калий тұздары ерітіндісінен бейтарап ортада К2Nа[Cо(NO2)6] сары кристалды тұнбасын түзеді. Реакция сезімталдығы күміс нитраты қатысында артады, себебі бұл кезде суда аз еритін қос тұз тұнбасы түзіледі:

К+ + Аg+ + [Cо(NO2)6]3- = К2Аg[Cо(NO2)6]қ

Тұнба күшті қышқылдарда ериді (тұрақсыз Н3Со(NO2)6 түзіледі), сілтілерде қызғылт түсті Со(ОН)3 түзе ыдырайды. Кедергі жасайтын иондар NаОН немесе натрий карбонаты көмегімен құтылғаннан кейін (гидроксид немесе карбонаттар күйінде тұнба түзеді), калий ионын жеке анықтау үшін қолданылады.

**4. Сутек гексахлороплатинаты(ІV) реакциясы**

Сутек гексахлороплатинаты(ІV) К2[РtСІ6] лимон-сары октаэдрлі кристалдар түзеді. Реакцияның сезімталдығы 25 мкг. Заттық шыныға 1 тамшы КСІ ерітіндісін және 1 тамшы Н2[РtСІ6] ерітіндісі араластырылады. Түзілген К2[РtСІ6] кристалдардың түсімен формасы микроскоппен бақыланады.

**5. Жалынды бояу реакциясы (фармакопеялық)**

Калий тұздары жалынды күлгін түске бояйды. Натрий тұздары қатысында күлгін түс натрий иондары түзетін сары түс әсерінен жасырылады. Сондықтан жалын сары сәулені өткізбейтін көк шыны арқылы қаралады.

Жалынға калий хлоридінің бірнеше түйіршіктері ұсталынады. Егер жалын сары түсті болса онда көк шыны арқылы қаралады. Жалын түсі анықталынады.

Калий ионының көпшілік анықталу реакциялары алдын-ала аммоний тұздарын қыздыру барысында айырылған соң:

NН4СІ NН3(г) + НСІ(г)

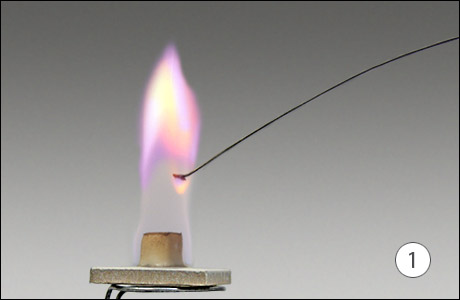
(NН4)2СО3 2NН3(г) + СО2(г) + Н2О(г)

немесе формальдегидпен гексаметилентетрааминге дейін байланыстырылған соң анықталынады:

6СН2О + 4NН4СІ + 4КОН (СН2)6N4 + 4КСІ + 10Н2О

Калий ионының көпшілік реакциялары алдын ала аммоний тұздары ерітінділері құрғақ қалдық қалғанша қыздырылып немесе NН4+ формальдегидпен уротропинге дейін байланыстырылып құтылған соң орындалады.

Аммоний тұздарынан құтылу мүмкін емес болса оны дипикриламин (калий дипикриламиннің қызыл тұнбасы) натрий тетрафенил борат Nа[В(С6Н9)4] (калий терафенил боратының ақ тұнбасы) селективті реакциямен анықтауға болады. Калий перхлораты кристалдарының өзіндік формасы бар. 5- суретте калийдің пиротехникалық реакциясы көрсетілген.



5-сурет.Калийдің пиротехникалық реакциясы

**Аммоний ионының сапалық реакциялары**

**1. Гидроксидтермен реакциясы (фармакопеялық)**

Сілтілік металдардың гидроксидтері аммоний тұздары ерітіндісінен газ түріндегі аммиакты бөліп шығарады. Аммиактың бөлінуін суға малынған түссіз фенофталеин қағазының көгеруінен байқауға болады. Сонымен қатар Нg(NО3)2 ерітіндісіне малынған сүзгіш қағазда қолданылады, бұл газ тәрізді аммиактың әсерінен металдық сынаптың түзілуі нәтижесінде қараяды.

2Нg(NО3)2 + 4NН3 + Н2О ипикрилам анша ќыздырылып немесе микроскоп арќылы кґруге бол [HgO·HgNH2]NO3+2Нg(к)+3NH4NО3

Сонымен бірге, реакция жүріп жатқан пробирканың аузына концентрлі хлорсутек қышқылына малынған шыны таяқша ұсталынса таяқша маңайында ақ тұман пайда болады. Бұл ауада NН4СІ кристалдарының түзілуін көрсетеді.

Гидроксидтермен реакция сезімтал (0,01 мкг). Сондықтан ол NН4+-ді басқа барлық катиондар қатысында анықтауға мүмкіндік береді.

**2. Несслер реактивімен реакциясы**

Несслер реактиві калий тетраиодогидрат(ІІ) және КОН ерітіндісі аммоний тұздарымен сары қызғылт тұнба, ал аммоний ізімен-сары түс түзеді, ал аммоний дииододигидрат(ІІ) әсерінен [NH2Нg2J2]J пайда болады.



****

Реакция сезімтал сондықтан оны реакциялық қоспалардан аммиактың ізін анықтау үшін қолданады. 18-ші кестеде I аналитикалық топ катиондарының ( Na+, K+, Li+, NH4+) сапалық реакциялары келтірілген.

**I аналитикалық топ катиондарының ( Na+, K+, Li+, NH4+) сапалық реакциялары**

18- кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Катион** | **Сапалық реагент** | **Реакция механизмі** | **Жүру шарты** | **Аналитика-лық эффект** |
| **Nа+** | Zn(UO2)3(СН3СОО)8  фармакопеялық  K[Sb(ОН)6]-  жалын түсін бояу  фармакопеялық | NаCl+Zn(UO2)3(СН3СОО)+  СН3СООH + 9H2O→NаZn(UO2)3(СН3СОО)9∙9H2O↓  NаCl + K[Sb(ОН)6] →  Nа[Sb(ОН)6]+KCl  пиротехникалық реакция | әлсіз қышқыл ортада  бейтарап орта | жасыл- сары түсті, кристалды түнба  ақ түсті кристалды тұнба  жалынның түсі сары |
| **К+** | Nа3[Co(No2)6]  NаРb[Cu(No2)6]  NаHC4H4O6  H2[РtCl6]  жалын түсін бояу  фармакопеялық | 2 KCl + Nа3[Co(No2)6] →  K2Nа [Co(No2)6] ↓+2 NаCl  2K++ NаРb[Cu(No2)6] →  K2[Рb(No2)6]+2Nа+  KCl + NаHC4H4O6→  KHC4H4O6 ↓ + NаCl  K++ H2[РtCl6] → K2[РtCl6] ↓  пиротехникалық реакция | бейтарап орта  бейтарап орта  бейтарап орта | ашық сары түсті тұнба  қара кристалды тұнба  ақ кристалды тұнба  cары октаэдрі  кристалдар  жалын күлгін түске боялады |
| **Li+** | Nа2HРО4  Nа2CO3  NаF  K2[FeIO6]  жалын түсі | 3Li + HРО42-→ Li3РО4+ Н+↓  2Li ++ Nа2CO3→ Li2CO3+2 Nа+↓  Li+ + NаF→ LiF + Nа+↓    K2[FeIO6]+ Li+→LiK[FeIO6]  +K+↓  пиротехникалық реакция | бейтарап немесе әлсіз сілтілі орта | ақ желе тәрізді тұнба  ақ крист. тұнба  ақ түсті тұнба  сарғылттау тұнба  кармин  қызыл түс |
| **NH4+** | NаOH  фармакопеялық  K2[HgI4] + KOH | NH4Cl + NаOH→NаCl + NH3↓ + H2O  NH3→ фенолфталейн→ қыздырады  NH4++2 [HgI4]2-+2OH-→ [NH2Hg2І2]Іқ + 5I-+2H2O |  | Лакмус қағазының көгеруі  сары қызғылт тұнба |

**Тақырыбы: ІІ-ші аналитикалық топ катиондарының сапалық реакциялары. ІІ-ші аналитикалық топ катиондарының қоспасын талдау**

**Күміс – ионының сапалық реакциялары**

**1. Хлорсутек қышқылымен реакциясы**

Хлорсутек қышқылы күміс тұздарының судағы ерітіндісімен ақ АgСІ тұнбасын түзеді:

Аg+ + СІ-  АgСІ(т)

АgСІ сәуленің әсерінен айрылып, металдық күмістің түзілуіне байланысты қараяды. Тұнба күшті қышқылдарда ерімейді, ал аммиак ерітіндісінің артық мөлшерінде түссіз күміс диаминхлоридінің азотқышқылымен АgСІ тұнбасын түзеді.

[Аg(NH3)2]СІ + 2НNО3 АgСІ(т) + 2NH4NО3

Хлоридпен, аммиакпен және НNО3–пен реакция жеке дара қолданылады. АgСІ хлоридтердің артық мөлшерінде комплексті қосылыс түзе ериді:

АgСІ + NаСІ Nа[АgСІ2]

**2. Иодиттермен реакциясы**

Иод сутек қышқылының тұздары сары АgJ тұнба түзеді. Ол аммиак ерітіндісінде, қышқылдарда ерімейді, ал Nа2S2О3 ерітіндісінде комплексті қосылыс Nа[Аg(S2О3)] түзе ериді:

Аg+ +1e- Аg0

Аg + Nа2S2О3 Nа[Аg(S2О3)] + NаJ

Реакцияның жүруіне Рb, Нg, Ві, Сu иондары кедергі жасайды сынауықтағы 3-4 тамшы АgNО3 КJ ерітіндісі қосылады. АgJ тұнбасы түзілгендігі бақыланады. Тұнбаға Н2SО4, НNО3, СН3СООН, Nа2S2О3 әсері тексеріледі.

**3. Хроматтармен реакциясы**

Хром қышқылы тұздарының ерітіндісінен кірпіш-қызыл түсті Аg2СrО4 тұнба түзеді, ол азот қышқылында және аммиак ерітіндісінде ерігіш.

2Аg+ + СrО42- Аg2СrО4(т)

**4. Тотықсыздандыру реакциялары(фармакопеялық)**

Тотықсыздандырғыштар (формальдегид, Мn2+, Sn2+) қатысында Аg оңай металдық күміске дейін тотықсызданады:

Аg2О + НСОН 2Аg(т) + НСООН

Сынауықта формальдегидпен реакция жүргізгенде оның қабырғасында жалтыраған металдық күмістің қағы түзіледі. Сондықтан бұл реакция «күміс - айна» реакциясы деп аталады.

Сынауықта 2-3 тамшы АgNО3 ерітіндісіне 2-3 тамшы аммиак ерітіндісі түзілген тұнба ерігенше қосылады, содан соң 1-2 тамшы формальдегид ерітіндісін қосып, оны қыздырады. Сынауықтың қабырғасында металдық күмістің түзілгені бақыланады (6-сурет).



6-сурет. **Күміс айна реакциясы**

Сонымен бірге Аg+- ионының басқада реагенттермен-дитизонмен (сары комплекс) Nа2S2О3 (ақ тұнба Аg2S2О3), сульфидпен (қара тұнба Аg2S2) анықтауға болады.

**Қорғасын – ионының сапалық реакциялары**

**1. Иодиттермен реакциясы (фармакопеялық)**

Калий иодиді қорғасын тұздарымен сары түсті РbІ2 тұнбасын түзеді. Ол реактивтің артық мөлшерінде түссіз комплексті тетраиод плюмбат(ІІ)-ионын түзе ериді.

Рb2+ + 2J- РbJ2(т)2-

РbJ2 + 2J- [РbJ4]

РbJ2 ыстық суда және сірке қышқылында ерігіш. Тұнбаның суда еруін қорғасын ионын анықтауда қосымша реакция ретінде қолдануға болады, себебі суытқан кезде қайтадан сары қабықшалар түрінде тұнба түзіледі.

Реакцияға Fe3+, Сu2+, Аg+, Ві3+, Нg2+ иондары кедергі жасайды.

**2. Сульфидтермен реакциясы**

Натрий сульфидін қорғасын тұздары ерітіндісіне қосқанда қара РвS тұнбасы түзіледі:

Рb2+ + S2- РbS (т)

[](http://wiki.iteach.ru/index.php/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:%D0%A1%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B8%D0%B4_%D1%81%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D1%86%D0%B0.jpg)

7-сурет. **Қорғасын тұнбасының азот қышқылында күкірт түзе еруі**

Тұнба азот қышқылында элементті күкірт түзе ериді (7-сурет):

3РbS + 8НNО3 3Рb(NО3)2 + 3S(т) + 2NО2 + 4Н2О

**3. Хроматтармен реакциясы**

Калий хроматы қорғасын тұзы ерітінділерімен сары түсті РbСrО4 тұнбасын түзеді.

Рb2+ + СrО42- РbСrО4(т)

Реакция сірке қышқылы ортасында жүреді, себебі РbСrО4 басқа хроматтардан айырмашылығы бұл ерітіндіде ерімейді. Сілтілік ортада тұнба плюмбиттер түзе ериді.

РbСrО4 + 4ОН- Рb22- + СrО42- + 2Н2О

Реакцияның жүруіне Ва2+, Нg2+, Ві3+ және тағы басқа иондар кедергі жасайды.

**4. Натрий хлоридімен реакциясы**

Натрий хлориді қорғасын тұздары ерітіндісімен қышқылдық ортада ақ түсті тұнба РbСІ2 түзеді.

Ол ыстық суда ерігіш. Суытқан кезде ине тәрізді болып тұнба қайтадан түзеледі:

Рb2+ + 2СІ-  РbСІ2 (т)

Реакцияның өтуіне Нg22+ және Аg+ иондары кедергі жасайды. РbСІ2-дін АgСІ және Нg2СІ2-нен оны ыстық суды ерітіп бөліп алуға болады. 3-4 тамшы қорғасын тұзы ерітіндісін қосып, тұнбаның түзілуі бақыланады.

**5. Натрий родизонатымен реакциясы**

Натрий родизонаты сүзгіш қағазда қорғасын тұздарымен көк комплекс түзеді, ол әлсіз қышқылдық ортада тартрат буферлі ерітіндіні қосқанда қызылға ауысады.

О → Pb - OH O Pb O

║ ║ ║

O= ─O O= ─O O─ =O

O= ─O O= ─O O─ =O

║ ║ ║

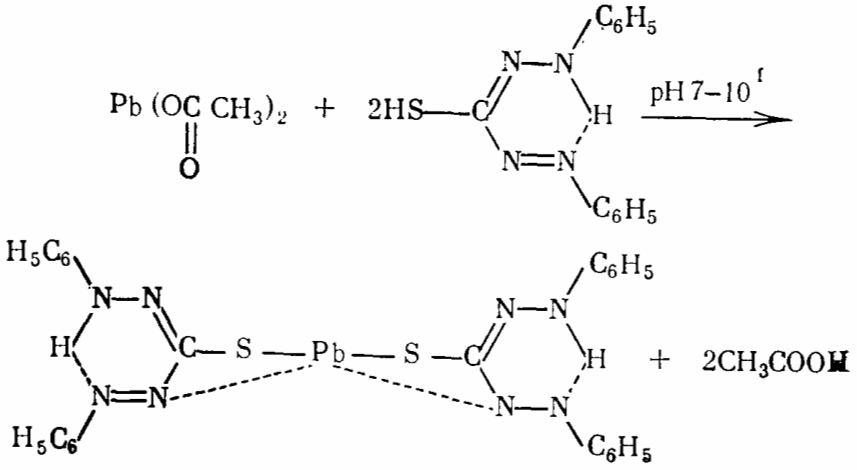
O → Pb - OH O → Pb - OH HO-Pb←O

көк комплекс қызыл комплекс

Реакция өте сезімтал – 0,1 мкг. Қорғасынның анықталуына сілтілік жер металдардың иондары (Sr2+, Ва2+) кедергі жасайды.

**6. Дитизонмен реакциясы**

Дитизонның хлороформдық ерітіндісін қорғасын тұздарының судағы ерітіндісіне қосқанда комплекс түзіледі, ол хлороформдық бөлікті қызыл түске бояйды. Реакцияның анықтау мүмкіндігі 0,04 мкг. Реакцияға Ag+, Cu2+, Zn2+ және басқа иондар кедергі жасайды.



**7. Күкірт қышқылымен реакциясы**

Pb2+ + SO42- →PbSO4(т)

Қорғасын сульфатының BaSO4, CaSO4, SrSO4 айырмашылығы ол NaOH, CH3COOH, концентрлі H2SO4, (NH4)2C4H4O6 ерітінділерінде ерігіш. Pb2+ бұл реакциялардан басқа гидрофосфатпен ақ тұнба Pb3[HPO4]2 түзеді.

**Сынап (І) - ионының сапалық реакциялары**

1. **Хлоридтермен реакциясы**

Хлоридтер сынап (І) тұзы ерітінділерімен сынап (І) хлоридінің ақ түсті тұнбасын түзеді.

Hg22+ + 2Cl- → Hg2Cl2(т)

Hg2Cl2 жарықта металдық сынап түзе айрылып қараяды:

Hg2Cl2(т) → HgCl2 + Hg(т)

Hg2Cl2 аммиак ерітіндісімен әрекеттескенде [Hg2NH2]СІ түзіледі, ол [HgNH2]Cl және металдық сынапқа айырылады сондықтан тұнба қараяды:

Hg2Cl2(к) + 2NH3 → [Hg2NH2]Cl(к) + NH4+

[Hg2NH2]Cl(к) → [HgNH2]Cl(к) + Hg(к)

Хлоридпен және аммиакпен реакция жеке дара реакция ретінде қолданылады. 3-4 тамшы сынап (І) тұзы ерітіндісіне 2-3 тамшы 2н НСІ қосылады. Қалған бөлігіне аммиактың, НСІ артық мөлшерінің әсері тексеріледі

**2. Тотықсыздану реакциясы**

Сынап(І) ионы тотықсыздандырғыш (SnCl2,Cu) қатысында қара түсті (элементті сынап) тұнба түзе тотықсызданады.

Hg22+ + Sn2+ → 2Hg(т) + Sn4+

Hg22+ + Cu(қ) → 2Hg(қ) + Cu2+

Егер мыс теңгеге сынап(І) тұзы ерітіндісі тамызылса 2-3 минуттан кейін ол мыс амалгамасымен қапталады, егер оны жүн мата қиығымен ысқыласа ол жарқырайды.

**3. Гидроксидтермен реакциясы**

Гидроксидтермен (NaOH, KOH) сынап(І) тұзы ерітінділерінде қара Hg2O тұнба түзіледі:

Hg22+ + 2OH- → Hg2O(қ) + H2O

**4. Иодиттермен реакциясы**

Иодсутек қышқылының тұздары сынап(І) тұзы ерітінділерімен кір жасыл түсті Hg2I2 тұнбасын түзеді:

Hg22+ + 2I- → Hg2I2(қ)

Тұнба реактивтің артық мөлшерінде тетраиодомеркуриат (ІІ) ионын және металдық сынаптың қара тұнбасын түзе ериді:

Hg2I2(қ) + 2I- → [HgI4]2- + Hg(қ)

**5. Калий хроматымен реакциясы**

Калий хроматы кірпіш-қызыл Hg4CrO4 тұнбасын түзеді, ол азот қышқылында ерігіш:

Hg22+ + CrO42- → Hg2CrO4(қ)

Реакцияның жүруіне Pb2+, Ba2+, Sr2+ және тағы басқа иондар кедергі жасайды. [Hg22+] бұдан басқа дифенилкарбазид (Drh), Na2HPO4, K4[Fe(CN)6] реакцияларымен анықтауға болады (19 кесте).

**II аналитикалық топ катиондарының Ag+, Рb2+, Hg22+ сапалық реакциялары**

19 кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Катион** | **Сапалық реагент** | **Реакция механизмі** | **Жүру шарты** | **Аналитикалық эффекті** |
| **Ag+** | HCl фармакопеялық  КI  K2CrO4  НСОН фармакопеялық | Ag++Сl-→ AgСl↓  Ag++I- → AgI↓  2Ag++ CrO42- → Ag2CrO4↓  Ag2О + НСОН→2Ag + НСООН |  | ақ түсті тұнба  cары түсті  тұнба  кірпіш қызыл түсті тұнба  күміс айна реакциясы |
| **Рb2+** | КI  фармакопеялық  Nα2S  K2CrO4  NаCl  Nа- родизонаты  (Rdz)  H2SO4 | Рb2++I-→ РbI2↓  Рb2++S2-→ РbS↓  Рb2++ CrO42-→ РbCrO4↓  Рb2++2Сl-→ РbCl2↓  Рb2++ Nа - родизонаты→  [Рb2(ОН)2 Rdz]  Рb2++ SO42-→ РbSO4↓ | қышқыл ортада | сары түсті тұнба  қара түсті тұнба  сары түсті тұнба  ақ түсті тұнба  көк түсті комплекс  ақ тұнба |
| **Hg22+** | HCl  SnCl2, Сu  NαOH  KI  K2CrO4 | Hg22+ + 2Cl-→ HgСl2  Hg22+ + Sn2+→ 2Hg + Sn4+  Hg22 + Cu→ 2Hg + Cu2+  Hg22+ + 2OH-→ HgO+ H2O  Hg22+ + 2I-→ HgI2  Нg22+ + CrO42- →Нg2CrO4 |  | ақ түсті тұнба  қара түсті тұнба  қара түсті тұнба  қара түсті тұнба  кір жасыл түсті тұнба  кірпіш жасыл |

**7. Бақылау (сұрақтар, тестілер, есептер және т.б.)**

1. Химиялық талдау әдісіне ... жатады.

А) жалынның түсі

В) тұнбалы реакция

С) спектр сызықтары

D) полярограмма түрлері

Е) радиометриялық әдістер

2. Сапалық химиялық талдау әдісіне ... жатады.

А) полярограмма түрлері

В) спектр сызықтары

С) тамшылы реакциялар

D) люменисценция түстері

Е) жалынның түсі

3. Сапалық химиялық талдау әдісіне ... жатады.

А) люменисценция түстері

В) жалынның түсі

С) полярограмма түрлері

D) экстракциялық реакциялар

Е) спектр сызықтары

4. Сапалық химиялық талдау әдісіне ... жатады.

