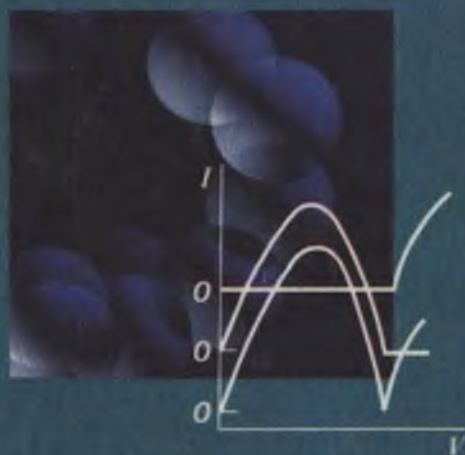
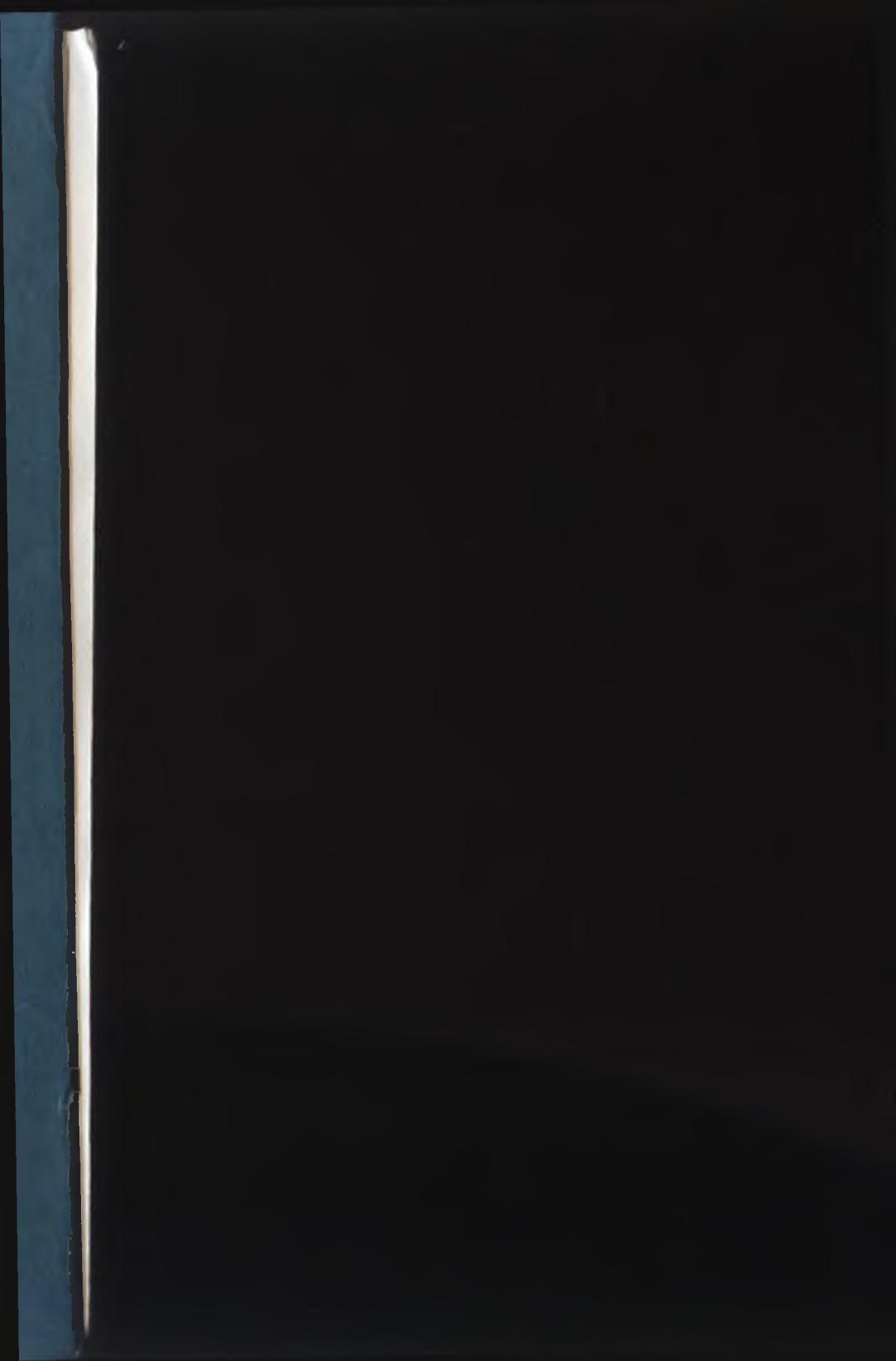


М.С.МИРКОМИЛОВА

АНАЛИТИК КИМЁ



"ЎЗБЕКИСТОН"



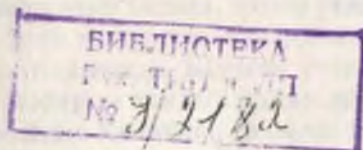


543
11-55
М. С. МИРКОМИЛОВА

АНАЛИТИК КИМЁ

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва махсус ўрта таълим
вазирлиги олий ўқув юртлирининг талабалари
учун дарслик сифатида тавсия этган*

Иккинчи нашри



ЎЗБЕКИСТОН — "ЎЗБЕКИСТОН" — 2003

Муҳаррир — кимё фанлари номзоди
Абдувоҳид Раҳимов

М $\frac{1707000000-5}{0351(04)2003}$ 2003

ISBN 5-640-02835- 1

© “ЎЗБЕКИСТОН” нашриёти, 2003 й.

СЎЗ БОШИ

Аналитик кимё бошқа фанлар қатори кимё соҳасидаги йирик фанлардан бири ҳисобланади. Шу билан бир қаторда аналитик кимё кундалик амалий ишлар билан ҳам чамбарчас боғлангандир. Анализ маълумотлари бўлмаса хом ашё ёки маҳсулот таркибидаги асосий компонентлар ва қолдиқлар миқдори ҳақида тасаввурга эга бўлиш, металлургия, кимё, доришунослик ва бошқа саноат тармоқларидаги технологик жараёнларни бошқариш ҳамда такомиллаштириш мумкин бўлмайди. Иқтисодий ва бошқа зарур масалаларни ҳал қилишда кимёвий анализ натижалари талаб қилинади.

Ушбу дарслик олий ўқув юртлари кимё-технология институтларининг аналитик кимё дастури асосида тузилган ва унда мазкур фаннинг назарий асослари ҳозирги илғор ғоялар ҳамда материалларни эътиборга олиб ёзилган.

Дарслик 3 қисмдан иборат. Унинг «Сифат анализи» қисмида кимёнинг қонунларини аналитик кимёда, турли хил материалларни анализ қилиш ва сифат таркибини аниқлашда кенг қўлланиши ҳақида тўхталиб, фаннинг назарий асослари келтирилган. Кимёвий реакциялар ёрдамида олинган аналитик сигналларга асосланиб, эритмаларда катион ва анионларни топиш, уларни бир-биридан ажратиш йўллари батафсил баён қилинган.

Реакцияларни бажаришда муҳим аҳамиятга эга бўлган буфер аралашмалар, уларнинг таркиби, турлари ва таъсир механизми яхши тушунтирилган. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига катта аҳамият берилиб, улар энг мақбул усулда ион-электрон тенгламалар билан келтирилган.

Китобда сифат анализидида қўлланадиган барча усуллар — реакцияни эритмада олиб бориш, томчи реакцияси ва кристаллоскопик усуллар баён қилинган. Анализнинг тез бажарилиши унинг унумдорлигини оширади. Шунинг учун контрол ишларни бажаришда жуда сезгир ва танлаб таъсир этувчи органик реагентлардан фойдаланилган. Кўпчилик ҳолларда бўлиб-бўлиб анализ қилиш йўллари кўрсатилган.

Китобнинг иккинчи қисми миқдорий анализ усулларига бағишланган бўлиб, унда кимёвий усуллар, гравиметрик ва титри-

метрик анализ назарияси кенг келтирилган. Гравиметрик анализда чўкмани чўктириш ва тортиш шаклларига қўйиладиган талаблар, чўкмаларни тоза ва йирик ҳолда олиш йўллари ҳақида тушунчалар берилган. Титриметрик анализ усулларининг назарий асослари, уларда қўлланиладиган реакцияларга қўйиладиган талаблар, стандарт эритмаларни тайёрлаш усуллари кенг ёритилган.

Дарсликда титриметрик анализнинг бўлимларида, кислота-асосли титрлашда кислота ва ишқорнинг кучи ва концентрациясига қараб титрлашдаги ўзгариш график равишда келтирилган, эквивалентлик нуқтаси, титрлашнинг охириги нуқталари жуда содда қилиб тушунтирилган.

«Индикаторлар назарияси» кенг ёритилган, уларнинг ранг ўзгариши сабаблари, ранг ўзгартириш соҳаси, индикатор кўрсаткичи ҳақида тушунчалар анча батафсил баён қилинган.

Китобнинг III қисми “Микдорий анализнинг физик-кимёвий усуллари”га бағишланган ва анализнинг оптик усуллари, электрокимёвий, хроматографик анализни ўз ичига олади. Айниқса потенциометрик анализ, полярография, амперометрия усуллари кенг ёритилиб, юқори частотали кондуктометрик усул ҳақида қисқача тушунча берилган.

Ҳар қайси бобнинг охирида ўз-ўзини синаб кўриш учун қўшимча саволлар берилган. Улар шу боб материалларини ўзлаштиришда ёрдам беради.

Муаллиф дарслик қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзларининг қимматли маслаҳатларини берган ЎзФА акад. Т. М. Миркомилловга, проф. Қ. А. Ахмеровга, проф. Д. Юсуповга, проф. Г. Раҳмонбердиевга, доц. Н. Бобоевга, проф. Т. Отақўзиевга ва проф. И. Исмоиловга ташаккур изҳор қилади.

Шунингдек, дарслик қўлёзмасини диққат-эътибор билан таҳрир қилган муҳаррир к.ф.н. Абдувоҳид Раҳимовга ўзининг чуқур миннатдорчилигини билдирди.

Муаллиф китобнинг сифатини янада яхшилашга қаратилган фикр-мулоҳазаларни мамнуният билан қабул қилади.

I б о б

СИФАТ АНАЛИЗИ

1.1-§. АНАЛИТИК КИМЁ, УНИНГ ВАЗИФАЛАРИ ВА УСУЛЛАРИ

Аналитик кимё муҳим назарий ва амалий аҳамиятга эга. Деярли барча кимё қонунлари аналитик кимё усуллари ёрдамида топилган. Турли материаллар, буюмлар, минераллар, Ой тупроғи, узоқ сайёра ва бошқа осмоний jismlar ҳамда уларнинг таркиблари аналитик кимё усуллари орқали аниқланган. Даврий системадаги бир қатор элементлар (аргон, германий ва б.) ҳам аниқ аналитик усуллар орқали топилган.

Аналитик кимё умумий, аноорганик, органик ва физик-кимё фанлари каби мустақил фанлар қаторида ўрганилади.

Аналитик кимё фанининг вазифаси моддаларнинг ва улар аралашмаларининг кимёвий таркибини (атом, молекула) ва уларнинг ички тузилишини аниқлашга ёрдам берадиган кимёвий анализ усулларини ишлаб чиқиш ҳамда назарий жиҳатдан асослашдан иборатдир. Анализ қилишдан аввал моддани идентификация қилиш, яъни унинг сифат таркибини аниқлаш масаласи ҳал қилинади, сўнгра модданинг миқдорий таркибини аниқлашга ўтилади.

Аналитик кимё модданинг кимёвий таркиби, миқдори ва унинг тузилишини аниқлаш усуллари ҳақидаги фандир. Унинг вазифаси кимё фанининг назарий асосларини кенг миқёсда ўрганиш асосида анализнинг янги усуллари ишлаб чиқиш ва уларни амалда татбиқ этишдан иборат.

Аналитик кимёнинг назарий асосларини табиат қонунлари, жумладан, Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни, модда массаси ва энергиянинг сақланиш қонуни, модда таркибининг доимийлиги қонуни ва массалар таъсири қонунлари ташкил этади.

Аналитик кимё физика, органик кимё, аноорганик кимё, физик ва коллоид кимё, электрокимё, кимёвий термодинамика, эритма назариялари, информатика назарияси ва бошқа кўпгина фанлар билан чамбарчас боғланган.

Бирор модданинг табиатини ва уни ташкил этган элементларнинг миқдорини аниқлаш учун олдин унинг сифат таркиби модданинг миқдорий таркиби аниқланади. Шундай қилиб, аналитик кимё сифат ва миқдорий анализларга бўлинади.

Сифат анализининг вазифаси модда таркибида қайси элемент ёки ионлар борлигини аниқлашдан иборат.

Миқдорий анализда текширилаётган модда таркибини ташкил этган элемент ёки ионлар қандай миқдорий нисбатларда эканлиги аниқланади.

Аналитик кимё амалий жиҳатдан ниҳоятда катта аҳамиятга эга бўлган фандир. Амалда саноатдаги энг муҳим жараёнлардан ҳисобланган ишлаб чиқариш жараёнини бошқариб бориш, шунингдек тупроқ, ўғитлар, қишлоқ хўжалик маҳсулотлари, қазилма бойликлар ва бошқаларнинг таркибини текширишни кимёвий анализсиз тасаввур этиб бўлмайди. У кимёга яқин бўлган фанлар — минералогия, геология, физиология, шунингдек медицина фанлари билан чамбарчас боғлиқдир.

Амалий мақсадлар учун ҳар доим ҳам кимёвий анализни тўлиқ бажариш талаб қилинмайди. Кўпинча модда таркибидаги икки, уч ёки тўрт-беш компонент аниқланиб, сўнгра уларнинг миқдорий анализига ўтилади. Текширилаётган модда таркибига кирувчи элементлар ёки ионларни хоссасига қараб аниқлаш масаласини ҳар хил усуллар: физикавий, кимёвий ва физик-кимёвий усуллар билан ҳал қилиш мумкин, демак бу усуллар сифат анализининг усуллари ҳисобланади. Энди шу усуллар билан қисқача танишиб чиқамиз.

1. *Физикавий анализ усуллари* модданинг кимёвий таркиби билан унинг айрим физик хоссалари ўртасидаги боғлиқликдан фойдаланишга асосланган. Физик анализ усулларига қуйидагилар кириди:

1. *Спектрал анализ* аниқланаётган модда ўзига тушаётган нур спектрларини тарқатиши ва ютишига ва ўзидан нур чиқаришига асосланган. Ҳар қандай модда маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нурларни тарқатади ва бу нурнинг зичлигига қараб текширилаётган намуна таркибидаги модда миқдорини аниқлаш мумкин. Масалан, бирор моддани алангада қиздирсак, модда нур спектрларини тарқатади. Спектр маълум тўлқин узунликка эга бўлиб, изланаётган элемент учун хос чизиқ бўлишига қараб берилган моддада ўша элемент борлиги ҳақида, чизиқнинг равшанлик даражасига қараб эса унинг миқдори тўғрисида фикр юритилади. Бу усул жуда сезгир ва 10^{-6} — 10^{-8} г миқдордаги элементларни аниқлашга имкон беради, оз вақт олади ва кўп миқдор модда талаб қилмайди.

2. *Люминесцент (флюоресцент) анализ*, текширилаётган модда ультрабинафша нурлар таъсирида люминесцент нурлашишини кузатишга асосланган.

3. *Рентгенструктура анализи* модда тузилишини текшириш учун рентген нурларидан фойдаланишга асосланган.

4. *Масс-спектрометрик анализ* электр ва магнит майдонининг қўшма таъсирида ионлашган атомлар, молекулалар ва радикалларни аниқлашга асосланган.

Физикавий усул билан анализ қилинаётганда кимёвий реакциялар ишлатилмайди, фақат моддаларнинг бирор таъсир туфайли намоён бўладиган физикавий хоссалари ўрганилади ва шулар асосида таркибида қандай бирикма ёки элементлар борлиги ҳақида хулоса чиқарилади.

Бу усулларнинг ҳаммасида мураккаб физик асбоблар ишлатилади.

II. *Кимёвий анализ усуллари* билан иш кўрилганда топилиши лозим бўлган элемент ёки ион ўзига хос хусусиятли бирор бирикмага айлантирилади ва айни бирикма ҳосил бўлганлиги ана шу хоссалари асосида билиб олинади. Бунда содир бўладиган кимёвий ўзгариш *аналитик реакция*, бу реакцияга сабаб бўлган модда эса *реагент* дейилади. Кимёвий усуллар кимёвий реакцияларга асосланади.

Модда кимёвий усуллар билан анализ қилинганда ташқи эффект ҳосил бўлади, яъни эритманинг ранги ўзгаради, чўкмага тушиш ҳодисаси рўй беради ёки газ ҳолидаги маҳсулот ажралиб чиқади.

Кимёвий анализ ёрдамида қуйидаги вазифаларни ҳал қилиш мумкин:

1. Модданинг келиб чиқиши (органик ва анорганик) ҳамда табиатини текшириш.

2. Таркиби ва ундаги асосий компонентлар миқдорини (қотишмадаги олтин) ва бегона аралашмаларни (мис ёки кумуш) аниқлаш.

3. Номаълум бирикманинг (минерал, реактив ва б.) кимёвий формуласини топиш.

4. Модданинг структурасини аниқлаш.

Кимёвий анализ усуллари халқ ҳўжалигининг турли соҳаларида: медицина, қишлоқ ҳўжалигида (тупроқни текшириш ва б.), атрофни муҳофаза қилиш, озиқ-овқат саноатида, металлургияда, нефть кимёсида, пластмасса, керамика, шиша, қурилиш материаллари ишлаб чиқаришда муҳим роль ўйнамоқда. Жуда тоза моддаларни ишлаб чиқариш, атом ва ядро энергетикаси, космик парвозларни уюштириш, ярим ўтказгичлар ва лазер техникасини яратиш кабиларни кимёвий анализсиз тасаввур этиб бўлмас эди. Доимий кимёвий текширувсиз нормал технологик жараёни сақлаш ва юқори сифатли маҳсулот ишлаб чиқариш мумкин эмас.

Ишлаб чиқаришда кимёвий анализ ёрдамида қуйидаги вазифалар бажарилади: хом ашёнинг сифати ва унинг маҳсулот ишлаб чиқаришга яроқлилигини, оптимал хом ашё рецептурасини аниқлаш, чала маҳсулот таркибини текшириш, тайёр маҳсулотнинг сифатини аниқлаш. Бундан ташқари, чиқиндилардан ишлаб чиқаришда яна фойдаланиш мақсадида улар кимёвий анализ қилинади. Атроф муҳитни муҳофаза (ҳаво, сув, тупроқ) қилишда ҳам кимёвий анализнинг аҳамияти беқиёсдир.

Кимёвий анализ криминалистикада ҳам кенг қўлланилади. У археологияда, дунё океани ва атмосферасини ўрганишда, янги космик аппаратлар яратишда, қуёш системасидаги планеталарнинг атмосферасини ва тупроғининг таркибини ўрганишда муҳим аҳамият касб этади.

Қурилиш материалларининг асоси ҳисобланган силикатлар ва қовуштирувчи моддалар мураккаб кимёвий тузилишга эга ва таркибида SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O ва б. бўлади. Шунинг учун уларни анализ қилишда аналитик кимёвий комплекс усуллардан фойдаланилади. Улардан қандай маҳсулот ишлаб чиқариш мўлжалланганига қараб хом ашё таркиби ўзгартирилади. Минерал хом ашё текширилганда унинг асосий компонентлар миқдори аниқланади.

Масалан, дераза ойналари ишлаб чиқаришда хом ашё таркибида FeO ва Fe_2O_3 нинг миқдори 0,1% дан ошмаслиги керак, акс ҳолда шиша сариқ ёки яшил рангли бўлиб қолади.

Кимёвий анализ қўлда, автоматлаштирилган (ярим автомат) ва автоматик усулларда бажарилади. Ҳозирги вақтда ишлаб чиқаришда асосан комплекс автоматлаштирилган технологияларда автоматик анализ усулидан фойдаланилмоқда.

Атроф муҳитни муҳофаза қилишда кимёвий анализнинг экспрес усулларида фойдаланилади. Масалан, сувда ва ҳавода заҳарли аралашмалар пайдо бўлганда дарҳол уни йўқотиш ва олдини олиш талаб қилинади. Ядро реакциялари, озик-овқатлар ва бошқалар ўрганилаётганда тезлик билан анализ ўтказиш керак бўлади.

Кимёвий назоратни автоматик усулда бажариш инсон меҳнатини енгиллаштиради, маҳсулот таннархини арзонлаштиради, маҳсулот ишлаб чиқарилишини узлуксиз назорат қилиб турилишини ва ишлаб чиқаришнинг технологик параметрлари бир хил меъёردа сақланишини таъминлайди ёки керакли йўналишда ўзгартиради.

III. *Физик-кимёвий анализ усуллари* кимёвий реакциялар вақтида содир бўладиган физикавий ўзгаришларни аниқлашга асосланган.

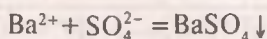
Масалан, колориметрик анализда текширилаётган модда таркибидаги ион ва молекулалар рангли эритмадан ўтганда қайси нурнинг ютилишига қараб модда таркиби ҳақида фикр юритилади. Хроматографик анализда модда таркибидаги ионлар колонкадаги адсорбентга турлича ютилиши ва ранги бир биридан ажралишига қараб, текширилаётган моддада қандай ионлар борлиги аниқланади. Анализнинг физикавий ва физик-кимёвий усуллари аниқлик даражасидан ташқари турли хил асбоблар ёрдамида бажарилиши билан ҳам кимёвий анализдан фарқ қилади.

1.2-§. СИФАТ АНАЛИЗИНИНГ АСОСЛАРИ

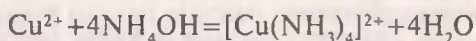
Анорганик моддаларни сифат анализи қилишнинг асосий вазифаси текшириладиган модданинг кимёвий таркибини ва ундаги катион ҳамда анионларни аниқлашдан иборат. Сифат анализи ҳам кимёвий, физикавий ҳамда физик-кимёвий усуллар билан олиб борилади.

Сифат анализи кимёвий усулда олиб борилганда текшириладиган моддада борлиги тахмин қилинган компонент (атом, ион, молекула) дастлаб ҳар хил кимёвий усуллар билан бошқа бирикмага ўтказилиб, чўкмага туширилади, рангли эритма ҳосил қилинади, газ ажратиб чиқаради ва б. Сўнгра шулар таркибидан текшириладиган компонент аниқланади.

Масалан: текшириладиган эритмадан SO_4^{2-} ионини топиш учун уни дастлаб BaSO_4 кўринишда чўкмага ўтказилади, ҳосил бўлган чўкма BaSO_4 HNO_3 да ҳам эримайди, шунинг учун текшириладиган эритмага HNO_3 ва BaCl_2 қўшилади. Бунда SO_4^{2-} иони билан қуйидаги реакция боради:



Агар Cu^{2+} борлиги тахмин қилинган эритмага NH_4OH эритмасидан ортиқча миқдорда қўшсак, эритма кўк рангга киради, комплекс туз ҳосил бўлади:



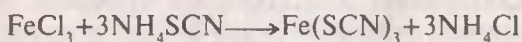
Демак, Cu^{2+} катионини NH_4OH эритмаси ёрдамида аниқлаш мумкин.

1.3-§. АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАР

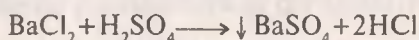
Эритмаларда ионларни топиш учун кузатилиши осон бўлган ташқи эффект, масалан, эритма рангининг ўзгариши, чўкма тушиши ёки эриши, газ чиқиши билан борадиган реакциялар қўлланилади. Ионларни топишга ёрдам берадиган таъсир этувчи моддалар тегишли ионларнинг реактивлари ёки реагентлари, бунда рўй берадиган кимёвий ўзгаришлар эса аналитик реакциялар деб аталади.

Аналитик реакцияларнинг ҳақиқатда содир бўладиганлигини кўрсатувчи ташқи эффектли реакцияларга мисоллар келтирамиз:

а) эритма рангининг ўзгариши:

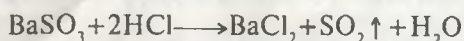


б) чўкма тушиши (ёки эриб кетиши):



Бунда оқ кристалл чўкма BaSO_4 ҳосил бўлади.

в) газ ажралиб чиқиши:



Анализни бажаришда таъсир эттириладиган модданинг миқдорига ва ишлатиладиган эритмаларнинг ҳажмига қараб, қўлланиладиган усуллар макро, яриммикро, микро, ультромикро ва субмикро усулларига бўлинади (1-жадвал).

1-жадвал

Кимёвий анализда қўлланиладиган усуллар

Усуллар	Модда миқдори, г	Эритма ҳажми, см ³ , мл
макро —	0,1—1,0	1,0—10
яриммикро —	0,01—0,1	0,1—1,0
микро —	0,001—0,01	0,01—0,1
ультромикро —	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁹	10 ⁻³ —10 ⁻⁴
субмикро —	10 ⁻⁹ —10 ⁻¹²	10 ⁻⁴ —10 ⁻⁶

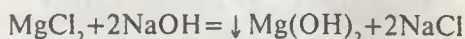
Кимёвий анализ яриммикро усулда бажарилганда реактивлар оз сарфланади, тажриба кичик ҳажмли идишларда (пробиркаларда) ўтказилади. Чўкмаларни эритмадан ажратиш учун центрифугадан фойдаланилади, қиздириш микроҳаммомда, буғлатиш эса чинни косачаларда горелка алангасида иситиш орқали ўтказилади. Бунда реактивлар тежаллади ва умуман анализ ўтказиш қулай бўлади. Агар анализ тўғри бажарилса, яриммикро усул жуда аниқ натижалар беради. Шунинг учун моддаларни сифат жиҳатидан кимёвий анализ қилишда асосан яриммикро усулдан кенг фойдаланилади.

Сифат ва миқдорий анализнинг микро— ва яриммикро усулларида аналитик эффект кўз билан кузатилса, микро — ультрамикро— ва субмикро усулларда махсус асбоблар: лупа ёки микроскоп, микротарози, микробюреткалар ва бошқалардан фойдаланилади.

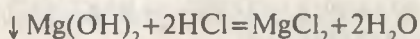
Аналитик реакцияларнинг асосий турлари

Аналитик реакциялар кимёвий жараёнлар бўлиб, элементларни ажратиш, топиш ва миқдорини аниқлаш учун фойдаланилади. Кимёвий ўзаро таъсирланиш характериға қараб аналитик реакциялар ҳам алмашилиш, бириктириб олиш, парчаланиш, ажратиш, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига бўлинади. Анализ учун кўпинча алмашилиш реакцияларидан фойдаланилади. Мисоллар:

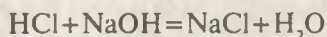
а) Чўктириш, яъни гетерофаза реакция, қаттиқ фаза — чўкма ҳосил бўлади:



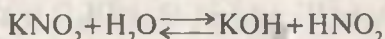
Бу реакциянинг тескариси — чўкманинг эриши:



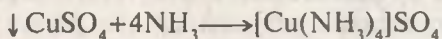
б) Нейтраллаш реакцияси, яъни кислота ва асослар орасида берадиган реакциялар — туз ва сув ҳосил бўлади:



в) Гидролизланиш реакцияси, яъни модданинг сув билан ўзаро реакцияга киришиши:

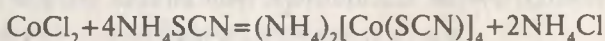


Бириктириш реакцияларидан аналитик кимёда кенг фойдаланиладигани комплекс ҳосил қилиш реакциясидир. Комплекс модда иккита ёки кўпроқ оддий бирикмаларнинг ассоциланиши (бирикиши) натижасида ҳосил бўлади. Шароитга қараб, комплекс бирикмани ташкил қилган моддалар алоҳида молекулалар ҳолида бўлиши ҳам мумкин:

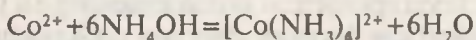
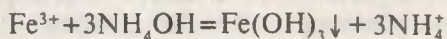


Комплекс ионларининг хоссаси уни ташкил қилган моддалар хоссаларидан кескин фарқ қилади, шунинг учун комплекс ҳосил қилиш реакциялари аналитик аниқлашнинг ҳамма турларида кенг қўлланилади:

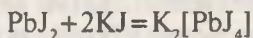
а) элементларни, яъни ионларни топишда:



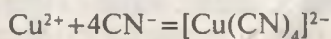
б) ионларни масалан, Fe^{3+} ва CO^{2+} ни бир-биридан ажратишда:



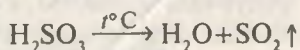
в) чўкмаларни эритишда:



г) ҳалал берадиган қўшимча ионларни ниқоблашда, масалан, таркибида Cu^{2+} ва Cd^{2+} ионлари бор моддага H_2S таъсир эттирилганда Cu^{2+} ионни эритмада қолдириш учун CN^- иони қўшилади. У Cu^{2+} билан барқарор комплекс ионлар ҳолида боғланади:

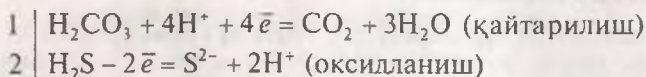
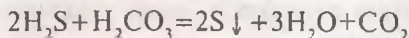


Шундан кейин Cd^{2+} ионини H_2S таъсирида топиш мумкин. Баъзи парчаланиш реакцияларида газ ажралиб чиқади:



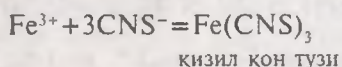
Бундай реакциялардан ҳалал берадиган ионларни ажратишда, металл бўлмаган ионларни топишда ва миқдорий аниқлаш (вольметрия)да кенг фойдаланилади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси элементларни топиш ва миқдорий аниқлаш усулларининг асосини ташкил қилади. Бундай реакциялар бирор атом, молекула ёки ионнинг электрон қабул қилиши, иккинчи атомнинг электрон йўқотиши билан содир бўлади:



Аналитик реакцияларини бажариш усуллари

Аналитик реакциялар асосан 2 хил: «хўл» ва «қуруқ» усулда олиб борилади. Агар реакциялар қаттиқ моддалар билан олиб борилса, у ҳолда бу реакциялар қуруқ усулга киради. Эритмалар билан олиб бориладиган реакциялар хўл усулга киради. Қуруқ усулдаги реакцияларни бажариш учун реактивлар аралашмасини юқори температурагача қиздириш ёки аниқланаётган қаттиқ моддани иккинчи қаттиқ реактив билан ишқалаш лозим. Масалан, тиоционат CNS^- ионини аниқлаш учун KCNS олиб, уни чинни косачада $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ тузи билан ишқаланса, у ҳолда қизил қон тузи ҳосил бўлиши туфайли аралашма қизил рангга киради:

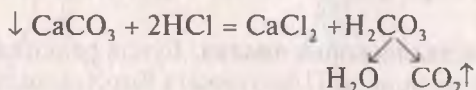
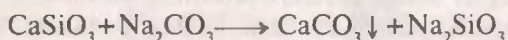


Қуруқ усулдаги реакцияларга аланга рангини бўяш реакциялари ҳам киради. Текшириладиган модда таркибидаги баъзи элементлар горелка алангасида ёнганда алангани шу элементга хос рангга киритади. Реакцияни бажариш учун тозаланган пластинка ёки хромланган сим текшириладиган эритма билан ҳўлланади ва рангсиз алангага киритилади. Ҳосил бўлган аланга рангига қараб эритмада қандай ион борлиги аниқланади. Масалан, Na^+ алангани сариқ, K^+ — бинафша рангга киритади ва ҳ.к.

Қуруқ усулдаги реакциялар саноатда жуда чекланган миқдорда қўлланилади, чунки айрим ионларгина ранг ҳосил қилиш хусусиятига эгадир. Бу реакциялардан, асосан лабораторияларда ва геологларнинг дала текшириш ишларида фойдаланилади.

Амалда, сифат анализида, асосан, эритмалардаги реакциялар, «хўл» усулда олиб бориладиган реакциялар қўлланилади. Бунда анализ қилинаётган намуна аввал эритувчида эритилиб, сўнгра текшириш олиб борилади. Эритувчи сифатида дистилланган сув, минерал кислота-

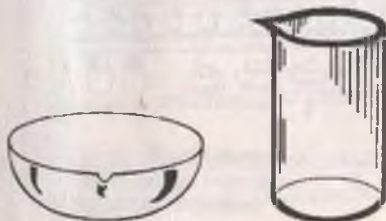
лар HCl , HNO_3 , H_2SO_4 эритмалари, ишқорлар, спиртлар ишлатилади. Агар текшириладиган модда юқорида кўрсатилган эритувчиларда эримаса, у ҳолда юқори температурада эритиш усулларида фойдаланилади. Эритиш реакциялари муфель печларда $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ да ва мўрили шкафта олиб борилади. Анализ қилинаётган модда аввал чинни ҳовончада майдаланилади, кейин қотишма ҳосил қилувчилар (қуруқ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ аралашмаси) билан аралаштирилади ва сўнгра иситгичларга қўйилади. Анализ қилинаётган модда иситгичда берилган аралашма билан бирикиб, эрувчан тузларни ҳосил қилади. Масалан: кальций силикат CaSiO_3 сувда, кислота, ишқор ва спиртларда эрмайди. Лекин қотишмага ўтказиш натижасида у Na_2SiO_3 тузи ҳолига ўтади, сувда эрийди, ҳосил бўлган CaCO_3 ҳам кислотада эрийди:



Кимёвий сифат анализида яриммикроанализ усулининг кўпгина афзалликлари борлиги илгари айтиб ўтилган эди. Шу сабабли ушбу дарсликда ҳам, асосан, сифат анализининг яриммикро усули кўриб чиқилган. Бунда текшириладиган модданинг оғирлиги ёки ҳажмига қараб, реакциялар пробиркада томчи ва микрокристаллоскопик усулларда бажарилади.

Пробирка усули. Реакциялар 2—5 мл ҳажмли шиша пробиркаларда олиб борилади. Чўкмани эритмадан ажратиш учун асосан центрифугалашдан фойдаланилади. Бўғлатиш эса тигелларда олиб борилади (1.1—1.2 расмлар).

Томчи анализ. Бу усул 1920 йили Н. А. Тананаев томонидан яратилган бўлиб, тажриба ўтказишда шиша ёки чинни пластинкалардан фойдаланилади. Пластинкага бир томчи текшириладиган эритма ва бир томчи реактив томизилганда реакция натижасида



1.1 расм.

Чинни косача ва тумшукли стакан



1.2 расм.

Тигеллар

чўкма ҳосил бўлади ёки пластинкада рангли доғ пайдо бўлади. Ранг ҳосил қилувчи томчи реакциялар филтър қоғозларда ҳам ўтказилади. Аниқланаётган ионларнинг адсорбцион хоссалари турличалиги туфайли бир йўла 2—3 хилдаги рангли ҳалқалар ҳосил бўлиши ва, демак, 2—3 хил ионларни ажратиш мумкин.

Томчи реакциялари металл ва қотишмаларни «қириндисиз усулда» анализ қилишда кенг қўлланилади. Бу усулда текшириладиган намунани майдалаш шарт эмас. Масалан, қотишма таркибида темир борлигини аниқлаш учун унга хлорид кислота HCl томизилади, бунда қотишманинг юзаси эрийди. Ҳосил бўлган эритма шиша пластинкага олинади ва унга бир томчи калий гексацианоферрат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қўшилади. Қўқ ранг ҳосил бўлиши намунада темир (II) борлигини кўрсатади.

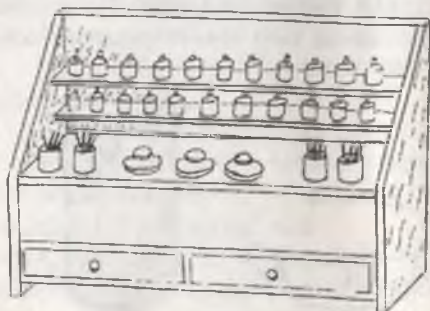
Томчи усули жуда сезилувчанлиги, танловчанлиги ва махсуслиги билан ажралиб туради. Томчи реакциялар орқали керакли ионни бир неча бошқа ионлар иштирокида аниқлаш мумкин.

Микрокристаллоскопик анализ. Бунда реакциялар шиша пластинкаларда ўтказилади. Пластинкага бир томчидан текшириладиган эритмадан ва аниқ реактивдан томизилади. Вақт ўтиши билан ҳосил бўлган кристаллларни микроскоп остида кўриб, шакли ва рангига асосан таркибидаги катион ва анион аниқланади. Масалан, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ва бошқа катионларни микрокристаллоскопик усулда аниқлаш мумкин.

Бу усулда микроскоп ишлатилганлиги туфайли кам миқдордаги моддаларни ҳам аниқлаш мумкин. Микрокристаллоскопик реакциялар ишлаб чиқаришда ҳам қўлланилади, лекин текшириладиган эритмадаги бегона компонентлар кристаллари халақит бериши туфайли керакли ионни аниқлаш қийин бўлади. Бу усулларнинг ҳаммасида ҳам турли хил асбоблар ишлатилади. Аналитик реакцияларни бажаришда ишлатиладиган асбоблар 1.3—1.4 расмларда келтирилган.



1.3 расм.
Центрифуга



1.4 расм.
Реактивлар қўйиладиган штатив



1.5 расм.
Тигель тутгич



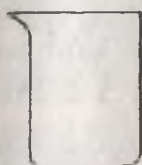
1.6 расм.
Центрифуга
пробиркаси



1.7 расм.
Пробиркалар



1.8 расм.
Томизгич пипеткалар



а



б

1.9 расм.
Стакан ва колба



а



б

1.10 расм. Ювгичлар



а



б



в

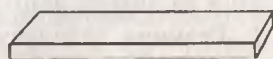


г

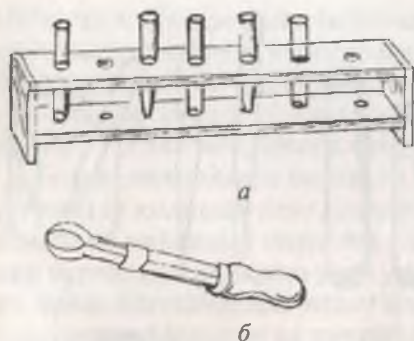
1.11 расм. Воронкалар:
а — оддий шиша воронка;
б — чинни воронка;
в — Шотта воронкаси;
г — вакуумда филтрлаш
воронкаси



1.12 расм.
Соат ойнаси



1.13 расм.
Шиша пластинка



1.14 расм.
Пробиркалар учун штатив

Сифат анализини бажаришда ишлатиладиган реактивлар умумий ва ўзига хос реактивларга бўлинади. Агар қўшилаётган реактив эритмадаги бир неча ион билан таъсирлашса, у ҳолда бу *умумий реактив*, реакцияси эса *умумий реакция* дейилади. Бундай реакциялар асосан чўктиришда қўлланилади. Масалан, Cl^- , Br^- , I^- анионларини чўктириш учун сифат анализиди Ag^+ катионидан фойдаланилади, натижада AgCl , AgBr , AgI чўкмалари ҳосил бўлади.

Умумий реакциялар ёрдамида текшириладиган эритмада бирор группа ионлари борлиги ва уларни бошқа элементлардан ажратиш мумкинлиги ҳақида хулоса қилиш мумкин. Шунинг учун умумий реакциялар ажратиш (бўлиш) реакциялари ҳам дейилади.

Эритмадаги изланаётган ионни аниқлаш учун ишлатиладиган реактив *ўзига хос реактив*, реакция эса шу ионга хос ёки аниқлаш реакцияси деб аталади. Масалан: Fe^{2+} катионига хос реакция унинг калий гексацианоферрат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ билан ўзаро реакциясидир. Бунда эритмада фақат Fe^{2+} бўлган тақдирда кўк чўкма ҳосил бўлади. Демак $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ реактиви Fe^{2+} катионига хос реактивдир.

1.4-§. СИФАТ РЕАКЦИЯСИГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Ионларни аниқлашда ва уларни бир-биридан ажратишда ҳамма кимёвий реакцияларни ҳам қўллаб бўлмайди. Сифат анализни ўтказиш учун қўлланиладиган реакциялар қуйидаги талабларга жавоб бериши зарур:

1. Реакциялар катта тезлик билан бориши;
2. Реакциялар қайтмас бўлиши,
3. Реакциялар ташқи эффект билан, яъни эритма рангининг ўзгариши, чўкмага тушиш (ёки эриш), газ ҳолидаги моддалар ажралиши ва аланга рангининг ўзгариши билан бориши лозим.
4. Реакция сезилувчанлиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туриши керак.

Сифат реакцияларини амалга ошириш шароитлари

Сифат анализини амалга ошириш учун муайян шароит яратиш керак. Акс ҳолда реакция натижаси нотўғри бўлади.

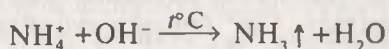
1. Эритманинг муҳити кўзланган мақсадга мос келиши керак. Масалан, кислоталарда эрийдиган чўкма ҳеч қачон кислотали муҳитда ажралмайди. Ишқорларда эрийдиган чўкма ҳеч қачон ишқорий муҳитда ажралмайди; аксинча, уни фақат нейтрал муҳитда пайқаш мумкин.

2. Аниқланилаётган ион етарли концентрацияга эга бўлиши зарур. Жуда кичик концентрацияларда ионни аниқлаш реакцияси баъзан тўхтаб қолади. Маълумки, модда чўкмага тушиши учун эритмадаги концентрацияси унинг эрувчанлигидан юқори бўлиши керак.

3. Эритманинг температураси. Температура кўтарилиши билан чўкманинг эрувчанлиги ошади ва эритма қиздирилганда чўкма кам қолади. Бундай реакцияларни фақат совуқ шароитда ёки хона температурасида бажариш лозим.

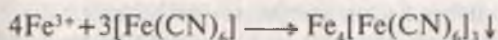
Ионларнинг ўзига хос реакциялари. Алоҳида ионларни аниқлашда уларнинг ўзига хос реакциялари муҳим аҳамиятга эга.

Ионларнинг ўзига хос реакциялари бирор ионни бошқа ионлар иштирокида ҳам аниқлашга имкон берадиган реакциялардир. Масалан, аммоний катиони NH_4^+ ни аниқлашда аммоний тузларига ўювчи ишқорлар NaOH ёки KOH қўшиб қиздирилганда газ ҳолдаги аммиак ажралиб чиқади:

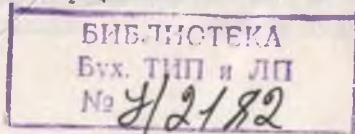
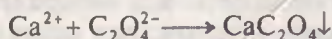


Ажралиб чиқаётган аммиакни ўтқир ҳидидан, сув билан намланган қизил лакмус қоғозининг кўкаришидан билиш мумкин. Кимёвий анализда ишлатиладиган ҳамма аорганик бирикмалардан фақат аммоний тузлари газ ҳолидаги аммиак $\text{NH}_3 \uparrow$ ни ажратиб чиқаради; шунинг учун ишқор билан ва температура таъсирида борадиган реакциялар аммоний NH_4^+ катионига хос реакциялардир.

Калий (II) гексоцианоферрат $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ фақат Fe^{3+} катиони билан тўқ-кўк чўкма $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ҳосил қилади, шу сабабли бу реакция Fe^{3+} катионига хос реакция ҳисобланади:



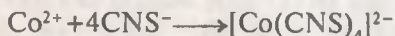
Аналитик кимёда кўпинча бир неча ионлар билан ўхшаш натижа берадиган реакциялардан фойдаланишга тўғри келади. Камроқ сондаги ионлар билан бир хил натижа берадиган реакциялар *селектив* ёки *танловчан* реакциялар дейилади. Масалан, Ca^{2+} катионига хос бўлган реакция унинг аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси таъсирида кальций оксалат CaC_2O_4 ҳолида чўкмага тушишидир:



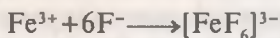
Бу реакция биттагина Ca^{2+} га хос эмас, чунки $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ҳам CaC_2O_4 га ўхшаш бошқа катионлар, масалан, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ва бошқалар билан чўкма ҳосил қилади, шу сабабли бу реакция селективдир. Шунинг учун эритма текшириляётганда Ca^{2+} ни аниқлашга халақит берадиган катионлар таъсирини йўқотиш шарт. Одатда халақит берадиган катионларни ажратиб, кейин Ca^{2+} ни топиш учун эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсир эттирилади.

Халақит берадиган ионларни эритмадан ажратиш йўли билан эмас, балки уларни ниқоблаш йўли билан йўқотиш мумкин. Ниқоблаш учун ноорганик бирикмалардан цианид-, роданид-, фторид-, фосфат-, оксалатлар эритмалари ва бошқалар ишлатилади. Халақит берадиган ионларни ниқоблашда органик бирикмалардан вино кислота, лимон кислота ва б. ишлатилади.

Масалан, Co^{2+} катионини топишда текшириляётган эритмага аммоний роданид NH_4CNS таъсир қилинса кўк ранг ҳосил бўлиши эритмада Co^{2+} катиони борлигини билдиради:



Бу реакцияга эритмадаги Fe^{3+} катиони халақит беради, чунки Fe^{3+} катиони билан таъсирлашган аммоний роданид қизил рангли $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил қилади, Co^{2+} борлиги туфайли ҳосил бўлган кўк ранг эса билинмай қолади. Шунинг учун Fe^{3+} ни ниқоблаш мақсадида текшириляётган эритмага, масалан, натрий фторид қўшилади. Натижада рангсиз барқарор комплекс анион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ҳосил бўлади ва у Co^{2+} ни аниқлашга халақит бермайди:



Реакцияларнинг сезгирлиги. Аналитик кимёда фойдаланиладиган реакциялар етарли сезгирликка эга бўлиши керак. Реакция сезгирлиги катта деганда унинг минимал концентрацияда ҳам содир бўлиши тушунилади.

Изланаётган ионнинг топилиши мумкин бўлган энг кичик концентрация минимал концентрация дейилади.

Реакциянинг сезгирлиги миқдорий жиҳатдан топилиш минимуми ва суюлтириш чегараси билан ифодаланади. Топилиш минимуми модда ёки ионнинг шу шароитда топилиши мумкин бўлган энг кам миқдоридир. Аналитик кимёда топилиш минимуми граммнинг миллиондан бир улуши билан ўлчанади. (0,0000012—1 мКг) Масалан, K^+ катионнинг натрий гексакобальтинитрит (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ билан реакциясидаги топилиш минимуми 4 мКг га тенг, яъни K^+ катионини эритмада аниқлаш учун унинг миқдори 4мКг дан кам бўлмаслиги керак. Акс ҳолда суюлтириш чегараси ошиб кетади.

Суюлтириш чегараси аниқланаётган 1 г миқдордаги ионда бо-
радиган реакция сезиларли бўлиши учун эритмани кўпи билан
қанчагача суюлтириш мумкинлигини кўрсатади. Масалан, K^+ ка-
тионни аниқлаш реакциясида унга $Na_3[Co(NO_2)_6]$ таъсир эттирил-
ганда сариқ рангли кристалл чўкма $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ ҳосил бўлади.
Бу реакцияда суюлтириш чегараси 1:50000 деб фарз қилайлик; бу
шунинг учун кўрсатадики, K^+ катионини аниқлаш учун 50000 см^3 (50 л)
эритмада камида 1 г калий катиони бўлиши керак.

Реакция сезгирлигининг ортиши биринчи навбатда текширила-
ётган эритмада ион концентрациясининг кўпайиши билан боғлиқ.
Шунинг учун жуда суюлтирилган эритмалар аниқлаш реакцияси
бошлангунга қадар сувли ваннада бўғлатилади. Реакциянинг сез-
гирлиги температурага, эритманинг муҳитига ва текширилаётган
эритмада бошқа компонентлар борлигига ҳам боғлиқ.

1.5-§. АНАЛИТИК КИМЁ ЛАБОРАТОРИЯСИДА ИШЛАШ ТАРТИБИ

Лабораторияда ишлаш тартиби. Сифат ва миқдорий анализдан
лаборатория ишлари ўтказган талабалар кимёвий эксперимент асос-
ларини, техникасини ва келгусида бошқа лабораторияда ишлаш-
ни ўзлаштириб оладилар. Шунинг учун аналитик кимё лаборато-
риясида ишни бошлашдан олдин ўқувчилар иш тартибини ўзлаш-
тиришлари керак, бу эса ҳамма кимёвий лабораториялар учун
умумийдир.

1. Лабораторияда иш бошлашдан олдин ўқувчилар тоза халат
кийиб, дарсликдан ишни бажариш услуби билан танишиб чиқиш-
лари керак.

2. Ишлаш вақтида хавфсизлик техникаси қоидаларига риоя
қилиш зарур.

3. Иш вақтида тартибни сақлаш, иш жойида ва лабораторияда
тозалikka риоя қилиш шарт.

4. Иш жойини кераксиз нарсалар (сумка, идиш, кераксиз ус-
куналар ва б.) билан қалаштириб юбормаслик керак.

5. Реактивларни идишларда тоза ҳолда сақлаш лозим, реактивли
идишлар оғзини очиқ қолдириш ман этилади. Ишлатилгандан сўнг
реактивли идишларни ёпиб, штативдаги ўз жойига қўйиш керак.

6. Газ ва тутун ажралиб чиқишига алоқадор реакциялар мўри-
ли шкафда олиб борилиши шарт.

7. Реактивларни, газ, сув ва электр энергиясини тежаб ишла-
тиш керак.

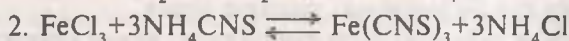
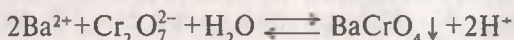
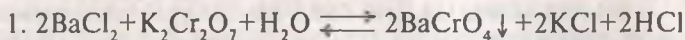
8. Ишлатилган ишқор, кислоталар, симоб бирикмаларини ва
бошқа заҳарли моддаларни канализацияга оқишиш ман этилади.
Улар алоҳида ажратилган идишга йиғилади.

II б о б

АСОСИЙ ҚОНУНЛАР

1.6-§. МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИ

Аналитик реакцияларнинг кўпчилиги қайтар, яъни бир вақтда бир-бирига қарама-қарши икки йўналишда борадиган реакциялардир. Масалан Ba^{2+} ва Fe^{3+} ионларини топиш реакциялари ана шундай реакциялар жумласига киради:



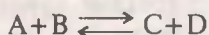
Қайтар реакциянинг чапдан ўнгга борадигани *тўғри реакция*, ўнгдан чапга борадигани эса *тескари реакция* дейилади.

Умумий кимё курсидан маълумки, эритмада реакция учун олинган ва реакция натижасида ҳосил бўлган ҳамма моддалар мавжуд бўлганда қайтар реакциялар кимёвий мувозанатга олиб келади.

Кимёвий мувозанат вужудга келишига сабаб реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари ўзгариши натижасида тўғри ва тескари реакция тезликларининг бир-бирига тенглашиб қолишидир.

Кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришаётган моддалар концентрацияларининг вақт бирлиги ичида ўзгариши билан ўлчанади.

Эритмада қайтар реакция бораётир, деб фараз қилайлик:



Бунда А, В, С, D — реакция бораётган аралашмадаги ҳар хил моддалар.

Тўғри реакциянинг тезлиги А ва В моддаларнинг концентрацияларига тўғри пропорционалдир.

Реакцияга киришадиган ва реакция натижасида ҳосил бўладиган моддаларнинг концентрациялари бир литрдаги моль миқдори билан ифодаланишини ҳамда шу модданинг формуласи ўрта қавс ичига олиб кўрсатилишини эслатиб ўтамиз.

Тўғри реакциянинг тезлигини қуйидагича ёзиш мумкин.

$$V_1 = K_1[A] \cdot [B] \quad (1)$$

Бунда V_1 — тўғри реакциянинг тезлиги;

K_1 — реакциянинг тезлик константаси деб аталувчи пропорционаллик коэффициенти.

Агар $[A]$ ва $[B]$ концентрацияларни 1 молга тенг десак, у ҳолда:

$$V_1 = K_1$$

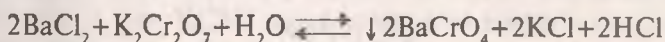
Реакцияга киришадиган моддалардан ҳар бирининг концентрацияси 1 мол/л бўлганда (ёки уларнинг кўпайтмаси бирга тенг бўлса) борадиган реакциянинг шу шароитдаги тезлиги унинг *тезлик* константаси дейилади. Худди шунга ўхшаш, тескари реакциянинг тезлиги V_2 ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$V_2 = K_2[C] \cdot [D] \quad (2)$$

Реакция давомида А ва В моддаларнинг концентрациялари борган сари камайиб, С ва D моддаларнинг концентрациялари ортиб боради. Демак, вақт ўтган сари тўғри реакциянинг тезлиги камайиб, тескари реакциянинг тезлиги нолдан бошлаб ортиб боради. Нihоят иккала тезлик тенг бўлиб қолади.

Кимёвий мувозанатда вақт бирлиги ичида ҳар бир модданинг (А, В, С ва D) қанча молекуласи реакцияга киришса, қарама-қарши реакция натижасида улардан ўшанча миқдорда ҳосил бўлади. Демак, кимёвий мувозанат вужудга келганда реакция бораётган аралашмадаги ҳамма моддаларнинг концентрацияси ўзгармай қолади. Бунда реакция гўё тўхтаб қолгандек бўлади; аслида эса иккала реакция ҳам давом этаверади, бироқ уларнинг бири иккинчисининг натижасини йўққа чиқаради.

Агар ушбу:



реакцияда аралашмага ортиқча миқдорда $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ қўшилса, тўғри реакция кетади, яъни BaCrO_4 чўкмага тушади. Агар ортиқча миқдорда HCl қўшилса, тескари реакция содир бўлиб, BaCrO_4 чўкмаси эрийди ва реакция яна давом этаверади.

Шундай қилиб, кимёвий мувозанат силжувчан, яъни динамик мувозанатдир.

Мувозанат вақтида $V_1 = V_2$ бўлади. Бу тенгламага (1) ва (2) тенгламалардаги V_1 ва V_2 ларнинг қийматини қўямиз:

$$K_1[A] \cdot [B] = K_2[C] \cdot [D]$$

Концентрациялар ифодасини тенгламанинг бир томонига, доимий миқдор K_1 ва K_2 ларни эса иккинчи томонига кўчирамиз:

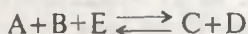
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (3)$$

Икки константанинг нисбати ҳам доимий сон бўлади, уни K билан белгилаб, (3) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (4)$$

Умумий ҳолда тенглама (4) кимёнинг энг асосий қонунларидан бири бўлган *массалар таъсири қонунининг* математик ифодасидир. Бу қонун шундай таърифланади:

Мувозанат қарор топганда реакцияда ҳосил бўлган моддалар концентрациялари қўпайтмасининг реакция учун олинган моддалар концентрациясига қўпайтмасига берилган температурада шу реакция учун ўзгармас сон бўлиб, мувозанат константаси дейилади.

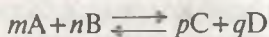


реакциянинг мувозанати реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B][E]}$$

тенгламани қаноатлантирган вақтда вужудга келади.

Умумий ҳолда



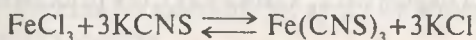
реакция учун (m , n , p ва q — стехиометрик коэффициентлар) мувозанат ҳолатида:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Мувозанат константаси K нинг физикавий маъноси унинг $\frac{K_1}{K_2}$ га тенглигидан аёндир, яъни у концентрациялар бир хил (ҳар бири бир моль/л га тенг) бўлганда ва берилган температурада тўғри реакциянинг тезлиги тескари реакциянинг тезлигидан неча марта катта эканини кўрсатади. Агар K нинг қиймати 1 дан кичик бўлса, бу тескари реакция катта тезлик билан бораётганини билдиради. Бундан кўринадики, K нинг сон қийматига қараб реакциянинг қайси томонга бораётганини билиш мумкин. Агар мувозанат константаси K жуда катта бўлса, бу тўғри реакция деярли охиригача боришини, тескари реакция эса деярли бўлмаётганлигини билдиради. Бошқача қилиб айтганда, бу ҳолда мувозанат ўнгга силжиган бўлади. K нинг қиймати жуда кичик бўлса асосан тескари реакция кетиб, мувозанат чапга кучли даражада силжиган бўлади. Ниҳоят, агар K нинг қиймати 1 га яқин бўлса, реакция қайтар бўлади. Бу ҳолда мувозанат реакцияда

иштирок этаётган тўрттала модданинг ҳам концентрацияси бир-мунча катта бўлганда вужудга келади. Қуйида системанинг мувозанат ҳолати K нинг қийматидан ташқари, реакцияга киришаётган моддаларнинг дастлабки концентрацияларига ҳам боғлиқ бўлиши кўрсатилган. Мувозанат константасининг қиймати эса моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ эмас. K нинг доимийлигини ҳам худди ана шу маънода тушунмоқ керак. Чунончи, А ва В моддаларнинг концентрациялари қандай бўлишидан қатъи назар, $\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$ нисбат мувозанат ҳолатида ўзгармас температурада бир хил қийматга эга бўлади. Температуранинг ҳар қандай ўзгариши K нинг қиймати ўзгаришига олиб келади. Бошқача қилиб айтганда, берилган модда ҳар бир температурада қандайдир муайян эрувчанликка эга бўлганидек, ҳар бир температура учун реакция мувозанат константасининг ҳам маълум қиймати тўғри келади.

Қуйидаги қайтар реакцияни кўриб чиқамиз:



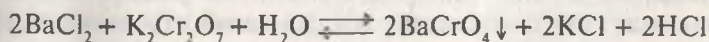
Массалар таъсири қонуни асосида шундай ёзиш мумкин:

$$\frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_3][\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{KCNS}]^3} = K$$

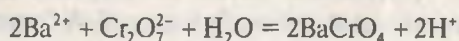
Концентрацияларнинг бу нисбатидан тўғри реакция тезлигини ошириш, яъни мувозанатни янги моддалар ҳосил бўладиган томонга суриш керак бўлса, у ҳолда бошлангич моддалардан бирининг — FeCl_3 ёки KCNS нинг концентрациясини ошириш керак, деган хулоса келиб чиқади.

Массалар таъсир қонунига мувофиқ, бу нисбат берилган температурада ўзгармас бўлиб қолиши лозим ва қасрнинг қиймати ўзгармаслиги учун қасрнинг сурати, яъни ҳосил бўлаётган моддаларнинг концентрацияси ошиши керак. Ва, аксинча $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ёки KCl нинг концентрациясини ошириб, мувозанатни тесқари томонга силжитиш мумкин.

Фараз қилайлик:



реакцияда моддаларнинг концентрацияси ўзгариши билан мувозанат константаси K ўзгармайди, яъни у концентрацияга боғлиқ эмас, масалан:



$$K = \frac{[\text{BaCrO}_4]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Ba}^{2+}]^2 \cdot [\text{CrO}_7^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Мувозанат қарор топгандан кейин реакция учун олинган моддаларнинг бирортасидан, масалан $K_2Cr_2O_7$, дан яна қўшилди, деб фараз қилайлик. Эритмада Ba^{2+} ионининг концентрацияси камаяди, чунки $BaCrO_4$ кўпаяди. Агар $[H^+]$ кўпайса, унда $\downarrow BaCrO_4$ чўкмасининг миқдори камаяди. Мувозанат дарҳол реакция маҳсулотлари $BaCrO_4 + KCl + 2HCl$ ҳосил бўлиши томонига силжийди. Энди мувозанат реакцияда иштирок этадиган ҳамма моддаларнинг бошқа концентрацияларида вужудга келади.

Худди шунга ўхшаш, реакция натижасида ҳосил бўладиган моддадан бирининг, яъни HCl нинг қўшилиши тескари реакциянинг тезлигини вақтинча оширади. Шундай қилиб, реакцияга киришаётган моддалардан бирининг қўшилиши кимёвий мувозанатни силжитади, яъни реакцияда иштирок этаётган ҳамма моддаларнинг концентрациясини ўзгартириб юборади, бу ўзгариш моддаларнинг концентрацияси массалар таъсири қонуни тенгламасини қаноатлантирмагунча давом этаверади. Қўшилган модда қайси реакцияда сарфланса, ҳамма вақт шу реакциянинг тезлиги ортади.

Бундан муҳим хулоса чиқариш мумкин: *қайтар реакцияларда дастлабки моддалардан бирини (масалан, $BaCl_2$) етарли даражада тўлиқ ўзгартириш учун шу ўзгаришни вужудга келтирадиган реагентдан (мазкур мисолда бундай реагент $K_2Cr_2O_7$, дир) мўлроқ таъсир эттириш керак.*

Массалар таъсири қонунининг аналитик кимёда аҳамияти жуда катта, ишлатиш соҳалари кенг. Бу қонун жумладан, қуйидаги ҳолларда қўлланилади:

1. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш константасини ҳисоблашда;
2. Гидролиз константасини ҳисоблашда;
3. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлигини аниқлашда;
4. Яхши эримайдиган чўкмалар ҳосил бўлишини ва уларнинг эришини аниқлашда;
5. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналишини аниқлашда.

Мувозанат константасининг тенгламасини ифодалашда эритмада эриган ҳолда бўлган ионлар ёки молекуляр бирикмаларгина ҳисобга олинади. Агар реакцияга киришаётган моддалар чўкма таркибида ёки газсимон модда кўринишида ажралиб чиқаётган бўлиб, уларнинг эритмадаги актив миқдорини аниқлаш мумкин бўлмаса, уни доимий деб қабул қилиб K билан белгиланади.

Эритувчи қисман кимёвий реакцияга киришган ҳолда ҳам унинг миқдори ўзгармас деб қабул қилинади, масалан:

$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ реакцияда

$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Ca(OH)}_2]}$$

$$K = K_1 \cdot [\text{Ca(OH)}_2] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

1.7-§. ЭЛЕКТРОЛИТИК ДИССОЦИЛАНИШ НАЗАРИЯСИНING АСОСЛАРИ

Электролитик диссоциланиш назариясини 1887 йилда С. Аррениус кашф этган. Бу назарияга кўра ҳамма моддалар электролитлар ва неэлектролитларга бўлинади. Электролитларнинг сувдаги эритмалари ва суюқланмалари ўзидан электр токини ўтказди. Буларга кислоталар, ишқорлар ва тузлар киради. Суюқланмалари ва эритмалари электр токини ўтказмайдиган кўпгина органик бирикмалар неэлектролитларга киради.

Электролитларнинг молекулалари сувда эритилганда мусбат ва манфий ионларга диссоциланади. Бунда мусбат зарядли ионлар *катионлар*, манфийлари эса *анионлар* деб аталади. Металлар, водород ва баъзи комплекс ионлар мусбат зарядланганлиги учун улар катионларга киради (K^+ , H^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ва бошқалар). Манфий зарядларга эга бўлган гидроксил группалар, кислота қолдиқлари ва баъзи комплекс бирикмалар (OH^- , SO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ва б.) анионларга киради.

Электролитлар эритмаларининг диссоциланиш даражаси α билан белгиланади. Диссоциланиш қайтар жараён бўлиб, у ҳеч қачон охиригача бормади.

Электролитлар молекулаларининг қанча миқдори ионларга ажралганлигини кўрсатувчи сон электролитнинг *диссоциланиш даражаси* бўлади.

Диссоциланиш даражаси ионларга ажралган, яъни диссоциланган молекулалар сонининг электролитнинг умумий молекулалар сонига нисбати билан ифодаланади:

$$\alpha = \frac{\text{парчаланган молекулалар сони}}{\text{умумий молекулалар сони}}, \quad \alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{ум}}}$$

Электролитлар диссоциланиш даражасига қараб икки гуруҳга бўлинади: кучли ва кучсиз электролитлар.

Кучли электролитлар эритмаларда тўлиқ диссоциланади. Масалан, 1) аорганик кислоталар — HCl , HJ , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 ,

HClO_4 ва б; 2) ишқорлар — KOH , NaOH , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ва б; 3) сувда яхши эрувчи ҳамма тузлар, бу электролитлар учун $\alpha > 30\%$.

Минерал кислота ва ишқорлар фақат жуда суюлтирилган эритмаларида кучли электролит хусусиятини, акс ҳолда (юқори концентрацияда) кучсиз электролит хоссаларини намоён қилади. Кучсиз электролитларда модда молекулалари кам миқдорда ионларга ажралади. Уларга қуйидагилар киради:

1. Анорганик кислоталар — H_2SiO_3 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_3BO_3 ва б. буларда $\alpha = 3 \div 30\%$.

2. Сувда кам эрийдиган металл гидроксидлари, аммиакли сув ва оддий сув.

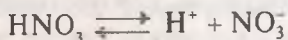
Органик кислоталар: CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O , H_2S ва б., буларда $\alpha \leq 3\%$ бўлади.

Электролит эритмаларнинг диссоциланиши

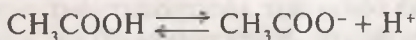
Кислоталар, ишқорлар ва тузларнинг ион назарияси электролитик диссоциланиш орқали тушунтирилади.

Кислоталарнинг диссоциланиши. Маълумки, сувдаги эритмаларда диссоциланганда фақат водород катионини ҳосил қиладиган электролитлар кислоталар дейилади. Водород катионининг сониға қараб кислоталарнинг негизлилиги белгиланади.

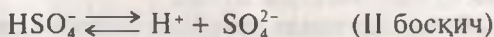
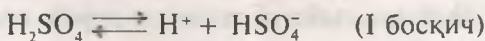
Бир негизли кислоталар диссоциланганда битта водород катиони ҳосил қилиб, диссоциланиш бир босқичда боради, масалан:



Сирка кислота CH_3COOH молекуласида тўртта водород атоми бўлишиға қарамасдан фақат карбоксил группасидаги биргина водород катион ҳосил қилади ва шу сабабли бу кислота ҳам бир негизли ҳисобланади. Диссоциланиш бир босқичда боради:



Икки ёки ундан ортиқ негизли кислоталар водород катионларини бирин-кетин ажратиб, босқичли диссоциланишға учрайди. Масалан, сульфат кислота икки босқичда диссоциланади:

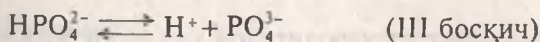
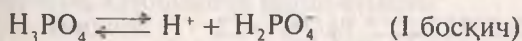


Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш константалари

Электролит	Диссоциланиш константаси тенгламаси	K нинг 25°Сдаги қиймати
NH_4OH	$K = \frac{[\text{NH}_4][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,79 \times 10^{-5}$
HNO_2	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$	$4,5 \times 10^{-4}$
H_2SO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$	$1,2 \times 10^{-2}$ $6,8 \times 10^{-8}$
H_2S	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$	$1,08 \times 10^{-7}$ $1,0 \times 10^{-15}$
H_2CO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$4,3 \times 10^{-7}$ $5,6 \times 10^{-11}$
H_3PO_4	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$1,1 \times 10^{-2}$ $2,0 \times 10^{-7}$ $0,9 \times 10^{-12}$
CH_3COOH	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,86 \times 10^{-5}$

Диссоциланиш биринчи босқичда кучлироқ бўлади. Юқоридаги тенгламадан кўриниб туриптики, H_2SO_4 эритмасида уч хил ион: H^+ , HSO_4^- ва SO_4^{2-} бўлади.

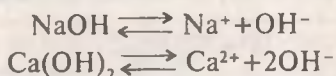
Уч негизли кислоталарнинг масалан, фосфат кислотанинг диссоциланиши уч босқичда боради:



Бу тенгламада диссоциланиш биринчи босқичда кучли боради, учинчи босқичда эса жуда кучсиз бўлади. H_3PO_4 нинг сувдаги эритмасида турли хил: яъни водород H^+ , дигидрофосфат H_2PO_4^- гидрофосфат HPO_4^{2-} ва фосфат PO_4^{3-} ионлар мавжуд бўлади.

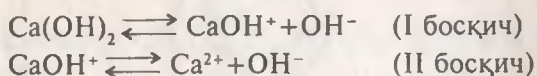
Гидроксидларнинг (ишқорларнинг) диссоциланиши. Эритмалари диссоциланганда фақат гидроксил анионларига парчаланадиган

электролитлар гидроксидлар деб аталади. Гидроксидларнинг диссоциланишига мисоллар:

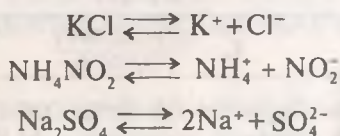


Кўпчилик гидроксидлар сувда эримайди. Сувда эрувчи гидроксидлар *ишқорлар* деб аталади.

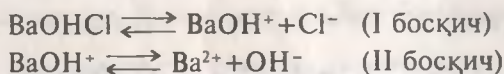
Гидроксиднинг битта молекуласи диссоциланганда ҳосил бўлган гидроксиллар сони шу гидроксиднинг асослигини кўрсатади. Масалан, NaOH бир асосли, Ca(OH)₂ икки асосли гидроксид. Икки асосли гидроксиллар икки босқичда диссоциланади:



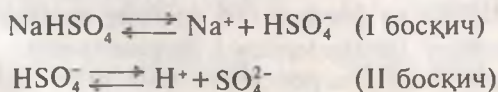
Тузларнинг диссоциланиши. Тузлар молекуласининг таркиби ва тузилишига қараб ўрта (нормал), асосли, кислотали, қўш ва комплекс тузларга бўлинади. Масалан, нормал туз K₂CO₃ — калий карбонат, ўрта (нордон) туз KHCO₃ — калий гидрокарбонат, асосли туз Al(OH)Cl₂ — алюминий гидроксихлорид, қўш туз (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · H₂O — аммоний-темир сульфати, Мор тузи, комплекс туз [Cu(NH₃)₄]SO₄ — тетрамин мис (II) сульфат. Нормал тузларнинг эритмалари диссоциланганда фақат металл катиони (ёки аммоний NH₄⁺) ва кислота қолдиғи анионига парчаланади. Масалан:



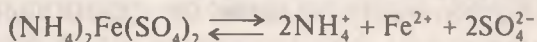
Асосли тузларнинг эритмалари ёки суяқланмалари диссоциланганда икки хил турдаги анион: кислота қолдиғи ва гидроксил иони ҳосил бўлади:



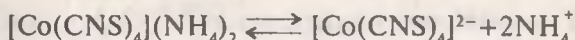
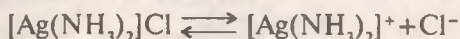
Ўрта тузларнинг электролитлари ҳам икки босқичда диссоциланади ва икки хил турдаги, яъни металл катиони билан водород катиони ҳосил бўлади. Масалан, натрий гидросульфат NaHSO₄ эритмасининг диссоциланиши:



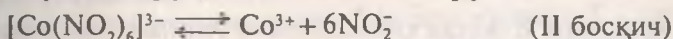
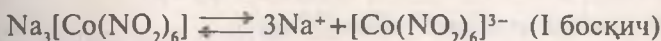
Қўш тузларнинг электролитлари диссоциланганда икки хил турдаги металл катионлари ҳосил бўлади. Масалан, аммоний-темир (II) сульфатнинг диссоциланиши:



Комплекс тузларнинг электролитлари диссоциланганда икки хил турдаги, яъни оддий ва комплекс (мураккаб) ион ҳосил бўлади. Комплекс ион ҳам катион, ҳам анион бўлиши мумкин. Масалан:



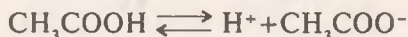
Комплекс ион босқичли диссоциланади:



бу ерда: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — комплекс катион

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ — комплекс анион

Электролит молекулаларининг ионланиш жараёни қайтар жараёндир. Қарама-қарши зарядланган сольватлар эритмада ўзаро тўқнашганда уларда ҳар хил ишорали зарядлар бўлгани учун тортишиб, яна ўзаро бирикиши ва молекуланинг сольватини ҳосил қилиши мумкин. Гидратлар ҳосил қилувчи сувни ҳисобга олмасдан CH_3COOH нинг ионланиш жараёнини қуйидагича соддалаштирилган тенглама билан ифодалаш мумкин:



Ҳар қандай қайтар жараён каби ионланиш жараёни ҳам кимёвий мувозанатга олиб келади ва у массалар таъсири қонунига бўйсилиши керак. Демак, қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ёки умумий кўринишда:

$$\frac{C_K \cdot C_A}{C_M} = K; \quad (1)$$

Бу ерда C_K ва C_A — катион ва анионларнинг концентрациялари, C_M — берилган электролитнинг ионланмаган молекулалари концентрацияси, K — электролитнинг ионланиш константаси. У электролитнинг ионларга ажралиш мойиллигининг ўлчовидир.

Ҳақиқатан ҳам тенглама (1) дан кўринадики, K қанча катта бўлса, ионлар концентрацияси C_K ва C_A ҳам шунча катта, яъни берилган электролит шунча кучли ионланган бўлади.

Бирор электролитнинг, масалан, CH_3COOH нинг ҳар бир ажралаётган молекуласи биттадан катион H^+ ва биттадан анион CH_3COO^- беришини ҳисобга олиб, ионланиш константаси тенгламасини бошқача кўринишда ёзиш мумкин. Агар эритмада α моль/л кислота бўлиб, унинг ионланиш даражаси α га тенг бўлса, CH_3COOH нинг ионланган моллар сони $C\alpha$ бўлади, бундан:

$$C_K = C_A = C\alpha$$

Сирка кислотанинг концентрацияси (C) дан ионларга ажралган моллар ($C\alpha$) миқдорини айирсак, унинг ионланмаган молекулалар миқдори C_M ни топамиз:

$$C_M = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

C_K , C_A ва C_M нинг олинган қийматларини тенглама (1) га қўйсак:

$$\frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = K \quad \text{ёки} \quad \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} = K \quad (2)$$

Бу тенглама *Оствальднинг суялтириш қонуни*нинг ифодасидир. У кучсиз электролитнинг ионланиш даражаси билан унинг концентрацияси ўртасидаги боғланишни ифодалайди.

Агар электролит анча кучсиз ва эритма у қадар суялтирилмаган бўлса, унинг ионланиш даражаси α кичик бўлиб, $(1 - \alpha)$ нинг қиймати бирдан жуда кам фарқ қилади. Бундай ҳолда

$$C\alpha^2 = K \quad \text{ва} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (3)$$

деб ёзиш мумкин.

Бундан кўриниб туриптики, эритма суялтирилган сари, яъни C нинг миқдори камайиши билан унинг ионланиш даражаси ортиб бориши керак, бу тажрибада ҳам кузатилади.

Электролитнинг бирор муайян C концентрациядаги ионланиш даражаси α ни тажрибада ўлчаб ва бу катталикларни тенглама (2) га қўйиб, ионланиш константасини топиш мумкин. Ми-
соллар:

1) 0,1н. NH_4OH эритмасида электролитнинг ионланиш даражасини ҳисоблаб топим.

Ечили: Формула (3) га $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ ва C нинг сон қийматларини қўямиз:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-4}} = 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%.$$

2) 0,1 н. CH_3COOH эритмасидаги ионланиш даражасини ҳисоб-
лаб топинг.

Ечиш:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,85 \cdot 10^{-5} = 0,0000185$$

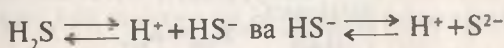
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,35 \cdot 10^{-2} = 1,35\%.$$

$$K = C\alpha^2 = 0,1(1,35 \cdot 10^{-2})^2 = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

Диссоциланиш константасининг қиймати бўйича электролит-
ларнинг кучлилиги даражасини баҳолаш мумкин: $K_{\text{дис}}$ нинг қийма-
ти қанча кичик бўлса, электролит шунча кучсиз бўлади ва аксин-
ча, $K_{\text{дис}}$ қанча катта бўлса электролит шунча кучли бўлади.

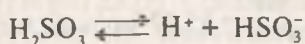
Шуни айтиб ўтиш керакки, икки ва кўп негизли кислоталар
эритмасида уларнинг ҳар хил ионланиш босқичига тўғри келади-
ган бир неча мувозанат бўлиб, буларнинг ҳар бири ўзининг ион-
ланиш константаси билан тавсифланади.

Масалан, сульфид кислотанинг икки босқичли ионланиши учун:

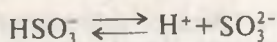


$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ ва } K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-8}$$

бўлади.



$$K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,7 \cdot 10^{-2}$$



$$K_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Бу тенгламалардан кўриниб туриптики:

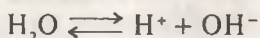
$$K_{\text{H}_2\text{SO}_3} > K_{\text{HSO}_3^-}$$

Массалар таъсири қонунини ноэлектролитлар ва сувда суюлти-
рилган кучсиз электролитлар учун қўлласа бўлади. Ҳамма кучли элек-

тролитлар (кислота, ишқор, тузлар) ва кучсиз электролитларнинг сувдаги концентранган эритмалари массалар таъсири қонунига бўйсунмайди. Чунки, бундай эритмаларда ионлараро таъсир кучи катта бўлиб (ўзаро тортишиш кучи пайдо бўлади), ионларнинг ҳаракати суюлтирилган кучсиз электролитлардагига нисбатан камроқдир.

1.8-§. СУВНИНГ ИОНЛАНИШИ. ВОДОРОД КЎРСАТКИЧ

Аналитик кимёда қўлланиладиган реакциялар кўпинча, сувдаги эритмаларда олиб борилади. Сув кучсиз электролит бўлиб, жуда кам даражада диссоциланади:



Сувнинг ионланиш даражаси жуда кичик. Масалан, 25°C да 1 л сувнинг 1:10000000 (ёки 10^{-7}) молигина ионларга ажралади.

Модомики, H_2O нинг 10^{-7} молекуласидан ионланиш натижа-сида биттадан H^+ ва OH^- ионлари ҳосил бўлар экан, уларнинг тоза сувдаги концентрацияси

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л бўлади.}$$

H_2O нинг ионларга ажралиш жараёнини бошқа кучсиз элект-ролитлардагидек, тегишли ионланиш константасининг қиймати билан ифодалаш мумкин:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{дис}} = K_{\text{мув}}.$$

Ионланиш константасининг қийматини ҳисоблаш қийин эмас. Маълумки, 1 л сувнинг (25°C да) оғирлиги 997 г. H_2O нинг моле-куляр оғирлиги 18,02 га тўғри келади. 1 л сувда H_2O нинг моллар сони 25°C да $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997}{18,02} = 55,37$ моль бўлади. Бундан

$$K_{\text{мув}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55,37} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

H_2O ни ўнг томонга ўтказиб, тенгламани соддалаштирамиз:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{мув}} [\text{H}_2\text{O}]$$

Сув деярли ионланмаган молекулалар ҳолида бўлгани учун ионланиш даражасининг ҳар қандай ўзгариши ҳам сув молекула-ларининг концентрациясига жуда кам таъсир қилади. Шунинг учун юқорида тенгламада келтирилган $[\text{H}_2\text{O}]$ нинг миқдори амалда ўзгар-мас деб ҳисобланади. Шу билан бирга $K_{\text{мув}}$ нинг миқдори ҳам ўзгар-масдир. Демак, ҳосил бўлган тенгламанинг ўнг томони, биноба-рин, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ кўпайтма ҳам ўзгармас сондир. Бу ўзгармас миқ-

лор сувнинг ион кўпайтмаси дейилади ва K_{H_2O} билан ифодаланади. Шундай қилиб, $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot 25^\circ C$ да тоза сувда $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-7}$, демак, шу температурада $K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$. Температура кўтарилганда K_{H_2O} миқдори тез ошади.

$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$ тенгламанинг маъноси қуйидагича: H^+ ёки OH^- ионларининг концентрацияси қанчалик ўзгармасин, уларнинг кўпайтмаси ҳар қандай сувли эритмада $25^\circ C$ да 10^{-14} га тенг ўзгармас қийматга эга бўлади.

Агар тоза сувга бирор кислота қўшиб, эритмадаги H^+ ионлари концентрацияси 10^{-7} дан қанча оширилса, $[OH^-]$ ионлари концентрацияси ўшанча камаяди ва 10^{-7} дан кам бўлиб қолади. Демак, кислотали эритмада:

$$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$$

Худди шунга ўхшаш, ишқорий эритмаларда:

$$[OH^-] > 10^{-7} > [H^+]$$

Нейтрал эритмаларда эса:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Демак, ҳар қандай сувли эритмада унинг муҳити қандай бўлишидан қатъий назар, H^+ ионлари ҳам, OH^- ионлари ҳам бўлиши керак.

H^+ ионларининг концентрацияси 1 дан кичик бўлган ҳолларда бу қийматнинг манфий логарифмидан фойдаланиш қулай, у водород кўрсаткич деб аталади ва рН билан ифодаланади:

$$pH = -\lg[H^+]$$

$[H^+] = 10^{-4}$ бўлганда, $pH = -\lg[H^+] = -(-4) = 4$. Агар $[H^+] = 5 \cdot 10^{-10}$ бўлса, $pH = \lg 5 \cdot 10^{-10} = -(0,70 - 10) = 9,30$ бўлади.

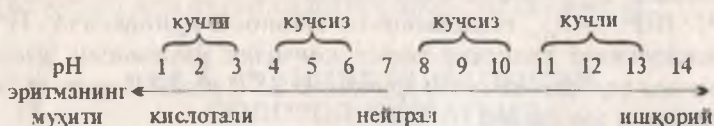
Биринчи эритма ($pH=4$) да $[H^+]$ қиймати 10^{-7} дан катта бўлгани учун кислотали муҳитга эга. Иккинчи эритма $pH=10$ да $[H^+]$ нинг қиймати 10^{-7} дан кичик бўлгани учун бу эритма ишқорий муҳитга эга бўлади.

Демак, кислотали эритмаларда $pH < 7$, ишқорий эритмаларда эса $pH > 7$ ва нейтрал эритмаларда $pH = 7$ бўлади. рН камайиши билан эритманинг кислоталиги ортади, рН ортиши билан эса ишқорийлик ҳам ортиб боради. Масалан, $pH=2$ бўлганда эритманинг муҳити $pH=4$ бўлгандигига нисбатан анча кислотали бўлади, чунки биринчи ҳолда $[H^+]$ ионларининг концентрацияси (10^{-2}) иккинчиси (10^{-4}) га қараганда 100 марта ортиқ. Шунга ўхшаш, $pH=12$ бўлганда эритманинг муҳити $pH=9$ га қараганда анча ишқорийдир. Ҳақиқатан ҳам биринчи ҳолда OH^- ионларининг концентрацияси:

$$\frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2}$$

Иккинчи ҳолда эса у $\frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$ га тенг, яъни 1000 марта кичик.

pH тўғрисидаги айтилганларни қуйидаги схемада кўрсатиш мумкин:



Бу схемада pH нинг четки қийматлари тахминан 1n HCl эритмасидаги ($pH \approx 0$) ва NaOH нинг 1 n эритмасидаги ($pH \approx 14$) водород ионларининг концентрациясига тўғри келади. $pH < 0$ бўлган кислотали эритмалар ва $pH > 14$ бўлган ишқорий эритмалар ҳам бўлиши мумкин, лекин эритмаларнинг кислотали ёки ишқорийлигини 1л эритмадаги кислота ёки ишқорнинг моллар сони билан ифодалаш қабул қилинган.

Водород кўрсаткич билан бир қаторда баъзан гидроксил кўрсаткич pOH ҳам қўлланилади:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Агар $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ тенгламани логарифмласак ва логарифм белгиларини уларнинг тескари ишоралари билан алмаштирсак:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg[10^{-14}]$$

$$-\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) = 14 \lg 10$$

$$pH + pOH = 14 (25^\circ \text{C да}) \text{ ёки } pH = 14 - pOH.$$

Эритмадаги pH нинг қиймати кислотали ва ишқорий эритмаларда ранги турлича бўладиган махсус реактивлар — индикаторлар ёрдамида аниқланади.

Ҳар хил масалаларни ечишда $[H^+]$ ни pH га ва аксинча, pH ни $[H^+]$ га айлантириб ҳисоблашга тўғри келади. Худди шунга ўхшаш, баъзан бирор кислота ёки асоснинг pH қийматини ҳисоблашга тўғри келади ва ҳ.

Бундай ҳисоблашлар билан бир неча мисолда танишиб чиқамиз.

1-мисол. Эритмада $[H^+]$ ионларининг концентрацияси $5 \cdot 10^{-4}$ га тенг. Эритманинг pH ва pOH ни аниқланг.

Ечиш:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = -(\lg 5 + \lg 10^{-4}) = -(0,70 - 4) = 3,30;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3,30 = 10,70.$$

2-мисол. $[H^+]$ қиймати $4,5 \cdot 10^{-11}$ га тенг бўлган эритма учун pH ва pOH ни топинг.

Ечиш:

$$pH = -\lg 4,5 \cdot 10^{-11} = -(0,65 - 11) = 10,35$$

$$pOH = 14 - 10,35 = 3,65$$

3-мисол. $pH = 4,87$ бўлган эритмада $[H^+]$ ва $[OH^-]$ ионларининг концентрацияси нечага тенг.

Ечиш:

$$\lg[H^+] = -pH = -4,87 = -(5 - 0,13) = 5 - 0,13; \text{ бундан } [H^+] = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 7,41 \cdot 10^{-8}$$

4-мисол. HCl нинг $0,003$ н эритмасида pH қанчага тенг?

Ечиш: Маълумки, HCl тўлиқ ионланади. Унинг ҳар бир молекуласи ионланганда битта водород ионини беради, шу сабабли $[H^+] = 3 \cdot 10^{-3}$.

$$\text{Демак, } pH = -\lg 3 \cdot 10^{-3} = -(0,48 - 3) = 2,52$$

5-мисол. $NaOH$ нинг $0,05$ н эритмасида pH қанчага тенг?

Ечиш:

$$[OH^-] = C_{NaOH} = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Демак, } pOH = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(0,70 - 2) = 1,30$$

$$pH = 14 - 1,30 = 12,70.$$

1.9-§. БУФЕР ЭРИТМАЛАР

Кимёвий анализ вақтида чўктириш, эритиш, рангли бирикмалар ҳосил қилиш каби жараёнларда эритмадаги водород ионларининг концентрацияси (pH) ни зарурий қийматда сақлаб туриш керак. Бунинг учун аналитик реакцияларни буфер эритмали муҳитда олиб бориш тавсия этилади. Буферли эритмаларнинг pH қиймати эритма суюлтирилганда ёки концентрацияси оширилганда, аралашмага кислота ёки ишқор қўшилганда ниҳоятда кам ўзгаради.

Кўпчилик аналитик реакцияларда ионларни ажратишда сувли эритмада муҳитни ўзгартирмасдан олиб борилади. Масалан:

1. I, II группа катионларини чўктириш учун $pH = 9,2$ бўлиши шарт.

2. Ba^{2+} ионларини $K_2Cr_2O_7$ билан чўктириш учун $pH = 4 \div 5$ бўлиши керак.

3. Кўпчилик катионларнинг органик реактивлар билан бирикмалари маълум бир pH да ҳосил бўлади. Эритманинг pH ни деярли доимий ўзгартирмай ушлаб туриш учун буфер эритмалар ишлатилади.

Тоза сувга кучли кислота ёки кучли ишқордан оз миқдорда қўшилса, эритманинг рН кескин ўзгаради. Кучсиз асос ва унинг туз аралашмасига оз миқдорда кучли кислота ёки ишқор қўшилса, эритма рН нинг ўзгариши бутунлай бошқача бўлади. Шундай қилиб, эритмада бундай (буфер) аралашманинг бўлиши эритма рН ини ўзгартирадиган ҳар қандай омилларнинг таъсирини камайтириб, ундаги H^+ ва OH^- ионларнинг концентрациясини маълум миқдорда сақлаб туради. Ана шундай эритмалар, аралашмалар, ростловчилар (регулятор) *буфер системалар* дейилади.

Буфер системалар бир вақтнинг ўзида бирор кучсиз кислота ва унинг тузидан, кучсиз асос ва унинг тузидан ёки ўрта кучсиз кислота ва шунга мувофиқ келадиган туз аралашмасидан тайёрланади.

Буфер таъсирининг моҳияти қуйидагича: буфер аралашма таркибига кирган бирикмалардан биттаси водород ионини ва бошқаси гидроксил ионини боғлаб, кучсиз электролитнинг (кислота, сув ёки асос) молекуласини ҳосил қилади.