А) потенциометрия

В) жалынның түсі

С) полярограмма түрлері

D) кондуктометрия

Е) шыныларда түстердің пайда болуы

5. Физикалық сапалық талдау әдісіне ... жатады.

А) түсті реакциялар

В) тұнбалы реакциялар

С) микрокристаллоскопиялық реакциялар

D) спектральді талдау

Е) экстракциялық талдау

6. Физикалық сапалық талдау әдісіне ... жатады.

А) тұнбалы реакциялар

В) тамшылы реакциялар

С) микрокристаллоскопиялық реакциялар

D) полярограмма түрлері

7. Макроанализ (грамм–әдіс) жүргізу үшін қажетті талданатын зат массасы:

A) 0,001 – 10 г

B) 0,05 – 0,5 г

C) 1 – 10 г

D) 10-6 – 10-9 г

Е) 10-3-10-6г

8. Жартылаймикроанализ (сантиграмм–әдіс) жүргізу үшін қажетті талданатын зат массасы:

A) 1 – 10 г

B) 0,05 – 0,5 г

C) 0,001 – 10-6 г

D) 10-6– 10-9 г

Е) 10-9- 10-12

9. Микроанализ (миллиграмм–әдіс) жүргізу үшін қажетті талданатын зат массасы:

A) 0,001 – 10-6г

B) 1 – 10 г

C) 0,05 – 0,5 г

D) 10-6– 10-9 г

Е) 10-9- 10-12

10. Ультрамикроанализ (микрограмм–әдіс) жүргізу үшін қажетті талданатын зат массасы:

A) 0,05 – 0,5 г

B) 1 – 10 г

C) 10-6– 10-9 г

D) 0,001 – 10-6г

Е) 10-9- 10-12

11. Субмикроанализ (нанограмм – әдіс) жүргізу үшін қажетті талданатын зат массасы:

A) 0,001 – 0,1 г

B) 1 – 0,5 г

C) 0,05 – 0,5 г

D) 10-9 – 10-12 г

Е) 10-6– 10-9 г

12. Бірінші аналитикалық топ катиондарының топтық реагенті:

A) топтық реагенті жоқ

B) күкірт қышқылы

C) аммиак ерітіндісі

D) натрий гидроксиді

Е) тұз қышқылы

13. Калий ионы жалынды ... түске бояйды.

A) көк

B) күлгін

С) жасыл

D) сары

Е) қызыл

14. Литий ионы жалынды ... түске бояйды.

A) көк

B) сары

C) жасыл

D) кармин – қызыл

Е) күлгін

15. Натрий ионы жалынды ... түске бояйды.

A) роза-қызыл

B) сары

C) жасыл

D) қызыл

Е) күлгін

**Тақырыбы: ІІІ аналитикалық топ катиондарының сапалық реакциялары. І-ІІІ аналитикалық топ катиондарының қоспасын талдау**

**Кальций – ионының сапалық реакциялары**

**1. Оксалаттармен реакциясы**

Аммоний оксалаты кальций тұздары ерітінділерімен кальций оксолатының ақ кристалды тұнбасын түзеді:

СаСІ2 + (NН4)2С2О4 СаС2О4(қ) + 2NН4СІ

Тұнба сірке қышқылында (барий және стронций оксалаттарынан айырмашылығы) және аммиак ерітіндісінде ерімейді, күшті қышқыл ерітінділерінде ериді H2C2O4 түзіледі. Реакция әлсіз қышқылдық (рН≈6-6,5) ортада жүргізіледі. Реакцияның жүруіне Sr2+ және Сa2+ кедергі жасайды, сондықтан олардан алдын ала құтылу керек. Реакция C2O42- ионын тотықтыра алатын күшті тотықтырғыштар (KМnO4) жоқ кезде жүргізіледі. Оксалаттармен реакция дара анықтау үшін қолданылады. Кедергі жасайтын катиондардан NH3 қатысында тотықсыздандырып (элементтер) және күкірт қышқылымен тұнбаға түсіріп құтылады.

**2. Жалынды бояу әдісі (фармакопеялық реакция)**

Хлорсутек қышқылы ерітіндісімен дымқылданған кальций тұзын жалынға ұстағанда, ол кірпіш-қызыл түске боялады. Жалынға 1 тамшы CaCl2-нің ерітіндісін немесе бірнеше кристалл тұзын ұстап (немесе Са2+ басқа тұзы конц НСІ дымқылданған) және оның түсінің өзгерісі бақыланады. Егер жалыны сары түске боялса ол көк шынымен қаралады.

**3. Сульфаттармен реакциясы**

Сульфат – ионы кальций тұздарымен суда нашар еритін кальций сульфатын түзеді. Тұнбаның түсуін ұлғайту үшін реакциялық этил спиртінің бірдей мөлшері құйылады: CaSO4 қышқылдарда және сілтілерде ерімейді. Керек кезде CaSO4-тын CaCO3-на айналдырады. Ол үшін Na2CO3 артық мөлшері қосылады. CaCO3 тұнбасы күшті қышқылдарда және CH3COOH ерігіш.

Микрокристаллоскопиялық реакция жүргізгенде кальций сульфатының әдемі ине тәрізді кристалдары түзіледі.

**4. Натрий родизонатымен реакциясы**

Натрий родизонаты сілтілік ортада, күлгін түсті кальций родизонаты тұнбасын түзеді.

О O→Са—OН

│

NaO- =O O= ─O

+ 2CaCl2 + 2NaOH → + 4NaCl

NaO- =O

O= ─ O

│

O O→Ca-OH

Реакцияның анықталу мүмкіндігі 1 мкг бұл реакция көмегімен Са2+-ді Sr2+ және Ba2+ қатысында анықтауға болады себебі олар сілтілік ортада родизонатпен әрекеттеспейді. Сонымен бірге оларды алдын-ала сульфат түрінде тұндырып құтылуға болады.

**5. Калий гексацианоферратымен реакциясы**

Калий гексацианоферраты аммиак және NH4Cl қатысында концентрлі ерітінділер немесе этил спирті қатысында кальций-аммонийгексацианоферратының ақ тұнбасын түзеді. Реакция қайнатып жүргізіледі. Реакцияның ашу мүмкіншілігі – 5 мкг.

**Стронций ионының сапалық реакциялары**

**1. Натрий родизонатымен реакциясы**

Натрий родизонатымен бейтарап ортада қызыл-қоңыр түсті стронций родизонаты тұнбасы түзіледі:

О O

║ ║

O= ─O- O= ─ O

Sr2+ + → Sr

О= О- О= ─О

О О

Реакция тамшылау әдісімен жүргізіледі. Сүзгі қағазда стронций тұздары ерітіндісімен натрий родизонатын әрекеттестіргенде қызыл-қоңыр тұнба түзіледі, НСІ тамшысын қосқанда ол жойылады (тұнбаның еруі). Реакцияның жүруіне K2CrO4 кедергі жасамайды (Ba2+-ден өзгешелігі). Осы қасиетіне байланысты Sr2+-ді Са қатысында анықтауға болады.

**2. Сульфаттармен реакциясы**

Сульфат-ионы стронций сульфаты тұнбасын түзеді, ол қышқылдарда және сілтілерде ерімейді. Стронций тұздары ерітіндісі гипс суымен CaSO4  әрекеттескенде SrSO4 тұнбасы түзіледі:

Sr2+ + CaSO4 → SrSO4(т) + Ca2+

Ерігіштік көбейткішін салыстырғанда өте төмен болуына байланысты SrSO4 сонымен бірге (NH4)2SO4 тұнбасы да түседі. Ca2+-ден айырмашылығы, (NH4)2SO4 пен реакция жеке өзіне тән ретінде қолданылады, кедергі жасайтын Pb2+, Zn-пен NH3 ортасында тотықсыздандырылады, Sr2+, K2Cr2O7 мен CH3COONa ортасында тұнбаға түсіріледі.

Реагент ретінде гипс суы CaSO4-ның қаныққан ерітіндісі қолданылады, 4-5 тамшы SrCl2 ерітіндісіне сонша гипс суы қосылады. Тұнбаның түзілуі және түсі бақыланады. Ca2+ және Ba2+ қатысында Sr2+-ды сульфаттарды қосу арқылы анықтауға болады, бұл кезде (NH4)2SO4 қолданылады. Бұл кезде Са-ді алдын -ала тұнбаға түсіреді.

SrCl2 + (NH4)2SO4 → SrSO4(г) + 2NH4Cl

**3. Жалынды бояу әдісі**

Горелканың жалынын стронций тұздары кармин қызыл түске бояйды. Горелка жалынына SrCl2-нің ерітіндісінің бір тамшысын немесе бірнеше кристалдары ұсталынады да оның түсі бақыланады. Бұл реакциялардан басқа стронций тұздары аммоний оксалатымен (SrC2O4 ақ тұнба), натрий гидрофосфатымен (SrHPO4 ақ тұнба) береді. Калий хроматымен (SrCrO4 сары тұнба), калий гексанитрокупратымен жасыл-көк тұнба K2Sr[Cu(NO2)6] сапалық реакциялар береді.

**Барий ионының сапалық реакциясы**

**1. Сульфаттармен реакциясы**

Сульфат ионы барий ионымен ақ кристалды тұнба BaSO4 түзеді:

ВаСІ2 + Na2SO4 ВаSO4(қ) + 2NaСІ

Тұнба суда аз ериді ЕК=1,1х10-10қышқылдарда және сілтілерде ерімейді. Тұнбаны еритін түрге айналдыру үшін оған Na2CO3 –ның артық мөлшерімен әсер етіледі, сонда қышқылдарда еритін BaCO3 тұнбасы түзіледі. Сульфат ионымен реакцияның анықталу мүмкіндігі 10 мкг сульфаттармен осындай реакцияларды Sr2+ және Са2+-де береді, олар қышқылдармен сілтілерде ерімейді. ВаSO4-нан кальций сульфатының айырмашылығы ол (NH4)2SO4-ның артық мөлшерінде ериді.

Sr2+ мен реакцияның Ba2+-ден айырмашылығы, ол калий хроматы қатысында жүреді. Реакцияның Ba2+ және Sr2+ бірге болғанда оларды анықтау үшін қолдануға болады, ол үшін қоспа ерітіндісінің тамшысын қағазға тамызылып, оған натрий родизонаты ерітіндісінің тамшысы қосылады. Қызыл-қоңыр түс пайда болып, оған НСІ тамшысы қосылғанда қызылға айналады, Ba2+ бар екендігін көрсетеді. Егер түс НСІ қосылғанда жойылса, онда тек қана Sr2+ -ионы бар боғаны.

**2. Хроматтармен реакциясы**

Хром қышқылдарының тұздары барий тұздарымен кристалды сары тұнба ВаCrO4 түзеді, ол күшті қышқылдарда ерігіш. Күкірт қышқылы қатысында сары тұнба ВаCrO4 тұнбасы әлсіз қышқылдарда сірке қышқылында да ерімейді СаCrO4 және SrCrO4-нан айырмашылығы.

Калий дихроматымен K2Cr2O7 барий-ионын ВаCrO4 түрінде тұнбаға түсіреді:

2Ba2+ + Cr2O72- + H2O → 2BaCrO4(т) + 2H+

ВаCrO4 тұнбасының түзілуі дихромат және хромат иондары арасында тепе-теңдігі бар екендігімен түсіндіріледі:

Cr2O72- + H2O → 2CrO42- + 2H+; Кр=2,5 • 10-15

Әрекеттесу кезінде реакцияның тепе-теңдігі аз еритін тұнбаның түзілуіне байланысты CrO42- түзілу жағына ығысады. Калий дихроматымен әрекеттескенде сутек-ионы түзілуіне (ортаның қышқылдық реакциясы) байланысты BaCrO4 толық тұнбаға түспейді, ол Н+ аз диссоциацияланып сірке қышқылына байланыстырады. Бұл кезде сірке қышқылында еритіндіктен СоCrO4 және BaCrO4-ның сірке қышқылында еру реакциясының тепе-теңдігі

2BaCrO4(қ) + 4CH3COOH ↔ 2Ba(CH3COO)2 + H2Cr2O7 + H2O2

BaCrO4 түзілуі жағына ығысқан, себебі тепе-теңдік тұрақтысы Кр бірден көп кем



Кальций және стронций хроматы тұнбаның еру жағына ығысқан, себебі бұлардың тепе-теңдік тұрақтысы бірден артық:

КCaCrO4 = 2,0 х103; KSrSO4 = 1,97

K2Cr2O7 натрий ацетаты қатысында реакция Ва2+-дің өзіне тән, сондықтан оны Са2+ және Sr2+ қатысында анықтауға болады. Бұл реакция кедергі жасайтын d-элементтерін Zn-пен NH3 қатысында тотықсыздандырғаннан кейін жеке анықтау үшін қолданылады.

**3. Бариймен реакцияcы**

Барийдің жеңіл тұздарын BaCl2, Ba(NO3)2 газ горелкасының жалынында ұстағанда сары-жасыл түс пайда болады. Жалынға BaCl2 немесе Ba(NO3)2 1 тамшы ерітіндісі немесе бірнеше кристалы тасталынады. Жалынның түсі бақыланады Ba2+ сонымен бірге оксалат (BaС2О4 ақ тұнба), гидрофосфат (ВаНРО4 ақ тұнба), сульфоназо ІІІ (жасыл көк түсті Ba2+ комплексі), 8-оксихинолинмен анықтауға болады. Сульфоназо ІІІ-пен реакция Ba2+ тән, жасыл көк түсті Ba2+ комплексі НСІ әсер еткенде жойылмайды, Sr2+ өзгешелігі осында. 20 кестедеIII аналитикалық топ катиондарының Сa2+, Sr2+, Ba2+  сапалық реакциялары көрсетілген.

**III аналитикалық топ катиондарының Сa2+, Sr2+, Ba2+  сапалық реакциялары**

20 кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Катион** | **Сапалық реагент** | **Реакция механизмі** | **Жүру шарты** | **Аналитика**  **лық эффекті** |
| **Са2+** | (NH4)2C2O4  H2SO4+ этанол  К4[Fe(CN)6]  Nа- родизонаты  (Rdz)  жалын фармакопеялық | CаCl2+(NH4)2C2O4→CаC2O4↓+ 2NH4Cl  Са2++ SO42-→ СаSO4↓  К4[Fe(CN)6]+ NH3 + NH4Cl + C2H5OH + Cа2+→  Cа (NH4)2[Fe(CN)6] + K+  Са2+ + Na-Rdz→ Cа2(OH2)Rdz↓ + Nа+  пиротехникалық реакция | сілтілі орта | ақ кристалды тұнба  ақ түсті тұнба  ақ түсті тұнба  күлгін түсті тұнба  кірпіш қызыл түс |
| **Sr2+** | Nа- родизонаты  (Rdz)  H2SO4  CаSO4  жалын | Na- родизонаты + Sr2+→Sr Rdz +Nа+  Sr2++ H2SO4→SrSO4↓ +2Н+  Sr2++ CаSO4→SrSO4↓ +Cа2+  пиротехникалық реакция |  | қызыл қоңыр түсті тұнба  ақ түсті тұнба  ақ түсті тұнба  кармин қызыл түс |
| **Bа2+** | H2SO4 фармакопеялық  K2Cr2O7  жалын | Bа 2++ SO42-→ BаSO4 ↓ + 2Н+  2Bа 2+ + Сr2O72- + Н2О →2BаСrО4↓ + 2Н+  пиротехникалық реакция |  | ақ кристалды түсті тұнба  сары түсті тұнба  сары- жасыл |

**І - ІІІ аналитикалық топ катиондарының қоспасын талдау**

**І. Алдын-ала талдау жасау**

Зерттелетін ерітіндінің жеке бөлігіне ІІ және ІІІ топ катиондарына тәжірибе жасайды. Егер ерітіндіге НСІ әсер еткенде ақ тұнба түзілсе, онда зерттелетін ерітіндіде ІІ топ катиондарының бар болғандығы, ал сұйылтылған H2SO4 қосқанда тұнба түзіліп жатса онда ІІІ топтың бар болғандығы. NH4+ ионын NaOH артық мөлшерін қосып қыздыру арқылы немесе Несслер реактивімен ашады, Hg2+ ионын мыс сымы немесе тиынның көмегімен ашуға болады.

Талданатын ерітінді тұнба не ерітінді түрінде берілуі мүмкін. Егер тұнбалы болса, онда HNO3-ның сұйылтылған ерітіндісін қосады. Егер ерімесе онда ІІ топтың хлоридтері және ІІІ топтың сульфаттарының болғандығы, ал ерісе карбонаттар мен фосфаттардың болғандығы.

**ІІ топ катиондарын І және ІІІ топтардан бөлу**

Егер алдын-ала талдау бойынша ерітіндіде ІІ топ катиондары бар болса, онда оларды басқа катиондардан НСІ көмегімен бөледі. Ол үшін сынауыққа жарты етіп зерттелетін ерітіндіден құйып оның үстіне НСІ артық мөлшерін қосады, тұнба толығымен түсіп болған соң центрифуга көмегімен тұнбаны ерітіндіден бөледі: -Тұнбаны дистилденген сумен жуады.

Тұнба 1. AgCl, Hg2Cl2, PbCl2

Ерітінді 1. І және ІІ топ катиондары, Н+, СІ- иондары.

**2. Pb2+ - ионын бөлу**

№ 1 тұнбаға ыстық су құйып, қайнағанға дейін қыздырады. PbCl2 ериді де Pb2+ ионына айналады..

№2 тұнба. AgCl, Hg2Cl2

№2 ерітінді. Pb2+, Cl- - иондары

№2 ерітіндіде Pb2+ ашу үшін K2Cr2O7 немесе KI қосады.

**3. Hg22+ ионын ашу және Ag+ бөлу**

№ 2 тұнбаны концентрлі NH3 ерітіндісімен өңдейді және жақсылап араластырады. Hg22+ бар болса тұнба тез арада қараяды.

№ 3 тұнба. Hg22+ + [HgNH2]Cl

№ 3 ерітінді. [Ag(NH3)2]+, Cl- иондары

№3 ерітіндіге НNО3(к) қосқанда кешеннің бұзылуы жүреді. Ал ақ тұнба түзілсе AgCl яғни Ag+ бар болғандығы. KJ қосып реакция жасауға болады.

**І топтың катиондарын ашу**

№1 ерітіндіден І-ші топ катиондарын ашамыз. Ол үшін ерітіндіні екі сынауыққа бөліп біріншісіне Na2CO3, ал екіншісіне K2CO3 қанық ерітінділерін қосамыз. Бөлшектік әдіспен әрбіріне сапалық реакция жасай отырып анықтаймыз.

**Жүйелік талдау бойынша ІІІ топты бөлу**

№1 ерітіндіге H2SO4 және 50% этил спиртін қосады, CaSO4  ерігіштігі төмендеу үшін. Тұнба толық түсуі үшін 5-10 мин қойып қояды.

**ІІІ топ сульфаттары тұнбасынан PbSO4 бөлу**

№4 тұнбаға 30% аммоний ацетатынан бірнеше тамшы қосып қайнағанға дейін қыздырады.

№5 тұнба: BaSO4, SrSO4, CaSO4

№5 ерітінді: (PbCH3COO)2SO4 немесе [Pb(NH3)4]SO4–зерттелмейді.

**ІІІ топ сульфаттарын карбонаттарға айналдыру**

№5 тұнбаға 2-3 мл концентрлі Na2CO3 қосады да қайнағанға дейін қыздырады да тұнбаны ерітіндіден бөледі. Қалған тұнбаға 2-3 мл Na2CO3 қосып және қыздырып. Тұнбасын бөліп алады. Бұл карбонатты тұнбаны дистилденген сумен жуады.

№6 тұнба: BaSO4, SrSO4, CaSO4.

**ІІІ топ карбонаттарын еріту**

Бұл карбонатты тұнбаны 2н СН3СООН ерітіндісімен ерітіп ІІІ топ катиондарын ашады

**Ba2+ионын ашу**

Жеке сынауыққа 2-3 тамшы ацетат ерітіндісін құйып оған 4-5 тамшы K2CrO7 қосады. Ва2+ бар болса BaCrO4 сары тұнбасы түзіледі.

№7 тұнба: BaCrO4

№7 ерітінді: Sr2+, Ca2+, Cr2O72-

**Cr2O72- -ионын бөліп шығару**

№7 ерітіндідегі Sr2+, Ca2+ концентрлі Na2CO3 ерітіндісін қосып қыздырып 5-10 минут буландырады, тұнбаны бөліп сумен жуады.

№8 тұнба: SrCO3, CaCO3

№8 ерітінді: Na+, CrO42- зерттелмейді.

**Кальций және стронций карбонаттарын еріту және Sr2+ бөлу**

№8 тұнбаны 2н СН3СООН қыздыра отырып ерітеді. Ерітіндінің 3-4 тамшысына гипс суын құйып 1-2 минут қыздырады. Ерітіндіде лайланса онда Sr2+ бар болғандығы..

№9 тұнба: SrSO4

№9 ерітінді: [Ca(SO4)2]2- ионы

**Са2+ ионын ашу**

№9 ерітіндіден Са2+-ті (NH4)2C2O4 немесе K4[Fe(CN)6] ашады.

**ІІІ. Жүйелік талдау әдісі (тұнбалы ерітінді)**

Тұнбада ІІ топ хлоридтері AgCl2, Hg2Cl2, PbCl2 және PbSO4 және ІІІ топ катиондарының сульфаттары BaSO4, CaSO4, SrSO4 болуы мүмкін. Пробиркадағы тұнбаның үстіне тұнба толық түсу үшін тағы 2н HСl, 2н H2SO4 және этил спиртін қосады. 5-10 минуттан кейін тұнбаны центрифугалап бөледі, сумен жуады.

№1 тұнба: AgCl, Hg2Cl2, PbCl2, SrSO4, CaSO4, PbSO4.

№1 ерітінді: І топ катиондары, H+, Cl-, SO42- иондары.

№1 тұнбадан ІІ және ІІІ топтарды ашады.