Агар бир литр сувда 0,01 моль HCl эритилса хлорид кислотанинг 0,01 н эритмаси ҳосил бўлиб, бу эритмада H^+ ионларининг концентрацияси 10^{-2} бўлади. Демак, бунда эритманинг рН и 7 дан ≈ 2 гача камаяди. Бир литр тоза сувда 0,01 моль ўювчи натрий эритилса, эритманинг рН и 14 дан ≈ 12 гача камайишини ҳисоблаб топиш мумкин: $\text{pOH}=2$; $\text{pH}=14-2=12$.

Кучли кислота ва ишқорларнинг жуда суюлтирилган эритмаларига ёки кучсиз кислота ва асосларнинг концентрланган эритмаларига оз миқдорда кучли кислота ёки ишқор қўшилса рН кескин ўзгаради.

Масалан, рНи 5 га тенг бўлган 1 л 10^{-5} М HCl эритмасига 0,01 М HCl қўшилса, эритмадаги кислотанинг умумий концентрацияси $10^{-5} + 10^{-2} = 10^{-3}$ г-ион/моль бўлади ва эритманинг рНи 5 дан 3 гача ўзгаради, яъни икки бирликка камаяди. 1 л 10^{-5} М HCl эритмасига 0,01 моль NaOH қўшилганда NaOH нинг эритмадаги концентрацияси $10^{-2} + 10^{-5} \approx 10^{-3}$ М га тенг бўлади*. Натижада бу эритманинг рОНи 2 га тенг бўлиб, $\text{pH}=12$ бўлади. Демак, ўювчи натрий қўшилиши натижасида эритманинг рНи 7 бирликка ўзгаради.

Кучсиз кислота ва унинг тузи аралашмасига оз миқдорда кучли кислота ёки ишқор қўшилса, рН нинг ўзгариши бутунлай бошқача бўлади. Ҳақиқатан ҳам, концентрациялари 0,1 М бўлган CH_3COOH ва CH_3COONa аралашмасининг бир литрга 0,01 моль HCl қўшилса, эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси, юқорида кўрганимиз каби, кўп ортмайди, чунки бу ионлар эркин

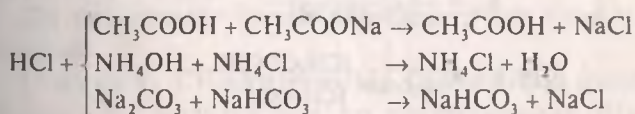
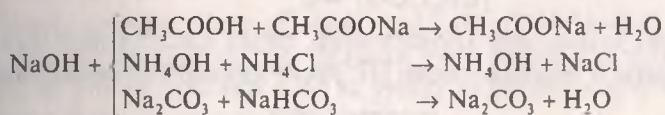
* 10^{-5} М ушбу мисолда NaOH нинг 10^{-5} М HCl ни нейтраллаш учун сарфланадиган миқдори.

ҳолатда қолмасдан, дарҳол тузнинг CH_3COO^- ионлари билан боғланиб, ионланган молекулага айланади.

Шундай қилиб, эритмада кучсиз кислота ва унинг тузи бўлиши эритманинг рНини ўзгартирадиган ҳар қандай омилларнинг таъсирини камайтириб, ундаги H^+ ионларининг концентрациясини маълум миқдорда сақлаб туради. Бундай аралашмалар регулятор ёки *буфер аралашмалар* дейилади. Масалан:

рН	1—2	3—4	4—5	5—6	9—10
буфер аралашмалар	$\begin{cases} \text{HCl} \\ \text{KCl} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{HCOOH} \\ \text{HCOONa} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{CH}_3\text{COONa} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{HPO}_4 \\ \text{NaH}_2\text{PO}_4 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{NH}_4\text{OH} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \end{cases}$

Ҳар қандай буфер эритма аралашмасига фақат аниқ миқдорда кислота ёки асосни қўшиб, эритманинг рН ни доимий (жуда кам ўзгарадиган) сақлаш мумкин. Масалан, буфер аралашмаларга хлорид кислота ёки натрий гидроксиднинг оз миқдорини қўшганда қуйидаги реакция содир бўлади.



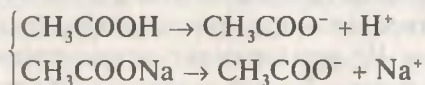
Эритмага кирувчи H^+ ёки OH^- ионлари диссоциланиш даражаси кам бўлган сирка кислота молекулалари ҳолида боғланади, ёки диссоциланмаган сув молекуласига боғланади. Бироқ бу ионларнинг камайиши сирка кислота молекуласининг диссоциланиши ҳисобига тўлдириб турилади. Шундай қилиб, эритманинг рН кислота ёки ишқор қўшилгандан кейин амалда ўзгармайди.

Буфер системалар иккита параметр, яъни ҳосил қилинган рН қиймати ва буфер сигими билан таърифланади. Буфер системанинг рН қиймати ҳақида ва унинг таърифи юқорида айтиб ўтилди. Энди буфер сигими ҳақида тўхталиб ўтамиз. Буфер сигими эритмалар аралашмасининг буферлиги ўлчовидир. Буфер эритманинг буфер сигими қанча катта бўлса, у шунча кўп миқдордаги кислота ёки ишқор таъсиридан ўзининг рН қийматини ўзгартирмай сақлай олади.

1 литр буфер эритмага қўшилганида эритма рНини бир катталиikka ўзгартириш учун сарфланиши керак бўлган кучли кислота ёки асоснинг 2-эквивалентлар сони айти эритманинг буфер сигими деб аталади.

10-§. БУФЕР АРАЛАШМАНИНГ pH ни ҲИСОБЛАШ

Ушбу буфер аралашмани куриб чиқамиз:



CH_3COOH кучсиз кислота бўлганлиги учун эритмада деярли ионланмаган молекулалар ҳолида бўлади. Бундан ташқари, кислотанинг ионланиши бир хил ионли туз иштирокида яна ҳам камаяди. Шунинг учун кислотанинг ионланмаган молекулалари концентрацияси унинг эритмадаги умумий концентрациясига тенг, яъни $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{кисл}}$ деб қабул қилиш мумкин.

Бироқ CH_3COONa тузи тўлиқ диссоциланган, CH_3COOH жуда кам диссоциланган, демак эритмадаги деярли ҳамма CH_3COO^- анионлари тузнинг диссоциланишидан ҳосил бўлади. Тузнинг ҳар бир диссоциланган молекуласи биттадан CH_3COO^- ион бергани учун қуйидагича ёзамиз:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{туз}}$$

Буларнинг ҳаммасини ҳисобга олиб, сирка кислотанинг ионланиш константаси тенгламасидан $[\text{H}^+]$ нинг қийматини аниқлаймиз:

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

ёки

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}$$

Бу тенгламани логарифмлаб, ишораларини тескарисига алмаштираем:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}$$

ёки

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}$$

бўлади. Бу ерда $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, $\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$ кислота кучи кўрсаткичи. Энди кучсиз асослар билан улар тузларининг аралашмасини куриб чиқамиз. Масалан, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Бунда NH_4OH нинг ионланиш константаси тенгламаси:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Бу тенгламадан $[\text{OH}^-]$ нинг қийматини топамиз:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{ACOC}} \frac{C_{\text{ACOC}}}{C_{\text{туз}}}; [\text{OH}^-] = K_{\text{ACOC}} \frac{C_{\text{ACOC}}}{C_{\text{туз}}}$$

Бу тенгламани ҳам логарифмлаб, ишораларини тескарига ал-маштирсак:

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_{\text{ACOC}} - \lg \frac{C_{\text{ACOC}}}{C_{\text{туз}}}$$

ёки

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{ACOC}} - \lg \frac{C_{\text{ACOC}}}{C_{\text{туз}}}$$

Лекин, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ бўлгани учун $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ ёки

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{ACOC}} + \lg \frac{C_{\text{ACOC}}}{C_{\text{туз}}}$$

Тенгламадаги нисбат $\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}$ ёки $\frac{C_{\text{ACOC}}}{C_{\text{туз}}}$ лар 1/10 ёки 10/1 га тенг бўлиши мумкин. Унда $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} \pm 1$ ёки $\text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{кисл}} \pm 1$ бўлади.

Буфер таъсири юқори бўлиши учун буфер аралашмадаги кислота ва унинг тузи ёки асос ва унинг тузининг концентрациялари юқори бўлиши керак (1 М гача).

Шу формулалар билан ҳисоблашга бир неча мисоллар кўриб чиқайлик.

1 - мисол. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ буфер аралашмага ҳар бир моддadan 0,1 мольдан бор, шу аралашманинг pH нини ҳисобланг. Бу pH 1 л аралашмага: а) 0,01 моль HCl; б) 0,01 моль NaOH қўшилганда ва аралашмани сув билан 100 марта суюлтирилганда қандай ўзгаришини кўрсатинг.

Ечиш: Сирка кислота учун $\text{p}K_{\text{кисл}} = 4,76$ экан, бундай ҳолда

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \lg \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} \text{ ёки } \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

Агар бу аралашманинг 1 литрга 0,01 моль HCl қўшилса, у ҳолда 0,01 моль CH_3COONa шунча моль миқдордаги CH_3COOH га айланади. Демак, 1 л 0,1 М CH_3COOH эритмасига 0,01 моль NaOH қўшилса, H^+ ионларининг концентрацияси $0,1 - 0,01 = 0,09$ г-ион/л гача камаяди.

Агар 1 л 0,1 М CH_3COONa эритмасига 0,01 моль NaOH қўшилса, $0,1 : 0,01 = 0,11$ г-ион/л; бундан

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67$$

Худди шунга ўхшаш 1л эритмага 0,01 моль NaOH қўшилса, CH_3COOH шунча моль миқдордаги CH_3COONa га айланади. Бундан:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84$$

Нихоят, эритмани 100 марта суюлтирсак:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76$$

яъни, буфер аралашмаларига оз миқдорда кислота ёки ишқор қўшилганда, шунингдек, эритма суюлтирилганда улар рНни деярли ўзгартирмай сақлаб қолади.

2-мисол. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ буфер аралашмаси таркибида ҳар бир моддадан 0,1 мольдан бор, шу аралашманинг рНни нимага тенг? а) 1л аралашмага 0,01 моль NaOH қўшилганда; б) 1л аралашмага 0,01 моль HCl қўшилганда; в) аралашма сув билан 10 марта суюлтирилганда рН қандай ўзгаради?

Ечиш: Юқоридаги тенгламага биноан

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

ёки

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25$$

0,01 моль HCl қўшилганда $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ қиймати камайиб, 0,09 М га тенг бўлиб қолади. $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ қиймати эса ортиб боради ва 0,11 М га етади.

Демак,

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 9,15$$

1 л аралашмага 0,01 моль NaOH қўшилганда рН қуйидагича бўлади:

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 9,33$$

Эритма 10 марта суюлтирилганда

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,25 \text{ бўлади.}$$

Буфер аралашмаларнинг рНни амалда доимий сақлаб туриш хусусияти уларнинг айрим компонентлари эритмага киритилган

(ёки реакция натижасида ҳосил бўлган) кислота ёки ишқор (асос) ларнинг H^+ ёки OH^- ионларини ўзига боғлаб олишига асосланган.

Буфер аралашманинг бу хусусияти аралашмадаги компонентларнинг концентрациясига боғлиқ. Масалан, агар 0,1 н аммонийли буфер аралашманинг 1 литрига (яъни концентрациялари 0,1 н дан бўлган $NH_4OH + NH_4Cl$ аралашмасига) 0,1 мольдан ортиқча HCl ёки $NaOH$ қушилса, ҳар икки ҳолда ҳам эритманинг pH и кескин ўзгаради. Чунки ундаги NH_4OH ёки NH_4Cl H^+ ёки OH^- ионларини боғлашга етмайди. Бунда эритмага қушилган кучли кислота ёки ишқор ортиб қолди, бу эса pH ни кескин ўзгартиради. Ҳар қандай буфер аралашма фақат маълум бир миқдордаги кислота ёки ишқор қушилгунча pH нинг доимийлигини сақлаб туради, яъни маълум буфер сифимига эга бўлади. Буфер сифими ҳақида илгарироқ айтиб ўтилган эди. Аналитик кимё амалиётида ҳар хил реакциялар ўтказишда буфер аралашмалардан кенг фойдаланилади.

III б о б

КАТИОНЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ

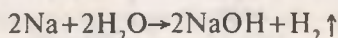
1.11-§. КАТИОНЛАРНИНГ БИРИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИ. I ГРУППА КАТИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА УЛАРНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

Ҳамма катионлар доимий ва ўзига хос хусусиятга эга бўлади. Мазкур хоссалари бўйича ва уларни чуқутира оладиган группа реактивлари қандай таъсир этишига қараб, ҳамма катионлар (сульфид классификацияси асосида) бешта группага бўлинади (3-жадвал).

Биринчи аналитик группага K^+ , Na^+ , NH_4^+ ва Mg^{2+} катионлари киради.

Биринчи группа катионларнинг кўпчилик тузлари сувда яхши эрийди. Бошқа группа катионлари K^+ ва Mg^{2+} катионларини топишга ҳаёқат бергани учун систематик анализда бу катионлар эритмадан бошқа ҳамма катионлар тўлиқ йўқотилгандан кейингина топилади.

Калий ва натрий Д. И. Менделеев даврий системасининг I группа элементлари қаторига кирадиган жуда актив ишқорий металллардир. Улар оддий температурада сув билан реакцияга киришиб, газ ҳолдаги водород ажратиб чиқаради ва тегишли гидроксидлар ҳосил қилади:



Катионларнинг аналитик группаларга бўлиниши

Анал- и- тик груп- палар	Шу группага кирадиган катионлар	Группа реактиви (реагенти)	Ҳосил буладиган бирикмалар	Шу группага хос хусусиятлар
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} ва б.	йуқ	—	Хлоридлари, сульфатлари, сульфидлари, карбонатлари (Mg^{2+} дан ташқари) сувда эрийди.
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ва б.	$(NH_4)_2CO_3$ NH_4OH NH_4Cl	$BaCO_3$ $CaCO_3$ $SrCO_3$	Хлоридлари, сульфидлари сувда, карбонатлари кис- лотада эрийди. Сульфатлари (Ba^{2+}) кислота на ишқорда эрийди, Ba^{2+} дан бошқа.
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ва б.	$(NH_4)_2S$ NH_4OH NH_4Cl	$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, ZnS , FeS , Fe_2S_3 , MnS , CoS , NiS	Хлоридлари, сульфатлари сувда, сульфидлари суюлтирилган кислоталарда эрийди.
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} ва б.	H_2S HCl	CuS , CdS , Bi_2S_3 , HgS , As_2S_3 , As_2S_5 , SnS , SnS_2 , Sb_2S_3	Хлоридлари сувда эрийди, сульфидлари суюлтирилган кислоталарда эримайди.
V	Ag^+ , $[Hg_2]^{+2}$, Pb^{2+} ва б.	HCl	$AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Хлоридлари, сульфидлари сувда, суюлтирилган кислотада эримайди, $PbCl_2$ иссиқ сувда эрийди.

Ишқорий металлларнинг гидроксидлари жуда кучли ишқорлардир. Улар сувдаги эритмаларда ионларга тўлиқ ажралади. Шунинг учун кучли кислоталарнинг натрийли ҳамда калийли тузлари гидролизланмайди ва улар эритмаларининг муҳити нейтрал бўлади; бундай эритмаларнинг рНи уларни тайёрлашда ишлатилган сувнинг рНи билан белгиланади. Кучсиз кислота-ларнинг калийли ёки натрийли тузлари эритмада кучли гидролизланган бўлади ҳамда уларнинг эритмалари ишқорий реакция ($pH > 7$) беради.]

Аммоний гидроксид NH_4OH аммиакнинг сувдаги эритмаси бўлиб, кучсиз асосдир. Унинг 1 н эритмасида аммиакнинг ионланиш даражаси 0,4% га яқин. Шунинг учун кучли кислоталар аммонийли тузларининг эритмалари кислотали реакция беради ($pH < 7$). Масалан, 1 н NH_4Cl эритмасининг рНи 4,6 га тенг.

1.12-§. I ГРУППА КАТИОНЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ

Биринчи аналитик гурппага K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} катионлари киради. Бу гурппа катионларининг ҳаммаси рангсиз, шунинг учун ҳам анион рангли бўлган тақдирдагина (масалан CrO_4^{2-} , MnO_4^- ва б.) уларнинг тузлари ҳам рангли бўлади. Калий, аммонийнинг деярли ҳамма тузлари ва гидроксидлари сувда эрийди. Биринчи гурппа катионлари бир валентликка эга (Mg^{2+} дан ташқари). Бу гурппадаги барча катионларни чуқтирувчи реагент йуқ.

Аммоний тузлари сувдаги эритмаларида гидролизланади, қиздирилганда парчаланиб аммиак $NH_3 \uparrow$ учиб кетади. Аммоний ионларини тузларидан (эритмаларидан) йуқотишда шу хоссасидан фойдаланилади.

4-жадвал

I гурппа катионларининг реакциялари

Реагентлар	Катионлар			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
$NaHC_4H_4O_6$	Оқ кристалл чуқма $KHC_4H_4O_6$	—	Оқ кристалл чуқма $NaHC_4H_4O_6$	—
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	Сариқ кристалл чуқма $K_2Na[Co(NO_2)_6]$	—	Сариқ кристалл чуқма	—
KH_2SbO_4	—	Оқ кристалл чуқма NaH_2SbO_4	Оқ аморф чуқма $HSbO_3$	Оқ кристалл чуқма
$(CH_3COO)_2Zn + (CH_3COO)_2UO_2 + CH_3COOH$	—	Сарғиш кристалл чуқма, рух натрий уранил ацетат	—	—
$KOH, NaOH$	—	—	NH_3 ажралиб чиқади	Оқ аморф чуқма
Несслер реактиви $K_2[HgI_4] + KOH$	—	—	Қизил-қунағир чуқма	Оқ аморф чуқма
Na_2HPO_4 NH_4Cl $+ NH_4OH$ иштирокида	—	—	—	Оқ кристалл чуқма
Оксихинолин	—	—	—	Яшил-сарғиш чуқма
$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl$	—	—	—	—
Аланганинг буялиши	Бинафша	Сариқ	—	—

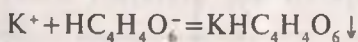
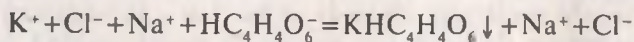
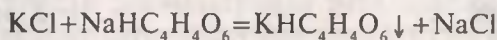
I группа катионларидан Mg^{2+} иони алоҳида ажралиб туради, у даврий системанинг иккинчи группасида жойлашган бўлиб, I ва II аналитик группалар катионлари ўртасида оралиқ ҳолатни эгаллайди. Шу сабабли уни I группага ҳам, II группага ҳам кiritиш мумкин. Mg^{2+} иони биринчи группа катионларидан K^+ , NH_4^+ ва Na^+ дан хоссалари жиҳатдан фарқ қилади. $Mg(OH)_2$ сувда яхши эримайди, кучсиз асослар қаторида туради. $MgCO_3$, $Mg(OH)CO_3$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$ ва $Mg(OH)PO_4$ иккинчи аналитик группа катионларининг тузларига ўхшаб сувда кам эрийди. Лекин у аммоний тузлари иштирокида эрийди. II группа катионлари аммоний карбонат таъсирида NH_4Cl иштирокида чўктирилгани учун Mg^{2+} иони анализ давомида II группа билан чўкмасдан, I группа катионлари билан эритмада қолади. Шунинг учун уни I группа катионлари билан бирга ўрганиш қулай (4-жадвалга қ.).

Ионларнинг хоссасини ва ўзига хос реакцияларини ўрганишда шарт-шароитларга (температура, ионнинг концентрацияси, чўкманинг кислота ва ишқорларда эриш-эримаслиги ва б.) эътибор бериш керак. Чўкмаларнинг кислота ва ишқорларда эриш хусусиятларига алоҳида эътибор берилади. Шунинг учун талабага чўкмани олгандан сўнг унга турли кислоталарнинг (минерал кислоталар ва сирка кислота) таъсирини синаб кўриш ва шунингдек, чўкманинг ишқорларда эрувчанлигини текшириш тавсия этилади.

1.13-§. K^+ ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Реакциялар KCl , K_2SO_4 ёки KNO_3 тузларидан бирортасининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб ўтказилади.

1. Натрий гидротартрат (вино кислотанинг натрийли нордон тузи) $NaHC_4H_4O_6$ калий тузларининг эритмалари билан оқ кристалл чўкма — калий гидротартрат $KHC_4H_4O_6$ ҳосил қилади:



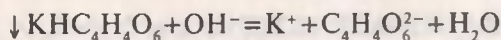
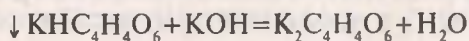
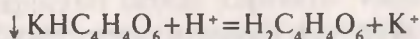
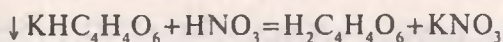
Бу реакциялардан кўриниб туриптики, реакцияда фақат K^+ ва $HC_4H_4O_6^-$ ионларигина иштирок этади, бошқа ҳамма ионларни тенгламадан тушириб қолдириш мумкин.

Реакцияни ўрганиш учун конуссимон пробиркага калий тузи (KCl , KNO_3 ёки K_2SO_4) эритмасидан 4—5 томчи солиб,

$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ эритмасидан шунча томчи қўшилади. Пробиркадаги суюқлик шиша таёқча билан аралаштирилади, сўнгра пробирка сув оқимиға тутиб турилади. Шунда ҳам чўкма тушмаса шиша таёқча билан пробирка деворлари ишқаланади, бунда чўкма ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган чўкма кучли кислоталарда, ишқорларда ва иссиқ сувда эрийди. Фақат CH_3COOH да эримади. Кўпроқ миқдор совуқ сувда ҳам эрийди. $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ тузининг эрувчанлиги бирмунча юқори бўлгани учун реакцияни калий тузларининг юқори концентрацияли рН 5—7 бўлган эритмаларда совуқ шароитда ўтказиш керак.

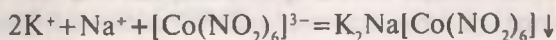
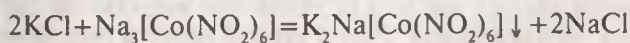
Анализ учун қўлланиладиган эритманинг муҳити нейтрал (ёки жуда кучсиз кислотали) бўлишининг сабаби шундаки, кислотали муҳитда чўкма тартрат кислота ҳосил қилиб эрийди, ишқорий муҳитда ўрта ёки қўшалоқ туз ҳосил бўлади:



Реакция натижасида кўпинча бир оз вақтдан кейин чўкма ажраладиган ўта тўйинган эритма ҳосил бўлади. Ишқалаш, чайқатиш ва шунга ўхшаш механик таъсирлар чўкма ҳосил бўлишини тезлаштиради.

Реакциянинг бажарилиши. 1. Калий тузининг 3—4 томчи эритмасиға шунча реактив ($\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) — натрий гидротартрат қўшилади. Пробиркани совуқ сув оқимида совитиб туриб, шиша таёқча билан пробиркадаги эритма аралаштирилади, пробирка девори ишқаланади, оқ кристалл чўкма ҳосил бўлади.

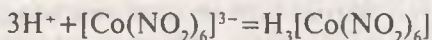
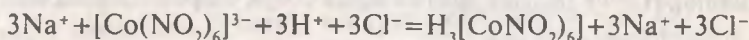
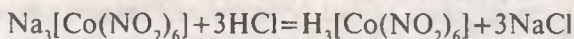
2. Натрий кобальтинитрит — $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ таъсирида калий тузлари эритмаси $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ таркибли сариқ чўкма ҳосил қилади. Калий-натрий гексанитрокобальтит — кобальтнинг (III) валентли комплекс тузи ҳосил бўлади:



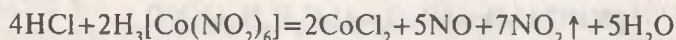
NH_4^+ ҳам худди шундай чўкма ҳосил қилиб, калий ионини топишға халақит беради, шунинг учун реакцияни NH_4^+ ионини иштирокисиз ўтказиш шарт.

Анализ ўтказиш учун янги тайёрланган $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ эритмасини ишлатиш лозим, чунки у сақланганида парчаланиб, пушти

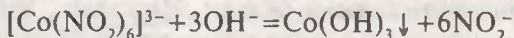
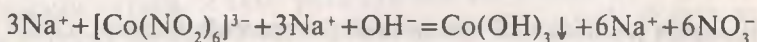
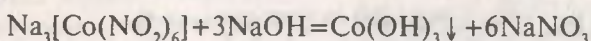
рангли Co^{2+} ионлари ажралиб чиқади. Бундай реактив иш учун яроқсиз кислотали муҳит ҳосил қилади. Сирка кислотали муҳитда реактив ҳам, ҳосил бўлган чўкма ҳам барқарор бўлади. Анализ қилинаётган аралашмада йодидлар бўлса реактив бузилади, чунки содир бўладиган $2\text{J}^- \rightarrow \text{J}_2$ оксидланиш жараёнида реактив таркибидаги нитрит иони қатнашади. Кучли кислотали муҳитда $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ калий иони билан чўкма ҳосил қилмайди, чунки кучсиз гексанитрокобальтат кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ тез парчаланadi ва $\text{Co}(\text{III})$ $\text{Co}(\text{II})$ гача қайтарилади, натижада эритма пушти рангга киради:



Ишқорий муҳитда натрий кобальтинитрит $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ парчаланadi ва $\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow$ чўкмасини ҳосил қилади.



Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага калий тузи эритмасидан 2—3 томчи томизиб, устига шунча миқдорда реактив қўшилади. Реакция етарли даражада сезгир, сариқ рангли чўкма ҳосил бўлади.

Аланганинг бўялиши. Калий тузлари горелканинг кўк алангасини бинафша тусга киритади. Калий тузларига доимо оз миқдорда натрий тузлари аралашган бўлади. Натрий эса алангани сариқ тусга бўяйди. Алангага кўк шиша орқали қаралса, сариқ ранг шишада ютилиб, бинафша ранг яхши кўринади. Шиша таёқча кавшарланган платина ёки нихром симни аввал концентрланган хлорид кислотада ювиб тозаланади. Тозаланган сим KCl эритмасида ёки концентрланган хлорид кислотада ҳўлланиб, калийнинг бирорта қаттиқ тузига тегизилганида, симга кристаллардан бир нечтаси юқиб қолади. Сим горелка алангасининг пастки қисмидан киритилади. Аланга рангининг бўялиши кузатилади.

Микрокристаллоскопик реакция. Шиша пластинка устига калий тузи эритмасидан бир томчи томизилади ва қуригунча горелка алангаси устида буғлатилади. Шиша пластинка совигандан кейин қуруқ ҳолатдаги қолдиқ устига K^+ нинг таркиби $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ бўлган реагентидан бир томчи томизилади. 1 минут ўтгач, ҳосил бўлган

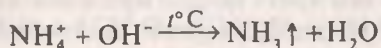
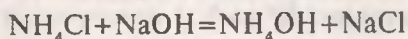


1.15 расм. $K_2PbCu(NO_3)_6$ кристаллари

кристаллар микроскоп остида қаралади. Таркиби $K_2PbCu(NO_3)_6$ бўлган учламчи нитритнинг қора ёки қўнғир рангли куб шаклидаги кристаллари ҳосил бўлади (15-расмга қ.).

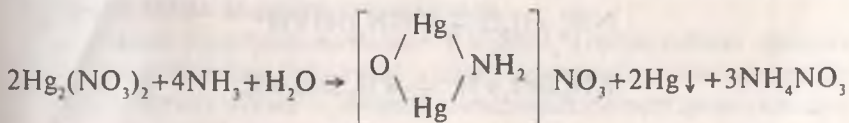
1.14-§. NH_4^+ КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. Уювчи ишқорлар $NaOH$, KOH билан аммоний тузларининг эритмалари қўшиб қиздирилганда газсимон аммиак ажралиб чиқади:



Ажралиб чиқаётган аммиакни ўтқир ҳидидан, намланган қизил лакмус қоғознинг кўкаришидан, концентрланган хлорид кислота билан ҳўлланган шиша таёқча аммиак ажралаётган пробирка оғзига яқинлаштирилганда “оқ тутун” ҳосил бўлишидан, $Hg_2(NO_3)_2$ тузининг эритмаси билан ҳўлланган филтр қоғоз пробиркадан чиқаётган газ таъсирида қорайишидан билиб олиш мумкин.

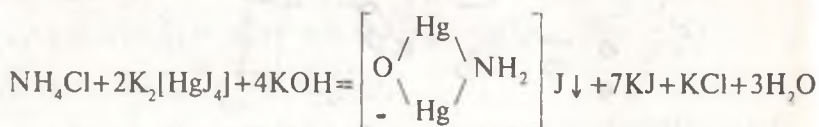
Симоб (I) нитрат тузи билан NH_3 нинг ўзаро таъсирлашув реакцияси қуйидагича боради:



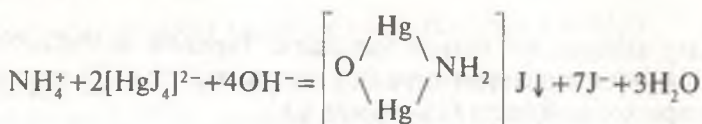
Ҳосил бўлган симоб металли қоғозни қора тусга киритади.

Реакциянинг бажарилиши. Аммоний тузининг 2—3 томчи эритмасига ёки озгина куруқ тузи солинган пробиркага 3—4 томчи ишқор томизилади ва пробирканинг оғзига лакмус қоғоз тутиб турган ҳолда пробирка сув ҳаммомида қиздирилади. Лакмус қоғоз рангининг ўзгаришига эътибор бериш керак, қизил лакмус қоғоз қукаради.

2. Несслер реактиви билан ўтказиладиган реакция. Несслер реактиви — $K_2[HgJ_4] + KOH$ таъсирида NH_4^+ ионлари — аммоний ионлари оксодимеркураммоний йодиднинг қизил-қўнғир чўкмасини ҳосил қилади:



ёки ионли шаклда:

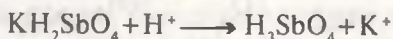
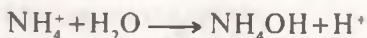


Реакциянинг бажарилиши. Аммоний тузининг 1 томчи эритмасига 1—2 томчи Несслер реактивидан қўшилади. Қизил-қўнғир рангли чўкма ҳосил бўлиши кузатилади. Бу реакция жуда сезгирлиги билан ажралиб туради.

3. NH_4^+ ионининг K^+ ва Na^+ ионлари реактивлари таъсирига муносабати. NH_4^+ ионининг K^+ ва Na^+ ионларини топишда ишлатиладиган реактивлар таъсирига қандай муносабатда бўлишини кўриб чиқамиз. Бу I группа катионларини систематик анализ қилиш йўлини тушуниб олиш учун жуда зарурдир.

а) $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3(Co(NO_2)_6)$ лар NH_4^+ ионлари билан кўриниши K^+ ионлари ҳосил қиладиган чўкмадан фарқ қилмайдиган чўкма ҳосил қилади. Бунга ўзингиз тажриба ўтказиб ишонч ҳосил қилинг. Демак, NH_4^+ нинг бўлиши K^+ ни топишга халақит беради.

б) KH_2SbO_4 аммоний тузлари эритмаси билан реакцияга киришиб, уларнинг эритмалари кислотали бўлгани учун (гидролизлаиши туфайли) оқ аморф чўкма $HSbO_3$ ҳосил қилиши мумкин. Унинг ҳосил бўлиш тенгламаси қуйидагича:

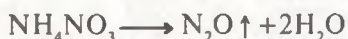
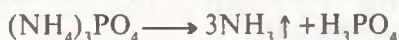
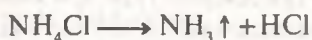


Демак, NH_4^+ нинг бўлиши бу реактив (KH_2SbO_4) билан Na^+ ни топишга ҳам халақит беради.

Лекин уранилацетат билан қилинадиган микрокристаллоскопик реакциядан фойдаланиб, NH_4^+ иштирокида ҳам Na^+ ионини топиш мумкин.

4. NH_4^+ катионини эритмадан йўқотиш. Юқорида кўрдикки, эритмадаги натрий ва калий катионларини аниқлашга NH_4^+ катиони халақит беради.

Шунинг учун Na^+ ва K^+ ни аниқлашда аввало текширилаётган эритмадан озроқ олиб, таркибида NH_4^+ катиони бор-йўқлиги аниқланади, агар эритмада аммоний иони бўлса уни *албатта йўқотиш керак*. Бу ишни амалга оширишда аммоний тузларининг хоссаларидан, яъни улар қиздирилганда парчаланиб, NH_3 учиб кетишидан ёки газсимон моддалар ҳосил бўлишидан фойдаланилади, масалан:



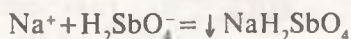
Аммоний ионини гексаметилентетраамин (ёки уротропин) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ шаклида боғлаб йўқотиш ҳам мумкин. Бунинг учун аммоний иони бор эритмага формальдегид (формалин) — CH_2O эритмасини қўшиб, аммоний иони органик бирикма молекуласи $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ҳолида боғланади. Реакция қуйидаги тенглама бўйича боради:

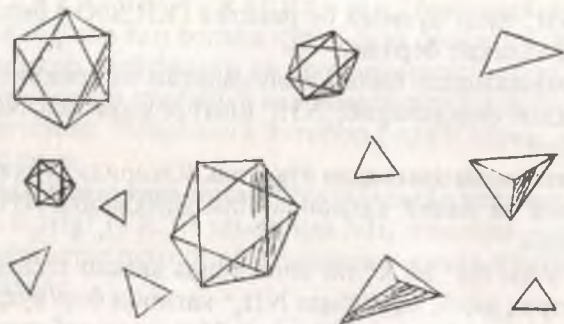


Ҳосил бўлган водород ионларининг концентрацияси камайтириб турилса, реакция тўлиқ боради. Бунинг учун натрий карбонат эритмаси қўшилади, у водород ионларини камайтириш билан бирга, эритмадаги бошқа группа катионларини, Mg^{2+} ионини (агар улар эритмада бўлса) карбонатлар (ёки гидроксиллар) ҳолида чўктиради. Карбонатларни эритиш керак бўлса, эритмага сирка кислота ҳам қўшилади.

Na^+ ионларининг реакциялари. Натрийнинг кўпчилик тузлари суьда эрийди. Шунинг учун Na^+ ионини топишда қийин эрийдиган чўкмалар ҳосил қилишга тўғри келади.

1. *Калий дигидроантимонат* KH_2SbO_4 (ортостибат кислота H_3SbO_4 нинг калийли ўрта тузи) натрий тузларининг эритмалари билан оқ кристалл чўкма — натрий дигидроантимонат ҳосил қилади:



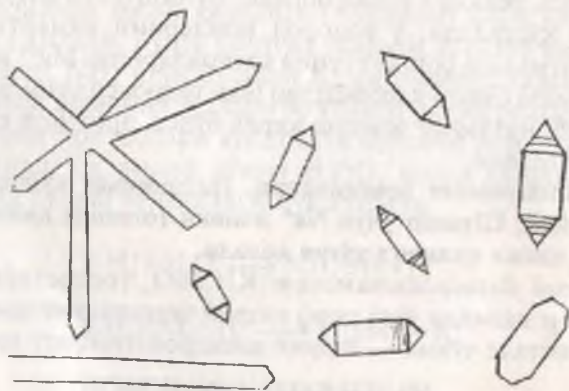


1.16 расм. $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}$ кристаллари

Реакцияни бажариш учун натрий тузи эритмасидан 2—3 томчи олиб, унга реагент эритмасидан худди шунча қўшилади ва шиша таёқча билан аралаштирилади, оқ кристалл чўкма — NaH_2SbO_4 ҳосил бўлади. Аморф чўкма ҳосил бўлса эритмада Na^+ иони бор, деб хулоса чиқариш ярамайди.

2. *Микрокристаллоскопик реакцияда* уранилацетат билан Na^+ ионининг ўзаро таъсиридан натрий уранилацетат кристаллари ҳосил бўлади.

Текшириლაётган натрий тузи эритмасидан бир томчисини шиша пластинка устида буглатиб, қуритилади. Қуруқ қолдиқ совигандан кейин унга бир томчи уранилацетат $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ қўшилади, текширилаётган эритмада Na^+ иони бўлса, бир неча минутдан кейин (натрий уранилацетат) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ кристаллари ҳосил бўлади. Улар микроскопда қўрилганда тўғри тетраэдр ёки октаэдрлар шаклида бўлади (16-расм).

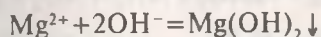
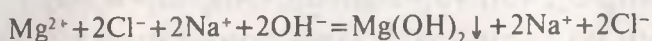
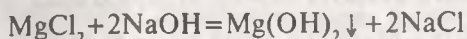


1.17 расм. $\text{CH}_3\text{COOK}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ кристаллари

Натрийни топиш учун қилинадиган юқоридаги реакцияларда шуни назарда тутиш керакки, K^+ ионининг концентрацияси юқори бўлса, у ҳам кристалл ҳолидаги чўкма $CH_3COOK \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ ҳосил қилади. Микроскоп остида текширилганда бу чўкма игнасимон кристалл шаклида бўлади (17-расм).

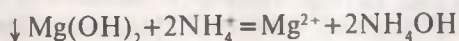
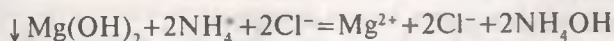
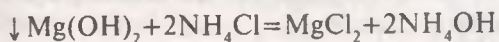
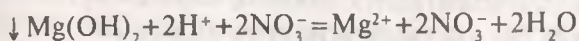
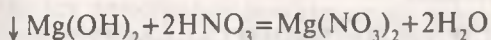
1.15-§. Mg^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. **Ўювчи ишқорлар билан бўладиган реакция.** Ўювчи ишқорлар КОН ёки NaOH магний катионлари билан оқ аморф чўкма ҳосил қилади:



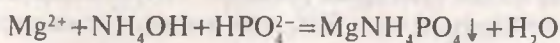
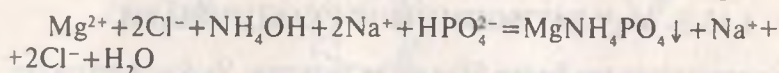
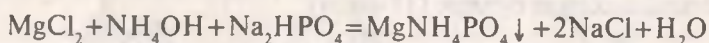
Mg^{2+} катиони ушбу реакция ёрдамида биринчи аналитик группа катионларидан ажратилади, чунки K^+ , Na^+ , NH_4^+ нинг гидроксидлари сувда яхши эрувчандир. Чўктиришда NH_4OH дан фойдаланиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки NH_4OH кучсиз асос бўлиб, эритмада кам диссоциланади ва OH^- ионларининг концентрацияси Mg^{2+} ионини чўктириш учун эритмада етарли бўлмайди.

$Mg(OH)_2$ чўкмаси кислоталарда ва аммоний тузларида эрийди. Бунга сабаб магний гидроксиднинг асос эканлигидир. Бундан ташқари, аммоний тузларининг диссоциланишидан ҳосил бўлган NH_4^+ катиони эритмадаги OH^- ионларини боғлаб, кам диссоциланидиган NH_4OH ҳосил қилади ва эритмадаги OH^- ионлари концентрациясини кескин камайтиради:

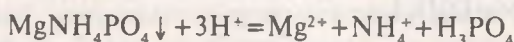
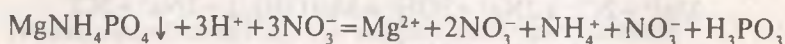
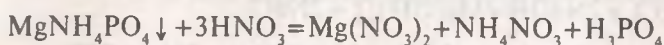


Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага магнийнинг бирор тузи эритмасидан 2—3 томчи олиб, унга ўшанча миқдорда ишқор эритмаси қўшилади. Аморф чўкма ҳосил бўлади. Бошқа пробиркага магний тузи эритмасидан 2 томчи олиб, унга дастлаб 2 томчи NH_4Cl нинг тўйинган эритмасидан, сўнгра 2 томчи NH_4OH эритмасидан томизилади. Чўкма ҳосил бўлмайди.

2. **Натрий гидрофосфат** Na_2HPO_4 магний тузлари билан NH_4OH ва NH_4Cl иштирокида реакцияга киришиб, минерал кислоталарда ва CH_3COOH да эрийдиган қўш туз — магний аммоний фосфат MgNH_4PO_4 нинг оқ кристалл чўкмасини ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган чўкмага кислота таъсир эттирилганда эрийди:

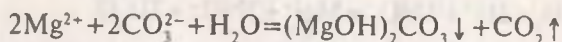
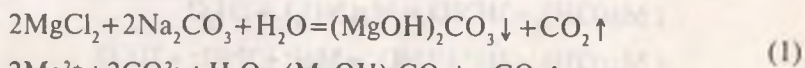


Бу туз 6 молекула сув билан бирга кристалланади; унинг формуласи $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

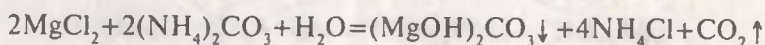
Реакциянинг бажарилиши. Магний тузининг 2—3 томчи эритмасига худди ўшанча миқдорда NH_4OH қўшилади ва ҳосил бўлган чўкма $\text{Mg}(\text{OH})_2$ эригунча аралашмани чайқатиб турган ҳолда NH_4Cl эритмасидан қўшилади.

Тиниқ эритмага Na_2HPO_4 реактивидан 4—5 томчи қўшиб, шиша таёқча билан аралаштириб турилади. Баъзан чўкма ҳосил бўлиши учун 10—15 минут вақт кетади.

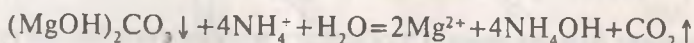
3. **Эрувчан карбонатлар билан бўладиган реакция.** Na_2CO_3 тузининг эритмалари таъсирида Mg^{+2} катиони гидрокси тузлар ҳосил қилиб чўкмага тушади:



Аммоний карбонат таъсирида ҳам магний бор эритмадан магний катиони чўкмага тушади:



Чўкма кислоталарда ҳамда, аммоний тузларида ҳам эрийди:



Агар аралашмада NH_4Cl тузи ҳосил бўлса, тенглама (1) бўйича чўкма умуман ҳосил бўлмайди. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ тузининг аммоний тузларида эрувчанлигидан фойдаланиб, магний катиони иккинчи группа катионларидан ажратилади ва биринчи группа катионлари қаторида ўрганилади.

$$K[A_n B_m] = [A^{i+}]^n \cdot [B^{k-}]^m$$

бу ерда K — мувозанат константаси.

Мувозанат константасини ҳам, дастлабки модданинг берилган температурадаги концентрациясини ҳам ўзгармас деб қабул қилсак, эрувчанлик кўпайтмаси ҳам ўзгармас бўлади:

$$K[A_n B_m] = \mathcal{E}K_{A_n \cdot B_m} = \text{Const}$$

$$\mathcal{E}K_{A_n \cdot B_m} = [A^{i+}]^n \cdot [B^{k-}]^m$$

Масалан, қийин эрийдиган чўкма $Ba_3(PO_4)_2$ учун

$$\mathcal{E}K_{Ba_3(PO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

Модданинг эрувчанлик кўпайтмаси шу модданинг табиатига, температурага ва эритувчига боғлиқ.

Чўкма ҳосил бўлиши ва унинг эриши билан ЭК орасидаги боғланиш. Эрувчанлик қондасига мувофиқ, қийин эрийдиган электролит ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси — «ионлар кўпайтмаси» берилган температурада эрувчанлик кўпайтмасига тенг бўлгандагина эритма шу электролитга нисбатан тўйинган бўлади.

Аксинча, ионлар кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасидан ортиқ бўлса, эритма ўта тўйинган бўлади ва бундай эритмадан эриган модданинг бир қисми вақт ўтиши билан қаттиқ фаза ҳолида ажралади (чўкади).

Ҳақиқатан ҳам электролитнинг ионлар концентрациясини ошириш билан шу электролит ионларининг қаттиқ фаза сиртига чўкиш тезлигини оширамиз. Ионлар кўпайтмасининг қиймати эрувчанлик кўпайтмаси қийматига тенглашганда ҳар иккала тезлик — эриш ва чўкиш тезликлари барабарлашади. Агар ионлар кўпайтмасининг қиймати янада кўпроқ ортиб, эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан ошиб кетса, у ҳолда чўкиш жараёнининг тезлиги эриш жараёнининг тезлигидан ортиб кетади ва эритмадан чўкма ажрала бошлайди. Тўйинган эритма ўта тўйинган эритмага айланади.

Шундай қилиб, қийин эрувчан электролитнинг тўйинган эритмасидаги ионлар концентрациясининг кўпайтмаси аниқ температурада ва босимда доимий қийматга эга бўлади.

Эрувчанлик кўпайтмаси қондасига мувофиқ чўкмалар ҳосил бўлишини тушунтирамиз. Ионлар концентрациясининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасидан кам бўлса, эритма тўйинмаган бўлади.

Аксинча, ионлар концентрациясининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасидан ортиқ бўлса, эритма ўта тўйинган бўлади ва бундай эритмадан эриган модданинг бир қисми вақт ўтиши билан қаттиқ фаза ҳолида ажралади, яъни чўкмага тушади. Тўйинган ва тўйинмаган эритмаларда чўкма ҳосил бўлмайди.

Бирор эритманинг тўйинмаган эритмасини тўйинган ва ҳатто ўта тўйинган эритмага айлантириш мумкин. Бунинг учун унга таркибида шу эритмадаги бирор ион билан бир исмли ион бор электролит қуйиш керак.

Масалан, BaSO_4 эритмасига SO_4^{2-} ион берадиган электролит (масалан H_2SO_4) қўшилса эритмада SO_4^{2-} ионининг миқдори кўпайиб боради ва $[(\text{SO}_4^{2-})][\text{Ba}^{2+}]$ қиймат эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан ортиб кетади, натижада BaSO_4 чўкмага туша бошлайди. Ва, аксинча, бу ионлардан бирортаси камайтирилса, чўкма эриши мумкин.



$$\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-10} \text{ г ион/л, бундан}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,02 \cdot 10^{-5}$$

а) Тўйинган эритмада

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ЭК}_{\text{BaSO}_4}$$

$$1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1,02 \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-10}$$

б) Тўйинмаган эритмада

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] < \text{ЭК}_{\text{BaSO}_4}$$

$$1,02 \cdot 10^{-6} \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} < 1,05 \cdot 10^{-10}$$

в) Ўта тўйинган эритмада

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ЭК}_{\text{BaSO}_4}$$

$$1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} > 1,05 \cdot 10^{-10},$$

яъни ионлар концентрациясининг кўпайтмаси ЭК дан 100 марта катта бўлади.

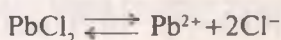
Масалан, қийин эрийдиган чўкма $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ учун

$$\text{ЭК}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Модданинг эрувчанлиги маълум бўлса, ундан фойдаланиб ЭК нинг қийматини ҳисоблаш мумкин. Аксинча, ЭК нинг қийматидан фойдаланиб, модданинг эрувчанлигини (1 л эритмадаги молекулалар ёки граммлар сонини) аниқласа бўлади. Буни мисолларда кўриб чиқамиз.

1-мисол. PbCl_2 тўйинган эритмасининг 1 литрида 25°C да 11 г PbCl_2 борлиги маълум, $\text{ЭК}_{\text{PbCl}_2}$ ни ҳисобланг.

Ечиш: 1 г-моль PbCl_2 — 276 г га тенг, эрувчанлик моль/л билан ифодаланса $11:276=0,039$ ёки $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Бу туз куйидаги тенглама бўйича диссоциланади:



Эритмада PbCl_2 тузи ионлар ҳолатида бўлади. Ионларнинг концентрацияси:

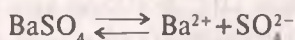
$$[\text{Pb}^{2+}] = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cl}^-] = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л. Демак,}$$

$$\text{ЭК}_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot (7,8 \cdot 10^{-4})^2 = 237,9 \cdot 10^{-6} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

2-мисол. Хона температурасида $\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, BaSO_4 тузининг эрувчанлигини ҳисобланг.

Ечиш: Модданинг моль/л билан ифодаланган изланаётган эрувчанлигини x билан белгилаймиз. BaSO_4 тузининг x молекуласи эритмада ҳар бири x моль/л Ba^{2+} ва x моль/л SO_4^{2-} ионларига диссоциланади:



Демак, $[\text{Ba}^{2+}] = x$ моль/л

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ моль/л}$$

$$\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

BaSO_4 тузининг граммларда ифодаланган эрувчанлиги куйидагича топилади:

1 моль BaSO_4 тузи = 233,4 г келади.

$1,05 \cdot 10^{-5}$ BaSO_4 тузи — x г келади.

$$x = \frac{233,4 \cdot 1,05 \cdot 10^{-5}}{1} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

3-мисол. 25°C да AgCl тўйинган эритмасининг 1 литрида $1,86 \cdot 10^{-3}$ г туз бор. ЭК_{AgCl} ни ҳисобланг.

Ечиш: Аввал AgCl нинг тўйинган эритмаси моляр концентрациясини топамиз. AgCl нинг молекуляр оғирлиги 143,3 га тенглигини эътиборга олиб:

$$C_{\text{AgCl}} = \frac{1,86 \cdot 10^{-3}}{143,3} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

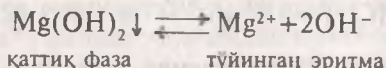
ни ҳосил қиламиз.

Ҳар бир г-моль AgCl эриганда 1 г-моль Ag^+ ва 1 г-моль Cl^- ҳосил бўлгани учун AgCl нинг тўйинган эритмасида бу ионларнинг концентрацияси ҳам шундай бўлади. Демак,

$$\text{ЭК}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (1,3 \cdot 10^{-5}) \cdot (1,3 \cdot 10^{-5}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Чўкмаларнинг эриши. Чўкмаларнинг қисман ёки тўлиқ эриши қуйидаги шароитда мавжуд бўлиши мумкин:

1. Чўкманинг эритмага ўтаётган ионларидан бирини шу ион билан кучсиз электролит ҳосил қилувчи ион таъсирида боғлаш, масалан,



Бундай мувозанат системани ўнгга силжитиш учун кислота ёки аммоний тузлари эритмаларини таъсир эттириш мумкин.

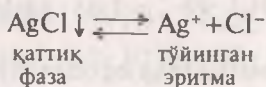
а) кислота таъсирида: $2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

б) аммоний тузи таъсирида: $2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{OH}$

Иккала ҳолатда ҳам OH^- ионлари кучсиз электролитга боғланади. Сув аммоний гидроксидига ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$) қараганда жуда кучсиз электролит ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \cdot 10^{-16}$) бўлгани сабабли Mg(OH)_2 чўкмаси кислота таъсирида кучлироқ эрийди.

2. Чўкма ионларидан бирини кам ионланган (барқарор) комплекс ҳолида боғлаш, бу ҳам чўкманинг эришига сабаб бўлади.

Масалан,



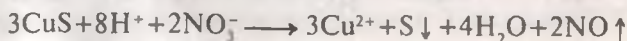
$$\text{ЭК}_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ га тенг.}$$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ва KCN эритмасини қўшиш билан мувозанат системани ўнгга силжитиш мумкин. Кумуш хлорид чўкмаси эришининг сабаби жуда барқарор комплекс ҳосил бўлишидир. Барқарорлик константасининг қиймати:

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = K_6 = 3,5 \cdot 10^{-14}$$

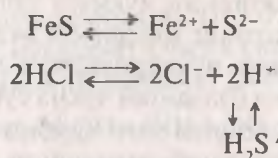
$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{3-} = K_6 = 1 \cdot 10^{-21}$$

3. Ҳар хил оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг бориши натижасида ҳам, кўпинча, чўкма эриб кетиши мумкин. Масалан, CuS нинг эриши қуйидаги тенгламага мувофиқ боради:



Бу реакциядан кўриниб туриптики, олтингугурт ва азот атомларининг оксидланиш даражаси ўзгариши натижасида $\text{CuS} \downarrow$ чўкмаси эрийди.

4. Чўкма ионларидан бири реагент таъсирида газсимон бирикма ҳосил қилади:



5. Водород ионларининг концентрацияси ошганида ҳам чўкмалар эрийди, бунинг сабаби кучсиз электролит — сув ва кислота, шунингдек, барқарор комплекс ионининг ҳосил бўлишидир:

- а) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{CaCrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{CrO}_4$
- в) $\text{PbCl}_2 \downarrow + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}[\text{PbCl}_3]$

6. Кучли электролитларни қўшишда чўкма билан бир исмли ионга эга бўлмаган тузлар (KNO_3 , NaNO_3 , KCl ва б.) чўкмаларининг эриши тезлашади. Қўшиладиган тузнинг концентрацияси қанча катта бўлса чўкманинг эрувчанлиги шунча ортади, буни *туз эффекти* дейилади.

7. Қийин эрийдиган бирикмани яхши эрмайдиган бошқа бирикмага айлантириш билан ҳам чўкмалар эритилади. Масалан, қўрғошин сульфат чўкмасига кўп миқдорда Na_2CO_3 қўшилса, PbCO_3 ни чўкмага тўлиқ ўтказиш мумкин; FeS чўкмасига ZnCl_2 қўшилса, ZnS чўкмаси ҳосил бўлади. Бу ҳолатни реакция схемаси: $\text{FeS} \downarrow + \text{ZnCl}_2 = \text{ZnS} \downarrow + \text{FeCl}_2$ ва чўкмаларнинг эрувчанлик қийматини солиштириш билан ($\mathcal{A}_{\text{ZnS}} = 8,6 \cdot 10^{-14} \text{M} < \mathcal{A}_{\text{FeS}} = 1,94 \cdot 10^{-10}$) тушунтириш мумкин. Эритмадаги S^{2-} иони ZnS ҳолида боғланганда FeS га нисбатан тўйинмаган эритма ҳосил бўлади ва натижада FeS чўкмаси эрийди.

Эрувчанлик кўпайтмаси тенгламасидан модданинг эрувчанлиги формуласини келтириб чиқариш мумкин.

Эрувчанлик кўпайтмаси қанча кичик бўлса, чўкма кам эрийдиган ва, аксинча, қанча катта бўлса, шунча яхши эрийдиган бўлади. Чўкмали электролитларнинг эрувчанлигини эрувчанлик кўпайтмаси ЭК нинг қиймати билан таққослаш мумкин; масалан, қўрғошин ионини хлорид, сульфат ва сульфид ҳолида қўктириш мумкин, уларнинг ЭК ва эрувчанлиги қуйидагича:

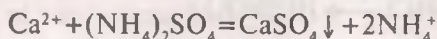
	PbCl_2	PbSO_4	PbS
ЭК	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Э	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-14}$

Келтирилган қўрғошин бирикмаларининг ЭК ва эрувчанлик қийматларига кўра қўрғошин (II) хлорид яхши эрийдиган, қўрғошин (II) сульфид эса энг оз эрийдиган бирикмадир.

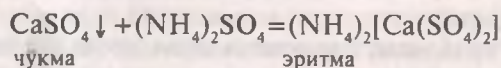
Чўкма ҳосил бўлишига таъсир этувчи омиллар

Чўктирилаётган катионни чўкмага тўлиқ ўтказиш қўшилаётган чўктирувчи реагентнинг миқдорига ва диссоциланиш ёки гидролизланиш даражасига, чўктирилаётган эритма рН нинг қийматига боғлиқ. Агар ҳосил бўладиган чўкма сувда яхши эрувчан бўлса, бирор ионни тўлиқ чўктириш учун чўктирувчи реактивдан мўлроқ, яъни тенглама бўйича талаб этиладиган миқдоридан тахминан 1,5 марта кўпроқ қўшиш керак.

Чўктирувчидан ҳаддан ташқари ортиқча қўшиш ҳам мақсадга мувофиқ эмас, чунки бунинг натижасида асосли эрийдиган моддалар (нордон тузлар ёки комплекс бирикмалар) ҳосил бўлиши учун шароит яратилган бўлади. Масалан, Ca^{2+} ионини чўктиришда $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тузидан реактив сифатида фойдаланилганда:



CaSO_4 чўкмаси ҳосил бўлади. Агар чўкмали эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ реактивидан яна қўшишни давом эттирсак, сувда эрувчан комплекс туз ҳосил бўлади:

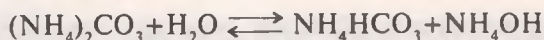


Эрувчанлик кўпайтмаси қондасидан фойдаланиб, чўкма ҳосил бўлиши ва унинг эриши ҳамда эритмада бошқа реакцияларнинг йўналиш шароитларини назарий жиҳатдан исботлаб бериш мумкин.

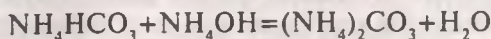
1.18-§. II ГРУППА КАТИОНЛАРИГА ГРУППА РЕАГЕНТИНИНГ ТАЪСИРИ

II группа катионлари CO_3^{2-} ионлари билан сувда эримайдиган тузлар ҳосил қилади. Шу сабабли II группа катионларига группа реактиви сифатида аммоний карбонат ишлатилади. Натрий карбонат ёки калий карбонатни II группа катионларини I группа катионларидан ажратиш учун ишлатиб бўлмайди, чунки улар билан бирга киритилган натрий ёки калий ионлари текшириლაётган эритмада Na^+ ёки K^+ борлиги тўғрисида фикр юритишга ҳалақит беради. Киритилган аммоний ионини эса, дастлабки текшириш пайтида эритманинг бир қисмидан топиш мумкин: I ва II группа катионлари уни топишга ҳалақит бермайди.

Группа реактиви $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ сувдаги эритмаларида кучли гидролизланади:



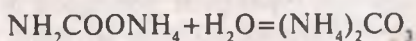
Шунинг учун эритмада II группа катионларини чўктирувчи CO_3^{2-} ионлари билан бир қаторда шу катионлар билан сувда эрийдиган нордон тузлар ҳосил қиладиган HCO_3^- ионлари ҳам бўлади. Шу сабабли уларни чўкма ҳолида тўлиқ ажратиб олиб бўлмайди. Гидролизни тўхтатиш учун эритмага NH_4OH қўшилади. Бунда гидролиз реакциясининг мувозанати чапга силжийди ва аммоний бикарбонат NH_4HCO_3 аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ га айланади:



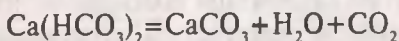
NH_4HCO_3 дан ташқари, аммоний карбонат таркибига яна бошқа модда, яъни $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ дан сув ажралиб чиқишидан ҳосил бўладиган аммоний карбоминат $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ҳам аралашган бўлади:



Эритмани 60—70°C гача қиздирилса, кўрсатилган реакция мувозанати чапга силжийди, аммоний карбоминат $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ сувни бириктиради ва яна аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ га айланади:

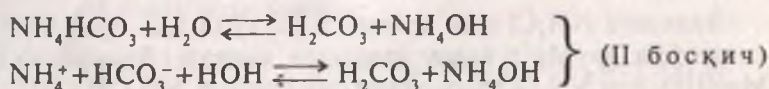
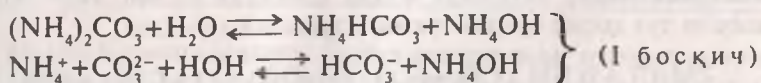


Бундан ташқари, қиздирилганда карбонатларнинг аморф чўкма-лари кристалл чўкмага айланади. Қиздириш ҳосил бўладиган бикарбонатларнинг парчаланишига ҳам ёрдам беради:

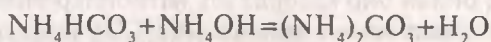


II группа катионларини группа реагенти $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ёрдамида чўктириб, уларни I группа катионларидан батамом ажратиш мумкин, бу жараён ишқорий муҳитда ўтказилади. II группа катионларининг карбонатлари каби кучсиз кислоталарнинг қийин эрийдиган тузларини тўла чўктиришнинг муҳим шартларидан бири эритмада бунинг учун зарурий pH яратишдир.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — аммоний карбонат кучсиз кислота H_2CO_3 ва кучсиз асос NH_4OH дан ҳосил бўлган туз бўлгани учун сувдаги эритмаларда кучли гидролизланади. Гидролизланиш тенгламалари қуйидагича ёзилади:

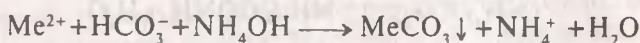


Гидролиз жараёнини тўхтатиш учун эритмага NH_4OH қўшиш мақсадга мувофиқдир. Бунда мувозанат чапга, яъни аммоний карбонатнинг аммоний бикарбонатга айланиш томонига силжийди:

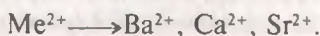


Шу сабабли аммоний карбонат эритмаси, аслини олганда, тахминан эквивалент миқдоридаги NH_4OH билан аммоний тузи NH_4HCO_3 аралашмаси, яъни $\text{pH}=9,2$ бўлган аммонийли буфер аралашма қўшилган эритмадан иборат. $\text{pH}=9,2$ бўлганда II группа катионларининг учала карбонати ҳам амалий жиҳатдан тўла чукади. Карбонатлари сувда эрийдиган K^+ , Na^+ ва NH_4^+ катионлар эса эритмада қолади.

II группа катионларини аммоний карбонат таъсирида чуқтириш реакцияси ушбу тенгламага мувофиқ боради:



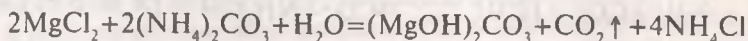
Бу ерда:



Тенгламадан кўриниб туриптики, реакцияда NH_4OH сарфланиб, эритмада NH_4^+ иони йиғилиб қолади. Шунинг учун сотиладиган аммоний карбонатда ҳамма вақт анчагина миқдорда карбаминат бўлади ва у тайёрланадиган эритмадаги HCO_3^- ионнинг концентрациясини бирмунча пасайтиради. Аммо уни эритмадан йўқотиш осон, бунинг учун II группа катионлари тахминан 80° атрофида иситилган эритмадан чуқтирилади: температура кўтарилиши билан юқорида келтирилган реакцияда мувозанат чапга, яъни аммоний карбаминатнинг аммоний карбонатга айланиши томонга силжийди. Қиздириш яна шунинг учун фойдалики, бунда аморф ҳолда чука бошлаган карбонатларнинг кристалл чуқмага айланиши ҳам тезлашади.

Шундай қилиб, II группа катионларини уларнинг группа реагенти таъсирида аммоний хлорид ва аммоний гидроксид иштирокида ($\text{pH}\approx 9,2$ бўлганда), эритмани 80° гача қиздириш йўли билан чуқтириш керак. Бу вақтда CaCO_3 , SrCO_3 ва BaCO_3 чуқмага тушиб, I группа катионлари аммоний тузлари билан бирга эритмада қолади.

Аммоний гидроксид таъсир эттирилганда эркин кислоталар нейтралланади, натижада муҳит ишқорий бўлиб, Mg^{2+} катиони асосли туз ҳосил қилиб чуқмага тушиши мумкин:

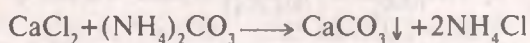


Эритмага NH_4Cl тузи эритмасидан қўшилса, мувозанат чапга силжийди ва Mg^{2+} иони эритмада қолади. Бундан ташқари, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ҳам NH_4Cl таъсирида яхши эрийди. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ара-

лашманинг буфер сифими ортади, чунки NH_4Cl нинг концентрацияси ортади.

Демак, NH_4OH нинг сарфланиши ва NH_4^+ ионининг кўпайиши рН қийматини ўзгартира олмайди.

Группа реагентининг таъсирини ўрганиш учун алоҳида пробиркага BaCl_2 , CaCl_2 ва SrCl_2 эритмаларидан 2—3 томчидан солиб, уларнинг ҳар бирига NH_4OH ва NH_4Cl нинг 2н. эритмасидан 1 томчидан қўшилади ва пробиркани сув ҳаммомида қиздириб туриб $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ эритмаси таъсир эттирилади. Бунда оқ чўкмалар — BaCO_3 , SrCO_3 ва CaCO_3 ҳосил бўлади, масалан:



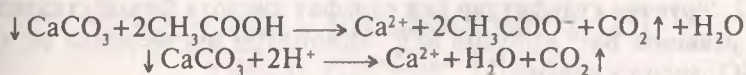
II группа катионларининг реакциялари 8-жадвалда келтирилган.

8-жадвал

II группа катионларининг реакциялари

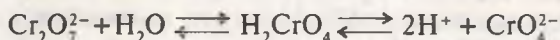
Реагентлар	Катионлар		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	оқ чўкма BaCO_3	оқ чўкма SrCO_3	оқ чўкма CaCO_3
Na_2HPO_4	оқ чўкма BaHPO_4	оқ чўкма SrHPO_4	оқ чўкма CaHPO_4
H_2SO_4 ва эрувчан сульфатлар	оқ чўкма BaSO_4	оқ чўкма SrSO_4	оқ чўкма CaSO_4
CaSO_4	оқ чўкма BaSO_4 шу заҳоти тушади	оқ чўкма SrSO_4 дарҳол тушмайди	
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	оқ чўкма BaC_2O_4	оқ чўкма SrC_2O_4	оқ чўкма CaC_2O_4
K_2CrO_4	сариқ чўкма BaCrO_4	сариқ чўкма SrCrO_4	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{CH}_3\text{COONa}$	BaCrO_4	—	—
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] +$ $+ \text{NH}_4\text{Cl}$	—	—	оқ чўкма $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
аланга рангининг бўйлиши	сарғиш-кўк	оч қизил	қизил гишт рангига киритади

II группа катионларининг карбонатлари осон парчаланадиган кучсиз карбонат кислотанинг тузлари бўлгани сабабли HCl , HNO_3 ва CH_3COOH ларда осон эрийди:



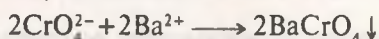
1.19-§. Ba^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. **Калий бихромат билан ўтказиладиган реакция.** Ba^{2+} ионлари билан $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кутилганидек BaCr_2O_7 эмас, балки сариқ чўкма — BaCrO_4 ҳосил қилади. Бунга сабаб шуки, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмасида $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларидан ташқари шу ионларнинг сув билан ўзаро таъсиридан ҳосил бўладиган оз миқдордаги CrO_4^{2-} ионлари ҳам бўлади:

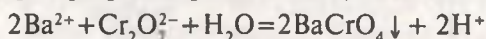
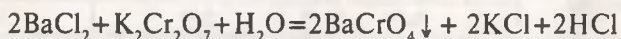


$$K_{\text{HCrO}_4^{2-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4]} = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

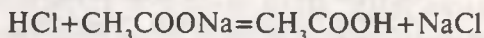
Аммо CrO_4^{2-} ионларининг концентрацияси BaCrO_4 нинг эрувчанлик кўпайтмаси BaCr_2O_7 нинг эрувчанлик кўпайтмасидан олдинроқ ўз қийматига етиши учун етарли бўлади. Шунинг учун ҳам олдиндан BaCrO_4 чўкмага тушади:



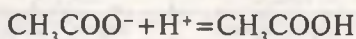
Реакциянинг умумий тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



BaCrO_4 чўкмаси кучли кислоталарда эрийди, аммо CH_3COOH да эримайди. Реакциянинг амалга ошиш жараёнида кучли кислота (HCl) ҳосил бўлиши туфайли BaCrO_4 чўкмаси эрийди, яъни чўкмага тўлиқ тушмайди. Чўктиришни CH_3COONa иштирокида олиб борилса, кучсиз сирка кислота ҳосил бўлади:



ёки

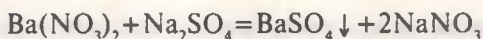


BaCrO_4 чўкмаси CH_3COOH да эримайди. CH_3COONa тузи билан ҳосил бўлган CH_3COOH аралашмаси $\text{pH} \approx 5$ бўлган буфер аралашма ҳосил қилиб, натижада BaCrO_4 тўлиқ чўқади.

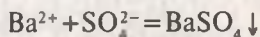
Sr^{2+} ва Ca^{2+} ионлари $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ билан чўкма ҳосил қилмайди ва Ba^{2+} ни топишда ҳалақит бермайди. Бу реакция фақат Ba^{2+} ни топиш учунгина эмас, балки уни Ca^{2+} ва Sr^{2+} ионларидан ажратишда ҳам қўлланилади.

Реакциянинг бажарилиши. Барий тузининг 2—3 томчи эритмасига 1—2 томчи CH_3COONa эритмасидан ва 2—3 томчи калий бихромат эритмасидан қўшилади, сариқ чўкма BaCrO_4 ҳосил бўлади.

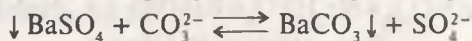
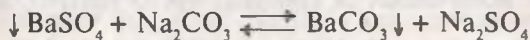
2. **Эрувчан сульфатлар ёки сульфат кислота билан ўтказиладиган реакция.** Ba^{2+} ионлари SO_4^{2-} анионлари иштирокида оқ чўкма BaSO_4 ҳосил қилади:



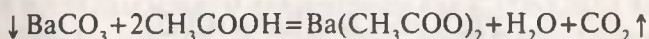
ёки



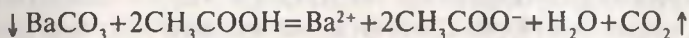
BaSO_4 чўкмасы кислоталарда (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) эримайди. Текшириляётган эритмада BaSO_4 нинг чўкма ҳолида бўлиши баъзан анализи қийинлаштиради. Бунда аввало чўкма ажратиб олинади, кейин сувда эрувчан ҳолатга ўтказилади. Ана шу мақсадда чўкмага Na_2CO_3 тузининг тўйинган эритмасидан қўшилади ва аралашма қиздирилади:



Реакция қайтар бўлганлиги учун чўкма устидаги эритмани бир неча марта янгилаш керак (Na_2CO_3 реакция муҳитидан йўқотилса мувозанат ўнгга силжийди). Ҳосил қилинган BaCO_3 чўкмани CH_3COOH да эритиш мумкин:



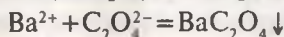
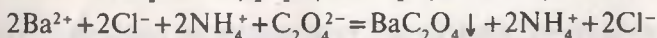
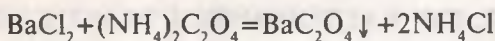
ёки



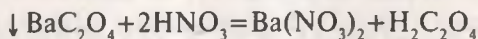
Барий сульфатни куруқ усулда ҳам BaCO_3 га айлантириш мумкин. Бунинг учун BaSO_4 5—6 ҳисса кўп миқдордаги Na_2CO_3 ва K_2CO_3 тузлари аралашмаси билан тигелда суюқлантирилади, сўнгра аралашма совитилади, сувда ювилади. Бунда ҳосил бўлган Na_2SO_4 ва K_2SO_4 ортиқча миқдордаги Na_2CO_3 ва K_2CO_3 билан биргаликда сувда эриб кетади, BaCO_3 эса чўкмада қолади. Чўкма эритмадан ажратилади, сув билан ювилади ва CH_3COOH да эритилади.

Реакциянинг бажарилиши. Барий тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи сульфат кислота эритмаси (ёки эрувчан сульфат K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тузлардан бирортаси) қўшилади. Реакция натижасида оқ чўкма BaSO_4 ҳосил бўлади.

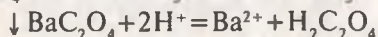
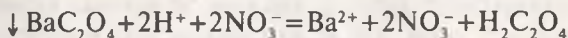
3. Аммоний оксалат билан ўтказиладиган реакция. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ тузи Ba^{2+} ионлари билан оқ чўкма BaC_2O_4 ҳосил қилади:



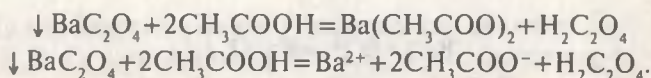
Чўкма HCl ва HNO_3 кислоталарда эрийди:



ёки

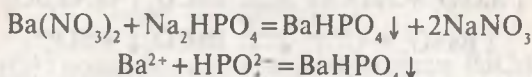


Қиздирилганда эса концентранган сирка кислотада ҳам эрийди:

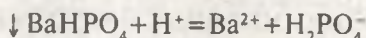


Реакциянинг бажарилиши. Барий тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи аммоний оксалат қўшилади. Натижада барий оксалат BaC_2O_4 оқ чўкма ҳолида тушади.

4. **Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 билан бўладиган реакция.** Na_2HPO_4 Ba^{2+} иони билан оқ кристалл чўкма BaHPO_4 ҳосил қилади:

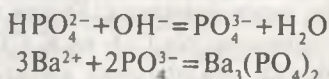


Барий гидрофосфат BaHPO_4 чўкмаси минерал кислоталарда (HCl ва HNO_3), қиздирилганда эса сирка кислотада ҳам эрийди; бунда кам диссоциланадиган H_2PO_4^- ионлари ҳосил бўлади:



Натрий гидрофосфат тузи Na_2HPO_4 Ca^{2+} ва Sr^{2+} ионлари билан ҳам оқ чўкма SrHPO_4 ва CaHPO_4 ҳосил қилади. Улар ҳам кислота-ларда эрийди.

Агар реакция ишқор ёки аммиак иштирокида олиб борилса, HPO_4^{2-} ионлари PO_4^{3-} га айланади ва ўрта туз чўкмага тушади:

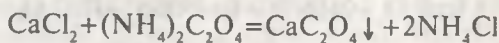


Реакциянинг бажарилиши. Барий тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи Na_2HPO_4 эритмаси қўшилади: оқ кристалл чўкма ҳосил бўлади.

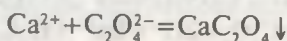
5. **Аланганинг бўялиши.** Барийнинг учувчан тузлари BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ горелканинг рангсиз алангасини сарғиш-яшил тусга киритади.

1.20-§. Ca^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. **Аммоний оксалат билан ўтказиладиган реакция.** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан Ca^{2+} иони минерал кислоталарда эрийдиган, лекин сирка кислотада эрмайдиган оқ чўкма — кальций оксалат CaC_2O_4 ҳосил қилади:



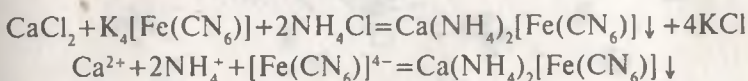
ёки



Ca^{2+} ионининг ана шу муҳим сифат реакциясига эритмада $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан худди шундай чўкма ҳосил қилувчи Ba^{2+} ва Sr^{2+} ионларининг бўлиши халақит беради.

Реакциянинг бажарилиши. Кальций тузининг 1—2 томчи эритмасига аммоний оксалат эритмасидан 1—2 томчи қўшилади. Реакция натижасида оқ чўкма CaC_2O_4 — кальций оксалат ҳосил бўлади.

2. Калий гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ билан ўтказиладиган реакция. Бу комплекс туз аммонийли буфер аралашма иштирокида Ca^{2+} катиони билан оқ чўкма — кальций аммоний гексацианоферрат ҳосил қилади:

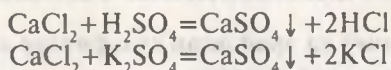


Чўкма минерал кислоталарда эрийди, CH_3COOH да эримайди.

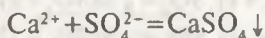
Барий иони ҳам маълум концентрацияда $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ таъсирида чўкма бериши мумкин. Шунинг учун эритмада Ba^{2+} иони бўлса, бу реакциядан Ca^{2+} ни топиш учун фойдаланиб бўлмайди, Sr^{2+} иони эса бу реактив таъсирида чўкмага тушмайди.

Реакциянинг бажарилиши. Кальций тузининг 1—2 томчи эритмасига 2 томчи NH_4Cl ва 2 томчи NH_4OH эритмасидан (буфер аралашма) қўшилади ва $\text{pH} \approx 9$ да иситилади. Сўнгра калий гексацианоферрат (II) нинг янги тайёрланган тўйинган эритмасидан 3—4 томчи қўшилади. Оқ чўкма $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ тушади.

3. Сульфат кислота ва эрувчан сульфатлар билан ўтказиладиган реакция. Кальций тузларининг анча юқори концентрацияли эритмалари SO_4^{2-} иони иштирокида оқ чўкма — CaSO_4 ҳосил қилади:



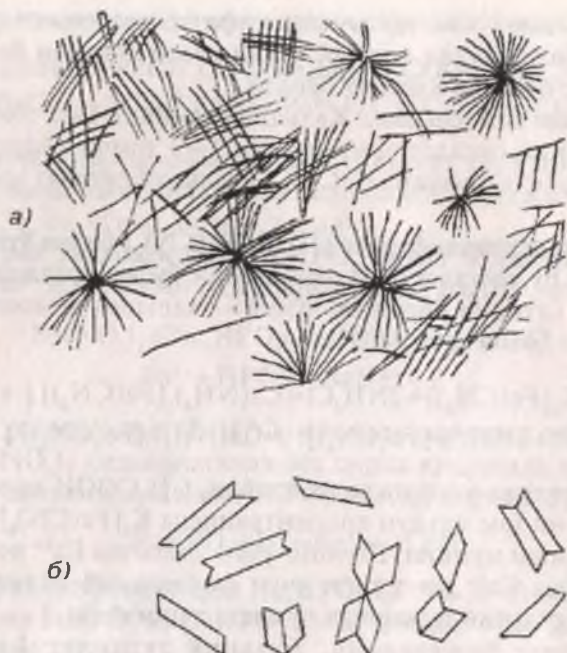
ёки



Чўкма $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ да эрийди ва $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ комплекс тузини ҳосил қилади. Лекин Ba^{2+} ва Sr^{2+} бундай туз ҳосил қилмайди.

Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага кальций тузи эритмасидан 5—6 томчи солинади ва у 1—2 томчи қолгунча буглатилади, сўнгра реактив (K_2SO_4) эритмасидан 1—2 томчи қўшилади, бунда эритма лойқаланади.

Микрорекристаллоскопик реакция. Шиша пластинкада кальций тузи эритмасининг бир томчисига H_2SO_4 нинг 2 н эритмасидан бир томчи таъсир эттирилади ва томчи атрофида хошия ҳосил

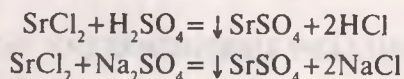


1.18-расм. Суюлтирилган эритмаларда ҳосил бўладиган $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллари: а — суюлтирилган; б — концентрланган.

бўлгунча аста-секин буглатилади. Ҳосил бўлган гипс кристаллари $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмадаги Ca^{2+} ионининг концентрациясига қараб 1.18-расмда кўрсатилган шаклда бўлади.

1.21-§. Sr^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. Сульфат кислота ва эрийдиган сульфатлар кислоталарда эриймайдиган оқ чўкма ҳосил қилади:



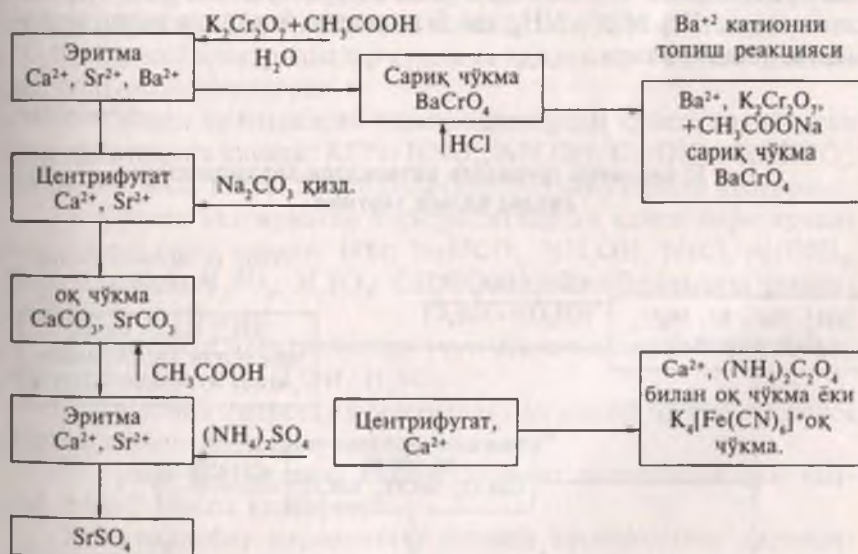
2. Микрокристаллоскопик реакция. Текшириляётган стронций тузи эритмасининг бир томчиси шиша пластинкада қуригунча буглатилади. Қуруқ қолдиқ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ нинг 2% ли бир томчи эритма-сида эритилади ва яна қуригунча буглатилади. Совитилгандан кейин CH_3COOH нинг 0,5 н эритмасидан 2 томчи қўшилади ва ҳосил бўлган тиниқ эритмага KNO_3 нинг кристалларидан бир нечаси ташланади. Бир неча минут ўтгандан кейин томчининг четларида учламчи нитрит $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$ нинг куб шаклига эга бўлган кўкиш-яшил майда кристаллари ҳосил бўлади, (1.19-расм).



1.19-расм. $K_2SrCu(NO_3)_6$ кристаллари

9-жадвал

II аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби схемаси



I ва II группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби.

1. Дастлабки текширишлар:

- NH_4^+ ни топиш, 1.14-§ га қ.
- II группа сульфатлари бор-йўқлигини текшириб кўриш, 1.18-§ га қ. Агар чўкма $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ ҳолида бўлса унда унга

Na_2CO_3 таъсирида сульфатлар карбонатларга айлантирилади, ювилади, CH_3COOH да эритилади. 8-жадвалда берилган реакциялар бўйича Ba^{+2} , Sr^{+2} ва Ca^{+2} бор-йўқлиги аниқланади.

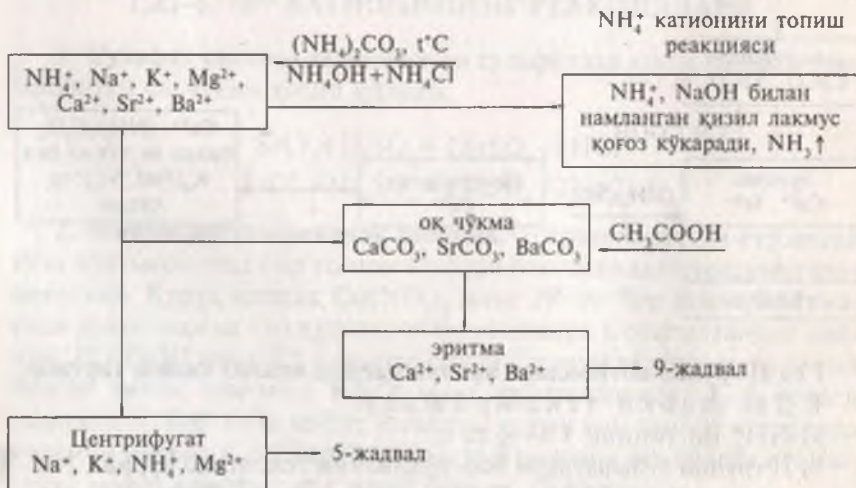
2. Чўкмани эритиш ва I группа катионларини II группа катионларидан ажратиш.

$\text{pH} \approx 9,2$ бўлганда NH_4OH ва NH_4Cl иштирокида эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ таъсир эттирилади, агар эритмада II группа катионлари бўлса, улар чўкмага тушади, Ba^{+2} , Ca^{+2} ва Sr^{+2} катионларини янада тўла чўктириш учун эритмани қиздириб, яна реактив $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ қўшилади. Чўкмада катионлар BaCO_3 , CaCO_3 ва SrCO_3 ҳолида бўлади. Чўкмага CH_3COOH таъсир эттириб, Ba^{2+} ионини топиш учун унга CH_3COONa иштирокида $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ($\text{pH} \approx 4-5$) таъсир эттирилади. Агар эритмада барий катиони бўлса $\text{BaCrO}_4 \downarrow$ сариқ чўкма тушади. Эритмада эса Sr^{+2} ва $\text{Ca}^{+2}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ ионлари қолади. Ортиқча Na_2CO_3 таъсир эттириб, Ca^{+2} ва Sr^{+2} ионларини CaCO_3 ва SrCO_3 ҳолига ўтказамиз ва CH_3COOH таъсирида чўкмани эритамиз.

Sr^{+2} ни аниқлаш учун эритмага ортиқча $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ таъсир эттирамиз. Агар эритмада стронций катиони бўлса, SrSO_4 — оқ чўкма ҳосил бўлади, эритмада Ca^{+2} иони қолади. Ca^{+2} ни топиш учун $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсир эттирилади, агар оқ чўкма CaC_2O_4 тушса, демак эритмада Ca^{+2} иони бор бўлади. Эритмада қолган I группа катионлари: K^+ , Mg^{+2} , NH_4^+ ни 5-жадвалда берилган реакциялар бўйича текширилади.

10-жадвал

I ва II аналитик группалар катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби



1.22-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Сифат анализининг вазифаси нимадан иборат?
2. Сифат анализда ишлатиладиган реакцияларга қўйиладиган талаблар.
3. Аналитик реакцияларни олиб бориш шарт-шароитлари. Реакция мисолида тушунтиринг.
4. Реактив, реагент, группа реагенти тўғрисида тушунча беринг. Мисоллар билан ифодаланг.
5. Қандай аналитик реакциялар умумий ва қандайлари шу катионга хос дейилади? Уларни мисол билан тушунтиринг.
6. Ўзига хос аналитик реакцияларга мисол келтиринг. Реакцияларни молекуляр ва ионли ҳолда ёзинг.
7. Қайтар ва қайтмас реакциялар. Анализда қўлланилиши. Реакцияларни тенгламалари билан ифодаланг.
8. Кимёвий мувозанат ҳолати деганда нима тушунилади? Мисол келтиринг.
9. Массалар таъсири қонуни. Математик ифодасини келтиринг. Ba^{2+} ионининг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ билан реакцияси асосида тушунтиринг.
10. Электродитлар. Кучли ва кучсиз электролитлар. Диссоциланиш даражаси. Диссоциланиш константаси K . Мисол келтиринг.
11. Қандай электролитлар кучли ва қандайлари кучсиз дейилади? Мисоллар келтиринг.
12. Қуйида келтирилган электролитлардан қайси бири кучли электролитларга киради: KCN , HNO_3 , NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Na_2HPO_4 , HCN , HJ , KCl , KOH ? Диссоциланиш тенгламаларини келтиринг.
13. Қуйида келтирилган электролитлардан қайси бири кучсиз электролитларга киради: HBr , NaHCO_3 , NH_4OH , NaCl , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2S , H_2SO_4 , H_2SO_3 , CH_3COOH ? Диссоциланиш тенгламаларини келтиринг.
14. Қуйидаги электролитлар учун диссоциланиш константаси ифодасини ёзинг: NH_4OH , H_2SO_3 .
15. Аммоний гидроксид эритмасига аммоний нитрат қўшилса диссоциланиш даражаси қандай ўзгаради?
16. Сувли эритмаларда кислоталарнинг диссоциланиши қандай ўтади? Мисол келтиринг.
17. Ортофосфат кислотанинг сувдаги электролитик диссоциланиш тенгламасини ёзинг. Ҳар бир босқичи учун диссоциланиш константаси қийматини топинг.
18. CH_3COOH нинг электролитик диссоциланиш константасининг математик ифодаси қандай?
19. Кам эрувчан бирикмаларнинг эрувчанлигига температура, pH , бир исмли ионлар ва бошқа электролитлар қандай таъсир кўрсатади?

20. Кучсиз кислотали эритмада водород ионининг концентрацияси ва рНни ҳисобланг.

21. Кучли кислота ва кучли асос эритмасида водород ионининг концентрацияси ва рН қандай ҳисобланади?

22. Диссоциланиш константаси деганда нима тушунилади, у диссоциланиш даражасидан нима билан фарқ қилади ва нималарга боғлиқ бўлади?

23. Сирка кислотанинг диссоциланиш даражаси унга натрий ацетат қўшилганда қандай ўзгаради?

24. рН — водород кўрсаткич ҳақида гапириб беринг. Унинг анализдаги аҳамияти. Мисол билан тушунтиринг.

25. Эритмадаги $[H^+]$ ва $[OH^-]$ ўртасида қандай математик боғланиш бор?

26. Сувнинг диссоциланиш константаси ва ион кўпайтмасининг ифодаларини ёзинг. рН тушунчасини асослаб беринг.

27. Эритмада $[H^+] = 10^{-5}$. Бу қандай эритма? Унинг рН қанчага тенг?