**Тақырыбы: IV аналитикалық катиондар тобының сапалық реакциялары**

**Алюминий ионының реакциялары**

***1.* Аммиакпен реакция**

Аммиак ерітіндісі алюминий тұздарының судағы ерітіндісімен бейтарап ортада ақ аморфты тұнба AI(ОН)3 түзеді:

AI3++3ОН- AI(ОН)3↓

Алюминий гидроксиді суда ерімейтін әлсіз негіз. Ол амфотерлік қасиеттері болғандықтан әрі қышқылдарда, әрі сілтілерде ериді:

AI(ОН)3+3HNO3 AI(ОН)3+3H2O

AI(OH)3+3KOH K3[AI(OH)6]

Ол сілтілерде суға және алюминатқа – алюминий қышқылының НАIО2 тұздарына дейін ыдырайтын комплексті тұз Ме3[AI(OH)6] түзе ериді:

Ме = Na,K

Ме3[AI(OH)6] MeAIO2+2H2O+2MeOH

NH4CI қатысында қыздырғанда кезде алюминат AI(ОН)3 тұнбасын түзе гидролизденеді:

NaAIO2+H2O+NH4CI AI(OH)3(T)+NH3+NaCI

NH4CI қатынасында гидролиз реакциясы AI3+-ді, Zn2+ және басқа катиондар қатысында бөлуге және анықтауға қолданылады. Ерітіндіге NaOH-тың артық мөлшері қосылады, бұл кезде NaOH-тың артық мөлшерде ерімейтін гидроксидтер тұнба түседі, ол ерітіндіге алюминат хромат, цинкаттар өтеді. Ерітіндіні қыздырған кезде гидроксидтерінің түнбасы түзіле хромат және цинкаттардың гидролизі жүреді. NH4CI қосып, қыздырғанда тұнба AI(ОН)3 түзіледі, осы бойынша AI3+ бар – жоқтығына қортынды жасайды. Сынауықтағы 3-4 тамшы тұз ерітіндісіне тамшылап аммиак ерітіндісі ақ тұнба түзілгенше қосылады. Тұнбаға НСl, NaOH, NH3-тың артық мөлшерінің әсері тексеріледі AI(ОН)3 тұнба NaOH ерітіп, бірнеше кристалл NH4CI қосылып және қайнатылады. Мақта тәрізді тұнбаның AI(ОН)3 түзілуі бақыланады.

**2. Гидроксидтермен реакциясы**

Сілтілік металдардың гидроксидтері ақ түсті тұнба AI(ОН)3 түзеді. 3-4 тамшы алюминий тұзы ерітіндісіне тамшылап ақ тұнба түзілгенше NаОН қосады. Түзілген тұнбаға НСl, NН3 және NaОН артық мөлшерінің әсері тексеріледі.

***3.* Кобальт нитратымен (фармакопеялық) реакциясы**

Кобальт нитраты қыздырғанда алюминий тұздарымен көк түсті кобальт алюминаты түзіледі, ол «тенар көгі» деп аталады:

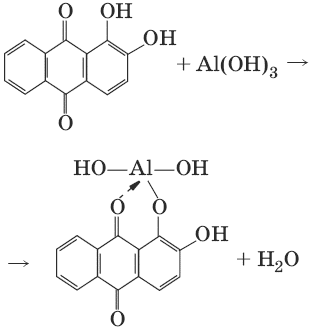
2AI2(SО4)3+2Со(NО3)2 2Со(AIО2)2+4NО2(2)+О2(2)+6 SО3(2)

Реакцияны жүргізу үшін кобальт тұздарының сұйытылған ерітінділері қолданылады. Реакция тигельде немесе платиналық сымда жүргізіледі, кобальт тұзы ерітіндісімен дымқылданған алюминий тұзы қыздырылады немесе сүзгі қағаз жаққаннан кейін көк түсті қалдық қалдыруы керек. Сүзгі қағаз қиындысына 1-2 тамшыдан алюминий тұзы және Со(NО3)2 ерітінділері тамызылады. Қағаз кептіріліп жағылады, қалдықтың тұзымен Со(AlO2)2 әсерінен қандай түс алғаны тексеріледі.

**4. Ализаринмен реакция**

Ализарин –1,2-диоксиантрахинон алюминий гидроксидімен ішкі комплексті қосылыс ашық қызыл түсті алюминон ализаринатын (алюминий лағын) түзеді:

Тұнба ашық жасыл түсті люминисценция береді. Сынауықтағы 3-4 тамшы алюминий тұзы ерітіндісіне концентрлі NН3ерітіндісінің артық мөлшері және I тамшы ализарин Аlуs ерітіндісі тамызылады.



Сынауықтағы қоспа 1-2 минут қыздырылып, содан соң сұйылтылады, оған сірке қышқылының ерітіндісі қышқылдық реакцияға дейін қосылады (лакмус немесе унверсаль қағаздармен тексеріледі). Алюминий ализаринатының АI(ОН)2Аlуs түзілуі бақыланады. Ализаринмен реакция тағы басқа көптеген катиондармен де жүргізіледі, сондықтан оны тамшы әдісімен К4[(Fе(СN)6)]қатысында жүргізген дұрыс.

Ол АI3+ ионының айырмашылығы ол тұнба шетіне жылжиды. Аммиак буымен және ализарин ерітіндісімен өңдегенде таңба шетінде ализариннің күлгін түсімен бірге алюминий ализаринатының қызғылт түсі пайда болады. Қағазды кептірген кезде күлгін түс жойылады, ол алюминий лагының түсі сақталынады. Реакцияның ашылу мүмкіндігі 0,5 мкг.

ОН АІ(ОН)2 О ОН

║ │ ║ │

-СОО НО- -СОО ─ОН

ОН ОН

║ СООNH4 ↔ │ ║

Н ─ ─С─ ─ОН O O

AI(OH)2

алюминон лагы морин лагы

қызыл тұнба (алюминон) жасыл флюоресценция (морин) Мысалы, АI3+-ді алюминон және моринмен (сірке қышқылдық ортада) анықтауға болады: 3-4 тамшы алюминий тұзы ерітіндісіне 2-3 тамшы СН3СООН ерітіндісі және 3-5 тамшы алюминон ерітіндісі қосылады. Қоспа қайнап тұрған су моншасында қыздырылып, араластырылады, содан соң 2н NH3 сілтілік реакцияға дейін (лакмус немесе унверсал қағаздармен тексеру) қосылады және 2-3 тамшы (NH4)2СО3 ерітіндісі. Түсті тұнбаның түзілуі бақыланады.

***5.* Сульфидтермен реакция**

а) Сілтілік металдардың сульфиді АI3+-мен АI2S3 түзеді. Ол АI(ОН)3 дейін гидролизденеді:

2АI3++3S2- AI2S3

AI2S3+6H2O 2AI(OH)3+3H2S

б) Сынауықтағы 3-4 тамшы алюминий тұзы ерітіндісіне 1-2 тамшы (NH4)2S ерітіндісі қосылады. Тұнбаның түзілуі бақыланып және оған HCI, HNO3, NaOH, (NH4)2S, NH4S2 әсері тексеріледі.

**Қалайы(II) ионының реакциялары**

**1. Гидроксидтермен реакция**

Сілтілік металдардың гидроксидтері қалайы (II) тұздары ақ түсті тұнба Sn(OH)2 түзеді:

Sn2++2OH- Sn(OH)2

Sn(OH)2 амфотерлі болғандықтан әрі қышқылдармен де, әрі сілтілермен де әрекетттеседі. Сілтінің артық мөлшерінде станнит түзе ериді:

Sn(OH)2+2NaOH Na2SnO2+2H2O

Қалайы (II) гидроксиді қышқылдарда қалайының(II) тұздарын түзе ериді: SnCI2, Sn(NO3)2 және басқалар.

Sn(OH)2+2HCI SnCI2+2H2O

Sn(OH)2 тұнбасы қалайы (II) тұздары карбонат және фосфаттар мен әрекеттескенде гидролиз реакциясының әсерінен де түзіледі, мысалы:

Sn2+ + HPO42- SnHPO4

Sn2+ + CO32- SnCO3

SnCO3 + 2H2O Sn(OH)2 + Н2СО3

Реакцияның жүргізілуін алдыңғы реакциялардан (АI3+) қараңыз;

**2. Тотығу реакциясы**

Қалайы(II) тұздары, тотықсыздандырғыш болғандықтан тотығу – тотықсыздану реакцияларына жеңіл түседі. Ең бір өзіне тән тотығу – тотықсыздану реакциясы висмут және сынап(II) тұздарының сілтілік ортада тотықсыздануы болып саналады. Мұнда алдымен станнит түзіледі, содан соң ол тотықсыздандырғыш ретінде реакцияға түседі:

Sn2++4OH- SnO22-+2H2O

Элементтік сынаптың немесе висмуттың қара тұнбасы түзіледі:

3SnO22-+2Bi3++6OH- 2Bi(T)+3SnO32-+3H2O

**3. Күкіртті сутек суы немесе аммоний сульфиді**

Қалайы(II) тұздарды ерітіндісінен қою-қара қалайы(II) сульфидін SnS тұнбаға түсіреді:

Sn2++S2- SnS

SnS тұнбасы сілтілерде және натрий сульфидінің артық мөлшерінде ерімейді (Sn2+, As3+ айырмашылығы). Реакцияның жүргізілуін алдыңғы реакциядан қараңыз. (АI3+). Екі сынауыққа 1-2 тамшы HgCI2 ерітіндісі құйылады. Hg және Вi қара тұнбалары түзілгені бақыланады.

**Қалайы (IV) ионының реакциялары**

**1. Гидроксидтермен реакция**

Гидроксидтер амфотерлік қасиеті бар ақ түсті сутек гексагидроксостаннитының тұнбасын түзеді:

Sn4++4ОН-+2Н2О Н 2[Sn(OH)6](T)

Тұнба сілтінінің артық мөлшерінде ериді:

H2[Sn(OH)6]+2OH- [Sn(OH)6]2-+2H2O

Қышқылдарда тұнба комплексті тұз түзе ериді:

H2[Sn(OH)6]+6HCI H2[SnCI6]+6H2O

Сутек гексагидроксистанаты(IV), Sn(IV) карбонаттармен және фосфаттармен әрекеттескенде түзіледі. Реакцияның жүргізілуіне алдыңғы реакциялардан қараңыз.

***2.* Тотықсыздандыру реакциялары**

Sn4+-тің Sn2+ айырмашылығы сынап(II) және висмут(III) тұздарын тотықсыздандырмайды, бірақ қышқылдық ортада металдық және темірмен қалайы тұзына дейін тотықсызданады:

H2[SnCI6]+Mg MgCI2+SnCI2+2HCI

Реакциялық қоспада ортада пайда болған сынаптың(II) және висмуттың (III) тотықсыздандыру реакциясы бойынша аңықтауға болады.

Пробиркаға 1 см3 қалайы(IV) тұзы ерітіндісі құйылып, оған аз ғана темір қалдығы салынады. Қоспаны 3-5 минут қайнатып, қалдық фильтрленеді. Фильтратта Sn2+немесе Вi(NО3)3 көмегімен анықтайды.

***3.* Сульфидтермен реакция**

Күкіртті сутек суы қалайы(IV) тұздары ерітіндісінен сары SnS2 түзеді, ол концентрлі НСl ериді:

H2[SnCl6]+2Н2S SnS2(ò) + 6 НСl

SnS2 тұнбасы (NH4)2S ерітіндісінде ериді Sn2+-дан өзгешілігі:

SnS2+(NH4)2S (NH4)2SnS3

Реакцияның жүргізілуін алдыңғы реакциялардан қараңыз (Аl3+). Бұл реакциялардан басқа Sn2+ дитиолмен (қызыл тұнба SnDt2 және рубидий, цезий, аммоний тұздарымен хлоридтер қатынасында Cs2[SnCl6] ұқсас кристалды тұнбалар) анықтауға болады.

**Мышьяк(III) және (V) иондарының реакциялары**

Ортаға байланысты мышьяк (III) және (V) ерітіндіде өздерінің амфотерлі қасиетіне байланысты әр түрлі болуы мүмін, көпшілігінде, әсіресе мышьяк (V)-те қышқыл түзілу жағына ығысқан. Ерітінділерде күшті қышқылдық ортада мышьяк (III) және мышьяк (V) немесе катион түрінде, әлсіз қышқылдық ортада мышьякты (арсенит) немесе мышьяк арсенат қышқылдарының тұздарын түзеді. Сондықтан мышьяқты катион түрінде күшті қышқылдық ортада, ол анион түрінде әлсіз қышқылдық ортада, ол анион түрінде әлсіз қышқылдық нейтралды немесе сілтілік ортада анықтайды.

**1. Сульфидтермен реакция (фармакопеялық)**

Сульфидтермен реакция As3+ анықтаудың ең бір бастысы болып саналады. Сульфидтер әлсіз қышқылдық ортада мышьяк тұздарымен сары түсті As2S3 немесе As2S5 тұнбасын түзеді:

As2S5 концентрлі НСl ерімейді, Na2S, (NH4)2CO3 және аммиак ерітінділерінде ериді:

As2S3(T) +3Na2S 2NaAsS3

As2S3(T) +6NH3 (NH4)3AsS3+(NH4)3AsO3

As2S5 сульфид ерітінділерінің артық мөлшерінде ериді;

As2S5 +3Na2S 2Na3AsS4

Мыщьяк сульфиді полисульфидтермен әрекеттескенде тиоқышқылдарда түзіледі. Бұл кезде As3-ден As5+-дейін тотығады:

As2S5 +8НS-  3Н2S+2НS4-+2AsS43-

As2S5 +8НS22- 3Н2S+2НS5-+2AsS44-

Реакцияның жүргізілуін алдыңғы реакциялардан қараңыз АI3+

**2. Күміс нитратымен фармакопеялық реакция**

Күміс нитраты мышьяктан Н3AsO3 және мышьяқтын Н3AsO4 қышқылдары аниондарымен сары түсті Ag3AsO4 тұнбалары түзіледі. Реакция нейтралды емес сілтілік ортада жүреді:

AsO33-+3Ag+ Ag3AsO3(T)

AsO43-+3Ag+ Ag3AsO4(T)

Тұнбалар азот қышқылында және аммиак ерітіндісінде ериді:

Ag2AsO3(T)+3HNO3  3AgNO3+H3AsO3

Ag3AsO4(T)+6HNO3  [Ag(NH3)2]3 AsO3

Бір пробиркаға 3-4 және Na3AsО3 ерітіндісі, екіншісіне 3-4 тамшы Na2HASO4 ерітіндісі құйылады, содан соң екіншіге де 1-2 тамшы AgNO3 қосылады. Түзілген Ag3AsO3 және Ag3AsO4 тұнбаларына НСl, НNO3 және NН3 әсері тексерілді.

**3. Мышьяк қалдықтарымен реакциясы**

Мышьяк қалдықтары As(III) және As(V)-тің арсинге AsН3 дейін тотықсыздану реакцияларымен анықталады. Арсин AgNO3-пен сары түсті комплексті қосылыс түзеді, ол дымқыл әсерінен металдық күміске дейін айырылады. As(III) және As(V) мырышпен тотықсыздануы қышқылдық ортада жүргізіледі.

Сынауыққа бір кесек металдық цинк салынып, оған 10%-тi ерітіндісімен 3-4 тамшы Na3AsO3 немесе Na2HАsO4 ерітіндісі құйылады. Сынауықтың жоғарғы жағына кішкене мақта қойылады (күкіртті сутекті сіңдіру үшін). Мақта алдын-ала қорғасын ацетаты ерітіндісімен өңделеді. Тесікті күміс нитратымен ылғалданған сүзгі қағазбен жабады. Түзілген AsH3 бұл әсерінен қағазда элементті күміс түзілетіндіктен қою қоңыр түске боялады.

AsH3+3J2 AsJ3+3HJ

**Хром ионы реакциялары**

1**. Гидроксидтермен реакция**

Сілтілік металдардың гидроксидтері жасыл түске Cr(OH)3-тi тұндырады. Ол өзінің амфотерлік қасиетіне байланысты реактивтің артық мөлшерінде ериді:

Cr3++3OH- Cr(OH)3(T)

Cr(OH)3(T)+ OH- CrО2-+2H2O

Cr(OH)3-тің сілтілерде ерігіштігі, Cr3+-ды қышқылдық – негіздік жіктеу бойынша гидроксидтері амфотерлік қасиет көрсететін катиондар тобына жатқызады.

3-4 тамшы хром тұзы ерітіндісіне 1-2 тамшы натрий немесе калий гидроксиді ерітіндісі қосылады. Жасыл тұнбаның түзілгені бақыланады . Тұнбаға HCl, NaOH әсері тексеріледі.

**2. Аммиакпен реакция**

Аммиак ерітіндісі Cr(OH)3-ті тұнбаға түсіреді, ол аздап реактивтің артық мөлшерінде гексаамин хром(III) гидроксидін түзе ериді:

Cr(OH)3+6NH4OH [Cr(NH3)6] (OH)3+6H2O

3-4 тамшы хром(III) тұзы ерітіндісіне 1-2 тамшы 2н аммиак ерітіндісі қосылады. Тұнбаға концентрлі аммиак ерітіндісінің артық мөлшерінде және аммоний тұзының әсері тексеріледі.

**3. Тотығу реакциясы**

Тотықтырғыштармен, мысалы Н2О2, ÑI2, КМnО4 және тағы басқалары хром (III)-ионына әсер еткенде хром қышқылы және қос хром қышқылының тұздары түзіледі сары түсті хроматтар сілтілік ортадаН2О2 әсерінен түзіледі:

Cr3++2OH- CrO2- +2H+

2CrO2-+H2O2+2OH- 2CrO42-+4H2O

Дихроматтар қызғылт түсті қышқылдық КМnО4 әсер еткенде түзіледі:

10Cr5++6MnO4-+11HCI 5Cr2O72-+6Mn2++22H2O

КмnО4- ның өте артық мөлшерінде MnO(OH)2 немесе H2MnO3 тұнба түзіледі:

2KMnO4+3MnSO4+7H2O 5MnO(OH)2 +2H2SO4++K2SO4

Сr3+ қышқылдық ортада аммоний персульфатының (NH4)2S2O8 тотыққанда Сr2О72- түзіледі:

2Cr3++3S2O32-+7H2O Cr2O72-+6SO42-+14H+

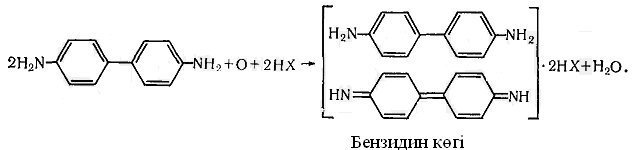
Реакция катализатор АgNO3 қатынасында жақсы жүреді, түзілген қос хромат ионына Н2О2 әсер еткенде хромасқын оксиді СrO5 немесе надхром қышқылы Н2СrO5 түзіледі:

Cr2O72-+4H2O2+2H+ 2CrO52-+5H2O

Егер реакциялық қоспаға изоамил спиртімен эфирді қосып араластырылса, онда жоғары қабат көк түске боялады, бұл спирт эфир қабатына хром асқыноксидінің /надхром қышқылы/ етуіне байланысты. СrО5 түзілу реакцияның анықтау мүмкіндігі өте жоғары және өзіне тән. Хромат және қосхроматтағы басқа сезімтал реакциялармен анықтауға болады. Көпшілігінде бензилин қолданылады.

CrO42-

H2N- - - NH2 HN- - -NH



**Мырыш ионымен реакциялар**

**1. Гидроксидтермен реакция**

Сілтілік металдардың гидроксидтері судағы ерітінділерден ақ түсті Zn(ОН)2 тұнба түзеді, ол реактивтің артық мөлшерінде цинкат түзе ериді

Zn(OH)2+2NaOH→Na2ZnO2+2H2O

Гидроксидтері амфотерлік қасиет көрсететіндіктен Zn2+ катионы қышқыл негіздік класификация бойынша амфотерлік қасиет көрсететін катиондар тобына кіреді реакцияның жүргізуін алдыңғы реакциядан қараңыз Сr(III).

**2. Аммиакпен реакция**

Аммиак ерітіндісі Zn(OH)2 тұнба түзеді, ол реактивтің артық мөлшерінде тетрааминцинк гидроксиді [Zn(NH3)4](OH)2 комплексті қосылыстарын түзе ериді.

ZnCI2+2NH3+2H2O→Zn(OH)2+2NH4CI

Zn(OH)2+4NH3→[Zn(NH3)4](OH)2

Реакцияның жүргізілуін алдыңғы реакциядан қараңыз (Cr3+).

**3. Гексацианаферратпен реакциясы**

Гексацианаферратпен реакциясы (фармакопеялық). Цинк тұздары калий гексацианаферратымен (II) ақ калий – цинк гексацианоферрат (II) тұнбасын түзеді, ол сұйылтылған тұз қышқылында ерімейді.

3Zn2++2K4[Fe(CN)6] →K2Zn3[Fe(CN)6]+6K+

Реакция АI3+-ді Zn2+- ажырату үшін қолданылады. Пробиркаға 3-4 тамшы цинк тұзы ерітіндісі және осынша тамшы K4[Fe(CN)6] ерітіндісі тамызылады. K2Zn3[Fe(CN)6] тұнбасының түзілуі бақыланады. Тұнбаға НСl,NH3 ерітіндісінің әсері тексеріледі. Реакцияның жүруіне Ag+, Ca2+, Cu2+, Fe3+ және тағы басқа иондар кедергі жасайды.

**4. Дитизонмен реакция**

Дитизонның хлороформдағы ерітіндісін цинк тұзының судағы ерітіндісіне цинк тұзының судағы ерітіндісіне /сілтілік орта/ қосқанда цинк дитизонары түзіледі, ол хлороформдық қабатты қызыл түске бояйды.

N=N-C6H5 С6H5–NH – N – Zn – N – NH- C6H5

Zn2+ +S =C C=S S=C +2H+

N-NH-C6H5 C6H5 – N = N N = N-C6H5

Реакцияның сезімталдығы 0,025мкг.

Пробиркадағы 3-4 цинк тұзы ерітіндісіне тамшылап NaOH ерітіндісі тұнба ерігенше қосылады және бірнеше тамшы дитизонның хлорофордағы ерітіндісі қосылады, қоспа араластырылады. Түзілген комплекстің экстракциялану нәтижесінде хлороформдық қабаттың [Zn(DZ)2] боялуы байқалады. Хлороформдық және су қабаттарының түсінің бірдейлігі анықталынады.