28. Агар $[OH^-]$ концентрацияси 10^{-8} га тенг бўлса $[H^+]$ концентрацияси ва эритманинг рН ини ҳисоблаб топинг.

29. Эритмада $[H^+] = 10^{-8}$. Бу қандай эритма? рН ва рОНни топинг.

30. Эритмада $[H^+] = 10^{-6}$. Бу эритмада $[OH^-]$ қанчага тенг? Эритманинг рН ва рОНни топинг.

31. Буфер эритмаларни тушунтириб беринг. Мисоллар келтиринг. Кислотали, ишқорий буфер эритмалар, уларнинг анализдаги аҳамияти. Мисоллар билан изоҳланг.

32. Буфер эритмалар қандай хоссага эга ва бу хоссаларига нима сабаб бўлади?

33. Буфер эритманинг рН ва буфер сиғими нимага боғлиқ?

34. Эритманинг рН қийматини: а) 8—10; б) 4—6; в) 3—5 га тенг қилиб сақлаб туриш учун қандай буфер эритма қўллаш керак?

35. Ацетат буфер эритмасига HCl, NaOH дан ўртача миқдорда қўшилгандаги жараён механизмини тушунтириб беринг.

36. Аммонийли буфер эритманинг $[H^+]$ ҳисоблаш формуласини келтириб чиқаринг.

37. Эрувчанлик кўпайтмаси ЭК нимадан иборат, унинг анализдаги аҳамияти. Мисол келтиринг.

38. Таркибида бир хил концентрацияли барий ва кальций ионлари бўлган эритмага H_2SO_4 эритмасидан қўшилганда биринчи навбатда қандай чўкма тушади? Реакция тенгламасини ёзинг. ЭК билан ифодаланг.

39. $CaSO_4$, $BaSO_4$ қаторда бирикмаларнинг эрувчанлиги ортиб боришининг сабаби нимада?

40. Таркибида бир хил миқдордаги Ba^{2+} , Ca^{2+} ионлари бўлган эритмага аста-секин H_2SO_4 қўшилганда сульфат чўкмаси қандай тартибда тушиши мумкин? ЭК билан тушунтиринг.

41. Агар $\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ бўлса, BaSO_4 нинг г/л даги эрувчанлигини ҳисоблаб чиқинг.

42. Агар $\text{ЭК}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ бўлса, CaCO_3 эрувчанлигини топинг.

43. Барий сульфат ва кальций фосфат учун ЭК нинг ифодасини ёзинг.

44. NH_4^+ ионининг Несслер реактиви ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) билан ўзаро таъсир реакцияси тенгламасини ёзинг.

45. I аналитик группа катионларининг аралашмасига Несслер реактиви таъсир эттирилганда чўкма ҳосил бўлди. Калий ионини топишдан олдин бу эритмадан нимани йўқотиш керак? Реакция тенгламаларини ёзинг.

46. Аммоний тузлари иштирокида магний иони нима учун магний гидроксид шаклида чўкмага тушмайди?

47. NH_4^+ ионини ҳамма ионлар иштирокида қандай ўзига хос реактив билан аниқлаш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.

48. Аммоний ионини аниқлаш реакциясининг молекуляр ва ионли тенгламаларини ёзинг.

49. NH_4^+ иони иштирокида K^+ иони қандай топилади? Реакция тенгламасини ёзинг.

50. I аналитик группа катионларининг группа реагенти борми?

51. Текширилаётган эритма Несслер реактиви таъсирида қизил-кўнгир чўкма ҳосил қилади. Бу эритмада қандай ион борлигини кўрсатади?

52. I аналитик группа катионлари аралашмасига NaOH қўшиб иситилди. Ажралиб чиққан газ ҳўл қизил лакмус қоғозни кўкартиради. Бу аралашмада қандай катион борлигини билдиради? Реакция тенгламасини ёзинг.

53. K^+ ионини аниқлашда шу ионга хос реакция тенгламасини келтиринг.

54. Калий ва аммоний ионларининг аналитик хоссаси ўхшашлигига сабаб нима? Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

55. K^+ ионини топишда қандай реактивлардан фойдаланиш мумкин? Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

56. I группа катионлари аралашмасининг эритмасига $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ қўшилганда сариқ кристалл чўкма тушади. Қандай катион чўкма беради? Реакция тенгламасини ёзинг.

57. $\text{KCl} + \text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$ муҳит кучсиз кислотали бўлиши учун қандай буфер эритмадан фойдаланиш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.

58. K^+ ионини $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ таъсирида топишга аммоний тузлари нима учун халақит беради? Реакция тенгламасини ёзинг.

59. Калий ионини топишда қандай реакциядан фойдаланилади?

60. Na_2HPO_4 ва NaH_2PO_4 эритмалари аралашмасининг буфер хоссалари борми? Кўрсатилган аралашма ўртача миқдорда кучли кислота, кучли асос билан ўзаро таъсирлашиш механизмини тушунтириб беринг.

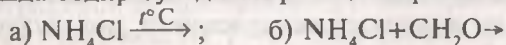
61. Na_2HPO_4 реагенти билан Mg^{2+} ионини аниқлашда қандай шароит яратиш керак? Реакция тенгламасини ёзинг.

62. $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ реакцияни кучсиз ишқорий муҳитда олиб бориш учун қандай буфер эритма ишлатиш керак? Реакция тенгламасини ёзинг.

63. Нима учун магний гидроксиди ва карбонатлари аммоний тузларида эришини тушунтириб беринг? Реакция тенгламасини ёзинг.

64. I аналитик группа катионлари бўлган эритмага Na_2HPO_4 ва NH_4Cl қўшиб, сўнгга NH_4OH билан нейтралланди. Оқ кристалл чўкма тушди. Бунда қайси катион топилади? Реакция тенгламасини ёзинг.

65. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 ларни қиздиришда ва йўқотишда содир бўладиган реакциялар тенгламаларини ёзинг:



66. Эритмада NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ионлар борлигини қандай реакция ёрдамида исботлаш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.

67. K^+ , NH_4^+ катионларини қайси реакция ёрдамида фарқлаш мумкин? Шу реакциялар тенгламаларини ёзинг.

68. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ қайси эритувчида энг кўп ва қайси бирида энг кам эрийди: а) сувда, б) аммоний гидроксид эритмасида, в) аммоний тузларида, г) минерал кислоталарда.

69. Нима учун I группа катионларининг группа реагенти йўқ?

70. II группа катионларини I группа катионларидан ажратиш учун қайси реагент ишлатилиши мумкин? Реакция тенгламаси билан кўрсатинг.

71. II аналитик группа катионларини $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ таъсирида тўла чўктириш учун реакцияни қандай шароитда олиб бориш керак? Реакция тенгламаларини ёзинг.

72. Нима учун II аналитик группа катионларининг карбонатларини эритиш учун одатда CH_3COOH дан фойдаланилади? Реакция тенгламасини ёзинг.

73. II группа катионлардан қайси бири $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан оқ чўкма ҳосил қилади? Тенгламани келтиринг.

74. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ нинг суви эритмасида қандай мувозанат системалар бор? II аналитик группа катионларини чўктиришда нима учун эритмага аммоний карбонат билан аммоний хлорид ва аммиак қўшилади, чўктириш $70-80^\circ\text{C}$ гача иситиш билан олиб борилади?

75. II группа карбонатларини қандай эритувчида эритиш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.
76. II группа катионларини аниқлашда Na_2CO_3 ва K_2CO_3 нима учун группа реактивлари сифатида қўлланилмайди? Реакция тенгламаларини ёзинг.
77. II аналитик группа катионлари $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ билан сариқ чўкма беради. Чўкмани ажратгандан сўнг эритма $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсирида чўкма бермайди. Эритманинг таркиби қанақа? Реакциялар тенгламаларини ёзинг.
78. II группа катионларини $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ таъсирида чўктиришда қандай қилиб тўлиқ чўктиришга эришиш мумкин? Реакция тенгламасини ёзиб тушунтиринг.
79. II аналитик группа катионларининг карбонатларини қандай кислотада эритиш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.
80. II группа катионларига группа реагентининг таъсири. Реакция тенгламасини ёзинг.
81. $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ реакциясида кучсиз кислотали муҳитни сақлаб туриш учун қандай буфер эритма ишлатиш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.
82. Ba^{2+} ионидан Ca^{2+} ионини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ таъсирида ажратишда натрий ацетат қандай мақсадда қўшилади? Тенгламаларни ёзиб тушунтиринг.
83. Ba^{2+} ионининг ўзига хос реакциясини келтиринг, уни бошқа ионга таққослаб аниқлашда қандай шароит бўлиши керак?
84. Ca^{2+} иони учун қайси реакция сезгирроқ бўлади: сульфат ҳосил бўлишими ёки оксалатми? Эрувчанлик кўпайтмасига асосланиб изоҳлаб беринг.
85. II аналитик группа катионлар аралашмасига аммоний оксалат қўшилди. Қанақа таркибдаги чўкма тушади?
86. Кальций ионини топиш учун қандай реактивлар ишлатилади? Тенгламани келтиринг.
87. Ba^{2+} ни калий хромат ёки дихромат билан топиш реакцияси тенгламасини ёзинг ва уни олиб бориш шароитини изоҳлаб беринг.
88. Ca^{2+} ионини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ реактиви билан аниқлашда идентификация учун қандай шароит яратиш керак? Реакция тенгламасини ёзинг.
89. Ba^{2+} , Ca^{2+} иони бўлган эритмадан Ca^{2+} ионини қандай реакция ёрдамида ажратиш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.
90. Таркибида барий ва кальций катионлари бўлган аралашма қандай ажратилади? Реакция тенгламасини ёзинг.
91. Барий қайси эритмада дихромат билан тўлиқроқ чўкмага тушади: а) $2\text{M CH}_3\text{COOH}$; б) 2M HCl ; в) $0,2\text{ M CH}_3\text{COONa}$? Реакция тенгламасини ёзинг.

92. II аналитик группа катионлари аралашмасида чўкма бўлиб, у хлорид кислотада эримайди. Бу чўкманинг таркиби қанақа?

93. I—II аналитик группа катионлари аралашмаси эритмасига аммонийли буфер эритма иштирокида натрий моногидрофосфат қўшилганда чўкма тушади. Қандай катионлар ва қандай бирикмалар ҳолида чўкади? Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

94. I группани II группа катионларидан ажратиш мақсадида аралашмага $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ни қўшиб, катионлар чўктирилади. Бунда Mg^{2+} иони чўкмага тушадими? Реакция тенгламасини ёзинг.

95. Нима учун I ва II аналитик группалар катионлари иштирокида эритма рангли бўлмайди? Тушунтириб беринг.

96. NH_4^+ ва Ba^{2+} катионларини топиш усуллари тавсия қилинг. Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

97. I—II аналитик группалар катионлари аралашмасидан II группа катионларини аммоний карбонат таъсирида чўктиришда аммонийли буфер эритманинг ишлатилишини асослаб беринг. Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

98. NH_4^+ , Ba^{2+} ионли эритмалар аралашмасига (моляр концентрацияли) ортиқча NaOH эритмасидан қўшилган. Бунда кўрсатилган ионлар билан нима содир бўлади?

99. K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} катионлар аралашмасидан ҳар бир катионни топиш усуллари тавсия қилинг.

100. Таркибида Ba^{2+} , Ca^{2+} катионлар бор эритмага H_2SO_4 таъсир эттирилганда қайси сульфат биринчи бўлиб чўкмага тушади? ($\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $\text{ЭК}_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$)

101. Эритмада Mg^{2+} , Ba^{2+} нинг борлигини қандай реакция ёрдамида исботлаш мумкин? Тенгламасини келтиринг.

102. Кальций карбонат билан оксалатнинг эрувчанлик кўпайтмасини ўзаро яқин бўлса ҳам нима учун суюлтирилган сирка кислотада CaCO_3 осон эрийди ва CaC_2O_4 эримайди?

103. Кальций тузининг эритмаси билан $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ аммонийли буфер эритма иштирокида ўзаро таъсирлашганда қандай таркибли чўкма ҳосил бўлади? Реакция тенгламасини келтиринг.

104. Ba^{2+} , Ca^{2+} аралашмасидан кальций ва барий ионларини аниқлаш реакцияларининг тенгламаларини ёзинг.

105. Ba^{2+} ионини кальций иони иштирокида топиш учун қандай реакциядан ва қандай шароитда фойдаланилади?

106. $\text{Ba}^{2+} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ реакция қандай шароитда боради? Реакция тенгламасини ёзинг.

107. II аналитик группа карбонатлари иштирокида Mg^{2+} ионини Na_2HPO_4 реактиви таъсир эттириб топиш мумкинми?

V 606

КАТИОНЛАРНИНГ III АНАЛИТИК ГРУППАСИ

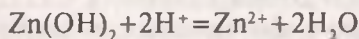
1.23-§. АМФОТЕРЛИК

Бир қатор моддалар эритмаларда шароитга қараб ҳам кислота, ҳам асос хоссаларини намоён қилади. Маълумки, типик металлларнинг гидроксидлари асослардир.

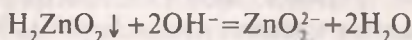
Металлмасларнинг ва баъзи металлларнинг гидроксидлари ўзларининг кимёвий хоссалари жиҳатидан гидроксидларга қарама-қарши бўлган бирикмалар синфи — кислоталар қаторига киради. Шундай гидроксидлар ҳам борки, улар ҳам кислота, ҳам асос хоссаларини намоён қилади, улар *амфотер* гидроксидлар, бу ҳодисанинг ўзи эса *амфотерлик* дейилади.

Амфотер гидроксидларга $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ва б. киради.

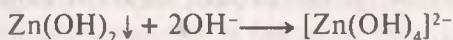
Амфотер гидроксидга мисол сифатида рух гидроксиднинг айрим хоссаларини кўриб чиқамиз. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ бошқа асослар сингари кислоталарда эриб туз ҳосил қилади ва асос хоссаларини намоён қилади:



Аммо $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ишқорларда ҳам эрийди ва цинкатлар ҳосил қилади:



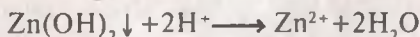
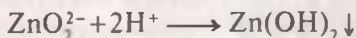
Рух гидроксидининг ортиқча миқдордаги ишқорда эриши қуйидаги тенглама бўйича боради:



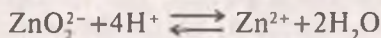
яъни, комплекс анион ҳосил бўлади.

Кислотали эритмаларда рух ионлари асосан, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ катионлари ҳолида, ишқорли муҳитда эса ZnO_2^{2-} анионлари ҳолида бўлади.

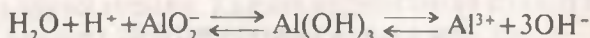
Агар ZnO_2^{2-} ионини Zn^{2+} катионларига айлантириш керак бўлса, эритмага кислота қўшиш зарур. Бунда аввал $\text{Zn}(\text{OH})_2$ чўкмаси ҳосил бўлади, сўнгра у ортиқча қўшилган кислотада эриб кетади:



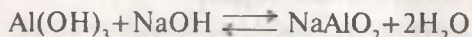
Умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



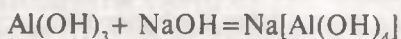
Амфотер гидроксидларнинг асос хоссалари кислотали муҳитда, кислота хоссалари эса ишқорий муҳитда намоён бўлади. Масалан, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳам асос, ҳам кислота хоссаларини намоён қилади ва сувдаги эритмаларда H^+ ҳамда OH^- ионларини ҳосил қилиб диссоциланади:



Шунинг учун алюминий гидроксид кислоталарда ҳам, ишқорларда ҳам эрийди. $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг ўувчи ишқорда эриши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Ҳақиқатда алюминий гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ ишқорлар таъсирида таркибида $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ аниони бўлган гидроксотузлар ҳосил қилади:



Амфотер гидроксидлардаги металл ионларнинг амфотерлик хоссаларидан фойдаланиб, уларни III группанинг бошқа катионларидан ажратиш мумкин. КОН таъсирида III группанинг барча катионлари гидроксидлар кўринишида чўкади. Аммо ортиқча ишқор таъсир эттирилганда $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва $\text{Zn}(\text{OH})_2$ гидроксидлар эрийди. Улар эритмада цинкат ZnO_2^{2-} , алюминат AlO_2^- ва хромит CrO_2^- анионлари ҳолида бўлади.

Сифат анализида амфотерликдан ионларни ажратишда, уларнинг эритма таркибида борлигини исботлаш учун ҳам фойдаланилади. Масалан, аралашмада Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} катионлар бўлган эритмага натрий гидроксид NaOH ни қўшсак, ионларнинг бир қисми чўкмага тушади: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$; эритмада эса AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , PbO_2^{2-} ионлар қолади.

1.24.-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАР

Чўктириш жараёнида коллоид эритмалар ҳосил бўлиб қолиши чўктиришни қийинлаштиради. III группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидлари коллоид эритмалар ҳосил қилишга мойил бўлиб, бундай эритма ҳосил бўлиши туфайли чўкма тушмайди ёки эритмани центрифугалаш йўли билан ундан чўкмани ажратиб бўлмайди.

Шунинг учун коллоид эритма ҳосил бўлиб қолмаслик чорасини кўришга ёки бундай эритма ҳосил бўлиб қолгундай бўлса, уларни бузиб юборишга тўғри келади.

Коллоид эритмалар чин эритмалардан заррачаларининг ўлчами, оптик ва молекуляр-кинетик хоссалари билан фарқ қилади. Заррачаларнинг катталиги 100 нм дан 1 нм гача бўлса, бундай система коллоид эритма дейилади. Чин эритмаларда эриган модда молекулаларга (ёки ионларга) қадар майдаланган бўлади. Уларда

дисперс муҳит (яъни эритувчи) ва дисперс фаза (эриган модда) орасида чегара ҳосил бўлмайди.

Агар модданинг жуда кичик заррачалари бошқа бир модда ичида тарқалса, дисперс система ҳосил бўлади. Мана шу майда заррачалар йиғиндиси *дисперс фаза*, улар тарқалган муҳит эса *дисперс муҳит* дейилади. Дисперс системалар бир-биридан аввало дисперслик даражаси, яъни заррачаларнинг катта-кичиклиги билан фарқ қилади. Заррачалар қанча кичик бўлса, дисперслик даражаси шунча катта бўлади. Агар дисперс фазанинг заррачалари 100 нм дан ($1 \text{ нанометр} = 10^{-9} \text{ м}$) катта бўлса, заррачалар қаттиқ модда бўлган тақдирда, ҳосил бўлган дисперс система *суспензия* дейилади, заррачалар суюқ бўлганда эса *эмульсия* дейилади.

Коллоид заррачаларни ультрамикроскоп ёрдамида кўриш мумкин. Коллоид эритмалар чин эритмалардан ўзининг оптик хусусиятлари билан фарқ қилади. Агар коллоид эритма орқали ёруғликнинг кучли нури ўтказилса, ёруғликнинг ёйилиши натижасида қоронғида яхши кўринадиган ёруғ конус — *Тиндаль эффекти* ҳодисаси вужудга келади. Чин эритмалардан ўтаётган ёруғлик ёйилмайди.

Коллоид эритмалар оддий филътр қоғоздан ўтади, аммо ярим ўтказгич пардалар (пергамент қоғоз, ҳайвон пуфаги) орқали ўта олмайди. Чунончи, коллоиддан, пергамент ёки целофан қоғоздан ясаладиган *коллоид мембраналар* ишлатилади. Чин ва коллоид эритмалар бир-биридан яна термодинамик барқарорлиги ва электр хоссалари билан ҳам фарқ қилади.

Чин эритмалар узоқ вақт давомда ўз ҳолатини сақлаб турганлиги учун барқарор системалар ҳисобланади. Коллоид эритмаларда эса дисперс фаза бўлганлиги сабабли системанинг эркин сирт энергияси ҳам катта бўлади. Шунинг учун коллоид эритмалар термодинамик жиҳатдан барқарор бўлмайди — вақт ўтиши билан заррачалар бир-бирига ёпишиб, йириклашади, дисперслик даражаси ўзгаради, эркин сирт энергияси камаяди, термодинамик мувозанат қарор топади. Заррачаларнинг йириклашиши — *коагуляция*, чўкмага тушиши *седиментация* деб аталади.

Профессор Н. П. Песков фикрича, коллоид эритмаларнинг барқарорлиги икки хил: агрегатив ва кинетик (ёки седиментацион) бўлади. Кинетик (седиментацион) барқарорлик диффузия ва бродун ҳаракатига, заррачаларнинг солиштирма оғирлигига, ўлчамига, температурага, муҳитнинг қовушоқлигига боғлиқ. Заррача қанча оғир бўлса, кинетик барқарорлиги шунча кам бўлади. Агрегатив барқарорлик эса Дерягин — Ландаунинг физик назарияси бўйича заррачалар орасидаги ўзаро тортишув ва ўзаро итарилиш кучлари таъсирига боғлиқ бўлади.

Тортилиш кучлари — физикавий Ван-дер-Ваальс, молекулалараро кучлар, итарилиш кучлари эса электростатик кучлардир.

Молекуляр тортилиш кучлари заррачаларни бир-бирига тортиб, тўқнаштиради ва йирик агрегатлар ҳосил қилиб чўкмага тушишига сабаб бўлади.

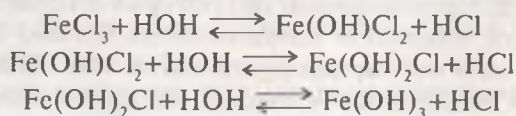
Коллоид заррачалар бир хил зарядли бўлгани сабабли бу зарядлар заррачаларнинг тортилиши ва йириклашишига қаршилик кўрсатади. Бундай кучлар итарилиш кучлари дейилади. Бу кучларнинг барқарорликка таъсири заррачалараро масофага боғлиқ. Заррачалараро масофа кам бўлганда итарилиш кучларининг таъсири кучлироқ бўлиб, заррачаларни бир-биридан узоқлаштиради, коллоид эритманинг барқарорлиги сақланади. Заррачаларнинг бир-биридан узоқлашиш масофаси катталаниши билан тортилиш кучларининг таъсири ҳам ошиб, заррачаларни бир-бирига тўқнаштиришга ҳаракат қилади. Тортилиш кучлари таъсирида заррачалар тўқнашса ва агрегат ҳосил қилиб ўз оғирлиги билан чўкмага тушса, системада коагуляция вужудга келиб, коллоид эритма бузилади. Коллоид эритмаларнинг барқарорлиги заррачаларнинг сольватланиши билан ҳам белгиланади. Коллоид заррачаларнинг эритмаларни адсорбилаши уларнинг *сольватланиши* дейилади.

Коллоид заррачалар атрофидаги сольват қаватлари қанча катта бўлса, заррачалараро итарилиш кучлари таъсирида коллоид система шунча турғун бўлиб, узоқ вақт ўзгармасдан тура олади.

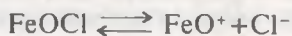
Коллоид заррачаларнинг заряди борлигига коллоид эритма орқали ток ўтказиб ишонч ҳосил қилиш мумкин. Бунда кўпчилик коллоид заррачалар, масалан, металл ва металл сульфидларнинг заррачалари анодга боради, яъни улар манфий зарядланган бўлади. Аксинча, бошқа заррачалар, масалан, металл гидроксидларининг заррачалари катодга йўналади, яъни мусбат зарядланган бўлади.

Коллоид заррачаларнинг зарядлари кўпгина ҳолларда заррачалар (ядро) эритмадан ионларни адсорбилаши натижасида ҳосил бўлади. Бу ионлар кўпинча бир исмли, яъни шу заррачаларнинг кристалл панжараси таркибига кирган ионлар бўлади.

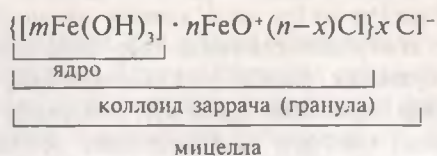
Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг заррачалари юзасида FeO^{3+} ионлари адсорбиланади ва барча коллоид заррачаларни мусбат зарядли қилиб қўяди. Буни FeCl_3 тузи таркибидаги Fe^{3+} ионининг гидролизланиши натижасида коллоид ҳолатга ўтиши мисолида аниқ кўриш мумкин. FeCl_3 тузининг гидролизланиши тенгламаси:



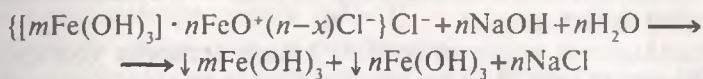
Оралиқ маҳсулот $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ бир молекула сувни йўқотиб, FeOCl га ($\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeOCl} + \text{H}_2\text{O}$) айланади ва қуйдагича диссоциланади:



Эритмада FeO^+ ва Cl^- ионлари пайдо бўлади. Сувда эримайдиган $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксидга FeO^+ ва Cl^- ионларининг таъсирида қуйидагича тузилишга эга бўлган коллоид заррача юзасида иккиламчи электр қават ҳосил бўлади:



Коллоид заррачалардаги зарядлар йўқотилса, уларнинг зарядсиз ядролари тортилиб, ўзаро бирикади ва йирик заррачалар — агрегатлар ҳосил қилиб чўкмага тушади, яъни коллоид эритма бузилади ва коагуляцияланади. Коагуляцияни вужудга келтирувчи ион коллоид заррача зарядига қарши зарядланган бўлиши керак. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг коллоид эритмаси учун таркибида OH^- иони мавжуд бўлган бирикмадан, яъни ишқор қўшиш керак. Коллоид заррача қуйидаги схемага мувофиқ зарядсизланади:



Эритмалар назарияси бўйича, коагулловчи ионлар иккиламчи электр қаватининг биринчи (потенциал аниқловчи) ёки иккинчи (зич адсорбцион) қарама-қарши қаватига кириб, заррачаларнинг зарядини камайтиради (нейтралланиш назарияси) ёки иккиламчи электр қаватни сиқиб (концентрацион назария) унинг коагуляциядан ҳимоя қилиш хоссаларини йўқотади.

Электролит-коагулятор сифатида аммонийли тузлардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир, чунки уларни қиздириш йўли билан йўқотиш осон, улар анализга кам халал беради. Агар коллоид эритманинг коагуляцияланишидан ҳосил бўладиган чўкма кислоталарда эримаса, унда хлорид кислотадан ана шу мақсадда фойдаланиш мумкин. Баъзан бузилган коллоид эритма яна қайта тикланиши мумкин. Масалан, катионларнинг кам эрувчан тузлари чўкмасини тозалаш мақсадида ювилаётганда бу жараён амалга ошади. Бу жараён *пептизация* деб аталади. Пептизациянинг олдини олиш учун чўкмаларни тоза сув билан эмас, балки бирор коагулятор-электролитнинг суюлтирилган эритмаси билан ювиш керак.

Коагуляциянинг вужудга келишида самарали таъсир этувчи омиллардан бири температура ҳисобланади. Шунинг учун ҳам III группа катионлари $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёрдамида чўктириляётганда эритма қиздирилади ва унга электролит-коагулятор сифатида NH_4Cl қўшилади. Температуранинг кўтарилиши заррачаларга ионларнинг адсорбиланишини камайтиради ва сольват қобикларнинг бузили-

шига олиб келади. Ана шу тадбирлар коллоид эритмалар ҳосил бўлишига йўл қўймайди ва ионлар тўлиқ чўкади. Пептизацияга йўл қўймаслик учун чўкма аммоний хлорид ёки аммоний нитратнинг суюлтирилган эритмаси билан ювилади.

Коллоид эритмалар икки хил: *лиофил* ва *лиофоб* коллоидлар бўлиб, уларнинг коагуляцияланиши бир-биридан фарқ қилади, *лиофиль* (лио — суюқлик, филос — севаман) коллоидлардан ҳосил бўладиган чўкмалар таркибида жуда кўп миқдорда эритувчи бўлади. Оқсил, крахмал сингари моддаларнинг эритмалари *лиофил* коллоидлардир. Улар ивиқлар ҳосил қилиб коагуляцияланади, бу жараён *ивиш* деб аталади. Ивиқлар узоқ сақланганда таркибидаги сувини йўқотиб «эскиради», бунда *синерезис ҳодисаси* кузатилади. *Лиофиль* коллоидларнинг ивиқларига эритувчи қўшилса қайтадан коллоид эритма ҳосил бўлади, бинобарин, уларнинг коагуляцияланиши қайтар жараёндир. *Лиофоб* (лио-суюқлик, фобос-севмайман) коллоидлар бузилиши натижасида таркибида эритувчи молекулалари деярли бўлмайдиган чўкмалар ҳосил бўлади. Бундай коллоид эритмаларни металлар ва уларнинг сульфидлари, айрим тузлар ҳосил қилади.

Моддаларнинг коллоид ҳолатга ўтиши аксарият ҳолларда бажарилаётган анализ жараёнини мураккаблаштиради, хатоликларга олиб келади. Аммо айрим ҳолларда коллоид эритмаларнинг ҳосил бўлиши аналитик реакцияларнинг хусусиятини ёки сезгирлигини ошириши мумкин. Агар AgNO_3 эритмасига ҳимояловчи коллоид — желатина қўшиб, сўнггра унга HCl таъсир эттирилса AgCl нинг сузмасимон чўкмаси ҳосил бўлмайди. AgCl нинг золи ҳосил бўлиши натижасида, эритма лойқаланади. Бу золь чўктирувчи электролит қўшилганлигига қарамасдан коагуляцияга учрамайди.

Коагуляция натижасида ҳосил бўладиган чўкмалар *геллар* деб аталади. Гидрофил коллоидлар (масалан желатина, крахмал, силикат кислота ва б.) кўпинча ивиқ ҳосил қилади.

Гидрофоб коллоид эритмаларнинг коагуляцияси Шульц-Гарди қондасига бўйсунди: *коагуляцияловчи ионнинг валентлиги қанча катта бўлса, унинг коагуляциялаш кучи шунча кўп ва коагуляциялаш концентрацияси кам бўлади*. Гидрофил коллоид эритмаларининг коагуляцияси бу қоидага бўйсунмайди.

Юқорида айтилгандек, коллоид эритмалар ҳосил бўлиши анализда қийинчиликлар туғдиради. Коллоид заррачалар филтр тешикларидан осонгина ўтиб кетади, идиш тубига чўкмайди, шунинг учун тегишли моддани коллоидлардан филтрлаб ҳам, центрифугалаб ҳам ажратиб бўлмайди. Коллоид ҳолатдаги моддаларни ажратиб олиш учун коллоидни коагуляциялаш зарур. Чўктириш вақтида аввало, ҳамма вақт ортиқчароқ қўшиладиган чўктирувчи электролит-коагулятор ролини ўйнайди. Бундан ташқари, эрит-

мага бошқа электролит (олатда аммоний тузлари) қушиш ҳамда эритмани қайнатиш коагуляцияни осонлаштиради.

1.25-§. ТУЗЛАР ГИДРОЛИЗИ

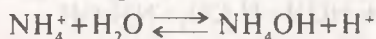
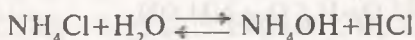
Группа катионларига ёки айрим катионга хос аналитик реакциялар ўтказилаётганда баъзи катионлар тузларининг гидролизи, гидроксидларининг амфотерлиги, оксидланиш даражасининг ўзгариши каби кимёвий ҳодисаларга дуч келинади. Бундан ташқари, анализ жараёнида эритмада комплекс бирикмалар коллоид эритмаларининг ҳосил бўлиш ҳоллари ҳам учраб туради. Булар орасида тузларнинг гидролизи муҳим аҳамиятга эга.

Эритган туз ионларининг сув ионлари H^+ ва OH^- билан ўзаро таъсири гидролиз дейилади.

Агар сувда H^+ ионлари туз ионлари билан бирикса, эритмада ортиқча OH^- ионлар ҳосил бўлиб, бунда муҳит ишқорий бўлиб қолади ($pH > 7$). Агар туз ионлари ўзига OH^- ионларини бириктириб олса, эритмада H^+ ионлар ортиқча бўлиб қолади. Эритма кислотали муҳит намоён қилади ($pH < 7$).

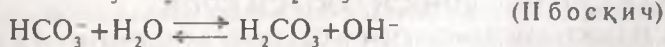
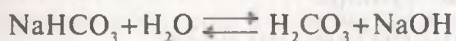
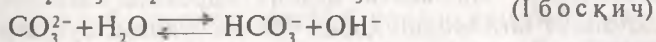
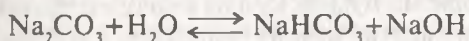
Тузларнинг гидролизи уч хил бўлади.

1. **Кучли кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузлар** (NH_4Cl , $CuSO_4$, $ZnCl_2$) (катион бўйича гидролизланади), масалан:



Туз катиони кўп зарядли бўлса, гидролиз босқичли ўтади.

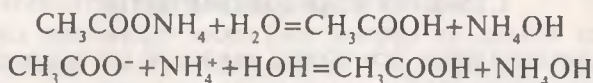
2. **Кучли асос ва кучсиз кислотадан бўлган тузлар** (Na_2CO_3 , KCN) гидролизи (анион бўйича гидролиз):



3. **Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар** гидролизи (гидролиз катион ва анион орқали ўтади).

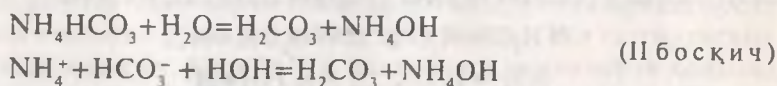
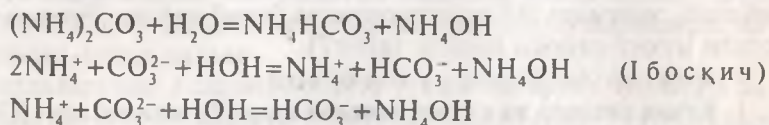
Бу тузларнинг эритмалари гидролиз натижасида ҳосил бўладиган асос ва кислотанинг диссоциланиш константасининг қийматлари бир-бирига яқин бўлганда, яъни уларнинг кучи амалда тенг бўлгандагина нейтрал муҳитга эга бўлади. Кучсиз кислота ва унга нисбатан кучлироқ асосдан ҳосил бўлган тузларнинг эритмаси гидролиз туфайли ишқорий муҳитга эга бўлади, масалан: $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$ ($pH = 9,2$).

Аммоний ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ тузи — кучсиз ишқор NH_4OH катиони ва кучсиз кислота анионидан ҳосил бўлган тузнинг гидролизини кўриб чиқамиз:



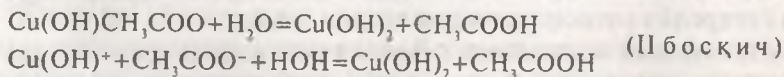
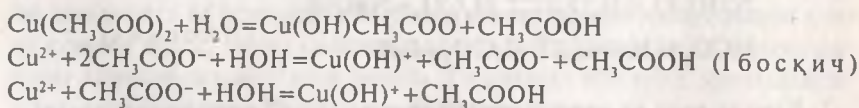
Гидролиз натижасида кучсиз ишқор ва кучсиз сирка кислота ҳосил бўлади. NH_4OH ($1,76 \cdot 10^{-5}$) ва CH_3COOH нинг диссоциланиш константаси $1,76 \cdot 10^{-5}$ деярли барабар бўлганлиги сабабли H^+ ва OH^- ионлари ҳам ўзаро тенг миқдорда боғланади ва шунинг учун ҳам эритманинг муҳити амалий жиҳатдан нейтрал ($\text{pH}=7$) бўлади.

Кўп негизли кучсиз кислота анионлари ҳосил қилган тузлар босқичли гидролизланади, бунда оралиқ маҳсулот сифатида нордон тузлар ҳосил бўлади. Масалан, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — кучсиз ишқор катиони ва кучсиз H_2CO_3 кислота анионидан ҳосил бўлган туз қуйидагича гидролизланади:



Гидролиз натижасида $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ тузи I босқичда HCO_3^- анионлари ва NH_4OH гидроксид ҳосил қилади. NH_4OH нинг диссоциланиш даражаси HCO_3^- нинг диссоциланиш даражасидан анча каттароқ (10^{-4} жадвал), шунинг учун эритма муҳити кучсиз ишқорий бўлади.

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — мис ацетат кучсиз гидроксид катиони ва кучсиз кислотанинг анионидан ҳосил бўлган тузнинг сувдаги гидролизини қуйидагича ёзиш мумкин:



Реакция тенгламаларидан кўриниб туриптики, гидролиз ҳам катион, ҳам анион бўйича кетади. Гидролиз натижасида кучсиз гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ва кислота CH_3COOH ҳосил бўлади. CH_3COOH нинг диссоциланиш даражаси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ никига қараганда каттароқ, шунинг учун гидролизланишда эритманинг муҳити кучсиз кислотали бўлади.

Кучли асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар. Бундай тузлар гидролизланмайди. Чунки улар сувда эриганда сувнинг диссоцилланишдан ҳосил бўладиган H^+ ионлари ҳам, OH^- ионлари ҳам ўзаро боғланмайди, бунда ҳосил бўладиган кислота ҳам, асос ҳам кучли бўлади, эритмага тўла диссоцилланади.

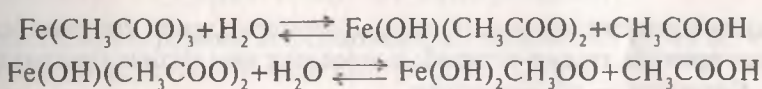
Сув ионлари боғламаганлиги учун эритманинг рН и ҳам ўзгармайди. Демак, бу ҳолда туз эритмасининг рН и тузни эритиш учун ишлатилган сувнинг рН и билан белгиланади ($pH=7$).

Аналитик практикада тузларнинг гидролизланиши тез-тез учраб туради. Кўп ҳолларда у аналитик реакцияни ўтказишга ҳалақит беради, шунинг учун унинг содир бўлишига йўл қўйилмайди.

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ионларини аммоний сульфид билан чўктиришда гидролизланишнинг олдини олиш учун NH_4OH нинг сувдаги эритмасидан қўшиш керак:



Баъзан Al^{3+} , Fe^{3+} ионлари эритмадан натрий ацетат CH_3COONa ёрдамида чўктирилади. Эритмани сув билан суюлтириш ва қиздириш темир тузларининг гидролизланишини кучайтиради ва асосли тузларни чўкмага туширишга олиб келади:

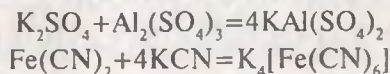


1.26-§. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР

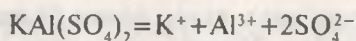
Таркибига комплекс ионлар кирган электролитлар комплекс бирикмалар жумласига киради. Комплекс бирикмалар марказий ион (атом) ва уни ўраб олган лигандлардан, яъни аддендлардан тузилган.

Аддендлар деб аталувчи манфий ионлар ёки нейтрал молекулалар координатланган, яъни боғланган бўлади. Комплекс ҳосил қилувчи ионлар аддендлар билан биргаликда комплекс бирикманинг *ички координацион сферасини* ташкил қилади. Кўпчилик координацион бирикмаларда ички сферадан ташқари, манфий ёки мусбат ионлардан иборат *ташқи координацион сфера* ҳам бўлади.

Қўшалок тузлар каби, комплекс бирикмалар ҳам ўрта тузларнинг ўзаро бирикиб, анча мураккаброқ таркибли бирикмаларга айланишидан ҳосил бўлади, масалан:



Комплекс тузлар қўшалок тузлардан диссоцилланиш характери жиҳатдан фарқ қилади:



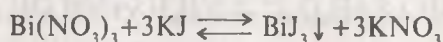
Комплекс туз $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ сувдаги эритмада K^+ катионига ва $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ комплекс анионига диссоциланади, бу анионда Fe^{2+} ионини ҳам, CN^- ионини ҳам аниқлаб бўлмайди, чунки улар эритмада эркин ҳолда учрамайди.

Сифат ва миқдорий анализда кўпчилик элементларни топиш ва миқдорини аниқлашда тайёр комплекс тузлар ишлатилади ёки реакция натижасида комплекс бирикмалар ҳосил қилинади. Комплекс тузлар юқори тартибдаги бирикмаларга киради, уларнинг таркибида бир ёки иккита комплекс ион бўлади.

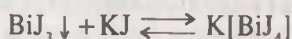
Комплекс бирикмалар ёки ионлар қаттиқ ҳолатда ҳам, эритма ҳолида ҳам бир хил таркибга эга бўлади.

Комплекс бирикмаларнинг олиниш усуллари қуйидагича:

1. Бириктириш усули:



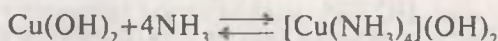
Висмут йодид BiJ_3 нинг қўнғир чўкмасига KJ эритмасидан ортиқча қўшилса, чўкма комплекс ҳосил қилиб эриб кетади:



Ацидокомплексларни олишда ҳам комплекс ҳосил қилувчи реагентдан ортиқча таъсир эттириб, у комплекс ион ҳолида боғланади.

2. Кириштиш — қўшиш усули.

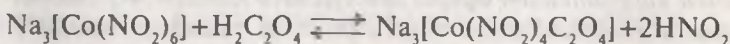
Комплекс ҳосил қилувчига эритмада нейтрал молекула (NH_3 ёки H_2O) ни бириктириш:



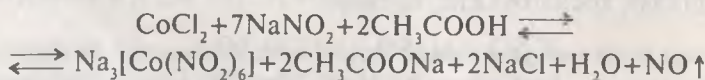
3. Металларни кислоталар аралашмасида эритиш:



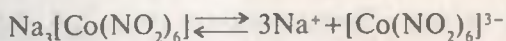
4. Сиқиб чиқариш усули, бунда одатда комплексларнинг аралашма лигандлари ҳосил бўлади:



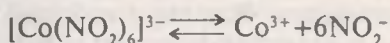
5. Баъзи металларнинг комплекс ионлари оксидланиш даражасини ўзгартиришга мойил бўлганлиги учун оксидланиш-қайтарилиш реакциясидан фойдаланиб ҳам комплекслар ҳосил қилиш мумкин:



Комплекс бирикмаларнинг сувли эритмалардаги мувозанати. Комплекс бирикмалар сувли эритмада икки босқичда диссоциланади. Биринчи босқичда комплекс туз қуйидагича диссоциланади:



Иккинчи босқичда эса комплекс ион кучсиз электролитга ўхшаш қайтар тарзда мураккаб диссоциланади. Комплекс ионнинг диссоциланиш жараёнининг схемасини қуйидагича ёзиш мумкин:

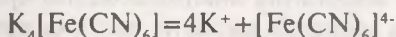


Бу қайтар жараённинг мувозанати массалар таъсири қонунига бўйсунди ва мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

$$K_{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NO}_2^-]^6}{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}} = K_6$$

бу ерда K_6 — комплекс ионнинг *беқарорлик константаси*, унинг қиймати қанча катта бўлса, берилган комплекс шунча кучли диссоциланади.

Комплексларнинг беқарорлик константасининг қиймати маълум бўлса, комплекс тузларнинг эритмаларида ҳосил бўлган оддий ионларнинг концентрациясини назарий йўл билан ҳисоблаб чиқариш мумкин. Масалан,



реакцияда беқарорлик константасининг қийматига қараб K^+ ионлар концентрациясини ҳисоблаб чиқарса бўлади.

Комплекс ионлар мусбат ҳамда манфий зарядланган бўлиши мумкин, масалан: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ва б.

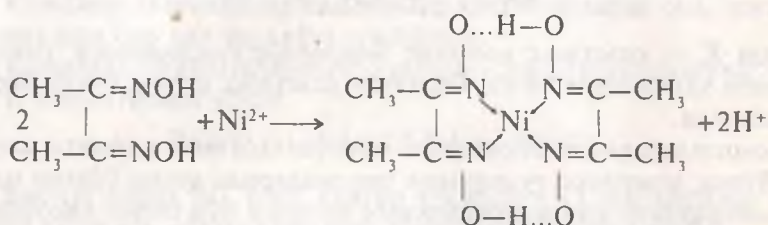
А. Вернер назариясига мувофиқ, ҳар қандай комплекс ион марказий иондан, бошқача айтганда комплекс ҳосил қилувчи иондан ва у билан боғланган *лигандлар* ёки *аддендлар* деб аталадиган молекулалардан (анионлардан) ташкил топади.

Масалан: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ молекуласида Co^{3+} — комплекс ҳосил қилувчи марказий ион, марказий ион ҳосил қилган комплекснинг ташқи сферасида 3 та бир хил зарядли Na^+ иони бор. Молекула электронейтрал бўлгани учун комплекс $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ нинг заряди (−3) га тенг бўлиши керак. Аммо, адденд бўлган NO_2^- ионларининг заряди (−6) бўлгани учун комплекс ҳосил қилувчи ионнинг заряди (3+). Комплекс ионнинг заряди комплекс ҳосил қилувчи билан аддендлар зарядларининг алгебраик йиғиндисига тенг. Масалан, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ катионнинг заряди (+1)+0=+1, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ анионнинг заряди эса (+2)+(−4)=−2 ва ҳ.

Комплекс ҳосил қилувчи ион билан комплексга координатланган аддендларнинг умумий сони комплекс ҳосил қилувчи ионнинг *координацион сони* дейилади. Кўпчилик комплекс ҳосил қилувчи ионлар: Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ва б. коорди-

национ сони 6 га тенг. Координацион сони 2, 4, 8 бўлган ионлар ҳам бор.

Комплекс бирикмаларни ўрганишда Л. А. Чугаевнинг ишлари катта аҳамиятга эга. У металл ионларининг асосий боғланишдан ташқари донор-акцептор (координацион) боғланиш орқали бириккан ички комплекс бирикмалари бўлишини исботлаб берди. Масалан, ушбу реакцияда никель диметилглиоксиматда Ni^{2+} иони икки молекула диметилглиоксимнинг кислота группалари $=\text{NOH}$ даги икки водород атоми ўрнини олиш билан бирга, шу иккала группадаги азот атомлари билан ҳам координацион боғ билан бирикади (*Чугаев реакцияси*):



Ҳозирги вақтда анорганмик анализда оддий органик моддалардан (сирка кислота, оксалат кислота, амил спирт ва б.) ташқари молекуласида ҳар хил функционал группалар — бензол ҳалқаси, тетрациклик ҳалқа ва б. бўлган мураккаб органик реактивлардан ҳам кенг фойдаланилмоқда.

Анорганмик анализда 4000 дан кўпроқ органик реактивлар қўлланилмоқда. Бу реактивлар *органик-аналитик реактивлар* (ОАР) дейилади. Улар кенг қўлланилишининг сабаби анорганмик реактивларга қараганда танловчанлиги (яъни кам ионлар билан реакцияга кириши) ва сезгирлигидир, яъни жуда оз миқдордаги ионларни ҳам аниқлашга имкон беради.

Аналитик реакцияларда иштирок этадиган, кенг тарқалган органик группаларга мисоллар: карбоксил — COOH , гидроксил — OH , сульфон — SO_3H , оксим $=\text{NOH}$, бирламчи амин — NH_2 , иккиламчи амин $=\text{NH}$, карбонил $=\text{CO}$ ва б.

Барча комплекс ионлар барқарорлиги жиҳатдан бир-биридан фарқ қилади. Улар кучсиз электролитлар каби диссоциланади. Диссоциланиш маҳсулоти оддий ионлар ёки нейтрал молекулалардир (улар комплекс ион таркибида бўлган тақдирда). Комплекс тузлар энг аввал ташқи сфера иони билан комплекс ионга диссоциланади. Масалан $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ икки босқичда диссоциланади:



Бу бирикма диссоциланганда кучли электролит сингари амалда тўла парчаланади. Кейин комплекс ион босқичли ионланади:

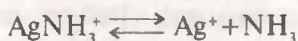
Иккинчи босқич:



бу қайтар жараён бўлиб, мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Учинчи босқич:



$$K_{[\text{AgNH}_3]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}$$

Комплекснинг ўзи кам диссоциланади ва унинг диссоциланиш константаси берилган комплекс алоҳида қисмларининг ионланиш константалари кўпайтмасининг, яъни умумий ионланиш константасининг қиймати билан белгиланади. Масалан, юқоридаги мисолда.

$$K_{\text{беқарор}} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \cdot K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Бу константанинг қиймати қанча катта бўлса, берилган комплекс шунча кучли диссоциланади ва шунча беқарор бўлади. Бу константа комплекснинг *беқарорлик константаси* ёки *комплекснинг ионларга парчаланиши константаси* дейилади. Беқарорлик константасига тескари миқдор комплекснинг *ҳосил бўлиш константаси* ёки *барқарорлик константаси* дейилади. Уларнинг ўзаро боғлиқлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$K_{\text{барқ.}} = \frac{1}{K_{\text{беқар.}}}$$

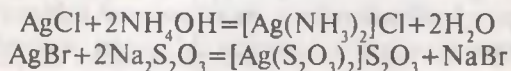
Кимёвий анализда комплекс бирикмаларнинг ишлатилиши

III аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилишда комплекс бирикмалар ҳосил бўлиш ва парчаланиш жараёнларидан кенг фойдаланилади. Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиш реакцияларидан фақатгина алоҳида ионларни топишда эмас, балки уларни бир-биридан ажратишда ҳам фойдаланилади. Агар III группа катионлари аралашмасига аммоний хлорид иштирокида аммоний гидроксид таъсир эттирилса, ҳамма ионлар ҳам чўкмага тушавермайди. Чунки аммоний хлорид NH_4OH нинг диссоциациланишини жуда секинлаштиради. OH^- ионларининг эритмадаги миқдори $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ларнинг эрувчанлигидан юқори бўлса ҳам $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ва $\text{Mn}(\text{OH})_2$ гидроксидларни чўкмага тушиши учун етарли эмас. Бунда Fe^{2+} ва Mn^{2+} лардан ташқари Co^{2+} ва Ni^{2+} ионлари ҳам чўкмага тушади, NH_4OH таъсир эттирилганда улар мустақкам комплекс катионлар ҳосил қилади: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ва $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Шундай қилиб, учинчи гурппадаги уч валентли катионларни икки валентликларидан ажратиш мумкин. Комплекс ҳосил бўлиш реакцияларидан ионларни ниқоблашда ҳам фойдаланилади. Эритмада Fe^{3+} ионларнинг бўлиши бошқа катионларни (масалан, Co^{2+}) топишга ҳалақит беради, бунинг олдини олиш учун Fe^{3+} иони аммоний фторид билан комплекс $[\text{FeF}_6]^{-3}$ ҳолида боғланади. Вино ва лимон кислоталар иштирокида ҳам Fe^{3+} нинг жуда мураккаб катионлари ҳосил бўлади.

Комплекс ҳосил бўлиш реакциялари, шунингдек, баъзи қийин эрийдиган (AgCl , AgBr , AgI ва б.) моддаларни эритишда қўлланилади. Бунда аммиак, тиосульфат, йодид эритмаларидан фойдаланилади. Масалан:



Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиш реакцияларидан аналитик кимёда айрим ионлар учун сезгир ва ўзига хос реакциялар сифатида фойдаланилади. Бундай аналитик реакциялар учинчи ва бошқа гурппа катионлари учун тааллуқли. Масалан: Fe^{3+} иони берлин зангориси $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ кўринишида, Fe^{2+} иони эса турнбул кўки $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ комплекс тузлари кўринишида аниқланади. K^+ иони $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ комплекс тузи билан реакцияга киришиб, сариқ кристалл чўкма $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ҳосил қилади.

Co^{2+} катиони учун $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ ва $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ каби координацион (комплекс) бирикмаларининг ҳосил бўлиши шу ионга хос реакциялардир.

1.27-§. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

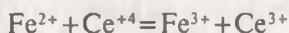
Атом ёки ионларнинг электронлар бериши ёки бириктириб олиши билан борадиган реакциялар *оксидланиш-қайтарилиш реакциялари* дейилади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг электрон назарияси рус кимёгари Л.В.Писаржевский томонидан тақлиф этилган.

Электрон назариясига кўра электронларнинг бир атом ёки иондан бошқа атом ёки ионга ўтиши билан борадиган кимёвий жараёнлар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари деб аталади.

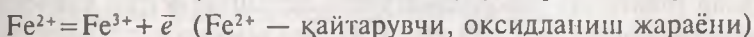
Реакцияда электрон йўқотган атом ёки ион оксидланади, бунда элементнинг оксидланиш даражаси мусбат қийматли сонлар

томон ошиб боради. Масалан, учинчи группа катиони Mn^{2+} оксидланганда оксидланиш даражаси 2 дан 7 гача ортади. Марганец қайтарилганда оксидланиш даражаси 7 дан 2 гача пасаяди.

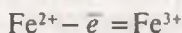
Оксидланиш — электрон йўқотиш бўлиб, валентлик ошади, қайтарилиш — электронлар бириктириб олиш бўлиб, валентлик камаяди, иккала жараён бир-бирига боғлиқ бўлиб, бир реакцияда содир бўлади. Масалан:



реакцияда электронлар Fe^{2+} дан Ce^{+4} га ўтади, натижада церий ионининг оксидланиш даражаси (ва мусбат заряди) камаяди; темир ионининг заряди эса ортади:



ёки

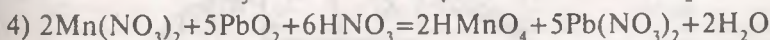
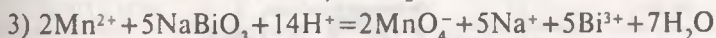
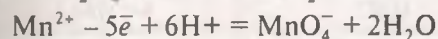
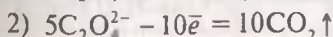
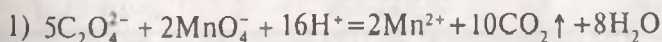


Энг кучли оксидловчиларга қуйидагилар мисол бўла олади: H_2O_2 , O_2 , Na_2O_2 , $KClO_3$, $Na_2S_2O_3$, HNO_3 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , $KMnO_4$, KJO_3 ва х. Муҳим қайтарувчиларга қуйидагилар киради:

металлар — Na, Al, Ca, Zn ҳамда водород H_2 ;

турли бирикмалар — $SnCl_2$, H_2S , HJ , HCl , $MnSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$ ва б.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига мисоллар келтирамиз:



Бу реакция Mn^{2+} катионини очиш учун қўлланилади.

Таркибида III группа катионларидан бўлган аралашма анализ қилинаётганда оксидланиш-қайтарилиш реакциялари Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} катионларини аниқлаш ва ажратишда ишлатилади. Масалан, Mn^{2+} ва Fe^{2+} ни Zn^{2+} ва Al^{3+} дан ажратиш учун катионлар аралашмасидан иборат эритмага H_2O_2 ва $NaOH$ қўшиб, катионлар оксидланади. Fe^{2+} ва Mn^{2+} нинг оксидланишдан ҳосил бўлган Fe^{3+} ва Mn^{4+} гидроксидлар ҳолида чўкмага тушади. Al^{3+} ва Zn^{2+} катионлари алюминат AlO_2^- ва цинкат ZnO_2^{2-} анионларига айланиб эритмада қолади.

Бир модданинг оксидланиш жараёни бошқасининг қайтарилиши билан узлуксиз боғлиқ эканлиги сабабли бундай реакциялар оксидланиш-қайтарилиш ёки *редокс система* деб аталади. Реакцияда оксидланган ва қайтарилган моддалар орасида мувозанат қарор то-

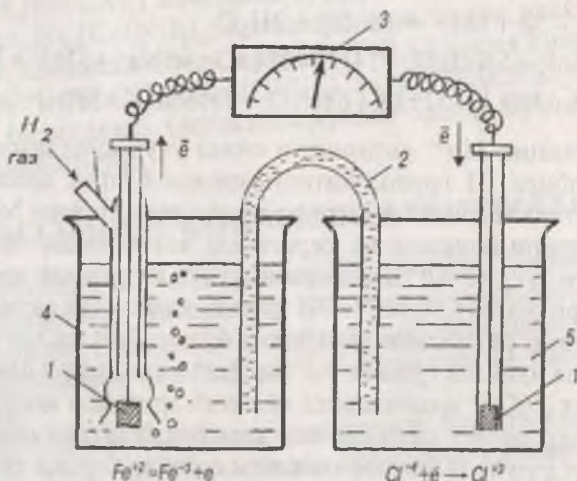
пади, чунки доимо уларнинг бири электрон беришга, бошқаси эса электрон бириктириб олишга интилади. Элементларнинг (бирикмаларнинг) оксидлаш ёки қайтариш хусусияти ҳар хил бўлиб, улар оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг миқдорига қараб белгиланади. Оксидловчи, қайтарувчиларнинг потенциалини аниқлаш учун гальваник элементнинг (занжирнинг) электр юритувчи кучи қийма-тидан фойдаланилади. Оксидланиш-қайтарилиш занжирнинг тузилиши 1.20-расмда кўрсатилган. Биринчи стаканга темир катионининг тузи эритмасидан солинади ва унга платина электрод туширилади, иккинчи стаканга эса церий катионининг тузи эритмасидан қўшилади ва Pt электроди туширилади.

Иккала стакан тузли кўприк (KCl нинг тўйинган эритмаси тўлдирилган шиша сифон) орқали туташтирилади. Инерт электродлар (платина) гальванометр ёки потенциометрга уланса, у асбобда ток борлигини кўрсатади. Ташқи занжирда платина сими ва гальванометр орқали электронлар Fe^{2+} дан Se^{+4} га ўтади ва реакция бошланади. Гальваник элементда реакция натижасида к и м ё в и й э н е р г и я электр энергиясига айланади. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучини (ЭЮК) потенциометр ёрдамида ўлчаш мумкин. У айрим қайтарувчидан электроннинг оксидловчига ўтиш хусусиятини кўрсатади.

Иккала электрод орасидаги потенциаллар фарқи ЭЮК ҳисобланади:

$$ЭЮК = E_1 - E_2$$

бунда E_1 — оксидловчининг потенциали, E_2 — қайтарувчининг потенциали.



1.20-расм. Гальваник элемент схемаси:

1— электродлар; 2— туташтирувчи кўприк; 3— потенциометр.

Ҳар бир электродда айна модда оксидланади ва қайтарилади (редокс система). Бу системада оксидланган-қайтарилган шакл *редокс жуфти* деб аталади. Бундай редокс жуфтлар $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$, $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{3+}$ ва Ҳ.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциали E концентрацияга ва температурага боғлиқлиги (11-жадвал) Нернст тенгламаси орқали берилади:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

бунда

E° — стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциали, В.

R — универсал газ доимийси, 8,313 дЖ/моль.

T — Кельвин шкаласидаги температура ($t+273$)

F — Фарадей сони, 96540 кулон.

n — реакцияда иштирок этган электронлар сони.

$[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ — оксидланган ва қайтарилган модданинг концентрациялари.

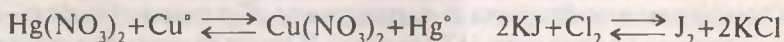
11-жадвал

Стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари

Оксидланган шакли	Қайтарилган шакли	E° , вольт.
F_2	2F^-	+2,85
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + \text{e}$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	Cu	+0,86
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}$	Fe^{2+}	+0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,40
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}$	Cu^+	+0,153
$2\text{H}^+ + 2\text{e}$	H_2	-0,000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	Pb	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	Sn	-0,140
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	Cd	-0,410
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	Fe	-0,44
$\text{Na}^+ + \text{e}$	Na	-2,713
$\text{Li}^+ + \text{e}$	Li	-3,03

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг моддалар кимёвий анализда аҳамияти катта, масалан улардан қуйидаги ҳолларда фойдаланилади:

а) айрим катионлар ва анионларни топиш;



б) Эритмадаги элементлар ионларини группаларга ажратиш:

эритмада Mn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} ионлар аралашмасига $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ қўшилганда MnO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ чўкади, эритмада CrO_4^{2-} , SnO_3^{2-} қолади.

в) титриметрик анализда (миқдорий) оксидланиш-қайтарилиш хоссасига эга бўлган элементлар миқдорини аниқлаш. Масалан, оксидловчилар: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , BiO_3^- , JO_3^- , ClO_3^- ёки қайта-рувчилар: S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- , Br^- , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} ва б. аниқлаш.

VI б о б

III АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1.28-§. III АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ

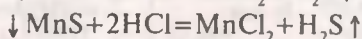
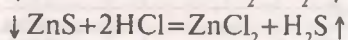
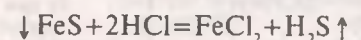
Учинчи группа катионларини ҳосил қиладиган элементлар Д. И. Менделеев даврий системасининг III ва IV группаларида жойлашган. Бу элементлар ўувчи ишқорлар билан ўзаро таъсирлашганда кучсиз асос бўлган гидроксидлар ҳосил қилади, улар сувда эримайди, лекин кислоталарда эрийди. Алюминий, хром ва рух гидроксидлари амфотер хоссаларини намоён қилади, яъни фақат кислоталардагина эмас, балки ишқорларда ҳам эриб алюминатлар, хроматлар ва цинкатлар ҳосил қилади.

Алюминий ва рух катионлари доимий валентликка эга, учинчи аналитик группанинг бошқа катионлари ўзгарувчан валентликка эга бўлиб, улар оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига киришади. Масалан, Cr^{3+} ва Mn^{2+} катионлари оксидловчилар таъсирида оксидланиб, CrO_4^{2-} , MnO_4^- анионларига, Fe^{2+} катионлари эса Fe^{3+} га айланади.

Учинчи группа катионларининг ўрта тузлари хлоридлар, нитратлар, сульфатлар, ацетатлар ва фосфатлар сувда эримайди, лекин кислоталарда эрийди. Алюминий, хром ва темир (III) ацетатларнинг эритмалари қиздирилганда гидролизланади, бунда гидроксид тузларнинг чўкмаси ҳосил бўлади (12-жадвалга қ.).

Учинчи группа катионларига Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ионлари киради. Учинчи группа катионларининг кўпчилиги ранглилиги билан биринчи ва иккинчи группа катионларидан фарқ қилади. Учинчи группа катионларини чуқтирувчи группа реагенти аммиак эритмаси иштирокида аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ дир. Бу катионларнинг сульфидлари биринчи ва иккинчи группа катионларидан фарқ қилиб, сувда эримайди, лекин суюлтирилган кучли кислоталарда эрийди. Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} ионлари $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида сульфидлар эмас, балки гидроксидлар $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ҳосил қилиб чўкмага тушади, чунки сульфидлар батамом гидролизланиб кетади. Қолган барча ионлар группа реагенти таъсирида сульфидлар ҳолида чўкмага тушади: Fe_2S_3 , FeS , MnS , ZnS , NiS , CoS .

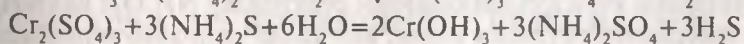
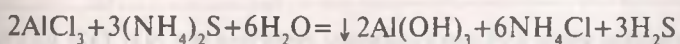
NiS ва CoS дан бошқа ҳамма сульфидлар суюлтирилган хлорид кислотада эрийди:



Fe_2S_3 хлорид кислотада эриганда Fe^{3+} иони Fe^{2+} га қадар қайтилади ва эркин олтингугурт ҳосил бўлади, шунинг учун эритма лойқаланади:



Группа реагенти $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ тузининг гидролизланишидан эритмада S^{2-} ва OH^- ионлари ҳосил бўлади. Алюминий ва хром тузлари эритмаларига группа реагенти таъсиридан ҳосил бўлган $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидроксидларнинг эрувчанлик кўпайтмаси Cr_2S_3 ва Al_2S_3 ларнинг ЭК (эрувчанлик кўпайтмасидан) кичик бўлгани учун сульфидлар ўрнига хром ҳамда алюминий гидроксидлари чўкмага тушади. Гидроксидларнинг ҳосил бўлиши қуйидаги тенгламаларга мувофиқ келади:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$ гидроксидлар учинчи группалаги бошқа катионларнинг сульфидлари сингари, кучли кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида эрийди.

Учинчи группа катионларининг сульфидлари, гидроксидларининг осонгина коллоид ҳолатга ўтишидан қутилиш мақсадида катионларни чуқтириш жараёни электролит-коагулятор NH_4Cl иштирокида ва қиздириш билан олиб борилади. Эритмага NH_4Cl тузи қўшилганда у NH_4OH таъсирида Mg^{2+} ионлари ҳосил қиладиган $\text{Mg}(\text{OH})_2$ нинг чўкмага тушишига йўл қўймайди.

III группа катион

Реагентлар	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
NH_4OH ва аммоний тузлар иштирокида $(NH_4)_2S$	оқ чуқма $Al_2O_3 \cdot xH_2O$	яшил-кул ранг ёки кулранг-бинафша чуқма $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	қора чуқма Fe_2S_3
H_2S ($HCOOH$ ва $HCOONH_4$ иштирокида)	—	—	Fe^{2+} гача қайтарилади, S чуқмаси
$NaOH$ ёки KOH (ортиқча миқдорда бўлмасин)	оқ чуқма $Al_2O_3 \cdot xH_2O$	яшил-кул ранг ёки кулранг-бинафша чуқма $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	қўнғир чуқма $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$
Мўл миқдорда KOH ёки $NaOH$ (иситилади)	рангсиз эритма $[Al(OH)_4]^-$	бу ҳам	бу ҳам
Ишқорий муҳитда H_2O_2 (иситилади)	бу ҳам	сариқ рангли эритма CrO_4^{2-}	бу ҳам
NH_4OH (ортиқча миқдорда бўлмасин)	оқ чуқма $Al_2O_3 \cdot xH_2O$	яшил-кул ранг ёки кулранг-бинафша чуқма $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	бу ҳам
Мўл миқдордаги NH_4OH , аммоний тузлари иштирокида	бу ҳам	бу ҳам	бу ҳам
CH_3COONa (иситилади)	асосли тузларнинг оқ чуқмаси. Аниқ таркиби топилган эмас	эритмада $[Cr_3O(CH_3COO)_6]^+$	қўнғир чуқма $[Fe_3O(CH_3COO)_6]OH$
Na_2HPO_4	$AlPO_4$ оқ чуқма	$CrPO_4$ яшил чуқма	$FePO_4$ сарғиш чуқма

Чуқтириш учун қўлланиладиган реактивлар NH_4OH ва $(NH_4)_2S$ янги тайёрланган бўлиши керак, акс ҳолда улар ҳаво таркибидаги CO_2 ни ютиб, қисман $(NH_4)_2CO_3$ га айланади. III группа реактиви $(NH_4)_2S$ таркибида $(NH_4)_2CO_3$ нинг (аммоний сульфат тузининг ҳам) бўлиши учинчи группа катионлари билан биргаликда иккинчи группа катионларининг чуқишига сабаб бўлади.

Хулоса қилиб айтганда, учинчи группа катионлари $NH_4OH + NH_4Cl$ буфер эритмали муҳитда ($pH=9,2$) аммоний сульфид билан чуқтирилади. Ана шундагина биринчи ва иккинчи группа катионлари эритмада қолади.

ларининг реакциялари

Катионлар				
Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
қора чўкма FeS	оқ сариқ чўкма MnS	оқ чўкма ZnS	қора чўкма CoS	қора чўкма NiS
—	—	бу ҳам	—	—
яшилроқ қўлғирлашиб борувчи чўкма Fe(OH) ₂	оқ қўлғирлашиб борувчи чўкма Mn(OH) ₂	оқ чўкма Zn(OH) ₂	асосли тузларнинг узгарувчан таркибли кук чўкмаси	яшилроқ чўкма Ni(OH) ₂
бу ҳам	бу ҳам	рангсиз эритма [Zn(OH) ₄] ²⁻	пушти рангли чўкма Co(OH) ₂	бу ҳам
қўлғир чўкма Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O	қўлғир чўкма MnO ₃ ·xH ₂ O	бу ҳам	тўқ-қўлғир чўкма Co ₂ O ₃ ·xH ₂ O	бу ҳам
яшилроқ қўлғирлашиб борувчи чўкма Fe(OH) ₂	оқ қўлғирлашиб борувчи чўкма Mn(OH) ₂	оқ чўкма Zn(OH) ₂	асосли туз- ларнинг уз- гарувчан таркибли кук чўкмаси	асосли тузларнинг узгарувчан таркибли яшил чўкмаси
—	—	рангсиз эритма [Zn(NH ₃) ₆] ²⁺	қўлғир сариқ эритма [Co(NH ₃) ₆] ³⁺	оч бинафша рангли эритма
—	—	—	—	—
Fe ₃ (PO ₄) ₂ оқ чўкма	Mn ₃ (PO ₄) ₂ оқ чўкма	Zn ₃ (PO ₄) ₂ оқ чўкма	Co ₃ (PO ₄) ₂ бинафша рангли чўкма	Ni ₃ (PO ₄) ₂ яшил рангли чўкма

1.29-§. Al³⁺ ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

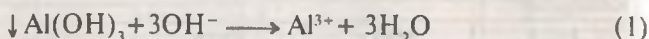
Al³⁺ иони сувдаги эритмаларда рангсиз бўлади.

Ўувчи ишқорлар NaOH ва KOH алюминий тузлари эритмаларига эҳтиётлик билан (томчилатиб) қўшилганда Al³⁺ иони оқ чўкма Al(OH)₃ ҳосил қилади:

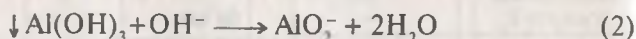


Реакцияни ўтказиш учун пробиркага алюминий тузининг эритмасидан 5—6 томчи солиб, унга NaOH нинг 2 н. эритмасидан 1—

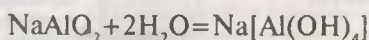
2 томчи қўшилади. Чўкма тушиши сабабли лойқаланган суюқликнинг бир қисми бошқа пробиркага қуйилади ва анорганик кислотадан бир неча томчи қўшиб, чўкманинг эриши кузатилади:



Суюқликнинг қолган қисмига бир неча томчи NaOH ёки КОН эритмасидан таъсир эттирилади ва аралаштирилади, бунда алюминат ҳосил бўлиши туфайли чўкма эрийди:



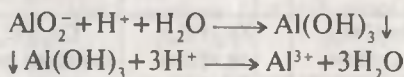
Натрий метаалюминатга (NaAlO_2) сув молекулаларининг бирикиши натижасида натрий тетрагидроксоалюминат ҳосил бўлиши мумкин:



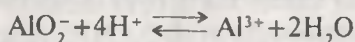
Шундай қилиб, $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотер гидроксиддир. Реакция (1) да унинг асос хоссаси, реакция (2) да эса кислота хоссаси намоён бўлади.

$\text{pH}=5$ бўлганда $\text{Al}(\text{OH})_3$ тулиқ чўкади; кейин яна $\text{pH} > 10$ бўлгунча ишқор қўшиш $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг эришига ва, бинобарин, AlO_2^- иони ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан кўринадики, алюминат эритмасидан $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмасини ва кейин Al^{3+} катионларини олиш учун эритманинг pH қийматини бирор кислота таъсир эттириш йўли билан пасайтириш керак.

Бунга ишонч ҳосил қилиш учун олдинги тажрибада олинган алюминат эритмасига суултирилган HCl эритмасидан бир томчидан қўшилади. Олдин $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси тушади. Кислотадан яна қўшилганда (яъни pH нинг қиймати камайтирилганда) чўкма қайтадан эрийди:

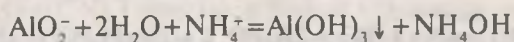


Буларни жамлаб, AlO_2^- анионининг Al^{3+} катионига ўтишидаги реакциянинг умумий тенгламасини оламиз:



Агар реакцияни $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш керак бўлса, эритманинг pH ни камайтирадиган (лекин pH нинг қийматини 5 дан камайтириб юбормайдиган) реактив таъсир эттириш керак. Бундай реактив NH_4Cl дир. Ҳақиқатан ҳам NH_4^+ ионлари OH^- ионларини боғлаб, шу билан эритманинг pH қийматини камайтиради. Аммо ҳосил бўладиган NH_4OH ортиқча NH_4Cl билан бирга $\text{pH}=9$ бўлган (иккала компонентнинг концентрацияси тенг

бўлганда) аммонийли буфер аралашмадир. Бу ҳолда чўкма эримайди ва реакция $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳосил бўлиш босқичида тўхтайди:

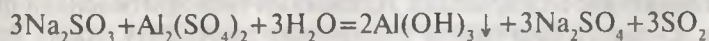


Бу реакциядан систематик анализда Al^{3+} ни топиш учун кўп фойдаланилади. Бир неча томчи алюминат эритмасига NH_4Cl нинг тўйинган эритмасидан (ёки озгина қаттиқ тузидан) қўшиб, аралашма озроқ иситилади. $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси, кўпинча, эритманинг юзига қалқиб чиқадиган оқ ивиқ ҳолида ҳосил бўлади.

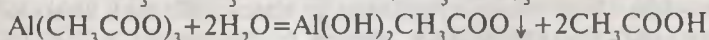
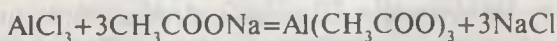
Реакция яхши бориши учун эритмани аммиак батамом чиқиб кетгунча узоқ вақт қиздириш (қайнатиш) керак. Эритмадаги ишқор билан NH_4Cl нинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўладиган аммиакнинг миқдори кўп бўлиб, эритманинг рН и 10 дан ортиб кетса, у ҳолда $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси ҳосил бўлмайди. Шунинг учун эритма кислотали муҳитга ўтгунга қадар унга HCl қўшиш йўли билан AlO_2^- ионини Al^{3+} катионига ўтказилгандан кейин аммоний гидроксид NH_4OH таъсир эттирилганда чўктириш анча яхши чиқади.

Аммиак NH_4OH ҳам Al^{3+} ионини $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳолида чўкмага туширади, лекин чўкма ортиқча реагент таъсирида бир оз эрийди (алюминий гидроксиднинг амфотер хоссаси намоён бўлиши). $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг эрувчанлик кўпайтмаси жуда кичик бўлганлиги ва Al^{3+} иони аммиак билан комплекс ҳосил қилмаслиги сабабли $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси аммоний тузларида эримайди. Шунинг учун Al^{3+} эритмадан аммиак билан аммоний тузлари аралашмаси таъсирида ҳам чўкмага тушади, лекин озроқ тушади, чунки $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг чўкмага тўлиқ тушиши учун $\text{pH} \approx 5$ бўлиши керак бўлса, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ аралашмасининг рН и компонентлар концентрацияларининг нисбатига қараб 8—10 бўлади.

Кучсиз кислоталарнинг тузлари билан ўтказиладиган реакциялар. Кучсиз кислоталарнинг $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , KNO_2 , CH_3COONa каби тузлари эритмада гидролизланади, натижада ҳосил бўлган OH^- ионларнинг концентрацияси Al^{3+} ионларини $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳолида чўктириш учун етарли бўлиб қолади:



ёки



$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ тузининг гидролизланиш даражаси оширилганда ёки эритма қайнатилганда оқ ивиқсимон чўкманинг ҳосил бўлиш тезлиги ортади. Учинчи группанинг қолган ионларидан фақат Fe^{3+} катиони қўнғир чўкма $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ ҳосил қилади.

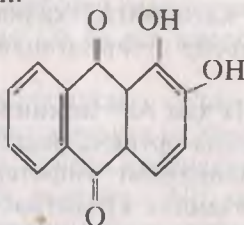
Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 , Al^{3+} ионига таъсир эттирилганда кучли кислоталарда эрийдиган оқ чўкма AlPO_4 ҳосил бўлади:



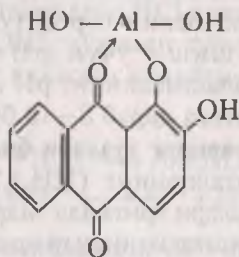
Чўкма сирка кислотада эрмайди, кучли кислоталарда эрийди. Ўз хоссаларига кўра FePO_4 ҳам AlPO_4 га ўхшайди, аммо темирнинг тузи оч сариқ рангли бўлади. Булардан ташқари, Na_2HPO_4 таъсирида яшил тусли CrPO_4 ва $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, бинафша рангли $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ва ниҳоят рангсиз $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ва $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ каби бирикмалар ҳосил бўлиб, чўкмага тушади. Улар AlPO_4 дан фарқ қилиб, барча кислоталарда эрийди.

Ализарин (1, 2 диоксиантрахинон) алюминий гидроксидга таъсир эттирилганда “алюминий лаки” деб аталадиган тўқ қизил рангли қийин эрувчан бирикма ҳосил бўлади.

Ализариннинг формуласи:



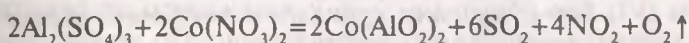
Ҳосил бўладиган бирикманинг таркиби қуйидаги формулага жавоб бериши мумкин:



Реакциянинг бажарилиши. Алюминий тузи эритмасидан фильтр қоғоз лентасига бир томчи томизилади ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳосил бўлиши учун аммоний гидроксиднинг концентрланган эритмаси устида 1–2 минут тутиб турилади. Шундан кейин ализариннинг спиртли эритмасидан бир томчи қўшилади ва қоғоз қайтадан аммиак буғига тutilади. Бинафша ранг устида пушти-қизил доғнинг ҳосил бўлиши текшириляётган эритмада алюминий ионлари борлигини кўрсатади. Агар фильтр қоғоз эҳтиётлик билан қуритилса, аммиак учиб кетади ва бинафша ранг қизил бўёқ аниқ кўринадиган сариқ ранг билан алмашинади.

Агар эритмада учинчи группанинг бошқа катионлари ҳам бўлса, бу ҳолда уларни чуқртиришга тўғри келади. Бунинг учун фильтр қоғоз аввал $K_3[Fe(CN)_6]$ эритмаси билан ҳўлланади ва қуригилади, сўнгра реакция ўтказилади. Бунда учинчи группанинг бошқа ионлари ферроцианид таъсирида чуқади ва нам доғнинг марказида қолади, алюминий ионлари эса диффузияланиш туфайли нам доғнинг четларига сурилади ва ализарин билан қизил ҳалқа қуришидаги алюминий лакини ҳосил қилади.

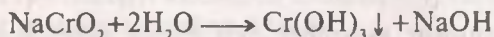
Қуруқ усулда ўтказиладиган реакцияда алюминий тузининг эритмаси билан $Co(NO_3)_2$ нинг суюлтирилган эритмасидан бир томчидан томизиб ҳўлланган фильтр қоғоз лентаси қуригилади ва ёндирилади. Агар фильтр қоғозда Al^{3+} бор бўлса зангори рангли кул ва зангори масса $Co(AlO_2)_2$ “тенор зангориси” қолади:



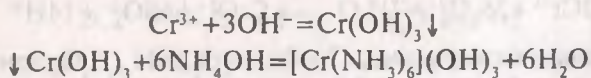
1.30-§. Cr^{3+} ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. Ўйвчи ишқорлар $NaOH$ ва KOH Cr^{3+} иони билан амфотер хоссасига эга бўлган бинафша рангли чуқма $Cr(OH)_3$ ҳосил қилади.

$Cr(OH)_3$ га ишқор таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган хроматлар $NaCrO_2$ ва $KCrO_2$ тиниқ яшил ранглидир. Бу тузлар эритмаси қайнатилганда парчаланиб (гидролиз), $Cr(OH)_3$ ҳосил қилади ва шу жиҳатдан алюминатлардан фарқ қилади:



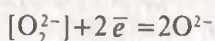
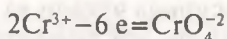
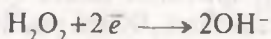
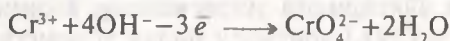
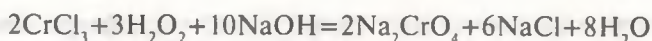
2. Аммоний гидроксид NH_4OH хром ионлари билан хром (III) гидроксид $Cr(OH)_3$ чуқмасини ҳосил қилади, бу чуқма мўл NH_4OH да қисман эрийди ва $[Cr(NH_3)_6](OH)_3$ таркибли комплекс бирикма ҳосил қилади:



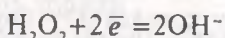
Реакциянинг бажарилиши. Хром тузининг 1—2 томчи эритмасига 1—2 томчи аммоний гидроксид қўшилади.

Хром (III) нинг оксидланиб, хром (VI) га айланиши турли оксидловчилар, масалан, H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ каби моддалар таъсирида амалга оширилиши мумкин. Ишқорий муҳитда CrO_4^{2-} ионлари ҳосил бўлади. Кислотали муҳитда оксидланиш $Cr_2O_7^{2-}$ ионларининг ҳосил бўлишига олиб келади.

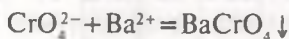
А. Cr^{3+} ионининг водород пероксид таъсирида ишқорий муҳитда оксидланиб, CrO_4^{2-} га айланиши қуйидаги тенглама бўйича боради:



Водород пероксид $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ оксидловчидир. У қайтарилганда пероксид боғ $-\text{O}-\text{O}-$ узилади. Бунда H_2O_2 молекуласи иккита электрон қабул қилади:

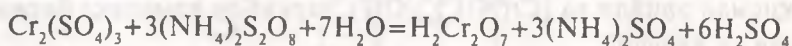


Хром (VI) бор-йўқлигини қуйидагича текшириб кўриш мумкин. Олинган эритмаларга ишқорий муҳитни нейтраллаш учун озроқ сирка кислота қўшилади ва устидан 3—4 томчи барий хлорид эритмаси томизилади. Эритмада CrO_4^{2-} ионлари бўлса BaCrO_4 нинг сариқ чўкмаси ҳосил бўлади:



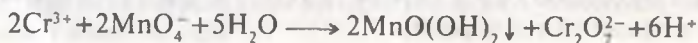
Реакциянинг бажарилиши. Хром (III) тузининг 2—3 томчи эритмасига аввал чўкманинг эриши учун 2н ишқор эритмасидан 4—5 томчи ва водород пероксид эритмасидан 3—5 томчи (3% ли) қўшилади. Ҳосил бўлган аралашма CrO_4^{2-} ионига хос сариқ рангга ўтгунча қайнатилади.

Б. Cr^{3+} ионининг аммоний ёки калий персульфат эритмаси таъсирида катализатор сифатидаги AgNO_3 иштирокида $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионига оксидланиши қуйидаги тенглама бўйича боради:



Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ эритмасидан 5—6 томчи солиб, устига H_2SO_4 нинг 2 н эритмасидан (ёки HNO_3 эритмасидан) 1 томчи томизилади ва кумуш тузи эритмасидан (катализатор) қўшилади, ҳосил бўлган оксидловчи аралашмага $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ёки $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ эритмасидан 2—3 томчи қўшилади ва қиздирилади. Бунда эритма рангининг ўзгариши кузатилади. (CrCl_3 дан қўшиш мумкин эмас, чунки Cl^- иони кучли оксидловчилар таъсирида соф хлоргача оксидланади).

Калий перманганат ҳам Cr^{3+} ионига персульфатга ўхшаш таъсир этади:

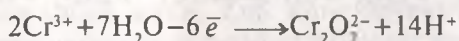


Эритма қиздирилганда қўнғир чўкма — манганит кислота $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ҳосил бўлади. Cr^{3+} ионининг персульфат $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ иони таъсирида оксидланиб, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионига ўтиш реакциясининг тенгламасини чиқарайлик.

Оксидловчининг таркибида кислород бўлса (масалан, NO_3^- ва MnO_4^-) бу кислородни боғлаш учун водород ионлари керак. Шунинг учун одатда, бундай оксидловчилар билан реакциялар кислотали муҳитда боради.

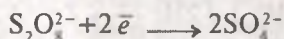
Юқоридаги мисолда аксинча ҳолат кузатилади: Cr^{3+} ионининг оксидланиши натижасида таркибида кислород бўлган $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иони ҳосил бўлади. Бу кислородни сув молекуласини парчалаб олиш мумкин. Шу сабабли $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионининг ҳосил бўлиши учун қанча кислород атоми зарур бўлса, тенгламанинг чап томонида ўшанча сув молекуласи олиш керак.

Оксидланиш (Cr^{3+} ионларининг) жараёнини қуйидагича ёзиш мумкин:

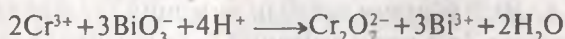
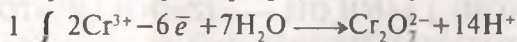
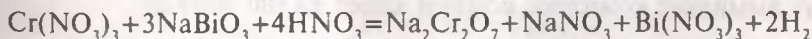
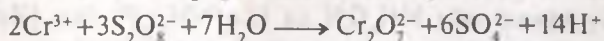
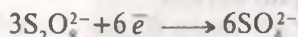
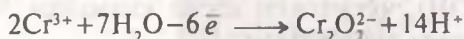


Персульфат кислота аниони оксидловчидир. Ҳамма перкислоталар пероксид бирикмалар бўлиб, улар таркибида пероксид группа $-\text{O}-\text{O}-$ бўлади.

Персульфат кислотанинг қайтарилиш маҳсулоти SO_4^{2-} бўлиб, ундаги олтингугурт атомларининг оксидланиш даражаси ҳам олтига тенг. Шунинг учун қайтарувчи ролини бажарувчи электронлар пероксид гурппадаги кислород атомлари ўртасидаги пероксид боғларнинг узилишидан пайдо бўлади:

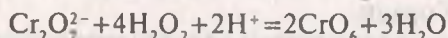
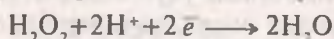
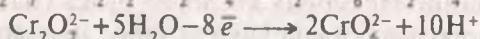
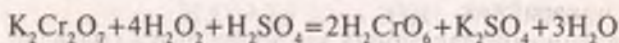


Шундай қилиб, ҳар бир $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иони 3 та электрон беради, ҳар бир SO_4^{2-} иони эса 2 та электрон бириктириб олади:



Ҳосил бўлган эритмада $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари борлигини текшириш учун эритмани совитиб, 4—5 томчи эфир, бензол ёки хлороформ, 2—3 томчи водород пероксид қўшиш ва пробиркани чайқатиш

керак, эритмада олти валентли хром (VI) бўлса, эфир қатлами перхромат кислота H_2CrO_6 ҳосил бўлиши туфайли кўк рангга бўялади:



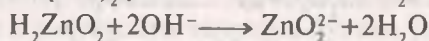
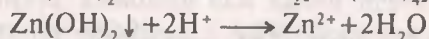
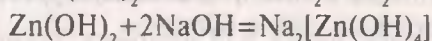
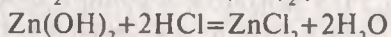
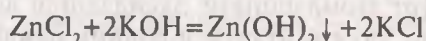
Cr^{VI} нинг Cr^{III} га қайтарилиши турли хил қайтарувчилар таъсирида масалан, Na_2SO_3 , H_2S , темир II тузлари ва шунга ўхшаш моддалар таъсирида кислотали муҳитда олиб борилиши мумкин.

Реакцияни қилиб кўриш учун H_2SO_4 қўшиб кислотали муҳитга келтирилган $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмасига бир неча томчи Na_2SO_4 эритмасидан қўшилади.



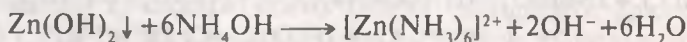
1.31-§. Zn^{2+} ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. Ўювчи ишқорлар NaOH , KOH ва аммоний гидроксид рух иони билан кислота ва ишқорларда эрийдиган (амфотер) оқ рангли ивиқсимон гидроксид чўкмасини ҳосил қилади:



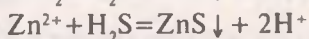
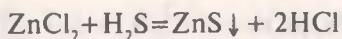
Цинкат ионлари ZnO_2^{2-} алюминатлардан фарқли равишда NH_4Cl таъсирида $\text{Zn}(\text{OH})_2$ чўкмасини ҳосил қилмайди, чунки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ аммоний тузларида эриб кетади.

Аммиак NH_4OH Zn^{2+} иони билан $\text{Zn}(\text{OH})_2$ чўкмасини ҳосил қилади. Бу чўкма мўл NH_4OH да $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ёки $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ рух аммиакат комплекс ионини ҳосил қилиб эрийди:

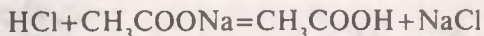


Рух гидроксиднинг эрувчанлик кўпайтмаси анча катта $\text{ЭК}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ бўлгани сабабли аммоний тузларида ҳам эрийди. Шунинг учун Zn^{2+} иони аммоний тузи иштирокида гидроксид ҳолида чўкмайди.