**5. Кобальт нитратымен реакция**

Цинк тұзы және кобальт нитратымен дымқылданған сүзгі қағазда, кобальт цинкатының жасыл түсіне боялған қалдық пайда болады

Zn(NO3)2+Co(NO3)2→CoZnO2+4NO2+O2()

ZnSO4 және Co(NO3)2 ерітінділерімен дамқылданған сүзгі қағаз кептіріліп жасалынады. Түзілген CoZnO2 қалдығының түсі байқалады.

***6 .***Сульфидтермен реакция(формакопеялық)

Натрий сульфиді цинк тұздарының судағы ерітіндісімен ақ ZnS тұнба түзеді ол сірке қышқылында ерімейді, ал сұйытылған НСl ериді.

Реакцияның жүргізілуін алдыңғы реакциядан қараңыз. Сульфидтермен реакция өзіне тән ретінде қолданылады, алдын-ала Pb2+ сулы түрінде тұнбаға түсіреді. Sn2+ H2O2 тотықтырады, ал қалған кедергі жасайтын катиондар NaOH–тың артық мөлшерімен тұнбаға түсіріледі. Бұл реакциядан басқа Zn2+ өзіне тән сапалық реакциядан аммоний татратиоционатогидрогидратымен Zn[Hg(SCN)4] өзіне тән кристалды тұнба CoCI2 түзеді, CoCI2 қатысында бұл реактив көгілдір ZnCo[Hg(SCN)4] түзеді, гидрофосфатпен Zn(NH4)PO4 ақ тұнба береді. 20-кестедеIV аналитикалық топ катиондарының Zn2+, Al3+, Cr3+, Sn2+, Sn4+, As3+, Аs5+ сапалық реакциялары көрсетілген.

**IV аналитикалық топ катиондарының Zn2+, Al3+, Cr3+, Sn2+, Sn4+, As3+, Аs5+ сапалық реакциялары**

20-кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Катион** | **Сапалық реагент** | **Реакция механизмі** | **Аналитикалық эффекті** |
| **Zn2+** | NαOH  NH3  К4[Fe(CN)6]  фармакопеялық  Со(NO3)2  Nα2S  фармакопеялық | Zn2++ NαOH→Zn (OH)2↓ +Nα+  Zn2++ 2NH3+2 Н2О →Zn (OH)2↓ +2NH4+  Zn2++ К4[Fe(CN)6] →К2Zn[Fe(CN)6]+6K+  Zn(NO3)2+ Со(NO3)2→ СоZnO2+  4 NO2+O2  Zn2++S2-→ ZnS↓ | ақ түсті тұнба  ақ түсті тұнба  жасыл түсті күл түзіледі  ақ тұнба |
| **Al3+** | NH3  Со(NO3)2  фармакопеялық  NαOH | Al3++3ОН-→ Al(ОН)3↓  2Al2(SO4)3+2Со(NO3)2→2Со(AlO2)2+4NO2+O2+6SO4  Al3++3ОН-→ Al(ОН)3↓ | ақ түсті тұнба  көк түсті күл  ақ тұнба |
| **Cr3+** | NαOH  NH3  Н2О+  NαOH | Cr3++3ОН-→ Cr(ОН)3  Cr(ОН3)3+NH3→[Сr(NН3)6] (ОН)3  Cr3++2ОН-→ CrО2-+2Н+  2CrО2-+Н2О +2ОН-→2CrО42-+ 4Н2О | жасыл түсті тұнба  сары түсті |
| **Sn2+** | NαOH  Н2S  BiCl3 | Sn2++2OH-→ Sn(ОН)2↓  Sn2++S2-→SnS↓  Sn2++4OH-→ SnО22-+2Н2О  3SnО22-+2Bi + 6ОН-→2Bi +3SnО22-+3Н2О | ақ түсті тұнба  қара қоңыр түсті тұнба  қара түсті тұнба |
| **Sn4+** | NαOH  Mg  Н2S | Sn4++4OH-+2Н2О→H2→[Sn(OH)6]  H2[SnCl6]+Mg → MgCl2+SnCl2+2HCl  H2[SnCl6]+2H2S→SnS2↓+6HCl | ақ түсті тұнба  сары түсті тұнба |
| **As3+** | Н2S фармакопеялық  AgNO3  фармакопеялық | As3+ + S2-→ As2S3  AsO33-+ 3Ag+→Ag3AsO3↓ | сары түсті тұнба  сары түсті тұнба |
| **As5+** | Н2S  AgNO3 | As5+ + S2- → As2S5  AsO43- + 3Ag+→Ag3AsO4↓ | сары түсті тұнба  қоңыр түсті тұнба |

**V-ші аналитикалық топ катиондарының сапалық реакциялары.**

**V-ші аналитикалық топ катиондарының қоспасын талдау**

**Темір(ІІ) – ионының сапалық реакциялары**

**1. Калий гексацианоферратымен – К3[Fe(CN)6] реакциясы**

Fe2+ + [Fe(CN)6]3- → Fe3+ + [Fe(CN)6]4-

Fe3++K+ + [Fe(CN)6]4- → K[Fe2(CN)6](т) немесе KҒe[Fe(CN)6]

Түзілген комплексті турбулен көгі дейді. Реакцияны қышқылдық ортада өткізеді.

Fe3+ + K+ + [Fe(CN)6]4- → K[Fe2(CN)6](т)  немесе KҒe[Fe(CN)6]

**турбулен көгі**

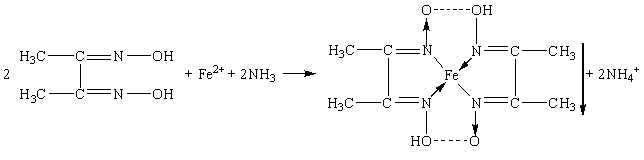
**2. NH4OH ерітіндісімен ақ түсті тұнба түзіледі Fe(OH)2↓**

Fe2+ + 2NH4OH → Fe(OH)2↓ + 2NH4+

Реакцияны pH=12 жүргізеді. Аммоний тұздарының қатысында реакцияны жүргізбейді. Ауада тұнбаның түсі өзгереді.

**3. Диметилглиоксим** (**Чугаев реактиві**)

Fе(ІІ) диметилглиоксиммен комплексті қосылыс [FeC4Н4N2О2] түзеді. Реакцияны 2NH4OH → Fe(OH)2↓ + 2NH4+

Реакцияны pH=12 жүргізеді. 

1. ***Сульфидтермен реакциясы***

Темір (ІІ) сульфидтермен қара түсті тұнбасын түзеді:

Fe2+ + S2- → FeS(т)

Түзілген тұнба қышқылдарда ериді.

**Темір(ІІІ) иондарына тән сапалық реакциялар**

**1.Калий гексацианоферратымен реакция**

Калий гексацианоферратымен (ІІ) K4[Fe(CN)6] Fe(ІІ) әлсіз қышқылдық ортада қоңыр-көк түсті тұнбасын түзеді:

4Fe3+ + K4[Fe(CN)6] → KҒe[Fe(CN)6](т) + 3K+

Тотықтырғыштар реакцияға кедергі жасамайды.

**2.Тиоционаттармен реакция**

Fe(III) қышқылдық ортада тиоционаттармен қызғылт түсті комплекс түзеді (8-сурет):

Fe3+ + 6CNS- [Fe(CNS)6]3-

Реакцияның сезімталдығы 0,25мкг. Реакцияға оксалаттар, фосфаттар, фторидтер және нитридтер кедергі жасайды.

[](http://wiki.iteach.ru/index.php/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:%D0%A0%D0%BE%D0%B4%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B4_%D0%B6%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%B7%D0%B0.jpg)

8-сурет. **Қан түстес темір роданидінің түзілуі**

**3. Сульфосалицил қышқылымен (фармакопеялық) реакциясы**

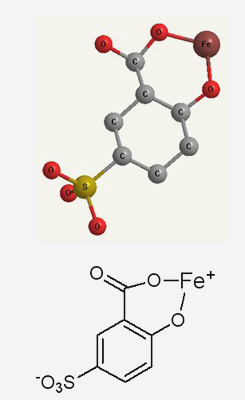
Ғе(ІІІ) қышқылдық ортада сульфосалицил қышқылымен қызыл-күлгін түсті комплексті түзеді:

СОО

Fe 3-

О темір сульфосалицилаты

SO3H



9-сурет. **Сульфосалицил қышқылымен реакциясы**

**4. Тейронмен реакциясы**

Fe3+ қышқылдық ортада тейрон 1,2 диоксан 3,5 – дисульфо-бензол мен көк түсті комплексті түзеді, ал сілтілі ортада қызыл түске айналады.

HO3S- - O 3-

Fe/3

- O

‌

HO3S 3

Темір тейронаты

**Mg(ІІ) – ионының сапалық реакциялары**

**1. Натрий гидрофосфатымен реакциясы**

Mg2+ натрий гидрофосфатымен гидроксид және аммоний хлоридінің қатысында NH4OH + NH4СІ (аммиакты-буферлі қоспасы) ақ кристалды тұнбасын NH4PO4 түзеді.

Mg2+ + HPO42- + NH3 → MgNH4PO4(қ)

**2. Магнезонмен реакциясы**

Mg(ІІ) сілтілік ортада магнезонмен ІІ-нитробензолазорезорцинмен тұнбасында Mg(ОН)2 адсорбцияланады және қызғылт түсі күлгін - көк түсіке ауыса жүреді:

-N=N- -OH -N=N- -OH

│ ↓│

OH HO-Mg-O

магнезон-1 магний магнезонаты

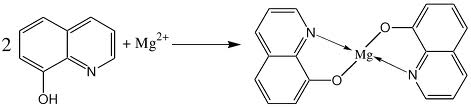
Реакцияның сезімталдығы 0,5мкг. Реакцияның жүруіне аммоний тұздары кедергі жасайды.

**3. 8-оксихинолинмен реакциясы**

Магний тұздары аммиак ерітіндісі қатысында 8-оксихинолинмен сары-жасыл кристалды тұнба түзеді (магний оксихиноляты):

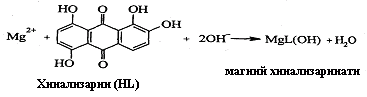
Mg2+ + 2СgН6NОН Mg(СgН6NО)2 + 2Н+

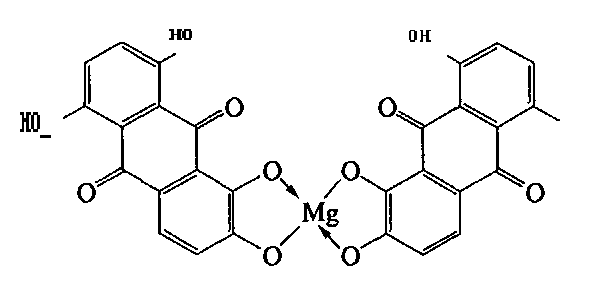
Тұнба күшті қышқылдарда және сірке қышқылында ериді.



**4. Xинализаринмен реакциясы**

Xинализаринмен реакциясы таңдаулы түрде сілтілік ортада жүреді. Магний хинализаринаты күлгін түсті тұнбаға түседі.





**Висмут ионының реакциялары**

**1. Висмут иондары реакциялары**

BiCl3 + 2H2O → Bi(OH)2Cl(қ) + 2HCl

Висмут хлориді негіздік тұздардың тұрақсыз қосылыстарына жатады, суды бөліп шығарып, жаза тұздарды түзеді (висмут хлориді):

Bi(OH)2Cl → BiOCl(қ) + H2O

**2. Калий иодидімен реакциясы**

Bi(ІІІ) ерітіндісі калий иодидімен қара тұнба түзеді, артық мөлшерінде тұнба еріп, комплекс түзеді K[BiI4]

Bi3+ + 3I- → BiI3(қ)

BiI3(қ) + KI → K[BiI4]

**3. Тотықсыздандыру реакциясы**

Bi(III) ерітіндісі SnCl2 – тотықсыздандырылады, металл Ві (қара түсті тұнбасы байқалады).

SnCl2 + 4NaOH → Na2SnO2 + 2NaCl + 2H2O немесе Н2SnO2

Н2SnO2(қ) + 2NaOHерт Na2SnO2 + 2H2O

Алынған сілтілі ерітіндісіне 2-3 тамшы Bi(III) қосады. Қара түсті тұнба пайда болады:

Вi3+ + 3OH- → Bi(OH)3(қ)

2Bi(OH)3 + 3Na2SnO2 → 2Bi(қ) + 3Na2SnO3 + 3H2O

**4. Сульфидтермен реакциясы**

Қышқылдық ортада натрий сульфиді висмут тұздарымен қара Bi2S3 түсті тұнба түзеді:

2Bi3+ + 3S2- → Bi2S3(қ)

Сұйылтылған қышқылдарда тұнба ерімейді (азот қышқылында ериді):

Bi2S3 + 6FeCl3 → 2BiCl3 + 6FeCl2 + 3S(қ)

**Sb3+, Sb5+ иондарының сапалық реакциялары**

**1. Гидролиздену реакциясы**

Sb(ІІІ) тұздары әлсіз қышқылдық ортада гидролизге ұшырайды, сурьма оксиді (немесе антимолы) ВbО түзіледі. Гидролиздену процесінде шарап қышқылы кедергі жасайды, сондықтан SbО тұнбасы шарап қышқылымен әрекеттесіп, комплексті қосылыстарды түзеді:

Sb3+ + H2O → SbO(қ)- + 2H+

SbO(т)- + H2C4H4O6 → [SbOHC4H4O6] + H+

Sb(V) ерітіндісі гидролизге ұшырап SbO2Cl тұнбасы түзіледі. Тұнба артық мөлшерде тұз қышқылында ериді:

H[SbCl6] + 2H2O → SbO2Cl(қ) + 5HCl

**2. Натрий тиосульфатымен реакциясы**

Sb(ІІІ) тұздары қышқылдық ортада натрий тиосульфатымен қызыл тұнба түзеді Sb2OS2 (сурьма күкірт оксиді).

2SbCl3 + 2Na2S2O3 + 3H2O → Sb2OS2(т) + 2Na2SO4 + 6HCl

Bi3+ тұздарының қатынасында қара тұнба түзіледі.

**3. Сульфидтермен реакциясы**

Sb(ІІІ) және Sb(V) тұздары қышқылдық ортада қызғылт тұнбасын түзеді Sb2S3 және Sb2S5. Түзілген тұнбасы Sb2S2 және Sb2S5 артық мөлшерінде ериді:

2Sb3+ + 3H2S → Sb2S3 + 6H+

Sb2S3 + 3Na2S → 2Na2SbS3

2H[SbCl6] + 5H2S → Sb2S5 + 12HCl

Sb2S5 + 3Na2S → 2Na2SbS4

**4. Тотықсыздану реакциясы**

Sb(ІІІ) және Sb(V) ортада металдармен (Zn, Fe, Al) тотықсызданады:

3Sb3+ + 3Fe → 2Sb(т) + 3Fe3+

**Mn(ІІ) ионының cапалық реакциялары**

***1.* Тотығуреакциялары**

Mn2+ MnO4- - дейін тотығу реакциясы.

Mn2+ ерітіндісіне қорғасын диоксиді көмегімен қатысында азот қышқылы ортасында қыздырады ол кезде MnO4- - дейін тотығады қызғылт түс пайда болады:

2MnSO4+5PbO2+6HNO3 → 2HMnO4 + 2PbSO4 + 3Pb(NO3)2 + 2H2O

2Mn2+ + 5PbO2 + 4H+ → MnO4- + 5Pb2+ + 2H2O

**2. Аммоний персульфатымен реакцияcы**

Mn(II) тұздары аммоний персульфатымен қышқылдық ортада AgNO3 катализатор қатысында қызғылт түсі байқалады:

2MnSO4 +5(NH4)2S2O8 + 8H2O → 2HMnO4 + 5(NH4)2SO4 + 7H2SO4

2Mn2+ + 5S2O32- + 8H2O → MnO4- + 10SO42- + 16H+

**3. Натрий висмутатымен реакциясы**

Mn(II) натрий висмутатымен NaBiO2 азот қышқылдық ортада тотығады.

2Mn2+ + 3BiO3- + 16H+ → 2HMnO4 + 5Bi3+ + 7H2O

**4. Сульфидтермен реакциясы**

Mn(II) ерітіндісі сульфидтермен аммиакты ортада, ашық қоңыр тұнба түзеді:

Mn2+ + S2- → MnS(т)

21-кестедеV аналитикалық топ катиондары Mg2+, Mn2+, Fe2+, Fe3+, Bi3+, Sb3+, Sb5+ сапалық реакциялары көрсетілген.

**V аналитикалық топ катиондары Mg2+, Mn2+, Fe2+, Fe3+, Bi3+, Sb3+, Sb5+ сапалық реакциялары**

21-кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Катион** | **Сапалық реагент** | **Реакция механизмі** | **Жүру шарты** | **Аналитикалық эффект** |
| **Mg2+** | Nα2HРО4+NH3+NH4Cl  Магнезон -1  (MGN)  8- оксихинолин | Mg2+ + HРО42-+ NH3→ MgNH4РО4  магнезон-1+ Mg2+→ магний магнезонаты  Mg2++2С8 H6NOH→ Mg(C8H6NO)2+2H+ | сілтілі ортада | ақ крист. тұнба  көк тұнба  сары жасыл крист. тұнба |
| **Mn2+** | РbO2+HNO3  (NH4)2S2O3  NαBiO2  (NH4)2S | 2Mn2+ + 5РbO2 + 4H+→ MnO4- + 5Рb2+ +2H2O  2Mn2++5S2O32-+8Н2О → MnO4- +10SO42-+16H+  2Mn2++3BiO3+16H+→  2HMnO4+5Bi3++  7 H2O  Mn2+ + S2 →MnS | қышқыл-дық орта  қышқыл-дық орта  аммиакты ортада | қызғылт түсті  қызғылт түсті  күлгін түсті  ашық қоңыр тұнба |
| **Fe2+** | К4[Fe(CN)6]  фармакопеялық  NH4OH  Диметилглиоксим  (Чугаев реактиві)  (NH4)2S | Fe2++[Fe(CN)6]3-→ Fe3++[Fe(CN)6]4-  Fe2++2NH4OH→ Fe(OH)2↓ +2 NH4+  4461880    Fe2++S2-→ FeS↓ | қышқыл  дық орта | турбулен көк  ақ түсті тұнба  қызыл түсті комплекс  қара түсті тұнба |
| **Fe3+** | К4[Fe(CN)6]  NH4SCN | 4Fe3++ К4[Fe(CN)6] →КFe[Fe(CN)6]+3K+  Fe3++3SCN-→[Fe(SCN)4]3- | әлсіз  қышқыл орта  қышқыл орта | көк түсті «берлин лазурі» тұнбасы  қан қызыл түсті тұнба |
| **Bi3+** | H2O  KI  SnCl2  Nα2S | BiCl3 + 2H2O→Bi(OH)2Cl + 2HCl  Bi(OH)2Cl → BiOCl↓ + H2O  Bi3+ +3I-→ BiI3↓  SnCl2+4NαOH→Nα2SnO2+2NαCl+2 H2O  Bi(NO3)3+3NαOH→  Bi(OH)3↓ +3NαNO3  2Bi(OH)3 + 3Nα2SnO2→  2Bi + 3Nα2SnO3↓ + 3H2O  2Bi3+ +3S2-→ Bi2S3↓ |  | ақ түсті тұнба  қара түсті тұнба  қара түсті тұнба  қара түсті тұнба |
| **Sb3+** | H2O      Nα2S2O3  Н2S  Zn, Fe, Al  NαOH | Sb3+ + H2O → SbO- ↓ + 2H+  2SbCl3 +2Nα2S2O3+3H2O →Sb2OS2+2Nα2SO4↓+  6HCl  2Sb3+ + 3Н2S → Sb2S2+6H+  3Sb3+ + 3Fe →2Sb +3Fe3+  SbCl3 + NαOH→Sb(OH)3↓ + 3NαCl | қышқыл орта | ақ түсті тұнба  қызыл түсті тұнба  қызғылт тұнба  қара түсті тұнба  ақ түсті тұнба |
| **Sb5+** | H2O    Н2S    NαOH | H(SbCl6)3 + 2H2O →SbO2Cl + 5HCl  2H(SbCl6) + 5Н2S→ Sb2S5 + 12HCl  H(SbCl6) + 6 NαOH→ SbО(OH)3+6 NαCl↓ +2H2O |  | ақ түсті тұнба  қызғылт түсті тұнба |

**VІ - шы аналитикалық топ катиондарының сапалық реакциялары**

VІ-шы топ катиондарының топтық реагенті NH4OH-нің артық мөлшерінде еріп комплексті қосылыстар түзеді.

**Мыс ионының сапалық реакциялары**

**1. Гидроксидтермен реакциялары**

Cu(ІІ) тұздары гидроксидтермен NaОН немесе КОН жасыл көк тұнба түзеді. Cu(OH)2 тұнбасы минералды, органикалық қышқылдарда және NH4OH артық мөлшерінде ериді:

Cu2+ + 2OH- → Cu(OH)2(қ)

Cu(OH)2(т) + H2SO4 → CuSO4 + 2H2O

Cu(OH)2(т) + 4NH2 •H2O → [Cu(NH2)4]2+ + 2OH- + 4H2O

концентрлі сілтілі ерітіндісінде Cu(OH)2 еріп, куприттер түзеді:

Cu(OH)2(қ) + 2NaOH(к) → Na2CuO2 + 2H2O

Cu(OH)2 → CuO(т) + H2O

**2. Аммиакпен реакциялары**

Аммиактың судағы ерітіндісі Cu(ІІ) тұздарымен жасыл- көк түсті тұнба түзеді, артық мөлшерде реагент еріп, аммиакат түзеді [Cu(NH3)4];

CuSO4 + 2NH4ОН → (CuOH)2SO4(т) + (NH4)2SO4

(CuOH)2SO4+ 4NH3 · H2О → 2[Cu(NH3)4]2+ + 20H- + SO42- + Н2

**3. Натрий тиосульфатымен реакциялары**

Натрий тиосульфатымен реакциялары Cu(ІІ) тұздары қышқылдық ортада натрий тиосульфатымен бірнеше қосылыстарды түзейді:

а) эквивалентті қатынасында қара түсті тұнбасы CuS түзіледі:

Cu2+ + S2O32- → CuS2O3(қ)

CuS2O3 + H2O → CuS(қ) + H2SO4

б) Na2S2O3 артық мөлшерінде қышқылдық ортада тұнбасы Cu2S түзіледі:

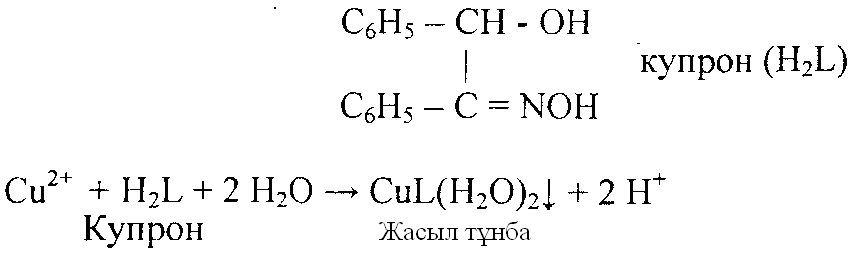
2CuSO4 + 4Na2S2O3 → 3Na2SO4 + Na2S4O6 + Cu2S(қ) +S(қ) + SO2(г)

**4. Калий гесацианоферратымен реакциясы**

Cu(ІІ) ерітіндісі қышқылдық ортада калий гексацианоферратпен қоңыр-қызғылт тұнба түзеді:

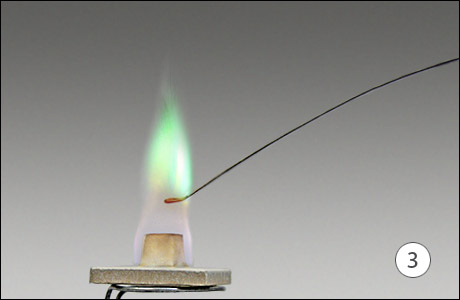
2Cu2+ + [Fe(CN)4]4- → Cu2[Fe(CN)6](қ)

**5. Купронмен реакция**

Сүзгіш қағаз бетіне Cu(ІІ) ерітіндісі 5%-тік купрон ерітіндісіне аммиак қосылады. Жасыл түсті дақ пайда болады. 

**Жалынды бояу әдісі.**

Горелканың жалыны мыс тұздары қатысында жасыл түске боялады (10-сурет). **Қағазды хроматография**



10-сурет. **Мыс тұзының пиротехникалық реакциясы**

**Кобальт ионының сапалық реакциялары**

**1. Негіздермен реакциясы**

Co(II) ерітіндісіне NaOH қосқанда көк түсті тұнба түзіліп оны қыздырғанда қызғылт түске өзгереді Cо(OH)2.

Co(II) ерітіндісіне NH4ОН қосқанда көк түсті тұнба CoOHCl түзіледі, артық мөлшердегі NH4ОН – де ериді.

Жаңа қоңыр-сары комплексті қосылыс түзіледі. [Co(NH3)5]Cl2, ауада тотығады және қоңыр-қызғылт тұрақты комплексті [Co(NH3)5Cl]Cl2 тұз түзіледі:

2[Co(NH3)6]Cl +4HCl + H2O2 → 2[Co(NH3)5Cl]Cl + 2NH4Cl + 2H2O

**2. Тиоционатпен реакциясы**

Co(II) ерітіндісі аммоний немесе калий тиоционатымен әлсіз қышқылдық ортада көк түсті комплекс түзеді:

CoCl2 + 4NH4SCN → (NH4)2[Co(SCN)4] + 2NH4Cl

Co2+ + 4СNS- → [Co(СNS)4]2-

Комплекс [Co(СNS)4]2- тұрақсыз, суда және минералды қышқылдарда ыдырайды, сондықтан комплексті органикалық еріткіштермен экстракция әдісі бойынша бөлініп алынады.

**3. Нитрозо-R тұзымен реакциясы (фармакопеялық)**

Co анықтау үшін нитрозо – R тұзы қолданылады. Бейтараптану қышқылдық ортада Со2+ Со3+ тотығып еритін комплексті қосылыстар түзеді.

Реакцияны ацетатты буферлі ерітіндісіне өткізеді. Реакцияның сезімталдығы 0,05 мкг тең.

N-OH N-O-Co/3

║ O О

СоСl3 + → 3 + 3HCl

-SO3H 3SO3Н HO3S- 3НO3S

Сүзгіш қағаз бетіне Со(ІІ) ерітіндісінің және 1% 1-нитрозо 2-нафтол сірке қышқылын (1:1) қосады.

**4. Қорғасын тұздарымен реакциясы**

Батырылған Zn және Со ерітіндісіне сүзгіш қағазды жандырады, жасыл түсті күл байқалады (Ринман жасылы):

Zn(NO3)2 + Co(NO3)2 → CoZnO2 + 4NO2(г)

**5. Сульфидтермен реакциясы**

Co(NO3)2 + Na2S → CoS↓ + 2NaNO3

**Никель ионының сапалық реакциялары**

**1. Гидроксидтермен реакциясы**

Ni(ІІ) ерітіндісіне сілтімен әсер еткенде жасыл тұнба пайда болады. Ni(ОН)2 аммоний гидроксидінің артық мөлшерде еріп көк түсті комплекс түзеді:

Ni2+ + 2OН- → Ni(OH)2

Ni(ОН)2 + 6NH3 → [Ni(NН3)(т)] + 2OН-

**2. Сульфидтермен реакциясы**

Ni(ІІ) ерітіндісі сульфидтермен қара түсті тұнбасын түзеді:

Ni(NO3)2 + Na2S → NiS↓ + 2NaNO3

**3. Диацетилдиоксиммен реакциясы**

Ni(ІІ) ерітіндісі диацетилдиоксим мен аммиакты ортада қызғылт түсті комплекс түзеді (11-сурет)

Ni2+ + 6NH3 → [Ni(NH3)6]2+

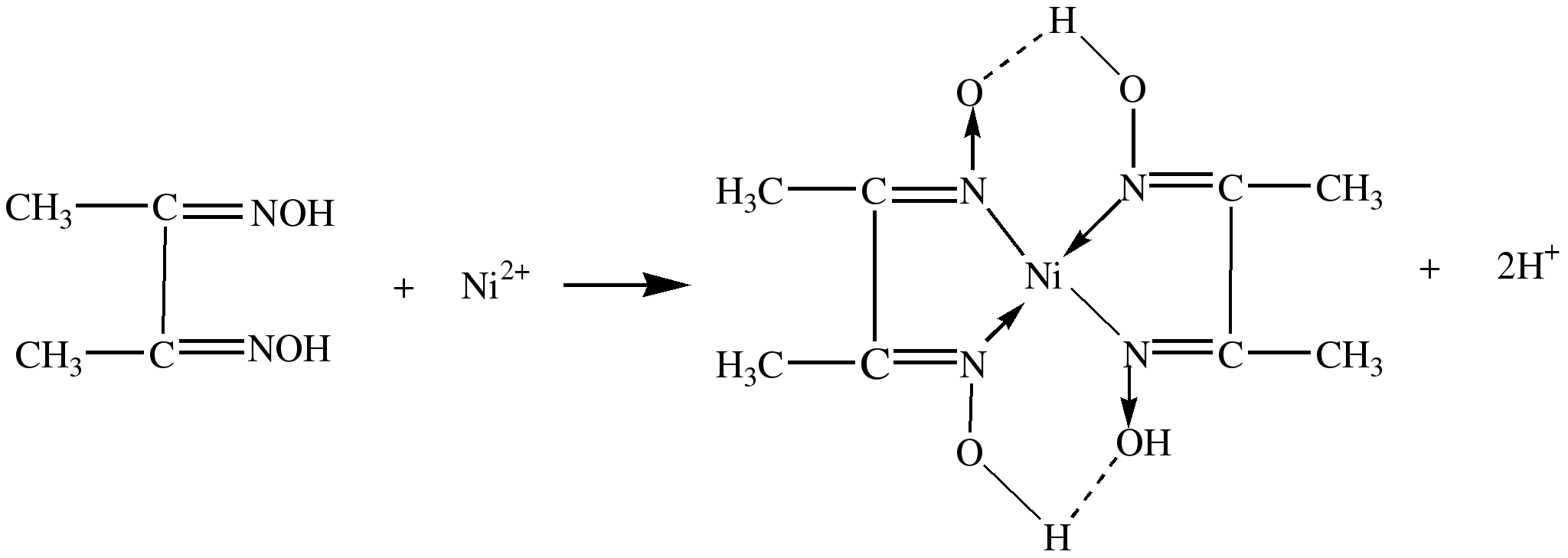
O...H-O

H3C-C=NOH H3C-C=N N=C-CH3

[Ni(NH3)6]2+ +2 │ → │ Ni + 2NH4+ + 4NH3

H3C-C=NOH H3C-C=N N=C-CH3

O-H......O



11-сурет. **Ni (ІІ) ерітіндісінің диацетилдиоксиммен реакциясы**

**Кадмий ионының сапалық реакциясы**

**1. Гидроксидтермен реакциясы**

Cd(ІІ) ерітіндісіне гидроксидтермен ақ тұнба түзеді, аммоний гидроксидінің артық мөлшерінде еріп түссіз комплексті тұз түзеді.

Cd2+ + 2OH- → Cd(OH)2(қ)

Cd(OH)2 + 4NH3 · Н2О → [Cd(NH3)4]3+ + 2OH- + Н2О

**2. Сульфидтермен реакциясы**

Cd (ІІ) ерітіндісі сірке қышқылы ортасында сульфидтермен сары түсті тұнба түзеді:

Cd2+ + S2- → CdS(қ)

рН=0,5 Co2+ және Ni2+ катиондары әсер етпейді. CdS тұнбасы қаныққан NaCl ерітіндісінде ериді.

CdS + 4NaCl → Na2[CdCl4] + Na2S

**Сынап(ІІ) ионының сапалық реакциялары**

**1. Гидроксидтермен реакциясы**

Hg (ІІ) ерітіндісі гидроксидтермен қоңыр-қызыл тұнба түзеді:

OH-

Hg2+ → (HgOH)Cl(қ) → Hg(OH)2(қт) → HgO(қ)

түссіз қоңыр-қызыл сары сары

**2. Аммиакпен реакциясы**

Hg(ІІ) ерітіндісі аммиакпен ақ тұнба түзеді. HgNH2Cl аммиактың артық мөлшерінде түссіз комплексті түзеді:

HgCl2 + 2NH3 → HgNH2Cl(т) + NH4Cl

HgNH2Cl(т) + 2NH3 + NH4Cl → [Hg(NH3)4]Cl2

**3. Калий иодидімен реакциясы**

Hg(ІІ) ерітіндісі калий иодидімен қызыл түсті тұнба түзеді HgI2(т)  калий иодидінде артық мөлшерде ериді.

Hg2+ + 2I- → HgI2(қ)

HgI2 + 2KI → K2[HgI4]

Сынауықтағы 2-3 тамшы Hg(ІІ) ерітіндісіне тамшылатып қалайы хлоридін қосады. Ақ түсті тұнба түзіледі.

2HgCl2 + Sn2+ → 2Hg2СІ2(т) + Sn4+

Hg2Cl2 + Sn2+ → 2Hg(т) + Sn4+ + 2Cl-

**4. Дифенилкарбазидпен реакциясы**

Дифенилкарбазид сынап ерітіндісімен азот қышқылы ортасында күлгін комплексті қосылыс түзеді. Реакцияны тамшылау әдісімен сүзгіш қағаз бетіне жасауға болады.

NH-NH-C6H5 C6H5-NH-N Нg N- NH-C6H5

Hg2+ + 2O = C → C=O O=C + 2H+

NH-NH-C6H5 C6H5-NH-NH HN-NH-C6H5

22-кестедеVI - шы аналитикалық топ катиондарының Со2+, Ni2+, Сu2+, Сd2+, Нg2+ сапалық реакциялары көрсетілген.

**VI - шы аналитикалық топ катиондарының Со2+, Ni2+, Сu2+, Сd2+, Нg2+ сапалық реакциялары**

22-кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Катион** | **Сапалық реагент** | **Реакция механизмі** | **Жүру шарты** | **Аналитикалық эффект** |
| **Сu2+** | NαOH  NH3  (фарм)  N2S2O3  К4  Жалын түсі | Cu2++2ОН-Сu(ОН)2↓  CuSO4+2NH4ОН (СuОН2)SO4↓ +(NH4)2SO4  Cu2+ S2O32- CuS2O3  CuS2O3+Н2О CuS↓ +H2SO4  2Cu2++4-Cu2 ↓  пиротехникалық реакция | қыш  қыл орта | көктұнба  көкшіл- жасыл тұнба  қара түсті тұнба  қоңыр-қызыл тұнба  жасыл |
| **Со2+** | NαOH  NH4SCN  Zn(NO3)2+жағу  Nα2S  NαOH | Со2++2ОН-Со(ОН)2↓  Со2++4SCN-→2+  Zn(NO3)2+Со(NO3)2→СоZnO2+  4NO2  Со(NO3)2+Nα2SCoS+2NαNO3↓  Ni2++2ОН- Ni(ОН) ↓ | әлсіз қыш орта | көк тұнба түседі  көк түсті комплекс  жасыл түсті күл  қара түсті тұнба  жасыл түсті  тұнба |
| **Сd2+** | NαOH  Nα2S | Сd2++2ОН- Сd(ОН)2↓  Сd2++S2- СdS↓ |  | ақ түсті тұнба  сары түсті тұнба |
| **Нg2+** | NαOH (фарм)  NH3  КI(фарм) | Нg2+(НgОН)Сl Нg(ОН)2түссіз қоңыр-қызыл сары  → НgО  сары  НgCl+2NH3НgNH2Cl↓ +NH4Cl    Нg2++2I-→ НgI2 |  | сары тұнба  ақ түсті тұнба  қызыл түсті тұнба |
| **Ni2+** | NαOH  Nα2S | Ni2+ + 2ОН- Ni(ОН)2↓  Ni(NO3)2 + Nα2S NiS↓ +2NαNO3 |  | жасыл түсті тұнба  қара түсті тұнба |

**ІV-VІ аналитикалық топ катиондарының қоспасын талдау**

**І. Алдын-ала зерттеу**

Талдауға зат құрғақ немесе ерітінді түрінде беріледі. Есепті алған соң алдын ала байқау және зерттеу жасайды: үлгінің түсін байқайды, ерітіндінің рН анықтайды, түрлі еріткіштерде еруін, от жалынында ұстайды, пробиркада қыздырады, иісі, кристалдарының түсі мен формасы, құрамының қандай екендігін байқайды. Келесі катиондарға Fe2+, Fe3+, Mn2*+*, Co2+, Ni2+, Cu2+, Hg22+, Sn2+, As5+  алдын – ала байқау жасайды.

**ІІ. Жүйелі талдау**

Талданатын ерітіндіні үш бөлікке бөледі: біріншісін анықтауға қолданады, екіншісін бірінші бітіп қалған жағдайда, ал үшіншіні талдауды қайталаған жағдайға қолданады.

Біріншіге 2н NaOH+H2O2 (1,5 еселік артық мөлшерде қосып, қыздырады).

№1 сынауықта V, VІ топ гидроксидтер түрінде тұнбаға түседі: Mg(OH)2, MnO(OH)2, Fe(OH)3, SbO(OH)3, Bi(OH)3, Co(OH)2, Ni(OH)2, HgO.

№1 бірінші ерітіндімен ІV топ катиондарына (AlO2-, CrO42-, ZnO42-, AsO43-, SnO32-) жұмыс жасайды.

№1 ерітіндіге бірдей көлемде 2н NH3·H2O + H2O2 қосып қыздырады. Ол кезде №2 тұнба Al(OH)3, Sn(OH)4 түседі, ал №2 ерітіндіде CrO42-, [Zn(NH3)6]2+, AsO43- болады.

№2 тұнбаны 2н HСl ерітеді, ол кезде ерітіндіге Al3+, Sn2+ өтеді. Al3+ катионын ализаринмен, Sn4+, Sn2+ өздеріне тән реакцияларымен анықтайды.

№2 ерітіндіге 2н CH3COOH қосып CH3COOH бөлініп кеткенше қыздырады, ал ерітіндіге (Cr2O72-, Zn2+, AsO43-) Na2CO3 қосып қыздырады. Ол кезде №3 тұнбаға (Zn(OH)2CO3), оны ары қарай 2н HСl ерітіп Zn2+-ты дитизонмен немесе (NH4)2S ашады.

№3 ерітіндіде CrO42-, AsO43- қалады оларды ары қарай ашады: 1) CrO42--ты H2O2 + H2SO4 + эфир + изоамил спирті 2) AsO43- ионын (NH4)MoO4 + HNO3.

№1 тұнбаны 2н HNO3 + H2O2 ерітеді де 2 есе сумен сұйылтады.

№4 тұнбаға Sb(OH)3 түседі, оны концентрлі HСl ерітіп, одан соң сумен сұйылтып H2S ашады.

№4 центрифугатта V,VІ топ катиондары (Mg2+, Mn2+, Fe3+, Bi3+, Co2+, Ni2+, Cu2+ Cd2+, Hg2+). Центрифугатты NH3·H2O(к) өңдейді, ол кезде №5 тұнбаға V топ гидроксидтер түрінде (Mg(OH)2, Mn(OH)2, Fe(OH)2, Bi(OH)3), ал №5 центрифугатта [Co(NH3)6]2+, [Ni(NH3)6]2+, [Cu(NH3)4]2+, [Cd(NH3)4]2+, [Hg(NH3)4]2+). Бұл центрифугатты 6н H2SO4 + Na2S2O4 өңдеп қыздырады, ол кезде №6 тұнба түседі Cu2S, HgS, S, ал центрифугатта Co2+, Ni2+, Cd2+ иондары бар. 1) Co2+ 1-нитрозо-2-нафтолмен, 2) Ni диметилглиоксиммен, 3) Cd2+ 1 тамшы фенолфталейн + концентрлі NH3·H2O қызыл түске дейін 2-3 тамшы H2SO4 (1:3) + H2S қосады.

№6 тұнбаны 3н HNO3 қосып өңдейміз, ол кезде тұнбада H2S қалады, оны патша сұйығында ерітеді, ерітіндіні қыздырып H2O сұйылтады

Hg2+-ны SnCl2 ашады. Ал центрифугатта Cu2+ қалады оны NH3·H2O(к)  ашады.

№5 тұнбаны NH4Cl+H2O қанық ерітіндісімен өңдейміз. №7 тұнбаға Mn(OH)2, Fe(OH)3, Bi(OH)3 түседі, центрифугатта Mg2+ қалады оны Na2HPO4 + 2н NH3·H2O + NH4Cl ашады.

№7 тұнбаны 2н НNO3 өңдеп қыздырамыз, ол кезде тұнбаға MnO(OH)2 түседі оны NaBiO4 + HNO3(к) . Центрифугатта Fe3+, Bi3+,

1) Fe3+ ашады K4[Fe(CN)6] - мен. 2) Bi3+ ашады Na2SnO2 + NaOH-пен.

23-кестеде аниондардың жіктелуі көрсетілген.

**Аниондардың жіктелуі**

23-кесте

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Топ** | **Топтың құрамы** | **Топтық реагент** | **Сипаттамасы** |
| **І** | SО42- , SО32- , С2О42- , РО43- , СО32-, S2О32- , B4О72- , AsО33-, F- , SіО32- , С4Н4О6- , AsО33-,CrO42- , Cr2O72**-** | **Барий хлориді** бейтарап немесе әлсіз сілтілік ортада | Суда ерімейтін барий тұздары тұнбаға түседі  ВаSO4 , ВаSO3 т.б. |
| **ІІ** | Cl-, Br- , S2-  J-, CNS-, CN-, [Fe(CN)6]3- , [Fe(CN)6]4-, CIO-, JO3- , BrО3- | **Күміс нитраты** азот қышқылы қатысында | Суда және сұйылтылған азот қышқылында ерімейтін күміс тұздары тұнбаға түседі: AgCl, Ag2S, AgJO3 т.б. |
| **ІІІ** | NO3- , NO2-, CH3COO-, MnO4- , CIО3 - | Топтық реагенті жоқ | **-** |

I-ші топ аниондарының сапалық реакциялары

**Сульфат – ионының сапалық реакциялары**

**1.Барий тұздарымен (фармакопеялық) реакция**

Сульфаттар барий тұздарымен қышқылдарда, сілтілерде ерімейтін ақ түсті тұнба BaSO4 түзеді. Сондықтан сульфаттарды ашу үшін зерттелетін ерітіндіге барий тұзы және концентрленген тұз қышқылы немесе азот қышқылы ерітіндісін қосады. Реакция сезімталдылығы KMnO4 ерітіндісінің тамшысын қосса артады - BaSO4 тұнбасы қызғылт түске боялады:

Na2SO4 + BaCI2 → BaSO4(ò) + 2NaCI

SO42- + Ba2+ → BaSO4(ò)

Егер ерітіндіде SO42- және S2O32- немесе SO32- және S2- бірге болса, онда қышқылдау барысында ақ (бозғылт-сары) күкірт тұнбасы түзіледі, ол да қышқылдарда ерімейді:

S2O32- + 2H+ → S(г) + SO2(г) + H2O

##### 2S2- + SO32- + 6H+ → 3S(қ) + 3H2O

##### BaSO4 тұнбасын күкіртпен шатастырмау үшін калий перманганатының (KMnO4) BaSO4-мен аралас қызғылт түсті кристалл түзу қабілеті пайдаланылады. Зерттелетін ерітіндінің 5-10 тамшысын 2н НСl ерітіндісімен қышқылдап, 5 тамшы 0,01н KMnO4 ерітіндісін және 5 тамшы ВаСl2 ерітіндісін қосады. Калий перманганатының артық мөлшерін ерітінді түссізденгенше Н2О2 ерітіндісін қосып тотықсыздандырады. SO42- иондары болса тұнба қызғылт түсті болады, өйткені KMnO4 бөлшектері тұнба ішінде BaSO4 кристалдарының арасында орналасады.