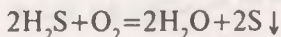
2. Водород сульфид H_2S рух ионлари Zn^{2+} ни сульфиднинг оқ чўкмаси ZnS ҳолида чўктиради:



Ҳосил бўлган чўкма хлорид кислотада қисман эригани учун чўктириш тўлиқ бўлмайди. Эритмага натрий ацетат CH_3COONa қўшилганда рух сульфид кучли кислотани эримайдиган сирка кислотага айлантириши мумкин:



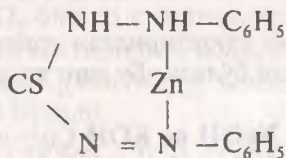
Баъзан таркибида Zn^{2+} иони бўлмаган эритма орқали водород сульфид ўтказилганда ҳам оқ лойқа ҳосил бўлади:



Zn^{2+} иони H_2S таъсирида чўкиши туфайли III группанинг водород сульфид таъсирида чўкмайдиган ҳамма катионларидан фарқ қилади ва бу жиҳатдан IV группа катионларига яқин туради. Zn^{2+} нинг чўкишига сабаб шуки, ZnS нинг эрувчанлик кўпайтмаси қолган III группа катионлари сульфидларининг эрувчанлик кўпайтмасидан анча кичик. Тажриба ва ҳисоблашларнинг кўрсатишича Zn^{2+} иони, ҳатто рН 2 дан кам бўлмаган кислотали эритмаларда ҳам деярли тўлиқ чўкади.

рН=2 бўлганда H_2S таъсир эттириб, III группанинг (шунингдек, II ва I группанинг) қолган барча катионлари иштирокида ҳам Zn^{2+} ионини топиш мумкин. Реакцияга фақат Fe^{3+} ионигина ҳалал беради, чунки у H_2S ни ZnS га ўхшаш оқ чўкма ҳолида чўкадиган эркин олтингугуртгача $\text{S} \downarrow$ оксидлайди. Бунда эритмада ҳеч қандай бошқа оксидловчилар, масалан, MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари, водород пероксид ва бошқалар бўлмаслиги керак.

3. Дитизон хлороформ ёки углерод (IV) хлоридда эритилган ҳолатида қўлланилади, у Zn^{2+} иони билан пушти-қизил рангли ички комплекс туз — рух дитизонат ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Соат ойнасига текширилаётган эритмадан 3 томчи томизиб, унга озроқ қаттиқ натрий пероксид Na_2O_2 қўшилади. Шиддатли реакция тўхтаганидан кейин капилляр ёрдамида фильтр қоғоз юзасига бир томчи эритмадан томизилади. Чўкма атрофида кенлиги бир неча миллиметрли ҳўл зона ҳосил бўлмагунча капилляр учини қоғоздан олмай туриш керак. Сўнгра ҳўл доғнинг атрофи дитизон эритмаси олинган капилляр билан



1.21-расм.

- а) $\text{Zn}(\text{Hg}(\text{CH})_4)$ нинг сирка кислотали муҳитда ҳосил бўлган кристаллари,
 б) $\text{Zn}(\text{Hg}(\text{CNS})_4)$ нинг минерал кислотали муҳитда ҳосил бўлган кристаллари.

айлантириб чизилади. Ўзига хос тўқ қизил ҳалқанинг пайдо бўлиши эритмада Zn^{2+} иони борлигини кўрсатади. Агар Zn^{2+} иони бўлмаса, ишқорий муҳитда дитизонга хос тўқ сариқ тусли ҳалқа ҳосил бўлади.

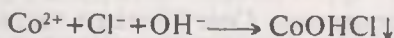
4. **Микрокристаллоскопик реакция.** Озроқ CH_3COOH қушилган рух тузи эритмасидан шиша пластинкага бир томчи томизиб, унга $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ эритмасидан бир томчи қушилади. Бунда ҳосил бўлган $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ кристаллари микроскопда кўрилади. Улар ўзига хос хоч шаклида бўлади.

Минерал кислоталар қушилган ёки суюлтирилган рух тузи эритмасидан кристаллар томонлари тенг бўлмаган учбурчак ва поналар шаклида чўкади (1.21-расм).

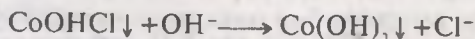
1.32-§. Co^{2+} ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Кобальт тузларининг суюлтирилган эритмалари ва кристаллогидратлари пушти рангли бўлади. Бу ранг гидратланган $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2+}$ ионининг рангидир.

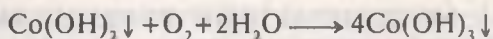
1. **Ўувчи ишқорлар NaOH ва KOH** Co^{2+} ион билан кўк рангли асосли туз чўкмасини ҳосил қилади:



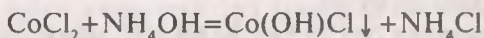
Яна ишқор қушилса ва чўкма қиздирилса қуйидаги реакция бўйича кобальт (II) гидроксид ҳосил бўлади:



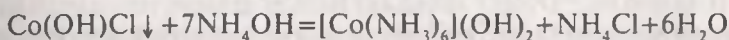
$\text{Co}(\text{OH})_2$ чўкма ҳавода аста-секин кобальт (III) гидроксидга айланиб, кўнгир рангга киради:



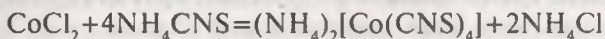
2. Аммиак NH_4OH Co^{2+} иони билан кўк рангли асосли туз чўкмасыни ҳосил қилади:



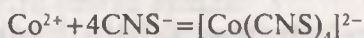
Бу чўкма мўл NH_4OH да эриб, хира сариқ рангли комплекс бирикма ҳосил қилади:



3. Аммоний роданид NH_4CNS Co^{2+} иони билан $[\text{Co}(\text{CNS})_4](\text{NH}_4)_2$ таркибли комплекс туз ҳосил қилади:



ёки

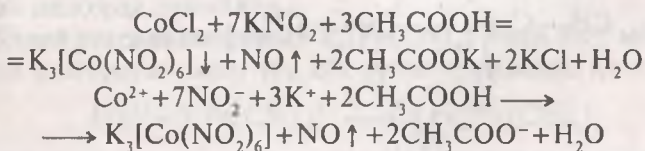


Эритмага амил спирт (ёки унинг эфир билан аралашмаси) қўшиб чайқатилганда ҳосил бўлган комплекс бирикмалар органик эритувчилар қатламига ўтиб, уни кўк ранга бўяйди, реакциянинг сезгирлиги ортади.

Реакцияни бажариш учун 2 томчи кобальт (II) тузи эритмасига 8 томчи NH_4CNS нинг тўйинган эритмасидан (озроқ қуруқ туздан солинса, реакция яна ҳам яхши ўтади) ва 5—6 томчи амил спирт қўшилади.

Fe^{3+} ионларининг эритмада бўлиши бу реакцияга халал беради, чунки у аммоний роданид билан боғланиб, қизил-қон рангли темир роданид ҳосил қилади ва Co^{2+} ионининг ўзига хос рангини бўғиб қўяди. Шунинг учун эритманинг қизил ранги йўқолгунча NH_4F ёки NaF эритмасидан қўшиб, Fe^{3+} иони комплекс анион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ шаклида боғланади.

4. Калий нитрит KNO_2 бир оз суялтирилган ва сирка кислота қўшиб кислотали муҳитга келтирилган кобальт (II) тузининг эритмасига мўдроқ қўшилса, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ комплекс тузнинг сариқ кристалл чўкмасы ҳосил бўлади:

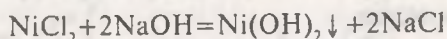


Бу реакция Co^{+2} ионини Ni^{+2} ионидан фарқлашга имкон беради.

1.33-§. Ni^{2+} ИОНЛАРНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

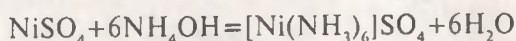
Никель (II) тузининг сувдаги эритмалари яшил рангли бўлади. Тажрибаларни NiCl_2 ёки NiSO_4 тузларининг эритмаларидан фойдаланиб ўтказиш мумкин.

Ўювчи ишқорлар NaOH ёки KOH Ni^{2+} иони билан яшил рангли чўкма $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ҳосил қилади:

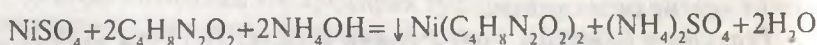


Чўкма кислоталарда, аммиакда ва аммоний тузларининг эритмаларида эрийди.

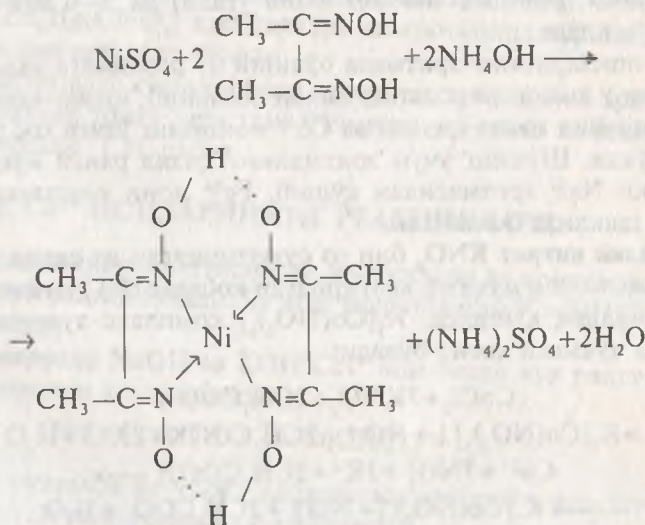
Аммиак эритмаси NH_4OH аввал асосли туз $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ нинг яшил чўкмаси ҳосил қилади. NH_4OH дан ортиқча қўшилса чўкма эриб, зангори тусли комплекс туз ҳосил қилади:



Диметилглиоксин (Чугаев реактиви) Ni^{2+} ион билан аммиакли муҳитда ўзига хос пушти-қизил рангли чўкма — ички комплекс туз ҳосил қилади:



ёки



Реакциянинг бажарилиши. Никель тузининг 2—3 томчи эритмасига NH_4OH нинг суултирилган эритмасидан 4—5 томчи ва диме-

тилглиоксимнинг спиртдаги 1% ли эритмасидан 2—3 томчи қўшилса, пушти рангли чўкма — никель диметилглиоксимат ҳосил бўлади.

Ni^{2+} ионлари аниқланаётган эритмада Fe^{2+} ионлари бўлмаслиги керак, чунки Fe^{2+} ионлари диметилглиоксим билан бирикиб, сувда эрувчан ички комплекс туз ҳосил қилади, бу эса Ni^{2+} ни топиш реакциясига ҳалал беради.

Агар Ni^{2+} ионини диметилглиоксим ёрдамида аниқлаш реакцияси филтёр қоғоз устида ва Na_2HPO_4 иштирокида ўтказилса, ҳалал берадиган ионлар бўлган тақдирда ҳам Ni^{2+} ни бемалол аниқлаш мумкин. Қоғозга бир томчи Na_2HPO_4 эритмасидан томизилади, сўнг ҳосил бўлган нам доғнинг ўртасига капилляр учиди олинган текшириляётган эритмадан томизилади, доғнинг чеккалари капиллярдаги диметилглиоксим эритмаси билан айлантририлиб чиқилади ва аммиак буғига тугилади. Агар эритмада Ni^{2+} бўлса, қоғозда пушти ранг ҳалқа ҳосил бўлади, агар Ni^{2+} кўп бўлса, доғнинг ҳаммаси пушти рангда бўлади.

Na_2HPO_4 реакцияга ҳалал берувчи катионлар билан ўзаро таъсирлашиб, доғнинг марказида қоладиган қийин эрувчан фосфатлар ҳосил қилади. Сувда яхши эрийдиган $Ni_3(PO_4)_2$ тузи доғнинг четки қисмлари томон силжийди ва реактив молекулаларига дуч келади, уларнинг ўзаро таъсирлашуvidан пушти рангли бирикма ҳосил бўлади.

1.34-§. ТЕМИР ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

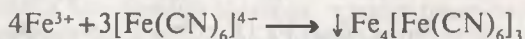
Темир икки қатор тузлар — темир (III) ва темир (II) тузларини ҳосил қилади. Бу тузларнинг эритмаларида бўладиган Fe^{3+} ва Fe^{2+} ионларининг реакциялари бир-биридан фарқ қилгани сабабли уларни алоҳида-алоҳида ўрганамиз.

Fe^{3+} ионларининг реакциялари

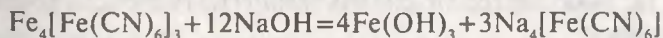
Темир (III) тузларининг эритмалари сариқ ёки қизил-кўнғир рангли бўлади.

1. **Ўювчи ишқорлар КОН ёки NaOH ва аммиак NH_4OH** Fe^{3+} иони билан қизил-кўнғир рангли чўкма $Fe(OH)_3$ ҳосил қилади. Темир (III) гидроксид амфотер хоссасига эга эмаслиги билан $Al(OH)_3$ ва $Cr(OH)_3$ лардан фарқ қилади. Шунинг учун ортикча олинган ишқорда эримайди.

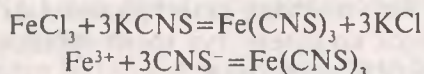
2. **Калий гексацианоферрат $K_4[Fe(CN)_6]$** иони Fe^{3+} иони билан “берлин зангориси” нинг тўқ кўк тусли чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкма кислотада эримайди, лекин ишқорлар таъсирида $Fe(OH)_3$ ҳосил қилиб парчаланади:



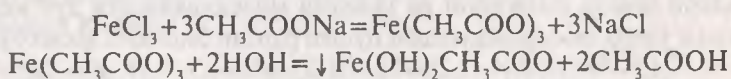
3. Аммоний роданид NH_4CNS ёки калий роданид KCNS Fe^{3+} иони билан эритмани қизил-қон рангга киритадиган темир роданид ҳосил қилади:



CNS^- ионлари концентрациясига қараб, турли хил комплекс бирикмалар $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]^0$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^-$ ҳосил бўлиши мумкин.

Бу комплекс бирикмаларнинг ранги бир хил. Реакция филтър қоғоз устида ёки томчи усули билан пробиркада бажарилиши мумкин. Реакция оксалат, тартрат, фосфат кислоталар мавжуд бўлган шароитда, фторидлар иштирокида кутилган натижа бермайди, чунки фторидлар Fe^{3+} иони билан барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

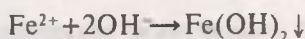
4. Натрий ацетат CH_3COONa Fe^{3+} иони билан совуқда $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ комплекс бирикма (Cr^{3+} га ўхшаш) ҳосил қилади. Бунда эритма қизил-қўнгир тусга киради. Бу бирикма қиздирилса (Cr^{3+} дан фарқли равишда) чўкмага тушади:



Fe^{2+} катионининг реакциялари

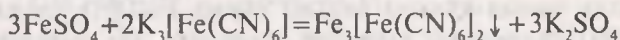
Темир (II) тузлари эритмада оч яшил рангли бўлади.

1. Ўювчи ишқорлар KOH ёки NaOH ва аммиак NH_4OH Fe^{2+} ионини $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ҳолида чўкмага туширади:

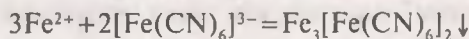


Ҳосил бўлган чўкма кислоталарда эриб, ишқорларда эримади.

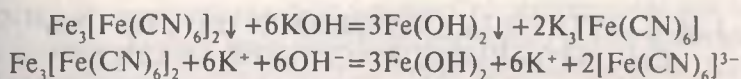
2. Калий гексацианоферрат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ билан Fe^{2+} иони кўк чўкма — турнбул кўкини ҳосил қилади:



Бу реакция кучсиз кислотали муҳитда ҳамма катионлар иштирокида ҳам боради, лекин оксидловчи ва қайтарувчилар ҳалақит беради. Реакциянинг ионли кўриниши:



Реакция тугагандан кейин $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ли пробиркадаги моддани икки қисмга ажратамиз. Бир қисмга кислота HCl , бошқасига ишқор NaOH ёки KOH таъсир эттирамиз. Чўкма кислотада эримади, аммо ишқор таъсирида темир (II) гидроксид ҳосил қилиб парчаланади:



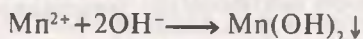
Кислотали ($\text{pH} < 7$) муҳитда калий гексоцианферрат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмаси ёрдамида Fe^{2+} катионини аниқлаш мумкин.

Ишқорий муҳитда бу реакцияни олиб бориб бўлмайди, чунки “турнбул кўки” $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ишқорий муҳитда эрувчанлиги туфайли, ҳатто Fe^{2+} иштирокида ҳам чўкмага тушмайди. Бошқа катионлар $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ билан чўкма бермайди, шунинг учун улар темир (II) ни топишга халақит бермайдилар.

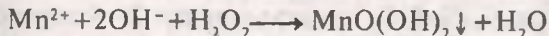
1.35-§. Mn^{2+} ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Марганец тузларининг эритмалари оч пушти рангли, суюлтирилган эритмалари рангсиз бўлади.

1. Ўювчи ишқорлар NaOH ёки KOH Mn^{2+} иони билан кислота-ларда эрийдиган, лекин ишқорларда эримайдиган оқ чўкма — $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ҳосил қилади:

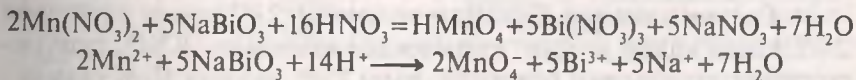


$\text{Mn}(\text{OH})_2$ оксидловчилар таъсирида оксидланиб, тўрт валентли марганец бирикмасига $\text{MnO}(\text{OH})_2$ га айланади:



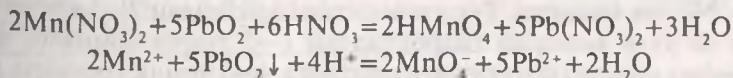
2. Mn^{2+} ионининг оксидланиб MnO_4^- га айланиши.

А). Натрий висмутат NaBiO_3 билан ўтказиладиган реакция:



Реакцияни ўтказиш учун марганец (II) тузининг 1—2 томчи эритмасига 3—4 томчи 6 н HNO_3 эритмаси ва 5—6 томчи сув томизилади, устига шиша куракчада NaBiO_3 қўшилади. Аралаштирилиб, ортиқча реактив центрифугаланади ва эритмада пушти ранг ҳосил бўлиши кузатилади. Бу реакция жуда сезгир ва қулайдир.

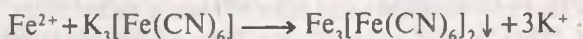
Б) PbO_2 таъсирида оксидланиши. Пробиркага шиша куракчада кукун ҳолидаги PbO_2 дан озроқ солинади ва устига 6 н HNO_3 эритмасидан 4—5 томчи қўшиб қиздирилади. 1—2 минутдан кейин эритма центрифугаланади, қизил ранг пайдо бўлиши кузатилади — MnO_4^- аниони ҳосил бўлади:



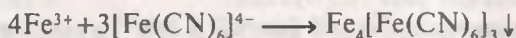
Бу тенгламада PbO_2 оксидловчи вазифасини бажаради.

1.36-§. III ГРУППА КАТИОНЛАРИ (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) АРАЛАШМАСИНИНГ АНАЛИЗИ

1. Fe^{2+} ни топиш. Текширилаётган эритмадан 2—3 томчи олиб, унга хлорид кислотанинг 2н эритмасидан 1—2 томчи ва $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмасидан 1—2 томчи қўшилади. Тўқ зангори чўкма — “турнбул кўки” ҳосил бўлиши эритмада Fe^{2+} ионлари борлигини кўрсатади:



2. Fe^{3+} ни топиш. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — калий ферроцианид ёрдамида топиш. Берилган эритмага 2 томчи сув, бир томчи 2н HCl ва 2—3 томчи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қўшилади, тўқ кўк рангли “берлин зангориси” чўкмаси ҳосил бўлиши аниқланаётган эритмада Fe^{3+} ионини борлигини кўрсатади.



NH_4CNS ёки KCNS таъсирида топиш. 2—3 томчи берилган эритмага 1—2 томчи NH_4CNS ёки KCNS томизилади ва аралаштирилади, бунда сувда яхши эрийдиган қизил-қон рангли темир (III) роданид $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил бўлса берилган эритмада Fe^{3+} иони борлигини кўрсатади.

3. Mn^{2+} ни топиш. Пробиркага анализ қилинаётган эритмадан 2—3 томчи олиб, NaBiO_3 кристалларидан 2—3 дона солинади ва устига 4—5 томчи 2н HNO_3 эритмасидан қўшилади. Ҳосил бўлган оксидловчи эритмадаги Mn^{2+} ни MnO_4^- (пушти рангли анион) гача оксидлайди. Бинафша-пушти ранг текширилаётган эритмада Mn^{2+} борлигини кўрсатади.

4. Co^{2+} ни аниқлаш. Берилган эритмадан 2—3 томчи олиб, унга 2—3 томчи калий нитрит эритмасидан қўшилади. KNO_2 тузи оксидловчи вазифасини бажаради, яъни Co^{2+} ионини Co^{3+} гача оксидлайди.

Ҳосил қилинган эритманинг ярмига аммоний роданид NH_4CNS нинг тўйинган эритмасидан (ёки озроқ қуруқ тузидан) қўшилади, 8—10 томчи спирт томизилади ва аралашма қайнатилади, бунда спирт қатламида зангори ранг пайдо бўлади, чунки Co^{2+} ионига аммоний роданид таъсир эттирилганда $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ таркибли комплекс туз ҳосил бўлади ва у сувга нисбатан амил спиртда яхши эрийди. Эритмада Fe^{3+} иони бўлиши анилизни ўтказишга ҳалал беради. Бундай бўлмаслик учун эритмага натрий фторид NaF (ёки NH_4F) қўшиб, Fe^{3+} иони рангсиз комплекс бирикмага $[\text{FeF}_6]^{3-}$ айлантирилади.

5. Ni^{2+} ни аниқлаш. Текширилаётган эритмадан 2—3 томчи олинади ва унга аммоний гидроксиддан 1—2 томчи томизиб, ҳосил қилинган ишқорий муҳитдаги эритмага 4—5 томчи (ортиқча миқдорда) NH_4OH қўшилади, эритмада Ni^{2+} бўлса комплекс туз

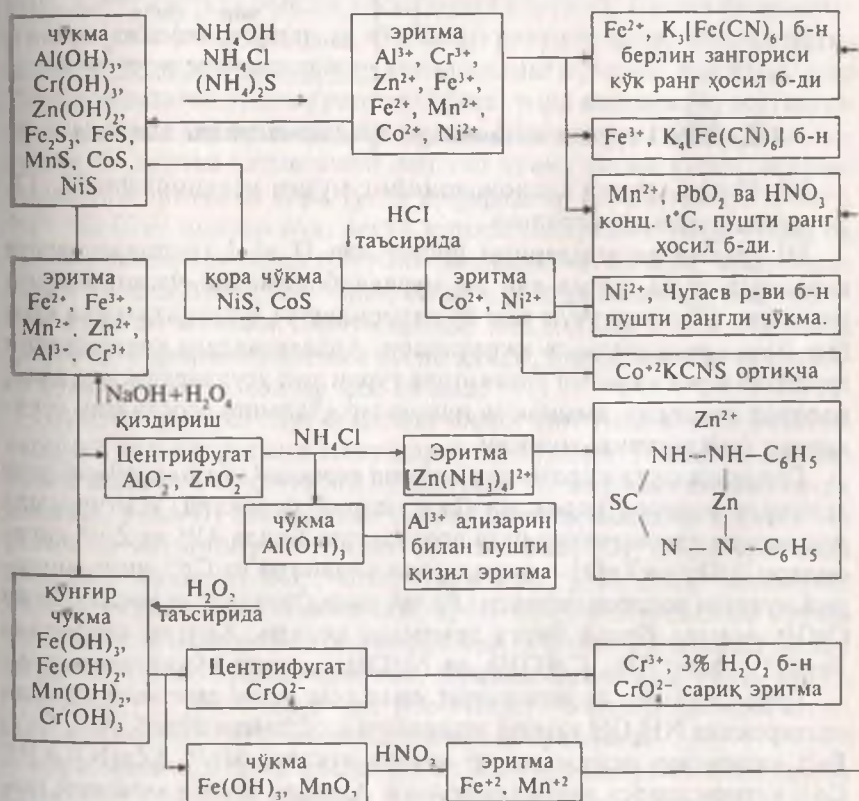
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ҳосил бўлади. Ni^{2+} ионини Co^{2+} иштирокида ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун берилган эритмадан шиша пластинкага 2—3 томчи томизилади ва унга 3—4 томчи диметилглиоксим (NH_4OH иштирокида) қўшилади. Агар эритмада Ni^{2+} иони бўлса лола ранг қизил чўкма — никель диметилглиоксимат ҳосил бўлади.

Реакцияни Na_2HPO_4 билан қоғозда ҳам ўтказиш мумкин. Қоғоз юзига бир томчи Na_2HPO_4 эритмасидан томизилади (реакция шу томчи устида боради), сўнгра ҳосил бўлган нам доғнинг ўртасига капилляр учида текшириляётган эритмадан томизилади ва яна Na_2HPO_4 эритмасидан бир томчи қўшилади. Шундан кейин доғнинг четлари капиллярдаги диметилглиоксим эритмаси билан айлантириб чиқилади ва у аммиак буғига тutilади. Ni^{2+} иони бўлса, пушти ранг ҳалқа ҳосил бўлади; агар Ni^{2+} нинг миқдори кўп бўлса, доғнинг ҳаммаси пушти рангга бўялади.

III группа катионларининг ва I — III группа катионларининг анализ тартиби 13, 14-жадвалларда келтирилган.

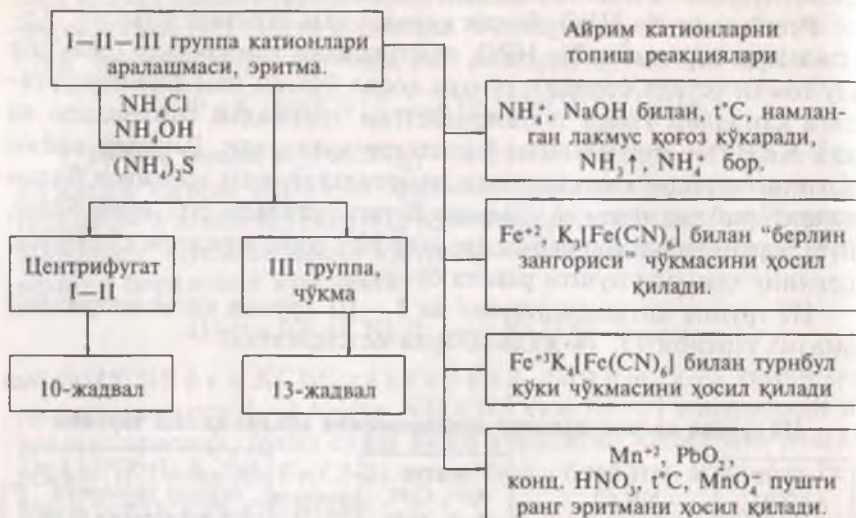
13-жадвал

III группа катионларининг аралашмасини анализ қилиш тартиби



I—II—III группа катионлари
 NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Al^{+3} ,
 Cr^{+3} , Zn^{+2} аралашмасини анализ қилиш тартиби

14-жадвал



III, II ва I группа катионлари аралашмасининг анализи

III, II ва I группа катионларининг муҳим реакциялари 12, 13, 14 жадвалларда кўрсатилган.

III группа катионларини ўрганишда II ва I группалардагига қараганда жуда хилма-хил ва мураккаб кимёвий ўзгаришларни учратдик. Шунинг учун ҳам бу катионлар ўз хусусиятларига қўра бир неча группачаларга ажратилади. Аралашмадаги катионларни группачаларга ажратиб ўрганишда турли хил усуллардан, масалан, водород пероксид, аммиак ва ишқорлар қўллашга асосланган усуллардан фойдаланиш мумкин.

Группачаларга ажратишда *водород пероксид қўлланиладиган усул* эритмага водород пероксид (ёки натрий пероксид) иштирокида мул ишқор таъсир эттиришга асосланган. Бунда Al^{3+} ва Zn^{2+} катионлари AlO_2^- ва ZnO_2^{2-} анионларига айланади ва Cr^{3+} нинг ишқорий муҳитда водород пероксид билан оксидланишидан ҳосил бўлган CrO_4^{2-} ионлар билан бирга эритмада қолади. Қолган катионлар $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ ва $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ҳолида чуқмага тушади.

Группачаларга ажратишнинг *аммиакли усули* аммоний тузлари иштирокида NH_4OH таъсир эттиришга асосланган бўлиб, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} катионлар гидроксидлар ҳолида чуқади, Mn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, Co^{3+} катионлар эса эритмада қолади. Аммиак ўрнига аммоний туз-

лари иштирокида $pH=6.5$ берувчи органик асос — пиридин C_5H_5N ни ишлатиш мумкин. Бунда алюминий, темир (III) ва хром гидроксидлари чуқиб, III группанинг қолган катионлари пиридин билан эрувчан комплекс тузлар ҳосил қилади ва эритмада қолади.

Группачаларга ажратишнинг *ишқорий усулида* эритмага мўл $NaOH$ таъсир эттириб қиздирилади. Бунда Al^{3+} ва Zn^{2+} катионлар алюминат-ион (AlO_2^-) ҳамда цинкат-ион (ZnO_2^{2-}) ҳосил қилиб эритмада қолади. III группанинг қолган катионлари эса гидроксидлар ҳолида чуқади. Ацетат усулида (фақат хром иштирок этмаганда қўлланиладиган усул) Al^{3+} ва Fe^{3+} катионлар CH_3COONa таъсирида чуқади, қолган катионлар эса эритмада қолади.

Бу усулларда CoS билан NiS нинг суюлтирилган HCl да эримаслигидан ва қолган III группа сульфидларининг эрувчанлигидан фойдаланиб, одатда Co^{2+} , Ni^{2+} ионлар олдиндан ажратиб олинади. Лекин бу ажратиш тўла бўлмайди ва кўп вақтни олади, шунинг учун ундан ярим микроанализда фойдаланиш ноқулайдир.

Илгариги кўриб ўтилган I, II группа катионлари рангсиз ва кўпинча оқ чўкма беради. III группада аксари рангли ионлар (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) ва рангли чўкмаларни кўрамыз. Баъзан бу анализни анча осонлаштиради ва чўкмалар рангига қараб анализ натижалари тўғри эканига ишонч ҳосил қилиш мумкин. Масалан, агар текшириладиган эритма рангсиз бўлса, унда юқорида кўрсатилган ранги катионлар эритмада бўлмайди. Шунингдек, $(NH_4)_2S$ таъсиридан III группа катионлари рангсиз чўкма ҳосил қилса, текшириладиган эритмада қора тусли сульфидлар берадиган Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , ва Co^{2+} ионлар йўқ, деган хулоса чиқарамиз. Агар чўкма оқ бўлса у ҳолда эритмада Al^{3+} , Zn^{2+} ионлар бор бўлади; чўкманинг ранги яшил бўлса, Cr^{3+} ион, пушти рангда бўлганда эса Mn^{2+} -ион бўлиши мумкин. Эритмада ҳар хил ионлар бўлса, бу ҳолда улар бир-бирининг рангини бўғиб қўяди, бироқ ионларнинг ранги бўғилмайдиган ҳоллар ҳам оз эмас.

Эритманинг pH ини аниқлаш билан ҳам унда айрим катионларнинг бор-йўқлигини олдиндан билса бўлади. Масалан, эритма кучли ишқорий муҳитга эга бўлса ($pH>10$) ва ундан аммиак ҳиди келмаса, унда III группанинг гидроксидлари амфотер хоссага эга бўлмаган катионлари бўлиши мумкин эмас. Бу ҳолда эритмада ишқорий муҳитда AlO_2^- , CrO_2^{2-} (ёки CrO_4^{2-}) ва ZnO_2^{2-} анионлар ҳолида бўлмайдиган алюминий, хром ва рухни қидириш керак. Эритманинг ишқорийлиги аммиак ёки у билан аралашган бирор аммоний тузи туфайли бўлса, бундай эритмада Fe^{2+} , Mn^{2+} , $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ва $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ионлар бўлиши мумкин, лекин Fe^{3+} , Al^{3+} ҳамда Cr^{3+} ионлар бўлмайди.

Эритманинг муҳити кислотали бўлса, унда III группанинг ҳамма катионлари бўлиши мумкин. Масалан, эритма $pH\geq 5$ бўлса, унда

Fe^{2+} бўлмайди, чунки у $\text{pH}=3,5$ даёқ, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ эса $\text{pH}=5,32$ бўлганда тулиқ чуқади. Бундай хулосаларни тахминий деб қараш ва, албатта, тегишли реакциялар билан текшириб куриш керак.

I, II ва III группа катионлари аралашмасини анализ қилишда водород пероксид қўлланиладиган усулдан кўп фойдаланилади. Таркибида катионлар аралашмаси бўлган эритмада PO_4^{3-} бўлса, анализни ўтказиш тартиби анча мураккаблашади. Чунки учинчи группа катионларини чуқтириш учун аммоний сульфид таъсир эттирилганда ва муҳит ишқорий ҳолатга келтирилганда учинчи группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидларидан ташқари иккинчи группа катионларининг ҳамда магнийнинг кам эрувчан фосфатлари ҳам чуқмага тушади. Эритмада PO_4^{3-} анионлари мавжуд бўлса, учинчи группа катионларини I—II группа катионларидан ажратиб бўлмайди, унда энг аввал PO_4^{3-} ионларини эритмадан йўқотишга тўғри келади.

Ацетатли буфер аралашма қўшиб ҳосил қилинган муҳитда (у эритма муҳитини тахминан $\text{pH}=5$ да ушлаб туради) PO_4^{3-} анионлари MePO_4 ҳолида тулиқ чуқиши мумкин.

I, II ва III группа катионларидан иборат аралашмани анализ қилишни дастлабки синовларидан бошлаш керак.

1. Дастлабки синовлар: а) NH_4^+ ионини топиш.

III группа катионлари группа реагенти билан чуқтирилганда эритмага NH_4^+ киритилади, шунинг учун III группа катионларини чуқтиришдан олдин эритманинг айрим улушларидан эритмада NH_4^+ бор-йўқлигини аниқлаш керак. NH_4^+ ионини топиш учун текшириладиган эритмадан пробиркага 1—2 томчи томизилади, сўнгра унга ишқор таъсир эттириб қиздирилади ёки Несслер реактиви қўшилади. Бунда тўқ сариқ рангли чуқма ҳосил бўлиши эритмада NH_4^+ борлигини билдиради (1.14-§. қ.).

б) Fe^{3+} ва Fe^{2+} ионларини аниқлаш. Бу катионларни III группа катионларини чуқтиришдан олдин аниқлаш керак, акс ҳолда чуқма HNO_3 да эритилганда Fe^{2+} иони Fe^{3+} ионгача оксидланиб қолади.

Агар сульфидлар чуқмаси ва III группа катионларининг гидроксидларига хлорид кислота таъсир эттирилса (NiS ва CoS ни ажратиш учун) ҳамма темир водород сульфид билан қайтарилади ва Fe^{2+} ҳолига ўтади.

Fe^{3+} ни топиш учун пробиркадаги текширилаётган эритмага 2н. HCl ва $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмасидан 2—3 томчидан қўшиб аралаштирилади. Кўк чуқма — берлин зангориси $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ҳосил бўлиши эритмада Fe^{3+} иони борлигини тасдиқлайди. Иккинчи пробиркада кислотали муҳитга келтирилган эритмага бир томчи NH_4CNS эритмасидан таъсир эттирилади, агар текширилаётган эритмада Fe^{3+} бўлса $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ нинг ҳосил бўлишига кўра қизил ранг пайдо бўлади.

Кислотали муҳитга келтирилган пробиркадаги анализ қилинадиган эритмага 2—3 томчи $K_3[Fe(CN)_6]$ ни таъсир эттириб ҳам Fe^{2+} иони топилади. Бунда зангори чўкманинг ҳосил бўлиши текшириладиган эритмада Fe^{2+} ион борлигини кўрсатади.

в) Zn^{2+} ионини аниқлаш. Рух ионини ҳам эритманинг бир қисмидан, яъни бўлаклаб анализ қилиш йўли билан топиш мақсадга мувофиқ, чунки систематик усулда анализ ўтказиладиганда Zn^{2+} ионларининг кўп қисми йўқолиб кетади.

Текшириладиган эритмадан 8—10 томчи олиб, унга муҳит кучсиз кислотали бўлгунча аммоний гидроксид эритмасидан қўшилади ва кукун ҳолидаги кальций карбонатдан мулроқ солиб, аралашма чайқатилади. Эритмадан карбонат ангидрид ажралиб чиқиши тугагандан сўнг чўкма центрифуга ёрдамида ажратилади. Центрифугатга унинг 1/4 ҳажмига тенг миқдорда хлорид кислотанинг 0,05 н эритмасидан қўшилади. Аралашмани сув ҳаммомида қиздириб туриб, ундан 2—3 минут давомида водород сульфид ўтказилади. Оқ чўкма ҳосил бўлиши эритмада Zn^{2+} катионлари борлигини кўрсатади.

Zn^{2+} ионини 1.31-§. кўрсатилган дитизон таъсирида қилинадиган томчи реакцияси билан ҳам топиш мумкин. Ўзига хос оч қизил рангли рух дитизонат ҳалқасининг пайдо бўлиши текшириладиган эритмада Zn^{2+} ион борлигини кўрсатади. Эритмада рух иони бўлмаса, натрий дитизонат ҳосил бўлиши сабабли тўқ сариқ рангли ҳалқа пайдо бўлади. Янглишмаслик учун реакция натижасида ҳосил бўлган доғ ёнига $NaOH$ нинг 2 н. эритмасидан томизиш ва дитизон таъсир эттириб, ҳосил бўлган ранглارни солиштириб кўриш керак.

2. III группа катионларини II ва I группа катионларидан ажратиш. Учинчи группа катионлари Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$ ҳамда I, II группа катионларини анализ қилишда қўлланиладиган бошқа реактивлар таъсирида чўкма ҳосил қилади, шунинг учун III группа катионларини анализни бошламасдан олдин I ва II группа катионларидан ажратиш керак.

Текшириладиган эритмадан пробиркага 20—25 томчи олиб, унга NH_4Cl эритмасидан 6—8 томчи қўшилади ва кислота аммиак билан нейтралланади ($pH=9$). Шундан кейин эритма қайнагунча иситилади ва унга $(NH_4)_2S$ эритмасидан оз-оздан 12—15 томчи қўшиб, аралаштириб турган ҳолда III группа катионлари чўктирилади. Чўкма заррачаларининг яхши коагулланиши учун пробиркадаги суюқлик яна қайтадан сув ҳаммомида бир неча минут иситилади, сўнггра пробиркадаги лойқа суюқлик центрифугаланади. Центрифугатга $(NH_4)_2S$ эритмасидан 1 томчи томизиб, III группа катионларининг тўла чўкканлиги текширилади. Агар III группа катионлари тўла чўкмаган бўлса, эритмага яна $(NH_4)_2S$ дан 5—

6 томчи қўшиб иситилади, чўкма центрифугаланади ва чўкиш тўла бўлган-бўлмаганлиги яна текширилади. III группа катионлари тўла чўктирилгандан кейин центрифугат бошқа пробиркага олинади, чўкма эса пептизацияланмаслиги учун NH_4NO_3 қўшилган иссиқ сув билан икки марта ювилади. Бунда чўкмага адсорбиланган Cl^- ионлари йўқолади. Mn^{2+} ионни оксидлаб MnO_2 га айлантириш реакцияси ёрдамида топишга хлорид ион халақит беради.

Чўкманинг бундан кейинги анализи 4 пунктда кўрсатилгандек қилиб ўтказилади; таркибида мўл $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ҳамда II ва I группа катионлари бўлган центрифугат 3 пунктдаги кўрсатмага мувофиқ текширилади.

3. II ва I группа катионларини топиш учун эритмани тайёрлаш. Центрифугат таркибидаги ортикча аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га айланиши мумкин. Натижада у II группа катионлари билан кам эрувчан сульфатлар ҳосил қилади. Бунга йўл қўймаслик учун чўкма центрифугалангандан кейин центрифугатга кислота қўшиб қайнатиш йўли билан ортикча $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ни дарҳол парчалаб юбориш керак.

Эритма чинни косачага қуйилади, унга CH_3COOH қўшиб кислотали муҳитга келтирилади ва тахминан ярми қолгунча буғлатилади. Чўккан олтингугурт центрифугалаб эритмадан ажратилади, центрифугат эса қуруқ қолдиқ ҳосил бўлгунча буғлатилади. Қуруқ масса аммоний тузлари парчалангунча қаттиқ қиздирилади, чунки II группа катионларининг карбонатлари аммонийли тузлар иштирокида эрувчан бўлади. Қуруқ қолдиқ 10—12 томчи 2н. хлорид кислотала эритилади ва I—II группа катионлари аралашмаси сингари текширилади (10-жадвалга қ.).

4. III группа катионларининг сульфид ва гидроксид чўкмаларини эритиш ва Fe^{2+} ни оксидлаб Fe^{3+} га айлантириш. Юқорида 3-пунктда кўрсатилган тартибда олинган III группа катионларининг яхшилаб ювилган сульфид ва гидроксид чўкмаларига иситиб турган ҳолда 6 н. HNO_3 эритмасидан 4—6 томчи томизилади. Реакцияни тезлатиш учун яна 1—2 томчи HNO_3 эритмасидан қўшилади. Агар 2—3 минут давомида қиздирилганда қора чўкма қолса, яна 3—4 томчи HNO_3 қўшилади ва қиздирилади. Олтингугурт чўкмаси центрифугалаб, эритмадан ажратиб ташланади. Центрифугат 5—6 томчи сув билан суюлтирилади.

NiS ва CoS хлорид ва сульфат кислоталарда эрмаганлиги учун нитрат кислота ишлатилади. Бундан ташқари, HNO_3 , Fe^{2+} ни Fe^{3+} гача оксидлайди, бу эса анализни янада қулайлаштиради. Олинган эритма 5-пунктда ёзилганидек текширилади.

5. Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ларни Al^{3+} , Cr^{3+} ва Zn^{2+} дан ажратиш. Таркибида Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ва Zn^{2+} катионлар билан бирга ортикча миқдорда HNO_3 бўлган центрифугатга (4-пун-

ктга қ.) ишқорий муҳитга келгунча концентрланган (30% ли) NaOH эритмасидан қўшилади. Бунда HNO_3 нейтралланади ва юқорида ёзилган катионларнинг ҳаммаси гидроксид ҳолида чўкади. Сўнгра яна шу NaOH эритмасидан 5—8 томчи ва 3% ли H_2O_2 эритмасидан 4—5 томчи қўшилади. Шиддатли реакция тугагач, суюқлик бир неча минут сув ҳаммомида иситилади.

Мўл ишқор таъсир эттирилганда амфотер гидроксидлар $\text{Al}(\text{OH})_3$, ва $\text{Zn}(\text{OH})_2$ эрувчан алюминат ҳамда цинкат ионларини ҳосил қилади. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ мўл NaOH таъсирида олдин хромитни (CrO_2^- - ионни) ҳосил қилади, у H_2O_2 таъсир эттириб қиздириш натижа-сида оксидланиб, хроматга (CrO_4^{2-} -ионига) айланади.

III группанинг гидроксидлари амфотер хоссасига эга бўлма-ган катионлари бу вақтда чўкмада қолади ва шу билан бирга мар-ганец (II) водород пероксид таъсирида оксидланиб Mn^{IV} га, ко-бальт эса Co^{III} га айланади. Демак, чўкмада $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ бўлиши мумкин. Чўкма ҳосил бўлгач, унинг рангига эътибор берилади ($\text{MnO}(\text{OH})_2$ қизил-қўнғир, $\text{Co}(\text{OH})_3$ — тўқ жигарранг чўкмадир), сўнгра чўкма ювилади ва 6-пунктда ёзилгандек текширилади. Центрифугатни 10-пунктдагидек тек-ширилади.

6. Чўкманинг эриши ва Co^{2+} ни топиш. Ювилган гидроксидлар чўкмасини қиздириб туриб бир неча томчи 2н. H_2SO_4 эритмасида эритилади. $\text{Co}(\text{OH})_3$ ва $\text{MnO}(\text{OH})_2$ сульфат кислотала эримайди, шунинг учун уларни эритмага ўтказиш мақсадида H_2SO_4 билан бир қаторда Co^{III} ва Mn^{IV} ни Co^{II} , Mn^{II} га қайтарадиган бирор қулай қайтарувчи таъсир эттириш зарур. Қайтарувчи сифатида эритмага 2—3 томчи KNO_2 эритмасидан қўшилади. Эритма қиздирилса KNO_2 нинг ортиқчаси парчаланиб кетади. Эритманинг бир қисмидан Co^{2+} ион топилади. Бунинг учун 2 томчи эритмага NH_4CNS нинг тўйинган эритмасидан 8—10 томчи (яхшиси озроқ қаттиқ тузи-дан) қўшилади. Агар $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил бўлиши туфайли қизил қон рангини берадиган Fe^{3+} ион борлиги аниқланса, эритмага қизил ранг йўқолгунча NaF ёки NH_4F қўшиб, Fe^{3+} ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ комп-лекс ҳолида боғланади. Шундан кейин эритмага 5—6 томчи амил спирт $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$ (ёки унинг эфир билан аралашмаси) қўшиб чайқа-тилади. Спирт қатламидаги кўк ранг $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ нинг ҳосил бўлганини кўрсатади.

Қолган эритма 7-пунктда кўрсатилгандек текширилади.

7. Mn^{2+} , Fe^{3+} ни Ni^{2+} ва Co^{2+} дан ажратиш. Эритма ишқорий муҳитга ўтгунча концентрланган 25% ли NH_4OH эритмасидан қўшилади. Эритма ишқорий муҳитга ўтгач, яна 5—6 томчи амми-ак қўшилади. Сўнгра 3% ли H_2O_2 дан 4—5 томчи томизиб, про-биркадаги эритма кислород пуфакчалари ажралиб чиқиши туга-гунча (3—4 минут) қиздирилади. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ чўкмалар

(уларнинг рангига эътибор бериледи) центрифугаланади, яхшилаб ювилади (Cr^- ионни йўқотиш учун).

Таркибида $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (кўкиш рангли) ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (пушти рангли) ионлар бўлиши мумкин бўлган центрифугат 8,9-пунктда кўрсатилгандек текширилади.

8. **Mn^{2+} ва Fe^{3+} ни топиш.** Чўкмага 15—20 томчи сув қўшиб лойқатилади, шу лойқа суюқликдан 1 томчи олиб, устига яна 10 томчи сув ва 5 томчи бн. HNO_3 эритмаси томизилади ҳамда озроқ NaBiO_3 кукунидан қўшилади. Пробиркадаги аралашма чайқатилиб, 1—2 минут кутиб турилади, сўнгра NaBiO_3 нинг ортиқча миқдори центрифугаланади. Эритманинг қизғиш-бинафша ранги (MnO_4^-) унда марганец борлигини кўрсатади.

Бунинг ўрнига Mn^{2+} ни топиш учун PbO_2 билан қилинадиган реакциядан ҳам фойдаланиш мумкин.

9. **Ni^{2+} ни топиш.** Никель ва кобальтнинг аммиакли комплекслари борлиги тахмин қилинган эритманинг бир қисмидан Ni^{2+} ион топилади. Бунинг учун пробиркага ёки томчи пластинкага эритмадан 1—2 томчи томизиб, унга аммиак иштирокида диметилглиоксимнинг спиртдаги эритмасидан 3—4 томчи қўшилади. Пушти-қизил чўкманинг ҳосил бўлиши Ni^{2+} иони борлигини кўрсатади.

10. **CrO_4^{2-} ни топиш ва уни ажратиш.** Центрифугатнинг сариқ ранги унда CrO_4^{2-} ион борлигини ва дастлабки эритмада Cr^{3+} иони бўлганлигини кўрсатади. Бу CrO_4^{2-} ионнинг қуйидаги реакциялари билан текшириб кўрилади:

а) текширилаётган центрифугатнинг 2—3 томчисига бир томчи фенолфталеин эритмасидан томизиб, қизил ранг йўқолгунча 2н. H_2SO_4 эритмасидан қўшилади. Рангсизланган эритмага яна 1—2 томчи кислота қўшиб совитилади ва унга амил спирт иштирокида H_2O_2 таъсир эттириб CrO_4^{2-} ион топилади. Спирт қаватининг перхромат кислота H_2CrO_6 нинг кўк рангига бўялиши эритмада CrO_4^{2-} борлигини тасдиқлайди.

Агар эритмада CrO_4^{2-} ион борлиги аниқланса, у сирка кислота иштирокида BaCrO_4 ҳолида чўктириб йўқотилади. Бунинг учун эритмага 30% ли сирка кислота қўшиб, pH 4—6 га етказилади, сўнгра у қиздирилади ва барий хлорид эритмаси билан чўктирилади. BaCrO_4 тўла чўккандан кейин чўкма центрифугалаб эритмадан ажратилади. Al^{3+} ва Zn^{2+} ионлар билан бирга ортиқча Ba^{2+} ион ҳам бўлиши мумкин бўлган центрифугат II-пунктда кўрсатилгандек текширилади.

11. **Al^{3+} ва Zn^{2+} ни топиш.** Al^{3+} ва Zn^{2+} ионлар 10-пунктда (ёки, агар CrO_4^{2-} ионлар йўқ бўлса, 5-пунктда) кўрсатилгандек қилиб олинган центрифугатнинг бир қисмидан топилади. Бунинг учун эритмага pH=5 бўлгунча 30% ли сирка кислота эритмасидан қўшилади ва эритма икки қисмга бўлинади. Биринчи қисмидан Al^{3+} , иккинчи қисмидан Zn^{2+} бор-йўқлиги текширилади.

1) Al^{3+} ни топиш. Сирка кислотали эритмага NH_4Cl нинг туйинган эритмасидан бир неча томчи томизилади (аммоний тузларида эрийдиган рух гидроксид чўкмаси ҳосил бўлиб қолмаслиги учун) ва эритма кучсиз ишқорий муҳит ($\text{pH}=9$) га келгунча NH_4OH дан қўшилади, сўнгра бир неча минут сув ҳаммомида қиздирилади. Оқ ивиқ чўкма $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг ҳосил бўлиши Al^{3+} ионнинг борлигини кўрсатади. Агар у оз миқдорда бўлса, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ивиқларини диққат билан қаралгандагина кўриш мумкин. Ивиқлар, кўпинча эритманинг юзасига қалқиб чиқади.

Чўкмани олиб, Al^{3+} борлигига ишонч ҳосил қилиш учун ализарин билан реакция қилиб кўрилади.

2) Zn^{2+} ни топиш. Сирка кислотали эритманинг қолган қисмини қиздирилади ва ундан H_2S ўтказилади. HCl да эрийдиган оқ чўкма ZnS нинг ҳосил бўлиши эритмада Zn^{2+} ион борлигини кўрсатади.

III, II ва I группа катионлари аралашмасини водород пероксид иштирокида анализ қилиш схемаси 14-жадвалда берилган.

1.37-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. III группа катионларининг группа реагенти нима?
2. III группадаги ҳар қайси катион учун ўзига хос реакциялар тенгламаларини ёзинг.
3. III группа катионларига NH_4OH таъсир эттирилса қайси катионлар чўкмага тушади? Реакциялар тенгламасини ёзинг.
4. Нима учун Co^{2+} ионини Fe^{3+} иони иштирокида NH_4CNS таъсирида аниқлаб бўлмайди? Реакциялар тенгламасини ёзиб изоҳланг.
5. Ni^{2+} ионига хос реакция тенгламасини келтиринг.
6. III группа катионларидан қайси бири гидролизланади?
7. Сувнинг ион кўпайтмаси деганда нимани тушунасиш?
8. 0,0001 н NaOH эритмасида $[\text{H}^+]$ ионлар концентрацияси ва pH қиймати нимага тенг?
9. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нинг гидролизланиш тенгламасини ёзинг.
10. III группа катионлари $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида қандай pH да чўкмага тўлиқ тушади?
11. Элементларнинг даврий системада жойлашган ўрнини ҳисобга олиб, қуйидаги бирикмаларнинг кислота, асос хоссаларини таққослаб беринг: а) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ва $\text{Mn}(\text{OH})_2$; б) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
12. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ кучли асос, $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотерлигини қандай тушунтирасиз?
13. Гидролизланиш константаси деб нимага айтилади? Унинг қиймати температурага, эритманинг кислоталилигига, эритмадаги қўшимча электролитларнинг концентрациясига боғлиқ бўладими?

14. Гидролизланиш даражаси деб нимага айтилади? Гидролизланадиган тузларнинг гидролизланиш константаси ва гидролизланиш даражаси орасидаги боғланиш тенгламасини келтириб чиқаринг.

15. Қайси ҳолларда ва нима учун тузларнинг эритмаси: а) нейтрал, б) кислотали ва в) ишқорий муҳитга эга бўлади?

16. Бир хил концентрацияли қуйидаги тузлар эритмасидан қайси бирининг муҳити ишқорийроқ ва қайси бири кислоталироқ бўлади:

- а) Na_2CO_3 ёки Na_2SiO_3 , NaCl ёки NaF
- б) Na_2S ёки $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, BiCl_3 ёки FeCl_3
- в) ZnSO_4 ёки CuSO_4 , Na_3PO_4 ёки CH_3COONa
- г) SnCl_2 ёки SnCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ёки K_2CO_3 .

17. Аммоний сульфиднинг гидролизланиш реакцияси тенгламасини ёзинг. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эритмасига $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ қушилганда гидролиз қандай боради?

18. Ушбу тузлар $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$, NH_4Cl , NaNO_3 , Na_2SO_3 , K_2SO_4 сувдаги эритмасининг қайси бири гидролизланиш реакциясида кислотали муҳит ҳосил қилади? Реакция тенгламасини ёзинг.

19. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnCl_2 , K_2CO_3 , HCOOK ларнинг гидролизланиш реакциялари тенгламаларини ёзинг. Буларнинг эритмасида муҳит қандай бўлади?

20. CrCl_3 ва FeCl_3 ларнинг гидролизланишини кучайтириш ёки тўхтатиш учун қандай шароит яратиш керак?

21. Гетероген системалар учун массалар таъсири қонунини қўллаш мумкинлиги нимага асосланган (чўкма тушишигами ёки тўйинган эритма ҳосил бўлишигами)?

22. Катионлар аралашмасидан кўрсатилган ионни топиш схемасини тавсия қилинг:

- а) Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} — Ca^{2+} ионни
- б) Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} — Zn^{2+} ионни
- в) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} — Cr^{3+} ионни
- г) Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} — Mn^{2+} ионни

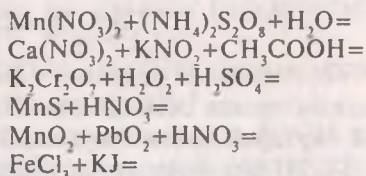
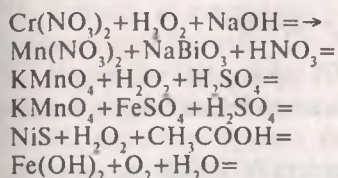
Шуларга мувофиқ келадиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

23. Қуйидаги ZnO , MnO_2 , FeS , NiS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CrPO_4 бирикмаларни эритиш учун реактивлар тавсия қилинг. Содир бўладиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

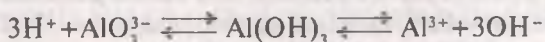
24. Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} катионлар аралашмасини ажратиш (аммоний карбонат ва аммоний сульфид ишлатмасдан) схемасини тавсия қилинг.

25. Бўлиб-бўлиб анализ қилиш усули билан катионлар аралашмасида (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} да) Cr^{3+} иштирок қилишни исботлаб беринг.

26. Қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини охирига етказинг:



27. Массалар таъсири қонунига амал қилиб, қуйидаги реакцияларда:



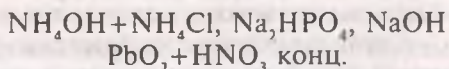
мувозанатни силжитиш усулларини тавсия қилинг:

а) алюминат иони ҳосил бўлиш томонига.

б) Al^{3+} иони ҳосил бўлиш томонига.

28. Қайси шароитда Mn^{2+} иони оксидловчи (PbO_2) ёрдамида перманганат ионига қадар оксидланади? Реакция тенгламасини ёзинг.

29. Таркибида Cl^- иони бўлмаган катионлар аралашмасини бўлаклаб анализ қилишда Mn^{2+} ионини топиш учун қуйидаги реактивлардан қайсилари ишлатилади:



30. III аналитик группа катионлари аралашмаси эритмасига Ag^+ катализатори иштирокида аммоний персульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ таъсир эттирилганда эритма пушти-бинафша рангга киради. Бунда қайси ион реакцияга киришади? Реакция тенгламасини ёзинг.

31. I—III аналитик группа катионлари аралашмасини бўлаклаб анализ қилиш реакциясидан фойдаланиб қайси катионларни топиш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.

32. III аналитик группа катионлари аралашмасига $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмалари таъсир эттирилганда қайси катионлар реакция беради?

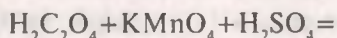
33. Сифат анализи учун оксидланиш-қайтарилиш реакциясидан: а) ионларни ажратиш ва боғлаш; б) ионларни топишда фойдаланишга мисол келтиринг.

34. Аналитик кимё амалиётида оксидловчи, қайтарувчилар сифатида кўпроқ қўлланиладиган бирикмаларнинг формулаларини ёзинг.

35. Ушбу бирикмалардан: KNO_3 , H_2O_2 , MnO_2 қайсилари оксидловчи ва қайсилари қайтарувчи бўлади?

36. Қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш реакциясида электронли усулдан фойдаланиб коэффициентларни топинг ва қайси

модда қайтарувчи эканлигини кўрсатинг: Реакция тенгламасини тугалланг:



37. Аммоний роданид (NH_4SCN) эритмаси таъсирида Co^{2+} ионини топиш реакциясида Fe^{3+} ионининг халал беришини қандай бартараф қилиш мумкин?

38. III аналитик группа катионларига NH_4SCN ва амил спирт таъсир эттирилганда кўк ҳалқа пайдо бўлиши эритмада қайси ион борлигини билдиради?

39. Ni^{2+} ионини диметилглиоксим билан реакцияси ёрдамида топишдан олдин Fe^{2+} ионини қайси реактив — NaOH , Na_2CO_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaHPO_4 , NH_4OH таъсирида чиқариб юбориш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.

40. III аналитик группа катионлари аралашмасига аммиакли сув ($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$) мўл қўшилганда эритма равшан кўк тусга киради. Бунга қайси ион сабаб бўлади? Реакция тенгламасини ёзинг.

41. III аналитик группа катионлари аралашмасига аммиакли сув NH_4OH мўл қўшилганда чўкма ҳосил бўлмайди. Бунинг сабабини изоҳлаб беринг.

42. Қуйидаги тузларнинг диссоциланиш тенгламаларини ёзинг: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, $\text{K}[\text{BiJ}_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

43. Қандай бирикмалар ички комплекс бирикмалар дейилади? Никель диметилглиоксимат ҳосил бўлишини тушунтириб беринг. Ички комплекс бирикмаларнинг валент ва координацион боғланишларини кўрсатинг.

44. Келтирилган тузлардан: FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ қайси бирининг эритмаси аммоний роданид (NH_4SCN) таъсирида қизил қон рангли темир (III) роданид ҳосил қилади? Реакция тенгламасини ёзинг.

45. I—III группа катионлари иштирокида бўлаклаб анализ қилиш усулида Fe^{3+} ионини қайси реактив — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Na_2HPO_4 , NaOH , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NH_4SCN таъсирида топиш мумкин?

46. III аналитик группа катионлари аралашмасининг сульфидлари қандай муҳитда тўлиқ чўкмага тушади?

47. III аналитик группа катионлари аралашмасига группа реактиви $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ таъсир эттирилганда чўкма тушади. Бу чўкма HCl да эримади. Бошлангич эритмада қандай ионлар иштирок қилган?

48. III аналитик группа катионлари аралашмасига ортикча $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ таъсир эттирилганда қандай катионлар чўкмага тушади?

49. Қандай бирикмалар комплекс бирикмалар дейилади? Уларнинг хусусиятини, комплекс бирикмаларнинг олиниш усулла-

рини айтиб беринг. Комплексининг барқарорлик константаси қий-матига қараб қандай амалий хулосалар чиқариш мумкин?

50. Қуйида келтирилган комплекс ионларнинг барқарорлиги-ни тушунтириб беринг: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

51. Ушбу $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксидлар-дан қайси бири NaOH нинг ортиқчасида эрийди?

52. III аналитик группа катионлари аралашмасига NaOH таъ-сир эттирилганда оқ чўкма тушади. Бунда қандай ионлар чўкма ҳосил қилади?

53. III аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилишда қайси реактивдан: Na_2S ($\text{pH}=13,9$); $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ($\text{pH}=9,3$); $(\text{NH}_4)_2\text{S}+\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH}=9,0$); NH_4HS ($\text{pH}=8,9$); H_2S нинг тўйинган эритмаси ($\text{pH}=4,5$) дан фойдаланилади?

54. III аналитик группа катионлари аралашмасига группа реа-генти $(\text{NH}_4)_2\text{S}+\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$ таъсирида оқ чўкма ҳосил бўлади. Аралашмада қандай катионлар иштирок этган бўлиши мумкин?

55. Al^{3+} ва Zn^{2+} катионларининг Na_2CO_3 ва CH_3COONa лар-нинг сувдаги эритмаси билан ўзаро таъсир реакциялари тенглама-сини ёзинг.

57. I—III аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилишда гидролизланиш реакциясидан фойдаланишга мисол кел-тиринг.

58. III группа катионлари аралашмасини анализ қилишда ам-фотерлигидан фойдаланишга мисол келтиринг.

59. Фақат гидролизланиши ва амфотер хоссасидан фойдала-ниб қуйидаги катионлар аралашмасини ажратиш усуллари-ни тав-сия қилинг:

а) Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}

б) Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} .

VII б о б

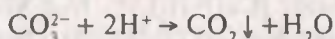
АНИОНЛАР

1.38-§. АНИОНЛАРНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

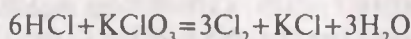
Даврий система IV, V, VI, VII группаларнинг асосий группа-часидаги элементлар асосан анионларни ҳосил қилади. Битта эле-мент ўзининг хоссаси билан бир-биридан фарқ қиладиган бир қанча анионлар ҳосил қилиши мумкин. Масалан, олтингургурт S_2^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ анионларни ҳосил қилади (15-жадвалга қ.).

Кўпгина элементлар кислородли, мураккаб ва оддий анионлар ҳолида бўлади: Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_4^- . Баъзи анионларнинг эрит-мадаги ҳолати эритманинг муҳитига боғлиқ бўлади. Ишқорий ме-

талл карбонатлари сувда эритилса эритмада CO_3^{2-} иони бўлади, кислотали эритмада карбонат иони парчаланиб, углевод диоксидга айланади:



Кўпчилик элементлар анионлари ўзгарувчан валентликка эга бўлгани учун оксидловчи ёки қайтарувчилар таъсирида оксидланиш даражасини ўзгартиради. Бунда анион таркиби ўзгаради. Масалан, хлорид Cl^- иони эркин хлор Cl_2 гача оксидланиши мумкин:



Худди шунингдек, NO_3^- аниони NO_2^- , NO , N_2 , NH_3 га қадар қайтарилади.

15-жадвал

Анионларнинг аналитик группалари ва группа реактивлари

Аналитик группа	Группани ташкил этувчи анионлар	Группа анионларининг умумий хусусиятлари	Группа реактиви
I	SO_4^{2-} — сульфат иони, SO_3^{2-} — сульфит иони, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — тиосульфат иони, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — карбонат иони, PO_4^{3-} — фосфат иони, SiO_3^{2-} — силикат иони, BO_3^- — борат иони (B_4O_7)	Барий катиони билан ҳосил қилган тузлари сувда жуда кам эрийди, аммо сульфитрилган кислоталарда эрийди (BaSO_4 дан ташқари).	BaCl_2 , нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳит
II	Cl^- — хлорид иони, Br^- — бромид иони, I^- — йодид иони, S^{2-} — сульфид иони	Кумуш катиони билан ҳосил қилган тузлари нитрат кислотда жуда кам эрийди.	AgNO_3 , нитрат кислота иштирокида
III	NO_3^- — нитрат иони, NO_2^- — нитрит иони, CH_3COO^- — ацетат иони	Барий ёки кумуш катионлари билан ҳосил қилган тузлари сувда эрийди.	Йўқ

Анионлар кўпинча бир-бирини аниқлашга ҳалал бермайди. Шунинг учун умумий реакциялардан анионларни ажратиш учун эмас, балки бирор анионлар группаси бор-йўқлигини аниқлаш учун фойдаланилади.

Анионларнинг умум қабул қилинган классификацияси йўқ. Анионларни аналитик группаларга бўлиш асосида барий ва кумуш тузларининг ҳар хил эрувчанлиги ётади. Анионлар BaCl_2 ва AgNO_3 реактивларга бўлган муносабати жиҳатдан уч аналитик группага бўлинади. Биринчи группага сульфат-ион SO_4^{2-} , карбонат-ион CO_3^{2-} , фосфат-ион $\text{P}_2\text{O}_5^{3-}$ ва б. киради. Бу ионлар Ba^{2+} ионлари билан сувда қийин эрувчан тузлар ҳосил қилади. Биринчи группа анионларига нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда BaCl_2 группа реактивидир.

I группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Анионлар Реактивлар	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
BaCl_2 нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда	BaSO_4 оқ чўкма	BaSO_3 оқ чўкма	BaS_2O_3 оқ чўкма	BaCO_3 оқ чўкма	BaHPO_4 оқ чўкма
Барий тузи, HCl муҳитида	эримайди	эрийди, SO_3 газидан ажралади	эрийди, SO_2 газидан ва S ажралади	эрийди, CO_2 газидан ажралади	эрийди
Магнезиал аралашма ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	—	—	—	—	MgNH_4PO_4 оқ чўкма
Молибден суюқлиги ($(\text{NH}_4)_2 + \text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$)	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 12MoO_3 $2\text{H}_2\text{O}$
Оксидловчилар KMnO_4 ёки I_2	—	эритма рангсизланади	эритма рангсизланади	—	—
Аммонийли тузлар NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	—
Фуксин	—	эритмадаги пушти ранг йўқолади	—	—	—
Аланга рангининг буялиши	—	—	—	—	—

Иккинчи гурпуага хлор-иони Cl^- , йод-иони I^- киради. Бу ионлар кумуш ионлари билан сувда қийин эрийдиган ва суюлтирилган нитрат кислотадан эримайдиган тузлар ҳосил қилади. Суюлтирилган нитрат кислота иштирокида бу ионларга AgNO_3 гурпуа реактиви ҳисобланади.

Учинчи гурпуага нитрат-ион NO_3^- , ацетат-ион CH_3COO^- ва б. киради. Бу гурпуа анионлари AgNO_3 ва BaCl_2 билан чўкма бермайди. Бу анионларнинг кумушли ва барийли тузлари сувда яхши эрийди. Гурпуа реактиви йўқ, 16, 17, 18-жадвалларга қаранг.

1.39-§. БИРИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППА АНИОНЛАРИ

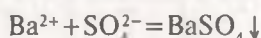
Анионларнинг биринчи аналитик гурпуасига сульфат-ион SO_4^{2-} , карбонат ион CO_3^{2-} , фосфат ион PO_4^{3-} ва б. киради. Биринчи гурпуа анионларининг барийли тузлари сувда эримайди, лекин суюлтирилган минерал кислоталарда (BaSO_4 дан ташқари) эрийди. Гурпуа реактиви BaCl_2 , I гурпуа анионларини фақат нейтрал ёки куч-

сиз ишқорий муҳитда ($\text{pH}=7\div 9$) чўкмага туширади. Кумушнинг биринчи группа анионлари билан ҳосил қилган тузлари суюлтирилган HNO_3 да эрийди, кумуш сульфат эса сувда ҳам эрийди.

1.40-§. СУЛЬФАТ SO_4^{2-} ИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

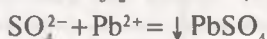
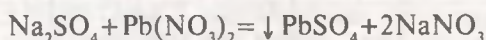
SO_4^{2-} рангсиз анион ва сульфат кислотанинг кислота қолдиғи ҳисобланади. Сульфат кислота кучли кислоталар қаторига киради. Унинг тузлари сульфатлар деб аталади. BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 дан ташқари ҳамма сульфатлар сувда яхши эрийди.

1. Барий хлорид SO_4^{2-} иони билан кислота ва ишқорларда эримайдиган оқ кристалл чўкма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий сульфатнинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи BaCl_2 эритмаси қўшилади ва чўкма тушиши кузатилади.

2. Қўргошин ацетат ва қўргошин нитрат сульфатлар таъсирида қўргошин сульфатнинг оқ чўкмасини ҳосил қилади.



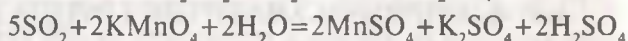
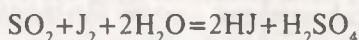
Чўкма нитрат кислотада эримайди, аммо ишқорлар эритмаларда эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи натрий сульфат эритмасига 2—3 томчи қўргошин нитрат эритмасидан қўшилади ва чўкма тушиши кузатилади.

3. Кислоталар билан SO_3^{2-} ионига ўтказиладиган реакция. Кислоталар сульфитларни парчалаб, сульфат ангдрид ажратиб чиқаради:



Ажралиб чиқаётган сульфит ангидрилни ҳидан ёки йод эритмасининг ёхуд калий перманганат эритмасининг рангсизланишидан билинади:



Реакциянинг бажарилиши. Реакция махсус асбобда ўтказилади (1.22-расм). Идишга натрий сульфит эритмасидан 5—6 томчи томизилади, унга 5—6 томчи сульфат кислота эритмаси қўшилади ва идиш оғзи 1—2 томчи йодли (ёки



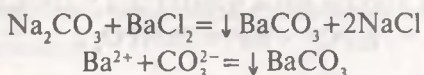
1.22-расм.
Реакцияда ҳосил бўладиган газларни аниқлаш асбоби

$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$) пипетка ўрнатилган тиқин билан бекитилади. Реакцияда ажралиб чиқадиган сульфит ангидрид пипеткадаги эритмани рангсизлантиради.

1.41-§. КАРБОНАТ CO_3^{2-} ИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

CO_3^{2-} — рангсиз ион ва карбонат кислотанинг анионидир. Бу кислота эркин ҳолатда олинган эмас. Карбонат кислота кучсиз кислота. Унинг тузлари карбонатлар дейилади.

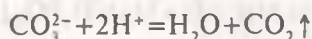
1. Барий хлорид CO_3^{2-} иони билан оқ чўкма ҳосил қилади:



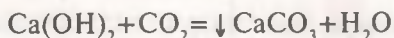
Чўкма хлорид, нитрат ва сирка кислоталарда эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи натрий карбонат эритмасига 2—3 томчи барий хлорид эритмаси қўшилади ва чўкма ҳосил бўлиши кузатилади. Бу чўкма суюлтирилган кислоталар таъсир эттирилганда эриб кетади.

2. Кучли кислоталарнинг суюлтирилган эритмалари, масалан HCl ва H_2SO_4 нинг эритмалари карбонатларни парчалайди, уни $\text{CO}_2 \uparrow$ газининг ажралиб чиқишидан билиш мумкин:



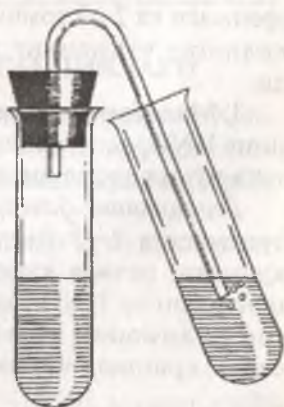
Бу реакция CO_3^{2-} аниони учун хос реакция ҳисобланади. Ажралиб чиқаётган карбонат ангидридни оҳақли ёки барийли сувнинг лойқаланишидан билиш мумкин:



Ҳосил бўлган чўкма оҳақли сувга узоқ вақт CO_2 газни юборилганда эриб, кальций бикарбонат ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Тажриба 1.23-расмда кўрсатилган асбобда ўтказилади. Пробиркага 5—6 томчи карбонат эритмаси ва 5—6 томчи сульфат кислота эритмаси солинади. Пробирканинг оғзи шиша най ўрнатилган тиқин билан бекитилади, найнинг иккинчи учи янги тайёрланган оҳақли сув солинган пробиркага туширилади. Оҳақли сувнинг лойқаланиши кузатилади.

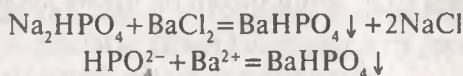


1.23-расм. Ажралиб чиқаётган газлар аниқланадиган қурилма

1.42-§. ФОСФАТ PO_4^{3-} ИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

PO_4^{3-} рангсиз ион, ортофосфат кислотанинг анионидир. Фосфат кислота бўлгани сабабли уч қатор тузлар ҳосил қилади: 1) фосфатлар (Na_3PO_4); 2) гидрофосфатлар (Na_2HPO_4); 3) дигидрофосфатлар (NaH_2PO_4).

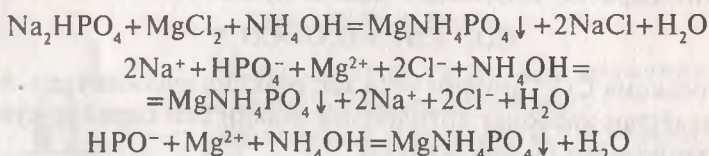
1. **Барий хлоридга** фосфатлар таъсир эттирилганда оқ аморф чўкма тушади:



Чўкма минерал кислоталарда (сульфат кислотадан ташқари) ва сирка кислотада эрийди.

Реакциянинг бажарилиши: 2—3 томчи натрий гидрофосфат эритмаси устига 2—3 томчи барий хлорид эритмаси қўшилади. Бунда чўкма тушиши кузатилади.

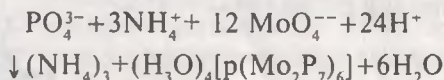
2. **Магнезиал аралашма** (NH_4Cl , NH_4OH ва MgCl_2 нинг сувдаги эритмаси) билан фосфат ионлар кислоталарда осон эрийдиган оқ кристалл чўкма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши: натрий гидрофосфатнинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи аммоний хлорид, 2—3 томчи аммиак эритмаси ва 2—3 томчи магний хлорид эритмаси қўшилади. Ҳосил қилинган чўкманинг тушиши ва кислоталарда эриши кузатилади.

3. **Молибден суюқлиги**, яъни аммоний молибдат ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) нинг HNO_3 даги эритмаси фосфатлар билан ўзига хос сариқ кристалл чўкма ҳосил қилади.

Реакциянинг бажарилиши. Микротигелда 2—3 томчи фосфат эритмасига 2—3 томчи концентранган HNO_3 кислота қўшиб, қуритиш печида қуритилади. Қуруқ қолдиққа 2—3 томчи концентранган HNO_3 ва тўйинган NH_4NO_3 эритмаси, сўнгра 5—6 томчи аммоний молибдат эритмаси қўшилади. Бунда ўзига хос сариқ кристалл чўкма — аммоний фосформолибдат ҳосил бўлади:



Иккинчи аналитик группа анионлари

Иккинчи группа анионлари қаторига хлорид Cl^- , йодид I^- , бромид Br^- ва б. анионлар киради (17-жадвалга қ.). Уларнинг қумуш иони билан ҳосил қилган тузлари сувда ва суюлтирилган нитрат кислотада эримайди. Иккинчи группа анионларига суюлтирилган HNO_3 иштирокида AgNO_3 группа реагенти ҳисобланади.

17-жадвал

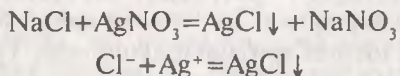
II группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Анионлар	Cl^-	Br^-	I^-
Реактивлар			
AgNO_3 , HNO_3 иштирокида	AgCl оқ чўкма	AgBr оч-сарик чўкма	AgI сарик чўкма
Қумушли тузларига NH_4OH нинг таъсири	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ҳосил қилиб эрийди	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ ҳосил қилиб эрийди	оз эрийди
Кучли оксидловчилар (MnO_4^- , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Cl_2 ажралади	Br_2 ажралади	I_2 ажралади
Cl_2 ли сув (бензол иштирокида)	—	Br_2 таъсирида бензол қавати қўнғир рангга киради	I_2 бензол қавати бинафша рангга киритади
NaNO_2 ёки KNO_2 (H_2SO_4 иштирокида)	—	—	I_2 ажралади
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	—	PbI_2 сарик чўкма
CaCO_3	—	—	—

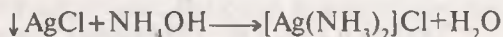
1.43-§. ХЛОРИД Cl^- ИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Хлорид-ион Cl^- хлорид кислотанинг анионидир, рангсиз. Хлорид кислота энг кучли кислоталардан бири. Унинг тузлари хлоридлар деб аталади. Кўпинча хлоридлар сувда яхши эрийди, AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 ва б. сувда яхши эримайди.

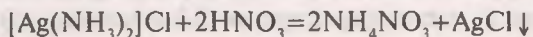
1. **Қумуш нитрат** AgNO_3 хлорид-ионлар билан қумуш хлориднинг сузмасимон оқ чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкма нитрат кислотада эримайди, бироқ NH_4OH да осон эриб, комплекс бирикма ҳосил қилади:

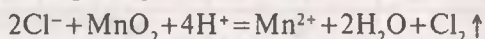
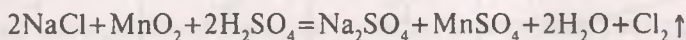


Агар шу эритмага концентрланган нитрат кислота қўшилса, AgCl чўкмаси яна қайтадан ажралади:



Реакциянинг бажарилиши: 2—3 томчи натрий хлорид эритмасига 2—3 томчи кумуш нитрат эритмасидан томизилади. Ҳосил бўлган чўкмага тула эригунича концентрланган аммиак эритмасидан қўшилади. Эритмага яна концентрланган нитрат кислота қўшила-са чўкманинг қайтадан тушиши кузатилади.

2. **Оксидловчилар** (MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ва б.) кислотали муҳитда хлорид-ионларини эркин хлоргача оксидлайди:

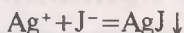
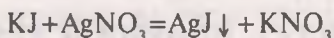


Реакциянинг бажарилиши: 2—3 томчи натрий хлорид эритмасига озгина куруқ марганец (IV)-оксидидан қўшиб, устига 1—2 томчи сульфат кислота томизилади ва эҳтиётлик билан қиздирилади. Ажралиб чиқаётган хлорни ранги ва ҳидидан ёки пробирканинг оғзига тутиб турилган йод-крахмалли қоғознинг кўкаришидан аниқлаш мумкин.

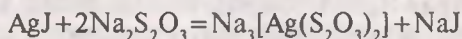
1.44-§. ЙОДИД J^- ИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

J^- ионлари рангсиз, йодид кислотанинг анионидир. Бу кислота хлорид кислота каби кучли. Йодидлардан кумуш, симоб, қўрғо-шин ва мис (I) тузлари сувда қийин эрийди.

1. **Кумуш нитрат** йодидларга таъсир эттирилганда кумуш йодиднинг оч сариқ сузмасимон чўкмаси ҳосил бўлади:

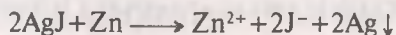


Чўкма нитрат кислотада, аммоний гидроксидда эримайди, аммо $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ таъсирида тезда эритмага ўтади, чунки бунда комплекс туз ҳосил бўлади:

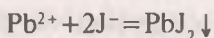
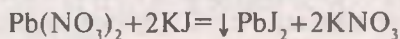


Реакциянинг бажарилиши: 2—3 томчи калий йодид эритмасига 2—3 томчи кумуш нитрат эритмаси қўшилади. Тушган чўкманинг NH_4OH эритмасида эриши текширилади.

AgJ чўкмасига рух металлининг кукуни таъсирида кумуш аж-ралиб чиқади:



2. **Қўрғошин тузлари** йодидлар эритмасидан қўрғошин йодид-ни сариқ чўкма кўринишида чўктиради:



18-жадвал

III группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Анионлар	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-
Реактивлар			
FeSO_4 , конц.кислота иштирокида	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ кўнғир тусли ҳалқа	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ кўнғир тусли ҳалқа	—
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$	NO_2 ажралади		
HCl , H_2SO_4 (суюлтирилган эритмалари)	—	NO - ажралади	CH_3COOH
KJ (сульфат кислота иштирокида)	—	J_2 - ажралади	—
KMnO_4 (сульфат кислота иштирокида)	—	MnO_4^- ионига хос олча ранг йўқолади	—
NH_4Cl ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ иштирокида қиздириш	—	NO - газ и ажралади	—
FeCl_3			$\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Реакциянинг бажарилиши: 2—3 томчи калий йодид эритмасига 2—3 томчи қўрғошин тузи эритмасидан қўшилади. Ҳосил бўлган сариқ чўкмага ≈ 1 мл. сув қўшилади ва чўкма тўла эригунча қиздирилади. Ҳосил қилинган эритма совитилади ва қўрғошин йодиднинг олтинсимон кристаллари ҳосил бўлиши кузатилади.

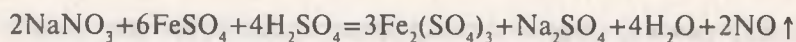
Учинчи аналитик группа анионлари

Анионларнинг учинчи аналитик группасига нитрат кислота аниони NO_3^- иони, сирка кислота аниони CH_3COO^- иони ва б. киради. Бу анионларнинг кумушли ва барийли тузлари сувда эрийди. Бу группа анионлари учун группа реактиви йўқ (18-жадвалга қаранг).

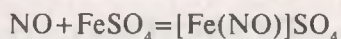
1.45-§. НИТРАТ-ИОН NO_3^- РЕАКЦИЯЛАРИ

NO_3^- иони рангсиз, энг кучли минерал кислоталардан бири — нитрат кислотанинг анионидир. Нитрат кислота кучли оксидловчи. Барча нитратлар сувда яхши эрийди.

1. **Темир сульфат** FeSO_4 нитрат ион таъсирида оксидланиб, азот оксид $\text{NO} \uparrow$ ни ажратади. Реакция концентранган сульфат кислота иштирокида кетади:

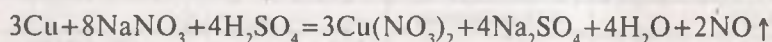


Азот (II) оксид ортиқча миқдордаги реактив билан қўнғир рангли беқарор комплекс ионлар FeNO^{2+} ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши: пробиркага 2—3 томчи NaNO_3 эритмаси томизилади, устига FeSO_4 нинг кичкина кристали солинади ва 5—6 томчи концентрланган сульфат кислота эҳтиётлик билан пробиркага деворидан қўшилади. FeSO_4 кристали атрофида қўнғир рангли комплекс бирикма ҳосил бўлади.

2. **Мис сульфат кислота** иштирокида нитрат ион азот (II) оксидгача қайтарилади:

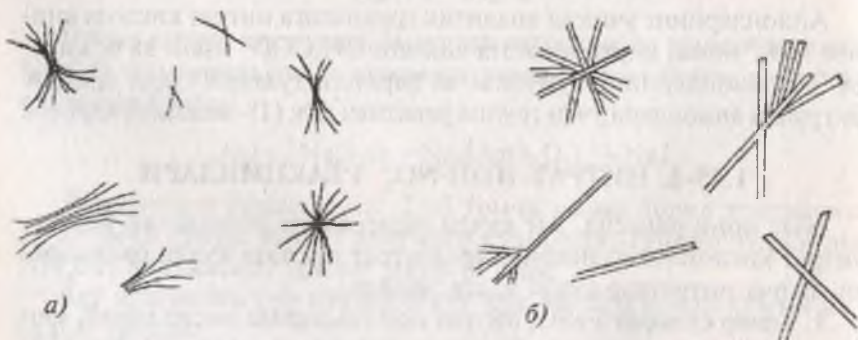


Реакциянинг бажарилиши: натрий нитратнинг 2—3 томчи эритмаси устига 3—4 томчи концентрланган сульфат кислота, мис метали бўлаги солинади ва аралашма сув ҳаммомида қиздирилади. Ажралиб чиқаётган азот (II) оксид ҳаводаги кислород билан оксидланиб, азот қўш оксидига айланади, у қўнғир рангга эга бўлиб, оқ фонда яхши кўринади.

Микрористаллоскопик реакция. Текшириляётган нитрат эритмасининг бир томчисига 5% ли сирка кислота эритилган органик асос “нитрон” ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$) нинг 10% ли эритмасидан бир томчи томизилади. Бунда нитрон нитрат $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ нинг микроскоп остида қаралганда 1.24-расмда кўрсатилган шаклидаги боғламларга ўхшаш кристаллари ҳосил бўлади.

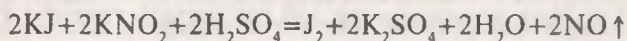
Нитрит тузлар сувда яхши эрийди. Таркибида NO_2^- анионлари бор эритмалар рангсиз бўлади.

Йодидлар билан ўтказиладиган реакциялар. КJ кислотали муҳитда нитритлар таъсирида эркин йодга қадар оксидланади.



1.24-расм. а) Нитрон нитрат $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$;
б) Нитрон нитрит $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_2$ нинг кристаллари.

Реакциянинг бажарилиши. Пробиркада 2—3 томчи калий йодид KJ^- эритмасига 3—4 томчи суюлтирилган H_2SO_4 , 6—8 томчи органик эритувчи (бензол ва б.), 3—4 томчи KNO_2 эритмасини қўшиб яхшилаб аралаштирилади:



Бунда эркин йод ажралиб чиқади. Уни бензол ёки крахмал эритмаси ёрдамида топиш мумкин. Бензол қатлами бинафша ранга бўялади. Йод крахмал эритмасига ютилиши натижасида эритма равшан кўк ранга киради. Реакция кучсиз кислотали муҳитда совитиш йўли билан олиб борилади, эркин йод билан оксидланадиган қайтарувчи реакцияга ҳалақит беради. Шу сабабли реакцияни ўтказишдан олдин қайтарувчи йўқотилади.

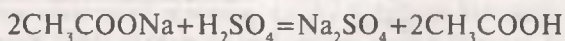
3. Сульфанил кислота ва α -нафтиламин билан реакцияси.

NO_2^- ионини топишда жуда сезилувчан бу реакция азобуёқ ҳосил қилишга асосланган. Реакцияни бажариш учун томчи пластинкасига нитритнинг нейтрал ёки сирка кислотали эритмасидан бир томчи томизилади ва унга сульфанил кислота ҳамда α -нафтиламин эритмаларидан бир томчидан қўшилади. Текширилатган эритмада NO_2^- иони бўлса дарҳол ўзига хос қизил ранг пайдо бўлади.

1.46.-§. АЦЕТАТ-ИОН CH_3COO^- РЕАКЦИЯЛАРИ

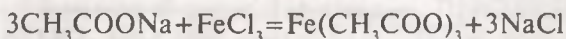
CH_3COO^- иони рангсиз, сирка кислотанинг анионидир. Сирка кислота кучсиз кислота.

1. Сульфат кислота H_2SO_4 эркин сирка кислотани унинг тузларидан сиқиб чиқаради:

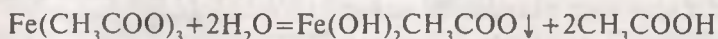


Реакциянинг бажарилиши: 2—3 томчи натрий ацетат эритмаси устига 2—3 томчи сульфат кислота қўшилади ва аралашма сув ҳаммомида бир оз қиздирилади. Сирка кислота ҳосил бўлганлиги ўзига хос ҳидидан аниқланади.

2. Темир (III) хлорид $FeCl_3$ сирка кислота тузлари билан реакцияга киришиб, темир ацетат (чой рангли эритма) ҳосил қилади:



Эритма қиздирилганда гидролиз содир бўлиши натижасида темир гидроксид тузининг қизил-қўнғир чўкмаси тушади:



Реакциянинг бажарилиши: 2—3 томчи натрий ацетат эритмаси устига 3—4 томчи темир (III) хлорид эритмасидан томизилади ва 5—6 томчи сув қўшиб, аралашма қайнатилади. Гидроксид туз чўкмаси тушади.