Сульфат иондарын аңықтаудың сезімталдылығын арттыру үшін натрий родизонатымен тамшылық әдіс қолданылады. Сүзгі қағазға барий тұзы ерітіндісінің тамшысы және натрий родизонаты ерітіндісінің тамшысы тамызылады-қызыл дақ пайда болады, ал құрамында сульфаттар бар ерітіндінің тамшысы қосылғанда дақ түссізденеді. Реакцияның сезімталдығы 5 мкг. Реакция сульфаттардың барий родизонаты (қызыл түс) құрамындағы иондарымен байланысты BaSO4 түзуіне негізделген, бұнда комплекс бұзылып, дақ түссізденеді.

О O

║ ║

O= ─O O= ─O-

Ва + SO42- → + BaSO4(қ)

O= ─O O= ─O-

║ ║

O O

Сульфат–иондарын ашу үшін Ва2+ иондарының III сульфанозамен реакциясы пайдаланылады. Реакция механизмі алдыңғыдай.

Сульфаттардың ВаСО3–мен және фенолфталейнмен арнайы реакциясы да бейтарап ортада ВаSO4 түзілуіне негізделген:

BaCO3(т) + Na2SO4 → BaSO4(қ) + Na2CO3

##### Na2CO3 + HOH → NaOH + NaHCO3

Реакция жүргізгенде NaOH түзе гидролизденетін Na2CO3 түзіледі. Егер реакцияны фенолфталин қатысуында жүргізсе, онда ерітінді қызыл түске боялады (сілтілік ортада). Сүзгі қағазға I тамшы Na2CO3 ерітіндісі және 2 тамшы BaCI2 ерітіндісі тамызылады. Қағазда BaCO3 тұнбасы түзіледі. I тамшы фенолфталейн ерітіндісі және I тамшы Na2SO4 ерітіндісі қосылады. BaCO3  және Na2SO4 әрекеттесуінен түзілген Na2CO3 гидролизі салдарынан фенолфталеиннің түсінің өзгеруі байқалады.

**2. Қорғасын тұздарымен реакциялары**

Қорғасын тұздары сульфаттар ерітінділерімен қыздырғанда сілтіде және аммоний ацетатында еритін ақ түсті PbSO4 тұнбасын түзеді:

Na2SO4 + Pb(CH3COO)2 → PbSO4(қ) + 2CH3COONa

SO42- + Pb2+ → PbSO4(қ)

PbSO4(қ) + 4OH- → PbO22- + 2H2O + SO42-

2PbSO4(қ)+ 2CH3COONH4 → [Pb(CH3COO)2•PbSO4] + (NH4)2SO4

Мұнда плюмбидтер және суда еритін қорғасынның ацетатымен судьфатының комплексті тұзы түзіледі.

4 сынауыққа 3-4 тамшыдан Na2SO4 ерітіндісі және 3-5 тамшы Pb(CH3COO)2 ерітіндісі алынады. Тұнба түзілуі байқалады. Түзілген тұнбаға 2н HCI, HNO3,  NaOH және 30% CH3COONH4 ерітіділерінің әсерін қыздыра отырып тексереді.

**Сульфит – анионының сапалық реакциялары**

**1. Минералдық қышқылдармен реакциялары**

Күкіртті қышқыл тұздарымен минералдық қышқылдар әрекеттескенде күкіртті қышқыл түзіледі, ол күкірт диоксидімен суға ажырайды:

Na2SO3 + 2HCl → 2NaCl + H2SO3

SO32- + 2H+ → H2SO3

H2SO3 → SO2(г) + H2O

Күкірт диоксидінің бөлінуін иісі бойынша, иод немесе калий перманганатының ерітінділерін түссіздендіруі бойынша анықтайды:

SO3 + I2 + 2H2O → 2HI + H2SO4

5SO3 + KМnO4 + 2H2O → 2MnSO4 + K2SO4 + H2SO4

Сынауыққа 6-7 тамшы Na2SO3 ерітіндісі және осынша 2н Н2SO4 тамшысы құйылады. Сынауыққа тез ізбес суы бар Са(ОН)2 ерітіндісі капиллярлы тығынмен жабылады. Са(ОН)2 ерітіндісінің лайлануы байқалады.Сұйылтылған KMnО4 ерітіндісі бар капиллярды қолданып, тәжірибе қайталанылады. Түзілген SO2 әсерінен ерітіндінің түссізденуі байқалады.

**2. Иодты немесе бромды сумен реакциясы**

Иодты немесе бромды су сульфиттерді сульфатқа дейін тотықтырады:

Na2SO3 + I2 + 2H2O → Na2SO4 + 2HI

SO32- + I2 + 2H2O → SO42- + 2HI

Иод немесе бром ерітінділері түссізденеді. Сульфаттар, HJ немесе HBr түзіледі. Реакцияның жүруіне S2- және NO2- иондары кедергі болады. Пробиркаға 5-10 тамшы натрий сульфатінің ерітіндісін енгізіп, оған 5 тамшы күкірт қышқылы ерітіндісін және 3-5 тамшы иод ерітіндісін қосады. Иод ерітіндісі түссізденеді.

**3. Бояғыштардың түссізденуі**

Сульфиттер бояғыштарды (фуксин,малахит жасылы) тотықсыздандыруға қабілетті. Сульфиттердің болуын бояғыш түсінің жоғалуы бойынша анықтайды.

Егер сульфиттерді ашу үшін фуксин(І) пайдаланылса, онда ол фуксинкүкіртті қышқыл (ІІ) түзеді. Өз негізінде фуксинкүкіртті қышқыл (ІІ) м-фуксинлейкосульфоқышқылының (ІІІ) туындысы -N–сульфин қышқылының түссіз тұзы болып табылады.(рН=3-6)

H2N- +Na2SO3  H2N-

C= =NH C -NH-SO2H

H2N- Н2N-

SO3H

қызыл түссіз

Заттық шыныға фуксин ерітіндісінің тамшысын түсіріп оған зерттелетін ерітіндінің тамшысын қосады. Сульфит иондары болса фуксин түссізденеді. Рекация ортасы рН=7-8 болуы қажет. Қышқыл ерітінділерді алдын-ала бейтараптайды. Реакцияның жүруіне S2- және NO2- иондары кедергі болады.

**4. Тотықсыздану реакциялары**

Тотықсыздандырғыштар (Zn,H) қышқылдық ортада сульфиттерді күкіртті сутекке дейін тотықсыздандырады:

Na2SO3 + 2HCl → 2NaCl + H2O + SO2(г)

SO32- + 2H+ → H2O + SO2(г)

3Zn + 6H+ + SO2 → 3Zn2+ + 2H2O + H2S(г)

Pb(CH3COO)2 + H2S → PbS(қ) + 2CH3COOH

Pb2+ + H2S → PbS(қ) + 2H+

Күкіртті сутектің түзілуін қорғасын тұзы ерітіндісіне малынған қағаздың қараюы бойынша анықтайды, бұл қара түс қорғасын сульфидінің түзілуі нәтижесінде пайда болады.

Сынауыққа 5-10 тамшы жаңадан даярланған, жеткілікті концентрленген (10-15) натрий сульфидінің ерітіндісін енгізіп, оған 2н тұз қышқылы ерітіндісінің артық мөлшерін және металдық мырыштың қиындысын қосады. Мұнда күкіртті сутек түзіледі, оны иісі бойынша немесе қорғасын ацетаты ерітіндісіне малынған, сынауық аузында ұсталған қағаздың қараюы бойынша анықтайды.

***5.* Барий хлоридімен реакциясы**

Барий хлориді BaCl2 сульфиттермен қышқылдарда еритін ақ түсті тұнба түзеді.

Na2SO3 + BaCl2 → BaSO3(т) + 2NaCl

SO32- + Ba2+ → BaSO3(т)

**Корбонат-ионының сапалық реакциялары**

**1. Минералдық қышқылдармен (фармакопеялық) реакциясы**

Минералдық қышқылдар карбонаттардан CO2 мен H2O ыдырайтын көмір қышқылын бөліп шығарады. Түзілген CO2 ізбес суына түсірілген газөткізгіш түтікше көмегімен анықталады. Кальций карбонатының CaCO3 ақ түсті тұнбасы түзіледі:

Na2СO3 + 2HCl → 2NaCI +H2CO3

H2CO3 → H2O + CO2(r)

Са(ІІ)2 + СO2 → СаСО3(қ) + Н2О

Реакцияның жүруіне сульфиттер кедергі болады, өйткені қышқыл әсерінен SO2 түзіледі, ол ізбес суымен CaSO3 тұнбасын түзеді. SO32- иондары болған жағдайда оларды SO42- иондарына дейін тотықтыру қажет, ол үшін CO32-  ионын ашу алдында бірнеше тамшы сутек пероксидін қосады. Пробиркаға 5-10 тамшы Na2CO3 ерітіндісін құйып, осындай мөлшерде 2н тұз қышқыл ерітіндісін қосады. Сынауықты газөткізгіш түтікшесі бар тығынмен жауып, түтікше ұшын ізбес суы бар ыдысқа түсіреді. Ізбес суының лайлануы байқалады.

**2. Гидрокарбонат пен карбонат бірге болған жағдайда ашу реакциясы**

Гидрокарбонаттармен карбонаттарды бірге болған кезде оларды кальций және аммиак тұздарымен анықтайды.

Аммиак суда еритін Ca(HCO3)2 –ті ерімейтін CaCO3 айналдырады:

Ca(HCO3)2 + 2NH3 → CaCO3(қ ) +(NH4)2CO3

Карбонат қасында гидрокарбонатты анықтау үшін зерттелетін ерітіндіге CaCI2 ерітіндісінің артық мөлшері қосылады:

CO32- + Ca2+ → CaCO3(қ )

2HCO3- + Ca2+ → Ca(HCO3)2

Сынауыққа 5-10 тамшы гидрокарбонат және карбонат ерітінділерін құйып, 15 тамшы CaCI2 ерітіндісін қосады.

Түзілген ақ түсті тұнбаны центрифугада бөліп алады. Бөліп алған ерітіндіге аммиак ерітіндісін қосады, егер гидрокарбонатты болса, онда тағы да CaCO3 тұнбасы түзіледі.

**3. Магний сульфатымен (фармакопеялық) реакциясы**

Магний сульфатты карбонаттар ерітіндісімен қышқылдарда еритін MgCO3 ақ тұнбасын түзеді. Гидрокарбонаттар қайнатқанда ғана тұнба түзеді:

Na2CO3 + MgSO4 → MgCO3(º ) + Na2SO4

Сынауыққа 5-10 тамшы натрий карбонаттар ерітіндісін құйып, 5 тамшы магний сульфатты ерітіндісін қосқанда ақ тұнба түзіледі.

**4. Барий хлоридімен реакциясы**

Барий хлориді CO32--иондарымен қышқылдарда еритін (күкірт қышқылынан басқа) барий карбонатының ақ тұнбасын түзеді.

Na2CO3 + BaCI2 → BaCO3(қ) + NaCI

Ba2+ + CO32- → BaCO3(қ )

Сынауыққа 5-10 тамшы натрий карбонатының ерітіндісін құйып, оған 5-10 тамшы барий хлоридінің ерітіндісін қосса, ақ тұнба түзіледі. Тұнбаның минералдық қышқылдарда ерігіштігін тексеру керек.

**Фосфат – ионының реакциялары**

**1. Күміс нитратымен (фармакопеялық) реакциясы**

Күміс нитраты мен фосфор қышқылының тұздары әрекеттескенде азот қышқылында және аммиак ерітіндісінде еритін сары түсті күміс фосфатының тұнбасы түзіледі:

Na2HPO4 + 3AgNO3 → Ag3PO4(қ) + 2NaNO3 + HNO3

PO43- + 3Ag+ → Ag3PO4(қ)

Пробиркаға 5-10 тамшы фосфор қышқылы тұзының ерітіндісін және бес тамшы күміс нитраты ерітіндісін құйғанда сары тұнба түзіледі. Тұнбаның азот қышқылында және аммиак ерітіндісінде ерігіштігін тексеру керек.

**2. Магнезиальдық қоспамен (фармакопеялық) реакциясы**

Фосфор қышқылының тұздары магнезиалдық қоспамен MgCI2, NH4OH және NH4CI әрекеттескенде магний аммоний фосфатының ақ кристалдық тұнбасын түзеді:

Na2HPO4 + NH4OH + MgCl2 → MgNH4PO4 + 2NaCl + H2O

HPO42- + NH3 + Mg2+ → MgNH4PO4(қ)

Пробиркада 5-6 тамшы магний хлориді ерітіндісі мен 3-5 тамшы аммиак ерітіндісін араластырады. Түзілген магний гидроксиді тұнбасын аммони хлориді ерітіндісін қосып ерітеді де, соған 5 тамшы натрий гидрофосфаты ерітіндісін қосады. Ақ түсті магний фосфатының тұнбасы түзіледі.

**3. Молибден сұйығымен реакциясы**

Аммоний молибдатының азот қышқылындағы ерітіндісі (NH4)2MoO4 фосфаттарымен аммоний фосформолибдатының сары кристалдық тұнбасын түзеді:

Na3PO4 + 3NH4Cl + 12(NH4)2MoO4 + 24HNO3 →

(NH4)3H4[PMo2O7)6](қ) + 10H2O + 24NH4NO3 + 3NaCl

Реакция жүруіне MoO42- - иондарын молибден тұзына Mo2O5MoO3·6Н2О дейін тотықсыздандыратын SO32- және S2- иондары кедергі болады. Тотықсыздандырғыштардан құтылу үшін ерітіндіні алдын ала концентрленген азот қышқылымен қайнатады. Аммоний молибтатымен реакцияның бірнеше модификациясы бар, олар фосформолибден қышқылының органикалық негіздермен түсі әртүрлі ерімейтін тұнбалар түзілуіне негізделген.

**4. Барий хлоридімен реакциясы**

Барий хлориді фосфат-иондарымен қышқылдарда еритін (H2SO4 басқа) барий гидрофосфатының (ВаНРО4) ақ түсті тұнбасын түзеді:

Na2HPO4 + BaCl2 → BaHPO4(қ) + 2NaCl

Ba2+ + HPO42- → BaHPO4(қ)

Пробиркаға 5-10 тамшы натрий гидрофосфатының ерітіндісін және 5-10 тамшы барий хлориді ерітіндісін құйса, ақ түсті тұнба түзіледі. Тұнбаның қышқылдарда ерігіштігін тексеру қажет.

1. **Күміс нитратымен реакциясы**

Күміс нитраты фосфат-иондарымен күміс фосфатының Ag3PO4 сары тұнбасын түзеді, ол азот қышқылында ериді:

3AgNO3 + NaHPO4 → Ag3PO4(қ)+ HNO3 + 2NaNO3

Пробиркаға 3-4 тамшы AgNO3 ерітіндісін және 1-2 тамшы Na2HPO4 ерітіндісін тамызып, Ag3PO4 сары тұнбасының түзілуін байқайды. Тұнбаның қышқылдарда (НСI, HNO3) ерігіштігін тексеру керек.

**Тиосульфат- ионының сапалық реакциялары**

1. **Минералды қышқылдармен (фармакопеялық) реакциялары.**

Минералды қышқылдармен әрекеттескенде тиокүкірт қышқылын H2S2O3 түзеді, ол күкірт диоксидіне (SO2 иісі) күкіртке және суға ыдырайды. Күкірт тұнбаға түсіп, ерітінді лайланады.

Na2S2O3 + 2HCl → H2S2O3 + 2NaCl

H2S2O3 → SO2(г) + S(қ) + H2O

Сынауыққа 5-10 тамшы натрий тиосульфатының ерітіндісі және 5 тамшы 2н тұз қышқылы құйылғанда күкірт диоксиды SO2 (иісінен байқаймыз) және күкірт тұнбасы түзілгендіктен ерітінді лайланады.

**2. Күміс нитратымен (фармакопеялық) реакциясы**

Күміс нитраты тиокүкірт қышқылы тұздарымен күміс тиосульфатының ақ тұнбасын түзеді, ол күкірт қышқылы және күміс сульфидіне ыдырайтындықтан қарая бастайды:

Na2S2O3 + 2AgNO3 → Ag2S2O3(қ) + 2NaNO3

Ag2S2O3 + H2O → Ag2S(г) + H2SO4

Тиосульфаттың артық мөлшерінде тұнба комплексті тұз түзе ериді:

Ag2S2O3 + 3 Na2S2O3 → 2Na3[Ag(S2O3)2]

Сынауыққа 3-5 тамшы натрий тиосульфатының және 5-10 тамшы күміс нитратының ерітінділерін енгізсе, ақ тұнба түзіледі, ол бастапқыда қоңырланып, содан соң қараяды.

**3. Иод ерітіндісінің түссіздену реакциясы**

Тиосульфат–ионы иод ерітіндісін тетратион қышқылын түзе түссіздендіреді:

2Na2S2O3 + I2 → Na2S4O6 + 2NaI

Сынауыққа 5 тамшы натрий тиосульфатының ерітіндісін құйып,оған иод ерітіндісін қосады. Иод ерітіндісінің түссізденуін байқайды.

**4. Барий хлоридімен реакция**

Тиосульфат–иондар барий хлоридімен барий тиосульфатының ақ түсті тұнбасын түзеді:

Na2S2O3 + BaCl2 → BaS2O3(т) + 2NaCl

Ол минералдық қышқылдарда және қайнаған суда күкірт бөле ериді.

**Оксалат – ионының сапалық реакциялары**

**1*.*** **Кальций хлоридімен реакциясы**

Қымыздық қышқылының тұздары кальций хлоридімен кальций оксалатының ақ кристалдық тұнбасын түзеді, ол минералды қышқылдарда еріп, ал сірке қышқылында ерімейді :

Na2C2O4 + CaCI2 → CaC2O4(қ) + 2NaCI

Сынауыққа 3-5 тамшы натрий оксалатының және осынша тамшы кальций хлоридінің ерітіндісін енгізеді. Ақ майда кристалдық тұнбаның түзілуін байқайды. Тұнбаның минералды қышқылдарда және сірке қышқылында ерігіштігін тексереді.

**2. Калий перманганатымен реакциясы**

Калий перманганаты қышқылдық ортада қыздырғанда оксалат иондары болса MnO4-нан Mn2+ дейін тотықсыздану салдарынан түссізденеді:

5(NH4)2C2O4+8H2SO4+2KMnO4 →2MnSO4+K2SO4+5(NH4)2SO4+10CO2(қ)+8H2O

Сынауыққа 5-10 тамшы аммоний оксалаты ерітіндісін енгізіп, оған 5 тамшы 2н күкірт қышқылының ерітіндісін қосып қыздырады және ыстық ерітіндіге тамшылап калий перманганатының ерітіндісін қосады. Калий перманганаты Мn2+ түзілу нәтижесінде түссізденеді.

**Борат – ионының сапалық реакциялары**

**1. Жалынды бояу (фармакопеялық) реакциясы**

Күкірт қышқылы мен этил спирті қатысында борат–иондары бор эфирін түзеді, ол жалынды жасыл түске бояйды:

Na2B4O7 + H2SO4 + 5H2O → Na2SO4 + 4H3BO3

H3BO3 + 3C2H5OH →(C2H5O)2B + 3H2O

Фосфор тостағаншаға натрий тетрабораты тұзын салып, оған күкірт қышқылы мен этил спиртін қосып, араластырады. Қоспаны жағады. Жалын жасыл түске боялады.

**2. Куркуминмен( фармакопеялық) реакциясы**

Бор қышқылының тұздары қышқылдық ортада куркумин бояуы ерітіндісімен өңделген қағазды (куркумин қағазы) қызғылт түске бояйды. Сілтілік ортада түс көк немесе жасыл-қараға өзгереді. Реакция нәтижесінде сары түсті куркумин(I) изомері өнімге айналады және бор қышқылымен қоңыр-қызыл түсті комплекс(II) түзіледі.

ОСН3 ОСН3

O=C-CH=CH- -OH O=C-CH=CH O

│ │

CH2  CH2 BOH

│ │

O=C-CH=CH- -OH O=C-CH=CH - -O

OCH3 OCH3

I II

Куркумин қағазын бор қышқылы ерітіндісімен дымқылдап, түсті ерітінді ортасына байланысты өзгеруі байқалады.

**Арсенит – және арсенат иондардың сапалық реакциялары**

**1. Арсенит – иондардың магнезиалдық қоспамен (фармакопеялық) реакциясы**

Магнезиалдық қоспа (MgSO4, NH4CI, NH3) ерітінділерінде арсенат-иондармен магний–аммоний арсенатының ақ кристалдық тұнбасын түзеді. Ол НСI-да ериді.

HAsO42- + Mg2+ + NH3 → MgNH4AsO4(º)

MgNH4AsO4 + 3HCI → MgCI2 + NH4CI + H3AsO4

Реакцияның жүруіне фосфат – иондар кедергі болады. Арсениттер бұл реакцияны бермейді.

Сынауыққа 5-10 тамшы MgSO4  ерітіндісін енгізіп, оған 3-5 тамшы NH3 ерітіндісін қосады. Қоспаны араластырады және 3-5 тамшы Na2HAsO4 ерітіндісін қосады. Түзілген тұнбаның HCI - ты ерігіштігін тексеру керек.

2. **Арсенат – ионының күміс нитратымен (фармакопеялық) реакциясы**

Күміс нитраты AsO43—иондарымен бейтарап немесе әлсәз сілтілік ортада азот қышқылында және аммиак ерітіндісінде еритін Ag3AsO4 шоколад түсті тұнбасын түзеді.

Ag2AsO4 + 3Ag+ → Ag2AsO4(т)

Ag3AsO4 + 6NH3 → [Ag(NH3)2]AsO3

Ag3AsO3(қ) + HNO3 → AgNO3 + H2AsO3

Сынауыққа 3-5 тамшы AsO43- - ионы ерітіндісінің тұзын енгізіп, оған 1-3 тамшы күміс нитраты ерітіндісін қосқанда тұнба түзіледі. Тұнбаның азот қышқылындағы және аммиак ерітіндісіндегі ерігіштігін тексеру қажет.