Реакцияни ўтказишга кўпгина бошқа анионлар, масалан PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ва б. халал беради. Ацетат ионларни топишдан аввал бундай ионлар BaCl_2 ва AgNO_3 таъсирида чўктириб йўқотилади. Бунда текшириладиган эритма муҳити нейтрал бўлиши керак.

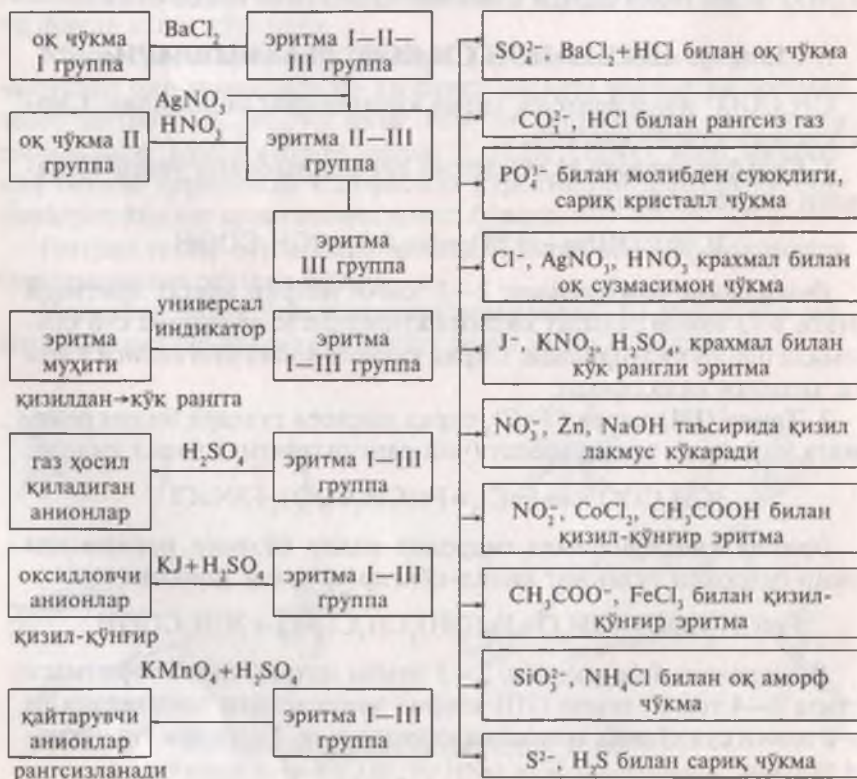
I, II, III группа анионларини анализ қилиш тартиби 19 жадвалда берилган.

1.47-§. ИНДИВИДУАЛ МОДДАНИНГ АНАЛИЗИ (ҚУРУҚ ТУЗНИНГ АНАЛИЗИ)

Анализ учун битта катион ва битта аниондан ташкил топган, сувда эрийдиган қуруқ туз берилади. Шу туздан тахминан 0,5 г (нўхатдек қисми) олиб, 10 мл дистилланган сувда эритилади. Берилган тузда NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} катионларидан бири ва SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , J^- , NO_3^- , CH_3COO^- анионларидан бири бўлиши мумкин. Анионларнинг анализи 19-жадвалда берилган.

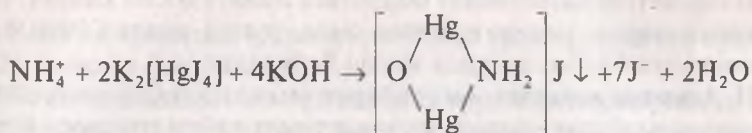
19-жадвал

I—II—III аналитик группа анионлар
аралашмасини анализ қилиш схемаси



1. **Катионни аниқлаш.** Бунда систематик анализни ўтказишга зарурият йўқ, чунки катион битта ва ионларни ҳеч қандай ажратиш талаб қилинмайди. Эритмада тахмин қилинган катионнинг борлиги унинг учун энг хос реакция билан текширилади.

1. **Аммоний катиони борлигини текшириш.** Пробиркага 1—2 томчи текшириладиган туз эритмасидан томизилади ва 3—4 томчи Несслер реактиви қўшилади:



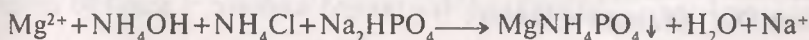
Қизил-қўнғир рангли чўкманинг тушиши эритмада аммоний катионининг борлигини кўрсатади, агар қизил-қўнғир чўкма тушмаса, демак, текширилаётган эритмада аммоний катиони йўқ бўлади.

2. **Калий катиони борлигини текшириш.** Пробиркага 1—2 томчи текшириладиган туз эритмасидан томизилади ва 3—4 томчи кобальт (III) гексанитрит қўшилади:



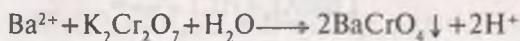
Тўқ сариқ рангли чўкма тушса калий катиони бор, акс ҳолда эритмада бу катион йўқ бўлади.

3. **Магний катиони борлигини текшириш.** Пробиркага 1—2 томчи текшириладиган туз эритмаси, 2—3 томчи аммоний гидроксид, 2—3 томчи аммоний хлорид ва 3—4 томчи натрий гидрофосфат эритмасидан томизилади ва аралашма чайқатилади. Бунда оқ кристалл чўкманинг тушиши эритмада магний катионининг борлигини кўрсатади:



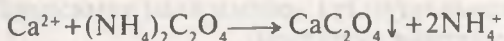
Агар оқ кристалл чўкма ҳосил бўлмаса, демак магний катиони йўқ бўлади.

4. **Барий катиони борлигини текшириш.** Пробиркага 1—2 томчи текшириладиган туз эритмасидан томизилади, устига 1—2 томчи сирка ацетат тузининг эритмасидан, 2—3 томчи калий дихромат эритмасидан ва 2—3 томчи калий дихромат эритмасидан қуйилади. Бунда оч сариқ (лимон) рангли чўкманинг тушиши текширилаётган эритмада барий катионининг борлигини кўрсатади:



Агар оч сариқ рангли чўкма ҳосил бўлмаса, демак барий катиони йўқ бўлади.

5. **Кальций катиони борлигини текшириш.** Пробиркага 1—2 томчи текшириладиган туз эритмасидан томизилади ва 2—3 томчи аммоний оксалат эритмасидан қўшилади. Бунда оқ майда кристалл чўкманинг тушиши эритмада кальций катиони борлигини кўрсатади:



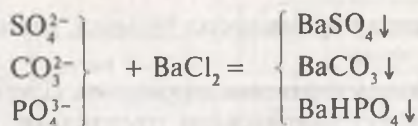
Изланаётган катионнинг борлигига ишонч ҳосил қилгач, бошқа катионларни қидириш керак эмас, чунки анализ учун битта катионга эга бўлган алоҳида модда берилади.

II. **Анионни аниқлаш.** Анионларни аниқлашда биринчи навбатда текшириладиган моддада анионларнинг қайси группаси борлигини аниқлаб олиш керак. Бунинг учун қуйидагича текширишлар ўтказилади. Пробиркага текшириладиган туз эритмасидан 2—3 томчи томизилади ва 3—4 томчи барий хлорид қўшилади. Оқ чўкма тушиши эритмада биринчи группа анионлари борлигини билдиради.

Агар барий хлорид чўкма бермаса, у ҳолда иккинчи группа анионларининг бор-йўқлиги текширилади. Бунинг учун 2—3 томчи текшириладиган туз эритмаси устига суюлтирилган нитрат кислотадан 2 томчи ва кумуш нитрат эритмасидан 3—4 томчи қўшилади. Чўкма тушиши иккинчи группа анионлари борлигини кўрсатади.

Агар барий хлорид таъсирида ҳам, кумуш нитрат таъсир эттирилганда ҳам чўкма тушмаса, у ҳолда текшириладиган туз молекуласидаги анион учинчи группага тегишли бўлади. Анион қайси группага тегишлилиги топилгандан кейин шу группанинг қайси аниони эканлиги аниқланади.

Агар текшириладиган туз эритмаси BaCl_2 билан чўкма берса, демак туз молекуласида I группа анионлари, яъни SO_4^{2-} ёки CO_3^{2-} ёки PO_4^{3-} бўлиши мумкин:

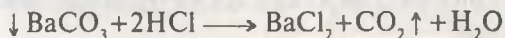


Бу анионлардан қайси бири борлигини аниқлаш учун ҳосил бўлган чўкмага хлорид кислота таъсир эттирамыз.

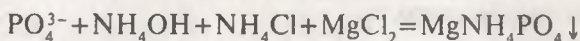
Агар SO_4^{2-} аниони бўлса, чўкма эримайди:



Агар CO_3^{2-} аниони бўлса, чўкма эрийди ва газ ажралади:

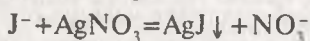
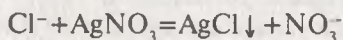


Агар PO_4^{3-} аниони бўлса, чўкма эрийди. Шу анион борлигига ишонч ҳосил қилиш учун PO_4^{3-} анионига хос қуйидаги реакция қилиб кўрилади. Текшириладиган туз эритмасидан пробиркага 1—2 томчи томизиб, устига 2—3 томчи аммоний хлорид, 2—3 томчи аммоний гидроксид ва 3—4 томчи магний хлорид эритмаси қўшилади. Бунда ушбу реакция содир бўлади:

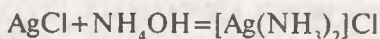


Агар оқ кристалл чўкма ҳосил бўлса текширилаётган эритмада PO_4^{3-} аниони бор бўлади.

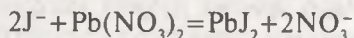
Текшириладиган туз эритмаси II группа анионларининг группа реактиви кумуш нитрат билан суюлтирилган нитрат кислота иштирокида чўкма берса, демак Cl^- аниони ёки J^- аниони бор бўлади:



Агар ҳосил бўлган чўкманинг ранги оқ бўлса, бу Cl^- аниони борлигини билдиради ва чўкма аммоний гидроксид эритмасида эриб кетади:

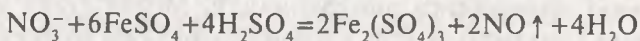


Агар ҳосил бўлган чўкманинг ранги оч сариқ бўлса, J^- аниони бор бўлади ва чўкма аммоний гидроксидда эримайди. Топилган анион J^- аниони эканлигига ишонч ҳосил қилиш учун қуйидаги ўзига хос реакцияни бажариш мумкин. Текширилаётган туз эритмасидан пробиркага 1—2 томчи солиб, устига кўрғошин тузининг эритмасидан 2—3 томчи томизилади, ҳосил бўлган сариқ чўкmani қайноқ сувда эритиб, сўнгра совитсак, олтинсимон тангачалар пайдо бўлиши J^- аниони борлигини билдиради:



Учинчи группа анионларининг группа реактиви йўқлиги учун ҳар бир анион ўзига хос реакция билан текширилади.

NO_3^- аниони борлигини текшириш. Пробиркага текшириладиган туз эритмасидан 1—2 томчи солиб, устига 2—3 дона куруқ темир сульфат ва пробирка деворидан эҳтиётлик билан 3—4 томчи концентранган сульфат кислотада қўшамиз. Бунда ушбу реакция содир бўлади:



Ҳосил бўлган қўнғир ҳалқа текширилаётган эритмада NO_3^- аниони борлигини билдиради.

CH_3COO^- аниони борлигини текшириш. Пробиркага текшириладиган туз эритмасидан 1—2 томчи солиб, устига 3—4 томчи темир (III) хлориддан қўшамиз:



Пушти рангли эритма ҳосил бўлиши эритмада CH_3COO^- аниони борлигини билдиради.

1.48-§. НОМАЪЛУМ ТАРКИБЛИ МОДДАЛАРНИНГ АНАЛИЗИ

Моддани тайёрлаш ва эритиш

Текшириладиган моддани анализга тайёрлаш энг муҳим масалалардан бири ҳисобланади. Моддаларни анализ учун тайёрлаш усуллари шу модданинг хусусиятларига ва анализ мақсадига боғлиқ бўлади.

Сифат ва миқдорий анализда намуна олиш учун қаттиқ моддалар ва металллар майдаланиб аралаштирилади ва ўртачасини олиб анализ қилинади.

Моддаларни анализ қилишда қуйидаги хоссаларига эътибор бериш керак:

а) моддаларнинг ташқи кўринишига: қуруқ, эритма ёки эритмали чўкма; рангига — кўпчилик тузлар, айниқса I ва II аналитик группа катионларининг деярли ҳамма анионлар билан ҳосил қилган тузлари рангсиз, III аналитик группа катионларининг тузлари рангли, кобальт ва марганец (II) пушти, темир (II) ва никель (II) яшил, темир (III) ва хроматлар сариқ, дихроматлар қизғиш-сариқ бўлади ва ҳ.

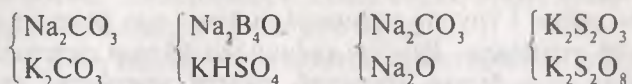
б) бошланғич модда эритмасининг рН ни аниқлаш. Бунда эритма кислотали реакция берса эритмада кислота, нордон тузлар, яъни кучли кислота анионларидан ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузлар бўлиши мумкин. Агар эритма муҳити ишқорий бўлса унда кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар борлигини кўрсатади;

в) анализ қилинадиган моддага суюлтирилган H_2SO_4 ёки HCl таъсири. Агар қаттиқ моддага кислоталар таъсиридан ҳидсиз ва рангсиз газ ажралиб чиқса, CO_3^{2-} ионлари борлигини кўрсатади;

г) моддаларни эритувчиларга (сув, CH_3COOH , HCl ва б.) муносабати. Текшириладиган модданинг эрувчанлигини аниқлаш учун оз миқдори (бир неча дончаси) олиб текширилади. Агар анализ учун эритма чўкмаси билан берилган бўлса, унда чўкمانинг сувда эрувчанлиги аниқланмайди. Модда сувда эрийдиган бўлса унда I аналитик группа катионлари бўлиши мумкин. Юқорида берилган анионлардан PO_4^{3-} , CO_3^{2-} аналитик группа катионларининг Cl^- ва NO_3^- анионлари билан ҳосил қилган тузлари сувда

яхши эрийди. Сульфат SO_4^{2-} -аниони билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эримайди. Масалан, CaSO_4 ҳам сувда яхши эримайди, лекин иссиқ сувда сезиларли миқдорда эрийди.

SrSO_4 , BaSO_4 сувда, кислоталарда эримайди. Буларни эрувчан ҳолатга ўтказиш учун содали аралашмадан фойдаланилади. Агар модда сувда, кислотада ва ишқорда эримаса, унда куруқ тузлар аралашмалари:



билан аралаштириб, юқори температурада суоқлантирилади, сўнгра эритилади. Эритмага ўтказилгандан кейин моддалар систематик анализ қилинади.

Номаълум моддаларни систематик сифат анализини бошлашдан олдин улар текшириб кўрилади, анализга ҳалақит берадиган анионлар бор-йўқлиги текширилади. Шундай анионлардан бири — PO_4^{3-} иони борлиги аммоний молибдат билан реакциясидан фойдаланиб аниқланади. Агар PO_4^{3-} иони топилса, унда анализ қилишда бир қатор қийинчилик туғилади, чунончи III группа катионларини II группа катионларидан ажратиш қийинлашади. Демак бу ҳолда эритмани систематик анализ қилишдан олдин ундаги PO_4^{3-} ионларини йўқотиш зарур. Бунинг учун Fe^{3+} ионлари билан ацетатли буфер аралашма иштирокида PO_4^{3-} иони FePO_4 ҳолидаги чўкмага ўтказилади. FePO_4 чўкмаси билан бирга алюминий, хром, фосфатлар ҳам чўкмага тушади. Чўкмадан Cr^{3+} ва Al^{3+} катионларини аниқлашда фойдаланилади. Центрифугатдан эса I—III группаларнинг барча катионларини аниқлашда фойдаланилади. Бир қатор катионлар (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ... ва б.) эритма улушларида топилади, сўнгра катион ва анионлар систематик анализ қилинади.

Ўлаклаб анализ қилиш усули

Номаълум модда эритмасини анализ қилишда катион ва анионлар эритманинг улушларида аниқланадиган бўлса, бу ўлаклаб анализ қилиш дейилади.

а) NH_4^+ ионини ишқорий реакция ёки Несслер реактиви билан топиш. Агар эритмада Fe^{3+} , Mn^{2+} ионлари бўлса, аммоний ионини фақат ишқорий реакцияси воситасида топилади.

б) Fe^{2+} иони калий гексацианоферрат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ реактиви таъсирида кўк рангли чўкма беради. Текшириш кислотали муҳитда олиб борилади, шунда ҳеч қандай катион анализга ҳалақит бермайди.

в) Fe^{3+} иони калий гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ таъсирида тўқ кўк (берлин зангориси) чўкма ҳосил қилади.

Систематик анализ тартиби. Анализ қилинадиган эритмага H_2SO_4 кислота таъсирида чўкма тушмаса, демак, II группа кати-

онлари Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} берилган эритмада йўқ. Кислотали муҳитда ($0,3 \text{ н HCl}$) водород сульфид таъсир қилинганда чўкма тушмаса, ёки тушса, анализ қуйидагича олиб борилади:

III группа катионларини топиш учун эритма группа реактиви $(NH_4)_2S$ таъсирида, кучсиз ишқорий муҳитда ($NH_4OH + NH_4Cl$) чўкма берса, бу III группа катионлари борлигини кўрсатади. Сўнгра II группа катионлари группа реактиви ёрдамида ажратиб олинадилар ва шундан кейин I группа катионлари ўзига хос реакцияларидан фойдаланиб топилади. Рангли катионлар бўлган эритмадаги бу катионларни сода билан чўктириб, сўнгра эритмадан анионлар анализ қилинади. Текширилаётган эритмага $BaCl_2$ ёки $Ba(NO_3)_2$ эритмаси таъсир эттирилганда оқ чўкма ҳосил бўлиши эритмада I группа анионлари борлигини кўрсатади.

Эритма HNO_3 таъсирида чўкма ҳосил қилса, эритмада II группа анионлари бор бўлади. III группа анионларининг группа реактиви йўқ. Шунинг учун улар ўзига хос реакциялардан фойдаланиб аниқланади.

Мураккаб моддаларни анализ қилишда сульфидли классификация қўлланилади. Анализ охирида текшириладиган модда тахминий текширилганлигини ҳисобга олиб хулоса чиқарилади. Масалан, анализ натижасида катионлардан NH_4^+ иони, аниондан PO_4^{3-} топилган бўлса, туз сувда эримайди. Бунда Mg^{2+} иони иштирок қилиши мумкин ва тузнинг формуласи $MgNH_4PO_4$ га мос келади.

1.49-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Анионларнинг амалий классификацияси қандай принципга асосан тузилган? Группа реактивига нисбатан анионлар неча группага бўлинган?

2. Биринчи группа анионларига қандай анионлар киради?

3. Агар I группа анионларининг чўкмаси хлорид кислотада эримаса чўкмада қандай анион бўлади?

4. Агар $BaCl_2$ таъсир эттирилганда оқ чўкма ҳосил бўлса ва у хлорид кислотада эриб, газ ажралиб чиқса бу қандай анион борлигини кўрсатади?

5. Қандай модда I группа анионлари учун группа реактиви ҳисобланади?

6. Нима учун I аналитик группа ионлари $BaCl_2$ эритмаси билан чўктирилганда реакцияни нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда олиб бориш керак?

7. Қайси анионлар иккинчи группага киради?

8. Сульфат анионини қандай реакция ёрдамида топиш мумкин?

9. Қандай модда иккинчи группа анионлари учун группа реактиви ҳисобланади?

10. Модда таркибида иккинчи группа анионлари борлигини қандай аниқлаш мумкин?

11. II аналитик группа анионларини AgNO_3 эритмаси билан чўктиришда реакцияни нима учун нитрат кислота муҳитида олиб бориш керак?

12. Анионлар қандай группаларга бўлинади?

13. AgNO_3 таъсир эттирилганда сариқ чўкма ҳосил бўлса, модда таркибида қандай анион бор бўлади?

14. AgNO_3 таъсир эттирилганда суюлтирилган нитрат кислотада эримайдиган оч сариқ чўкма тушади. Эритмада қайси анион бор ва уни қандай исботлаш мумкин?

15. AgCl чўкмаси нимада эрийди?

16. Қандай реакция билан карбонат анионни топиш мумкин?

17. Қайси реакция фосфат аниони учун хос реакция ҳисобланади?

18. Учинчи группа анионлари биринчи ва иккинчи группа анионларидан нима билан фарқ қилади?

19. Қайси реакция J^- аниони учун хос реакция ҳисобланади?

20. NO_3^- аниони учун хос реакцияни айтиб беринг. Реакция тенгламасини ёзинг.

21. CH_3COO^- аниони учун энг хос реакциянинг тенгламасини ёзинг.

22. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} анионлари чўктирувчиларидан қайси бири кальций ионини бир хил шароитда тулиқроқ чўктиришга имкон беради? Бу бирикмалар учун эрувчанлик кўпайтмаси қийматини топинг.

23. Анионларнинг ҳар бир группасига таъриф беринг.

24. I, II ва III аналитик группа анионлари эритмасига H_2SO_4 нинг 2н эритмаси ва концентрланган H_2SO_4 қўшилганда нима содир бўлади? Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

25. I, II ва III аналитик группа анионларининг қайсилари оксидловчи ва қайсилари қайтарувчи хоссасига эга?

26. Қандай анионлар нейтрал ва кислотали муҳитда KMnO_4 ва J_2 билан реакцияга киришади? Шуларга мувофиқ келадиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

27. I аналитик группа анионлари барийли тузларининг эрувчанлигини таърифлаб беринг.

28. I аналитик группа анионларининг қайси бирини аралашмадан қандай реакция ёрдамида бевосита топиш мумкин?

29. I группа анионлари аралашмасига BaCl_2 ва HCl таъсир эттирилганда нима учун ҳидсиз газ ажралиб чиқади?

30. Анионлар аралашмаси эритмасига калий йодид қўшилса йод рангсизланади. Шу реакцияга асосланиб аралашмада қайтарувчи анионлар иштирок қилади, деган хулосага келиш мумкинми?

31. Тузларнинг сувдаги эритмасида Ag^+ , Pb^{2+} ва Ba^{2+} ионлари топишган. Шу эритмада қандай анионлар иштирок қилмайди?

32. Рангсиз кристалл модда берилган. Бу модда сувда эрийди, водород сульфид билан қора рангли чўкма беради. Берилган моддада қандай металл тузлари бўлиши мумкин?

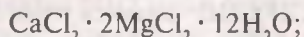
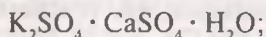
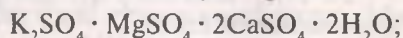
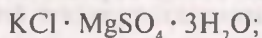
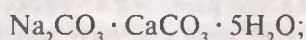
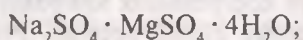
33. Селитра ўғит сифатида ишлатилади; таркибида калий, натрий, аммоний ва кальций катионлари бўлган селитра намунаси-дан қандай қилиб бу катионларни топиш мумкин?

34. Анализ учун қора кукун берилган; аралашма мис ва марганец гидроксиддан иборат. Бу аралашма қандай анализ қилинади?

35. Натрий карбонат, қўрғошин сульфат ва кумуш хлорид аралашмасини анализ қилиш схемасини тузинг.

36. Қуйидаги алоҳида моддаларнинг сифат анализини ўтказиш режасини тавсия қилинг: $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, CaSO_4 , BaS_2O_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $(\text{NH})_2\text{SnS}_3$.

37. Қуйидаги табиий тузларнинг сифат анализи схемасини тузинг:



38. Таркибида қуйидаги ионлар мавжуд бўлган табиий сувни анализ қилиш схемасини тузинг: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- .

39. Қуйидаги кимёвий маҳсулотларнинг сифат анализи схемасини тавсия қилинг:

а) магнезиал оҳак — $\text{CaO} + \text{MgO}$

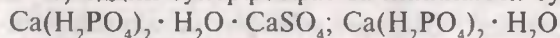
б) темир-аммонийли аччиқтош — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

в) Коагулянт — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

г) аммиакли-селитра — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$

д) преципитат — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

е) оддий суперфосфат ва иккиламчи суперфосфат —



ж) фосфорит толқони $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

з) Мор тузи $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

40. III группа катионлари реагентининг I ва II группа катионларига таъсирини тенглама орқали ёзиб кўрсатинг.

VIII б о б МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ

2.1-§. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗНИНГ МОҲИЯТИ ВА УСУЛЛАРИ

Миқдорий анализнинг вазифаси модда таркибига кирган ай-рим элемент ёки бирикмаларнинг шу моддалаги миқдорини аниқ-лашдан иборат.

Аналитик кимё ва хусусан миқдорий анализ фанда ва ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга. Ишлаб чиқариш жараёнининг ҳамма босқичларида инженер-технолог ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг сифат ва миқдорий таркибини билиши зарур. Бунга аналитик кимё ёрдам беради.

Технолог анализ натижасига қараб хом ашёдан самарали фойдаланиши, технологик жараёнда юз берган камчиликларни йўқотиши, шу билан бирга яроқсиз маҳсулотлар чиқишига йўл қўймаслиги керак.

Миқдорий анализ натижалари, одатда, фоиз билан ифодаланади. Масалан, кальций карбонат анализ қилинганда унинг таркибида неча фоиз кальций, неча фоиз углерод ва неча фоиз кислород борлиги кўрсатилади.

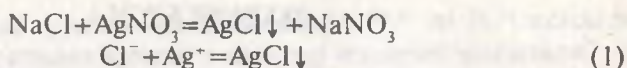
Миқдорий анализ усуллари умуман икки гуруҳга бўлинади: *кимёвий* анализ ва *физик-кимёвий* анализ.

Кимёвий анализ текшириладиган намуна билан махсус танланган ва тайёрланган реактивлар орасидаги кимёвий реакция натижасида рўй берувчи ҳодисаларни ва ҳосил бўлувчи моддалар хоссасини кузатишга асосланган.

Физик-кимёвий ва физик-техник асбобий (инструментал) усуллар намунанинг физикавий хоссаларини (электронлар потенциали, ток кучи, спектрларнинг ютилиши, сочилиши, чиқарилиши ва бошқаларни) алоҳида асбоблар ёрдамида ўлчашга асосланган.

2.2 §. МИҚДОРИЙ ГРАВИМЕТРИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

Кимёвий анализ усуллариға қуйидагилар киради: 1) тортма (гравиметрик) анализ, 2) ҳажмий (титриметрик) анализ, 3) газ анализи. Миқдорий анализда ҳам сифат анализда қўлланиладиган ионлар реакциясидан фойдаланилади. Масалан, агар хлорнинг (туғрироғи хлорид ионининг) миқдорини аниқлаш керак бўлса, у эритмадан кумуш иони таъсирида чўктирилади:



Моддадаги хлор миқдорини турли усуллар билан аниқлаш мумкин. Хлор миқдорини тортма анализ усулида аниқлаш учун текширилаётган модда намунаси аналитик тарозида тортилади, сўнгра намуна эритмага ўтказилади ва унга кумуш тузининг бирор эритмасини таъсир эттириб, хлорид-ион кам эрийдиган бирикма ҳолида чўктирилади. Сўнгра чўкмани филтрлаб эритмадан ажратилади, сув билан ювилади, доимий массага келгунча қуригилади ва аналитик тарозида тортилади. Чўкманинг массасини билган ҳолда зарурий компонентнинг фоиз миқдори ҳисоблаб топилади.

Масалан, 0,0536 г NaCl га AgNO_3 эритмаси таъсир эттирилганда 0,1290 г чўкма тушган. AgNO_3 нинг бир грамм молекуласида (яъни 143,3 г) бир грамм-атом (яъни 35,46 г) хлор борлигини назарга олиб, шундай ёзиш мумкин:

143,3 г AgCl таркибида 35,46 г, хлор бор

0,1290 г AgCl таркибида x г, хлор бор

$$x = \frac{0,1290 \cdot 35,46}{143,3} = 0,03193 \text{ г}$$

Хлорнинг топилган миқдорининг ҳаммаси аввал анализ учун тортиб олинган ош тузи NaCl нинг таркибида эканлигини назарга олиб, ош тузидаги хлорнинг фоиз миқдорини ҳисоблаш осон:

0,0536 г NaCl да — 0,03193 г хлор бор

100 г NaCl да — y г хлор бор

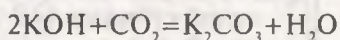
$$y = \frac{0,03193 \cdot 100}{0,0536} = 59,6 \%$$

Реакция (1) асосида хлорни бошқа усул — титрлаш усули билан ҳам аниқлаш мумкин. Бунда Cl^- ионларини чўктириш учун концентрацияси маълум бўлган реактивдан қанча сарфланганига қараб, намунадаги хлор миқдори аниқланади.

Реактивнинг аниқ концентрацияли эритмасининг реакция учун сарфланган ҳажмини аниқ ўлчашга асосланган анализ усули *ҳажмий анализ* дейилади. Ҳажмий анализда таркиби текширилаётган эритмага реактив эритмасидан эквивалент миқдорда сарфланади. Уларнинг эквивалентлик нуқтаси индикатор ёки бошқа усуллар ёрдамида аниқланади. Масалан, сарфланган аниқ концентрацияли ишқор эритмасининг ҳажмини билган ҳолда текширилаётган эритмадаги кислота концентрациясини ҳисоблаб топиш мумкин. Уларнинг эквивалентик нуқтаси индикатор (масалан фенолфта-леин) ёрдамида аниқланади.

Ҳажмий анализ усулининг муҳим афзаллиги шундаки, бу анализни бажариш учун 15—20 минут вақт талаб қилинади (тортма анализни бажариш учун 5—6 соат вақт сарфланади). Шунинг учун амалда, масалан, ишлаб чиқаришни кимёвий назорат қилишда ҳажмий анализ катта аҳамиятга эга.

Газ анализи. Технологик жараёнларни назорат қилиб туришда газ анализи усулидан кенг фойдаланилади. Бу усулнинг моҳияти шундан иборатки, газлар аралашмаси махсус реактив эритмаси орқали ўтказилганда айрим компонентларнинг эритмага ютилиши туфайли газлар аралашмасининг ҳажми камаяди. Ана шунга асосланиб, аралашмадаги баъзи газларнинг фоиз миқдори аниқланади. Масалан, таркибида карбонат ангидрид бор маълум ҳажмдаги газлар аралашмасини ўувчи натрий эритмаси билан аралаштириб чайқатилса ишқор эритмаси CO_2 газини тўлиқ ютади. Ютилган газнинг миқдори газлар аралашмаси ҳажмининг камайишига қараб топилади. Реакция қуйидаги тенглама бўйича кетади:



Аммо кимёвий усуллар ишлаб чиқаришни назорат қилишдаги барча талабларни қондира олмайди. Кимёвий усулларнинг сезгирлиги кичик бўлганлиги учун турли моддалар таркибида жуда кам миқдорда бўлган элементларни бу усуллар билан аниқлаб бўлмайди. Шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда жуда сезгир, анализни ўтказишга кам вақт сарфланалиган усуллар яратишга кўп эътибор берилмоқда. Бу жиҳатдан физикавий ва физик-кимёвий усуллар катта самара бермоқда.

2.3-§. АНАЛИТИК ТАРОЗИЛАР

Тарозилар аналитик кимёда ишлатиладиган асосий асбоблардан бири ҳисобланади. Анализ қайси усул билан бажарилмасин, унинг натижаси текшириладиган модданинг маълум миқдорига келтирилиши, масалан, унинг оғирлигига нисбатан фоизларда ифодаланиши керак. Шунинг учун анализни бошлашдан олдин модданинг текшириш учун керакли миқдори тарозида тортиб олинади.

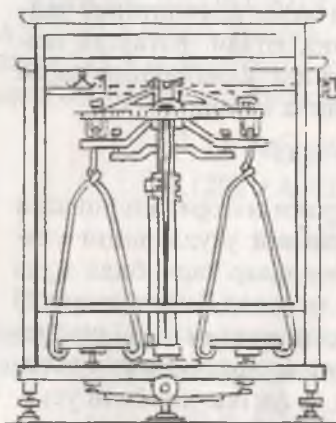
Миқдорий анализнинг бошқа операцияларида ҳам, масалан, чўкманинг оғирлигини топишда, концентрацияси аниқ бўлган эритмалар тайёрлашда ҳам тарозидан фойдаланишга тўғри келади.

Ҳозирги вақтда турли конструкциядаги аналитик тарозилар ишлаб чиқарилган. Улардан энг кўп қўлланиладиганлари ВЛТ 200, АДВ—200 типидagi тарозилардир (2.1—2.4 расмлар).

Аналитик тарози ВА—200 нинг (2.1-расм) асосий қисми — шайин (тенг елкали ричаг) бўлиб, вертикал стрелка билан таъминланган, тарози паллалари тебратганда стрелканинг пастки учи колонканинг

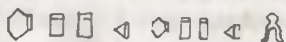


а)



б)

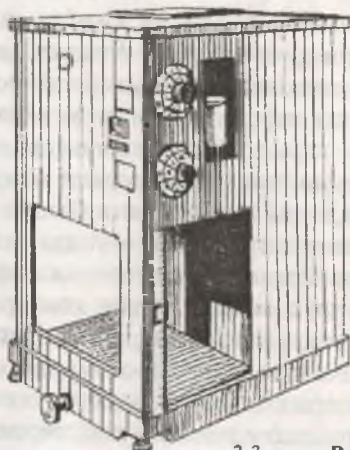
2.1-расм. Аналитик тарози (а).
АДВ-200 типдаги
демпфер тарози (б).



2.2-расм.
Аналитик тарози тошлари.

пастки қисмига ўрнатилган даражаларга бўлинган шкала бўйлаб ҳаракат қилади. Шайининг икки учида, марказий призмадан бир хил масофада қирралари юқорига қараган иккита бошқа призма ўрнатилган. Тарози паллалари илгаклар ёрдамида шайинга осилиб туради, ишламаган ҳолатида махсус мослама — арретир орқали қўзғалмас ҳолатда ушлаб турилади. Бу мослама дастасини соат стрелкасига тескари бурилганда, мослама пастга тушади, тарози ишлаш ҳолатида бўлади.

Бу тарозиларда тортиш мумкин бўлган максимал оғирлик 200 г. Аналитик тарози тошлари махсус қутичага солиб қўйилади (2.2-расм). Қутичада 50, 20, 10, 5, 2, 1 г массали тарози тошчалари билан бир қаторда 10 мг дан 990 мг гача майда тошчалар ҳам бўлади. Майда тошларни паллага қўйиш учун тарозида автоматик асбоб бор. Бу тарози қутисининг ўнг томони ташқарисига ўрнатилган думалоқ даста орқали ҳар икки томонга буриладиган иккита ташқи ва ички дискадан иборат мосламадир. Тарозида 100 мг дан 900 мг гача бўлган тошчалар пластинка шаклида ва



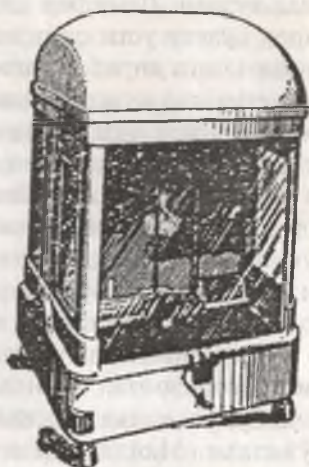
2.3-расм. ВА-200
типдаги тарози

10 мг дан 90 мг гачаси ҳалқачалар шаклида бўлади. Стрелканинг шкаладаги ҳолатини кўрсатувчи вейтограф асбоби — тарози стрелкасига маҳкамланган микрошкаланинг катталаштирилган тасвирини ёруғ экранда кўрсатувчи оптик мослама ёрдамида миллиграмм ва унинг улушлари ҳисоблаб топилади.

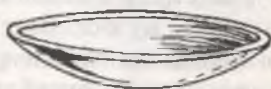
Моддани тўғридан-тўғри тарози палласига қўйиш асло ярамайди, чунки бунда тарози бузилади. Шунингдек, моддани қоғоз варағига солиб тортиш ҳам ярамайди; тортиладиган модда бюкс деб аталадиган ва қопқоғи силлиқланган стаканчага (бюксга) ёки соат ойнасига (2.5—2.6-расмлар), тигелга, пробиркага ва бошқа идишларга солиб тортилади.

Тортиш натижалари тўғри бўлиши учун тортилаётган буюмнинг температураси тарози температураси билан бир хил бўлиши лозим. Тортиладиган буюмнинг температураси тарози температурасига келиши учун буюмни тарози ёнига камида 20 минут қўйиб қўйиш керак. Қўйиб қўйилган буюм ҳаводан сезиларли миқдорда сув буғини ўзига шимиб олмаслиги ва натижада оғирлиги ошмаслиги учун у эксикаторга қўйилади (2.7-расм).

Кимё лабораториясида оддий ва ВА—200 аналитик тарозилардан ташқари демпферли тарозилар АДВ—200 ҳам ишлатилади. Бу хил тарозилар тузилишининг энг асосий хусусияти шундан иборатки, уларда тарози стрелкасининг тебранишини тез тўхтатувчи ҳаволи тинчлатгич (демпфер) лар бўлади. Бу тарозиларда майда тошларни қўйиш учун автоматик асбоб ва стрелканинг шкаладаги ҳолатини кўрсатувчи махсус мослама ҳам бор. Демпферлар алюминийдан ясалган ичи қавак цилиндрлар бўлиб, усти қопқоқ билан ёпилган, паст томони эса очиқ бўлади. Бу цилиндрлар илмоқлар ёрдамида осиб қўйилади ва тарози паллаларининг тепа-



2.4-расм. А-200
типидаги тарози.



2.5-расм. Соат ойнаси.



2.6-расм. Бюкс.



2.7-расм. Эксикатор ва унинг
ичига қўйиладиган таглик.

сида туради. Демпфер цилиндрлар диаметри унга қараганда каттароқ бўлган усти очиқ ва пасти берк иккита алюминий цилиндрнинг ичига кириб туради. Ташқи цилиндрлар тарози колонкасига (устунига) қўзғалмайдиган қилиб маҳкамланган бўлади. Арретир туширилганда тарози шайини ва паллалари билан бирликда демпфер цилиндрлар ҳам ҳаракатланиб, ташқи цилиндрнинг ичига киради ёки ташқи цилиндрдан чиқади. Бунинг натижасида ҳаво тормозланиши ҳосил бўлиб, тарози паллаларининг тебраниши тезда тўхтайди. Бу вақтда тарозининг стрелкаси нолинчи нуқтага (тарози палласида юк бўлса мувозанат нуқтасига) тўғри келувчи бирор ҳолатда тўхтаб қолади.

Шайинининг ўнг томонидаги ҳалқага шайинга перпендикуляр қилиб горизонтал планка ўрнатилган. Оғирлиги 10 мг дан 990 мг гача бўлган ҳалқа шаклдаги майда тошлар бу планка устига илиб қўйилади. Майда тошлар планка устига тарози шкафининг ўнг томони ташқарисига ўрнатилган дискли дастани бураб осилади. Дискли даста ҳар икки томонга бураладиган иккита дискдан иборат бўлиб, бу дискларга рақамлар ёзилган бўлади. Ташқи дискни бураш билан планкага 100, 200, 300... 900 мг тошларни осиб қўйиш мумкин. Бу эса тарозининг ўнг палласига 0,1, 0,2, 0,3 ... 0,9 г оғирликдаги тошни қўйиш билан барабар. Худди шу йўл билан кичик дискни бураб планкага 10, 20, 30, ... 90 мг ли тошлар осиб қўйилади, яъни тарозининг ўнг палласига граммнинг юздан бир улушлари қўйилади.

Аналитик тарозида оғирликни ўлчаш учун янги моделдаги ВАО—200, А—200 типдаги электромагнит автотарозилар ҳам татиб қилинади. Уларнинг тортиш аниқлиги 200 г юк қўйилганда 0,1 мг гача, 100 г гача юк қўйилганда 0,01 мг гача ва 20 г гача юк қўйилганда 0,001 г гача бўлади ва ҳ. (2.3—2.4-расмлар).

Ўлчаш операцияси жуда содда ва 15 секунддан ортиқ вақтни эгалламайди. Ўлчанадиган предмет (нарс) тарози идишига солиниб, эшиги ёпилади, тарози ишга туширилади ва 10—15 секунддан кейин тарози шкаласида ҳамма оғирликни кўрсатадиган сон пайдо бўлади.

Бундай тарозиларда ўлчашда ўлчаш хатоси юқорида кўрсатилган тарозилардагидан катта бўлмайди.

2.4-§. ДЕМПФЕР ТАРОЗИДА ТОРТИШ ТЕХНИКАСИ

Демпфер тарозида тортишда қуйидаги тартибда иш юритилади:

1. Тортишга киришишдан аввал ёритгич вилкали шнур ёрдамида штепсель орқали ёритиш манбаига (токка) уланади.
2. Нолинчи нуқтанинг ҳолати тўғриланади. Бунинг учун тарози шкафининг эшикчасини очмасдан туриб, арретир диски аста-

секин охиригача буралади. Бу вақтда ёритгич лампочкаси автоматик равишда уланади ва вейтограф экранда тарози стрелкасига бириктирилган микрошкalanинг катталаштирилган тасвири пайдо бўлади. Стрелка тўхтагунча микрошкalanинг тасвири ҳам экран бўйлаб ҳаракатланиб туради. Лекин стрелканинг тебраниши демпферлар таъсирида деярли бирданига тўхтайди ва микрошкalanинг экрандаги тасвири ҳам ҳаракатланмай қолади. Тарози паллаларида юк бўлмаган вақтда шкаланинг нолинчи чизиги экрандаги вертикал чизиққа аниқ тўғри келиши керак. Агар нолинчи чизиқ вертикал чизиққа тўғри келмаса, мослама винтнинг каллагини чапга ёки ўнгга бураб тўғрилаш керак. Мослама винт шкаф пастки тахтасининг ташқарига чиқиб турган қисмида арретир диски устида жойлашган.

3. Тортиладиган моддани тарозининг чап палласига, қутичадаги тошларни эса тарозининг ўнг палласига қўйиб, тортилаётган модда оғирлиги одатдаги усулда 1 г гача аниқлик билан топилади.

4. Шкафнинг эшикчасини ёпиб, граммнинг ўндан бир ва юздан бир улушларини топишга киришилади. Бунинг учун майда тошларни тарозига қўядиган автоматик мосламанинг ташқи дискини бураб, унда кўрсатилган рақамларни қўзғалмас кўрсаткичнинг тўғрисиغا сурилади ва ҳар гал тарози стрелкасининг қайси томонга оғаётганлиги текширилади. Тарози палласига бирор тош қўйилаётганда ёки ундан олинаятганда, яъни дискни ҳар гал бурашдан аввал тарозини арретирлаш зарур.

Арретир деб аталадиган мослама ёрдамида тарози шайинини кўтариш тарозни *арретирлаш* дейилади.

Граммнинг ўндан бир улушлари аниқлангач, ички диск ёрдамида худди шу йўл билан граммнинг юздан бир улушлари топилади.

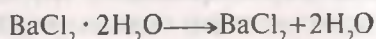
5. Тортилаётган нарсанинг оғирлигини юқорида баён қилинганидек 0,1 г гача аниқлик билан топиб, арретир диски охиригача буралади ва тарози тебранишдан тўхтагач, вертикал чизиқнинг ҳолати экрандаги шкала бўйича ҳисобланади. Бу шкаланинг йирик чизиқлари бутун миллиграммга тенг бўлиб, мусбат ва манфий ишорали рақамлар билан белгиланган. Агар бу рақамлар мусбат ишорали бўлса, шу қийматни тарози палласига қўйилган тошларнинг оғирлигига қўшиш керак. Аксинча, шкаладаги рақамлар манфий ишорали бўлса, унинг қийматини мусбат ишорали рақамга ўтказиб (автоматик мосламанинг ташқи дискини бураб), юқорида қайд этилгандек ҳисоблаш керак.

IX б о б

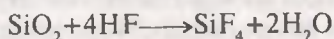
ГРАВИМЕТРИК АНАЛИЗ

2.5-§. ГРАВИМЕТРИК (ТОРТМА) АНАЛИЗ УСУЛИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Гравиметрик (тортма) анализда аниқланувчи модда бирор учувчан бирикма кўринишида ҳайдалади (ҳайдаш усули) ёки эритмадан қийин эрувчан бирикма кўринишида чўктирилади (чўктириш усули). Ҳайдаш усули билан масалан, кристаллгидратлардаги кристалл сув миқдори аниқланади. Қиздириш вақтида бирикма парчаланмай фақатгина сувни ажратиб, бошқа кимёвий ўзгаришларга учрамаса кристаллгидратдаги кристаллизация сувининг миқдори ҳайдаш усули билан аниқланади, масалан:



Кимёвий реакция натижасида учувчан бирикма ҳосил қиладиган модда ёки бирикма миқдорини аниқлашга ҳам ҳайлаш усули қўлланилади. Масалан, кўпинча SiO_2 миқдорини аниқлаш учун унинг фторид кислота билан реакциясидан фойдаланилади. Кимёвий реакция натижасида учувчан SiF_4 ҳосил бўлади:



Баъзи моддалар таъсир эттирилганда реакция маҳсулотларидан бири учувчан бирикма бўладиган карбонатлар, нитратлар ва бошқаларни аниқлашда ҳам шу усул қўлланилади. Анализ қилинаётган компонент миқдори қиздириш натижасида модда массасининг ўзгариши (кўпинча камайиши) ёки реакцияда ҳосил бўладиган газ маҳсулотнинг бирор моддага ютилиши натижасида шу модда массасининг ортишига қараб аниқланади.

Бунда текшириляётган модданинг тарозида тортиб олинган қисми бирор усул билан эритмага ўтказилади, сўнгга аниқланаётган элемент эритмадан қийин эрийдиган бирикма (кристалл ёки аморф чўкмалар) тарзида чўктирилади, ҳосил қилинган чўкма филтрлаб ажратилади, яхшилаб ювилади, қурилади, доимий массага келгунча қиздирилади ва аналитик тарозида тортилади. Чўкманинг массасига ва формуласига қараб, модданинг миқдори ҳисоблаб топилади ва бу миқдор модданинг анализ учун тортиб олинган қисмига нисбатан фоизларда ифодаланади.

Гравиметрик анализ текшириляётган намунадан бирор компонентни аниқ модда ҳолида тулик (миқдорий) ажратишга ва унинг массасини аниқ ўлчашга асосланган анализ усулидир.

Гравиметрия усулида ишлатилувчи асосий асбоб модданинг оғирлигини 0,0002 г (0,2 мг) гача аниқлик билан тортишга имкон берувчи аналитик тарозидир.

Бу усул билан моддаларнинг учувчан таркибий қисмларини (CO_2 , гигроскопик сув, кристалланиш суви ва ҳ.) аниқлашда иштиш ёки қиздириб ҳайдаш усулидан фойдаланилади. Бунда аниқланаётган модда миқдори дастлабки модда массасининг камайишига ёки ютувчи модда массасининг ортишига қараб топилади.

Гравиметрик анализда чўктириш усули муҳим аҳамиятга эга. Бу усул кимёвий реакция натижасида элементни бирор қийин эрувчан аниқ таркибли бирикма тарзида чўктириб, ҳосил бўлган чўкма массасини аниқ тортишга асосланган.

Кимёвий усуллардан ташқари, физик-кимё анализ усуллари — электрогравиметрия ва термогравиметрия ҳам кенг қўлланилади. *Электрогравиметрия* усули аниқланаётган элементли модда эритмасини электролиз қилиш натижасида электрод юзасида ажралиб чиққан металлнинг массасини тортишга асосланган. Бунда электрод юзаси тозаланиб, массаси ўлчанади, сўнг текширилаётган эритмага туширилади. Электродлар ўзгармас токка уланади. Электролиз тутагандан сўнг электроднинг массаси яна аниқланади. Электрод массасининг электролиздан олдинги ва кейинги қийматидаги фарқдан фойдаланиб, эритмадаги элемент (ёки модда) миқдори тўғрисида хулоса чиқарилади. Бу усулдан деярли фақат металлари (масалан, Cu , Cd , Ag , Ni , Co ва б.) аниқлашда фойдаланилади.

2.6-§. ГРАВИМЕТРИЯДА БАЖАРИЛАДИГАН ИШЛАР

Моддани миқдорий анализга тайёрлаш. Миқдорий анализда кўпинча кўп жинсли модданинг аввал кимёвий таркибини аниқлашга тўғри келади. Техника маҳсулотлари ҳар хил агрегат ҳолатларда (суюқ, газ ёки қаттиқ ҳолатларда) бўлиши мумкин. Суюқ ва газ ҳолатларда намуна бир жинсли бўлгани учун анализга олиш унчалик қийинчилик туғдирмайди, лекин қаттиқ намуналар гетероген аралашмалардан иборат бўлиб, бундай моддани анализга тайёрлашда ўртача намуна олиш керак бўлади. Ўртача намуна олиш модданинг физикавий ҳолатига, унинг тузилишига боғлиқ бўлади. Текшириладиган модданинг таркибини анализдан олдин аниқ билиш лозим, акс ҳолда анализ натижаси хато бўлиши мумкин.

Ўртача намуна олишда модда майдаланади ва аралаштирилади. Модда махсус механизмлар (майдалагич, тегирмон ва б.) ёрдамида майдаланади. Ўртача намуна олиш учун квадратлаш ёки бошқа усулдан фойдаланилади. Бунинг учун моддани қоғоз сиртига квадрат ёки доира шаклида бир текис ёйилади. Сўнгра бу квадрат диагоналар бўйича тўрт қисмга бўлинади ва иккита қарама-қарши томондаги модда ташлаб юборилади, қолган иккитаси эса бир-бирига қўшилади. Квадратлаш намуна массаси 3 г қолгунча бир неча марта такрорланади. Сўнгра анализ қилинадиган модда заррачалари чинни ёки

агат ҳовончада яна майдаланилади ва бюксга солинади. Шу тариқа ҳосил қилинган материалдан анализ учун намуна тортиб олинади.

Тортим миқдорини танлаш. Анализ учун керакли модда миқдорини танлаш анализ усуллари (макро-, яриммикро-, ёки микро-анализ), чўкманинг тури (кристалл ёки аморф), баъзан эса чўкманинг эритиш натижасида йўқолиши билан аниқланади.

Амалда микроанализда ҳосил бўладиган кристалл чўкманинг массаси 0,5 граммга яқин, аморф чўкмаларнинг массаси 0,1—0,3 г атрофида бўлиши керак. Ана шунинг учун ҳам ҳосил бўладиган чўкманинг ва аниқланаётган элементнинг тахминий миқдорини ҳисобга олган ҳолда тортим массаси аввалдан белгилаб олинади.

2.7-§. ГРАВИМЕТРИК АНАЛИЗ НАТИЖАЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Агар барий хлориддан ҳосил бўлган m массали гравиметрик шакл масалан, барий сульфатнинг анализи натижасида таркибидаги олтингутурт S нинг массасини аниқлаш талаб қилинса, у ҳолда уни оддий пропорция бўйича ҳисоблаш мумкин. Барий сульфатнинг моляр массаси M_{BaSO_4} , олтингутуртникини M_S деб ифодалаб, пропорция тузамиз:

$$\begin{array}{l} M_{\text{BaSO}_4} \text{ BaSO}_4 \text{ дан} — M_S \text{ олинса} \\ m_{\text{BaSO}_4} \text{ BaSO}_4 \text{ дан} — x \text{ олинади,} \end{array}$$

бундан

$$x = m_{\text{BaSO}_4} \frac{M_S}{M_{\text{BaSO}_4}} \quad (1)$$

Аниқланаётган компонент моляр массасининг гравиметрик шаклнинг моляр массасига нисбати *қайта ҳисоблаш фактори*, ёки *гравиметрик фактор* (қўпайтма) ёки тўғридан-тўғри фактор деб аталади ва F ҳарфи билан белгиланади:

$$F = \frac{M_S}{M_{\text{BaSO}_4}}$$

Буни тенглама (1) га қўйсак, қуйидагича ёзиш мумкин:

$$x = mF$$

Гравиметрик шаклни ҳисоблашда аниқланувчи модданинг кимёвий формуласидаги стехиометрик коэффициентни ҳисобга олиш шарт. Масалан, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ таркибидаги Mg ни қайта ҳисоблаш фактори қуйидагига тенг бўлади:

$$F = \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}$$

2.8-§. ТЕКШИРИЛАЁТГАН МОДДА НАМУНАСИ ТОРТИМИНИ ЭРИТИШ

Тахминан танланган қулай эритувчида модданинг эриш-эри-маслиги алоҳида бўлагида синаб кўрилади. Агар текширилаётган модда сувда эримайдиган бўлса, у кислотада, кислоталар аралаш-масида, кислота аралашмаси билан оксидловчиларда ва бошқа-ларда қиздириш орқали эритиб кўрилади.

Тортимни эритиш учун мос эритувчи танлашнинг иложи бўлма-са модда қуруқ ҳолдаги NaOH , Na_2CO_3 ёки K_2CO_3 билан бирга юқори ҳароратда суюқлантирилади. Сўнгра ҳосил бўлган суюқ-ланма дистилланган сувда эритилади. Кўпчилик ҳолларда эриш жараёнида модданинг оксидланиши-қайтарилиши ва комплекс ҳосил бўлиши натижасида парчаланиши кузатилади ва ҳосила маҳсулотлар эрийдиган бирикмаларга айланади.

Тегишли реагент таъсирида эритмадан чўкмага тушадиган модда шакли гравиметрик анализда *чўктириладиган шакл* дейилади.

Чўктириладиган шаклни танлаш. Анализда ҳосил бўладиган чўкма қатъий, доимий аниқ кимёвий таркибга эга бўлиши ҳамда маълум формулага жавоб бериши керак. У *чўктириладиган шакл* дейилади. Эритмадан ажратилган чўкма қиздирилганда ҳар хил ўзгаришга учраши мумкин: баъзилари ўзгармайди, бошқалари эса кимёвий таркибини ўзгартиради. Анализнинг охириги натижасини олиш учун тарозидида тортиладиган чўкма *тортиладиган шакл* дейилади. Бу шакл-ларга қўйиладиган талаблар кейинги мавзуларда баён қилинган.

2.9-§. ЧЎКТИРИШ АСОСЛАРИ

Миқдори аниқланадиган элемент ёки бирикмани қийин эрийди-ган модда ҳолида чўктириш гравиметрик анализда энг муҳим иш ҳисобланади. Чўктиришни тўғри амалга ошириш учун чўктирувчи-ни тўғри танлаш, уни керакли миқдорда олиш, чўктириш қоидала-рига тўлиқ риоя қилиш, чўкиш тўлиқ амалга ошганлигига ишонч ҳосил қилиш керак. Чўктирувчи реагент ҳосил бўлувчи чўкмага қўйи-ладиган талабларга қараб танланади. Маълумки, чўкмага қўйиладиган асосий талаб модданинг тўлиқ чўкишидир. Масалан, Ba^{2+} иони бир қатор бир типдаги кам эрувчан бирикмаларни ҳосил қилади:

$$\text{ЭК}_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10},$$

$$\text{ЭК}_{\text{BaCO}_3} = 8,1 \cdot 10^{-9},$$

$$\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{ЭК}_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

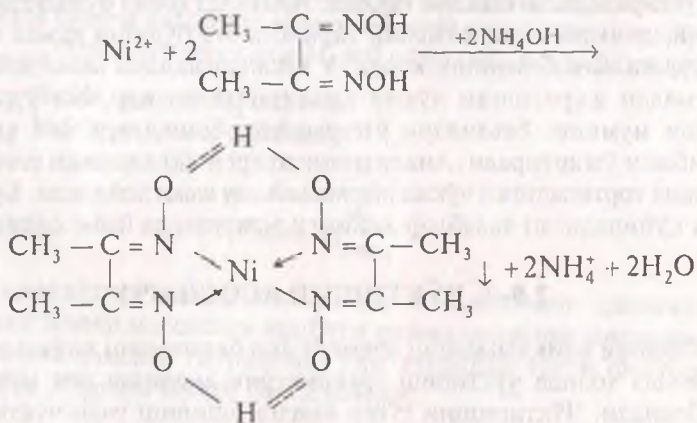
Демак, эрувчанлик кўпайтмасининг қиймати энг кичик бўлга-ни сабабли гравиметрик анализда барий ионини аниқлаш учун BaSO_4 тарзида чўктириш мақсадга мувофиқдир. Бундан ташқари, чўктирувчи реагент учувчан модда бўлиши керак. Чўктирувчининг

қолган қисми чўкма қиздирилганда ва чўкмаларни ювиш вақтида учиб кетиши лозим.

Сульфатлар ҳолида чўктириш учун одатда сульфат кислотада H_2SO_4 фойдаланилади, унинг тузлари чўктирувчи сифатида қўлланилмайди, чунки K^+ ва Na^+ ионлари чўкмага тушмайди. Чўктирувчи реагентни чўктириладиган ион билан танлаб таъсирланишига ҳам алоҳида эътибор бериш керак. Акс ҳолда халал берувчи ионларни эритмадан йўқотиш зарур бўлади. Танлаб таъсир этиш борасида органик реагентлар алоҳида ўринни эгаллайди.

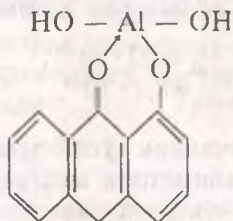
Ҳозир миқдорий анализда айниқса рангли ва оғир металлларнинг анализда чўктирувчи реагентлар сифатида органик реагентлардан кенг фойдаланилмоқда. Масалан, Al^{3+} , Mg^{2+} ионлари 8-оксихинолин, Ni^{2+} ионлари, диметилгликосим, Co^{2+} , γ -нитроза, β -нафтол; сийрак элементлардан тантал, ниобий, титан ва бошқаларни таннин, пирогаллол ва б. таъсирида чўктирилади.

Ni^{2+} ионларининг диметилглиоксим билан реакцияси тенгламаси қуйидагича ифодаланади:



никел диметилглиоксимат

Ализарин алюминий гидроксид билан «алюминий лаки» деб аталадиган тўқ қизил рангли қийин эрувчан чўкма ҳосил қилади, унинг формуласи қуйидагича:



2.10-§. ЧЎКТИРИЛАДИГАН ШАКЛГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

1. Чўктириладиган шакл ниҳоятда кам эрийдиган бўлиши, яъни чўктириш етарли даражада тўлиқ амалга ошиши керак, акс ҳолда аниқланаётган ион (элемент) ни амалда тўла чўктириб бўлмайди. Маълумки, қийин эрийдиган электролитларнинг эрувчанлиги уларнинг эрувчанлик кўпайтмаларининг (ЭК) қиймати билан белгиланади. Гравиметрик анализда $ЭК > 10^{-8}$ дан катта бўлмаслиги керак.

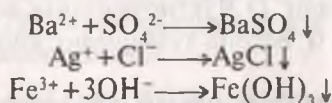
2. Чўкма кам эрувчанлиги сабабли чўктириш реакцияси жуда сезилувчан ва ҳосил бўлган бирикмаларнинг молекуляр массалари катта бўлиши керак.

3. Чўктириладиган шакл осон филтрланадиган ва яхши ювиладиган бўлиши лозим, буларга мисол йирик кристалл ҳолдаги чўкмалардир.

4. Чўктириладиган шакл қиздирилганда тортиладиган шаклга осон ва тўлиқ ўтадиган бўлиши зарур.

Шу қўйилган талабларнинг ҳаммасига органик чўктирувчилар тўлиқ жавоб беради. Анализни ўтказишда органик реактивларни чўктирувчи сифатида тобора кўпроқ ишлатилишининг сабаби шунда.

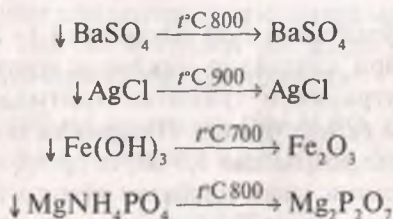
Ba^{2+} ионини аниқлашда чўктириладиган шакл $BaSO_4$, Ag^+ ионини аниқлашда $AgCl$, темир (III) Fe^{3+} ионини аниқлашда $Fe(OH)_3$ бўлади:



Чўкма филтрланиб, ювилгандан кейин қурилади, огирлиги ўзгармай қолгунча юқори ҳароратда қиздирилади. Чўкма қиздирилганда маълум ўзгаришга учраши мумкин. Қиздириш натижасида ҳосил бўлган модда *гравиметрик (тортиладиган) шакл* дейилади.

Чўктириладиган шакл → гравиметрик шакл

Гравиметрик шакл чўктириладиган шаклдан таркиби билан фарқланиши мумкин. Кўпинча чўктириладиган ва гравиметрик шакллар бир хил бўлади. Масалан:



Чўктириладиган шаклни оғирлиги ўзгармай қолгунча қиздириб, гравиметрик шаклга келтиришда учувчан қолдиқ йўқолади ва чўкма тортиладиган шаклга ўтади. Органик чўктирувчилар (8-оксихинолин, ализарин, диметилглиоксим ва б.) билан ҳосил қилинган чўкмалар одатда қуригилади, анорганик бирикмадан ҳосил қилинган чўкма эса одатда юқори ҳароратда қиздирилади.

Гравиметрик шакл массаси анча катта бўлиши ва унда аниқланувчи элемент миқдори мумкин қадар оз бўлиши мақсадга мувофиқдир. Анализ қилинадиган чўкма таркибида аниқланувчи элемент қанча оз бўлса, анализда хато шунча камаёди.

2.11-§. ГРАВИМЕТРИК ШАКЛГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Гравиметрик шакл қуйидаги талабларга жавоб бериши зарур:

1. Чўкма таркиби аниқ кимёвий формулага мос бўлиши керак. Агар тортиладиган чўкма маълум бир формулага тўла мос келадиган кимёвий алоҳида модда бўлмаса у вақтда анализ натижасини ҳисоблаб бўлмайди.

2. Ҳавода кимёвий таркиби ўзгармайдиган, ҳаводаги газ ва намликни ютмайдиган, юқори ҳароратда парчаланмайдиган бўлиши керак.

Ҳеч қайси чўкма бу шартларни тўлиқ қаноатлантира олмайди.

Чўкмаларни тўлиқ ҳосил бўлиши ва хоссаларига қуйидагилар кучли таъсир кўрсатади: 1) Чўктирувчининг концентрацияси (миқдори). 2) Ҳарорат. 3) Бегона тузларнинг концентрацияси.

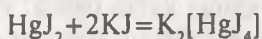
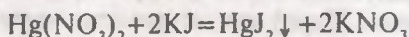
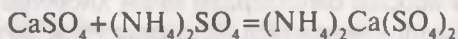
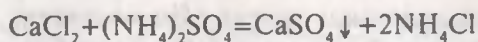
2.12-§. ЧЎКТИРУВЧИ МИҚДОРНИНГ ЧЎКТИРИШГА ТАЪСИРИ

Текширилаётган моддани тўлиқ чўктириш учун чўктирувчининг миқдори катта аҳамиятга эга. Қийин эрийдиган электролит эритмасида ионлар концентрацияларининг кўпайтмалари айни ҳароратда ўзгармас ва эрувчанлик кўпайтмаси (ЭК) га тенг бўлади. Масалан, барий сульфатнинг 25° да тўйинган эритмаси учун:

$$\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Эрувчанлик кўпайтмаси жуда кичик сон $1,1 \cdot 10^{-10}$ бўлишига қарамай барий ионлари қандайдир миқдорда эритмада қолади. Ионларнинг концентрацияси тўйинган эритмада $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$ га тенг бўлади. Назария ва тажриба шуни кўрсатадики, чўктирувчи реагентдан 1,5 марта ортиқча миқдорда қўшилганда чўктириладиган шакл нисбатан тўлиқ чўкиши ёки хатолик тарози аниқлигидан кичик бўлиши мумкин.

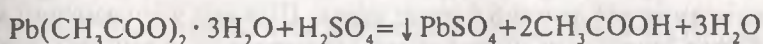
Шуни эсда сақлаш керакки, чўкманинг эрувчанлигини камай-тиришда ҳар бир ҳолатда шароитни билиб танлаш керак бўлади. Чўкма устидаги эритмада электролитлар бўлса улар чўкманинг эрувчанлигини ошириб юборади. Бу ҳодиса *туз эффекти* дейилади. Кўпчилик ҳолларда бир исмли ионлар иштирокида комплекс бирикма ва нордон тузлар ҳосил бўлиши ёки амфотерлиги натижасида чўкма эриб кетиши мумкин:



Зарурий ионни тўлиқ чўктиришга эришиш учун чўктирувчи ортиқча миқдорда бўлиши ва таркибида бегона электролит моддалар бўлмаслиги керак. Бироқ чўктирувчи миқдорининг жуда кўп бўлиши ҳам номақбулдир, чунки бунда комплекс бирикмалар ва туз эффекти ҳосил бўлиши ҳисобига чўкма қисман эриши мумкин. Бундан ташқари, чўктирувчи реагент миқдори кўп бўлса, *бир-галашиб чўкиш* ҳисобига чўкмага бегона модда аралашиб қолади.

Амалда чўктирувчи миқдори аналитик миқдорга нисбатан бир оз ортиқча олинади. Чўктирувчидан қандай миқдорда олиш кераклигини реакция тенгламасидан тахминан ҳисоблаб топиш мумкин.

Масалан, қўрғошин ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ даги қўрғошиннинг миқдорини Pb^{2+} ионини сульфат кислота таъсирида чўктириш йўли билан аниқлаймиз:



Агар $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нинг анализ учун тортиб олинган миқдори 0,6525 г бўлса, у вақтда шундай ёзиш мумкин:

$$M_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ сарф бўлади.}$$

$$0,6525 \text{ г } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{ га} - x \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ сарф бўлади.}$$

$$x = \frac{0,6525 \cdot 98}{380} = 0,2 \text{ г}$$

Чўктирувчининг концентрацияси одатда маълум бўлади, масалан H_2SO_4 нинг 10% ли эритмаси. Бу ҳолда унинг керак бўлган ҳажмини қуйидаги пропорциядан топамиз:

$$\begin{aligned} 100 \text{ мл. эритмада } 10 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ бор} \\ x \text{ мл. эритмада } 0,2 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ бор.} \end{aligned}$$

$$x = \frac{100 \cdot 0,2}{10} = 2 \text{ мл}$$

Демак, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ даги Pb^{2+} ионини тўла чўктириш учун $\sim 2 \cdot 1,5 = 3$ мл 10% ли H_2SO_4 олиш керак.

(1,5 — ҳамма чўктирувчилар учун назария бўйича чиқарилган коэффициент).

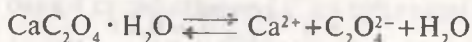
2.13-§. ЭРИТМА pH НИНГ ЧЎКТИРИШГА ТАЪСИРИ

Гравиметрик анализида эритма pH ни модданинг тўла чўкишига таъсир қилувчи асосий омиллардан бири ҳисобланади. Бирор қийин эрийдиган гидроксидни тўла чўктириш учун зарур бўлган эритма pH ни билиш керак. Маълумки, гидроксид эрувчанлик кўпайтмасининг (ЭК) қиймати қанча катта бўлса, уни тўла чўктириш учун (OH^-) ионларининг концентрацияси ҳам шунча юқори бўлиши, яъни чўктиришни шунча катта pH да олиб бориш керак. Кучсиз кислоталарнинг қийин эрийдиган тузларини тўла чўктиришда эритма pH ни чўкаётган бирикманинг ЭК қийматига ва тегишли кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси қийматига боғлиқ бўлади, яъни ЭК нинг қиймати кичик бўлса, кучли кислотали муҳитда pH нинг қиймати кичик бўлганда тўла чўктириш мумкин.

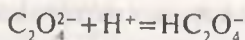
Кучли кислоталарнинг қийин эрийдиган тузларини чўктириш эритманинг pH қийматига деярли боғлиқ эмас. Масалан, қумуш ионлари HCl , HBr , HI кислоталарининг анионлари Cl^- , Br^- , I^- таъсирида AgCl , AgBr , AgI ҳолида чўктирилади. Булар кучли кислота бўлгани учун сувдаги эритмаларда тўла диссоциланган бўлади, уларнинг анионлари H^+ ионлари билан боғланмайди. Лекин органик бирикмалар чўктирувчи сифатида қўлланилганда чўктиришни аниқ pH да олиб бориш керак. Шунинг учун зарурий модда буфер эритмалар иштирокида чўктирилади. Комплекс бирикмалар ҳам ҳар хил pH да ҳосил бўлади.

2.14-§. ЧЎКМАЛАРНИНГ ЭРИШИ

Чўкмалар кучли кислоталар таъсирида эриши мумкин. Масалан, кальций оксалатнинг тўйинган эритмасидаги мувозанат



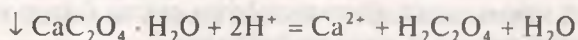
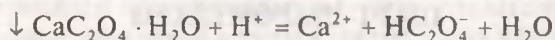
эритмага кучли кислота қўшилганда HC_2O_4^- ионлари ҳосил бўлиш ҳисобига ўнгга силжийди:



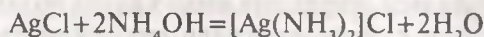
Кислотанинг концентрацияси оширилганда эритмада оксалат кислота ҳосил бўлади:



ёки умумий ёзилганда:



Чўкма комплекс ҳосил бўлиш ҳисобига ҳам эрийди:



Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг қўлланилиши баъзи кам эрувчан бирикмаларни эритишда бирдан-бир усул ҳисобланади, масалан:



Миқдорий аниқлашларда модданинг озгина қисмининг ҳам йўқолишига мутлақо йўл қўйиб бўлмаганлиги учун чўктиришнинг оптимал шароити бу ерда янада катта аҳамиятга эга.

Аввало, чўкмаларнинг ҳосил бўлиш жараёнини кўриб чиқайлик. Бу жараён анча мураккаб бўлиб, бунда чўкмалар кристалл, аморф ёки ивиксимон ҳолатда ҳосил бўлиши мумкин. Умуман, граvimетрик анализда қўлланиладиган чўкмалар икки кўринишда — кристалл ва аморф ҳолда бўлади.

2.15-§. ЧЎКМАЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ШАРТ-ШАРОИТЛАРИ

Кристалл чўкмаларнинг ҳосил бўлишида қўшилаётган чўктирувчи дарҳол бошланғич кристалларни ҳосил қилмайди, чўктирилаётган модда маълум вақт ўта тўйинган ҳолда эритмада қолади. Чўктирувчи секин-аста қўшиб борилганда чўктирилаётган модда ўта тўйинган эритмадан дастлаб бошланғич кристаллар ҳосил қилиб чўқади, сўнгра бу кристаллар секин-аста катталаша боради ва, ниҳоят, бошланғич кристалларга нисбатан йирикроқ кристаллардан иборат кристалл чўкма ҳосил бўлади.

Аморф чўкмаларнинг ҳосил бўлиш жараёни бошқача бўлади. Бу вақтда чўктирувчининг ҳар бир қисмини қўшиш эритма ичида жуда кўп миқдорда майда заррачалар ҳосил бўлишига олиб келади; бу майда заррачалар ўзаро бирикиб, йирик агрегатлар ҳосил қилиши натижасида катталашади ва оғирлик кучи таъсирида идиш тубига чўқади. Бошқача айтганда, бу ҳолда дастлаб ҳосил бўлган коллоид эритма коагуляцияга учрайди. Бу аморф чўкмаларнинг сатҳи жуда катта бўлади ва шунинг учун улар эритмадаги ҳар хил бегона моддаларни ўзига кристалл чўкмаларга нисбатан анча кўпроқ адсорбилайди.

2.16-§. КРИСТАЛЛ ЧЎКМАЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ШАРТ-ШАРОИТЛАРИ

Кристалл чўкмаларни чўктириладиган вақтда бирор усул билан эрувчанлигини ошириш жуда фойдалидир.

Чўктириш вақтида эритма мумкин қадар камроқ ўта тўйинган бўлиши учун қуйидаги шартларга амал қилиш лозим:

1) Чўктиришни етарли даражада суюлтирилган эритмадан чўктирувчининг ҳам суюлтирилган эритмасини қўшиш билан олиб бориш керак.

2) Чўктирувчини жуда секин, томчилатиб (айниқса чўкишнинг бошланишида) қўшиш лозим.

3) Чўктирувчи қўшилганда эритманинг чўктирувчи қўшилаётган қисми жуда ўта тўйиниб кетмаслиги учун эритмани доимо шиша таёқча билан аралаштириб туриш зарур.

4) Ҳароратнинг кўтарилиши билан кўпчилик чўкмаларнинг эрувчанлиги ортиши сабабли қайноқ эритмадан чўктирувчининг қайноқ эритмаси билан чўктириш керак;

5) Чўктириладиган вақтда эритмага чўкманинг эрувчанлигини оширувчи моддаларни қўшиш даркор; масалан, BaSO_4 ни чўктиришда HNO_3 қўшилади, у эритмада HSO_4^- ионлари ҳосил қилиши натижасида чўкманинг эрувчанлигини оширади. Чўкиш охирида чўктирувчидан бир оз ортиқроқ қўшиб, BaSO_4 нинг эрувчанлиги яна камайтиради.

Кўпчилик ҳолларда чўктирувчи қўшилгандан сўнг тушган чўкмани бир неча соат (20—24 соат) қўйиб қўйилади. Қўйиб қўйилганда чўкма етилади, унинг заррачалари йириклашади. Чўкма етилгандан кейин у филтёрда яхши ажралиш билан бирга анча тоза ҳам бўлади.

2.17-§. АМОРФ ЧЎКМАЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ШАРТ-ШАРОИТЛАРИ

Аморф чўкмалар концентрланган эритмалардан чўктирилса анча зич, кичик ҳажмли чўкма ҳосил бўлиб, тезроқ чўкади ва бегона қўшимчалардан осонлик билан тозаланади. Шунинг учун аморф чўкмалар концентрланган қайноқ эритмалардан чўктирувчининг концентрланган қайноқ эритмаси таъсирида чўктирилади; электролит-коагулянт иштирокида чўктириш яхши натижа беради.

Кристалл чўкмалардан фарқли ўлароқ, аморф чўкмаларни чўктириб бўлгандан кейин қўйиб қўйилмайди, улар шу ондаёқ филтёрга ўтказилади ва ювилади. Шундай қилиб, кристалл ва аморф чўкмаларни чўктиришга имкон берадиган шароитлар кўп томонидан бир-бирига тескаривдир.

Аморф ёки кристалл чўкмалар ҳосил бўлгандан сўнг уларни филтрлаб ювишдан олдин модданинг тўлиқ чўкканлигини аниқлаш зарур. Бунинг учун чўкма устидаги эритма тиниқ бўлгандан кейин чўкмани лойқалатмай стакан девори бўйлаб аста-секин 2 — 3 томчи чўктирувчи реактив эритмаси томизилади. Томчи тушаётган жойда эритма лойқаланмаса модда тўлиқ чўккан бўлади. Акс ҳолда эритмага яна бир неча миллилитр чўктирувчи реактив эритмаси қўшилади, шиша таёқча билан аралаштирилади, яна қиздирилади ва чўкма етилтириш учун қолдирилади. Модданинг тўла чўкканлиги филтрлашдан олдин яна текширилади.

Чўкмани филтрлаш ва ювиш

Ҳосил қилинган чўкма филтрлаш ва ювиш йўли билан эритмадан ажратилади, бунда чўкма таркибидаги бошқа эрувчан қўшимчалар ҳам ювилиб кетади.

Чўкма кулсиз филтрларда филтрланади. Бундай филтрлар қиздирилганда жуда оз кул ҳосил бўлади, уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Бундай филтр тайёрлашда уларга HCl ва HF билан ишлов берилади, кўпчилик минерал моддалар бу кислоталарда эриб, филтрдан чиқиб кетади. Филтр кулининг массаси филтр ўралган қоғозга ёзиб қўйилган бўлади. Агар кулнинг массаси 0,0002 г дан ортиқ бўлса, у филтр билан ўраб қиздирилган чўкма массасидан айириб ташланади.

Саноатда диаметри 6, 7, 9 ва 11 см, зичлиги ҳам турлича бўлган кулсиз филтр қоғозлар ишлаб чиқарилмоқда, филтрлар зичлигини фарқлаш учун улар зичлигига мос равишда турли рангдаги қоғозлар билан ўралган бўлади.

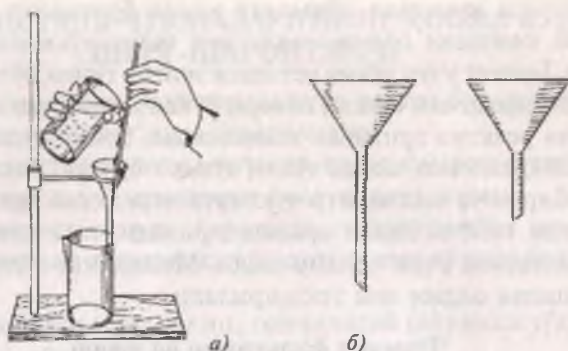
Қора (ёки қизил) лента билан ўралган филтрларнинг зичлиги энг кам, шунинг учун чўкмали эритма тез филтрланади. Аморф чўкмалар масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва бошқа гидроксидларнинг чўкмалари ана шундай филтрлар ёрдамида ажратилади.

Оқ лента билан ўралган филтрлар ўртача зичликка эга. Улар кристалл чўкмалар учун мўлжалланган.

Кўк лента билан ўралган филтрлар энг зич бўлиб, улар майда кристаллардан иборат чўкмаларни, масалан, BaSO_4 , CaC_2O_4 ва бошқаларни филтрлаш учун қўлланилади.

Филтрлашни бошлашдан олдин чўкма филтрнинг кўпи билан ярмини тўлдирадиган ўлчамдаги ва тегишли зичликдаги филтр танланади. Филтр букланади ва бурчаги 60°C бўлган шиша воронкага солинади. Филтр билан воронка деворлари орасида ҳаво қолмаслиги керак. Филтр воронка четидан 5 мм пастда туриши лозим.

Филтрланаётганда филтрнинг тешикчалари чўкма заррачалари билан тез бекилиб қолмаслиги учун дастлаб суyoқлик декантация қилинади, яъни чўкмани мумкин қадар чайқатмасдан ту-



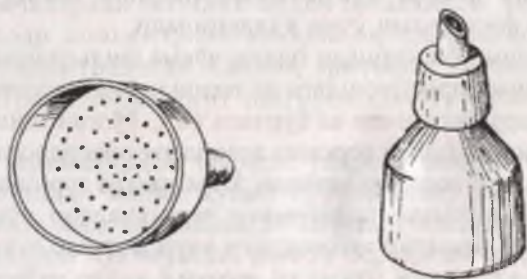
2.8-расм. Фильтрлаш:

а) фильтрлаш қурилмаси, б) шиша воронкалар.

риб, устидаги суюқлик фильтрда ўтказиб олинади. Суюқлик сачраб кетмаслиги учун уни фильтрда 2.8-расмда кўрсатилгандек, фақат шиша таёқча ёрдамида қуйиш лозим. Таёқчанинг пастки учини фильтрнинг ўртасида, уч қаватли томонига яқинлаштириб, лекин унга тегизмасдан ушлаб туриш керак. Фильтрга суюқлик тўлган сари шиша таёқчани суюқликка тегмасин учун аста-секин қўтара бориш лозим. Фильтрни суюқлик билан лиммо-лим тўлдириш ярамайди. Суюқлик фильтрнинг оғзидан 5 мм пастда бўлиши керак. Баъзан шиша воронка ўрнига чиннидан ясалган ва ичига қогоз фильтр жойлаштирилладиган Бюхнер воронкасида (2.9-расм) фойдаланилади.

Чўкма устидан суюқликнинг қарийб ҳаммаси қуйилгандан сўнг стаканда қолган чўкма декантация йўли билан ювилади. Бунинг учун чўкмага ювгичдан озроқ миқдорда суюқлик қуйилади, чўкмани таёқча билан чайқатиб, лойқалантирилади ва яна тиндириш учун қолдирилади. Сўнгра чўкма устидаги тиндирилган суюқлик эҳтиётлик билан қайтадан фильтрда қуйилади.

Чўкма сувда сезиларли даражада эрувчан бўлса, унинг эрувчанлигини камайтириш учун ювгичдаги суюқликка чўктирувчи ионли эритмадан озроқ қўшилади. Сўнгра чўкма ювилади. Ювил-



2.9-расм. Бюхнер воронкаси.

ган чўкма филътрага ўтказилади. Бунинг учун чўкмани озроқ миқдор чайинди суюқлик билан аралаштириб, лойқалантиради ва шиша таёқча ёрдамида аста-секин филътрага ўтказилади. Стакан деворларида қолган заррачалар ювгич ва шиша таёқча ёрдамида ювиб туширилади.

Чўкма тоза сув билан ювилганда коллоид эритмалар ҳосил бўлиши ёки гидролиз туфайли унинг бир қисми йўқолиши мумкин. Бу чўкманинг эрувчанлигини камайтириш ва, демак, коллоид эритма ҳосил бўлишининг олдини олиш мақсадида чўкма таркибида чўктирувчи ион бўлган электролит — коагулятор қўшилган сув билан ювилади. Масалан, CaC_2O_4 чўкмаси сувда сезиларли даражада эрийди, шунинг учун чўкмани ювишда чўктирувчи реактив $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг суюлтирилган эритмасидан фойдаланилади.

Чўкмани ювишдан мақсад унинг сиртига ютилган бегона қўшимчаларни ва чўкмага шимилган бошқа эритмаларни йўқотишдир.

Чўкмаларни ювишда қандай суюқлик билан ювиш кераклиги муҳим аҳамиятга эгадир. Чўкмаларнинг хусусиятига, уларга сув қандай таъсир этишига қараб чўкмалар куйидаги тўрт усулнинг бири билан ювилади:

1. Чўктирувчининг суюлтирилган эритмаси билан ювиш.
2. Электролит эритмаси билан ювиш.
3. Чўкмани гидролизланишига йўл қўймайдиган моддаларнинг эритмалари билан ювиш.
4. Дистилланган сув билан ювиш.

2.18-§. ЧўКМАНИ ҚУРИТИШ ВА ҚИЗДИРИШ

Филътрланган ва ювилган чўкма нам бўлса, уни қуриштиш ва қиздириш керак. Ана шундан кейин таркиби қатъий формулага туғри келадиган модда олинади.

Чўкма ювилгандан кейин сувнинг силқиб тушиши учун филътр бир оз қолдирилади. Қуриштишда филътрага чанг тушмаслиги учун воронка устига филътр қоғоз ёпиб, қоғознинг четлари воронка атрофига қайириб қўйилади.

Шундан кейин чўкмали воронка 20—30 минут давомида қуриштиш шкафига қўйилади. Қуриштиш шкафнинг ҳарорати 95—105°C атрофида сақланади. Чўкмали филътрни қуриштишни чўкма билан филътр бир оз намроқ бўлганда тугаллаш керак. Филътрни куйдириш кейинги машғулотда бажариладиган бўлса, уни (қуриштиш шкафида эмас) хона ҳароратида қуриштиш мумкин.

Чўкма чинни ёки платина тигелларда қиздирилади. Қиздиришдан олдин бўш тигелнинг оғирлигини билиш зарур ва унинг оғирлиги қиздирилганда ҳам ўзгармаслигига ишонч ҳосил қилиш ке-

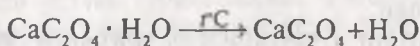


2.10-расм. Тигель

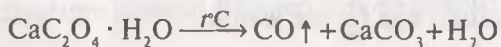
рак. Бунинг учун дастлаб бўш тигель оғирлиги ўзгармай қолгунча қиздирилади, сўнгра совитиш учун эксикаторга қўйилади. Агар анализ қилиналган чўкма муфель печда қиздирилса, тигелни ҳам худда шу печда қиздириш керак.

Эксикатордаги тигель хона ҳароратига қадар совигандан сўнг аналитик тарозида тортилади. Шундан сўнг тигель яна қиздирилади, совитилади ва массаси аниқланади. Бу операция тигелнинг массаси ўзгармай қолгунча (охирги икки марта тортиш орасидаги фарқ 0,0002 г дан ошмаслиги керак) такрорланади. Тигелни тигель қисқич билан ушлаш керак (2.10-расм).

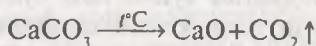
Чўкмани қиздириш. Қуритилган чўкма таркибида кристаллизация суви бўлиши мумкин. Уни тигелда, горелка алангасида ёки муфелда чўкмани қаттиқ қиздириб чиқариб юбориш керак. Бундан ташқари, модда қаттиқ қиздирилганда у кимёвий парчаланиши ҳам мумкин. Масалан, кальций ионларини аммоний оксалат ёрдамида чўктириш йўли билан ҳосил қилинган кальций оксалат чўкмаси $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ қуритилганда кристаллизация сувини йўқотади;



У кучсиз қиздирилганда кальций карбонат ва углерод (II) оксидга парчаланади:



Ва, ниҳоят, кучли қиздирилганда CaCO_3 ҳам парчаланиб, кальций оксид ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади:



Шу сабабли аввало тортиладиган шаклни аниқлаб олиш керак. Агар тортиладиган шакл CaO бўлса чўкмани қаттиқ қиздириш лозим, тортиладиган шакл $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ бўлганда чўкмани қуриш шкафида қуришнинг ўзи кифоя қилади.

2.19-§. ТОРТМА АНАЛИЗГА ДОИР МАСАЛА ВА МИСОЛЛАР

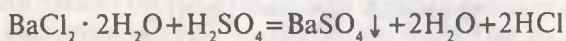
Анализ чўктириш усули билан олиб борилганда, одатда, миқдори аниқланиши керак бўлган модда эмас, балки унга эквивалент бўлган иккинчи модда — тортиладиган шакл тарозида тортилади. Масалан, барий хлорид таркибидаги барийнинг миқдорини аниқлашда элементар барийни эмас, балки анализда олинган унинг

бирикмасы BaSO_4 тортилади. Худди шунингдек, кальцийни аниқлашда CaO , магнийни аниқлашда $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, хлор ионини аниқлашда AgCl тортилади ва ҳоказо.

Аниқлаш охирида тортиладиган шаклнинг топилган миқдори (оғирлиги ўзгармай қолгунча қиздирилган чўкмали тигель ва бўш тигель оғирликларининг фарқи) аниқланаётган модданинг қанча миқдорига тўғри келишини ҳисоблаш керак.

Мисоллар 1. Техник барий хлорид $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги Ba^{2+} (тортиладиган шакли BaSO_4) — миқдорини аниқланг. Тортим миқдори 0,5956 г. Қиздиришдан сўнг олинган BaSO_4 чўкмасининг массаси 0,4646 г.

Ечиш. Анализ ўтказиш қуйидаги реакция тенгламасига асосланган:



Анализ пайтида ҳосил қилинган 0,4646 г чўкмага мос келувчи $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдорини ҳисоблаб топамиз.

244,30 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 233,40 г. BaSO_4 ҳосил бўлади.

x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 0,4646 г BaSO_4 ҳосил бўлади.

$$x = \frac{244,30 \cdot 0,4646}{233,40} = 0,4862 \text{ г.}$$

Анализ учун олинган техник барий хлорид таркибида соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ неча фоиз эканлигини аниқлаймиз.

0,5956 г техник барий хлорид 100% ни ташкил этади.

0,4862 г соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ x %

$$x = \frac{0,4862 \cdot 100}{0,5956} = 81,83\%$$

Демак техник барий хлорид таркибида 81,83% соф BaCl_2 бор экан.

2. 0,1 г. CaC_2O_4 чўкма 200 мл сув билан ювилганда, чўкманинг эрувчанлиги туфайли йўқолган миқдорини топинг.