***3.*Сульфиттермен (армакопеялық) реакциясы**

As3+ түріндегі мышьякты ашудың аса маңызыды рекцияларының біріне сульфиттерімен реакциясы жатады. Күшті қышқылдық ортада арсенит-иондар сульфиттермен As2S3 сары тұнбасын түзеді. Тұнба концентрленген HCI – да ерімейді, бірақ аммиак, аммоний карбонаты мен артық мөлшерде алынған Na2S ерітінділерінде ериді.

AsO33- + 3S2- + 12H+ → As3SO3(т) + 6H2O

As2S3(қ) + 3Na2S → Na3AsS3

As2S3(қ) + 6NH3 + 3H2O → (NH4)2AsS3 + H2AsO3

As2S3(қ) + 3(NH3)2CO3 → (NH4)2AsS3 + (NH4)3AsO3 + 3CO2(г)

Сынауықтағы 3-5 тамшы арсенит тұзы ерітіндісін күкірт қышқылымен қышқылдап, оған 2-3 тамшы H2S немесе (NH4)2S ерітінділерін қосады. Тұнба түзілуі бақыланып, оның НСl, аммиак, аммоний карбонаты ерітінділерінде натрий сульфиді ерітіндісінің артық мөлшерінде ерігіштігін тексереді.

**II-ші топ аниондарының сапалық реакциялары**

**Хлорид – ионының сапалық реакциялары**

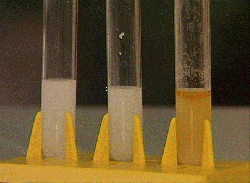
**1. Күміс нитратымен реакциясы**

Күміс нитраты Сl- ионымен ірімшік тәрізді тұнба түзеді, ол аммиакта ериді, бірақ қышқылдарда ерімейді. Тұнба аммиак ерітіндісінде күмістің комплексті ионын түзеді, ал, азот қышқылында комплекс бұзылып, күміс хлориді қайтадан тұнбаға түседі (12-сурет):

AgNO3 + NaCl → AgCl(қ) + NaNO3

AgCl(қ) + 2NH4OH → [Ag(NH3)2]Cl + 2H2O

[Ag(NH3)3]Cl + 2HNO3 → AgCl(қ) + 2NH3NO3

[](http://wiki.iteach.ru/index.php/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Img255021_3-7_Vtoraya_gruppa.gif)

12-сурет. **Күміс хлориді тұнбасының түзілуі**

Сынауыққа 3-5 тамшы натрий хлориді ерітіндісіне 3 тамшы күміс нитраты ерітіндісін қосады. Түзілген тұнба центрифуға көмегімен бөлініп алынады. Тұнба толық ерігенге дейін аммиак ерітіндісін қосады. Түзілген ерітіндіде қайтадан Сl- - ионын анықтайды, ол үшін ерітіндіге 3-5 тамшы 2н азот қышқылы ерітіндісін қосады, бұнда қайтадан AgCl тұнбасы түзіледі.

**2. Күшті тотықтырғыштармен реакциясы**

Хлоридтер қышқылдық ортада күшті тотықтырғыштармен (MnO2, KMnO4, PbO2, KCIO3) әрекеттескенде бос хлорға дейін тотығады, оны иісі бойынша немесе калий иодиді мен крахмал клейстрі ерітіндісіне (иодид крахмал қағазы) малынған қағаздың көгеруінен айқын анықтауға болады.

Бос хлормен әсер еткенде иодидтер элементтік иодқа дейін тотығады. Ал иод пен крахмал көк түсті иод крахмал түзеді:

CI2(г) + 2J- J2 + 2CI-

Сынауықтағы 3-5 тамшы NaCI қаныққан ерітіндісіне 5 тамшы KMnO4 немесе MnO2 қаныққан ерітіндісін, кейін 3-4 тамшы концентрленген HCI ерітіндісін қосып қыздырады. CI2 газы түзіледі, сынауықтың аузына иодид-крахмал қағазын ұстайды, CI2 әсерінен қағаз түсінің өзгеруі байқалады. Реакцияның жүруіне бромид және иодид иондары кедергі болады, олар бос броммен иодқа дейін тотығады.

**Бромид-ионының сапалық реакциялары**

**1. Күміс нитратымен (фармакопеялық) реакция**

Күміс нитраты Br- -иондарымен сарғыш тұнба түзеді, ол азот қышқылында ерімейді,ал аммиак ерітіндісінде нашар ериді. AgBr аммиак ерітіндісінде аздап ериді, ал аммоний карбонаты (NH4)2CO3 ерітіндісінде іс жүзінде ерімейді, бұл Br- ионын CI- ионынан бөлу үшін қолданылады:

NaBr + AgNO3 → AgBr(қ) + NaNO3

**2.Тотықтырғыштармен (фармакопеялық) реакциясы**

Бос хлор, хлорлы су, K2Cr2O7, KMnO4, MnO2 хлорамин және басқа тотықтырғыштар қышқылдық ортада бромид ионын бос бромға дейін тотықтырады:

2Br- + CI2 → Br2 + 2CI

6Br- + Cr2O72- + 14H+ → 3Br2 + 2Cr3+ + 7H2O

5Br- + BrO3- + 6H+ → 3Br2 + 3H2O

Түзілген бос бромды хлороформ немесе бензолмен бөліп алады, бұнда еріткіш қабаты қызғылт сары түске боялады.

Сынауыққа 3-5 тамшы NaBr (KBr) ерітіндісіне 5 тамшы тотықтырғыш (жоғарыда аталғандардың біреуі) қосып, кейін күкірт қышқылымен араластырады.

**3. Қорғасын ацетатымен реакциясы**

Қорғасын ацетаты Br- иондарымен қорғасын бромидінің ақ тұнбасын түзеді, ол калий бромидінің артық мөлшерінде ериді:

2Br- + Pb2+ → PbBr2(қ)

PbBr2 + 2KBr → K2[PbBr4]

Фуксинкүкіртті қышқылға бос броммен әсер еткенде қызыл-күлгін түске боялған фуксинкүкіртті қышқылдың бромтуындысы түзіледі. Реакция арнайы және өте аз мөлшердегі бромидтерді СI-мен J қатысуында ашуға мүмкіндік береді. Реакцияны жүргізерде бромидтерді ыңғайлы тотықтырғышпен тотықтырады, реакциялық қоспадан бөлініп шыққан бром булары фуксинкүкіртті қышқылдың ерітіндісімен ылғалданған қағазбен әркеттесіп, оны қызыл түске бояйды.

Бос бромның бөлінуін оның флюоресцеинмен (I) реакциясы бойыншы да ашуға болады. Флюоресцеин бос броммен әрекеттесіп кірпіш-қызыл түсті тетрабромфлюоресцеинге (эозинге) (II) айналады:

ОН Br OH

Br

НООС НООС

⏐ ⏐

О + 4Br2 О+ 4HBr

Br

О Br О

I II

Флюоресцеин ерітіндісі сіңірілген сүзгі қағазды элементтік бром әсерінен қыздырады.

**Иодид – ионының сапалық реакциялары**

**1.Күміс нитратымен (фармакопеялық) реакциясы**

Күміс нитраты J- ионымен AgJ сары тұнбасын түзеді, аммиак ерітіндісінде ерімейді, сондай-ақ аммоний карбонатында да ерімейді:

J- + Ag+ → AgBr(қ)

***2.* Тотықтырғыштармен (фармакопеялық) реакциясы**

Хлорлы су, KMnO4, HNO2, темір(III) тұздары иодид-ионды бос иодқа дейін тотықтырады. Иодидтер бромидтермен салыстырғанда оңай тотығады, сондықтан олардың KMnO4 – мен тотығуын қышқылдық ортада ғана емес сілтілік ортада да жүргізуге болады. Көбінесе иодидтерді тотықтыру үшін хлорлы су қолданылапды:

2J- + CI2 → J2(қ) + 2CI-

J- иондарының сірке қышқылдық ортада нитридтермен тотығуы арнайы реакция болып табылады және J- - ионының CI- мен Br- иондарынан өзгешелігін көрсетеді.

Зерттелетін ерітіндіге аз ғана КNO2 немесе NaNO2 ерітіндісін және бірнеше тамшы сірке қышқылы ерітіндісін тамызады. Түзілген иод J2 ерітіндіні қою қоңыр түске бояйды. Содан соң оны хлороформ немесе бензолмен бөліп алады, мұнда органикалық қабат күлгін түске боялады:

2HJ + 2HNO2 → J2(қ) + 2H2O + 2NO(г)

Концентрленген азот және күкірт қышқылдары әсерінен де иод түзіледі:

6KJ + 8HNO3 → 3J2(қ) + 6KNO2 + 4H2O + 2NO(г)

2KJ + 2H2SO4 → J2(қ) + K2SO4 + 2H2O + 2SO2(г)

Бос иодтың крахмал ерітіндісінің көгеруі бойынша оп-оңай анықтауға болады.

**3. Қорғасын тұздарымен реакциясы**

Қорғасын тұздары иодид – иондарымен қорғасын иодидінің PbJ2 сары тұнбасын түзеді, ол ыстық суда ериді және суығанда қайтадан алтын тәрізді қабыршақтар түрінде тұнбаға түседі:

Pb 2 +  + 2J-  → PbJ2 (қ)

3-5 тамшы КJ ерітіндісіне 5 тамшы қорғасын ацетатының Pb(CH3COO)2 ерітіндісін қосады, бұнда сары тұнба түзіледі. Тұнбаны толық ерігенше қыздырады, кейін суытады. Түсі алтын тәрізді қабыршақтар түзіледі.

**Сульфид – ионының сапалық реакциялары**

**1.Күміс нитратымен реакциясы**

Күміс нитраты сульфид-иондарымен күміс сульфидінің Ag2S қара тұнбасын түзеді, ал аммиак және салқын жағдайда азот қышқылы ерітінділеріне ерімейді:

S2- + 2Ag+ → Ag2S(қ)

Азот қышқылымен (тотықтырғыш) қыздырғанда күкірттүзе ериді::

3Ag2S + 8HNO3 → 6AgNO3 + 3S(қ) + 2H2O + 2NO(г)

**2.Қышқылдармен реакциясы**

Қышқылдар сульфидтерден бос күкіртті сутекті ығыстырып шығарады:

Na2S + H2SO4 → H2S(г) + Na2SO4

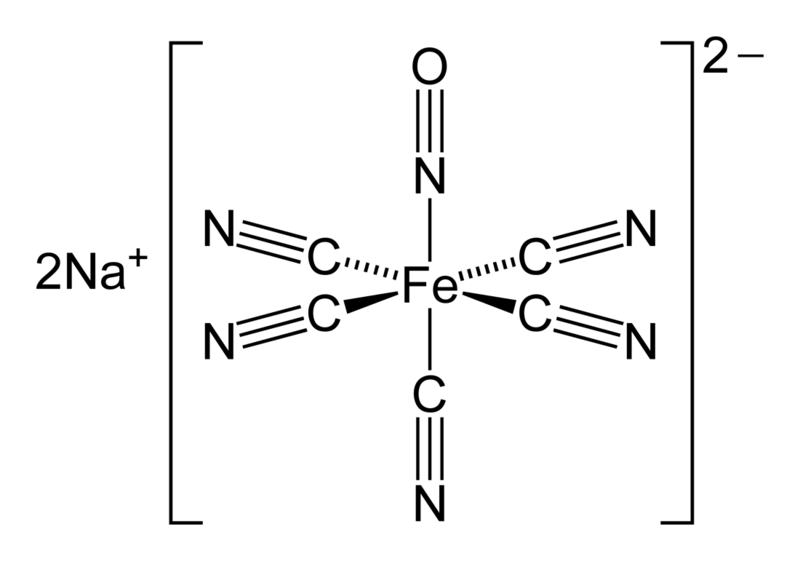
Күкіртті сутектің бөлінуін иісі бойынша немесе қорғасын ацетатының ерітіндісімен ылғалданған қағазды реакция жүргізілген пробирка аузына жақындатқанда оның қараюы бойынша өте оңай анықтайды.

**3. Кадмий тұздарымен реакциясы**

Кадмий тұздары сульфиттермен CdS сары тұнбасын түзеді:

Cd2+ + S2- → CdS(қ)

**4. Натрий нитрозопентациано (II) ферратымен реакциясы**

13-сурет. **Сульфид ионының натрий нитропруссидімен комплексті қосылыс түзуі**

Натрий нитрозопентациано (II) ферраты (натрий нитропруссиді) Na2[Fe(CN)5NO] аммиакты ортада сульфидтермен қызыл-күлгін түсті Na4[Fe(CN)5NOS] комплексті қосылыс түзеді (13-сурет):

Na2[Fe(CN)5NO] + Na2S → Na4[Fe(CN)5NOS]

Заттық шыныға сульфид ерітіндісінің тамшысын түсіреді, кейін аммиак ерітіндісінен бір тамшы және натрий нитропруссидінің 1%-тік ерітіндісінен бір тамшы тамызады. Қызыл-күлгін түс пайда болады. Реакция сульфид иондары үшін арнайы.

Сульфат-иондар, тиосульфат-иондар, сульфит-иондар реакцияға кедергі жасамайды.

**Тиоционат-ионының сапалық реакциялары**

**1.Күміс нитратымен реакциясы**

Күміс нитратымен тиоцианат – иондары ақ ірімшік тәрізді күміс тиоцианатының тұнбасын түзеді:

SCN- + Ag+ → AgSNC (қ)

Тұнба минералдық қышқылдарда ерімейді, ал аммиак KCN ерітінділерінде және KCNS ерітіндісінің артық мөлшерінде комплексті қосылыстар түзе ериді.

**2. Иодаттармен реакциясы**

Тиоцианаттар қышқылдық ортада иодат – иондарынан бос иод бөліп шығарады, оны крахмалмен әрекеттестіріп анықтайды:

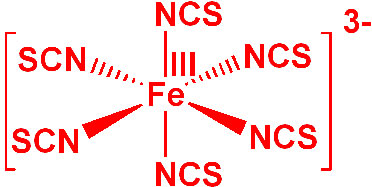
5CNS- + 6JO3- + H+ + 2H2O → 5SO42- +5HCN + 3J2(қ)

Реакция сезімталдығы 4 мкг. Реакцияны тамшылық тәсілмен иодид-крахмал қағазының қиындысына 2н күкірт қышқылының ерітіндісін, кейін KCNS немесе NaCNS ерітіндісін тамызады. Бос иод түзілу нәтижесінде иодид крахмал қағазының көгеруі байқалады.

**3. Темір(III) тұздарымен реакциясы**

Темір (III) тұздары тиоцианаттармен қызыл түсті комплекс түзеді (14-сурет). Реакцияның сезімталдылығы 0,6 мкг. Анықталуға нитридтер және иодидтер кедергі болады.

FeCl3 + 3KCNS [Fe(CNS)3] + 3KCl

14-сурет. Тиоционат ионының темір (ІІІ) тұзымен қан қызыл түсті комплексті қосылыс түзуі

Реакцияны тамшылық тәсілмен жүргізуге болады. Сүзгі қағаз қиындысына анықталатын ерітіндінің тамшысын тамызады, кейін тұзілген дымқыл таңбаның үстіне FeCI3 ерітіндісінің тамшысын тамызады. Қызыл тұнба түзіледі.

**4. Кобальт тұздарымен реакциясы**

Тиоцианаттарды комплекс тұзы реакцияларымен де ашады. Амил спиртіндегі кобальт (II) тұздары тиоцианаттар қатысуында көгілдір түсті комплексті қосылыс аммоний кобальт тетратиоцианатын түзеді, ол амил спирті қабатында өтеді:

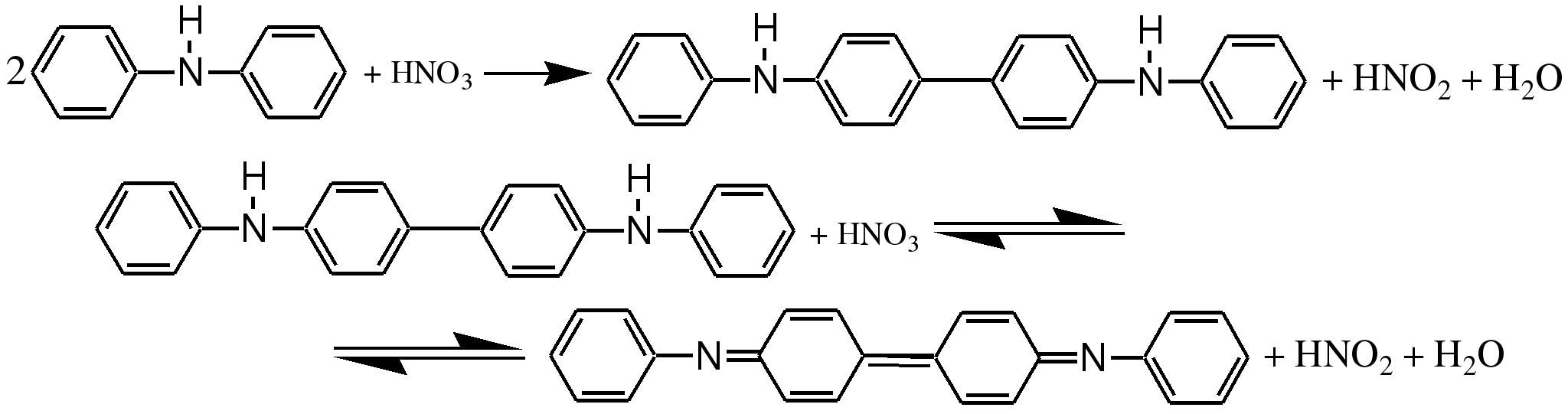
4NH4CNS + CoCI2 → (NH4)2[Co(CNS)4] + 2NH4CI

Сынауыққа 3-5 тамшы зерттелетін ерітінді алып, оған 5 тамшы кобальт(II) тұзы ерітіндісін, кейін 1-2 мл амил спирті ерітіндісін қосады, жақсылап шайқайды. Амил спиртінің қабаты көгілдір түске боялады. Реакцияның сезімталдығы 0,5 мкг. Тиоцианаттарды анықтауға мыс, темір(III), висмут иондары, сондай–ақ нитриттер мен иодиттер (тиоцианаттарды тотықсыздандырады) кедергі болады.

**III-топ аниондарының сапалық реакциялары**

**Нитрат – ионының сапалық реакциалары**

**1.Дифениламинмен реакциясы**

Дифениламин(I) нитраттарды тотықсыздандырады, ал өзі бастапқыда дефенилбензилинге (II) дейін, содан соң көк түсті хиноидтық қосылыстарға (III) дейін тотығады, реакция концентрленген күкірт қышқылы қатысында жүреді:

Фарфор тостағаншаға концентрленген күкірт қышқылындағы дефениламин ерітіндісінің тамшысын және зерттелетін нитрат ерітіндісінің тамшысын тамызады. Тостағанша қабырғасында көк сақина пайда болады. Реакцияның жүруіне тотықтырғыштар кедергі жасайды.

**2.Металдармен тотықсыздану реакциялары**

Нитраттар (нитриттер) алюминий немесе мырыш металдарымен сілтілік ортада аммиакқа дейін тотықсызданады. Аммиак түзілуін дамқыл лакмус қағазының көгеруі бойынша байқаймыз:

3NaNO3 + 8Al + 5NaOH + 2H2O → 8NaAlO2 + 3NH3(г)

3NO3- + 8Al + 5OH- + 2H2O → 8AlO2- + 3NH3(г)

немесе:

NO3- + 4Zn + 7OH- → 4ZnO22- + 2H2O + NH3(г)

NO3- + 3Zn + 5OH- → 3ZnO22- + H2O + NH3(г)

Нитрат ерітіндісінің 3-4 тамшысына 25%-тік NaOH ерітіндісінің бірнеше тамшысын сынауық қабырғасына тигізбей тамызады да, металдық алюминий немесе мырыштың 1-2 жаңқасын қосады. Сынауыққа сілтінің шашырамауы үшін, оның бетін қатты нығыздамай мақтамен жабады. Мақтаның үстіне дымқыл лакмус қағазын қояды. Нитраттар немесе нитриттердің болуын қағаз түсінің өзгеруімен дәлелдейді.

Реакцияны тездету үшін бастапқы кезде қыздыруға болады. Темір(II) сульфаты қышқылдық ортада нитраттарды азот(II) оксидіне дейін тотықсыздандырады:

2NaNO3+6FeSO4 + 4H2SO4 →3Fe2(SO4)3+Na2SO4 +2NО(г)+4H2O

Азот (II) оксиді NО(г) FeSO4 – мен қоңыр – қызыл түсті комплексті қосылыс түзеді:

NО(г)+ FeSO4 → [Fe(NO)SO4]

2HNO3+8FeSO4+3H2SO4→2[Fe(NO)SO4]+3Fe2(SO4)3+4H2O

Заттық шыныға нитрат ерітіндісінің тамшысын тамызады. Тамшыға темір купоросының FeSO4·7H2O кішкене кристалын түсіреді және концентрленген күкірт қышқылының тамшысын тамызады. Кристалл айналасында комплексті қосылыстың [Fe(NO)SO4] қоңыр–қызыл сақинасы пайда болады. Реакцияның сезімталдығы 2,5 мкг.

**Нитрит – ионының сапалық реакциялары**

**1.Қышқылдармен реакциясы**

Нитриттер қышқылдармен әрекеттескенде азотты қышқыл түзеді, ол тұрақсыз NO2, NO және суда ыдырайды. Азот диоксидінің буы қоңыр – қызыл түсті болады, өзіндік иісі бар және ақ фонда түсі айқын білінеді:

2KNO3 + H2SO4 → HNO2 + K2SO4

2HNO3 → NО2(г)+NO(г) + 2H2O

Пробиркаға 3-5 тамшы KNO2 (NaNO2) ерітіндісін және 5-10 тамшы күкірт қышқылының ерітіндісін тамызады. Азот диоксиді буынының бөлінуін байқайды, пробирка қабырғасы қызыл – қоңыр түске боялады.

**2.Антипиринмен(фармокопеялық)реакциясы**

Антипирин C6H5C3HON2(CH3)2 қышқылдық ортада нитриттермен қөкшіл –жасыл түсті нитрозоантипирин түзеді:

NaNO2 + HCl → HNO2 + NaCl



Антипириннің судағы 5%-дық ерітіндісінің 5 тамшысына нитрит ерітіндісін және концентрленген Н2SO4 ерітіндісінің тамшысын тамызып, шыны таяқшамен араластырғанда нитрозоантипириннің ашық – жасыл түсі пайда болады.

**3. Калий иодидімен (фармакопеялық) реакциясы**

Нитриттер қышқылдық ортада J- иондарын бос иодқа дейін мына схема бойынша тотықтырады:

2KJ+2KNO2 + 2H2SO4 → J2(қ) + 2K2SO4 + 2NО(г)+2H2O

4. Сульфанил қышқылымен және 1-амин-2-нафтолмен реакциясы

(Грисс реакциясы)

Нитрит–иондардың сульфанилқышқылымен (I) және 1-амин-2-нафтолмен (III) реакциясы ашық–қызыл түсті азоқосылыс (IV) түзе жүреді:

НСІ +

HO3S NH2+NO2- HO3S N≡N CI-

I II

NH2

⏐

+ OH

HO3S N N = N CI- +

II III

HO3S N≡ N=N

OH IV

Қышқылдық немесе бейтарап ортада сульфанил – қышқылы мен натрий нитриті диазоқосылыс (II) береді, ол 1-амин-2-нафтолмен азобірігу реакциясына кірісіп, реакциялық қоспаны ашық–қызыл түске бояйтын азобояғыш (IV) түзеді. Реакция сезімталдығы 0,01 мкг.

Сынауыққа 1-2 түйір сульфанилқышқылын, 4 тамшы 2н NaOH ерітіндісін енгізіп, ақырын спирт шамы жалынымен қыздырады. Кейін 6 тамшы 0,5н NaNO2 ерітіндісін қосады. Екінші сынауыққа 5-6 түйір мұз салады, ақырын 2 тамшы концентрленген күкірт қышқылын қосады, және осы қоспаға араластыра отырып бірнеше сынауықтың ішіндегісін құяды. Диазоқосылыс тұнбаға түсуі мүмкін. Осы қоспаға 2-амин-2-кафтолдың сірке қышқылындағы ерітіндісінен 1 тамшы қосқанда азоқосылыстың ашық – қызыл түсі пайда болады.

**Ацетат–ионының сапалық реакциясы**

**1.Темір(III) хлоридімен (фармакопеялық) реакциясы**

Темір(III) хлориді FeCl3 бейтарап ортада ацетаттармен әрекеттескенде тоқ–қызыл түсті темірдің(III) комплексті қосылысын түзеді. Мұнда әуелі қоспаға қызыл–қоңыр түс беретін темір(III) ацетатының тұнбасы түзіледі:

FeCI3 + 3CH3COONa → Fe(CH3COO)3(қ) + 3NaCI

Осы тұнбаны сумен 23 есе сұйылтқанда комплекске айналады:

3Fe(CH3COO)3+2H2O→[Fe3(CH3COO)6(OH)2]CH3COO+2CH3COOH

Ацетат – иондарды ашуға мынандай аниондар кедергі болады: J-, CO32-, SO32-, PO43-.

J- - иондары Fe3+-иондарымен тотығып ерітіндіні қоңыр түске бояйтын бос иодқа J2 айналады, ал қалған иондар Fe3+- иондарымен сәйкес тұнбалар түзеді. Сондықтан ацетатиондарды ашудан кірісуден алдын кедергі болатын ВаСl2 және көмегімен тұнбаға түсіріп, олардан құтылу қажет.

**2. Эфирлер түзілу реакциясы**

Ацетаттар қышқылдық ортада спирт қатысуында өзіндік иісі бар ұшқыш эфирлер түзеді:

2CH3COONa+ 2H2SO4(қ) → 2CH3COOН + Na2SO4

CH3COOH+ C2H5OH → CH3COOC2H5 + H2O

5-6 тамшы зерттелетін ерітідіге 3 тамшы концентрленген күкірт қышқылы ерітіндісін және 5 тамшы этил спирті мен бірнеше тамшы катализатор AgNO3 ерітіндісін тамызады. Қоспа су жылытқышында қыздырылады, кейін оған судың аз ғана көлемін қосады, бұнда өзіндік иісі бар сірке этил эфирі түзіледі.

**3. Күшті қышқылдардың әсері**

Сірке қышқылы тұздарына күшті қышқылдармен әсер еткенде өзіндік иісі бар бос сірке қышқылы түзіледі:

CH3COONa + HCl → CH3COOH + NaCl

**І-ІІІ аналитикалық топ аниондарының қоспасын талдау**

**Алдын-ала тәжірибе жасау**

**1. Ерітіндінің рН анықтау**

3-4 тамшы талданатын ерітіндіден әмбебап индакатор қағазына тамызып шкаласымен салыстырады. Қағаздың түсінің өзгеруі бойынша ерітіндінің рН анықтайды және қорытынды жасайды.

***2*.Тотықтырғыш-аниондарға (NO3-, NO2-, AsO4-) сынақ жасау**

3-4 тамшы зерттелетін ерітіндіге 1-2 тамшы 2н H2SO4 немесе CH3COOH және 3-4 тамшы КІ ерітіндісін қосады. Бөлінген бос иодты крахмалдың көгеруі бойынша анықтайды.

**3. Тотықсыздандырғыш аниондарға (SO32-, Cl-, Br-, I-) сынақ жасау**

4-5 тамшы зерттелетін ерітіндіге 4-5 тамшы 2н H2SO4 және 3-4 тамшы KМnO4 ерітіндісін қосады. KМnO4 түссізденуі тотықсыздандырғыш аниондардың бар екендігін білдіреді.

**4. Топтық реагенттермен сынақ жүргізу**

Екі сынауыққа 5-6 тамшы зерттелетін ерітінді және 3-4 тамшы ВаСІ2, ал екінші сынауыққа 3-4 тамшы AgNO3 қосады. Тұнба түссе сәйкес топ аниондарының болғандығы.

**5. Әлсіз қышқыл анионына сынақ**

Сынауыққа 0,5 мл зерттелетін ерітінді және 5-6 тамшы 2н. H2SO4 қосады. Аниондардың бар екендігін газдардың бөлінуі көрсетеді: NO2- бар болса NO2 қоңыр газ; S2- бар болса шіріген жұмыртқа иісі H2S; SO32- болса ыстық күкірттің иісі; SO2; CO32- болса түссіз газ; CO2; S2O32- бар болса ерітінді лайланып SO2 газы бөлінеді.

Алдын-ала байқаудан соң аниондарға бөлшектік реакциялар жасайды.

**І топ аниондарының бөлшектік реакциялары**

**SO42- ионын анықтау**

Тотықсыздандырғыштар жоқ жерде SO42- ионын BaCl2-мен реакцияластырып анықтайды. Ол кезде HNO3-те ерімейтін BaSO4 ақ тұнбасы түзіледі.

**SO32- және S2O32- иондарын анықтау**

S2O32- ионын тұз қышқылымен әрекеттестіріп анықтайды. S2O32-  екендігін сарғыш-ақ тұнбаның түзілуі көрсетеді.

S2O32- анықтағанда зерттелетін ерітіндіге 0,5н. SrCl2 қосады. Тұнбаға SrSO3, SrSO4, SrCO3 түседі. Тұнбаны жуып, SO32- ионын H2SO4 және KМnO4 анықтайды.

**AsO43-, PO43-, AsO33-  иондарын анықтау**

Зерттелетін ерітіндінің 0,5 мл-не магнезиaлды қоспаны (MgCl2, NH4Cl, NH4OH) қосады. Ол кезде тұнбаға MgNH4PO4 және MgNH4AsO4 түседі. Ерітіндіде AsO33- қалады. Тұнбаны жуып екі бөлікке бөледі. Бірінші бөлігін жуып және екіге бөледі. Оның бір бөлігін 2н HСl ерітеді де AsO43- анықтайды, KI және хлороформмен реакцияластыру арқылы. AsO43- хлороформның қабатын роза-күлгін түске бояйды. Тұнбаның екінші бөлігіне HNO3 және (NH4)2MoO4 қосып қоспаны суытады. Сары тұнбаның түзілуі PO43- бар екендігін білдіреді. MgNH4PO4 және MgNH4AsO4 тұнбаларын бөліп алған соң қалған ерітіндіге HNO3 қосып бейтараптайды да AsO33-  анықтайды, oны AgNO3 қосып анықтайды.

**СO32-  ионын анықтау**

СО32- ионын алдын-ала байқаудың кезінде, минералды қышқылдармен және Са(ОН)2 анықтайды.

**В4O72- ионын анықтау**

В4O72- ионын борлы – этил эфирі түзілуі реакциясы бойынша және жалын түсінің боялуы реакциясы бойынша анықтайды.

**ІІ топ аниондарының бөлшектік реакциясы**

Егер зерттелетін ерітіндіде ІІ топ аниондарының барлығы болса, онда анықтауды ретімен жүргіземіз, себебі олар бір-біріне кедергі келтіреді.

Егер алдын-ала зерттеуде S2- ионы болмаса, онда I- және SCN- иондарын анықтауға кіріседі.

Егер алдын-ала зерттеуде S2- болса, онда ZnS тұнбаға толық түскенше ерітіндіге ZnSО4 қосып қыздырады. Тұнбаны бөліп алған соң ерітіндіден ІІ топтың қалған аниондарын анықтайды.

**I-  ионын анықтау**

I- ионын күкірт қышқылы және хлороформ реакциясы арқылы анықтайды.

**SCN- ионын анықтау**

SCN- ионын FeCl3-пен анықтайды.

**CІ- ионын анықтау**

Зерттелетін ерітіндіге 2н НNО3 және AgNO3 қосады. Түзілген тұнбаны бөліп, жуады және концентрлі NH3 қосып қыздырады. Ерімеген бөлігін бөліп алып HNO3(к) қосады. Ақ тұнба түзілсе Cl- ионының болғандығы.

**ІІІ топ аниондарының бөлшектік реакциясы**

NO3-, NO2- иондарын алдын-ала дифениламинмен анықтайды. Көк түс пайда болса осы иондардың бірінің болғандығы.

**NO2-  ионын анықтау**

NO2- ионын келесі реакциялардың бірімен анықтайды:

а) Н2SO4 және КІ реакциясымен

в) антипирин реакциясымен

Егер ерітіндіде NO2- ионы болса, оны NH4Cl қосып қыздыру арқылы бөліп жібереді. Толық бөлінгендігін білген соң NO3- ионын анықтайды.

**NO3-  ионын анықтау**

NO3- ионын келесі реакциялармен анықтайды:

а) дифениламинмен

в) FeSO4 және H2SO4 реакциясымен.

**СН3СОО- ионын анықтау**

СН3СОО- ионын келесі реакциялармен анықтайды:

а) FeСІ3 реакциясымен

в) сірке – этилді эфир түзілу реакциясы бойынша

**Аниондардың сапалық реакциялары**

24 кесте

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **№** | **Ион** | **Реагент** | **Реакция механизмі** | **Аналитикалық эффект** |
| 1 | SO42- | BaCI2  BaCO3  Pb(CH3COO)2 | H2SO4+ BaCI2→BaSO4(қ)+2NaCI  SO42-+Ba2+→ BaSO4  Na2SO4+ BaCO3→ BaSO4(қ)+ 2Na2CO3  SO42+ Ba2+→ BaSO4  Na2SO4+ Pb(CH3COO)2→ PbSO4(қ)+2CH3COONa  SO42+ Pb→ PbSO4(қ) | ақ тұнба  ақ тұнба  ақ тұнба |
| 2 | SO32- | НСI  J2-суы  BaCI2  Zn,H | Na2SO3 +2HCI→2NaCI + H2SO3  SO32-+ 2H+→ H2SO3  H2SO3→ SO2(г) + H2O  Na2SO3 + J2+ 2H2O→ Na2SO4+2HJ  SO32-+ J2+ 2H2O→ SO42-+ 2HJ  Na2SO3 + BaCI2→ BaSO3(қ)+2NaCI  SO32-+Ba2+→ BaSO3(қ)  Na2SO3 +2HCI → 2NaCI + H2O+ SO2(г)  6H++ SO2(г)+ 2Zn → 3Zn2++ H2O+ H2S(г) | газ бөлінеді  иодты су түссізденеді  ақ тұнба  шіріген жұмыртқаның иісі |
| 3 | СO32- | НСI  BaCI2  MgSO4 | Na2СO3 +2HCI→2NaCI + H2СO3  H2СO3→ H2O+ СO2(г)  Са(ОН)2+ СO2(г) →СаСО3(қ)+ H2O  Na2СO3 + BaCI2 → 2NaCI + BaCO3(қ)  СO32- +Ba2+ →BaСO3(қ)  Na2СO3 + MgSO4→ MgCO3(қ)+ Na2SO4  СO32- + Mg2+ → MgCO3(қ) | СO2 газын извест суына жинайды.  Ақ тұнба  Ақ тұнба  Ақ тұнба |
| 4 | PO43- | AgNO3  Магнезиальды қоспа  Молибден сұйығы  BaCI2 | Na2HPO4+ 3AgNO3→ Ag3PO4(қ)+2NaNO3 + HNO3  PO43-+ 3Ag+→ Ag3PO4(қ)  Na2HPO4 +NH4OH + MgCI → MgNH4PO4(қ) + 2NaCI + H2O  Na3PO4 + 3NH4CI+ 12(NH4)2MoO4+24HNO3 →(NH4)3H4[P(Mo2O7)6](қ) + 10H2O + 24NH4NO3 + 3NaCI  Na2HPO4+ BaCI2 →BaHPO4(қ) +2NaCI | cары тұнда  ақ кристалдық тұнба  cары тұнда  ақ тұнда |
| 5 | S2O32- | НСI  AgNO3  J2-ерітіндісі  BaCI2 | Na2S2O3 + 2HCI → H2S2O3 + 2NaCI  H2S2O3 → SO2(г)+ S(қ)+ H2O  Na2S2O3 +2AgNO3 →Ag2S2O3(қ) + 2NaNO3  Ag2S2O3 + H2O→ Ag2S(қ) + H2SO4  Na2S2O3 + J2 → Na2S4O6 + 2NaJ  Na2S2O3 + BaCI2→ BaS2O3 + 2NaCI  S2O32- +Ba2+→ BaS2O3(қ) | күкірт тұнбаға түседі  ақ тұнда  қара тұнба  иод ерітіндісі түссізденеді.  ақ тұнда |
| 6 | C2O42- | CaCI2  КМnO4 | CaCI2 + Na2C2O4  → CaC2O4(қ)  + 2NaCI  C2O42- + Ca2+→ CaC2O4(қ)  5(NH4)2C2O4 + 8H2SO4 + 2КМnO4 →2MnSO4 + K2SO4 + 5(NH4)2SO4 + 10CO2(г)+ 8H2O | майда кристалдық тұнба  ерітінді түссізденеді |
| 7 | В4O72- | H2SO4, С2H5OH | Na2В4O7+ H2SO4 +5H2O → Na2SO4 + 4H3BO3  H3BO3 + 3С2H5OH → (С2H5O)B +3H2O | жалын жасыл түске боялады |
| 8 | AsO43- | Магнез.қоспа  AgNO3  H2S | HAsO42- + Mg2+ + NH3 →MgNH4AsO4(қ)  AsO43- + 3Ag+ → Ag3AsO4(қ)  Ag3AsO4(қ) + 6 NH3 → [Ag(NH3)2]3 AsO3  AsO33- + H2S → As2S3(қ) | крист.ақ тұнба  шоколад түсті тұнба  сары тұнба |
| 9 | CI- | AgNO3  MnO2 | NaСI + AgNO3→AgСI(қ)  + NaNO3  CI- + Ag+ → AgСI(қ)  2KCI + MnO2 + 2H2SO4 → CI2(г)+ MnSO4 + K2SO4 + 2H2O  CI2(г) + 2J- ↔ J2 + 2CI- | ақ тұнба  CI2 иісі байқалады |
| 10 | Br- | AgNO3  CI2  K2Cr2O7  KBrO3  сірке қышқылы | NaBr + AgNO3 →AgBr(қ)  + NaNO3  2Br-  + CI2 → Br2 + 2CI-  6Br-  + Cr2O72- + 14H+ →3Br2 + 2Cr3+ + 7H2O  5Br-  + BrO3-  + 6H+→3Br2+ 3H2O  2Br-  + Pb(CH3COO)2→ PbBr2(қ)  + CH3COO- | сары тұнба  еріткіш қабаты қызыл-сары түске боялады    ақ тұнба |
| 11 | J- | AgNO3  CI2  H2SO4  Pb(NO3)2 | KJ- + AgNO3 →AgJ + KNO3  J- + Ag+ → AgJ(қ)  2J- + CI2 → J2(қ)  + 2CI-  2HJ + 2H2SO4→ J2(қ)  +K2SO4 + 2H2O +SO2(г)  2HJ + Pb(NO3)2→ PbJ2(қ)  + 2HNO3  2J- + Pb2+ → PbJ2 | сары тұнба  иод бөлінеді  иод бөлінеді    сары тұнба |
| 12 | S2- | AgNO3    H2SO4  Cd(NO3)2 | Na2S + 2AgNO3 → Ag2S(қ)  + 2NaNO3  S2- + 2Ag+ → Ag2S  Na2S + H2SO4 → H2S(қ)  + Na2SO4  S2- + 2H+→ H2S  Na2S + Cd(NO3)2→ CdS + 2NaNO3  S2- +Cd2+ → CdS(қ) | қара тұнба  иісі шығады  сары тұнба |
| 13 | SCN | AgNO3  KJO3  FeCI3 | NH4SCN + AgNO3→AgSCN(қ)  + NH4NO3  5SCN-  + 6JO3- + H+ + 2H2O →5SO42-  + 5HCN + 3J2(қ)  3KSCN + FeCI3 → [Fe(SCN)3] + 3KCI | ақ тұнба  бос иод бөлінеді  қызыл түсті комплекс |
| 14 | NO3- | (C6H5)2NH  Дифениламин  Металдармен тотықсызданады | C6H5 – NH - C6H5 +HNO3 C6H5 – NH - C6H4 - C6H4 – NH - C6H5 →C6H5 – N=  3NaNO3+ 8Al + 5NaOH + 2H2O →8NaAIO2 + 3NH3(г) | көк түс пайда болады  лакмус қағазы көгереді |
| 15 | NO2- | H2SO4  KJ | 2KNO2 + H2SO4→ 2HNO2 + K2SO4  2HNO2→ NO2(г) + NO(г) + 2H2O  KJ + KNO2+ 2H2SO4→ J2(қ) + 2K2SO4 + 2 NO(г)  + 2H2O | Азоттың диоксиді бөлінеді |
| 16 | Ацетат аниона CH3COO- | FeCI3  H2SO4  HCI | 3CH3COONa + FeCI3 → Fe(CH3COO)3 + 3NaCI  3Fe(CH3COO)3 +2H2O →[Fe3(CH3COO)6 (OH)2] CH3COO + 2CH3COOH  2CH3COONa + H2SO4(к) →2CH3COOH + Na2SO4  CH3COOH + С2H5OH → CH3COOС2H5 + H2O  CH3COONa + HCI → CH3COOH + NaCI | қызыл қоңыр түс  тән иісі ұшқыш эфир түзіледі.  сірке қышқ. иісі шығады |

**Пайдаланылған әдебиеттер**

**Негізгі әдебиеттер:**

1. Торсықбаева Б.Б. Аналитикалық химия. Сапалық анализ: оқулық.-Алматы, Триумф «Т», 2007.

2. Шекеева К.Қ. Аналитикалық химия. Оқу құралы. Алматы: Эверо, 2014.

3. Чекотаева К.А. Аналитикалық химия. Оқу құралы. Қарағанды: ЖК «Ақнұр», 2014.

4. Патсаев Ә.Қ., Шыназбекова Ш.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Эверо 2012.

5. Аналитическая химия: Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. - М.: Academia, 2017. - 512 c.  
6. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. Т.2 / Под ред. Москвина Л.. - М.: Academia, 2018.

- 608 c.  
7. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т.2: Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. - М.: Academia, 2018. - 512 c.  
8. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 355 c.  
9. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 551 c.  
10. Булатов, М.И. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: Учебник / М.И. Булатов, А.А. Ганеев и др. - СПб.: Лань, 2019. - 584 c.  
11. Вершинин, В.И. Аналитическая химия: Учебник / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. - СПб.: Лань, 2017. - 428 c.  
12. Ганеев, А.А. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа: Учебник / А.А. Ганеев, И.Г. Зенкевич и др. - СПб.: Лань, 2019. - 336 c.  
13. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Практикум: Учебное пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - М.: Инфра-М, 2018. - 272 c.

**Қосымша әдебиеттер:**1. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа:Учебное пособие/А.И. Жебентяев. - М.: Инфра-М, 2018. - 480 c.  
2. Иванова, М.А. Аналитическая химия физико-химические методы анализа / М.А. Иванова. - М.: Риор, 2018. - 544 c.  
3. Ищенко, А.А. Аналитическая химия: Учебник / А.А. Ищенко. - М.: Academia, 2017. - 448 c.  
4. Ищенко, А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: В 2 т.Т. 1: Учебник / А.А. Ищенко. - М.: Академия, 2017- 352 c.  
5. Мовчан, Н.И. Аналитическая химия: Учебник / Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова, Р.Г. Романова. - М.: Инфра-М, 2016. - 112 c.  
6. Москвин, Л.Н. Аналитическая химия: В 3 т.Т. 2: Учебник / Л.Н. Москвин. - М.: Академия, 2017. - 336 c.  
7. Петрухин, О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учебное пособие / О.М. Петрухин. - М.: Альянс, 2016. - 400 c.  
8. Саенко, О.Е. Аналитическая химия: учебник / О.Е. Саенко. - РнД: Феникс, 2018. - 284 c.  
**Интернет көздері:**

1. Учебники по химии. [www.chem](http://www.chem)istry.bcu.dy/fbc.

2. Химическая энциклопедия. [www.encyclopedia.ru](http://www.encyclopedia.ru)

3. Иновационные технологий обучения.www.metodika.ru.

4. Дистанционное обучение. [www.openuniversity.ru](http://www.openuniversity.ru).

5. [www.novedu.ru/](http://www.novedu.ru/), analyt.chem.msu.ru, dic.academic.ru