Ечиш: Аввало CaC_2O_4 ($\text{ЭК} = 2,6 \cdot 10^{-9}$) нинг бир литр сувда неча моль эришини ҳисоблаб топамиз. Уни x билан белгилаймиз:

$$[\text{Ca}^{2+}] = x; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x$$

$$\text{ва } [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x^2 = 2,6 \cdot 10^{-9},$$

$$\text{унда } x = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} \sim 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Демак, $0,1$ г чўкма сув билан ювилганда $5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 0,1 \approx 0,0065$ г. CaC_2O_4 эрир экан. Фоиз миқдорда эса:

$$0,1 - 100\%$$

$$0,0065 - y$$

$$y = \frac{6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,1} = 6,5 \cdot 10^{-1}$$

3. Агар олдинги мисолдаги $0,1$ г CaC_2O_4 чўкмаси сув билан эмас, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг 200 мл $0,01$ М эритмаси билан ювилса, чўкманинг эрувчанлиги туфайли йўқолган миқдори қанча бўлади?

Ечиш: CaC_2O_4 нинг олдингига ўхшаш бир литр эриган моляр миқдорини x билан белгилаб, қуйидагича ёзамиз:

$$[\text{Ca}^{2+}] = x; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 + x$$

x нинг қиймати $0,01$ га қараганда кичик бўлганлиги учун уни эътиборга олмаслик мумкин. Унда:

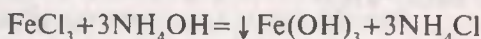
$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \cdot 0,01 = 2,6 \cdot 10^{-9} \cdot x \text{ ёки } x = 2,6 \cdot 10^{-7}$$

Эрувчанлик туфайли чўкманинг йўқолган қисми

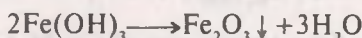
$$2,6 \cdot 10^{-7} \cdot 126 \cdot 0,2 = 0,0000067 \text{ г.}$$

$$\text{ёки \% да } y = \frac{0,0000067 \cdot 100}{0,1} = 0,0067\%$$

4. **Темир (III)-хлорид эритмасидаги темирнинг миқдорини аниқлаш.** Уч валентли темир тузлари NH_4OH таъсирида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ тарзида чўктирилади:

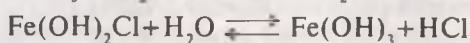
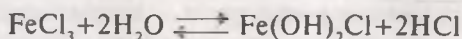


$\text{Fe}(\text{OH})_3$ қиздирилганда сувсиз темир (III) оксидга айланади:



тортиладиган шакл

Fe_2O_3 ни ажратиб, тарозида тортилади ва ундан Fe (III) миқдори топилади. Темир (III)-гидроксид типик аморф чўкма бўлиб, осонлик билан коллоид эритма ҳосил қилиши мумкин. Бунинг олдини олиш учун чўктириш пайтида эритмани иситиш ва эритмага электролит-каогулятор қўшиш лозим. Шуни назарда тутиш керакки, уч валентли темир тузлари эритмалари иситилганда улар кучли гидролизланиб, аввал темирнинг асос тузларини ва сўнгра $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳосил қилади:



Бу вақтда ҳосил бўладиган чўкма стакан тубига ва деворларига ёпишиб қолади, уни ювиш ва филтрлаш жуда қийин бўлади. Шунинг учун унинг чўкишига йўл қўймаслик керак.

Бунинг учун эритмани иситишдан олдин унга озроқ кислота қўшилади. Эритмада H^+ ионларининг кўпайиши гидролизланишга йўл бермайди ва чўкма тушишига тўсқинлик қилади. Шундан кейин NH_4OH билан нейтралланади, натижада ҳосил бўладиган аммонийли туз чўктириш вақтида электролит-каогулятор вазифасини бажаради.

Аниқлаш тартиби. Анализ қилинаётган (таркибида темирнинг миқдори 0,1 г. дан ортиқ бўлмаган) эритмага HNO_3 нинг 2 н эритмасидан 3—5 мл қўшилади ва горелка алангасида иситилади, то ҳиди чиққунча 10% ли NH_4OH эритмасидан томчилаб қўшилади, сўнгра шиша таёқча билан стакандаги эритма яхшилаб аралаштирилади ва адсорбланишини камайтириш учун 100 мл дистилланган иссиқ сув қўшилади. Яна бир марта яхшилаб аралаштирилади, тиндириш учун 5 дақиқага қўйиб қўйилади, кейин секин-аста 1—2 томчи NH_4OH қўшиб, чўкиш тўла бўлганлигини текширилади ва ўша заҳоти чўкмани филтрлашга киришилади.

Чўкмани зичлиги ўртача (оқ лента) ва диаметри 9 см бўлган филтрда филтрланади. Чўкма устидаги тиниқ суюқликни филтрга қўйиб, сўнгра чўкма NH_4NO_3 нинг 2% ли эритмаси билан ювилади.

Ювилган чўкма қуригилади ва бир оз нам ҳолда филтр билан бирга қиздирилган ва оғирлиги ўлчанган тигелга солинади. Тигель чўкма билан бирга оғирлиги ўзгармай қолгунча қиздирилади.

Ҳисоблаш. Чўкманинг оғирлигини топиб, унинг таркибида қанча темир борлиги пропорция орқали ҳисобланади:

$$\frac{M_{Fe_2O_3} - 2A_{Fe}}{m - x}$$

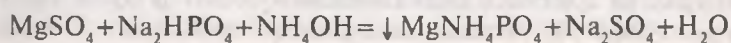
бу ерда m — олинган чўкманинг оғирлиги (тортиладиган шакл).

Бундан:

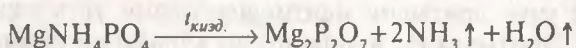
$$x = m \cdot \frac{2A_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} = m \cdot F; F — \text{қайта ҳисоблаш фактори,}$$

бу ерда
$$F = \frac{2 \cdot 55,65}{159,7} = 0,6994$$

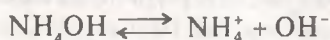
5. Магний сульфат таркибидаги магнийни аниқлаш. Магнийни аниқлашда берилган туз таркибидаги магний $MgNH_4PO_4$ ҳолида чўктирилади. Реакция тенгламаси қуйидагича бўлади:



Қиздирилган вақтда чўкма таркибидаги аммиак ва сув йўқолиб, у гравиметрик (тортиладиган) шаклга — магний пирофосфат $Mg_2P_2O_7$ га айланади:



Эритмадаги аммиак кучсиз электролит бўлиб, қисман ионларга диссоциланади:



Массалар таъсири қонуни асосида қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_q = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Магний гидроксид учун $ЭК_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}$.

Бундан келиб чиқадики, эритмада бизга керакли $MgNH_4PO_4$ билан бир қаторда $Mg(OH)_2$ чўкмаси ҳам ҳосил бўлиб, анализ натижасини бузади. Бунга йўл қўймаслик учун чўктириш NH_4Cl иштирокида олиб борилади; NH_4Cl таркибида NH_4OH билан бир исмли ион борлиги учун диссоциланишни кучли даражада камайтиради.

Туз NH_4Cl қўшилиши натижасида эритмада NH_4^+ ионлари концентрацияси кўпаяди ва уларнинг OH^- ионлари билан бирикишидан OH^- ионларининг миқдори жуда камаяди, натижада ионлар кўпайтмаси $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]$ $ЭК_{Mg(OH)_2}$ қийматидан кам бўлиб қолади ва магний гидроксид чўкмага тушмайди.

$MgNH_4PO_4$ нинг яхши кристалл чўкмасини олиш учун таркибида Na_2HPO_4 ва NH_4Cl бўлган хлорид кислотали эритмага аммиакнинг суюлтирилган эритмаси аста-секин қўшилади. Бу вақтда энг аввал HCl нейтралланади, сўнгра $MgNH_4PO_4$ чўкма ҳосил бўлади, бу чўкма сувда сезиларли даражада эрийди:

$$[Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-13}$$

ёки

$$[Mg^{2+}] = [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} M$$

Демак, 1 литр эритмада ионлар тарзида $6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 137 = 0,0086$ г $MgNH_4PO_4$ бўлади. Бу эрувчанлик $MgNH_4PO_4$ нинг янада гидролизланиши натижасида ортиб кетади.

Гидролизни камайтириш ва $MgNH_4PO_4$ нинг эрувчанлигини камайтириш учун чўкма тоза сув билан эмас, балки NH_4OH нинг суюлтирилган эритмаси билан ювилади. $MgNH_4PO_4$ ни чўктириш учун уга тўйинган эритмалардан фойдаланилади.

Аниқлаш тартиби. Кристалл ҳолдаги магний сульфат — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дан 0,7—0,9 г атрофида тарозида аниқ тортиб олинади. Бу тортим сиғими 200—300 мл бўлган стаканга солинади ва 50—60 мл сувда эритилади. Эритмага HCl нинг 2 н эритмасидан 5 мл, Na_2HPO_4 нинг, 7% ли эритмасидан 15—20 мл ва NH_4Cl нинг 2 н эритмасидан 10 мл қўшилади. Шундан кейин эритма 40—45° гача қиздирилади, бунда суюқлик шиша таёқча билан доимо аралаштириб турилади, сўнгра аммиак ҳиди келгунча аммоний гидроксиднинг 2,5% ли эритмасидан томчилаб қўшилади. Бу вақтда таёқчани стакан тубига ва деворларига тегизмасликка ҳаракат қилиб (таёқча теккан жойларда чўкма стаканга маҳкам ёпишиб қолади), стакан ичидаги суюқлик тез-тез аралаштириб турилади.

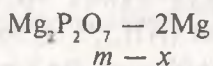
Эритма мутлақо совигач, гидролизни йўқотиш ва MgNH_4PO_4 нинг эрувчанлигини камайтириш учун аммоний гидроксиднинг 10% ли эритмасидан яна 25—30 мл қўшилади ва 2—4 соатга қўйиб қўйилади.

Тушган чўкма диаметри 9 см бўлган ўртача зичликдаги (оқ лента) фильтр билан филтрланади. Филтрдаги чўкма уч марта ювилади. Ювиш учун аммоний гидроксиднинг 2,5% ли эритмасидан фойдаланилади.

Ювиш тамом бўлгандан сўнг филтрни воронка билан биргаликда қуритиш шкафига қўйиб, 100° да қуритилади. Сўнгра чўкма юқори ҳароратда тигелда куйдирилади, бунда у $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ га айланади; чўкмани қиздириш оғирлиги ўзгармай қолгунча давом эттирилади.

Ҳисоблаш.

Анализ натижаларини ҳисоблаш учун пропорция тузамиз:



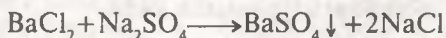
m — MgP_2O_7 чўкманинг гравиметрик (тортма) шакли

$$x = m \cdot \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}$$

Ҳисоблаб топилган миқдор бўйича анализ учун тарозида тортиб олинган моддадаги магнийнинг фоиз миқдори топилади.

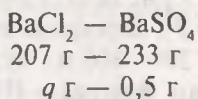
6. Гравиметрия усули билан BaCl_2 ни аниқлашда чўктириладиган шакл 0,5 г BaSO_4 бўлса намуна учун олинган барий хлориднинг оғирлигини ҳисобланг.

Ечиш. Реакция тенгламаси:



Чўктирилган ва тортиладиган шакл BaSO_4 . Чўкма кристалл ҳолида бўлгани учун тортиладиган шакл BaSO_4 0,5 г га тенг.

Унда:

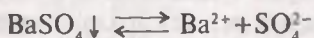


$$q = \frac{207 \cdot 0,5}{233} = 0,444 \text{ г.}$$

Анализ учун BaCl_2 дан тарозиди 0,4444 г. тортиб олинган.

7. **Барий сульфат чўкмасини** 200 мл сув билан ювилган бўлса, ювиш пайтида неча грамм BaSO_4 йўқолган? ($\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$)

Ечиш. BaSO_4 оз даражада бўлса ҳам эрийди:



Эрувчанлик кўпайтмаси қондасига асосан тўйинган эритмада:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]; \text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

унда:

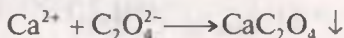
$$\text{Э}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{ион} / \text{л}$$

Демак, BaSO_4 нинг эрувчанлиги ҳисобига чўкмадан $1 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л³ эритмага ўтади. Чўкмани 200 мл сув билан ювилганда эриш миқдорини ҳисоблаймиз. BaSO_4 молекуляр массаси 233 га тенг.

$$\text{Э}_{\text{BaSO}_4} = \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 200 \cdot 233}{1000} = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

8. **Кальций оксалат чўкмаси** 250 мл 1% ли $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси билан ювилган. Бунда қанча грамм CaC_2O_4 йўқолган? $\text{ЭК}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9}$; 1% ли $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмасининг зичлиги ρ — 1,05 г/мл га, молекуляр массаси 124 г. га тенг.

Ечиш. Реакция тенгламаси қуйидагича:



Бир исмли ионлар иштирокида мувозанатда $[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ бўлади. Оксалат ионнинг эритмадаги концентрацияси $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дагига тенг бўлади.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{умумий}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

Шундай қилиб, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ даги қиймати жуда кичик, шунинг учун уни эътиборга олинмаса унда:

$$\text{Э}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{\text{ЭК}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}} \text{ бўлади}$$

9. Оксалат ионнинг мувозанат концентрациясини ҳисоблаб топинг. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1% ли эритмасининг моляр концентрацияси қуйидагига тенг бўлади: 1 л эритмада 124 г туз бўлса 1 М

$$x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,088 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad \mathfrak{E}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,088} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

Бундан чўкманинг йўқолган қисми грамм ҳисобида

$$q_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \frac{2,3 \cdot 10^{-8} \cdot 250}{1000} = 5,75 \cdot 10^{-7} \text{ г га тенг.}$$

Бу мисолдан кўриниб туриптики, CaC_2O_4 нинг эрувчанлиги аксинча 100 марта камаяди.

10. Оҳактош намунаси таркибидаги кальций миқдорини аниқланг.

Ечиш. Бунинг учун берилган оҳактош намунасидан аналитик тарозида маълум миқдор тортиб олинади. У хлорид кислотада эритилади ва филтрлаб, эримай қолган қўшимчалардан ажратилади.

Филтратга аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмасини қўшиб кальций иони CaC_2O_4 ҳолида чўктирилади ва тула чўкиши учун бир оз вақт қўйиб қўйилади. Сўнгра чўкма филтрлаб яхшилаб ювилади. Чўкма қуригандан кейин муфель печда қиздирилади. Бу вақтда CaC_2O_4 парчаланиб, CaO га айланади. Совигандан кейин чўкма тарозида тортилади. Тарозида тортиладиган гравиметрик модда CaO бўлади.

Фараз қилайлик, оҳактош намунасидан 0,4454 г тортим олинди. Охирги модда (CaO) нинг массаси 0,2370 г келган бўлсин.

Кальцийнинг миқдори қуйидагича топилади:

$$\begin{aligned} 56 \text{ г CaO да} & - 40 \text{ г Ca бор} \\ 0,2370 \text{ г CaO да} & - x \text{ г бўлади} \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,2370 \cdot 40}{56} = 0,1693 \text{ г}$$

ёки

$$\frac{0,1693}{0,4454} \cdot 100\% = 37,56\%$$

Олинган оҳактош намунасида 37,56% кальций бор.

Энди CaCO_3 миқдорини ҳисоблаймиз:

$$\begin{aligned} 56 \text{ г CaO га} & - 100 \text{ г. CaCO}_3 \text{ мувофиқ келади} \\ 0,2370 \text{ г CaO га} & - y \text{ г CaCO}_3 \text{ мувофиқ келади} \end{aligned}$$

$$y = \frac{0,2370 \cdot 100}{56} = 0,4232 \text{ г CaCO}_3$$

Энди оҳактош намунасидаги CaCO_3 нинг миқдорини топамиз:

0,4454 г намунада 0,4232 г CaCO_3 бор

100 г намунада z г CaCO_3 бор

$$z = \frac{0,4232 \cdot 100}{0,4454} = 95,1 \text{ г } \text{CaCO}_3$$

11. Таркибида 2,58% намлиги бор барий хлорид 2,6248 г тошк-ўмирда тегишли ишлаш жараёнидан кейин 0,3248 г барий сульфат BaSO_4 олинади. Тошкўмир таркибидаги олтингургуртнинг фоиз (%) улушини ҳисобланг.

Ечиш. Намуна таркибидаги намлик 2,58% бўлса, олтингургурт миқдорини қуруқ моддага қайта ҳисоблаймиз:

$$F = \frac{M_s}{M_{\text{BaSO}_4}}$$

F — қайта ҳисоблаш фактори.

Агар BaSO_4 нинг гравиметрик шакли « m » бўлса, у ҳолда олтингургурт массаси x га тенг бўлади:

$$x = F \cdot m = \frac{M_s}{M_{\text{BaSO}_4}} \cdot m$$

Агар m_1 намунада x_2 олтингургурт бўлса, у ҳолда олтингургуртнинг улушини (%) топамиз:

$$y = \frac{x}{m_1} \cdot 100 = F \cdot m = \frac{100}{m_1}$$

Қийматларни ўрнига қўйсак:

$$y = \frac{32,06}{233,39} \cdot 0,3248 \cdot \frac{100}{2,6248} = 1,70\% \text{ S}$$

Намунадаги S нинг масса (%) улуши ва намлик W (H_2O) ни билган ҳолда қуруқ моддадаги S нинг масса улушини топамиз:

$$W = \frac{W \cdot 100}{100 - W(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,70 \cdot 100}{100 - 2,58} = 1,75\% \text{ S}$$

2.20-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Гравиметрик анализ усули нимага асосланган?
2. Гравиметрик анализ усулининг титриметрик усулдан фарқи нимада?
3. Гравиметрик анализда қандай асосий ишлар бажарилади?
4. Ажратиш, ҳайдаш ва чўктириш усуллари деб нимага айтилади?

5. Гравиметрик анализ усулининг афзаллиги ва камчилиги нимада?

6. Эрувчанлик кўпайтмаси қондасига асосан: а) чўкманинг ҳосил бўлиши ва б) чўкмаларнинг эриш шароитларини таърифлаб беринг.

7. Гравиметрик анализ учун чўктирувчиларни танлашни далиллар билан исботлаб беринг.

8. Гравиметрик анализда кальцийни нима учун $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсир эттириб эмас, балки $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсирида чўктирилади? Ag^+ ионини NaCl эритмаси билан чўктириш яхшими ёки HCl эритмаси биланми?

9. Аниқланадиган модданинг массасига нисбатан тавсия қилинган чўктирувчидан қанча миқдорда олинади?

10. Чўкмалар ҳосил бўлишида қандай омиллар таъсир қилади?

11. Чўкмани чўктиришда чўктирувчининг ортиқча миқдори қандай таъсир этади?

12. Нима учун чўктирувчини жуда ортиқча миқдорда олиш ярамайди?

13. Чўктириладиган ва тортиладиган шакл деб нимага айтилади? Гравиметрик анализда уларга қандай талаблар қўйилади?

14. Кристалл чўкмалар ҳосил қилиш шарт-шароитларини айтиб беринг?

15. Аморф чўкмалар чўктиришда қандай шароит бўлиши керак?

16. Кристалл чўкмаларга қандай талаблар қўйилади?

17. Кучли кислота қолдигидан ҳосил бўлган тузларнинг чўкмаларини тўлиқ чўктириш учун рН нинг таъсирини айтиб беринг.

18. Кучсиз кислота қолдигидан ҳосил бўлган тузларнинг чўкмаларини тўлиқ чўктириш учун рН қиймати қандай бўлгани маъқул?

19. «Биргалашиб чўкиш» нимадан иборат?

20. «Туз эффекти» деганда нима тушунилади?

21. Биргалашиб чўкишни камайтириш учун нима қилиш керак?

22. Ионларнинг ютилиш ва ажралиб чиқиш ҳодисаси нимадан иборат? Бу ҳодиса нималарга боғлиқ?

23. Чўкмани ювиш учун ишлатиладиган суюқлик нимага асосланиб танланади ва унинг миқдори қандай бўлиши керак?

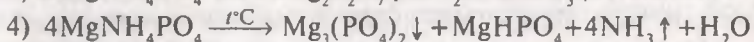
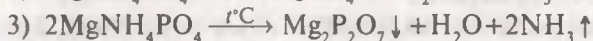
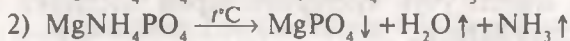
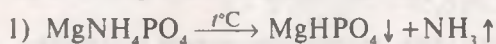
24. Қандай филтрлар кулсиз филтрлар дейилади? Гравиметрик анализда уларнинг қандай турлари ишлатилади?

25. Чўктириладиган шаклни ажратиш учун филтр нимага асосланиб танланади?

26. Қайси ҳолларда чўкмалар филтр билан бирга ва қайси ҳолларда алоҳида қиздирилади?

27. Чўктириладиган шакл қандай усуллар билан тортиладиган шаклга ўтказилади?

28. Магний аммоний фосфат чўкмаси қиздирилганда қандай реакция содир бўлишини келтирилган реакциялардан кўрсатинг:



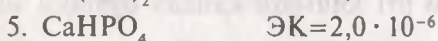
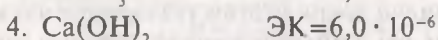
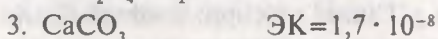
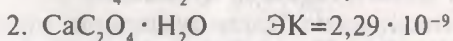
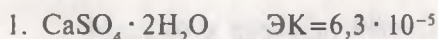
29. Ионларни ажратишда ишлатиладиган энг муҳим анорганик чўктирувчиларга мисоллар келтиринг.

30. Анорганик чўктирувчиларга нисбатан органик чўктирувчиларнинг афзалликлари нимадан иборат?

31. Ионларни ички комплекс тузлар тарзида чўктириб ажратиш жараёнининг боришига қандай омилларни ўзгартириш билан таъсир этиш мумкин?

32. Гравиметрик аниқлашлар учун ишлатиладиган органик чўктирувчиларга мисоллар келтиринг. Никель ёки алюминийни тегишли органик чўктирувчилар билан аниқлашда тортиладиган шаклнинг таркиби қанақа бўлади?

33. Гравиметрия усулида кальций иони миқдорини аниқлашда қуйида келтирилган тузларни қайси тарзда чўктириш яхши натижа беради:



34. Кальцийнинг қуйидаги тузларидан қайси бири энг яхши чўктирувчи шакл бўла олади: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ЭК} = 6,1 \cdot 10^{-5}$); CaCO_3 ($\text{ЭК} = 4,8 \cdot 10^{-9}$); $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{ЭК} = 2,6 \cdot 10^{-9}$)?

35. Тортма анализ усуллариининг ҳажмий анализ усулларииндан қандай афзалликлари бор?

36. Эритмада 0,1 М концентрацияли KCl нинг бўлиши CaC_2O_4 нинг эрувчанлигига қандай таъсир қилади?

37. Қандай шароитда CaCO_3 эритмаси: а) тўйинмаган; б) тўйинган; в) ўта тўйинган бўлади. Тўйинмаган эритмага қаттиқ туз солмасдан туриб, қандай қилиб уни CaCO_3 га нисбатан тўйинган ва ўта тўйинган эритмага айлантириш мумкин?

38. 0,7 г. CaCO_3 ни эритишдан ҳосил бўлган эритмадаги Ca^{2+} ни чўктириш учун $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг 0,25 М эритмасидан неча миллилитр керак бўлади?

39. BaCl_2 эквивалент миқдордаги H_2SO_4 таъсирида чуқтирилганда 200 мл эритмадан неча грамм BaSO_4 ($\text{ЭК} = 1 \cdot 10^{-10}$) чуқади? Бу вақтда чуқиш амалда тўла бўлди деб ҳисоблаш мумкинми?

40. Кристалл чуқма ҳосил қилиш усулини таърифлаб беринг.

41. Аморф чуқма ҳосил қилиш усулини таърифлаб беринг.

42. Декантация деганда нима тушунилади?

43. CaSO_4 нинг эрувчанлиги 1,1 г/л. Унинг ЭК қийматини топинг.

44. Қайта ҳисоблаш фактори нимани кўрсатади?

45. 0,5 г. темирни Fe_2O_3 тарзида аниқлаш учун темир (II) сульфат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дан неча грамм олиш керак? Чуқтириш ва қиздиришда қандай реакциялар содир бўлади? Тенгламаларини ёзинг.

Жавоби: 0,3475 г.

46. Чуқтириладиган шакл кристалл чуқма ZnNH_4PO_4 тарзида бўлиши эътиборга олинса, рухни $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ҳолида аниқлаш учун таркибида тахминан 20 процент рух бўлган қотишмадан неча грамм олиш керак?

Жавоби: 1 г атрофида.

47. Кальций оксалат чуқмаси 100 мл 2 процентли аммоний оксалат эритмаси (зичлиги 1 г/мл) билан ювилганда кальций оксалатнинг қанча грами йўқолади? Жавоби: $1,24 \cdot 10^{-2}$ г.

48. BaSO_4 чуқмасининг тўйинган эритмасидан $[\text{Ba}^{2+}]$ нинг концентрацияни аниқланг. $\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Жавоби: $8 \cdot 10^{-3}$ г · ион/л³.

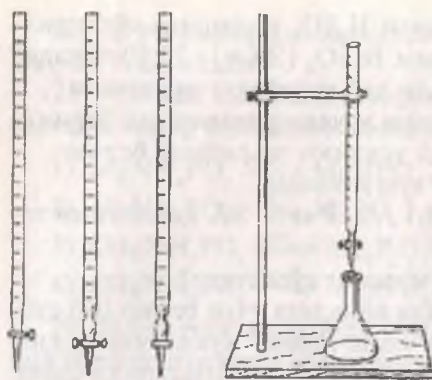
Х б о б ҲАЖМИЙ АНАЛИЗ

2.21-§. ҲАЖМИЙ АНАЛИЗНИНГ МОҲИЯТИ

Ҳажмий, яъни титриметрик анализда реакцияга киришаётган моддаларнинг аниқ ҳажми ўлчанади ва улардан бирининг маълум концентрацияси асосида иккинчисининг номаълум концентрацияси аниқланади. Концентрацияси маълум бўлган ва унинг ёрдамида бошқа эритмадаги модданинг концентрацияси аниқланадиган эритма *титрланган ёки стандарт ишчи эритма* деб аталади.

1 мл эритмадаги эриган модданинг граммлар сони одатда *титр* деб аталади. Масалан, H_2SO_4 нинг титри 0,0049 г/мл га тенг дейилса бу сульфат кислота шу эритмасининг ҳар бир миллилитрида 0,0049 г. H_2SO_4 бўлишини кўрсатади. Титр T ҳарфи билан белгиланади:

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049 \text{ г/мл}$$



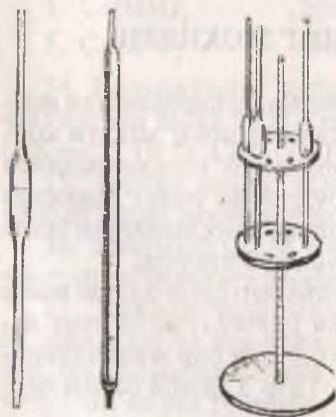
2.11 расм. Бюреткалар

Титриметрик анализ бажарилиш жиҳатидан гравиметрик анализга нисбатан бирмунча афзалликка эга. Масалан, ҳажмий анализда реакция маҳсулотини кўп вақт оладиган тарозиди тортиш ўрнига, реактивнинг аниқ концентрацияли стандарт ишчи эритмаси ёки титрланган эритмаси билан реакцияга сарфланган ҳажми аниқ ўлчанади. Аммо титриметрик анализдаги натижаларнинг аниқлиги гравиметрик анализдаги қараганда бирмунча кам бўлади.

Ҳар қандай титриметрик аналитик реакцияни олиб боришда титрланган эритмани бюреткадан (2.11—2.13 расмларга қаранг) колбадаги ҳажми аниқ ўлчанган текшириладиган эритмага оз-оздан томчилаб қўшилади. Бу жараён *титрлаш* дейилади. Бунини бир оз тажрибага эга бўлган киши бир неча минутда бажаради.

Титрлаш жараёнида реакцияга киришаётган моддаларнинг миқдорлари аралашмада эквивалентига тенглашганини кўрсатувчи *эквивалентлик нуқтаси* кузатилади. Шу нуқтада сарфланган стандарт ишчи эритманинг ҳажми белгиланади ва титрлаш тўхтатилади.

Титриметрик анализда эквивалентлик нуқтасини аниқ қайд қилиш зарур. Эквивалентлик нуқтасини белгилашга имкон берадиган моддалар *индикаторлар*, рангли реактивлар бўлиб, улар реакция жараёнида ўз рангини ўзгартиради.



2.12 расм.
Пипеткалар ва пипеткалар
қўйиладиган пѳатив

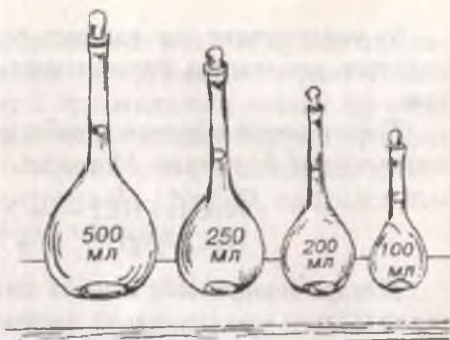
Одатда рангли ёки лойқа эритмаларни индикаторлар билан титрлаб бўлмайди, чунки бунда индикатор рангининг ўзгаришини билиш қийин бўлади. Бундай ҳолларда эквивалентлик нуқтасини белгилаш учун титрлашда эритманинг баъзи физик хоссалари (электрод потенциалли, электр ўтказувчанлиги ва б.) ўзгаришидан фойдаланилади.

Ҳажмий анализда қўлланиладиган реакцияларга қўйиладиган талаблар.

Ҳажмий анализнинг тортма анализдан энг муҳим фарқи шундаки, реактив ориқча миқдорда эмас, балки реакция тенгламасига аниқ мувофиқ келадиган, аниқланаётган моддага ки-

мёвий жиҳатдан эквивалент бўлган миқдорда олинади. Анализ натижаларини ҳисоблаш ҳам эквивалентлик қоида-сига асосланади.

Титрлаш эса анча тез бажарилиши билан тортма анализдан фарқ қилади. Титрлашда анча тез борадиган реакцияларнигина қўллаш мумкин. Секин борадиган реакцияларда эквивалентлик нуқтасини аниқ белгилаш қийин, бунда



2.13 расм. Ўлчов колбалари

титрлаш албатта ўтказиб юборилади. Бундан ташқари, қўшилаётган реактивнинг титрланган эритмаси фақат аниқланаётган модда билан реакцияга киришишга сарф бўлиши, яъни титрлашда анализ натижаларини аниқ ҳисоблашга ҳалақит берадиган қўшимча реакциялар содир бўлмаслиги керак. Эритмада тегишли реакциянинг боришига ёки унинг эквивалентлик нуқтасини белгилашга тўсқинлик қиладиган бошқа моддалар бўлмаслиги лозим.

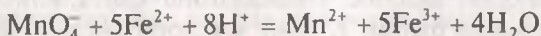
2.22-§. ТИТРИМЕТРИК (ҲАЖМИЙ) АНАЛИЗ УСУЛЛАРИНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Титриметрик анализда турли хил реакциялар: кислота-асосли бирикиш, оксидланиш-қайтарилиш чўктириш, комплекс ҳосил бўлиши ва бошқа реакциялар қўлланилади. Бу реакциялар титриметрик анализ шартларини қаноатлантириши керак. Айрим титриметрик усуллар асосий реакция турининг ёки титрантнинг номи билан аталади. Аргентометрия усулида AgNO_3 титрант, перманганатометрияда KMnO_4 титрант бўлади ва ҳ.

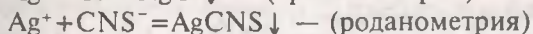
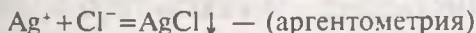
Титриметрик анализда қўлланиладиган асосий реакцияга биноан бу анализ қуйидаги усулларга бўлинади:

1. Кислота-асосли титрлаш: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

2. Оксидиметрия — оксидланиш-қайтарилиш реакцияси асосида титрлаш:



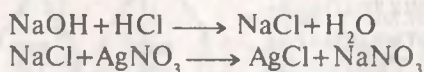
3. Чўктириш усули.



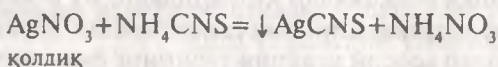
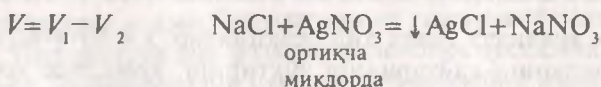
4. Комплексонометрик усул — координацион (хелат) бирикмалар ҳосил бўлиш реакцияларидан фойдаланилади.

Бу усулларнинг ҳар қайсиси билан аниқлашда тўғри, тескари титрлаш, шунингдек, ўрин алмаштириш йўли билан титрлаш мумкин.

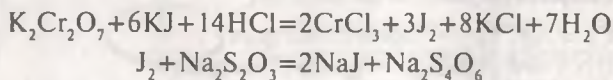
Тўғри титрлашда аниқланаётган модда эритмасига титрант оздан қўшиб борилади. Масалан:



Тескари титрлашда иккита титрантдан фойдаланилади. Текширилади моддага аввал титрант 1 дан мўл миқдорда қўшилади. Титрант 1 нинг реакцияга киришмай, ортиб қолган қисми титрант 2 билан титрланади. Титрант 1 моддаси билан реакцияга киришиш учун сарф бўлган миқдори унинг ҳаммаси бўлиб қўшилган титрант миқдоридан титрлаш учун сарф бўлган миқдорини айириш орқали топилади. Масалан, эритмадаги NaCl миқдорини AgNO₃ эритмаси ёрдамида тўғри титрлаш йўли билан ҳам, тескари титрлаш орқали ҳам аниқлаш мумкин. Тескари титрлаш йўли билан аниқлашда NaCl эритмасига ортиқча миқдорда титрант 1 AgNO₃ эритмасидан қўшилади ва унинг реакцияда ортиб қолган қисми титрант 2 — NH₄CNS эритмаси билан титрланади. NaCl билан реакцияга киришган кумуш нитрат эритмасининг миқдори V унинг умумий қўшилган миқдори V₁ дан NH₄CNS моддаси билан титрланган миқдори орасидаги фарқдан аниқланади:

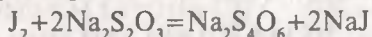
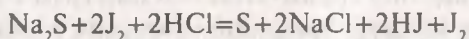


Берилган модда миқдорини тўғри ёки тескари титрлаш усуллари билан аниқлаш мумкин бўлмаса, алмаштириб титрлаш усулидан фойдаланилади. Бунда аниқланаётган моддага шундай бир модда қўшиладики, у реакция натижасида маълум миқдорда маҳсулот ҳосил қилади. Бу маҳсулот мос келадиган титрант ёрдамида титрланади. Масалан, берилган моддани аниқлашда K₂Cr₂O₇, KJ ва HCl қўшилди, дейлик. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида ҳосил бўлган J₂ нинг миқдори Na₂S₂O₃ эритмаси билан титрлаб аниқланади:

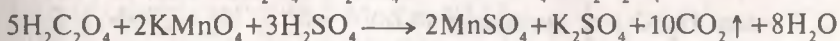
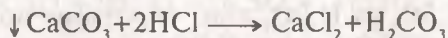


Тескари титрлаш секин борадиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида ишлатилади. Бунда титрланаётган аралашмага тит-

рант 1 дан ортиқча миқдорда қўшилади ва маълум муддат тиндирилади (реакция охиригача бориши учун). Кейин титрант 1 нинг ортиқча миқдори бошқа титрант 2 ёрдамида титрланади. Бу усул, масалан, сульфитларни аниқлашда ишлатилади. Натрий сульфит эритмасига титрант 1 — J_2 эритмасидан ортиқча миқдорда қўшилади, унинг ортиқча миқдори титрант 2 — $Na_2S_2O_3$ эритмаси билан титрланади, реакция қуйидагича боради:



Алмашлаб титрлаш усулида аниқланаётган модданинг бирор бошқа модда билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотга эквивалент миқдорда ажралиб чиқадиган ўринбосар модданинг миқдори аниқланади. Бу усул ёрдамида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига киришмайдиган моддалар титрланади. Масалан, $CaCO_3$ ни HCl да эритиб, анализ қилиш мумкин. Эритма нейтраллангандан кейин аммоний оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$ ёрдамида CaC_2O_4 ҳолида чўкмага туширилади. Чўкмага H_2SO_4 таъсир эттирилади ва ҳосил бўлган оксалат кислота (ўринбосар модда) $KMnO_4$ эритмаси билан титрланади, реакциялар қуйидагича содир бўлади:



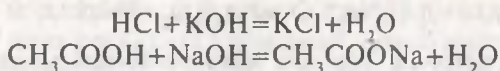
2.23-§. ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗДА ҲИСОБЛАШЛАР

Ҳажмий анализда титрланган иш эритмаларининг концентрациялари кўпинча титр билан ифодаланади, лекин уларни нормаллик билан ифодалаш яна ҳам қулайроқдир.

Маълумки, 1 л. эритмада неча грамм-эквивалент эриган модда борлигини кўрсатадиган сон *нормаллик* деб аталади. Моддалар доимо бир-бири билан эквивалент миқдорида таъсирлашади. Ҳамма ҳисоблашларнинг асосида ана шу қонуният ётади. Титрлаш пайтида эквивалентлик нуқтасига қадар доимо бир хил — эквивалент миқдорида кислота ва асос сарфланади. Ўзаро таъсирлашувчи моддалар эритмаларининг нормаллиги бир хил бўлса, табиийки, сарфланган эритмаларнинг ҳажмлари ҳам ўзаро тенг бўлади. Масалан, 10 мл 0,1 н. концентрацияли ҳар қандай кислота эритмасини титрлаш учун 0,1 н. концентрацияли бирор ишқор эритмасидан ҳам ўшанча, яъни 10 мл сарфланади. Шунинг учун титримет-

рик анализда нормал концентрацияли эритмадан фойдаланган маъқул, чунки нормал концентрацияси бир-бирига тенг булган эритмалар ўзаро қолдиқсиз реакцияга киришади.

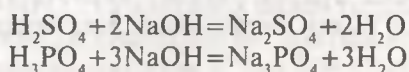
Модданинг айни реакцияда бир грамм-атом (ёки грамм-ион) водородга кимёвий жиҳатдан тенг (эквивалент) келадиган ва граммларда ифодаланган миқдори шу модданинг грамм-эквиваленти деб аталади. Грамм-эквивалентни топиш учун реакция тенгламаси ёзилади ва модданинг бир грамм-атом ёки бир грамм-ион водородга тўғри келадиган миқдори ҳисоблаб чиқилади. Масалан:



тенгламада грамм-эквивалент HCl нинг бир грамм молекуласи (36,46 г) га тенг, чунки кўрсатилган кислоталарнинг миқдори реакцияда бир грамм-иондан водород ҳосил қилади ва у ишқорнинг гидроксил ионлари билан реакцияга киришади:

$$1 \text{ г-экв HCl} = 1 \text{ моль ёки } 36,5 \text{ г HCl}$$

Шунга ўхшаш:

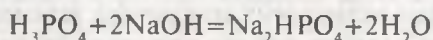


реакцияларда H_2SO_4 ва H_3PO_4 нинг бир грамм-молекулалари водороднинг икки (H_2SO_4) ва уч (H_3PO_4) грамм-ионига тўғри келади. Демак,

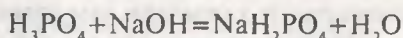
$$1 \text{ г-экв. H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \text{ моль ёки } 49,0 \text{ г.}$$

$$1 \text{ г-экв. H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{3} \text{ моль ёки } 32,67 \text{ г H}_3\text{PO}_4$$

Маълумки, икки ва кўп негизли кислоталарнинг молекулалари реакцияларида ион ҳолига ўта оладиган водород атомларининг ҳаммаси билан эмас, уларнинг бир қисми билан қатнашади. Бинобарин, уларнинг грамм-эквивалентлари ҳам бу ҳолда бошқача бўлиши керак. Масалан,



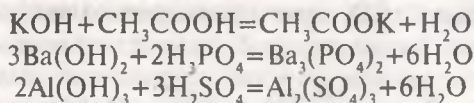
реакцияда H_3PO_4 нинг ҳар бир молекуласи фақат 2 водород иони бергани учун унинг грамм-эквиваленти $1/2$ грамм-молекула (49,0 г) га тенг. Шунга ўхшаш



реакцияда H_3PO_4 нинг грамм-эквиваленти унинг грамм-молекуласига (98,0 г) тенг.

Шундай қилиб, грамм-эквивалент грамм-молекуладан фарқи равишда, доимий сон бўлмасдан, модда қатнашаётган реакцияга қараб ўзгариб туради. Шунинг учун грамм-эквивалентнинг юқорида келтирилган таърифидаги айни реакцияда леган сўзга алоҳида эътибор бериш керак.

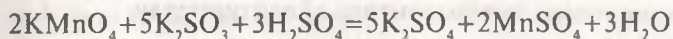
Асосларнинг грамм-эквивалентини топиш учун уларнинг грамм-молекуласи реакцияда иштирок этган OH^- ионлари сонига бўлинади.



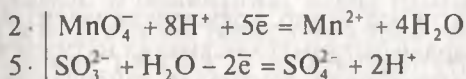
Бу реакцияларда асосларнинг грамм-эквивалентлари тегишлича KOH нинг бир грамм-молекуласига, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ нинг $1/2$ грамм-молекуласига, $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг $1/3$ грамм-молекуласига тенг.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида грамм-эквивалент миқдори оксидловчи ёки қайтарувчи молекуляр массасининг шу реакцияда қайтарувчи берган ёки оксидловчи олган электронлари сонига бўлиш йўли билан топилади.

1-мисол. Калий перманганат ва калий сульфатнинг грамм-эквивалент миқдорлари қуйидаги реакция бўйича аниқлансин:



Ечиш: Грамм-эквивалентни топиш учун ионли электрон тенглама тузилади:



Реакциядан кўриниб туриптики, MnO_4^- бешта электрон қабул қилади, калий сульфит эса иккита электрон беради, демак:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,60 \text{ г}$$

$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{SO}_3} = \frac{M_{\text{K}_2\text{SO}_3}}{2} = \frac{158,26}{2} = 79,13 \text{ г тенг.}$$

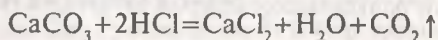
Ҳар қандай модданинг бир грамм-эквиваленти бошқа модданинг фақат бир грамм-эквиваленти билан реакцияга тўла киришади. Шундай қилиб, кимёвий реакциянинг эквивалентлик нуқтасида битта реакцияга киришаётган модданинг грамм-эквивалент сони (n_A) ҳар доим бошқа модданинг грамм-эквивалент сонига (n_B) га тенг бўлади. Бунга асосан қуйидагича ёзиш мумкин:

$$n_A = n_B$$

Агар битта модданинг грамм-эквивалент сонини билсак, бошлангич модда билан реакцияга киришган бошқа модданинг граммлар сонини осонлик билан аниқлаш мумкин.

2-мисол. 0,2000 г CaCO_3 билан реакцияга киритиш учун HCl дан қанча грамм керак бўлади?

Ечиш: Реакция тенгламасини ёзамиз:



Бу реакциядан CaCO_3 нинг грамм-эквивалент сонини ҳисоблаймиз:

$$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{2} = \frac{100,09}{2} = 50,04 \text{ г}$$

$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3}$ — кальций карбонатининг грамм-эквиваленти, г.

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,20}{50,0450} = 0,003968 \text{ г} \cdot \text{экв}$$

бу ерда m — кальций карбонат намунасининг миқдори, г;

Реакция учун шунча грамм-эквивалент HCl керак бўлади. HCl нинг грамм сонини ҳисоблаш учун топилган грамм-эквивалент сони HCl нинг грамм-эквивалентига қупайтирилади:

$$q_{\text{HCl}} = n_{\text{CaCO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}} = 0,003968 \cdot 36,461 = 0,1447 \text{ г}$$

Эквивалентлик қоидаси ва грамм-эквивалент тушунчаси аналитик кимёда катта аҳамиятга эга бўлиб, грамм-эквивалент асосий сон ҳисобланади ва улардан титриметрик анализ натижасини ҳисоблашда, нормал концентрацияли эритмалар тайёрлашда ва сифат анализининг оптимал шароитларини танлашда фойдаланилади.

2.24-§. ЭРИТМА КОНЦЕНТРАЦИЯСИ ВА УНИ ИФОДАЛАШ УСУЛЛАРИ

Эритманинг концентрацияси фоиз ҳисобида ($C\%$) ёки 100 г эритмадаги эриган модда миқдори билан ифодаланади. Фоиз ҳисобида ифодалаш:

$$C\% = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \cdot 100 = \frac{a_1}{q} \cdot 100$$

a_1 — эриган модда миқдори, г;

a_2 — эритувчи миқдори, г;

q — эритманинг массаси $= a_1 + a_2$ га тенг.

1-мисол. 25 г. Na_2CO_3 , 250 мл сувда эриши маълум бўлса, Na_2CO_3 эритмаси концентрациясини фоизларда ҳисобланг.

Ечиш. $a_1 = 25$ г, $a_2 = V_1 \cdot \rho$, V — ҳажм, ρ — эритувчининг зичлиги, г/см³.

Анализ қилинаётган моддадаги аниқланиши керак бўлган компонентнинг фоиз миқдори эквивалентлик қоидаси бўйича ҳисоблаб топилади.

Кимёвий элементлар ёки уларнинг бирикмалари кимёвий реакцияга аниқ оғирлик миқдорларида киришади (тегишлича кимёвий модда грамм-эквивалентларида). Бошқача қилиб айтганда, бир модданинг бир грамм-эквиваленти иккинчи модданинг бир грамм-эквиваленти билан реакцияга киришади.

Эквивалент қоидаcига биноан,

$$n_A = n_B$$

$$\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{a}{\mathcal{E}} = \frac{T \cdot V}{\mathcal{E}}$$

n_A , n_B — эриган А ва В моддаларнинг грамм-эквиваленти;

N — эритма нормаллиги, г-экв/л;

V — эритма ҳажми, мл;

a — эриган модда миқдори, г;

$\mathcal{E}$ — эриган модда эквиваленти;

T — титр, г/мл.

Аввало В реагентнинг қанча грамм-эквиваленти аниқланаётган А модда билан реакцияга киришганини аниқлаш керак. В реактивнинг 1000 мл (1 л) стандарт (титрланган) эритмасида N_B грамм-эквивалент модда бор ва унинг ҳажми V_B мл десак.

$$\frac{N_B \cdot V_B}{1000} = n_B$$

В модданинг қанча грамм-эквиваленти А модда билан реакцияга киришганини билган ҳолда аниқланаётган А модданинг грамм-эквивалентини осон топиш мумкин.

$$\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_B$$

$$n_A = \frac{N_B \cdot V_B}{1000}$$

n_A — аниқланаётган А модданинг грамм-эквивалент сони.

А модданинг (грамм) миқдорини ҳисоблаш учун унинг грамм-эквивалент сонини эриган модданинг эквивалент қийматига кўпайтириш керак:

$$q_A = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

Ёки фоиз ҳисобида:

$$x = \frac{q_A \cdot 100}{a} = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{100}{a}$$

a — анализ қилинаётган модданинг тарозидда тортиб олинган миқдори, г.

Формуладан фойдаланиб, аниқланаётган модданинг грамм ёки фоиз миқдорини В реактивнинг стандарт (титрланган) эритмасининг нормаллиги орқали ҳисоблаб топиш мумкин.

Эритма концентрациясини аниқлашда эквивалентлик нуқта-сида реакцияга киришаётган эритмаларнинг ҳажми (мл) ва нормаллиги бир-бирига тенг, деб фараз қилинади:

$$N_B \cdot V_B = N_A \cdot V_A$$

Бошқача айтганда, эквивалентлик нуқтасида реакцияга киришган реактив ва аниқланаётган модда эритмаларининг ҳажмлари нормалликларига тескари пропорционал бўлади:

$$\frac{N_B}{V_A} = \frac{N_A}{V_B} \quad (1)$$

Бу қоида *эквивалентлар қоида*си дейилади.

Масалан, анализ учун сувда эриган А модда ишлатилган, эритма V_k ҳажмдаги колбанинг белгисига қадар қуйилган. А моддани титрлаш учун В реактивнинг V_B мл N_B нормал эритмаси керак.

А модданинг умумий миқдори (q_A), титри (T_A) ва эритманинг нормаллиги (N_A) ни аниқлаймиз.

Эквивалентлар қоида-си тенгламасидан А модданинг нормаллигини топа-миз:

$$N_A = \frac{V_B \cdot N_B}{V_A}$$

Аввал келтирилган формулага асосан, А модданинг титри:

$$T_A = \frac{N_A \cdot \mathcal{E}_A}{1000} \text{ г/мл}$$

Аниқланаётган А модданинг умумий миқдори (V_k ҳажмда, мл), $T_A \cdot V_A$ га тенг:

$$q_A = \frac{N_A \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_k}{1000}$$

$$N_A = \frac{N_B \cdot V_B}{V_A}; \text{ унда } q_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_k}{1000 \cdot V_A}$$

Нормаллиги бир хил эритмалар бир-бири билан тенг ҳажмларда реакцияга киришади ёки тенг ҳажмдаги эритмалар таъсирлашганда уларнинг нормаллиги бир хил бўлади:

Агар $N_B = N_A$ бўлса, у ҳолда $V_B = V_A$

2.25-§. НАМУНА МИСОЛЛАР

1-мисол. Техник бура намунасидаги натрий тетраборатнинг $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ фоиз миқдорини ҳисобланг, 0,2298 г бурани титрлаш учун 10,60 мл, 0,1060 н. HCl эритмаси сарфланган.

Ечиш. Аввало, 10,60 мл (V_B) 0,1060 н. HCl эритмасини титрлаш учун сарфланган кислота эритмасида қанча грамм-эквивалент HCl борлигини $\mathcal{E}_{\text{HCl}}$ ҳисоблаб топамиз.

1000 мл HCl эритмасида 0,1060 г/экв HCl бор, 10,60 мл HCl эритмасида n г/экв HCl бор

$$n_{\text{HCl}} = \frac{0,1060 \cdot 10,60}{1000} \text{ г/экв.}$$

Эквивалентлик қоидасига кўра, буранинг титрланган эритмасида шунча грамм-эквивалент бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бор. Шунча грамм-эквивалентга неча грамм бура тўғри келишини аниқлаш учун уни $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 190,09$ га кўпайтириш керак:

$$q_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{190,09 \cdot 0,1060 \cdot 10,60}{1000} = 0,2143 \text{ г}$$

Ёки фоиз ҳисобида ифодаласак,

$$x = \frac{190,09 \cdot 0,1060 \cdot 10,60}{1000} \cdot \frac{100}{0,2298} = 93,24\%$$

2-мисол. Номаълум концентрацияли техник сода эритмаси сув билан аралаштирилган ва 250 мл ли колбанинг белгисигача келтирилган. Ҳосил бўлган эритманинг 25 мл ини метилоранж индикатори ёрдамида титрлаш учун 22,45 мл стандарт (титрланган) 0,1095 н. HCl эритмаси ишлатилган. Дастлабки сода эритмасида қанча грамм Na_2CO_3 борлигини аниқланг.

Ечиш. Пропорционаллик қоидасига биноан:

$$V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

N — эритманинг нормаллиги:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{22,45 \cdot 0,1090}{25} = 0,09835$$

1000 мл титрланаётган эритмада 0,0963 г-экв Na_2CO_3 бор. Демак, 250 мл эритмада

$$\frac{0,09835 \cdot 250}{1000} \text{ г - экв } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

ёки

$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 52,99$ эканлигини эътиборга олсак.

$$q_A = \frac{0,09835 \cdot 52,99 \cdot 250}{1000} = 1,303 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ бўлади.}$$

Бу мисолни тўғридан-тўғри ечиш ҳам мумкин:

$$q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1095 \cdot 22,45 \cdot 52,99}{1000} \cdot \frac{250}{25} = 1,3031 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Текшириладиган модда миқдорини дастлабки стандарт (титрланган) эритма титри (T_B) ёки $T_{B/A}$ орқали аниқлаш.

Алоҳида тартиб олиш усули билан титрлашда анализ учун А моддадан тарозида x грамм тартиб олиб эритилган. Ҳосил бўлган эритма В реактивнинг стандарт эритмаси билан титрланган. В реактивнинг титри T_B га тенг. Эритмани титрлаш учун V_B мл стандарт эритма сарфланган. А модданинг намунадаги фоиз миқдорини ҳисобланг.

Ҳисоблашда 1 г-экв А модда 1 г-экв В модда билан реакцияга киришади деб тахмин қилинади.

Аниқланаётган модда билан реакцияга киришаётган В реактивнинг грамм миқдори:

$$q_B = T_B \cdot V_B \text{ га тенг.}$$

Пропорция тузамиз:

$$\mathcal{E}_B - \mathcal{E}_A \quad q_A = \frac{\mathcal{E}_A \cdot q_B}{\mathcal{E}_B}$$

$$q_B - q_A \quad q_A = \frac{\mathcal{E}_A \cdot T_B \cdot V_B}{\mathcal{E}_B}$$

Фоизда:

$$x = \frac{\mathcal{E}_A \cdot T_B \cdot V_B}{\mathcal{E}_B} \cdot \frac{100}{a}$$

Ҳисоблаш вақтида шуни назарда тутиш керак: баъзи ҳолларда титрлашда текшириладиган эритманинг бутун ҳажми (V_k) эмас, балки унинг бир қисми (V_A) титрланади.

Шунинг учун аниқланаётган компонентнинг умумий миқдори

$T_A = \frac{q_A}{V_A}$ — формула билан ҳисобланади.

q_A — аниқланаётган компонент миқдори (г).

$$q_A = \frac{\mathfrak{A}_A \cdot T_B \cdot V_B}{\mathfrak{A}_B}$$

Аниқланаётган модданинг умумий миқдори титр орқали қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$q_A = T_A \cdot V_k = \frac{\mathfrak{A}_A \cdot T_B \cdot V_B \cdot V_k}{\mathfrak{A}_B \cdot V_A}$$

3-мисол. Концентрацияси номаълум бўлган нитрат кислотани 250 мл ли колбага солиб, белгисигача дистилланган сув қўшиб суюлтирилган. Ҳосил бўлган эритманинг 25 мл ини титрлаш учун титри $T_{\text{NaOH} / \text{HNO}_3} = 0,06300$ г/мл бўлган NaOH эритмасидан 32 мл сарф бўлган. Намунадаги HNO_3 нинг граммлар ҳисобидаги миқдори (q_{HNO_3}) ҳисоблаб топилсин.

Ечиш. Бу масала қуйидаги пропорция ёрдамида ечилади:

$$\frac{V_k}{V_A} = \frac{250}{25} = 10$$

$$q_{\text{HNO}_3} = T_{\text{NaOH} / \text{HNO}_3} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_k}{V_A} = 0,06300 \cdot 32 \cdot 10 = 20,16 \text{ г.}$$

Тайёрланган эритмаларнинг нормаллигини ҳисоблаш.

Тайёрланган эритмаларнинг титрини ҳисоблаш учун тарозида тортилган массани олинган эритма ҳажмига бўлиш керак. Эритманинг титри билан нормаллиги ўзаро қуйидагича боғланган:

$$T = \frac{N \cdot \mathfrak{A}}{1000} \text{ г/мл ёки } N = \frac{T \cdot 1000}{\mathfrak{A}} \text{ экв/л.}$$

Эритманинг нормаллигини аниқлашда эритма титрини (T) 1 н. эритманинг титри (T_1) га бўлган нисбатидан фойдаланиш ҳам мумкин:

$$N = \frac{T}{T_1}$$

Масалан, Na_2CO_3 нинг тайёрланган эритмасининг титри $T = 0,005312$ г/мл, унинг 1 н. концентрацияли эритмасининг титри $T_1 = 53,0 : 1000 = 0,053$ г/мл, нормаллиги:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,005312}{0,05300} = 0,1002$$

4-мисол. HCl нинг 50 мл 2 н. эритмасини 0,3 н. га айлантириш учун қандай ҳажмгача суюлтириш керак?

Ечиш. Эритма ҳажмининг унинг нормаллигига кўпайтмаси эритманинг шу ҳажмидаги тегишли модданинг миллиграмм-эквивалентлар сонини кўрсатади. Агар эритма суюлтирилса унинг ҳажми ва нормаллиги ўзгаради, лекин ундаги эриган модданинг умумий миллиграмм-эквивалентлар миқдори ўзгармасдан қолади:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Мисолга татбиқ этсак:

$$V \cdot 0,3 = 50,0 \cdot 2$$

Бундан

$$V = \frac{50,0 \cdot 2}{0,3} = 333 \text{ мл}$$

Шундай қилиб, HCl нинг 2 н. 50 мл эритмасини 0,3 н. ли эритмага айлантириш учун эритманинг ҳажми 333 мл га етгунча сув билан суюлтириш керак.

5-мисол. 30 мл 0,2 н. эритмада эриган модда 1 н. эритманинг қанча ҳажмида бўлади?

Ечиш. Иккала эритмада ҳам эриган модданинг миқдори бир хил бўлгани учун улар ҳажмининг нормалликларига кўпайтмасининг қиймати ҳам бир хил бўлиши керак:

$$V \cdot 1 = 30 \cdot 0,2; \quad V = 6 \text{ мл}$$

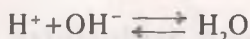
Нормаллиги маълум бўлган берилган эритма 1 н. эритманинг қанчасига эквивалент эканлигини топиш учун берилган эритманинг ҳажмини унинг нормаллигига кўпайтириш керак.

XI б о б

НЕЙТРАЛЛАШ УСУЛИ

2.26-§. НЕЙТРАЛЛАШ УСУЛИНИНГ МОҲИЯТИ

Бу усул эритмаларда кислота ва асосларнинг ўзаро таъсири реакциясига асосланган, бунда кучсиз диссоциланадиган сув молекулалари ҳосил бўлади:



Бу усул билан тўғри титрлашда элементларнинг миқдорини ёки кислота ва асосларнинг концентрациясини аниқлаш мумкин. Тест-кари ёки ўрин алмаштириш билан титрлаш асосан, тузлар, кучсиз кислота ва асослар миқдорини топишда қўлланилади. Кислота — асосли реакциялар водород ионининг концентрацияси ўзгариши

билан боради, шу сабабли водород ионининг концентрациясини $[H^+]$ аниқлаш кислота-асосли титрлашда катта аҳамиятга эга.

Нейтраллаш усулида нейтраллаш реакцияси билан боғлиқ бўлган бошқа ҳажмий аниқлашлар ҳам ўтказилади. Масалан, гидролизланиши натижасида кучли ишқорий муҳит ҳосил қиладиган ва шунинг учун ҳам кислоталар билан титрланадиган Na_2CO_3 ва $Na_2B_4O_7$ га ўхшаш баъзи тузларни, сувнинг қаттиқлигини, аммонийли тузларни, органик бирикмалар таркибидаги азот ва Ҳ. шундай аниқланади.

Нейтраллаш усулининг асосий иш эритмалари кислота (HCl ёки H_2SO_4) ва ишқор ($NaOH$ ёки KOH) эритмаларидир.

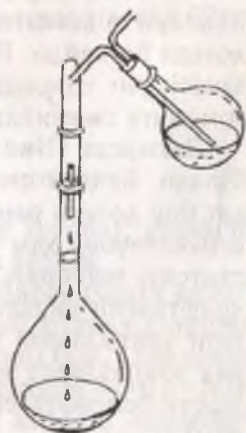
Саноатда сульфат ва хлорид кислоталар, ўювчи ишқорлар (натрий ва калий гидроксид) эритмаларининг, қуруқ ҳолдаги калий перманганат, натрий карбонат, натрий оксалат ва б. тузларнинг фиксаналлари чиқарилмоқда. Фиксаналлар жойлаштирилган идиш (ампула) сиртига уларнинг яроқлилиқ муддати ҳам ёзиб қўйилган бўлади.

Стандарт иш эритмалари тўғри сақланганда бир неча ой ишлатиш учун яроқли бўлади, бунда уларнинг концентрацияси ўзгармасдан туради.

Аналитик кимё лабораториясида ишлатиладиган титрланган эритмалар кўпинча фиксаналлардан тайёрланади. Фиксаналлар 1 л. аниқ 0,1 н. ёки 0,01 н эритма тайёрлаш учун керакли моддадан аниқ тортиб олинган миқдори ёки ўлчаб олинган ҳажми солинган ва оғзи кавшарланган шиша ампулалардир.

Фиксаналдан эритма тайёрлаш учун ампула сирти дастлаб оддий сув, сўнгра дистилланган сув билан яхшилаб ювилади. Шундан сўнг ампула очилади ва унинг ичидаги моддани тўкмасдан жуда эҳтиётлик билан ўлчов колбасига батамом ўтказилади. Бунинг учун 1000 мл ли ўлчов колбасига оддий воронка қўйилади. Сўнгра воронкага бўйни йўғон, учи ингичка ургич (боёк) қўйилади.

Ампуланинг бир томонини пастга қаратиб, унинг чуқурча жойи ўртасига секин урилади. Ампулани воронка ичида ушлаган ҳолда ургичдан фойдаланиб, ампуланинг иккинчи (яъни юқори) томонидаги чуқурчаси ҳам тешилади. Сўнгра модданинг ёки эритманинг ҳаммаси колбага ювгичдаги дистилланган сув билан яхшилаб ювиб туширилади. Ампула ичидаги модда эригандан сўнг колбадаги суюқлик ҳажми дистилланган сув қўшиб, колбанинг белгисигача етказилади, сўнгра колба оғзи тиқин билан беркитилади ва эритма яхшилаб чайқатилади (2.14-расм).

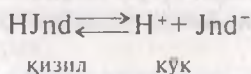


2.14-расм.
Фиксаналдан
эритма тайёрлаш

Кислота-асосли титрлашда эквивалентлик нуқтаси аниқланади. Маълумки, нейтраллаш реакциясидаги ўзгаришларни кўз билан кўриб бўлмайди. Шунинг учун эквивалентлик нуқтасини топишда титрланаётган эритмага мос келадиган бирор индикатор қўшишга тўғри келади. Эритманинг рН қиймати ўзгариши билан ўз рангини ўзгартириш хоссасига эга бўлган моддалар *индикаторлар* дейилади. Индикаторларнинг ранги кескин ўзгарадиган вақт титрлаш нуқтасининг охири дейилади. У қанча аниқ топилса, анализ натижаси шунча тўғри чиқади.

2.27-§. ИНДИКАТОРЛАРНИНГ ИОН НАЗАРИЯСИ

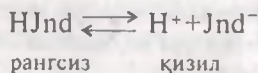
Бу назарияга асосан нейтраллаш усулининг индикаторлари диссоциланмаган молекулалари ва ионлари турли рангга эга бўлган кучсиз органик кислота ёки асослардир. Индикаторларнинг диссоциланиш тенгламасини умуман, шундай ёзиш мумкин (лакмус учун):



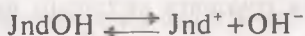
Лакмус сувда эриганда унинг диссоциланмаган молекулалари ионлари билан бирга эритмани оралиқ ранг, яъни бинафша рангга киритади. Агар лакмуснинг бинафша рангли эритмасига бир томчи кислота, масалан, HCl қўшилса, юқоридаги тенгламада кўрсатилган мувозанат чапга силжийди. Бошқача айтганда, киритилган H^+ ионлари эритмадаги Jnd^- — ионларининг кўп қисмини диссоциланмаган молекула HJnd ҳолида боғлайди ва эритма қизаради.

Аксинча, агар лакмус эритмасига ишқор қўшилса, унинг OH^- ионлари индикаторнинг H^+ ионларини диссоциланмаган H_2O ҳолида боғлайди. Натижада индикаторнинг диссоциланиш мувозанати ўнг томонга, яъни эритмада Jnd^- ионларининг кўпайиш томонига силжийди ва эритма кўкаради.

Лакмусда HJnd молекулалари ҳам, Jnd^- ионлари ҳам рангли бўлади. Бундай индикатор *икки рангли индикатор* дейилади. Фақат бир ҳолати рангли, иккинчиси эса рангсиз бўлган *бир рангли индикаторлар* ҳам бор. Уларга масалан, кислотали эритмаларда рангсиз, ишқорий эритмаларда эса қизил рангга эга бўлган фенолфталеин кирали. Бу индикатор кучсиз кислота бўлиб, кислотали эритмаларда унинг диссоциланмаган молекулалари, ишқорий эритмаларда эса ионлари кўп бўлади. Кўрилаётган назарияга асосан фенолфталеиннинг диссоциланиш жараёнини шундай ёзиш мумкин:



Индикаторларнинг ион назариясига биноан асос индикаторлар рангининг ўзгаришини ҳам худди шундай тушунтириш мумкин. Бундай индикаторларнинг диссоциланмаган молекулаларини JndOH , катионлар эса Jnd^+ билан белгиласак, индикаторнинг эритмада диссоцилланиш схемасини шундай ифодалаш мумкин:



Эритмага ишқор қўшилса, индикаторнинг диссоцилланиш мувозанати чапга силжийди ва эритма диссоциланмаган молекула JndOH рангига киради. Кислота қўшилганда (яъни OH^- ионлари боғланади) диссоциация мувозанати ўнга силжийди ва эритма Jnd^+ катионлари рангига киради. Демак, индикаторларнинг ион назарияси эритмага H^+ ёки OH^- ионлари киритилганда индикаторлар рангининг ўзгариш сабабларини содда ва яққол тушунтириб беради. Бу назариянинг афзаллиги яна шундаки, у индикаторлар рангининг ўзгаришини миқдорий жиҳатдан изоҳлаб беради.

Индикаторларнинг хромофор ва ион-хромофор назарияси. Юқорида келтирилган мулоҳазалар индикаторлар рангининг ўзгаришини тўлиқ тушунтира олмайди. Ҳозирги замон ион-хромофор назариясига мувофиқ индикаторлар молекулалари таркибида хромофор (ранг ёювчи) гуруҳлар ва таркибидаги атомлар орасида кетма-кет ёки оралаб келадиган қўшбоғлар бўлади.

Хромофорлар жумласига $\text{O} = \text{N} - \text{OH}$ группасига айлана оладиган нитрогруппа $\text{O} = \text{N} = \text{O}$ ва маълум шароитда $= \text{N} - \text{NH}$ группига айланадиган азогруппа $-\text{N} = \text{N} -$ киради. Хиноид группа энг муҳим хромофордир. Унинг бензол ядросидан ҳосил бўлиши:

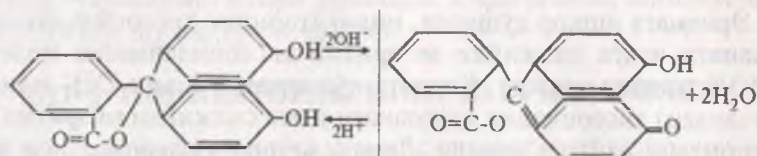


Хромофор назарияга асосан у (хромофор группа), кўпинча, индикаторлар рангининг ўзгаришига сабабчи бўлади.

Бу ерда шуни айтиш керакки, бирикмани бирор рангга киритмайдиган, хромофорлар билан бирга иштирок этганда уларнинг таъсирини кучайтирадиган бошқа группалар ҳам бор, улар *ауксохром*лар дейилади. Энг муҳим ауксохром группаларга $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ радикаллари киради. Хромофор назариясига асосан индикатор рангининг ўзгариши изомер ўзгаришга, яъни молекула ичидаги атомларнинг қайта группаланишига асосланган.

2.28-§. ИНДИКАТОРЛАР РАНГИНИНГ ЎЗГАРИШ СОҲАЛАРИ

Аналитик практикада энг кўп ишлатиладиган индикаторлардан фенолфталеинни кўриб чиқамиз. Фенолфталеин кислотали бир рангли индикатор бўлиб, молекуласидаги учта бензол ҳалқаларидан бири хиноид группага айланади ва эритмада мувозанат қарор топади:



Эритманинг $pH > 8$ бўлганда унинг молекуласида хиноид группа бўлмайди. Шунинг учун бу шароитда у рангсиз бўлади. Агар фенолфталеинга ишқор таъсир қилинса, $pH-8-10$ да хиноид группа пайдо бўлади ва индикатор қизил рангга киради.

Битта рангли шаклдан иккинчисига ўтиш оралиғи pH қийматининг аниқ ўзгариши билан содир бўлади. Бу индикатор рангининг ўзгариш оралиғи дейилади. Индикаторларнинг диссоциланиш константасини билсак, унинг ранг ўзгариш оралиғини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$K_{HJnd} = \frac{[H^+][Jnd^-]}{[HJnd]} \quad (1)$$

тенглама (1) ни $[H^+]$ га нисбатан ёзсак:

$$[H^+] = K_{HJnd} \cdot \frac{[HJnd]}{[Jnd^-]}$$

бу тенгламани $(-\lg)$ га кўпайтурсак:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{HJnd} - \lg \frac{[HJnd]}{[Jnd^-]}$$

ва, ниҳоят,

$$pH = pK + \lg \frac{[HJnd]}{[Jnd^-]} \quad (2)$$

бу ерда $pK = -\lg K$ индикаторнинг куч кўрсаткичи. Тенглама (2) индикаторлар назариясининг асосий тенгламаси бўлиб, индикаторнинг ранги билан эритманинг pH қиймати орасидаги муносабатни ифодалайди.

$\frac{[HJnd]}{[Jnd^-]}$ нисбатнинг иккала шакли ҳам турлича рангга эга бўлади.

Кўзимизнинг ранг сезиш қобилияти чеклангандир; шу сабабли индикаторнинг рангли шаклларида бирининг концентрацияси иккинчи шаклиникидан 10 марта кўп бўлса, эритмада иккинчи шаклнинг борлигини кўзимиз сезмайди. Шунинг учун исталган индикаторнинг ранги рН нинг ҳар қандай ўзгаришида ҳам ўзгаравермай, балки рН нинг маълум қийматлари оралиғида ўзгаради ва бу индикатор рангининг ўзгариш оралиғи дейилади. Шундай қилиб, индикатор рангининг ўзгариш оралиғи одатда унинг рН қийматидан у ёки бу томонга бир бирликка сурилади, яъни ўзгариш соҳаси $pH = pK \pm 1$. Масалан, фенолфталеиннинг диссоциланиш константаси $K = 10^{-9}$ бўлганлигидан ранг ўзгариш чегараси $pH = 8-10$ оралиғида бўлиши керак ва ҳақиқатан ҳам шундай бўлади.

2.29-§. ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИҚЛАРИ

Кислота-асосли титрлашда индикаторлар назарияси билан танишиб чиқдик. Титрлашда эквивалентлик нуқтасидаги рН нинг қиймати реакцияга киришаётган кислота ва асоснинг табиатига, уларнинг концентрациясига боғлиқ. Аксари ҳолларда титрлаш жараёнида ҳосил бўладиган тузнинг гидролизланишига боғлиқ равишда эквивалентлик нуқтаси кислотали ёки ишқорий муҳитда ҳам бўлади. Шунинг учун ҳар қайси ҳолда шу титрлашнинг эквивалентлик нуқтаси яқинидаги ёки эквивалентлик нуқтасининг ўзидаги рН қийматида ўз рангини ўзгартирадиган индикатор танлаш муҳим аҳамият касб этади.

Кислота-асосли титрлаш жараёни график шаклда ифодаланади. Бу эгри чизиқ нейтраллашнинг турли ҳолатларида, титрланадиган модда эритмасига кислота ёки асоснинг стандарт ишчи эритмасини қўшиш жараёнида унинг рН қиймати ўзгаришини ифодалайди ва *титрлаш эгри чизиқлари* деб аталади.

Титрлаш эгри чизиқлари титрлашнинг турли ҳолатларида эритманинг рН қиймати ўзгаришини, нейтраллаш жараёнига ҳароратнинг, ўзаро таъсир этувчи моддалар концентрациясининг таъсирини, титрлашнинг охириги нуқтасини кўрсатиб, титрлаш учун индикатор танлашга имкон беради.

Титрлашда эгри чизиқнинг шакли титрланадиган ва стандарт ишчи эритманинг ўзаро таъсир хусусияти билан аниқланади. Кислота-асосли титрлаш турли хил эгри чизиқлар билан ифодаланиши мумкин.

Титрлаш эгри чизиқларида эквивалентлик нуқтасида ва титрлаш охирида рН нинг ғоят кескин ўзгариши («сакраш») кузатилади. Бундай кескин ўзгаришда эритманинг ранги ҳам ўзгаради.

Титрлаш эгри чизиғининг титрлашдан олдинги, эквивалентлик нуқтасигача, эквивалентлик нуқтасидаги ва эквивалентлик нуқтасидан кейинги нуқталари асосий нуқталар ҳисобланади.

Титрлашдан олдин титрланадиган эритманинг рН қиймати унинг концентрациясига, диссоциланиш константасига ёки гидролизланиш константасига боғлиқ бўлади.

Кучли кислота ёки асос эритмаларининг рН қиймати уларнинг концентрациясига деярли тенг бўлади, чунки улар ионга тўлиқ диссоциланган. Титрлангандан кейин $[H^+]$ фақат титрланмасдан қолган кислота ёки асоснинг концентрациясига боғлиқ бўлади, чунки ҳосил бўлган туз гидролизланмайди ва рН қийматига таъсир қилмайди.

Кучсиз кислота ёки асос эритмасининг рН қиймати эритманинг концентрациясидан ташқари унинг диссоциланиш константасига ва гидролизланадиган тузлар эритмаларининг гидролизланиш даражасига боғлиқ бўлади. Эквивалентлик нуқтасида эритманинг муҳити рН ҳосил бўлган тузларнинг хоссасига ва эквивалентлик нуқтасидан кейин қўшилган реактивнинг ортиқчасига боғлиқ бўлади.

2.30-§. КУЧЛИ КИСЛОТАЛАРНИ КУЧЛИ ИШҚОР БИЛАН ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИҚЛАРИ

Титрлаш чизигини тузиш усулини кучли кислоталарни кучли ишқорлар билан титрлаш мисолида кўриб чиқамиз. Масалан, HCl нинг 100 мл 0,1 н эритмаси $NaOH$ нинг 0,1 н. эритмаси билан титрланади, дейлик. Аввало титрлашнинг турли пайтидаги эритманинг рН ини ҳисоблаб топамиз. Кучли кислота ёки ишқорлар эритмасининг рН ни ҳисоблашда (улар ҳозирги тушунчаларга биноан эритмада амалда тўла диссоциланган бўлади) H^+ ёки OH^- ионларининг концентрациясини кислотанинг (ёки ишқорнинг) умумий концентрациясига тенглаш мумкин.

Титрлашдан олдин HCl нинг 0,1 н. эритмаси берилган бўлиб, унинг рН и 1 га тенг:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HCl} = -\lg \cdot 10^{-1} = 1$$

Энди HCl нинг 100 мл 0,1 н эритмасига $NaOH$ нинг 0,1 н эритмасидан 50, 90,99, 99,1 мл қўшамиз. 50 мл 0,1 н $NaOH$ эритмасидан қўшилганда нейтралланмаган 50% HCl қолади; 90 мл $NaOH$ қўшилганда — 10% HCl ; 99 мл $NaOH$ қўшилганда 1% HCl , 99,9 мл $NaOH$ қўшилганда 0,1% HCl қолади. Титрлаш учун олинган 100 мл HCl нинг ҳажми қўшилган $NaOH$ эритмаси ҳисобига ўзгаради: 50 мл $NaOH$ қўшилганда 150 мл гача, 90 мл $NaOH$ қўшилганда 190 мл гача, 99 мл $NaOH$ қўшилганда 199 мл гача, 99,9 мл $NaOH$ қўшилганда 199,9 мл гача ортади. Ҳосил бўлган эритманинг H^+ ионлари концентрацияси ва рН и ҳам ўзгаради.

Аниқланадиган модданинг концентрациясини C_{HCl} титрлаш жараёнида аниқлаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot N_{\text{HCl}}$$

бу ерда V_{HCl} титрланадиган модданинг ҳажми, мл; N_{HCl} — унинг нормаллиги;

V_{NaOH} — титрланган (стандарт) эритманинг аниқланадиган эритмага қўшилган ҳажми, мл.

HCl нинг ярмини нейтраллашда хлорид кислотанинг концентрацияси 50 билан 150 орасидаги нисбатга тенг миқдорда ўзгаради, яъни:

$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{50}{150} \cdot 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg [\text{H}^+] = 2 - \lg 3,3 = 1,5$$

pH эквивалентлик нуқтасидан бир оз олдинги, бошқа ҳолатлар учун қуйидагича ифодаланади:

$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{10}{190} \cdot 0,1 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg [\text{H}^+] = 3 - \lg 5,3 = 2,3$$

$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{1}{199} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg [\text{H}^+] = 4 - \lg 5 = 3,3$$

$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{0,1}{199,9} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg [\text{H}^+] = 5 - \lg 5 = 4,3$$

Титрлашга олинган 100 мл HCl га шу нормалликдаги NaOH эритмасидан 100 мл қўшилганда эритмадаги кислотага эквивалент миқдорда ишқор қўшилган бўлади, яъни эквивалентлик нуқтасига эришилади. Бу пайтда эритмада фақат реакция натижасида ҳосил бўлган туз NaCl бўлади. Бу туз гидролизланмагани учун эритманинг pH и 7 га тенг бўлади. Худди шу пайтда титрлашни тамомлаш лозим. Лекин кислотани ишқор билан титрлашда pH нинг ўзгаришини кузатиб бориш учун ҳисоблашни ортиқча NaOH қўшилгунча давом эттираимиз.

Ишқор эквивалентлик нуқтасидан кейин 0,1 мл ортиқча, яъни 100,1 мл қўшилган бўлсин; NaOH нинг концентрацияси HCl ники каби бўлгани учун ортиқча қўшилган (0,1 мл) ишқор OH^- ионларини ҳосил қилади.

Унда:

$$C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] = \frac{0,1}{200,1} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = 5 - \lg 5 = 4,3 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,3 = 9,7$$

101 ва 110 мл NaOH эритмасидан қўшилганда:

$$C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] = \frac{1}{201} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = 4 - \lg 5 = 3,3 \quad \text{pH} = 14 - 3,3 = 10,7$$

$$C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] = \frac{10}{210} \cdot 0,1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = 3 - \lg 4,8 = 2,3 \quad \text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$$

Олинган натижалар 20-жадвалда таққосланган ҳамда 2.15-расмда эгри чизиқ шаклида ифодаланган.

20-жадвал

HCl нинг 100 мл 0,1 н. эритмасини NaOH нинг 0,1 н. эритмаси билан ёки (аксинча) титрлашда pH нинг ўзгариш тартиби

Қўшилган NaOH нинг миқдори, мл.	Қолган HCl миқдори, мл.	$[\text{H}^+]$	pH	$[\text{OH}^-]$	pOH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta C}$
0	100	10^{-1}	1	10^{-13}	1	—
50	50	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,5	$3,0 \cdot 10^{-13}$	12,5	$\frac{0,5}{50} = 0,01$
90	10	$5,3 \cdot 10^{-3}$	2,3	$1,9 \cdot 10^{-12}$	11,7	$\frac{0,8}{40} = 0,02$
99	1	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	$\frac{1}{9} = 0,11$
99,9	0,1	$5 \cdot 10^{-5}$	4,3	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
100	0	10^{-7}	7	$1 \cdot 10^{-7}$	7	$\frac{27}{0,1} = 2,7$
100,1	0,1 ортиқча NaOH	$5 \cdot 10^{-5}$	9,7	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,3	$\frac{2,7}{0,1} = 2,7$
101	1,0 ортиқча NaOH	$5 \cdot 10^{-4}$	10,7	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
110	10 ортиқча NaOH	$4,8 \cdot 10^{-3}$	11,7	$4,8 \cdot 10^{-3}$	2,3	$\frac{1}{9} = 0,11$

Титрлаш эгри чизигини ясаш учун абсиссалар ўқига ишчи эритма NaOH нинг қўшилган мл ҳисобидаги миқдори, ординаталар ўқига эса pH нинг қийматлари қўйилади.

2.15-рasm кўриниб туриптики, титрлашнинг бошида 90 мл NaOH эритмаси хлорид кислотага қўшилганда pH қиймати жуда кам ўзгаради; қолган 10 мл NaOH эритмаси қўшилганда, яъни эквивалентлик нуқтасига яқинлашган сари pH қиймати кескин-



2.15-расм. HCl нинг 100 мл 0,1 н эритмасини NaOH нинг 9,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиги.

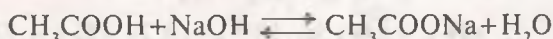
роқ ортади. Бу вақтда эгри чизик кескин пасаяди, бу ҳол хлорид кислотанинг ҳаммаси нейтралланиб бўлганини кўрсатади. Шундан кейин NaOH эритмаси қўшилганда pH қиймати аввал кескин, сўнгра секин ўзгаради.

Расмдан HCl ва NaOH эритмаларининг концентрацияси 0,1 н бўлганда pH қиймати эквивалентлик нуқтасида 4,6 дан 10,0 гача ўзгариши кўриниб турипти. Титрлаш жараёнида pH қийматининг ўзгаришига кўра ранг ўзгариш соҳасида (pH 4,0 дан 10,0 гача) метилоранж, метил қизил, лакмус ва фенолфталеин каби индикаторлардан фойдаланиш мумкин. Улардан фойдаланилганда титрлашдаги хато 0,3% дан ошмайди, яъни анализда йўл қўйиладиган хатолар унча катта бўлмайди.

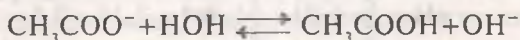
Титрлашда pH нинг қандай ўзгаришини кўрсатадиган шунга ўхшаш эгри чизиклар *титрлаш эгри чизиклари* деб аталади.

2.31-§. КУЧСИЗ КИСЛОТАНИ КУЧЛИ ИШҚОР БИЛАН ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИҚЛАРИ

Мисол тариқасида ушбу реакцияни кўриб чиқамиз:



Эквивалентлик нуқтасида муҳит реакцияси CH_3COOH нинг гидролизланиши туфайли ишқорий бўлади:



Масалан, CH_3COOH нинг 100 мл 0,1 н. эритмасини NaOH нинг 0,1 н. эритмаси билан титрлайлик. Бу ҳолда pH нинг қийматини ҳисоблашда H^+ ионларининг концентрациясини эритмадаги кислотанинг умумий концентрацияга тенг деб олиш мумкин эмас, чунки

кислотанинг кўп қисми эритмада диссоциланмаган молекулалар ҳолида бўлади ва озгинасигина диссоциаланиб, H^+ ионларини беради.

Шунинг учун бу ерда рН ни ҳисоблашда берилган кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси тенгламасидан фойдаланилади:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}; \quad K_{CH_3COOH} = 1,86 \cdot 10^{-5} \quad (1)$$

Сирка кислота $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ тенглама бўйича қисман диссоциланган бўлади. Тенгламадан кўриниб туриптики, ҳар бир H^+ ионига битта CH_3COO^- иони тўғри келади. Демак, уларнинг концентрацияси ўзаро тенг:

$$[CH_3COO^-] = [H^+]$$

Сирка кислотанинг диссоциланиш даражаси жуда кичик бўлгани учун

$$[CH_3COOH] = C_{\text{кисл.}}$$

деб ҳисоблаш мумкин. Бу ерда $C_{\text{кисл.}}$ эритмадаги сирка кислотанинг умумий концентрацияси бўлиб, ушбу мисолда 0,1 М га тенг.

Тенглама (1) дан

$$[H^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{кисл.}}$$

ёки

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{кисл.}}} \quad (2)$$

Тенглама (2) ни логарифмлаб ва иккала томонини (-1) га кўпайтириб, қуйидаги тенгламани оламиз:

$$-\lg[H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}}$$

ёки

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}}$$

Бу ерда $pK_{\text{кисл.}} = -\lg K_{\text{кисл.}}$ кислотанинг куч кўрсаткичи,

$$pH = -\frac{1}{2} \lg 1,86 \cdot 10^{-5} = -(0,27 - 5) = 4,73 \quad (3)$$

формула (3) га асосан:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,73 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,37 + 0,5 = 2,87$$

Сирка кислотанинг 0,1 н. эритмасини титрлаш эгри чизиғининг бошланиш нуқтасидаги рН нинг қиймати 2,87 га тенг бўлади.

Энди титрлаш эгри чизиғининг оралиқ нуқталарини ҳисоблаб топишда ишлатиладиган формулаларни чиқарамиз. Бу нуқталар

титрланаётган кислота умумий миқдорининг бир қисми титрланган, яъни тузга айланган пайтга тўғри келади. Демак, бу пайтда эритмада эркин ҳолдаги кислота (CH_3COOH) ва унинг тузи CH_3COONa бўлади. Бундай эритмаларнинг pH ини ҳисоблаб топиш учун сирка кислотанинг диссоцилланиш константаси тенгламасини $[\text{H}^+]$ ионига нисбатан ечамиз:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Лекин CH_3COOH кучсиз кислота ва унинг деярли ҳаммаси эритмада диссоцилланмаган молекула CH_3COOH ҳолида қолади. Шунинг учун диссоцилланмаган молекулаларнинг концентрациясини эритмадаги кислотанинг умумий концентрациясига тенг деб олиш мумкин, яъни:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{кисл.}}$$

Иккинчи томонидан, CH_3COONa тузи тўлиқ диссоциллангани, сирка кислота эса жуда оз диссоциллангани учун эритмадаги CH_3COO^- ионларининг деярли ҳаммаси тузнинг диссоцилланишидан ҳосил бўлади ва тузнинг диссоцилланган ҳар бир молекуласи биттадан CH_3COO^- ионини ҳосил қилади, дейиш мумкин. Бундан, анионларнинг концентрациясини тузнинг умумий концентрациясига тенг деб олиш мумкин:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{кисл.}}$$

Айтилганларни ҳисобга олиб, юқоридаги тенгламани $[\text{H}^+]$ га нисбатан ёзамиз:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{туз.}}} \quad (\text{a})$$

(a) тенгламани логарифмлаб, ишораларини тескарига ўзгартирсак:

$$\begin{aligned} -\lg[\text{H}^+] &= -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{туз.}}} \\ \text{pH} &= \text{p}K - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{туз.}}} \end{aligned} \quad (4)$$

Титрланадиган сирка кислотага 50, 90, 99, 99,8; 99,9 мл 1 н NaOH қўшилганда эритмада CH_3COONa ҳам ҳосил бўлади ва у эритмадаги сирка кислота билан буфер аралашма ҳосил қилади.

Ҳосил бўлган эритмада H^+ ионининг концентрациясини формула (4) дан фойдаланиб аниқлаймиз:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{50}{100} \cdot 0,1 + \lg \frac{50}{100} \cdot 0,1$$

$$\text{pH} = 4,74$$

90 мл NaOH қушилганда:

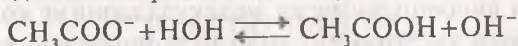
$$pH = pK_{\text{кисл.}}$$

$$pH = 4,74 - \lg \frac{10}{100} \cdot 0,1 + \lg \frac{90}{100} \cdot 0,1 = 4,74 + 2 - 1,05 = 5,69$$

99,9 мл NaOH қушилганда:

$$pH = 4,74 - \lg \frac{0,1}{99,9} \cdot 0,1 = 4,74 - (-3) = 7,74$$

Энди эквивалентлик нуқтасидаги pH ни ҳисоблашда фойдаланиладиган формулани чиқарамиз. Эритмада CH_3COONa тузи бўлиб, у қуйидагича гидролизланган бўлади:



Бу қайтар реакция, массалар таъсири қонунини татбиқ этсак:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (4)$$

ёки

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (5)$$

Бу ерда $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ кўпайтма доимий сон бўлиб, гидролиз константаси дейилади ва $K_{\text{гидр}}$ билан белгиланади.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

$[\text{OH}^-]$ қийматини (5) тенгламага қўйиб чиқамиз:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 10^{-14}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = K_{\text{гидр}}$$

Лекин

$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$ каср $K_{\text{кисл.}}$ га тескари миқдордир ва у $1 : K_{\text{кисл.}}$ га тенг.

$$\text{Демак, } K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}} \quad (6)$$

Реакциянинг ионли тенгламасига биноан гидролизда битта H^+ иони пайдо бўлиши билан битта молекула CH_3COOH ҳосил бўлади, бундан $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-]$. Шу билан бир вақтда CH_3COOH

диссоциланиб, жуда кам CH_3COO^- ионларини бергани учун $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{туз}}$ деб қабул қилиш мумкин.

Унда (6) тенгламадан қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{туз}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}}; \quad \text{OH}^- = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{туз}}}{K_{\text{кисл.}}}} \quad (7)$$

Бу қийматни логарифмлаб ва логарифмларнинг ишорасини тескарига алмаштирсак:

$$-\lg[\text{OH}^-] = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}} \quad (8)$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}}$$

CH_3COOH нинг 0,1 н. эритмасини NaOH нинг 0,1 н. эритмаси билан титрлашда эквивалентлик нуқтасидаги pH ни юқоридаги формула ёрдамида ҳисоблаб чиқамиз:

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,74}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 7 + 2,37 - 0,5 = 8,87$$

Кучсиз кислотани кучли асос билан: сирка кислотани ўувчи натрий эритмаси билан титрлаганда эквивалентлик нуқтаси нейтралланиш нуқтаси билан мос тушмайди ва бу нуқта ишқорий муҳитга ($\text{pH}=8,87$) тўғри келади. Ортиқча миқдорда ишқор қўшилса, титрланаётган модданинг муҳити эритма таркибидаги эркин ҳолатдаги NaOH миқдори билан белгиланади, 0,1 н. NaOH 0,1; 0,2; 1,0 ва 10 мл миқдорда ортиқча қўшилса OH^- ионларининг концентрацияси мос равишда қуйдагиларга тенг бўлади:

$$\frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$\frac{0,2}{100} \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$\frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$\frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

Юқорида келтирилган $[\text{OH}^-]$ қийматларига мос келадиган водород ионларининг концентрацияси ва эритманинг pH қиймати қуйидагиларга тенг:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{ион/л};$$

$$\text{pH} = 10$$

$$[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ г} \cdot \text{ион/л};$$

$$\text{pH} = 10,5$$

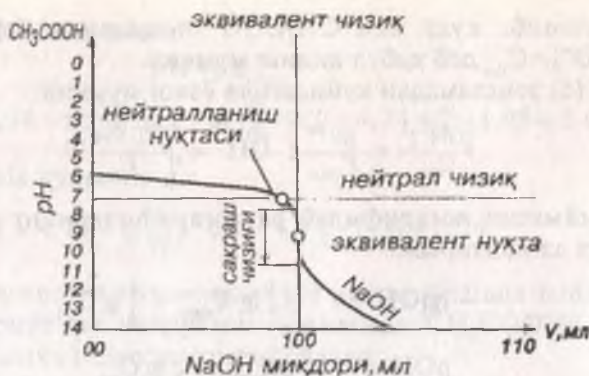
$$[\text{H}^+] = 10^{-11} \text{ г} \cdot \text{ион/л};$$

$$\text{pH} = 11$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ г} \cdot \text{ион/л};$$

$$\text{pH} = 12$$

pH нинг ҳисоблаб топилган қийматлари 21-жадвалда келтирилган. Шу қийматлар асосида титрлаш эгри чизиғи чизилган.



2.16-расм. CH_3COOH нинг 0,1 н эритмасини NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи.

Титрлаш эгри чизиғида сакраш интервали (2.16-расм) $\text{pH}=7,8$ дан бошланади ва $\text{pH}=10,0$ да тугалланади.

21-жадвал

CH_3COOH нинг 100 мл 0,1 н эритмасини NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан титрлашда pH нинг ўзгариш тартиби

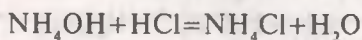
Қўшилган NaOH мл.	Ортиқча CH_3COOH , мл.	$[\text{H}^+]$	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta C}$
0	100	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87	—
50	50	$1,82 \cdot 10^{-5}$	4,74	$\frac{1,87}{50} = 0,037$
90	10	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,69	$\frac{0,05}{40} = 0,022$
99	1	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74	$\frac{1,05}{9} = 0,117$
99,8	0,2	$3,6 \cdot 10^{-8}$	7,44	$\frac{0,70}{0,60} = 0,9$
99,9	0,1	$1,82 \cdot 10^{-8}$	7,74	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
100	0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87	$\frac{1,113}{0,1} = 11,3$
100,1	0,1 ортиқча NaOH	10^{-10}	10	$\frac{1,15}{0,1} = 11,3$
100,2	0,2 ортиқча NaOH	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,3	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
101	1 ортиқча NaOH	10^{-11}	11,0	$\frac{0,7}{0,8} = 0,9$
110	10 ортиқча NaOH	10^{-12}	12	$\frac{1}{9} = 0,11$

Эквивалентлик нуқтасида муҳит ишқорий ($pH=8,87$) бўлади. Бу ҳолда $pH=7,0$ да рангини ўзгартирадиган индикаторлар, масалан, фенолфталеин ишлатиш керак.

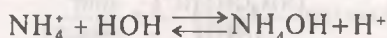
Титрланаётган кислота қанча кучсиз бўлса, титрлаш эгри чизигида pH нинг кескин ўзгариши ҳам шунча кичик бўлади.

2.32-§. КУЧСИЗ АСОСНИ КУЧЛИ КИСЛОТА БИЛАН ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИҚЛАРИ

Кучсиз асосни кучли кислота билан титрлаганда эквивалентлик нуқтасида муҳит реакцияси кислотали бўлиб, pH 7 дан кичик бўлади:



Ҳосил бўлган тузнинг гидролизланиши натижасида эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ошади:



Фараз қилайлик, NH_4OH нинг 100 мл 0,1 н. эритмасида $K=1,8 \cdot 10^{-5}$; у HCl нинг 0,1 н. эритмаси билан титрланади. Титрлашнинг бошида эритмада кучсиз асос NH_4OH нинг 0,1 н. эритмаси бўлиб, унинг pH и қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{асос} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-]; \text{ ва } [NH_4OH] = C_{асос}$$

$$\text{бўлгани учун } [OH^-] = \sqrt{K_{асос} \cdot C_{асос}}$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{асос} - \frac{1}{2} \lg C_{асос} \quad (1)$$

бундан:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_{асос} + \frac{1}{2} \lg C_{асос} \quad (2)$$

(2) формулани чиқариш жараёнида олинган (1) формула кучсиз кислоталар учун чиқарилган

$$pH = \frac{1}{2} pK_{кисл.} - \frac{1}{2} \lg C_{кисл.}$$

формулага жуда ўхшайди. Фарқи фақат шундаки, бу ерда pH қийматининг ўрнига pOH қиймати топилади. Титрлашнинг бошқа оралиқ нуқталарини ва эквивалентлик нуқтасини ҳисоблашда ҳам худди шундай бўлади. Тегишли формулаларни чиқариш усуллари юқорида баён қилинган усулларга айнан ўхшайди.

Титрлашнинг оралиқ нуқталарида эритмада эркин ҳолдаги титрланмаган асос NH_4OH билан бирга реакция натижасида ҳосил бўлган туз NH_4Cl ҳам бўлади. Шунинг учун:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{асос}} - \lg \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}}$$

ва

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{асос}} + \lg \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}}$$

Эквивалентлик нуқтасида эритмада гидролизланадиган туз бўлса,



гидролиз константаси тенгламасидан:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{асос}}}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{асос}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}}$$

$$\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = -\lg K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 - \lg 1,8$$

$$\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 - 0,26 = 4,74$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,74 + \frac{1}{2} \lg 0,1$$

$$\text{pH} = 14 - 2,37 - 0,50$$

$$\text{pH} = 11,3$$

Демак, 0,1 н. NH_4OH нинг муҳити $\text{pH} = 11,3$.

Шунга эътибор бериш керакки, бу формула кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузлар эритмаларининг pH ини ҳисоблашдаги олдинги чиқарилган формуладан фарқ қилади. Аввалги ҳолда pH қиймати 7 дан катта бўлиши керак бўлгани учун $\frac{1}{2} \text{p}K$ ва $\frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}}$ қийматлар 7 га қўшилар эди, бу ҳолда эса pH 7 дан кичик ва шунинг учун кўрсатилган қийматлар 7 дан айирилади.

Титрлашнинг ортиқча HCl қўшилган пайтга тўғри келадиган нуқталари учун pH нинг қиймати унинг эритмадаги умумий концентрациясидан бизга маълум бўлган олдинги усул билан ҳисоблаб топилади.

Титрлаш эгри чизигини ҳисоблаш. 22-жадвалда NH_4OH эритмасини HCl эритмаси билан титрлашда pH қийматининг ўзгариши, 2.17-расмда эса шу қийматлар асосида ясалган титрлаш эгри чизиғи келтирилган.

NH_4OH нинг 100 мл 0,1 н. эритмасини HCl нинг 0,1 н. эритмаси билан титрлаганда pH қийматининг ўзгариши

Қушилган NH_4OH , мл.	Қолган NH_4OH , %	Ҳисоблаш	pH
0	100	$\text{pH} = 14 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1$	11,3
65	35	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 35 - \lg 65$	9,02
90	10	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 10 - \lg 90$	8,37
99	1	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 1 - \lg 99$	7,25
99,9	0,1	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 0,1 - \lg 99,9$	6,24
100	—	$\text{pH} = 7 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1$	5,12
100,1	0,1 HCl ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-4}$	4,0
101,0	1,0 ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-3}$	3,0
110,0	10 ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-2}$	2,0
200,0	100 ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-1}$	1

22-жадвалдан ва 2.17 расмдан кўринадики: а) эквивалентлик нуқтаси кислотали эритма соҳасида ётади ($\text{pH} = 5,12$); б) pH нинг кескин ўзгариш чегараси $\text{pH} = 6,24$ билан $\text{pH} = 4,0$ оралиғида, яъни 2,24 pH бирлигига тенг, ўувчи натрийнинг 0,1 н. эритмасини хлорид кислотанинг 0,1 н. эритмаси билан титрлаганда эса pH нинг қиймати 6 га тенг эди.

Демак, титрланаётган асос қанча кучсиз бўлса, титрлаш эгри чизиғида pH нинг кескин ўзгариш соҳаси шунча кичик ва шу титрлашда ишлатилиши мумкин бўлган индикаторларни танлаш ҳам шунча чекланган бўлади. $K < 10^{-7}$ бўлган жуда кучсиз асосларни, шунинг-



2.17-расм. NH_4OH нинг 0,1 н эритмасини HCl нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи.

дек, жуда кучсиз кислоталарни уларда рН кескин ўзгармагани учун аниқ титрлаб бўлмайди. Кўрилатган титрлашга рТ қиймати 6,25 дан 4,0 гача бўлган барча индикаторларни ишлатиш мумкин. Масалан, метилоранж ($pT=4,0$) ва метилрот ($pT=5,5$) билан титрлаш мумкин, лекин фенолфталеин билан ($pT=9,0$) титрлаб бўлмайди.

Титрлаш эгри чизиқларидан қуйидаги муҳим хулосани чиқариш мумкин: эритманинг рН қиймати ўзгариши титрлашнинг турли ҳолатларини кузатишга имкон беради, нейтраллаш реакциясининг миқдорий жиҳатдан йўналаётганини кузатишни, аналитик аниқлашларнинг, титрлаш охирининг ва индикаторларни тўғри танлаш қондасини белгилашнинг, эквивалентлик нуқтасини қайд қилишнинг аниқлигини таъминлайди.

XII б о б

НЕЙТРАЛЛАШ УСУЛИГА ДОИР ЛАБОРАТОРИЯ МАШҒУЛОТЛАРИ

2.33-§. КИСЛОТА-АСОСЛИ ТИТРЛАШ УЧУН СТАНДАРТ ИШЧИ ЭРИТМАЛАРНИ ТАЙЁРЛАШ

Текшириладиган модда сифатида кимёвий аниқ таркибдаги ҳар хил бирикмалар ишлатилади. Кислота ёки асос бир-бири билан аниқ стехиометрик нисбатда реакцияга киришади. Турли кислоталар эритмаларини аниқлаш учун кислота-асосли титрлашда асосий эритмани, масалан ишқорларнинг титрланган эритмасини тайёрлаш керак, бунинг учун стандарт ишчи эритма сифатида оксалат кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ дан фойдаланилади. Бу кислота қаттиқ кристалл модда бўлиб, аниқ формулага эга, сувдаги эритмасини узоқ сақлаш мумкин. Керакли нормалликдаги эритма тайёрлашда қаттиқ кислота аналитик тарозида тортиб олинади ва ўлчов колбасида эритилади.

2.34-§. СТАНДАРТ МОДДАЛАРГА (ИШЧИ ЭРИТМАЛАРГА) ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Бу талаблар қуйидагилардан иборат:

1. Модда кимёвий тоза бўлиши, яъни таркибида бегона қўшимчалар (0,05—0,10% гача) бўлмаслиги керак.
2. Модданинг таркиби унинг формуласига тўла мос келиши лозим. Масалан, кристаллгидратларнинг формуласида қанча сув кўрсатилган бўлса, уларнинг таркибида ҳам шунча сув бўлиши керак.
3. Модда қуруқ ҳолда сақланганда ҳам, эритма ҳолида сақланганда ҳам барқарор бўлиши зарур.
4. Модданинг грамм-эквивалент қиймати мумкин қадар катта бўлгани яхши, чунки бу эритманинг нормаллигини аниқ топишга имкон беради.

Кўрсатилган талабларга жавоб берадиган моддалар бошлан-
ғич (стандарт) моддалар деб аталади.

Стандарт ишчи эритмани тайёрлашни оксалат кислота мисо-
лида кўриб чиқамиз.

Дастлаб 250 мл ҳажмда оксалат кислотанинг 0,1 н. эритмасини
тайёрлаш учун қанча миқдор кислота олинishi кераклигини аниқ-
лаймиз:

$$\frac{m}{\mathfrak{E}} = \frac{V \cdot N}{1000}; \quad m = \frac{V \cdot N \cdot \mathfrak{E}}{1000},$$

бу ерда оксалат кислотанинг грамм-эквиваленти қуйидагича бўлади:

$$\mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ г}$$

$$m = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 63,04}{1000} = 1,575 \text{ г}$$

Шунча миқдор кислота аналитик тарозида аниқ тортиб олина-
ди ва уни воронка орқали 250 мл ҳажмли ўлчов колбасига солиб,
колбани ярмигача дистилланган сув қўшилади ва айланма ҳаракат
билан эриб кетгунча чайқатилади. Сўнгра колба белгисини кўз би-
лан бир хил баландликда ушлаб туриб, суюқлик менискининг пастки
қисми колбанинг белгисига теккунча сувни томчилатиб қўшилади.
Колбани чайқатиш йўли билан унинг ичидаги суюқлик аралашти-
рилади. Шундай қилиб, олинган тортимдан ($\approx 1,5757 \text{ г}$) 250 мл ҳажм-
ли ўлчов колбасида $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмаси тайёрланади.

Тайёрланган оксалат кислотанинг титрини аниқлаймиз:

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{H}_2\text{O}}{1000}$$

Бундан:

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{\mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

$$q_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{q_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$q_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ — оксалат кислотанинг олинган торtimi, г.;

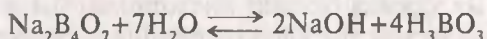
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ — олинган тортим эритилган сувнинг ҳажми, мл.

2.35-§. БУРАНИНГ СТАНДАРТ ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

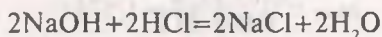
Нейтраллаш усулида ишқорларнинг, шунингдек, гидролизлан-
ганда ишқорий муҳит ҳосил қиладиган тузларнинг концентрация-
сини аниқлаш учун, кўпинча, бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ёки сода Na_2CO_3

бўйича аниқланадиган хлорид кислота ишчи эритма сифатида ишлатилади.

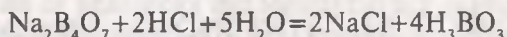
Бура сувда эритилганда қуйидаги тенгламага мувофиқ гидролизланади:



Гидролизланиш натижасида ҳосил бўлган ортоборат кислота кучсиз кислота, NaOH эса кучли асос бўлганлиги сабабли бура эритмаси кучли ишқорий муҳитга эга бўлади ва уни кислоталар билан етарли даражада аниқ титрлаш мумкин. Гидролизланиш вақтида ҳосил бўладиган ишқор кислотани нейтраллаш учун сарф этилишини назарда тутиб, унинг реакция тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



Иккала тенгламани қўшиб ёзсак, реакциянинг умумий тенгламасини ҳосил қиламиз:



Бу тенгламадан кўриниб туриптики, эритма эквивалентлик нуқтасида NaCl ва эркин борат кислота H_3BO_3 аралашмасидан иборат бўлади.

Реакция тенгламасига кўра бир моль бура икки моль HCl (водород иони) билан реакцияга киришади. Шунинг учун буранинг эквиваленти унинг молекуляр массасининг ярмига тенг:

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г.}$$

Бура эритмасини тайёрлаш. Буранинг грамм-эквиваленти 190,71 граммга тенг. Демак ҳажми 250 мл бўлган ўлчов колбасида буранинг 1 л. 0,1 н. эритмасини тайёрлаш учун 19,07 г бура, 250 мл эритмасини тайёрлаш учун эса $19,07 : 4 = 4,7675$ г бура керак бўлади, ёки

$$q_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_6 \cdot \mathcal{E}_6 \cdot V_k}{1000}$$

N_6 — тайёрланган бура эритмасининг нормаллиги, н.

$\mathcal{E}_6$ — буранинг грамм-эквиваленти, г.

V_k — тайёрланган эритма ҳажми, мл.

Техник тарозиди тахминан 4,0—5,0 г бурани тортиб олиб, бюксга солинади ва аналитик тарозиди аниқ тортилади. Сўнгра бюксдаги бура қуруқ воронка ёрдамида ниҳоятда тоза ўлчов колбасига ўтказилади. Воронкада ва бюксда қолган бурани ювгичдаги иссиқ сув билан қолбага яхшилаб ювиб тушириш керак (бура иссиқ сувда эрийди).

Колба ҳажмининг 2/3 қисмигача яна иссиқ сув қўшиб, воронка колбадан олинадигача чайқатиб туриб бура эритилади. Сўнгра эритма уй ҳароратигача совитилади ва колбанинг белгисига қадар дистилланган сув қўшиб суюлтирилади. Шундан кейин колбанинг оғзини пробка билан беркитиб, колба тўнкарилади ва чайқатиб ичидаги суюқликнинг титр ва нормаллиги ҳисоблаб топилади.

Масалан, агар буранинг оғирлиги 4,8524 г бўлса,

$$f_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{олинган тортим}}}{a_{\text{назарий тортим}}}$$

Эритманинг нормаллиги қуйидагича бўлади:

$$f_6 = \frac{4,8524}{4,7675} = 1,0180$$

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = f_6 \cdot N_6$$

$$N_6 = 1,0180 \cdot 0,1 = 0,1018 \text{ н}$$

Энди эритманинг титрини аниқлаймиз:

$$N_6 = \frac{T_6 \cdot 1000}{\mathfrak{A}_6}$$

T_6 — тайёрланган бура эритмасининг титри:

$$T_6 = \frac{4,8524}{250} = 0,01860 \text{ г/мл}$$

2.36-§. ХЛОРИД КИСЛОТАНИНГ ТАХМИНАН 0,1 н. ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Хлорид кислотанинг ишчи эритмаси лабораторияда фоиз ҳисобида аниқланган эритмадан тайёрланади. Хлорид кислотанинг 0,1 н. эритмасини тайёрлаш учун фоиз ҳисобидаги эритмадан олинган ҳажм кислотага керакли миқдор сув қўшиб суюлтириш йўли билан тайёрланади.

Масалан, 250 мл 0,1 н. хлорид кислота эритмасини 12% ли эритмадан тайёрлаш керак бўлса, $\mathfrak{A}_{\text{HCl}} = 36,46$ г, демак 1 экв $\text{HCl} = 36,46$ г; 0,1 экв = 3,64 г.

1000 мл 0,1 н. эритма тайёрлаш учун — 3,64 г HCl керак

250 мл 0,1 н. эритма тайёрлаш учун — x г HCl керак

$$x = \frac{3,646 \cdot 250}{1000} = 0,9191 \text{ г.}$$

Энди 12% ли эритманинг неча мл да 0,9191 г. HCl бўлишини топамиз:

100 мл 12% ли HCl да 12 г HCl бор
x мл 12% ли HCl да 0,9191 г HCl бор

$$x = \frac{100 \cdot 0,9191}{12} = 7 \text{ мл.}$$

Шиша цилиндрда 6,0—6,5 мл хлорид кислота ўлчаб олинади, уни ҳажми 250 мл бўлган ўлчов колбасига солиб, колбанинг белгисигача дистилланган сув билан тўлдирилади. Тайёрланган эритма яхшилаб аралаштирилади.

Хлорид кислотанинг концентрациясини буранинг стандарт эритмаси ёрдамида аниқлаш. Хлорид кислота эритмасининг аниқ концентрацияси тайёрланган стандарт бура эритмасидан аниқланади. Эритмани титрлаш учун бюретка, пипетка ва конуссимон колба тайёрлаш керак. Тозалаб ювилган бюретка дистилланган сув ва тайёрланган HCl эритмаси билан чайилади. Сўнгра воронка ёрдамида бюреткага унинг ноль даражасининг юқорисигача хлорид кислота тўлдирилади. Воронкадан кислота томчиси оқиб тушмаслиги учун у олиб қўйилади ва бюреткада менискнинг пастки чети ноль даражага етгунча жўмракни бураб, ортиқча кислота тушириб юборилади.

Титрланган бура эритмасидан тоза ювилган пипетка ёрдамида олиб (масалан, 15,0 мл), уни конуссимон тоза колбага қўйилади. Пипеткадан охириги томчини пуфлаб туширмасдан, унинг учини колба деворига тегизиш лозим. Колбага 1 томчи метилоранж индикатори томизилади. Бура эритмаси солинган колба бюретканинг тагидаги оқ қоғозга қўйилади ва бюреткадаги стандарт HCl эритмаси билан титрланади. Колбадаги эритмага томчилатиб HCl эритмасидан қўшилади ва яхшилаб аралаштирилади. Кислотанинг ортиқча биринчи томчисидан эритманинг сариқ ранги оч пушти рангга ўтганда титрлаш тўхтатилади.

Титрлаш бир-биридан 0,1—0,2 мл дан кўпроқ фарқ қилмайдиган яқин натижалар олингунча такрорланади. Бунда бюреткадаги эритма сатҳи ҳар гал нолга келтирилиши зарур. Титрлаш натижалари лаборатория дафтарига ёзиб борилади, 2—3 марта титрлашдан ўртача арифметик натижа олинади. Масалан, HCl билан уч марта титрлашда қуйидаги натижалар олинган бўлсин:

- 1) 15 мл + 1 т. индикатор → 15,2 мл
- 2) 15 мл + 1 т. индикатор → 14,8 мл
- 3) 15 мл + 1 т. индикатор → 15,1 мл

$$V_{\text{HCl}} = 15,1 \text{ мл}$$

1 т. индикатор — бир томчи индикатор.
15,1 мл — ўртача арифметик натижа.

Титрлаш натижасига кўра хлорид кислотанинг нормаллигини аниқлаймиз:

$$V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_6 \cdot N_6$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_6 \cdot N_6}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1018 \cdot 15,1}{15,0} = 0,1038$$

Хлорид кислота эритмасининг нормал концентрациясини билган ҳолда унинг титрини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{N_6 \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,1018 \cdot 36,5}{1000} = 0,003715 \text{ г/мл}$$

Шундай қилиб, титри белгиланган хлорид кислотададан кейин аниқлашларда ишчи эритма сифатида фойдаланиш мумкин.

2.37-§. ЭРИТМАДАГИ ИШҚОР МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Хлорид кислотанинг титри аниқ бўлгандан кейин бу эритмадан фойдаланиб бирор эритмадаги ишқор миқдорини (яъни концентрациясини) аниқлай оламиз. Бунинг учун текшириладиган ишқор эритмасини ўлчов колбасига (масалан, 250 мл ли) солиб, устига колбанинг белгисигача сув қуйилади ва эритма яхшилаб аралаштирилади; сўнгра бу эритмадан маълум қисмини (масалан) 15 мл олиб, худди аввалги тажрибадаги каби метилоранж иштирокида HCl эритмаси билан бир неча марта титрланади.

Бир-бирига яқин (яъни бир-биридан 0,1—0,2 мл дан ортиқ фарқ қилмайдиган) натижаларнинг ўртача арифметик қийматини топиб, анализ қилинаётган ишқор эритмасининг нормаллиги, унинг титри ва ўлчов колбасидаги ишқорнинг умумий миқдори фоиз ҳисобида ҳисоблаб чиқилади:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}} \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot V'_{\text{NaOH}}}, \%$$

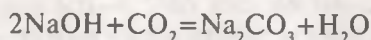
V_{NaOH} — аниқлаш учун берилган NaOH нинг ҳажми, мл.

V_{HCl} — титрлаш учун сарфланган HCl эритмасининг ҳажми, мл.

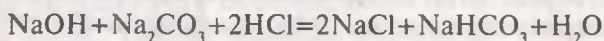
V'_{NaOH} — NaOH эритмасининг колба белгисига қадар суюлтирилгандан кейин титрлаш учун олинган ҳажми, 15 мл.

2.38-§. ҲОҶВЧИ НАТРИЙ NaOH БИЛАН НАТРИЙ КАРБОНАТЛАРНИНГ БИРИНИ ИККИНЧИСИ ИШТИРОКИДА АНИҚЛАШ

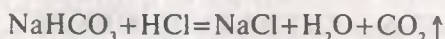
Маълумки, ишқорлар ҳаводан CO_2 ни ютиб, карбонатларга айланади:



Шу сабабли ҳоҷвчи натрий эритмасида ҳар доим Na_2CO_3 қўшимча бўлади. Баъзи ҳолларда айна эритмадаги NaOH ва Na_2CO_3 миқдорини аниқлашга тўғри келади. $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ аралашмаси титрланган HCl эритмаси билан иккита индикатор фенолфталеин ва метилоранж иштирокида титрланади:

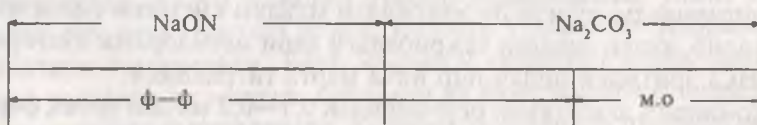


ва



Биринчи босқич $\text{pH}=8,31$ бўлганда тугайди; бунда фенолфталеин иштирокида ишқорнинг жами, натрий карбонатнинг ярми титрланади. Натрий карбонатнинг қолган ярми метилоранж иштирокида титрланади ($\text{pH}=3,84$).

$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ аралашмасини HCl эритмаси билан фенолфталеин ва метилоранж иштирокида титрлаш схемаси:



Аниқлаш тартиби. Аниқланадиган аралашма $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 250 мл сифимли ўлчов колбасига қўйилади, колбанинг белгисига қадар дистилланган сув қўйилади, сўнгра яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган эритмадан пипетка билан 25,00 мл олиб, унга фенолфталеиннинг 0,1% ли эритмасидан 1—2 томчи томизилади ва кислотанинг охириги томчиси таъсиридан қизаргунча HCl нинг иш эритмаси билан титрланади. Қанча HCl сарфлангани дафтарга ёзиб қўйилади.

Сўнгра титрланган эритмага 1—2 томчи метилоранж қўшилади. Бунда эритма сариқ рангга киради, титрлаш йўқолмайдиган пушти ранг ҳосил бўлгунча давом эттирилади ва қанча HCl эритмаси сарф бўлганлиги ёзиб қўйилади. Титрлаш 2—3 марта такрорланади ва ҳар қайси индикатор учун олинган натижаларнинг ўртача арифметик қийматлари топилади.

Айтайлик, фенолфталеин иштирокида титрланганда 23,20 мл, метилоранж иштирокида титрланганда эса 24,60 мл HCl сарф бўлган,

Na_2CO_3 нинг ярмини титрлаш учун $24,60 - 23,20 = 1,40$ мл, унинг ҳаммасини титрлаш учун эса $2,80$ мл HCl сарфланган бўлади. Бинобарин, NaOH ни титрлаш учун $24,60 - 2,80 = 21,8$ мл HCl эритмаси сарф бўлган.

Таркибида NaOH ва Na_2CO_3 эритмалари бўлган аралашмани титрлашга сарф бўлган HCl эритмаси ҳажмлари шу тарзда топиладиганидан кейин бу моддалар учун одатдагича эритма нормаллиги қуйидагича топилади.

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1023 \cdot 2,80}{25,00} = 0,01146$$

Бу ерда $0,1023$ титрловчи HCl эритмасининг нормаллиги.

Бундан фойдаланиб, 250 мл ($0,25$ л) эритмадаги Na_2CO_3 миқдорини топамиз:

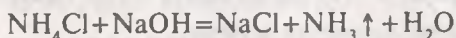
$$Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N \cdot \mathcal{E} \cdot V = 0,01146 \cdot 53,00 \cdot 0,25 = 0,1518 \text{ г.}$$

Эритманинг NaOH га нисбатан нормаллиги ва 250 мл эритмадаги NaOH миқдори ҳам худди шундай топилади.

2.39-§. ТЕСКАРИ ТИТРЛАШ УСУЛИ БИЛАН АММОНИЙ ТУЗЛАРИ ТАРКИБИДАГИ АММИАКНИ АНИҚЛАШ

Нейтраллаш усули ёрдамида аммоний тузлари таркибидаги аммиак миқдорини аниқлаш мумкин. Лекин аммоний тузларини ишқор билан бевосита титрлаб бўлмайди, чунки бу ҳолда титрлаш эгри чизигида кескин ўзгариш рўй бермайди. Ана шу сабабли титрлашни билвосита йўллар билан олиб боришга тўғри келади. Бунинг учун тескари титрлаш усулидан фойдаланиш мумкин.

Тескари титрлаш усули бундан аввал қўлланилиб келган усулдан қуйидагича фарқ қилади: анализ қилинадиган модда аввалги усулда эритма ҳолида пипеткалар билан ўлчаб олинса, тескари титрлаш усулида модданинг маълум миқдори тарозида тортиб олинади. Масалан, аналитик тарозида $0,15$ граммга яқин NH_4Cl ўлчаб олинади ва конуссимон колбага солиб, $50 - 60$ мл дистилланган сувда эритилади. Сўнгра бу эритмага NaOH нинг бюреткада титрланган эритмасидан 40 мл қўшилади. Шундан кейин қуйидаги реакция тенгламасига мувофиқ ҳосил бўлаётган аммиак батамом чиқиб кетгунча эритма қиздирилади:



Дистилланган сувда намланган қизил лакмус қоғоз қиздирилаётган колбадан чиқаётган буғга тутилганда кўкармаса, аммиак тўлиқ йўқолган деб ҳисоблаш мумкин.

Қиздириш тўхтатилгандан кейин эритма совитилади ва ишқорнинг ортиқча миқдори метилоранж индикатори иштирокида HCl нинг ишчи эритмаси билан титрланади.

Аниқлашни 4—5 марта такрорлаб, олинган бир-бирига яқин натижалардан ўртача арифметик қиймат чиқарилади.

Ҳисоблаш. Аниқлаш учун NaOH нинг 0,09964 н. эритмасидан 40 мл олинган ва унинг ортиқча миқдорини титрлаш учун HCl нинг 0,1019 н. эритмасидан 14,60 мл сарф бўлди, деб фараз қилайлик.

Биринчи навбатда титрлаш учун сарфланган HCl миқдори қанча ҳажм (V) NaOH эритмасига эквивалентлигини ҳисоблаймиз.

Бунинг учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}},$$

$$V \cdot 0,09964 = 14,60 \cdot 0,1019$$

тенгламасидан фойдаланиб,

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{14,60 \cdot 0,1019}{0,09964} = 14,00 \text{ мл.}$$

Бундан дастлаб олинган 40 мл NaOH нинг $40,00 - 14,60 = 25,40$ мл NH_4Cl билан реакцияга киришганлигини топамиз. 0,09964 н. NaOH эритмасининг бир литрда 0,09964 эквивалент NaOH бўлганлиги сабабли унинг 25,40 миллилитрида

$$\frac{0,09964 \cdot 25,40}{1000} \text{ экв. NaOH бўлади.}$$

Моддалар ўзаро эквивалент миқдорларда реакцияга киришади. Шунга кўра анализ учун олинган тузда ҳам худди ана шунча эквивалент NH_4Cl бор, деб айтиш мумкин. Юқорида кўриб чиқилган реакцияда бир молекула NaOH дан бир молекула NH_3 ҳосил бўлганлиги туфайли NH_3 нинг эквиваленти:

$$\mathcal{E}_{\text{NH}_3} = \frac{M}{1} = \frac{17,01}{1} = 17,01 \text{ г.}$$

Демак, тортиб олинган тузда

$$Q_{\text{NH}_3} = \frac{0,09964 \cdot 25,40 \cdot 17,03}{1000} = 0,04248 \text{ г. NH}_3 \uparrow \text{ бор.}$$

Энди, анализ учун тортиб олинган тузда неча фоиз аммиак борлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

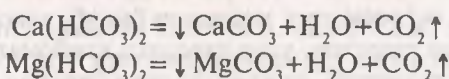
Ҳайвон ва ўсимликлардан олинадиган моддалар (яъни органик моддалар) таркибидаги азотни аниқлашда ҳам шу усулдан фойдаланилади. Бунинг учун органик моддадан намуна ўлчаб олинади. Сўнгра катализатор (масалан, симоб тузлари) иштирокида концентрланган H_2SO_4 ($d = 1,84$) билан бирга қиздирилади. Натижада органик модда оксидланиб, CO_2 ва H_2O ҳосил бўлади ва азотнинг ҳаммаси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

га айланади. Ҳосил қилинган эритмага концентрланган ишқор эритмаси қўшилгандан сўнг, ажралиб чиқаётган аммиак реакция бораётган идишдан ҳайдалади ва юқоридаги усулларнинг бири билан аниқланади.

2.40-§. СУВНИНГ КАРБОНАТЛИ ҚАТТИҚЛИГИНИ АНИҚЛАШ

Сувнинг қаттиқлиги унда кальций ва магнийнинг эрувчан тузларининг мавжудлиги билан белгиланади. Бу тузларнинг хилига қараб сувнинг қаттиқлиги карбонатли (муваққат) ва доимий қаттиқликка бўлинади.

Сувнинг карбонатли қаттиқлиги ундаги кальций ва магний бикарбонатлар миқдори билан белгиланади. Агар таркибида бундай тузлар бўлган сув қайнатилса, улар парчаланиб, ўрта туз чўкмаларини ҳосил қилади ва сувнинг қаттиқлиги йўқолади:



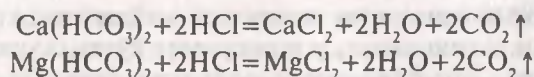
Шу сабабли сувнинг карбонатли қаттиқлиги муваққат (вақтинча) қаттиқлик деб ҳам юритилади. Сув қайнатилганда идишларда қуйқа қолиши ана шундай чўкмаларнинг ҳосил бўлишидандир.

Сувнинг доимий қаттиқлиги кальций ва магнийнинг бошқа хил эрувчан тузлари (одатда, сульфатлари ёки хлоридлари) миқдори билан белгиланади. Сувнинг доимий қаттиқлиги сув қайнатилганда йўқолмайди.

Сувнинг доимий ва карбонатли қаттиқликлари йиғиндиси унинг умумий қаттиқлигини ташкил этади.

Сувнинг қаттиқлигини 1 л сувда эриган кальций ва магний тузларининг миллиграмм-эквивалент миқдорлари билан ифодалаш қабул қилинган.

Сувнинг карбонатли қаттиқлигини аниқлашда маълум ҳажмдаги сув метилоранж индикатори иштирокида хлорид кислота билан титрланади, бунда қуйидагича реакция содир бўлади:



Аниқлаш тартиби. Конуссимон колбага текширилаётган сувдан пипетка ёрдамида 50 ёки 100 мл олинади. Унга 2—3 томчи метилоранж қўшиб, HCl эритмаси билан титрланади. Титрлашни 2—3 марта такрорлаб, бир-бирга мос келадиган рақамларнинг ўртача арифметик қиймати олинади.

Карбонатли қаттиқликнинг нечага тенглигини билиш учун 1 л сувга тўғри келувчи карбонатларнинг мг-экв ларини ҳисоблаш йўли

билан тузларнинг нормал концентрацияси топилади ва олинган натижа 1000 га кўпайтирилади:

$$K = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000$$

Айтайлик, 200 мл текширилаётган сувни титрлаш учун HCl нинг 0,1019 н эритмасидан ўртача 10,13 мл сарф бўлди. Унда

$$K = \frac{10,13 \cdot 0,1019}{200} \cdot 1000 = 5,18 \text{ мг-экв/л}$$

2.41-§. ЎЮВЧИ НАТРИЙНИНГ (NaOH) ТИТРЛАНГАН ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Турли эритмадаги кислоталарнинг миқдорини аниқлаш мақсадида NaOH нинг титрланган ишчи эритмаси тайёрланади. Қаттиқ ишқорлар гигроскопик моддалар бўлиб, ҳаводан ўзига намни тортади. Бундан ташқари, улар ҳаводаги карбонат ангидрид билан ҳам реакцияга киришиб, ўз кристаллари сиртида металл карбонат ҳосил қилади. Шу сабабли натрий гидроксиддан олинган тортим бўйича титрланган эритмалар тайёрлаб бўлмайди. Аввал тахминий концентрациядаги эритма тайёрланади, сўнгра аниқ концентрацияли дастлабки модда — фиксаналдан тайёрланган аниқ концентрацияли оксалат кислота ёки хлорид (сульфат) кислота эритмаси бўйича аниқланади.

NaOH нинг тахминий (0,1 н.) концентрацияли эритмасини тайёрлаш. Эритмада карбонатли ишқорларнинг иштирок этиши, айниқса индикатор сифатида фенолфталеин қўлланилганда титрлаш натижаларининг нотўғри бўлишига олиб келади. Шунга кўра ишқор эритмасини тайёрлаш учун ишлатиладиган дистилланган сувни 30—40 минут давомида қайнатиш йўли билан ундан CO₂ йўқотилади, сўнгра колба оғзи намликни ҳамда CO₂ ни ютиш учун натрон оҳакли найча ўрнатилган тиқин билан бекитилади ва хона ҳароратига қадар совитилади.

NaOH бўлаклари чинни ҳовончада майдаланади (бунда ҳимоя кўзойнагини тақиш керак, у ишқорнинг кўзга сачрашидан муҳофаза қилади). Зич ёпиладиган қопқоқли стаканда ҳисобланган миқдордан 10% кўп ишқор тортиб олинади. Ишқор сиртидан натрий карбонатни йўқотиш учун ишқор бўлакчалари дистилланган сув билан ювилади. Бунинг учун массаси аниқ ишқорни стаканчага солиб, унга озроқ илиқ дистилланган сув солинади ва тезда тўкиб ташланади. Бунда карбонатлар эрийди ва ишқор улардан тозланади. Сўнгра ишқор колбага солинади ва карбонат ангидриддан тозаланган дистилланган сувда эритилади.

Тайёрланган эритма солинган идиш оғзи тиқин билан маҳкам беркитиб қўйилади. Сўнгра ишқор эритмасининг аниқ концентрацияси дастлабки модда ёки титрланган кислота эритмаси бўйича титрлаш йўли билан топилади.

Ишқорнинг ишчи эритмасини тайёрлашда ишқорнинг олдиндан тайёрланган юқори концентрацияли эритмасидан ҳам фойдаланиш мумкин. Дастлаб унинг зичлиги ареометр ёрдамида аниқланади, бунда $d = 1,39$ г/см³ чиқди, деб фараз қилайлик. Справочник жадвалдан ушбу зичликка тўғри келадиган фоиз ҳисобидаги концентрация топилади, у 36% га тенг, яъни 100 мл эритмада 36 г эриган модда NaOH бор.

NaOH нинг эквиваленти 40,01 г, 250 мл 0,1 н. эритма тайёрлаш учун неча грамм NaOH олиш керак.

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot \Xi_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 40,01}{1000} = 1,0003 \text{ г.}$$

Энди 36% ли эритмаси ҳисобга олинса, 0,1 н. эритма тайёрлаш учун шунча фоизли эритмадан неча мл кераклигини ҳисоблаймиз.

36 г NaOH	100 г ишқор эритмасида бўлади
1,0003 г NaOH	x г ишқор эритмасида бўлади

$$x = \frac{1,0003 \cdot 100}{36} = 2,78 \text{ мл}$$

Мензурка ёрдамида —2,78 мл эритма ўлчаб олинади, 250 мл гача дистилланган сув билан суюлтирилади ва яхшилаб аралаштирилади. Ҳосил қилинган эритма зич тиқинли шиша идишда сақланади.

2.42-§. NaOH ЭРИТМАСИНИНГ НОРМАЛЛИГИНИ ОКСАЛАТ КИСЛОТАНИНГ ИШЧИ ЭРИТМАСИ БЎЙИЧА АНИҚЛАШ

Яхшилаб ювилган бюретка титри аниқланиши лозим бўлган ишқор эритмаси билан чайилади ва шу эритма тўлдирилади. Суюқликнинг мениски бюретканинг ноль даражасига келтирилади.

Пипетка оксалат кислотанинг стандарт эритмаси билан чайилади, сўнгра эритмадан пипетка билан 10,00 мл олиб конуссимон қолбага солинади ва унга 1 томчи фенолфталеин қўшиб аралаштирилади. Сўнгра 1 минут давомида чайқатилганда йўқолмайдиган пушти ранг (қизил) пайдо бўлгунча ишқор эритмаси билан титрланади. 4—5 марта титрлашдан ўртача арифметик қиймат олинади ва ўйовчи натрий эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб топилади.

Агар 10,00 мл 0,1024 н. оксалат кислота эритмасини титрлаш учун ўртача 10,85 мл ишқор сарфланган бўлса, унда ишқорнинг нормаллигини қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

$$N_{\text{NaOH}} \cdot 10,85 = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 10,00$$

ёки

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,1024 \cdot 10,00}{10,85} = 0,09438 \text{ н.}$$

Ўювчи натрийнинг нормаллигини аниқлашда хлорид кислота-нинг ишчи эритмасидан ҳам фойдаланиш мумкин. Бунда индикатор сифатида метилоранж ишлатилади.

2.43-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Ҳажмий анализнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Нейтраллаш усулининг моҳиятини айтиб беринг.
3. Титр, нормаллик, грамм-эквивалент деганда нима тушунилади? Мисол келтиринг.
4. Гидролизланган тузлар учун водород ионининг концентрациясини ҳисоблаш формуласини ёзинг.
5. Титрлашда эквивалентлик нуқтаси деганда нима тушунилади ва у қандай усул билан аниқланади?
6. Кислота-асосли титрлаш усулида индикатор сифатида қандай моддалар ишлатилади? Улар қандай талабларни қаноатлантириши керак?
7. Индикатор назариясининг моҳияти нимадан иборат?
8. Қандай хромофорлар ва ауксихромлар сизга маълум? Бирикманинг рангига улар қандай таъсир кўрсатади? Бу группаларни, фенолфталеин индикаторининг структура формуласидан кўрсатинг.
9. Индикаторнинг ранг ўзгартириш чегараси деганда нима тушунилади? У индикаторнинг диссоциланиш константаси билан қандай боғланган? Индикаторнинг ранг ўзгариш чегараси қандай ҳисобланади?
10. Индикаторнинг титрлаш кўрсаткичи (рТ) ни таърифлаб беринг. У реакцияга киришаётган моддалар эритмасини аралаштириш тартибига боғлиқми?
11. Кислота-асосли титрлаш усулида ишлатиладиган индикаторларнинг рТ қийматлари қайси ораликда бўлади, буни қандай тушунириш мумкин?
12. Индикаторлар иккала шаклининг нисбатидаги ранг фарқини кўзимиз сезади. Метилоранж ва фенолфталеин мисолида индикаторлар: а) ион шаклининг б) молекуляр шаклининг рангини айтиб беринг.

13. Эритманинг муҳити нима билан белгиланади?

14. 0,01 н. CH_3COOH ва 0,1 н. CH_3COONa аралашмасининг рН и қанчага тенг? ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,82 \cdot 10^{-5}$).

15. 0,2 н. NH_4OH ва 0,02 н. NH_4Cl аралашмасининг рН и қанчага тенг? ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

16. Кислота-асосли қуйидаги титрлашларда эритманинг сифат таркиби қандай бўлади:

а) кучли кислотани кучли асос билан;

б) кучсиз кислотани кучли асос билан;

в) кучли кислотани кучсиз асос билан;

г) кучсиз кислотани кучсиз асос билан. Уларнинг нейтраллашиш реакциясига мисоллар келтиринг.

17. Эквивалентлик нуқтаси ва нейтрал нуқта деганда нима тушунилади? Қайси ҳолларда нейтраллашиш реакциясида эквивалентлик нуқтаси нейтрал нуқтага мос келишини кўрсатинг, қандай ҳолларда эквивалентлик нуқтасида рН нинг қиймати 7 дан катта ва 7 дан кичик бўлиши мумкин?

18. Бюреткадаги, пипеткадаги ва колбадаги суюқликнинг ҳажмини ўлчашда ишлайётган киши кўзини қандай тутиши керак?

19. Стандарт ишчи HCl ёки NaOH эритмасининг хусусиятларини аниқлаш учун ушбу реактивлардан: ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl , ZnSO_4 қайси бири кўпроқ ишлатилади?

20. Кислотанинг стандарт ишчи эритмасини тайёрлаш учун ушбу HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4 кислоталарнинг қайси бири қўлланилади?

21. Титрлаш усулида қандай стандарт титрланган эритмалар ишлатилади?

22. Нейтраллаш усулида қўлланиладиган аниқловчи моддаларга қандай талаблар қўйилади? Кислота ва ишқорнинг титрини аниқлаш учун қанақа аниқловчи модда ишлатилади? Аниқловчи модданинг формуласини ёзинг. Кислотанинг ишқор билан реакция тенгламасини ёзинг, қўлланиладиган индикаторларга ва кислота-асосли титрлаш усулига мисоллар келтиринг.

23. Кислота-асосли титрлашда қандай титрлаш усулларидан фойдаланилади ва уларнинг моҳияти нимадан иборат?

24. Кислота-асосли титрлашда сувли муҳитда жуда кучсиз кислоталарни ($K = 1 \cdot 10^{-10}$) қандай усулда аниқлаш мумкин? Кучсиз асосни-чи?

25. Карбонат (CaCO_3) кислота-асосли титрлаш усулида қандай йўл билан аниқланади?

26. Водород ионининг концентрацияси қайси формула ёрдамида ҳисобланади?

27. Титрлаш эгри чизигидаги «сакраш» қандай ўзгариш деб айтилади? Титрлашда «Сакраш»га қандай факторлар таъсир қилади?

28. Титрлаш эгри чизигининг йуналишига қараб, қандай нейтраллаш ҳолатлари куриб чиқиляётганини аниқланг.

29. Титрлаш эгри чизиги амалда қандай аҳамиятга эга?

30. Кучли кислотани кучсиз асос билан титрлашда эквивалентлик нуқтасидаги водород ионининг концентрацияси $[H^+]$ қайси формула ёрдамида ҳисобланади?

31. Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлашда эквивалентлик нуқтасидаги водород ионининг концентрацияси $[H^+]$ қайси формула ёрдамида ҳисобланади?

32. Куп негизли кислотани титрлашда эквивалентлик нуқтасидаги водород ионининг концентрацияси қайси формула ёрдамида ҳисобланади?

33. Кислота-асосли титрлаш эгри чизигига асосланиб индикаторларни қандай қилиб туғри танлаш мумкин?

34. Индикаторларнинг ион назариясини тушунтириб беринг.

35. Индикаторлар ҳақидаги ион-хромофор назариясининг моҳиятини тушунтиринг.

36. Эквивалентлик нуқтаси, титрлаш нуқтаси туғрисида тушунча беринг. Мисол келтиринг.

37. Нейтраллаш усулидаги эгри чизикларнинг аҳамияти ва тузилишини айтиб беринг.

38. Водород кўрсаткич (pH) нима ва у нимани ифодаляйди?

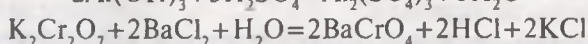
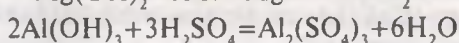
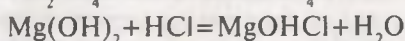
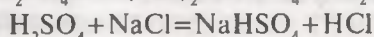
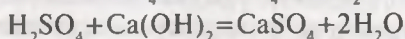
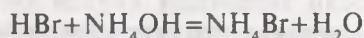
39. Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ намунасини титрлаш учун 0,11 н. HCl эритмасидан 30 мл сарф бўляди. Намунанинг массасини топинг.

40. Оксалат кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ нинг 0,5 г. намунасини нейтраллаш учун КОН эритмасидан 40 мл сарф бўлган. Ана шу ишқор эритмасининг титри ва нормаллигини топинг.

41. NaOH эритмасининг 250 мл да шу модладан 10,00 г бор. Бу эритманинг титри қанчага тенг?

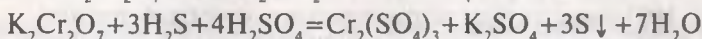
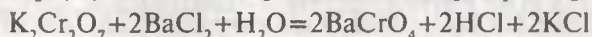
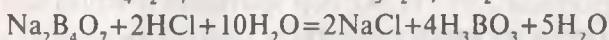
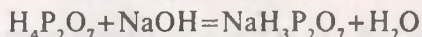
42. NaCl нинг эритмасини $AgNO_3$ эритмаси билан титрлашда индикатор сифатида K_2CrO_4 ишлятилиши нимага асосланган?

43. Қуйидаги реакцияларда кислоталар, асослар ва тузларнинг грамм-эквивалентлари қанчага тенг:



44. Стандарт намуна деб нимани айтамыз? Ишчи эритмаларнинг титрини стандарт намуналар бўйича аниқлашдаги қулайлик нимадан иборат? Мисол келтиринг.

45. Грамм-эквивалент тушунчасини таърифлаб беринг. Қуйидаги реакциялардаги кислоталар, асослар ва тузларнинг грамм-эквивалентлари қанчага тенг:



46. Титриметрик анализда қандай реакциялардан фойдаланилади ва улар қандай талабларга жавоб бериши керак?

47. Na_2CO_3 эритмасини фенолфталеин индикатори иштирокида HCl эритмаси билан титрлашда эквивалентлик нуқтасидаги pH ни ҳисоблаш формуласини келтиринг.

48. Титриметрик анализда қабул қилинган ҳажм ва сигим birlikларини айтиб беринг.

49. Нима сабабдан бюретка ва пипеткалар ишлатишдан аввал тўлдириладиган эритмалар билан чайиб ташланади?

50. Маълум ҳажмдаги эритма тайёрлаш учун қандай идишлар ишлатилади?

51. Нима учун пипетка учида қолган томчини пуфлаб тушириш ярамайди?

52. Таркибида 0,01 н. HCl ; 0,01 н. NaOH ; 0,01 н. CH_3COOH ; 0,01 н. NH_4OH ; 0,01 н. CH_3COONa ; 0,01 н. H_2SO_4 ; 0,005 н. HCl ва 0,0001 н. NH_4OH бўлган эритмалар учун $[\text{H}^+]$ ва pH ларни ҳисоблаб чиқаринг.

53. 25 мл KOH эритмасини титрлаш учун 0,12 н. H_2SO_4 эритмасидан 37,5 мл сарф бўлган. KOH эритмасининг титри ва нормаллигини топинг.

54. Сода Na_2CO_3 эритмасини титрлаш учун 25 мл 0,2 н. H_2SO_4 сарфланган бўлса, шу эритмада қанча Na_2CO_3 бор?

55. 25,0 мл 0,1 н. NaOH эритмаси 0,1 н. HCl билан нейтралланса, неча мл HCl сарф булади? Шу NaOH эритмасининг титрини ва нормаллигини топинг.

56. 0,2 н. эритма олиш учун 2 л 0,25 н. HCl эритмасига қанча сув қўшиш зарур?

57. 300 мл 2 н. оксалат кислота эритмасини титрлаш учун неча грамм ишқор олиш керак?

58. Эритмада 2,8640 г KOH бор. Шу эритманинг H_2SO_4 бўйича титрини аниқланг.

59. Сирка кислота эритмасини титрлашга титри 0,0025 г/мл га тенг бўлган 20 мл NaOH эритмаси сарфланган бўлса, кислота эритмасининг титри ва нормаллигини аниқланг.

60. 24,0 мл 0,1 н. HNO_3 эритмасини нейтраллаш учун 0,005 н. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эритмасидан неча миллилитр керак?

61. Үювчи натрийнинг 1,0032 г миқдори 250 мл ли ўлчов колбасида эритилган. Олинган эритманинг 20 мл ни титрлашга 19,2 мл HCl кетган. NaOH эритмасининг фоиз ҳисобидаги концентрациясини топинг.

62. Таркибида 2,45 г H_2SO_4 бор эритмани нейтраллаш учун 2 н. NaOH дан неча мл талаб этилади?

63. 0,5420 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ни титрлашга 26,32 мл HCl сарфланган. HCl нинг титри, нормаллигини ҳисоблаб топинг.

64. HCl эритмасининг титри 0,003595 г/мл га тенг. Унинг нормаллигини ва 100 мл 0,1 н. эритма тайёрлаш учун бошланғич эритмадан неча мл олиш кераклигини ҳисобланг.

65. 20 мл KOH ни титрлаш учун 16,4 мл 0,1 н. HCl эритмаси сарфланган. Калий гидроксид эритмасининг титрини ва нормаллигини топинг.

66. Агар HNO_3 эритмасининг титри 0,006324 г/мл га тенг бўлса, унинг 500 мл да қанча HNO_3 бор?

67. NaOH нинг 25 мл ини титрлаш учун 17,5 мл 0,1 н. HCl эритмаси сарфланган. Ишқор эритмасининг титрини ва нормаллигини топинг.

68. 20 мл. 0,05 н. KOH эритмасини нейтраллаш учун 25 мл сульфат кислота эритмаси сарфланган. H_2SO_4 эритмасининг нормаллигини топинг.

69. 1 л 0,001 н. сульфат кислота эритмасини тайёрлаш учун 10% ли H_2SO_4 дан неча миллилитр олиш керак?

70. 100 мл 0,1 н. оксалат кислота эритмасини тайёрлаш учун неча грамм кислота олиш керак?

71. 1 литр 0,1 н. хлорид кислота эритмасини тайёрлаш учун 10% ли HCl дан неча миллилитр олиш керак?

72. 0,0005 н. HCl эритмасининг pH ва pOH ни топинг.

73. Оксалат кислотанинг олинган тортими 1,6975 г. Шундан тайёрланган 100 мл эритманинг титри ва нормаллигини топинг.

74. 600 мл сульфат кислота эритмасида 7,3500 г H_2SO_4 бор. Эритманинг молярлиги ва нормаллигини топинг.

75. 25 мл H_2SO_4 эритмасини титрлашга NaOH нинг 22,5 мл 0,1 н. эритмаси сарфланган. 500 мл анализ қилинаётган эритмада қанча H_2SO_4 бор? Унинг титри ва нормаллигини аниқланг.

ХIII б о б

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ УСУЛЛАРИ

2.44-§. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛИ

Оксидланиш потенциали тушунчасининг сифат анализи курсида ўтган ва унинг катта аҳамияти борлигини айтиб ўтган эдик (1-қисм 1.27-§ га қаранг). Микдорий анализда оксидланиш потенциали янада катта аҳамиятга эга.

Маълумки, оксидловчи электронлар бириктириб олиб қайтарилади, қайтарувчи эса электронлар бериб оксидланади. *Оксидланаётган атом ёки ионларнинг валентлиги ортади, қайтарилаётган атом ёки ионларнинг валентлиги эса камаяди.*

Оксидловчи ва қайтарувчилар бир-биридан хоссаларига ва кучига қараб фарқланади. Кучли оксидловчиларда электронларни бириктириб олиш хоссаси кучли бўлади. Шунинг учун улар кўпчилик қайтарувчилар электронларини шу жумладан кучсиз, яъни ўз электронларини қийинчилик билан берадиган қайтарувчилар электронларини ҳам тортиб олади. Аксинча, кучсиз оксидловчиларнинг электрон бириктириш хоссаси жуда кучсиз бўлади. Шу сабабли улар фақат кучли (яъни электронларини осонгина берадиган) қайтарувчиларнигина оксидлайди.

Оксидлаш потенциалларига қараб оксидловчи ва қайтарувчиларнинг кучи ҳақида фикр юритиш мумкин. Эритмага ботирилган электроднинг энг юқори потенциали оксидлаш активлигининг ўлчови бўлади ва у эритманинг *оксидлаш потенциали* дейилади.

Ҳақиқатан ҳеч қачон мутлақо тоза оксидловчи ёки мутлақо тоза қайтарувчи бўлмайди. Эритмада улар ўзларининг оксидланиш ёки қайтарилиш маҳсулотлари билан аралаш ҳолда учрайди. Масалан, қайтарувчи Fe^{++} ионлари бўлган эритмада ҳамма вақт унинг оксидланиш маҳсулоти — Fe^{+++} ионлари бўлади. Шунингдек, Cl_2 , MnO_4^- ва оксидловчилар ҳам тоза бўлмайди, уларнинг таркибида доимо оз миқдорда бўлса ҳам қайтарилиш маҳсулотлари, яъни Cl^- , Mn^{++} ионлари бўлади.

Демак, айрим оксидловчи ёки айрим қайтарувчининг оксидлаш потенциали ҳақида эмас, балки $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$, $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}$ ва шулар каби оксидланиш-қайтарилиш жуфтларининг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари тўғрисида гапириш тўғри бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари кучини билиш учун оксидловчи ва қайтарувчилар жуфтининг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциалини аниқлаш керак.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциали E нинг концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги Нернст тенгласи орқали ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

бу ерда, E — бирорта жуфтнинг потенциали, E° — стандарт потенциал, R — газ доимийси, 8,314 Дж/град, молга тенг, T — абсолют ҳарорат, $^{\circ}\text{K}$, F — Фарадей сони, 96500 кулонга тенг, n — реакцияда олинаётган ёки берилаётган электронлар сони;

a, b — оксидловчи ва қайтарувчилар учун стехиометрик коэффициентлар, $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ — оксидловчи ва қайтарувчининг концентрацияси.

Агар константаларнинг сон қийматларини тенгламага қўйиб, натурал логарифмни ўнлик логарифмга айлантирсак (25°C учун), қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

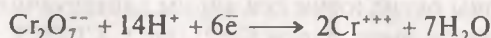
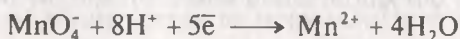
Бу тенгламадаги оксидланган шакл концентрациясининг қайтарилган шакл концентрациясига нисбати қанча катта бўлса, оксидланиш-қайтарилиш потенциали E ҳам шунча катта бўлади.

Оксидловчи потенциалининг қийматига электролитлар концентрациясидан ташқари водород ионларининг концентрацияси ҳам сезиларли таъсир этади. Уни ҳисобга олинса, Нернст тенгласи қуйидаги кўринишда бўлади:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^q}{[\text{Red}]^b}$$

бу ерда, q — водород иони учун коэффициент.

Бу тенгламадан кўриниб туриптики, ҳақиқий потенциал қиймати ҳароратнинг, оксидловчи ва қайтарувчилар концентрацияси нисбатининг ошиши, алоҳида ҳоллар учун H^+ ионининг концентрацияси купайиши билан ортади. Масалан, ҳақиқий потенциални қуйидаги реакция учун кўриб чиқайлик:



Агар $[\text{MnO}_4^-] = 0,01$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01$ ва $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л бўлса, у ҳолда:

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}} = E^{\circ}_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]^1 [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]^1} =$$

$$= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{10^{-2}(10^{-2})^8}{10^{-4}} = 1,345 \text{ В га тенг}$$

агар $[\text{MnO}_4] = 1$; $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-4}$ ва $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ моль/л бўлса

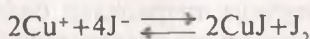
$$E_{\frac{\text{MnO}_4}{\text{Mn}^{2+}}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{1(10^{-1})^8}{10^{-4}} = 1,463 \text{ В}$$

ва

$$E_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}} = E^* + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \text{ га биноан}$$

реакция потенциали ошади.

Кўпчилик ҳолларда H^+ иони концентрациясининг, оксидловчи ва қайтарувчи концентрациясининг ўзгариши оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг йўналишини ўзгартириб, тескари томонга силжигиши мумкин.



реакциясида оксидланиш потенциалининг қийматига биноан бу реакция тескари йўналишда бориши керак эди. Ҳақиқатда бу жараён содир бўлади ва миқдорий анализда мисни аниқлаш учун қўлланилади. Реакциянинг боришига сабаб шундаки, CuJ кам эрувчан бўлгани учун Cu^{2+} ионларининг концентрацияси камаяди ва натижада $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ жуфтининг оксидланиш потенциали анчагина ўзгаради.

Агар J^- ионларининг эритмадаги концентрацияси 10^{-1} моль/л деб қабул қилсак, CuJ эрувчанлик кўпайтмаси $\text{ЭК}_{\text{CuJ}} = 10^{-12}$ лигини назарда тутиб, $[\text{Cu}^+]$ ни ҳисоблаш осон:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Бу қиймат $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ учун ёзилган тенгламага қўйилса ҳисоблашлардан кейин қуйидагини оламиз:

$$E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}} = 0,903 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

2.45-§. ОКСИДИМЕТРИК (ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ) ТИТРЛАШ

Оксидиметрик титрлаш оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган. Бу реакциялар содир бўлаётганда титрланаётган модда титрант билан оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киришади. Агар титрант оксидловчи бўлса, *оксидланишли титр-*

ланиш деб, агар титрант қайтарувчи бўлса, қайтарилишли титрланиш дейилади.

Микдорий анализ учун оксидиметрик титрлашда қуйидаги шартларни қаноатлантирадиган реакциялардан фойдаланилади:

- 1) охиригача боради;
- 2) тез содир бўлади;
- 3) маълум таркибга эга бўлган маҳсулот ҳосил қилади;
- 4) эквивалентлик нуқтасини аниқлашга имкон беради;
- 5) қўшимча реакциялар содир бўлмайди.

Бу реакцияларда ЭЮК нинг катталигига ўзаро реакцияга киришувчи редокс жуфтларнинг потенциаллар айирмасига боғлиқ. Кимёвий индикацияда ЭЮК нинг микдори камида 0,4—0,5 бўлиши керак. Акс ҳолда реакция охиригача бормайди ёки титрлашда эквивалентлик нуқтаси яқинида потенциалда мос равишда кескин силжиш кузатилмайди.

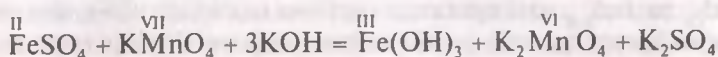
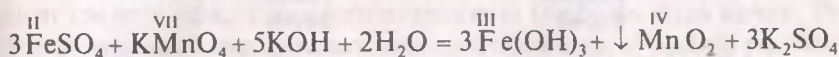
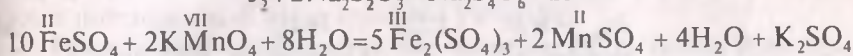
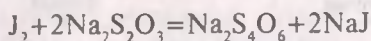
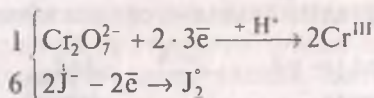
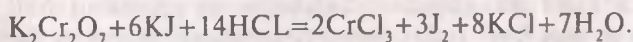
Редоксометрия усулида титрантлар сифатида оксидловчи ва қайтарувчиларнинг эритмалари ишлатилади. Бунда шароитга қараб реакцияда бир хил микдордаги электронлар иштирок этади. Шунинг учун титрантлар доимий эквивалентга эга эмас. Масалан, кислотали муҳитда MnO_4^- ионлари 5 та электрон қабул қилади ва Mn^{2+} гача қайтарилади, ишқорий муҳитда эса 3 та электрон олиб MnO_2 гача қайтарилади, нейтрал муҳитда эса битта электрон йўқотиб, MnO_3 гача қайтарилади.

Оксидланиш-қайтарилиш титрланишида редокс-жуфт титранти ва аниқланаётган модда потенциалини бошқариш имконияти бор. Бунинг учун муҳитнинг рН ини ўлчаш, комплекс ҳосил қилувчи қўшимчалар, ҳароратни ошириш ва шу кабилардан фойдаланилади. Титрантлар сонининг кўплиги ва титрлаш жараёнини бошқариш мумкинлиги туфайли бу усул ёрдамида жуда кўп моддаларни анализ қилиш мумкин.

Ҳозирги вақтда 50 дан ортиқ оксидланиш-қайтарилиш титрлаш усуллари кашф этилган. Улар ишлатиладиган титрантнинг турига қараб номланади. Баъзи усуллар жалвалда келтирилган. Оксидланиш-қайтарилиш титрлашнинг қуйидаги усуллари кенг қўлланилади: перманганатометрик — титрант сифатида KMnO_4 эритмаси ишлатилади, йодометрик усулда $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ва I_2 эритмаси, бромометрик усулда KBrO_3 эритмаси, дихромометрияда $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмаси, цериометрияда $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ эритмаси титрант вазифасини бажаради.

Амалда оксидланиш-қайтарилиш титрлашнинг бир неча усуллари — тўғри, тескари, алмашиб титрлаш усуллари билан фойдаланилади. Тўғри титрлаш ЭЮК $> 0,4$ В қийматларида амалга оширилади, бунда реакция тўла ва тез содир бўлади. Тўғри титрлаш усули ёрдамида, масалан, йодни $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрлашда ЭЮК $= 0,42$ В, темир (II) ни KMnO_4 эритмаси билан титрлашда

ЭЮК=0,77 В бўлади ва б. Юқоридаги анализларда реакциялар ушбу тенгламалар асосида боради:



2.46-§. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ УСУЛЛАРИДА ИШЛАТИЛАДИГАН ИНДИКАТОРЛАР

Оксидланиш-қайтарилиш усули билан титрлашда ишлатиладиган индикаторларни ўрганишга ўтишдан олдин шуни қайд қилиб ўтиш керакки, агар титрланаётган эритманинг ранги реакция натижасида етарли даражада кескин ўзгарадиган бўлса, баъзи ҳолларда индикатор иштирокисиз ҳам титрлаш мумкин.

Масалан, турли қайтарувчиларни кислотали муҳитда перманганат билан оксидлашда индикаторсиз титрлашдан фойдаланиш мумкин. Маълумки, бинафша-қизил рангли MnO_4^- иони қайтарилиб, рангсиз Mn^{2+} ионига айланади. Эритмадаги қайтарувчи тамомила оксидланиб бўлганидан кейин эритмага ортиқча бир томчи перманганат қушилса, эритма пушти рангга киради.

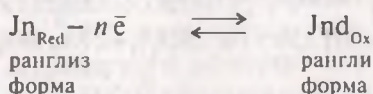
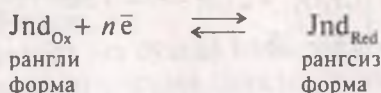
Қайтарувчиларни йод эритмаси билан ҳам индикаторсиз титрлаш мумкин. Бунда J_2 нинг қайтарилиб, 2J^- га ўтиши натижасида йод эритмасининг тўқ кўнғир ранги йўқолиб кетади. Лекин йод эритмасининг ранги жуда оч бўлгани сабабли йод эритмаси билан титрлашда индикатор сифатида крахмал эритмасидан фойдаланилади, чунки крахмал жуда оз миқдордаги йод билан ҳам тўқ кўк ранг ҳосил қилади.

Оксидланиш-қайтарилиш индикаторлари органик моддалар бўлиб, қайтар тарзда оксидлана ёки қайтарила оладиган моддалардир, уларнинг оксидланган ва қайтарилган шакллари турли рангга эга.

Редокси индикаторлар рангининг ўзгариши индикаторнинг қайтарилган шаклининг оксидланиши ва оксидланган ҳолатга ўтиши ёки оксидланган шаклининг қайтарилиши ва потенциалининг маълум бир қийматида қайтарилган шаклга ўтишига асосланган.

Шундай қилиб, индикаторларнинг икки шакли оксидланиш-қайтарилиш жуфтини ташкил қилади.

Бундай индикаторларнинг оксидланган шаклини Jnd_{Ox} билан, қайтарилган шаклини Jnd_{Red} билан белгиласак, уларнинг бир-бирига ўтиш ҳодисасини қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин.



Jnd_{Ox} ва Jnd_{Red} дан тузилган система оксидланиш-қайтарилиш жуфтини ҳосил қилади, унинг потенциалини Нернст тенгламасидан топилади:

$$E = E_{Jnd}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Jnd_{Ox}]}{[Jnd_{Red}]}$$

бу ерда, E_{Jnd}° аини оксидланиш-қайтарилиш жуфтининг нормал оксидлаш потенциали, яъни $[Jnd_{Ox}] = [Jnd_{Red}]$ бўлгандаги потенциал.

Редокс-системадаги кўпгина индикаторларнинг потенциал қиймати титрланаётган эритманинг рН қийматига боғлиқлигини эътиборга олиш зарур, агар муҳитнинг рН қиймати кескин ўзгарган бўлса, редокс-индикаторнинг ранги эквивалентлик нуқтасида ўзгармайди. Агар индикатор рангининг ўзгариши эквивалентлик нуқтаси билан мос тушса олинган натижа тўғри бўлади, яъни ишлатилаётган индикатор эквивалентлик нуқтаси яқинида оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киришиши керак.

Редокси-индикаторлар оксидиметрик титрлашнинг турли усулларида ишлатилади, шунинг учун улар аналитик кимё амалиётида муҳим роль ўйнайди.

Ишлатиладиган индикаторлар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1) индикатор таъсирчан бўлиши керак, яъни у эквивалентлик нуқтасида оксидловчи ёки қайтарувчининг жуда озгина ортиқча миқдори билан реакцияга киришиши ва ранг ўзгартириши керак;

2) оксидланган ва қайтарилган шаклдаги индикаторларнинг ранги бир-биридан кескин фарқ қилиши лозим;

3) индикатор рангининг ўзгариши озгина миқдорда ишлатилган индикаторда ҳам аниқ билиниши керак;

4) индикаторнинг оралиғи кичик бўлиши, яъни индикатор рангининг ўзгариши потенциал қийматларининг кичик оралиғида содир бўлиши ва титрлашдаги кескин сакраш билан мос келиши зарур;

5) индикатор ҳаво кислороди, карбонат ангидрид ва ёруғлик таъсирига чидамли бўлиши керак.

Агар бирор қайтарувчи (ёки оксидловчи) эритмасига оксидланиш-қайтарилиш индикатори эритмасидан 1—2 томчи қўшилса, индикаторнинг оксидланган ва қайтарилган шаклларининг концентрациялари орасида эритманинг оксидланиш потенциалига мувофиқ келадиган нисбат қарор топади. Натижада эритма айни нисбатга мувофиқ келадиган тусга киради. Агар бундай эритма бирор оксидловчи (ёки қайтарувчи) билан титрланса, оксидланиш потенциали E нинг қиймати ўзгаради.

Редокси-индикаторларнинг бир ҳолатдан иккинчисига ўтиш оралиғи кислота-асосли индикаторларникига нисбатан жуда кичик. Редокси-индикаторлар қуйидаги хилларга бўлинади: а) қайтар редокси-индикаторлар — системанинг потенциал қиймати ўзгариши билан рангини қайтадан ўзгартириб, дастлабки рангига қайтади; б) қайтмас редокси-индикаторлар — оксидланиш ёки қайтарилиш жараёнларига учрайди, натижада индикаторнинг ранги қайтмас ҳолатда ўзгаради. Қайтар редокси-индикаторлардан кўпинча қуйидагилар ишлатилади:



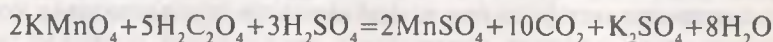
Дифениламин оксидловчилар таъсирида қайтмас оксидланиши натижасида 2 электронини икки молекула индикаторга беради, натижада рангсиз дифенил бензидин II ҳосил бўлади, кейин эса қайтар оксидланиш содир бўлиб, кўк пушти рангли маҳсулотлар — дихинондиамин III ва унинг полимери IV ҳосил бўлади. Бу реакция кучли кислотали муҳитда ($\text{pH}=0$) қайтар бўлади. Ранг ўзгариши вақтида потенциалнинг қиймати $E^\circ=0,76 \text{ В}$.

2.47-§. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Перманганатометрия усули перманганат иони билан оксидланиш реакцияларига асосланган. Оксидланишни кислотали муҳитда ҳам, ишқорий (ёки нейтрал) муҳитда ҳам олиб бориш мумкин.

Оксидланиш кислотали муҳитда олиб борилса, KMnO_4 таркибидаги етти валентли марганец қайтарилиб, Mn^{++} катионини ҳосил

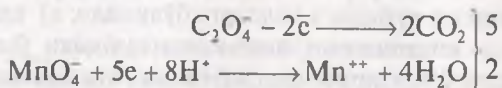
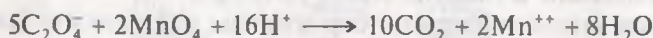
қилади ва натижада реакция учун олинган кислотанинг икки валентли марганецли тузи ҳосил бўлади. Масалан, қайтарувчи сифатида $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — оксалат кислота олинса ва оксидланиш сульфат кислотали муҳитда олиб борилса, қуйидаги реакция содир бўлади:



Оксалат кислота иккита электрони беради:



Бу реакциянинг ионли тенгламаси:



Шу системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали қуйидагига тенг бўлади:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}}^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}}^\circ = +1,52 \text{ B}$$

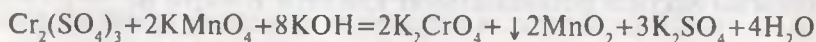
Тенгламадан кўриниб туриптики $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}}^\circ$ — водород ионла-

ри концентрациясига боғлиқ. $[\text{H}^+]^8$ водород ионлари концентрациясининг ўзгариши саккизинчи даражада;

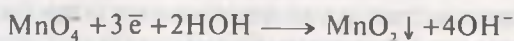
Калий перманганатнинг грамм-эквиваленти:

$$Э_{\text{KMnO}_4} = \frac{M \cdot m \cdot \text{KMnO}_4}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г}$$

Агар оксидланиш ишқорий ёки нейтрал муҳитда олиб борилса, етти валентли марганец тўрт валентли марганецга қайтарилади ва қўнғир чўкма-марганец (IV)-оксид MnO_2 ҳосил бўлади:



MnO_4^- қуйидагича ўзгаради:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}}^\circ + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{MnO}_2]}$$

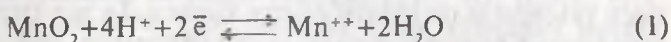
$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = -0,57 \text{ В}$$

Демак, $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}$ нинг қиймати $[\text{OH}^-]$ га боғлиқ.

KMnO_4 нинг бу ердаги грамм-эквиваленти кислотали муҳит-дагига қараганда бошқачароқ бўлади:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M \cdot m \cdot \text{KMnO}_4}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г}$$

Реакциянинг кислотали ва ишқорий муҳитда турлича боришининг сабаби шундаки, Mn^{++} иони билан марганец (IV)-оксид MnO_2 куйидаги схемага мувофиқ бир-бирига айланиб туради:

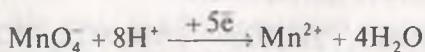
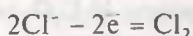
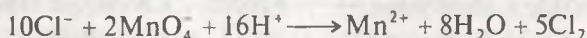


Тенгламадан кўриниб туриптики, эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ортиши билан MnO_2 ва Mn^{++} орасидаги мувозанат Mn^{++} ионлари ҳосил бўлиш томонига силжийди. Шунинг учун, агар бирор модда кислотали муҳитда перманганат таъсиридан оксидланиб, дастлаб MnO_2 ҳосил қилган бўлса ҳам эритмада H^+ ионларининг концентрацияси юқори бўлгани учун MnO_2 дарҳол Mn^{++} ионларига қайтарилади.

Аксинча, H^+ ионларининг концентрацияси кичик бўлса (1) реакциянинг мувозанати чап томонга кўп силжийди. Демак, бу шароитда MnO_2 — марганец (IV)-оксид барқарор. Шунинг учун ҳам реакция ишқорий ёки нейтрал муҳитда олиб борилганда MnO_2 ҳосил бўлади.

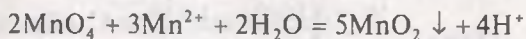
Шуни айтиб ўтиш керакки, титрлаш кислота иштирокида бошланади, лекин унинг миқдори реакция учун етарли бўлмаган ҳолларда ҳам MnO_2 ҳосил бўлади.

Шуни ҳам айтиш керакки, калий перманганат кучли оксидловчи бўлгани учун оралиқ маҳсулотларни ҳосил қилиши натижасида қўшимча оксидланиш реакциялари содир бўлиши мумкин. Баъзи ҳолларда аниқланаётган модда билан калий перманганат эритмаси ўртасида реакция кетмайди. Кислотали муҳит ҳосил қилиш учун H_2SO_4 қўлланилади, HCl , HNO_3 кислоталар ишлатилмайди, чунки улар KMnO_4 билан қўшимча реакцияни келтириб чиқаради:



Ана шундай оксидланиш-қайтарилиш реакциялари *қушимча реакциялар* дейилади. Буларнинг боришига сабаб оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида бир неча оралиқ босқичлар мавжудлигидир.

Қушилган кислота кислотали муҳитни ҳосил қилишдан ташқари реакцияда ҳам иштирок этади. Шунинг учун кислоталарнинг миқдори ортиқча олинади. Кислотанинг миқдори кам бўлса, реакция охирида Mn^{2+} иони ўрнига MnO_2 чўкмаси ҳосил бўлади:



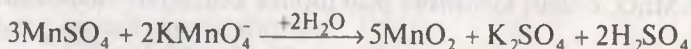
Бу анализда хатоликка олиб келади ва эквивалентлик нуқтасини аниқлаш қийин бўлади. $KMnO_4$ билан титрлашда индикатор ишлатилмайди, чунки эритма бир томчи ортиқча перманганат эритмаси таъсирида оч пушти рангга киради. Бу эса титрлаш охирини кўрсатади. Кўпчилик оксидланиш-қайтарилиш реакциялари етарли даражада катта тезлик билан бормади. Маълумки, секин борадиган реакциядан титрлаш учун фойдаланиб бўлмайди, чунки бу ҳолда титрлаш чўзилиб кетиши билан бирга аниқ бажарилмайди.

Секин борадиган реакцияларнинг тезлиги турли йўллар билан оширилади: эритма ҳароратини, реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациясини ошириш, катализаторлар ишлатиш ва ҳоказо. Масалан, оксалат кислотанинг калий перманганат билан оксидланиш реакциясини кўриб чиқайлик:

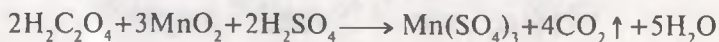


Бу реакцияни $70-80^\circ C$ ҳароратда олиб борилади. Бундай мураккаб реакциялар доимо бир неча оралиқ босқичлардан ўтади, шунинг учун бундай реакцияларнинг тенгламалари жараённинг ҳақиқий боришини эмас, балки барча босқичларнинг умумий йиғиндисинигина кўрсатади. Жараённинг умумий тезлиги айрим оралиқ босқичларнинг тезликларига боғлиқ бўлади.

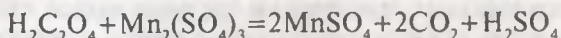
Ҳароратни оширишдан ташқари, эритмага катализатор қўшиш билан ҳам реакция тезлигини ошириш мумкин. Юқорида келтирилган реакцияга $MnSO_4$ қўшилганда реакция тезлашади. Катализаторнинг роли қуйидагилардан иборат бўлади. Қўшилган $MnSO_4$ энг аввал перманганат таъсирида оксидланади:



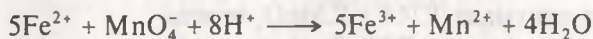
Ҳосил бўлган MnO_2 дарҳол $H_2C_2O_4$ ни оксидлаб, ўзи уч зарядли марганец тузига қайтарилади:



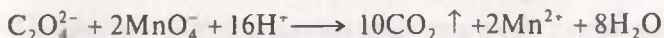
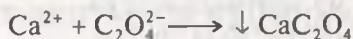
Ниҳоят, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ оксалат кислота билан ўзаро реакцияга киришиб, дастлабки бирикма MnSO_4 га қадар қайтарилади:



Демак, эритмага қушилган MnSO_4 қайтадан ўз аслига келади ва реакцияга сарф бўлмайди, лекин реакция тезлашади, чунки юқорида келтирилган оралиқ босқичлар (қиздириш билан) жуда тез боради. Бундай реакциялар *автокаталитик* реакциялар дейилади. Агар оксалат кислота эритмасига аввал MnSO_4 қушилмаса, қайноқ оксалат кислота эритмасини перманганат билан титрлашда перманганатнинг дастлабки томчилари ниҳоятда секин рангсизланади. Лекин озгина Mn^{2+} ионлари ҳосил бўлиши биланоқ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ниҳоятда тез, яъни бир лаҳзада рангсизланади. Шундай қилиб, тўғри титрлаш усули билан оксалат кислота ва унинг тузлари, H_2O_2 , HJ , H_2SO_3 , H_2S , HNO_3 кислоталар ҳамда $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, роданид иони, кўпчилик металл ионлари аниқланади. Тескари (қолдиқли) титрлаш усулида оксидловчиларни ҳамда оксидлаш хоссасига эга бўлган моддаларни аниқлаш мумкин. Масалан, калий дихромат эритмасидан хромни аниқлашда Fe^{2+} ионларининг оксидланишидан фойдаланилади, унинг реакциядан ортиб қолган қисми перманганат билан титрланади:



Кальций ионини аниқлашда (CaC_2O_4 чўкмасини ҳосил қилиб), реакцияга киришмасдан қолган, яъни кальций билан боғланмаган оксалат иони KMnO_4 эритмаси билан титрланади:



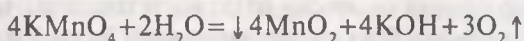
2.48-§. KMnO_4 НИНГ ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Шуни назарда тутиш керакки, перманганат тоза бўлмайди, унинг таркибида ҳар доим қайтарилиш маҳсулотлари, масалан, MnO_2 бўлади. Бундан ташқари, перманганат чанг билан бирга сувга тушадиган қайтарувчилар (аммиак, органик моддалар ва ҳ.) таъсиридан осон парчланади. Бунинг натижасида KMnO_4 эритмаси тайёрланиб бўлгандан кейин унинг концентрацияси бир оз камаяди.

Демак, KMnO_4 дан аниқ миқдорда тортиб олиш йўли билан перманганатнинг титрланган эритмасини тайёрлаб бўлмайди. Тайёр-

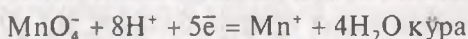
лаб қўйилган перманганат эритмасининг титрини 7—10 кундан кейин аниқлаш керак.

Калий перманганат эритмасини қоронғи жойда ёки қорамтир шиша идишларда сақлаш зарур, чунки унинг парчаланиш реакцияси ёруғлик нури таъсирида тезлашади:



10% KMnO_4 дан тайёрлаш калий перманганатнинг 250 мл 0,1 н. эритмасини тайёрлаш.

Ушбу реакцияга:



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \text{ г}$$

Пропорция тузамиз:

1 н. KMnO_4 эритмасида 31,61 г KMnO_4 бор

0,1 н. KMnO_4 эритмасида x г KMnO_4 бор

$$x = \frac{0,1 \cdot 31,61}{1} = 3,161 \text{ г}$$

1000 мл эритмада 3,161 г KMnO_4 эриган

250 мл эритмада x г KMnO_4 эриган

$$x = \frac{250 \cdot 3,161}{1000} = 0,79 \text{ г}$$

10 г KMnO_4 100 мл эритмада эриган

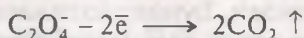
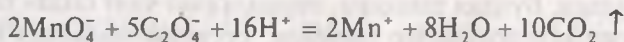
0,79 г KMnO_4 x мл эритмада эриган

$$x = \frac{0,79 \cdot 100}{10} = 7,9 \text{ мл}$$

Демак, 0,1 н. эритма тайёрлаш учун 10% ли KMnO_4 эритмасидан тахминан 8,0 мл олиб, 250 мл ли ўлчов колбасига солинади ва белгисига қадар дистилланган сув қўшиб суюлтирилади.

Оксалат кислотанинг стандарт эритмасини тайёрлаш.

Реакциянинг ионли тенгламаси:



Оксалат анион иккита электрон бериб, CO_2 гача оксидланади. Бинобарин, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг грамм-эквиваленти қуйидагича бўлади:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ г}$$

Дастлабки модданинг 0,1 н. эритмаси ҳам 250 мл миқдорда тайёрланади. Бунинг учун қуйидаги миқдорда модда тортиб олиб, колбада сувда эритилади:

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 63,04}{1000} = 1,5757 \text{ г}$$

яъни 1,5757 граммга яқин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ни тарозида аниқ тортиб олиб, 250 мл ҳажмли ўлчов колбасига солинади; дастлаб дистилланган совуқ сувда эритилади. Сўнгра колбанинг белгисига қадар сув қўшиб суюлтирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Энди тайёрланган эритманинг титри ва нормаллигини аниқлаймиз. Мисол учун, оксалат кислотанинг ўлчаб олиган тортими массаси 1,5757 г. Эритманинг титри:

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,5757}{250}$$

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,0063156 \text{ г/мл}$$

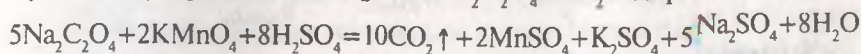
Эритманинг нормаллиги

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}} = \frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,1001 \text{ н.}$$

2.49-§. КАЛИЙ ПЕРМАНГНАТНИНГ ТАЙЁРЛАНГАН ЭРИТМАСИНИНГ ТИТРИНИ ОКСАЛАТ КИСЛОТАСИНИНГ СТАНДАРТ ЭРИТМАСИ БЎЙИЧА АНИҚЛАШ

KMnO_4 эритмасининг титрини аниқлаш учун турли дастлабки моддалар, масалан $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, темир метали ва бошқалардан фойдаланиш мумкин. Булар ичида энг қулайи $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дир.



Тоza ювилган жўмракли бюреткани аввал перманганат эритмаси билан чайиб, сўнгра унга эритма тўлдирилади ва титрлаш учун тайёрланади.

Пипетка оксалат кислота эритмаси билан чайилади ва унда 15,00 мл стандарт эритмадан ўлчаб олиб, конуссимон колбага солинади, устига 2 н. сульфат кислота эритмасидан 5 мл қўшиб, аралашма 75—80°C гача қиздирилади (эритма қайнаб кетишига аланиб кета-йўл қўймаслик керак, акс ҳолда оксалат кислота парч

ди). Иссиқ эритма бюреткадаги калий перманганат эритмаси билан титрланади.

KMnO_4 эритмаси дастлаб иссиқ эритмани оҳиста чайқатиб турган ҳолда томчилатиб қўшилади (титрланади). Ҳар бир томчи KMnO_4 нинг ранги учгандан сўнг кейинги томчини қўшиш мумкин. KMnO_4 эритмасининг биринчи қўшилган томчилари анча-секин рангсизланади. Лекин айни реакция учун катализатор вазифасини бажарадиган Mn^{+2} катионлари эритмада ҳосил бўлиши билан KMnO_4 эритмаси томчиларининг ранги жуда тез ўча бошлайди. Бир томчи перманганат таъсиридан 1—2 минут ичида йўқолмайдиган оч пушти ранг ҳосил бўлгунча титрлаш давом эттирилади.

Камида уч марта аниқ титрланади ва бир-бирига яқин (яъни бир-биридан 0,1—0,2 мл дан ортиқ фарқ қилмайдиган) натижаларнинг ўртача қиймати олинади. Олинган қийматдан калий перманганат эритмасининг нормаллигини аниқлашда фойдаланилади.

Масалан, 15,00 мл 0,1001 н. концентрацияли оксалат кислота эритмасини титрлаш учун ўртача 14,89 мл калий перманганат эритмаси сарфланган бўлсин. Унда KMnO_4 эритмасининг нормаллиги қуйидагича тенг бўлади:

$$N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{15 \cdot 0,1001}{14,89} = 0,1501$$

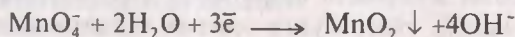
2.50-§. НАМУНА МИСОЛЛАР

1-мисол. Титри 0,006320 г/мл га тенг бўлган KMnO_4 эритмаси кислотали ва нейтрал муҳитда тегишлича Mn^{2+} ва $\text{MnO}_2 \downarrow$ гача қайтарилган. Эритманинг нормаллигини ҳисобланг.

Ечиш: Эритмани концентрациясини қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

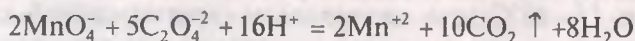
$$N = \frac{T \cdot 1000}{9}; \quad N_{\text{KMnO}_4} = \frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 1000}{\mathfrak{E}_{\text{KMnO}_4}}$$

Нейтрал муҳитдаги ярим реакция тенгламаси:



$$\mathfrak{E}_{\text{KMnO}_4}^* = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,66 \text{ г}$$

MnO_4^- кислотали муҳитда MnO_2^- гача қайтарилади:



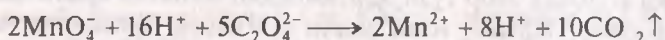
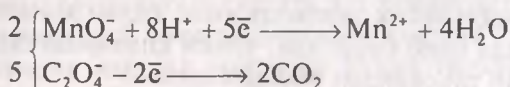
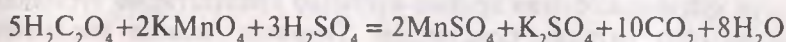
$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г}$$

$$N' = \frac{0,00632 \cdot 1000}{31,6} = 0,2000 \text{ н}$$

$$N'' = \frac{0,00632 \cdot 1000}{52,66} = 0,120 \text{ н}$$

2-мисол. Агар 0,1035 г оксалат кислота эритмасини титрлаш учун 25 см³ KMnO₄ эритмаси сарфланса калий перманганат эритмасининг титри ва нормаллиги қанча бўлади?

Эритманинг концентрациясини оксидланиш-қайтарилиш реакцияси асосида ҳисоблаш учун реакция тенгламасини тузамиз:



Бундан:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г}$$

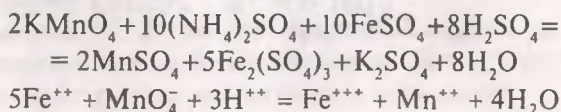
$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{126,17}{2} = 63,03 \text{ г}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1035 \cdot 1000}{63} = 0,06570 \text{ н}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,06570 \cdot 31,61}{25} = 0,002070 \text{ г/мл}$$

2.51-§. ИККИ ВАЛЕНТЛИ ТЕМИРНИНГ МИҚДОРИНИ АНИҚЛАШ

Перманганатометрик муҳим анализлардан бири Fe²⁺ ионининг эритмадаги миқдорини аниқлашдир. Мисол тариқасида Мор тузи (NH₄)₂(SO₄)₂ · FeSO₄ · 6H₂O таркибида Fe⁺⁺ иони миқдорини аниқлашни кўриб чиқамиз. Бу аниқлаш темир (II) тузини KMnO₄ эритмаси билан титрлашда FeSO₄ нинг оксидланиб, темир (III) тузига айланишига асосланган:



Маълум ҳажм Мор тузи эритмасини титрлаш учун қанча перманганат эритмаси сарф бўлганлиги аниқлангандан сўнг KMnO_4 эритмасининг нормаллигидан фойдаланиб, текшириладиган эритмада қанча Fe^{2+} иони борлигини топиш мумкин.

Аниқлаш тартиби. Мор тузининг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига тенглигини ҳисобга олган ҳолда ундан 250 мл сиғимли ўлчов колбасида эритганда 0,1 н. концентрацияли эритма ҳосил бўладиган миқдорда тортиб олинади.

Тортиб олинган Мор тузини эритиш учун уни 250 мл ли колбага ўтказиб, колбанинг ярмига қадар 2 н. сульфат кислота эритмасидан қўшилади. Аралашмани яхшилаб чайқатиб, тузнинг тўлиқ эришига эришилади. Сўнгра колбанинг белгисигача дистилланган сув қуйилади, бунда эритма яхшилаб аралаштириб турилади. Шундан сўнг титрлаш бошланади. Титрлаш оксалат кислотани титрлашдаги каби иссиқ эритмада эмас, балки хона температура-сидаги эритмада олиб борилади, чунки қиздирилганда Fe^{++} иони ҳаво кислороди таъсиридан оксидланади.

Бошқа колбада Мор тузи эритмасидан пипетка ёрдамида 15,00 мл ўлчаб олиб, KMnO_4 нинг ишчи эритмаси билан титрланади. Охириги бир томчи перманганат таъсиридан эритма оч пушти рангга ўтгунча титрлаш давом эттирилади. Аниқ титрлаш яна 1—2 марта такрорланади ва бир-бирига мос келадиган натижаларнинг ўртача қиймати олинади.

Масалан, 15,00 мл Мор тузи эритмасини (Fe^{++} ионини) титрлаш учун калий перманганатнинг 0,1001 н концентрацияли эритмасидан ўртача 14,95 мл сарфланган бўлсин, у ҳолда Мор тузи эритмасининг нормал концентрацияси:

$$N_{\text{Мор тузи}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Мор тузи}}} = \frac{0,1001 \cdot 14,95}{15}.$$

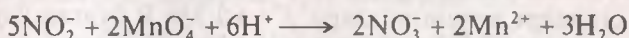
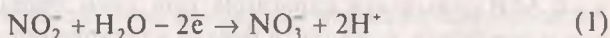
$$N_{\text{Мор тузи}} = 0,14955 \text{ н.}$$

Fe^{++} иони реакцияда битта электрон йўқотганлиги сабабли, унинг грамм-эквиваленти грамм-атомига, яъни 55,85 г га тенг бўлади. Эритманинг нормал концентрацияси темирнинг эквивалент массаси 55,85 г га кўпайтирилса 1 литр эритма таркибидаги темир миқдори келиб чиқади. Аммо анализ учун тайёрланган эритманинг ҳажми 250 мл бўлгани сабабли ундаги темирнинг миқдори қуйидагига тенг бўлади:

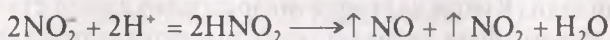
$$q_{\text{Fe}^{++}} = \frac{0,1495 \cdot 55,85 \cdot 250}{1000} = 2,0874 \text{ г.}$$

2.52-§. НИТРИТЛАРНИ АНИҚЛАШ

Нитритларни перманганатометрия усулида аниқлаш реакцияси NO_2^- нинг NO_3^- га ўтишга асосланган:



Схемага мувофиқ нитритнинг, масалан NaNO_2 нинг эквиваленти унинг молекуляр массасининг ярмига тенг бўлади. Бу аниқлашнинг ўзига хос хусусияти шундан иборатки, нитритлар кислота иштирокида осон парчаланиб, азот оксидларни ҳосил қилади:



Нитритнинг бундай йўқолишига йўл қўймаслик учун титрлаш тартиби ўзгартирилиб, перманганатнинг кислота қўшилган эритмаси нитритнинг нейтрал эритмаси билан титрланади. Бу усул *реверсив титрлаш* усули дейилади.

Тажириба ўтказиш учун 0,1 н. KMnO_4 эритмаси, 0,1 н. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси, 2 н. H_2SO_4 эритмаси реактивлар сифатида ишлатилади.

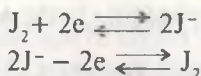
Аниқлаш усули. Ўлчов колбасида V мл стандарт 0,1 н. KMnO_4 эритмасига 20 мл 2 н. H_2SO_4 эритмасидан солиб, устига аниқланувчи нитрит эритмасидан пипетка ёрдамида қўшилади. Сўнгра 100 мл дистилланган сув билан суюлтириб, 40—50°C гача иситилади ва пушти ранг йўқолгунча бюреткадан стандарт 0,1 н. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмасидан томчилаб қўшиб туриб титрланади. Титрлашни 3 марта такрорлаб, бир-бирига мос келадиган натижаларнинг ўртача қиймати олинади. Сўнгра титрлаш учун сарф бўлган натрий оксалат эритмасининг ҳажми, реакция учун олинган KMnO_4 эритмасининг ҳажми уларнинг нормалликларига асосан ҳисобланади:

$$q_{\text{NO}_2} = \frac{(V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot \mathcal{M}_{\text{NO}_2}}{1000}, \text{ г}$$

2.53-§. ЙОДОМЕТРИЯ

Эркин йод кучли қайтарувчилардан электронларни тортиб олади, яъни ўзи оксидловчи бўлади. Лекин J^- ионлари оксидловчилар таъсирида электронларини осон беради ва қайтарувчи хоссаларини намоён қилади.

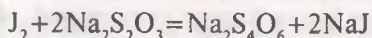
Йодометрия эркин йоднинг йодид ионларига ва аксинча, йодид ионларнинг эркин йодга айланиши билан боғлиқ бўлган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларига асосланган:



Стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг $E_{2J^-/J_2}^\circ = +0,54$ В қийматига қараганда йод кучи ўртача оксидловчи, йодид иони бўлса, кучлисига ўртача қайтарувчилардир. Соф ҳолдаги J_2 билан стандарт потенциаллари $E^\circ < +0,334$ В бўлган барча қайтарувчиларни (Sn^{2+} , Sb^{3+} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}) аниқлаш мумкин. Йодид ион J^- билан эса стандарт потенциаллари $E^\circ > 0,54$ В бўлган барча оксидловчилар (H_2O_2 , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- ва б.) миқдорини аниқлаш мумкин. Шундай қилиб, титриметрик анализ усулида $J_2/2J^-$ жуфтнинг оксидланиш-қайтарилиш хоссаларидан икки ёқлама фойдаланилади. Кучли қайтарувчиларни аниқлашда стандарт йод эритмаси билан тўғри титрлаш усулидан фойдаланилади. Кучсиз қайтарувчилар тескари усул билан аниқланади. Оксидловчиларни йодометрик титрлашда алмаштириш усули қўлланилади. Масалан, текшириляётган оксидловчи эритмасига ортиқча миқдорда КJ эритмасидан қўшилади, реакция натижасида калий йодидидан эквивалент миқдорда эркин йод ажралиб чиқади:



Ажралиб чиққан эркин йод крахмал иштирокида натрий тиосульфат эритмаси билан титрланади:



Йодометрия усулида оксидловчи ва қайтарувчилардан ташқари кучли кислоталар ҳамда кучсиз асосдан ҳосил бўлган гидролизланадиган тузларни аниқлаш мумкин. Аниқлаш ушбу реакцияга асосланган:



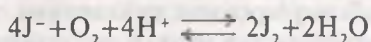
Ажралиб чиққан J_2 миқдорига қараб қанча кислота ишлатилганлигини аниқлаш мумкин.

Йодометрияда эквивалентлик нуқтаси шу усулга хос индикатор — крахмал ёрдамида аниқланади. Йод-крахмал комплекси сувда яхши эримагани учун крахмал эквивалентлик нуқтасига яқинлашганда қўшилади. Бунда йоднинг концентрацияси жуда оз қолган бўлади.

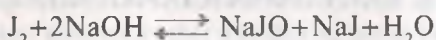
Йодометрия усули ниҳоятда сезгирлиги, аниқлиги билан бошқа титриметрик усуллардан фарқланади. Крахмал индикатори стандарт эритма сифатида кичик концентрацияли эритмаларни қўллашга (йодининг концентрацияси 10^{-5} н. бўлса ҳам аниқлаш мумкин) имкон беради.

Йодометрияда аниқлашни тўғри танлаш учун титрлашни муайян бир хил шароитда олиб бориш керак. Бунда энг аҳамиятлиси

эритманинг рН ва унинг ҳарорати бўлиб, ҳарорат кўтарилганда крахмалнинг сезгирлиги камаяди ва J_2 нинг учувчанлиги ошади. Соф ҳолдаги J_2 нинг оксидловчилик хоссаси нейтрал муҳитга яқин бўлган шароитда намоён бўлади. Аксинча, кислотали муҳитда J^- иони кўпчилик оксидловчилар таъсирида оксидланади, масалан, ҳаводаги кислород таъсирида J_2 га айланади:



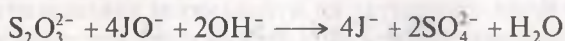
Ишқорий муҳитда $pH > 8$ бўлганда қўшимча реакциялар содир бўлади, чунки бунда йод ишқор билан реакцияга киришади, бу реакциянинг тенгламаси қуйидагича ёзилади:



ёки



Бу реакцияда ҳосил бўладиган гипойодид (JO^-) ионлар J_2 га қараганда кучлироқ оксидловчи бўлганидан қуйидаги тенгламага



мувофиқ тиосульфатни қисман сульфатга қадар оксидлайди. Эритмада OH^- ионлар концентрацияси қанча юқори бўлса шунча кўп тиосульфат сульфатга айланади. Ана шу қўшимча реакциянинг содир бўлиши туфайли анализ натижасини аниқ ҳисоблаб бўлмайди. Шунинг учун эритманинг рН қиймати 9 ортиб кетмаслиги керак.

Соф ҳолдаги йод сувда кам эрувчан модда бўлгани учун оксидловчиларни йодометрик титрлашда эрувчанлигини ошириш мақсадида КJ дан анчагина мўл қўшилади, чунки йод КJ билан бирикиб, сувда яхши эрувчан беқарор комплекс туз $K[J_3]$ ҳосил қилади:



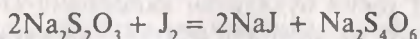
Эркин йод тиосульфат билан реакцияга киришган сари J_2 билан $[J_3]^-$ ионлари орасидаги мувозанат бузила бориб, эритмада J_2 нинг янгидан-янги миқдорлари пайдо бўлади. Бундан ташқари, КJ нинг мўл бўлиши аниқланаётган оксидловчи билан J^- ионлари орасидаги реакциянинг тезланишига ва керакли йўналишда тўла-роқ боришига ёрдам беради.

Ҳажмий анализда $J_2/2J^-$ ва $[J_3]^-/3J^-$ жуфтларнинг оксидлаш-қайтариш хоссаларидан икки ёқлама фойдаланилади. Биринчидан, қайтарувчи моддаларга йод эритмалари таъсир эттириб оксидлаш орқали қайтарувчи модда миқдори аниқланса, иккинчидан, йод ионлари таъсир эттириб қайтариш йўли билан оксидловчилар миқдорини аниқлаш мумкин.

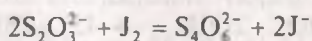
Йодометрияда индикатор сифатида крахмал эритмасидан фойдаланилади. Маълумки, эркин йод крахмал эритмасини зангори рангга киритади. Агар бирор қайтарувчи эритмаси крахмал иштирокида йод эритмаси билан титрланса, эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг эритмага ортиқча бир томчи йод эритмаси қўшилганда барқарор зангори ранг пайдо бўлади. Аксинча, йод эритмасига крахмал иштирокида қайтарувчи эритмасидан оз-оз қўшиб титрлаш ҳам мумкин. Кейинги ҳолатда эквивалентлик нуқтасини аниқлашда эритманинг зангори ранги йўқолишидан фойдаланилади.

2.54-§. ҚАЙТАРУВЧИЛАРНИ АНИҚЛАШ

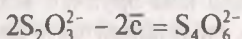
Қайтарувчиларни аниқлаш йодометриянинг амалда кенг қўлланиладиган усулларида биридир. Масалан, натрий тиосульфат эритмасига эркин йод таъсир эттирилса қуйидагича реакция боради:



ёки



Демак, иккита тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионлари J_2 молекуласига биттадан, жами иккита электрон бериб, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ тетратионат ионига (тетратионат кислотанинг аниони) қадар оксидланади. Молекула таркибидаги йод атомлари ушбу жараёнда қайтарилиб, йод ионларига айланади:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нинг грамм-эквиваленти:

$$\frac{2M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{2} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}; \text{яъни } 248 \text{ г га тенг.}$$

Йоднинг грамм-эквиваленти унинг грамм-атомига (яъни 126,9 г га) тенг, чунки йоднинг ҳар қайси атоми қайтарилиб, J^- га айланишда биттадан электрон бириктириб олади.

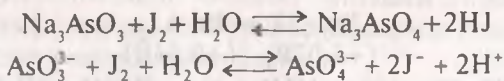
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасини йод эритмаси билан титрлашда йод эритмасининг тўқ қўнғир туси дастлаб тезда йўқолади. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг титрлаш учун олинган ҳамма эритмаси титрланиб бўлганда титрланаётган суюқлик бир томчи йод эритмаси қўшилиши билан оч сариқ тусга кирилади. Демак, бу ҳолда ҳам худди перманганатометриядаги каби, индикатор ишлатмай туриб титрлаш мумкин. Лекин йоднинг титрлаш охирида намоён бўладиган ранги билинарилинмас бўлиши мумкин, бу эса эквивалентлик нуқтасини аниқлашни қийинлаштиради. Шу сабабли индикатор сифатида йод учун

ниҳоятда сезгир реактив — крахмал эритмасини ишлатиш анча қулайлик туғдиради. Маълумки, крахмал йод билан бирикиб, тўқ кўк тусли адсорбцион бирикма ҳосил қилади. Крахмал эритмасидан фойдаланилганда титрлаш охирида суюқликка йод эритмасидан ортиқча бир томчи қўшиш билан у кўк тусга киради, суюқликнинг бу туси эса барқарор бўлади (учиб кетмайди), бунга асосланиб титрлашнинг охири аниқланади. Крахмал иштирокида йод эритмасини тиосульфат эритмаси билан титрлаш ҳам мумкин; бундай титрлашнинг охирида кўк тусли суюқлик бир томчи тиосульфат қўшиш билан рангсиз бўлиб қолади. Агар титрлаш шу тариқа давом эттирилса, фақат титрлашнинг охиридагина, яъни йоддан оз миқдор қолиб, титрланаётган эритма оч-сарик (сомон) тусга киргандагина крахмал эритмасини қўшиш керак. Агар крахмал олдинроқ (яъни эритмада йод қўплигида) қўшилса, йод билан крахмал орасидаги реакция натижасида ҳосил бўлган кимёвий бирикма тиосульфат билан реакцияга сушт киришади; шу сабабли тиосульфат эритмаси кераклигидан ортиқча қўшилиб қолади, бошқача айтганда йод эритмаси ўта титрланиб қолади.

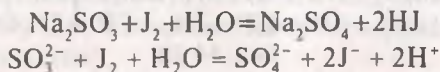
Йод эритмасининг нормаллиги ва титрлашга сарф бўлган йод ҳамда тиосульфат ҳажмини билсак, тиосульфат эритмасининг нормаллигини ва титрини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Аксинча, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг нормаллиги ёки титри маълум бўлса, йод эритмасининг нормаллиги ва титрини топиш мумкин.

J_2 ни 2J^- га қадар қайтара оладиган бир қатор қайтарувчиларни ҳам шу тариқа аниқласа бўлади. Масалан, H_2SO_3 нинг тузлари, H_3AsO_3 ва HSbO_3 нинг тузлари, эркин H_2S , SnCl_2 ва б. моддалар ана шундай қайтарувчилар жумласига киради.

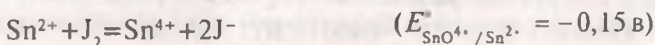
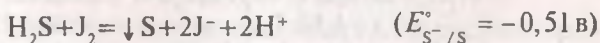
Бу моддаларни йод билан титрлаш вақтида содир бўладиган реакцияларининг тенгламаларини ёзиб чиқамиз:



$$E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}^{\circ} = +0,57 \text{ В}$$

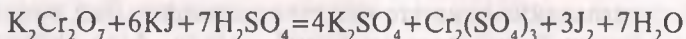


$$E_{\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}}^{\circ} = +0,22 \text{ В}$$

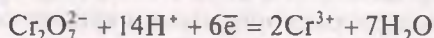
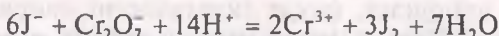


2.55-§. ОКСИДЛОВЧИЛАРНИ АНИҚЛАШ

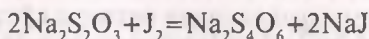
Оксидловчиларни йодометрик усулда аниқлаш ҳам кўп қўлланади. Бу усул қайтарувчиларни аниқлаш усулидан бирмунча фарқланади. Текшириладиган оксидловчи, масалан $K_2Cr_2O_7$ эритмасига мўл миқдорда KJ эритмасидан қўшилса реакция натижасида кислотали муҳитда оксидловчи калий йодиддан эквивалент миқдорда эркин йод ажратиб чиқаради:



ёки



Ажралиб чиққан эркин йод крахмал иштирокида натрий тиосульфат эритмаси билан титрланади:

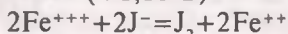
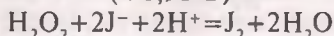
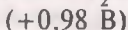
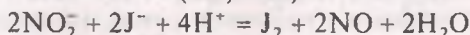
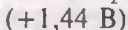
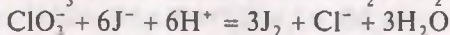
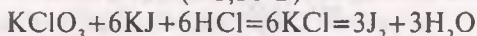
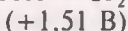
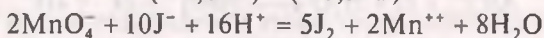
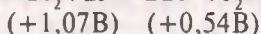
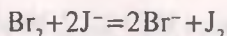


Аввал айтилгандек, ажралиб чиққан йодни титрлаш учун сарфланган натрий тиосульфат миқдори оксидловчининг олинган миқдорига эквивалентдир. Текшириладиган эритма таркибидаги оксидловчининг нормал концентрацияси қуйидаги формула бўйича ҳисоблаб топилади:

$$V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}$$

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{V_{K_2Cr_2O_7}}$$

Йодометрик аниқлашда асос бўлган реакцияларнинг тенгламаларини кўриб чиқамиз:



2.56-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Оксидиметрия усулларининг моҳиятини айтиб беринг. Мисол келтиринг.

2. Оксидиметрия усулида қўлланиладиган оксидланиш-қайтарилиш реакциясига қандай талаблар қўйилади? Мисоллар келтиринг.

3. Кимёвий усулларда оксидланиш-қайтарилиш билан титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлаш (принципи, классификация усуллари, мисоллар, реакция тенгламаси, афзаллиги ва камчиликлари).

4. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари билан алмашилиш реакциялари орасида қандай фарқ бор? Мисол келтиринг.

5. Перманганатометрия усули учун керакли титрланган эритмалар тайёрлашда дастлабки моддалар сифатида нималар қўлланилади? Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

6. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали деб нимани айтамыз?

7. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали қийматининг концен-трацияга, эритма рН ига боғлиқлиги.

8. Оксидлаш-қайтариш потенциали Fe^{+++}/Fe^{++} жуфти учун ни-мага тенг?

9. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалини аниқлаш учун Нернст тенгламасини ёзинг. MnO_4^- / Mn^{+2} ва Fe^{+++}/Fe^{++} оксидла-ниш-қайтарилиш жуфти учун кислотали муҳитда реакция тенгла-масини келтиринг.

10. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг қиймати нима-ларга боғлиқ? Fe^{3+}/Fe^{2+} системанинг потенциалини қандай оши-риш ёки камайтириш мумкин? Реакция тенгламасини ёзинг.

11. Перманганатометрик усулда оксалат эритмасини аниқлашда улар нима учун иситилади? Оксалат эритмаси нима учун қайна-тилмадий? Нима учун оксидланиш-қайтарилиш реакцияси секин кетади? Реакция тенгламасини ёзинг.

12. Перманганатометрия усули билан қайтарувчиларни аниқ-лаш реакцияси тенгламасини келтиринг.

13. Перманганатометрия усули билан натрий оксалатни аниқ-лаш (кимёвий реакция тенгламаси ва грамм-эквивалент сони ор-қали умумий ҳисоблаш).

14. Перманганатометрияда қандай эритма моддалар аниқлов-чи бўлиб хизмат қилади? Уларнинг калий пермангант билан ўзаро таъсир реакцияси тенгламасини ёзинг.

15. Калий перманганат эритмаси билан оксалатларни титрлашда биринчи томчи жуда секин рангсизланади, кейингиси бир онда рангсизланишини қандай тушунтириб берасиз? Реакция тенгла-маси билан ифодаланг.

16. Калий перманганатнинг титрланган эритмаси қандай тайёрланади ва сақланади? Калий перманганатнинг парчаланиш реакцияси тенгламасини ёзинг. Унинг содир бўлишига нима ёрдам беради?

17. Перманганатометрия усулида FeSO_4 ни аниқлаш (кимёвий реакция тенгламасини ёзинг ва грамм-эквивалент сони орқали умумий ҳисобланг).

18. Калий перманганат эритмасини тайёрлаш ва унинг титрини аниқлаш. Титрини аниқлашдаги хатонинг манбаи. Реакция тенгламасини келтиринг.

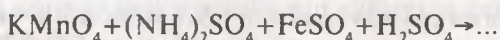
19. 250 мл ҳажмда 0,05 н. эритма тайёрлаш учун 2,5% ли KMnO_4 эритмасидан неча миллилитр олиш керак?

20. Перманганатометрия усулида Fe^{+2} аниқлаш. Реакциянинг умумий тенгламасини, электрон тенгламасини ёзинг. KMnO_4 нинг грамм-эквивалентини ҳисоблаш формуласини келтиринг.

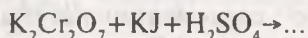
21. FeSO_4 даги Fe^{+2} миқдорини KMnO_4 билан титрлаш орқали аниқлаш тартибини, реакция тенгламасини ёзинг.

22. Перманганатометриянинг асосий тенгламасини ёзинг. Қайтарувчиларни ва оксидловчиларни аниқлаш нимага асосланган?

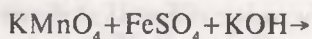
23. Қуйидаги тенгламани охиригача ёзинг, тенглаштиринг. Оксидловчи, қайтарувчиларни ажратиб кўрсатинг:



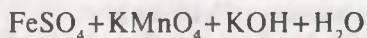
24. Қуйидаги тенгламани молекуляр ҳолда охиригача ёзинг. Электрон тенгламасини келтиринг. Оксидловчи ва қайтарувчиларнинг грамм-эквивалентини топинг:



25. Қуйидаги тенгламани молекуляр ҳолда охиригача ёзинг. Оксидловчи, қайтарувчиларнинг грамм-эквивалентини аниқланг:

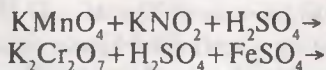


26. Қуйидаги тенгламани охиригача ёзинг, тенглаштиринг:



Оксидловчи, қайтарувчиларни аниқланг.

27. Қуйидаги реакциялар тенгламаларини тузинг ва улар бўйича оксидловчилар ҳамда қайтарувчиларнинг грамм-эквивалентини топинг:



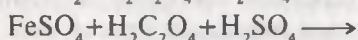
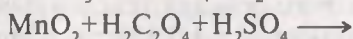
28. KMnO_4 нинг нормаллигини $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ орқали аниқланг. Реакция тенгламасини ёзинг.

29. Перманганометриянинг асосий реакциялари. KMnO_4 нинг грамм-эквиваленти кислотали, ишқорий муҳитда нимага тенг? Реакциялар тенгламаларини келтиринг.

30. Нима учун KMnO_4 бошланғич модда сифатида ишлатилмайди? Реакция тенгламаси билан ифодаланг.

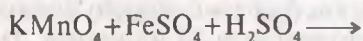
31. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow$ тенгламани охирига етказинг, молекуляр ҳолда ёзинг ва KMnO_4 нинг нормаллигини аниқланг.

32. Қуйидаги реакцияларнинг тенгламаларини ёзинг ва тушунтиринг, электрон тенгламаларини келтиринг:

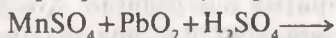


33. KMnO_4 нинг нормаллигини ва титрини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ буйича аниқлаш тенгламасини ёзинг.

34. Қуйидаги тенгламани охиригача ёзинг, электрон тенгламаларини тузинг. Оксидловчи в/қайтарувчиларнинг эквивалент сонини аниқланг:



35. Қуйидаги тенгламаларни охиригача етказинг, электрон тенгламаларини тузинг:



36. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг 200 мл 0,02 н. эритмасини тайёрлаш учун неча грамм $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ олиш керак?

37. Йодометрик (тўғри, ўрин алмашилиш, тескари) титрлаш усуллари билан қандай моддаларни аниқлаш мумкин? Мисоллар келтиринг, реакция тенгламаларини ёзинг.

38. Қайтарувчиларни (Na_2S , Na_2SO_3) йодометрик аниқлашнинг кимёвий реакциялари тенгламаларини ёзинг, грамм-эквивалент сонини чиқаринг.

39. Натрий тиосульфат эритмасининг титрини калий дихромат билан аниқлаш қандай реакцияга асосланади?

40. Йодометрия усулининг моҳиятини айтиб беринг. Натрий тиосульфат эритмасини тайёрлаш ва унинг ишлатилиши. Реакция тенгламасини ёзинг.

41. Нима учун тиосульфат эритмаси беқарор бўлади? Унинг барқарорлигини ошириш учун қандай чоралар қўллаш керак. Реакция тенгламасини ёзиб изоҳланг.

42. Қайтарувчиларни йодометрик усулда аниқлашга мисоллар келтиринг, реакция тенгламасини, аниқлаш схемасини ёзинг, ҳисоблашларни ва усулнинг афзаллигини айтиб беринг.

43. Перманганометрия ва йодометрия усулларида оксидловчи масалан, $K_2Cr_2O_7$ ни аниқлаш кимёвий реакцияларининг тенгламаларини ёзинг, уларни грамм-эквивалент сони орқали ҳисоблашни айтиб беринг.

44. 15 мл 5% ли $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ни титрлаш учун $KMnO_4$ эритмасидан 12 мл сарфланади. $KMnO_4$ эритмасининг фоиз ҳисобидаги концентрациясини аниқланг.

45. 300 мл 0,4 н. $KMnO_4$ эритмасида неча грамм $KMnO_4$ бор?

46. Fe^{2+} ни титрлашда 0,1 н. $KMnO_4$ эритмасидан 20 мл сарфланган. Fe^{2+} нинг нормаллигини ва титрини топинг. Кислотали муҳитда содир бўладиган реакция тенгламаларни келтиринг.

47. Fe^{2+} ни титрлашга 10 мл 0,31% ли $KMnO_4$ эритмаси сарфланган. Fe^{2+} нинг грамм миқдорини ҳисобланг. Реакция тенгламасини келтиринг.

48. Калий перманганат эритмасининг N_{KMnO_4} (нормаллигини) оксалат кислота орқали аниқланг. Анализ тартибини тушунтиринг, ҳисобот формуласини ёзинг.

49. Калий перманганатнинг 25 мл 1 н. эритмасига ортиқча калий йодид қўшилган. Ажралиб чиққан йодни натрий тиосульфат эритмаси билан титрлаганда 26 мл кетган. Тиосульфат эритмасининг нормаллигини аниқланг

Жавоби: 0,961 N.

50. Натрий сульфиднинг 0,2358 г тортимини 100 мл ли ўлчов колбасида эритиб, эритма тайёрланган. Ҳосил қилинган эритмадан 10 мл ни титрлашга 0,06820 н. йод эритмасидан 7,72 мл сарфланган. Намунадаги $Na_2S \cdot 5H_2O$ нинг массасини % ҳисобида аниқланг. Реакция тенгламасини ёзинг. Жавоби: 27,61%.

51. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ эритмаси намунасини титрлаш учун титри $T_{KMnO_4} = 0,002792$ г/мл бўлган $KMnO_4$ эритмасидан 9,5 мл сарфланган. Намунада қанча грамм темир бор?

$$A_{Fe} = 56;$$

$$M_{KMnO_4} = 158 \text{ г}$$

52. $K_2Cr_2O_7$ нинг 10 мл эритмасига 20 мл 0,1015 н. Мор тузи $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ эритмасидан солиниб, реакцияга киришмасдан қолган Мор тузини $KMnO_4$ нинг 0,05046 н. эритмаси билан титрлаганда 8,45 мл эритма кетган. 100 мл эритмада қанча грамм $K_2Cr_2O_7$ бор? $M_{K_2Cr_2O_7} = 294,2$ г.

Жавоби: 0,7863 г.

53. Натрий оксалат эритмасини титрлаш учун 0,1025 н. калий перманганатдан 20,22 мл сарфланган бўлса. $Na_2C_2O_4$ дан қанча тортим олинган?

Жавоби: 0,1388 г. ($M_{Na_2C_2O_4} = 134$ г)

54. Агар 0,3100 г оксалат 200 мл да эритилган бўлса $K_2Cr_2O_7$ эритмасининг титрини аниқланг.

55. 500 мл 0,05 н натрий тиосульфат эритмасини тайёрлаш учун натрий тиосульфат тузидан неча грамм керак? Туз таркибида 5 моль кристаллизация суви бор. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг йод билан реакция тенгламасини ёзинг, натрий тиосульфат ва йод тузларининг грамм-эквивалент массасини топинг.

56. 0,1233 г га тенг тортим $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмасини кислотали мухитда KMnO_4 билан титрлашда 21,75 мл перманганат кетган. KMnO_4 нинг титрини аниқланг. Реакция тенгламасини ёзинг.
 $N_{\text{KMnO}_4} = 158,04$ $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134$

Жавоби: $T_{\text{KMnO}_4} = 0,002674$ г/мл

57. Рудадаги қўрғошинни аниқлаш учун 5,00 г тортим олинган. Уни кислотада эритгандан кейин Pb^{2+} ни топиш учун PbCrO_4 кўри-нишда чуқтирилди. Чуқма филтрланди, ювилади ва $\text{HCl} + \text{KJ}$ ара-лашмасида эритилди. Бунда содир бўладиган реакция тенгламаси-ни ёзинг. Бу реакцияда ажралиб чиққан йод натрий тиосульфат-нинг 0,0500 н. эритмаси билан титрлаганда 42 мл эритма сарфланди. Рудадаги қўрғошиннинг масса улушини топинг. $A_{\text{pb}} = 207$ г.

Жавоби: 4,85%.

58. Калий дихроматнинг тортимига ортиқча миқдорда йодид эритмаси қўшилди. Ажралиб чиққан йодни 0,1125 н. натрий тио-сульфат эритмаси билан титрлаганда 28,10 мл эритма кетган. На-мунадаги калий дихромат миқдорини аниқланг. Реакция тенг-ламасини ёзинг. $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294,191$

Жавоби: 0,1580 г.

59. Темир (II) сульфат намунасидан 3,1980 г тортиб олиб, ўлчов колбасида 100 мл эритма тайёрланади. Бу эритманинг 10 мл ни титрлаганда $T = 0,003218$ г/мл бўлган KMnO_4 эритмасидан 11,12 мл сарфланган. Намунада $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ нинг масса улуши қанча?

$$M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 278,62; \quad M_{\text{KMnO}_4} = 158,04$$

Жавоби: 98,26%.

60. 10 мл оксалат кислота эритмасини титрлаш учун титри 0,005930 г/мл бўлган калий перманганат эритмасидан 11 мл сарф-ланган. KMnO_4 нинг титр концентрациясини ҳисобланг.
 $M_{\text{KMnO}_4} = 158,04$; $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,07$

Жавоби: $T_{\text{KMnO}_4} = 0,001519$ г/см³.

61. 250 мл ли ўлчов колбасига 2,035 г. тортим — пергидрол солиб, сувда эритилган. Ҳосил қилинган эритманинг 25,02 мл ни 0,1012 н. KMnO_4 эритмаси билан титрлаш учун 35,22 мл перман-ганат сарфланган. Намунадаги H_2O_2 нинг масса улушини топинг. Реакция тенгламасини ёзинг.

Жавоби: 29,75%

62. 10 мл 0,05 н. оксалат кислота эритмасини титрлаш учун 0,02 н. KMnO_4 эритмасидан қанча сарфланади? KMnO_4 ва оксалат

кислотанинг титр концентрациясини аниқланг. Реакция тенг-
масини ёзинг.

63. 2 литр 0,01 н. KMnO_4 эритмасида неча грамм KMnO_4 бор?

64. 200 мл 0,01 н. KMnO_4 да неча грамм KMnO_4 бор?

65. 100 мл 0,1 н. KMnO_4 да неча грамм KMnO_4 бор?

66. 0,2 н. эритма тайёрлаш учун 10% ли KMnO_4 эритмасидан
неча мл олиш керак?

67. 0,1 н. 100 мл эритма тайёрлаш учун $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан неча
грамм олиш керак?

68. 200 мл 0,05 н. эритма тайёрлаш учун 5% ли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
дан неча мл олиш керак?

69. 2 литр 0,01 н. KMnO_4 да неча грамм KMnO_4 бор?

70. 0,05 н. KMnO_4 эритмасининг FeSO_4 бўйича титрини ҳисоб-
лаб чиқаринг. Реакция тенгламасини ёзинг.

71. KMnO_4 нинг эквиваленти кислотали ва ишқорий муҳит-
ларда нимага тенг? Реакция тенгламаларини келтиринг.

72. 200 мл KMnO_4 нинг 10% ли эритмасида неча грамм KMnO_4
бор?

73. Пермаганатометрия усулида H_2O_2 миқдорини аниқлаш тенг-
ламасини ёзинг. Ҳисоблаш формуласини келтиринг.

74. 1 литр миқдорда 0,01 н. эритма тайёрлаш учун 5% ли KMnO_4
эритмасидан неча мл олиш керак? Кислотали муҳитда борадиган
реакция тенгламасини ёзинг.

75. 100 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 н. эритмасида неча грамм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
бор?

76. 25 мл 0,1 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмасини титрлаш учун KMnO_4
эритмасидан неча мл керак бўлади? Маълумки, бу эритманинг
кальций бўйича титри $T_{\text{KMnO}_4/\text{Ca}} = 0,00125 \text{ г / мл}$.

77. $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,002792$ бўлган эритманинг $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бўйи-
ча титри ва нормаллигини аниқланг.

78. 100 мл 0,001 н. KMnO_4 да неча грамм KMnO_4 бор?

79. Эритмани титрлаш учун 0,2 н. KMnO_4 эритмасидан 21,30 мл
сарфланган бўлса, шу эритмада неча грамм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ бор? Реакция
тенгламасини ёзинг.

80. 1 литр 0,1 н. KMnO_4 да неча грамм KMnO_4 эриган?

81. KMnO_4 нинг $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан реакциясидаги эквивалент мас-
сасини топинг. Реакция тенгламасини ёзинг.

82. 25 мл 0,05 н. эритма тайёрлаш учун $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан қан-
ча миқдорда олиш керак? Кислотали муҳитда борадиган реакция
тенгламасини ёзинг.

83. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нинг 10% ли 500 мл эритмасида неча грамм
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ бор?

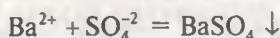
84. KMnO_4 нинг 0,1 н. 250 мл ишқорий эритмасини тайёрлаш
учун 10% ли эритмасидан неча миллилитр олиш керак?

ЧЎКТИРИШГА ВА КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИГА АСОСЛАНГАН УСУЛЛАР

2.57-§. УМУМИЙ ТУШУНЧАЛАР

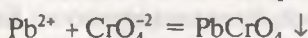
Чўктириш усулида титрлаш жараёнида айрим қийин эрийдиган бирикмалар ҳосил бўладиган реакциялардан фойдаланилади. Ҳажмий анализда бундай реакцияларнинг баъзиларидангина фойдаланиш мумкин ва улар бир қатор шартларни қаноатлантириши керак:

а) чўкма амалда эрмайдиган бўлиши зарур; б) чўкма етарли даражада тез ҳосил бўлиши керак; в) биргалашиб чўкиш сингари омиллар анализ натижасига таъсир этмаслиги лозим; г) титрлаш вақтида эквивалентлик нуқтасини белгилаш учун имконият бўлиши керак. Масалан: Ba^{2+} ионини ушбу реакция ёрдамида аниқлашда



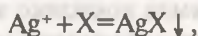
эквивалентлик нуқтасини топиш учун натрий родизонат ишлатилади, у Ba^{2+} иони билан қизил ранг беради, эквивалентлик нуқта-сида эса қизил ранг йўқолади.

Pb^{2+} ионини хромат аниони билан титрлашда



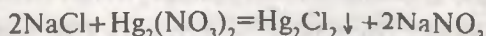
эквивалентлик нуқтасини аниқлашда рангли чўкма ҳосил бўлишидан фойдаланилади: ортиқча қўшилган CrO_4^{2-} иони аргентум иони билан қизил рангли чўкма Ag_2CrO_4 ҳосил қилади.

Галогенларни аниқлаш ҳам кумушнинг қийин эрийдиган тузлари ҳосил бўлишига асосланган:

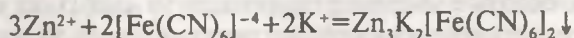


бу ерда X^- билан Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , CN^- ва бошқа анионлар кўрсатилган.

Бу реакцияга асосланган усуллар ҳажмий анализнинг *аргентометрия* бўлимини ташкил этади. Шу билан бирга галогенлар қийин эрувчан симоб (I) — хлорид Hg_2Cl_2 ва симоб (I) йодид Hg_2I_2 орқали ҳам аниқланади. Бу усул *меркурометрия* деб аталади:



Чўктиришда бошқа реакциялардан ҳам фойдаланилади, масалан Zn^{2+} ионини комплекс туз — гексацианоферрат (II) билан титрлаш қуйидаги реакцияга асосланган:



Эквивалентлик нуқтасида уранил нитрат ортиқча $K_4[Fe(CN)_6]$ таъсирида қизил-қўнғир чўкма ҳосил қилади.

Чўктириш усуллари кумуш, барий, магний, симоб, қўрғошин, рух ва бошқа катионлар таъсирида чўктириладиган анионларни миқдорий аниқлаш имконини беради. Масалан, шу усуллар билан хлоридлар, бромидлар, йодидлар, цианидлар, роданидлар, сульфатлар, хроматлар, фосфатлар, ферроцианидлар, шунингдек, юқорида таъкидлаб ўтилган анионлар билан кам эрувчан бирикмалар ҳосил қилувчи катионларни миқдорий аниқлаш мумкин.

Кейинги вақтларда титриметрик анализда *комплексонлар* деб аталувчи органик реактивлар билан барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қиладиган реакциялардан кўп фойдаланилмоқда.

Комплекс ҳосил қилиш усуллари

Комплекс ҳосил қилиш усуллари комплекс ҳосил бўлиш реакцияларига асосланган. Масалан:



Комплекс ҳосил қилиш усулларида фойдаланиб, комплекс ҳосил бўлиш реакцияларига киришишга мойил бўлган турли хил катионлар: Ag^+ , Hg^+ , Al^{3+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ва CN^- , J^- , Cl^- каби анионларни миқдорий аниқлаш мумкин. Комплекс ҳосил бўлиши усуллари орасида *комплексометрия* (комплексометрик титрлаш) деб аталувчи усул алоҳида ўринни эгаллайди. Бу усул кўпгина катионлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи аминокислоталар билан мустаҳкам комплекс бирикмалар ҳосил қилиш реакцияларини қўллашга асосланган.

Чўктириш ҳамда комплекс ҳосил бўлиши усуллари орасидаги боғлиқлик

Чўктириш усуллари комплекс ҳосил қилиш усуллари билан ўзвий боғлиқ, чунки кўпгина чўктириш реакциялари комплекс ҳосил бўлиши билан боради, комплекс ҳосил бўлиши эса кам эрувчан бирикмаларнинг чўкмага тушиши билан боради. Масалан: $AgCl$ — чўкма, $[AgCl_2]^-$ — ортиқча Cl^- таъсирида $AgCl$ ҳосил бўладиган комплекс ион.

$AgCN$ — чўкма, $[Ag(CN)_2]^-$ — ортиқча CN^- таъсирида ҳосил бўладиган комплекс ион.

$AgCNS$ — чўкма, $[Ag(CNS)_2]^-$ — ортиқча CNS^- таъсирида ҳосил бўладиган комплекс ион.

Комплекс ҳосил бўлган реакциялари ўз навбатида кам диссоциланувчи тузларнинг ҳосил бўлиш реакцияларига яқинлашади. Шу-

нинг учун чуқтириш усуллари комплекс ҳосил бўлиш ҳамда кучли электролитлар ҳосил бўлиш усуллари билан биргаликда қаралади.

2.58-§. ЧУҚТИРИШ ВА КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Чуқтириш ва комплекс ҳосил қилиш усуллари қуйидагича классификацияланади:

1. *Аргентометрия* — стандарт кумуш нитрат эритмасининг қўлланилишига асосланган ҳажмий анализ усуллари. Аргентометрия ўз навбатида қуйидаги усулларга бўлинади:

а) *Гей-Люссак усули*, кумуш ионлари ҳамда галоген ионлари орасида борадиган ва индикатор бўлмаган ҳолда бажариладиган реакцияларга асосланган:



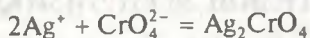
Бу усулда, масалан бромидларни титрлаш қуйидагича боради. Таркибида Br^- бўлган анализ қилинаётган эритмага бюреткадан оз-оздан AgNO_3 нинг стандарт эритмаси қўйилади. Натижада сузмасимон AgBr чўкмаси ҳосил бўлади ва эритма лойқаланиб қолади. Кумуш нитратнинг кейинги қисмлари чўкма устидаги эритма сал тиниқлашгандан кейингина қўйилади.

AgNO_3 эритмасининг кейинги қўшилгани яна AgBr чўкмаси ҳосил қилмаса, у ҳолда бюреткадан стандарт эритма қўйиш тўхта-тилади. Бу пайтда титрланаётган эритма батамом тинилашади ва эквивалентлик нуқтасида AgBr нинг коагулланиши натижасида тиниқ ҳолга келади. Бу усул тиниқлаштириш усули деб ҳам аталади. Ҳозирги пайтда амалиётда қўлланилмайди.

б) *Мор усули* Ag^+ ва Cl^- орасида борадиган реакцияларга асосланган бўлиб, индикатор — калий хромат эритмаси иштирокида бажарилади.

Тажриба қуйидагича олиб борилади. Таркибида Cl^- бўлган текшириляётган эритмага бюреткадан томчиляб AgNO_3 нинг стандарт эритмаси қўйилади. Бунда AgCl чўкмаси ҳосил бўлади.

AgNO_3 эритмаси анализ қилинаётган эритмадаги Cl^- миқдорига эквивалент нисбатда етарли миқдорда қўшилгунча AgCl ҳосил бўлиши давом этаверади. Эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг қўшилган AgNO_3 эритмасининг ортиқча бир томчиси Ag^+ ионининг индикатор ионлари билан ўзаро таъсири оқибатида ҳосил бўлувчи қизил чўкма — Ag_2CrO_4 тушишига олиб келади:



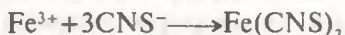
Шундай қилиб, Мор усулида эквивалентлик нуқтасини Ag_2CrO_4 таъсирида эритманин г қизил тусга кириши орқали аниқланади.

в) *Фольгард усули* Ag^+ ва CNS^- орасида борадиган реакцияларга асосланган ҳамда темир (III) ионлари — индикатор иштирокида бажарилади.

Тажриба қуйидагича олиб борилади. Таркибида Ag^+ бўлган анализ қилинаётган эритмага бюреткадан томчилаб NH_4CNS стандарт эритмаси қуйилади. Бунда AgCNS нинг кам эрувчан чўкмаси ҳосил бўлади:

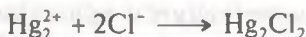


Анализ қилинаётган эритмадаги Ag^+ ионига титрланган, концентрацияси аниқ NH_4CNS эритмаси етарли миқдорда қўшилмагунча AgCNS ҳосил бўлиши давом этади. Эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг қўшилган NH_4CNS эритмасининг ортиқча томчиси CNS^- ионларининг индикатор ионлари билан ўзаро таъсири натижасида тўқ-қизил рангга киради:

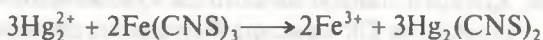


Бу усулда эквивалентлик темир роданид ҳосил бўлиши натижасида эритманинг қизил рангга киришидан билиб олинади.

2) *Меркурометрия* — симобнинг эримайдиган бирикмалари ҳосил бўлишига асосланган тескари анализ усули:



Меркурометрияда индикатор сифатида темир роданиднинг тўқ қизил эритмаси ишлатилади, темир роданиднинг ранги ортиқча миқдор Hg_2Cl_2 иштирокида рангсизланади:



Индикатор сифатида $[\text{Hg}_2]^{2+}$ билан кўк рангдаги чўкма ҳосил қилувчи дифенилкарбазон ҳам қўлланилади.

3) *Комплексонометрия* — комплексонлар ёрдамида комплекс ҳосил қилиш реакцияларидан фойдаланишга асосланган:



бу ерда γ — комплексон аниони.

Бу усулда индикатор сифатида мурексид қўлланилади.

2.59-§. ЧЎКТИРИШ УСУЛЛАРИНИНГ ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИҚЛАРИ

Таркибида хлор иони бўлган эритмани кумуш нитратнинг стандарт эритмаси ёрдамида титрлаганда AgCl чўкмаси ҳосил бўлади. Эрувчанлик кўпайтмаси ҳамда титрланувчи (Cl^-) ва стандарт Ag^+

эритмалар ионлари концентрацияси маълум бўлса, титрлаш жараёнининг исталган дақиқасида $[Ag^+]$ ва $[Cl^-]$ ионлари ўзгаришини осон ҳисоблаб топиш мумкин.

Фараз қилайлик, $NaCl$ нинг 100 мл 0,1 н. эритмаси $AgNO_3$ нинг 0,1 н. эритмаси билан титрланаётган бўлсин. Дастлабки пайтда (эритмага $AgNO_3$ қўшмасдан аввал) Cl^- ионларнинг эритмадаги концентрацияси $NaCl$ нинг умумий концентрациясига ($10^{-1} M$ га) тенг бўлади:

$$[Cl^-] = C_{NaCl} = 0,1 \cdot 10^{-1}$$

Cl^- -ионлари концентрациясининг манфий логарифмани pCl билан белгилаб, шундай ёзиш мумкин:

$$pCl = -\lg C_{NaCl} = -\lg 10^{-1} = 1$$

$NaCl$ нинг 0,1 н. эритмасига $AgNO_3$ нинг 0,1 н. эритмасидан 50, 90, 99, 99,9 мл қўшиб, борган сари Cl^- ионининг концентрацияси камайиб боради, pCl ортиб боради.

50 мл 0,1 н. $AgNO_3$ эритмаси қўшилганда 50% $NaCl$ чўкмага тушмайди, яъни $[Cl^-]$ кўрсаткичи 2 марта кичраяди.

$$[Cl^-] = 50/100 \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$pCl = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 \lg 10 - \lg 5 = 1,3$$

Эритмага $AgNO_3$ нинг 0,1 н. эритмасидан 90 мл қўшилганда (яъни $NaCl$ нинг 10% и титрланмаган) хлор ионларининг 10 фоизи чўктирилмаган ҳолда қолади ва $[Cl^-]$ қиймати ўн марта камаяди:

$$[Cl^-] = 10/100 \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

Шу таҳлитда фикр юритиб, $[Cl^-]$ иони қийматини титрлашнинг бошқа ҳоллари учун ҳам ҳисоблаш мумкин.

Эритмага $AgNO_3$ эритмасидан 99 мл қўшилганда:

$$[Cl^-] = 1/100 \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$pCl = 3 \cdot \lg 10 = 3$$

0,1 н. $AgNO_3$ эритмасидан 99,9 мл қўшилганда:

$$[Cl^-] = 0,1/100 \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$pCl = 4 \cdot \lg 10 = 4$$

$AgCl$ учун $ЭК_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ лигини билиб

$$ЭК_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$\lg [Ag^+] + \lg [Cl^-] = \lg 1,7 \cdot 10^{-10} \cdot (-1)$$

$$pAg + pCl = 10 - \lg 1,7 = 9,77$$

Ниҳоят, агар $NaCl$ нинг 100 мл 0,1 н. эритмасига $AgNO_3$ нинг 0,1 н. эритмасидан эквивалент миқдорда, яъни 100 мл қўшилса

AgCl нинг тўйинган эритмаси ҳосил бўлади; бу эритмада Ag^+ ва Cl^- ионларининг концентрациялари ўзаро тенг бўлади. Бинобарин, эквивалентлик нуқтасида:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ЭК}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pCl} = \text{pAg} = 5 - \lg 1,303 = 4,885$$

ёки умумий ёзганда:

$$\text{pKt} = \text{pAn} = -1/2 \lg \text{ЭК}_{\text{KtAn}}$$

Эквивалентлик нуқтасидан кейинги титрлашда эритмада ортиқча миқдорда Ag^+ ионлари йиғилади, шунинг учун AgCl чўкма-нинг эрувчанлиги камаяди.

AgNO_3 нинг 0,1 н. эритмасидан ортиқча 0,1 мл қўшилганда қуйидаги натижаларни оламиз:

$$[\text{Ag}^+] = 0,1/100 \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$\text{pAg}=4; [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{ион/л}; \text{pCl}=5,77;$$

0,1 н. AgNO_3 нинг 1 мл эритмаси қўшилса;

$$[\text{Ag}^+] = 1/100 \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$\text{pAg}=3; \text{pCl}=6,77; [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

0,1 н. AgNO_3 нинг 10 мл эритмаси қўшилса:

$$[\text{Ag}^+] = 10/100 \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$\text{pAg}=2; \text{pCl}=7,77; [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

Шундай қилиб, AgNO_3 ни ортиқча миқдорда қўшишдан AgCl чўкмаси сезилади ва кескин камаяди.

0,1 н. AgNO_3 эритмасидан 0,1 мл қўшилганда эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг хлор ионларининг концентрацияси камаяди:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{ЭК}_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\frac{0,1}{100} \cdot 0,1} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

яъни

$$\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-6}} = 7,7 \text{ марта}$$

Ортиқча 10 мл 0,1 н. AgNO_3 қўшилганда, хлориднинг концен-трацияси

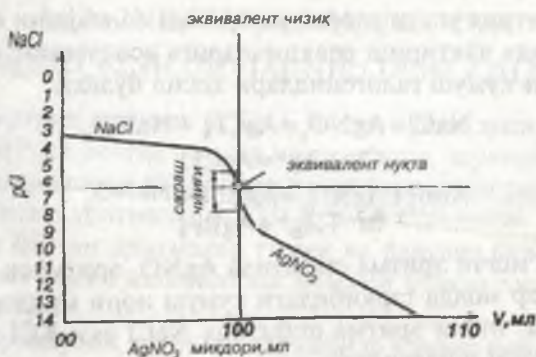
$$\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-8}} \approx 770 \text{ марта камаяди:}$$

NaCl нинг 100 мл 0,1 н. эритмасини AgNO_3 нинг 0,1 н. эритмаси билан титрлаш

Қушилган 0,1 н. AgNO_3 мл	Қолган NaCl, С, %	$[\text{Cl}^-]$	pCl^-	$[\text{Ag}^+]$	pAg	$\frac{\Delta \text{pCl}}{\Delta C}$
0	100	10^{-1}	1	—	—	—
50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	$3,4 \cdot 10^{-8}$	8,47	$\frac{0,3}{50} = 0,006$
90	10	10^{-2}	2	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	$\frac{0,7}{40} = 0,00018$
99	1	10^{-3}	3	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	$\frac{1}{9} = 0,11$
99,9	0,1	10^{-4}	4	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	$\frac{1}{9} = 0,11$
100	0	$1,303 \cdot 10^{-5}$	4,885	$1,303 \cdot 10^{-5}$	4,885	$\frac{0,885}{0,1} = 0,85$
100,1	0,1 ортиқча AgNO_3	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	10^{-4}	4	$\frac{0,885}{0,1} = 0,85$
101	1 ортиқча AgNO_3	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	10^{-3}	3	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
110	10 ортиқча AgNO_3	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	10^{-2}	2	$\frac{1}{0,9} = 1,1$

2.18-расмдан ва 23-жадвалдан кўриниб туриптики, аини эквивалентлик нуқтаси 4,885 pCl дан (4 дан 6 гача) ва pAg (6 дан 4) га қадар кескин ўзгаради.

NaCl ни AgNO_3 эритмаси билан титрлаш эгри чизиги эквивалентлик нуқтасига нисбатан симметрикдир.



2.18-расм. NaCl нинг 0,1 н эритмасини AgNO_3 нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиги.

Бу эгри чизиқ рСl ҳамда рAg ўзгаришини титрлаш жараёнининг турли дақиқаларида кузатиб бориш имконини беради. Титрлашнинг дастлабки пайтида эритмада рСl аста-секин, эквивалентлик нуқтаси яқинида эса жуда тез (сакраб) ўзгаради.

NaCl ва AgNO₃ эритмаларининг концентрациялари камайса, титрлаш эгри чизигининг кескин ўзгариш чегараси жуда қисқаради ва ҳатто йўқолиб кетиши мумкин.

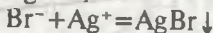
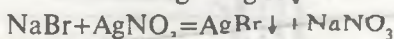
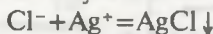
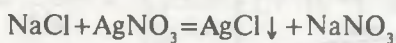
Титрлаш эгри чизигидаги кескин ўзгариш реакцияга киришувчи моддалар эритмаларининг концентрацияларидан ташқари чўкманинг ЭК қийматига ҳам боғлиқ. Масалан, KJ нинг 0,1 н. эритмасини AgNO₃ нинг 0,1 н. эритмаси билан титрлаганда ҳосил бўладиган AgJ чўкмасининг ЭК қиймати $1 \cdot 10^{-16}$ га тенг, яъни ЭК_{AgCl} га қараганда тахминан 1 миллион марта кичик бўлади. Шунга мувофиқ бу ҳолда эквивалентлик нуқтасида

$$[J^-] = [Ag^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-16}} = 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{ион/л},$$

яъни рJ=рAg=8 бўлади; рJ нинг кескин ўзгариши рJ=4 да бошланиб, рJ=12 да тугайди, яъни 8 бирликка ўзгаради. Демак, титрлаш вақтида ҳосил бўладиган бирикманинг эрувчанлиги қанча кичик бўлса, титрлаш эгри чизигидаги кескин ўзгариш соҳаси шунча катта бўлади. Ақсинча, чўкманинг эрувчанлиги қанча катта бўлса, кескин ўзгариш соҳаси шунча кичик бўлади ва ҳатто йўқолиб кетиши мумкин. Масалан, Pb(NO₃)₂ нинг 0,1 н. эритмасини Na₂SO₄ нинг 0,1 н. эритмаси билан титрлашда ҳосил бўладиган чўкма учун ЭК_{PbSO₄} = $1 \cdot 10^{-8}$ бўлиб, рPb нинг кескин ўзгариши атиги 0,4 бирликка тенг; CaSO₄ ни чўктиришда ЭК_{CaSO₄} = $6 \cdot 10^{-5}$ эса кескин ўзгариш мутлақо бўлмайди.

2.60-§. АРГЕНТОМЕТРИЯ

Аргентометрия усули хлорид ва бромид ионларини кумуш ионлари таъсирида чўктириш реакцияларига асосланган; бунда қийин эрийдиган кумуш галогенидлари ҳосил бўлади:

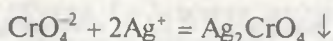


Бу усулда ишчи эритма сифатида AgNO₃ эритмаси ишлатилади. Агар бирор модда таркибидаги кумуш иони миқдори аниқланаётган бўлса, ишчи эритма сифатида NaCl ёки KCl нинг титрланган эритмаси ишлатилади.

Чўктириш усулида эквивалентлик нуқтасини аниқлашда индикатордан фойдаланилади. Масалан, хлорни аргентометрия усу-

лида аниқлашда титрлаш охири индикатор — калий хромат K_2CrO_4 ёрдамида аниқланади (Мор усули).

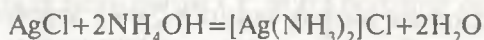
Калий хроматнинг индикатор сифатида ишлатилиши унинг кумуш ионлари билан қизил-ғишт рангли кумуш хромат Ag_2CrO_4 чўкмаси ҳосил қилишга асосланган:



Кумуш хроматнинг эрувчанлиги ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) кумуш хлориднинг ($1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) ёки кумуш бромиднинг ($7,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л) эрувчанлигидан анча катта. Шунинг учун таркибида Cl^- ёки Br^- ионлари бўлган эритмалар кумуш нитрат эритмаси билан титрланганда аввал $AgCl$ ёки $AgBr$ чўкмаси ҳосил бўлади. Ҳамма галогенидлар чўкиб бўлгандан сўнг CrO_4^{2-} ионлари билан Ag^+ ионлари ўртасида реакция бошланиб, рангли чўкма ҳосил бўлади. Лимон-сариқ рангнинг (H_2CrO_4 га хос ранг) эквивалентлик нуқтасига эришилганликни кўрсатувчи оч пушти рангга айланганлиги аниқ сезилган заҳоти титрлашни тўхтатиш зарур. Ранг ўзгаришини аниқ сезиб олиш учун гувоҳ эритмадан фойдаланиш яна ҳам яхшидир. Аргентометрия усулнинг қўлланилиш соҳаси бир оз чегараланган. Уни фақат нейтрал ва кучсиз ишқорий муҳитда $pH=7,0$ дан $10,0$ гача бўлганда қўллаш мумкин. Кислотали эритмаларда Ag_2CrO_4 чўкмаси эрийди, кучли ишқорий муҳитда эса Ag^+ ионлари OH^- ионлари билан $AgOH$ ҳосил қилади, у эса парчаланиб эримайдиган Ag_2O ва сувга айланади:



Ушбу усулни таркибида NH_4^+ ионлари мавжуд бўлган эритмалар иштирокида қўллаб бўлмайди, чунки $AgCl$ ва Ag_2CrO_4 чўкмалари комплекс туз ҳосил қилиб эрийди:



Аргентометрия усулини K_2CrO_4 билан чўкма ҳосил қиладиган Va^{2+} , Pb^{2+} , Br^{3+} ва бошқа ионлар иштирокида, шунингдек, таркибида ранг ўзгаришини аниқлашга ҳалал берадиган рангли бирикмалар бўладиган эритмаларда ҳам қўллаб бўлмайди. Агар Cl^- ва Br^- ионлари бўлган эритмалар тиниқ ва рангсиз бўлса, аргентометрия анализ учун қўлланилиши мумкин булган энг қулай усул ҳисобланади.

Шуни унутмаслик керакки, таркибида кумуш ионлари бўлган эритмаларни раковинага тўкмаслик керак, улар махсус идишга йиғилади, чунки фойдаланилган эритмалардан кумуш қайта ажратиб олинади.

AgNO₃ нинг ишчи эритмасини тайёрлаш

AgNO₃ нинг ишчи эритмасини тайёрлашда дастлаб унинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади, сўнгра унинг нормаллиги ва титри кимёвий тоза NaCl (ёки KCl) ёрдамида аниқланади.

AgNO₃ нинг 100 мл тахминан 0,01 н. концентрацияли эритмасини тайёрлаш. Кумуш нитрат қиммат реактивлардан бўлгани учун одатда унинг 0,05 н. дан юқори бўлмаган концентрацияли эритмасидан фойдаланилади. Аргентометрияда эса унинг 0,01 н эритмаси кўп ишлатилади.

Аргентометрик титрлашда AgNO₃ нинг грамм-эквиваленти унинг молекуляр массасига, яъни 169,9 га тенг. Шунинг учун 100 мл 0,1 н. эритмада мавжуд AgNO₃ нинг миқдори $169,9 \cdot 0,01 \cdot 0,1 = 0,1699$ г га тенг бўлади. Кумуш нитрат таркибида баъзи қўшимчалар бўлгани учун ундан аниқ тортим олиб, эритма тайёрлаш мақсадга мувофиқ эмас. Техник-кимёвий тарозидида тахминан 0,17—0,18 г кумуш нитрат тортиб олинади ва сиғими 100 мл ли ўлчов колбасига солинади. Сўнгра колбанинг 3/4 қисмига қадар дистилланган сув қуйиб тўлиқ эритилади. Туз эригандан кейин колба белгисигача дистилланган сув билан тўлдирилади. Эритма қорамтир тўқ рангли шиша идишда (ёки қора қоғоз билан ўралган колбада) сақланади, чунки кумуш нитрат ёруғлик таъсирида парчаланиб, эркин кумуш ҳосил қилади.

NaCl нинг 100 мл стандарт 0,01 н. эритмасини тайёрлаш. Эритма тайёрлаш учун кимёвий тоза NaCl (ёки KCl) тузидан фойдаланиш мумкин. NaCl нинг эквиваленти унинг молекуляр массасига (58,45 г) га тенг. 100 мл (0,1 л) 0,01 н. концентрацияли эритма тайёрлаш учун керак бўладиган NaCl нинг миқдори $58,45 \cdot 0,1 \cdot 0,01 = 0,05845$ г келади.

Тарозидида тахминан тортиб олинган 0,06 г атрофидаги тортим 100 мл ли ўлчов колбасига солинади, дистилланган сувда эритилади ва колба белгисига қадар дистилланган сув билан тўлдирилади. Тайёрланган стандарт эритманинг титри ва нормаллиги ҳисоблаб топилади.

Айтайлик, натрий хлорид тузидан тарозидида тортиб олинган тортим массаси 0,0618 г бўлсин. Унда:

$$T_{\text{NaCl}} = 0,0618 / 100 = 0,000618 \text{ г/мл}$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{T \cdot 1000}{\Xi_{\text{NaCl}}} = \frac{0,000618 \cdot 1000}{58,45} = 0,01057 \text{ н. бўлади.}$$

Кумуш нитрат эритмасининг концентрациясини натрий хлориднинг титрланган эритмаси

бўйича аниқлаш. Тозалаб ювилган бюретка кумуш нитрат эритмаси билан чайқиб ташланади, шундан сўнг унга AgNO_3 эритмаси тўлдирилади ва бюретка титрлаш учун тайёрланади. Сигими 10 мл бўлган тоза пипетка натрий хлорид эритмаси билан чайқаб ташланади ва NaCl эритмасидан 10,00 мл ўлчаб олиб конуссимон колбага солинади, сўнг 1—2 томчи индикатор (тўйинган ёки 1 мл 5% ли) K_2CrO_4 эритмаси қўшилади. Ана шундан кейин аралашманинг сариқ ранги кумуш нитратнинг ортиқча бир томчисидан қизғиш рангга ўтгунча титрланади. AgNO_3 эритмасининг охириги томчилари секин, суюқликни қаттиқ чайқатиб турган ҳолда қўшилади. 2—3 марта титрлаш натижалари бўйича кумуш нитрат ишчи эритмасининг концентрацияси ҳисоблаб чиқилади.

Масалан, концентрацияси 0,01057 н. бўлган 10,00 мл натрий хлорид эритмасини титрлаш учун ўртача 10,2 мл кумуш нитрат эритмасидан сарфланган бўлсин, унда:

$$N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}$$

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,01057 \cdot 10,00}{10,26} = 0,01030 \text{ н}$$

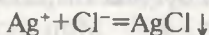
AgNO_3 эритмасининг нормаллигини одатдаги усулда топиб, уни AgNO_3 нинг хлор бўйича титрига айлантирилса, намуна таркибидаги хлорнинг миқдорини ҳисоблаш анча осонлашади. Масалан, кумуш нитрат эритмасининг хлорга нисбатан нормаллиги 0,01030 бўлса, у ҳолда:

$$T_{\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}} = \frac{0,01030 \cdot 35,46}{1000} = 0,0003653 \text{ г/мл га тенг.}$$

Бу қиймат титрлаш учун сарф бўлган AgNO_3 эритмасининг миллитрлар сонига кўпайтирилса, титрланаётган эритманинг сарфланган ҳажмида неча грамм Cl^- иони борлиги келиб чиқади.

Техник натрий хлориддаги хлор ионлари миқдорини Мор усули бўйича аниқлаш

Эрийдиган хлориддаги хлор ионини аниқлаш анализ қилинаётган модда тортими ёки унинг эритмасини AgNO_3 нинг стандарт эритмаси билан индикатор — калий хромат иштирокида тўғридан-тўғри титрлашга асосланган:

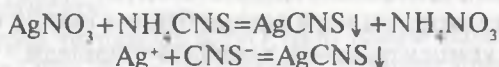


Ҳисоблаб чиқилган техник натрий хлорид тортими ёки унинг эритмаси ўлчов колбасига солинади, белгисигача дистилланган сув қўйилади ва яхшилаб аралаштирилади. Ҳосил бўлган эритмадан пипетка ёрдамида 10,00 мл миқдорда олинади ва AgNO_3 нинг титр маълум эритмаси билан K_2CrO_4 иштирокида титрланади.

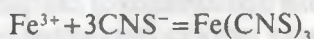
Агар анализ учун кристалл ҳолатдаги модда олинган бўлса у ҳолда NaCl ёки Cl^- ионларининг намунадаги миқдори фоиз ҳисобиди аниқланади. Агар анализ учун NaCl эритмаси берилган бўлса, у ҳолда ундаги Cl^- ионлари миқдори граммларда ҳисобланади.

2.61-§. РОДАНОМЕТРИЯ

Ҳажмий анализнинг роданометрик усули (Фольгард усули) чуқтирувчи сифатида молекуласида CNS^- ионлар бор титри маълум бўлган NH_4CNS эритма ишлатишга асосланган:



Стандарт эритмалар сифатида қуйидагилардан фойдаланилади: Ag^+ ионларини аниқлаш учун аммоний роданид; галогенидлар ҳамда бошқа анионларни аниқлаш учун — кумуш нитрат ва кумуш қотишмаларидаги кумуш. Бу усулда индикатор вазифасини Fe^{3+} ионлари бажарали, чунки у эритмадаги ортиқча NH_4CNS билан реакцияга киришиб, сувда эрийдиган қизил тусли модда — темир роданид $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил қилади:



Амалда индикатор сифатида темир-аммонийли аччиқтош $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ нинг тўйинган эритмаси ишлатилади, фақат унга гидролизни сусайтириш ва эритманинг гидролизи туфайли пайдо бўладиган қўғир тусини йўқотиш учун озгина концентрланган HNO_3 қўшилган бўлиши керак. Бу усулда Мор усулидан фарқли равишда, эритмада кислотанинг иштирок этиши титрлашга зарар етказмайди, балки аксинча, аниқроқ натижалар олишга ёрдам беради.

Роданометрик анализнинг қатор афзалликлари бор:

1. Роданометрик анализни хлоридлар, бромидлар, иодидлар, ва кумуш ионларини аниқлашда қўлласа бўлади.

2. Усулдан кислотали эритмаларни титрлаш учун фойдаланиш мумкин, чунки AgCNS чўкмиси кислоталарда эримайди. Усулнинг бу хусусияти кислоталарда эрийдиган кумуш қотишмаларини анализ қилишда ҳамда кучли кислотали муҳитда галогенидларни миқдорий аниқлашда қулайлик туғдиради, чунки галогенидларни кислотали муҳитда Мор усули бўйича титрлаб бўлмайди.

3. Бошқа ионлар Ba^{2+} , Pb^{2+} Мор усули бўйича аниқлашга тўсқинлик қилсаларда, қўп ҳолларда Фольград усули бўйича аниқлашга ҳалал бермайди.

Бу усул билан титрлашга фақат симоб тузлари ва оксидловчилар ҳалал беради, чунки симоб тузлари CNS^- ионини чуқтиради, оксидловчилар эса уни оксидлайди.

Аммоний роданид NH_4CNS нинг титрланган иш эритмасини тайёрлаш. Аммоний роданид NH_4CNS нинг иш эритмаси 0,05 н. ва кучлироқ қилиб тайёрланади. Кичик концентрацияли эритманинг ранги ниҳоятда оч бўлади ва эквивалентлик нуқтасини аниқлаш қийинлашади. Тортим буйича аммоний (ёки калий) роданиднинг аниқ концентрацияли (титрланган) эритмасини тайёрлаб бўлмайди, чунки бу тузлар гигроскопикдир. Шунинг учун роданиднинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади-да, унинг аниқ концентрациясини белгилашда кумуш нитратнинг титрланган (стандарт) эритмасидан фойдаланилади. Эквивалентлик нуқтасини аниқлашда индикатор сифатида темир (III) тузининг эритмаси ишлатилади.

100 мл 0,05 н. концентрацияли аммоний роданид эритмасини тайёрлаш. NH_4CNS нинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига тенг, яъни 76,12 г. Шунинг учун тахминий концентрацияси 0,05 н. бўлган 0,1 л. эритма тайёрлаш учун зарур бўлган аммоний роданид тузи миқдори $76,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$ г бўлиши керак.

Аналитик тарозида аммоний роданиддан 0,3—0,4 г атрофида тортим ўлчаб олинади, у сифими 100 мл ли ўлчов колбасига солинади, дистилланган сувда эритилади, эритманинг ҳажмини колба белгисига қадар етказиб, эритма яхшилаб чайқатилади.

Тайёрланган аммоний роданид эритмасининг нормаллигини аниқлаш. Бюреткани ювиб тозалаб, аммоний роданид эритмаси билан чайиб, тахминий концентрацияли NH_4CNS нинг эритмаси тўлдирилади. Пипетка кумуш нитратнинг стандарт эритмаси билан чайилади ва унинг ёрдамида AgNO_3 эритмасидан, 10,00 мл ўлчаб конуссимон колбага қуйилади. Унга 1 мл темир аммонийли аччиқтош (индикатор) эритмаси ва 3 мл 6 н. HNO_3 (нитрат кислота) эритмаси солинади. Секин, аммо тўхтовсиз чайқатиб турган ҳолда бюреткадаги роданид эритмаси билан титрланади. Қаттиқ чайқатилганда ҳам йўқолмайдиган қизғиш-пушти ранг пайдо бўлгандан сўнг титрлаш тўхтатилади.

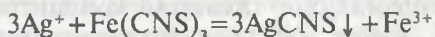
Титрлаш 2—3 марта такрорланади, ўхшаш натижалардан ўртача қиймат чиқарилади ва аммоний роданид эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб чиқилади.

Масалан, 10,00 мл 0,0103 н. кумуш нитрат эритмасини титрлаш учун ўртача 2,06 мл аммоний роданид эритмаси сарфланган. У ҳолда

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{CNS}} = N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$$

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{0,1030 \cdot 10,00}{2,06} = 0,0500 \text{ н.}$$

Хлор ионларининг миқдорни роданометрик усулда аниқлаш (Фольгард усули). Эритма таркибидаги галогенлар миқдорини Фольгард усули билан аниқлашда кумуш нитратнинг галогенлар билан таъсирлашуvidан ортиб қолган миқдори аммоний (ёки калий) роданид эритмаси билан титрланади. Бунда кумуш хлорид билан ортиқча темир роданид (индикатор) орасида қуйидагича қўшимча реакция боради:



Индикаторнинг ҳосил бўлаётган тўқ қизил ранги аста-секин йўқола боради. Шу сабабли бундай титрлашдан олинган натижанинг хатоси катта бўлади.

Агар эритмадаги ортиқча кумуш нитратни роданид эритмаси билан титрлашдан олдин ҳосил бўлган AgCl чўкмаси филтрлаб ажратилса, йўл қўйилиши мумкин бўлган хато камаяди. Баъзан эса эритмага сув билан аралашмайдиган органик эритувчи (масалан, CHCl_3 — хлороформ ёки CCl_4 — углерод (IV) хлорид) қўшиб, AgCl чўкмаси билан эритма орасида инерт қават ҳосил қилинади.

Аниқлаш тартиби. Галогеннинг бирор тузи, масалан, NaCl дан аналитик тарозида шундай миқдорда тортиб олинадики, у 100 мл ҳажмли ўлчов колбасига солиб эритилганда эритманинг концентрацияси тахминан 0,05 н. дан ортиб кетмасан.

Конуссимон колбага пипетка ёрдамида текширилаётган эритмадан 10,00 мл, 6 н. нитрат кислотадан 3 мл солиб, унга бюреткадаги AgNO_3 нинг титрланган эритмасидан ортиқча миқдорда (масалан 18,00 мл) қўшилади, колбадаги аралашма яхшилаб аралаштирилади ва ҳосил бўлган AgCl чўкмаси филтрлаб ажратилади, чўкма дистилланган сув билан 2—3 марта ювилади ва асосий филтратга қўшилади. Филтратни тозалаб ювилган конуссимон колбага солиб, секин, аммо тўхтовсиз чайқатиб турган ҳолда бюреткадаги роданид эритмаси билан титрланади. Қаттиқ чайқатилганда ҳам йўқолмайдиган қизғиш-пушти ранг пайдо бўлгандан сўнг титрлаш тўхтаилади. Аниқлашни 2—3 марта такрорлаб, ўртача қиймати олинади.

Масалан, намунадан 0,1130 г тортим олинган бўлсин. Тортим дистилланган сувда эритилади, сўнг унинг 10,0 мл га 0,01030 н. концентрацияли AgNO_3 эритмасидан 18,00 мл қўшилади. Ортиб қолган AgNO_3 ни титрлаш учун 0,0500 н. аммоний роданид эритмасидан 2,86 мл сарфланган бўлсин. Аввало, 0,0600 н. концентрацияли аммоний роданиднинг 2,86 мл эритмасига тўғри келувчи 0,01030 н. кумуш нитрат эритмасининг ҳажмини топамиз:

$$V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{CNS}}$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{2,86 \cdot 0,0500}{0,01030} = 13,88 \text{ мл.}$$

Демак, текширилаётган эритмадаги Cl^- ионларини тулиқ чўктириш учун сарфланган, концентрацияси 0,01030 н. бўлган кумуш нитрат эритмасининг ҳажми $18,00 - 13,88 = 4,12$ мл бўлади.

Бундан фойдаланиб, натрий хлорид эритмасининг нормаллигини ҳисоблаб чиқамиз:

$$V_{\text{NaCl}} \cdot N_{\text{NaCl}} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{0,01030 \cdot 4,12}{10,00} = 0,004243$$

Хлорнинг эквивалент массаси унинг атом массасига тенг, яъни 35,46 г, олинган натрий хлорид тортимида хлорнинг миқдори қуйидагича бўлади:

$$q = 0,004243 \cdot 35,46 \cdot 0,1 = 0,0150 \text{ г.}$$

Намуна таркибидаги хлорнинг миқдорини фоиз ҳисобида ифодалаймиз:

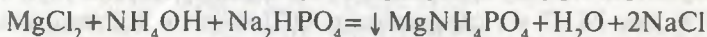
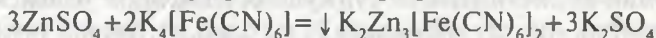
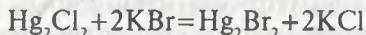
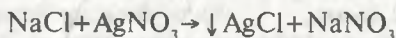
$$\begin{array}{ll} 0,1134 \text{ г намуна} & \text{— } 100\% \\ 0,0150 \text{ г хлор} & \text{— } x \\ x = \frac{0,0150 \cdot 100}{0,1134} & = 13,23\% \end{array}$$

2.62-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Титриметрик анализда чўктириш реакцияларини қўллаш учун қандай шароитлар яратиш талаб қилинади?

2. Ушбу AgCl , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaSO_4 , PbCl_2 , AgBr , $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаларининг қайсиларидан чўктириш усулида фойдаланилади?

3. Қуйидаги реакцияларда дастлаб ҳосил бўладиган моддаларнинг грамм-эквивалентлини ҳисобланг?



4. Чўктириш усулида титрлашдаги «сакраш»нинг қиймати эрувчанлик кўпайтмасига, эритманинг концентрациясига қандай боғлиқ бўлади?

5. Cl^- , Br^- , I^- ионлари бўлган аралашмани аргентометрик аниқлашда улар қандай тартибда чўкмага тушади? Титрлаш эгри чизигининг кўриниши қандай бўлади?

6. Мор усулининг моҳияти нимадан иборат?

7. Фольгард усулининг моҳияти ва қўлланиш шартлари нима-лардан иборат?

8. Галогенларни аниқлашда эквивалентлик нуқтаси қандай усул билан аниқланади?

9. Галогенларни аргентометрик титрлашда қўлланиладиган индикаторларни айтиб беринг.

10. Галогенларни аниқлашда: а) Мор, б) Фольгард усуллари-нинг моҳияти нимадан иборат? Стандарт ишчи эритмасининг асо-сий реакцияси тенгламасини ёзинг.

11. AgNO_3 нинг стандарт ишчи эритмаси қандай тайёрланади ва унинг нормаллиги қандай аниқланади? Бу эритма қандай сақланади?

12. Галогенларни роданометрик титрлашда темирли аччиқтош индикаторнинг таъсир этиш механизми қандай?

13. Галогенларни аниқлашдаги Мор ва Фольгард усуллари-нинг афзалликлари ва камчиликларини солиштиринг.

14. Ag^+ ва Cl^- ионларининг концентрацияси роданометрик усулда қандай аниқланади? Ҳисоблаш формуласини келтиринг.

15. 0,025 н ли AgNO_3 эритмаси берилган. Унинг титрини: а) хло-рид-ион бўйича; б) NaCl бўйича ҳисобланг.

Жавоб и: а) $T_{\text{AgNO}_3 / \text{Cl}^-} = 0,0008875 \text{ г/мл}$

б) $T_{\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}} = 0,001463 \text{ г/мл}$

16. 25 мл NaCl эритмасини титрлашга 26,45 мл 0,05000 н AgNO_3 эритмаси сарф бўлган. 250 мл эритмада неча грамм NaCl бор?

Жавоб и: 0,07200 г.

17. Таркибида 86% Ag бўлган қотишмадан анализ учун 0,5000 г тортиб олиб эритилган. Намуна эритмасини титрлаш учун 50 мл KSCN эритмаси сарфланган. Калий роданид эритмасининг нор-маллигини ҳисобланг.

Жавоб и: 0,1091 н.

18. 12 мл эритма таркибида 6,5 г KCl бор. Шу эритмани титр-лаш учун 0,100 н AgNO_3 дан қанча ҳажмда олиш керак?

Жавоб и: 10,46 мл.

19. Суялтирилган HCl эритмаси 250 мл ли ўлчов колбасида эритилган ва дистилланган сув қўшиб, колбанинг белгисига қадар келтирилган. Ана шу эритмадан 20 мл олиб, чуқтириш учун 0,9850 н AgNO_3 дан 24,37 мл сарфланган. HCl нинг 1 л текшириладиган эритмасида қанча грамм HCl бор?

Жавоб и: 0,43761 г.

20. Калий хлорид намунасидан 0,9000 г. тортиб олиб, 200 мл ли ўлчов колбасида эритилган ва сув қўшиб, колба белгисига-ча тўлдирилган. Шу эритманинг 25 мл ни титрлаш учун 0,05000 н. AgNO_3 эритмасидан 30 мл сарфланган. Берилган намунада неча фоиз HCl борлиги ҳисобланг.

Жавоб и: 99,33%.

2.63-§. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Комплексонометрик титрлаш усули металл ионларининг махсус комплекс ҳосил қилувчи органик реактивлар (комплексонлар) билан ички комплекс бирикмалар ҳосил қилишга асосланади.

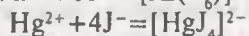
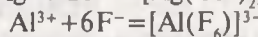
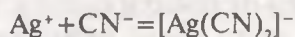
Комплексонлар айниқса комплексон III — Этилендиаминтетрасирка кислотанинг икки алмашинган натрийли тузи кўп катион ва анионларни комплексонометрик титрлашда кенг қўламда ишлатилади. Бунда титрлашнинг тўғридан-тўғри ва тескари усуллари-дан фойдаланилади. Биринчи ҳолда титрлаш рН нинг маълум қийматида комплексон III нинг стандарт эритмаси билан олиб борилади. Эквивалентлик нуқтаси индикатор ёрдамида аниқланади. Индикаторлар сифатида органик бўёқлар ишлатилиб, улар катионлар билан бирикканда рангини ўзгартирувчи комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Булар *металл индикаторлар* деб ҳам аталади.

Ранги ўзгарган комплекс бирикмани комплексон III (трилон Б ҳам дейилади) билан титрланади, у катионнинг комплексон таъсирида янги барқарор ички комплекс бирикмасини (индикатор металл иони билан беқарор комплекс) ҳосил қилиши ҳисобига аста-секин парчаланади.

Титрлаш жараёнида эквивалентлик нуқтасида индикатор билан катион ҳосил қилган беқарор комплекс ўзининг дастлабки рангини йўқотади ва эритмада эркин индикаторга хос рангга киради.

Тескари титрлаш усулида анализ қилинаётган эритмага маълум ҳажмда ўлчанган стандарт комплексон III қўшилади, унинг ортиқчаси рух иони билан таъсирлашувчи металл индикатор иштирокида рухнинг (ёки бошқа металлнинг) тузи эритмаси ёрдамида титрланади. Демак, комплексонометрия (хелатометрия) титриметрик анализ усули бўлиб, у комплекс ҳосил қилувчи металл ионларининг комплексонлар билан реакциясига асосланган. Бунда сувда эрийдиган, кам диссоциланувчан барқарор ички комплекс тузлар (хелатлар) ҳосил бўлади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, комплексонометрик титрлаш комплекс ҳосил қилиш реакцияларига асосланган. Масалан:



Микдорий анализда комплекс ҳосил қилиш реакциялари асосан кумуш, мис ва никель тузларининг цианидлар билан содир бўлиб, бу реакцияларда бир вақтнинг ўзида ҳар хил шаклдаги комплекс бирикма ҳосил бўлади: $[\text{Cu}(\text{CNS})_4]^{-2}$, $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{CNS})_4]^{-2}$

Ҳажмий титрлашда комплекс ҳосил қилиш усуллари-дан фойдаланиб, комплекс ҳосил қилиш реакцияларига киришишга мо-

йил бўлган турли хил катионлар: Ag^+ , Hg^+ , Al^{3+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ва анионлар: CN^- , J^- , Cl^- миқдорини аниқлаш мумкин.

Титриметрик анализда комплексонлар металлларнинг ионлари билан барқарор комплекслар ҳосил қилади; органик комплексонларнинг танловчанлиги ва сезгирлиги анча юқори, шунинг учун ҳозирги пайтда комплекс ҳосил қилиш реакцияси асосида титрлашдан жуда кўп фойдаланилади. Бу усул комплексометрик титрлаш усули дейилади.

2.64-§. КОМПЛЕКСНИНГ ТУЗИЛИШИ

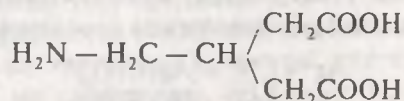
Этилендиаментетрасирка кислота тўрт асосли кислота бўлгани сабабли анионда тўртта ҳаракатчан водород ва асос хоссасига эга бўлган 2 атом азот бўлади.

Комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари, бир томондан органик бирикмалар функционал группаларининг актив водород атомлари ўрнини эгаллаганда ички комплекс тузлар ҳосил бўлса, бошқа томондан улар координацион боғнинг азот иони билан боғланиш хусусиятига эга бўлган группалар билан ўзаро таъсирлашади. Таркибида водород ионлари бор, металл ионларининг ўрнини олиши мумкин бўлган ва комплекс ҳосил қилувчи ион билан бирикувчи группаларга мисол қилиб карбоксил — COOH ; сульфокси — SO_3H , оксим = NOH , гидроксид — OH ва б. группаларни келтириш мумкин. Комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари билан координацион донор-акцептор боғ орқали бирикувчи группалари аминогруппа — NH_2 , иминогруппа = NH ; оксим группа — NOH , карбонил группа = CO ; тиоэфир группа — S — ва бошқалардир.

Комплексонларда комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари билан бўш валентлик ҳисобига ўзаро бирикувчи группаси — COOH группаси ҳисобланади, қўшимча валентлик ҳисобига ўзаро бирикувчи группасига эса аминогруппалардир.

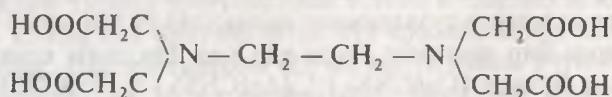
Анализ учун қуйидаги комплексонлар қўлланилади:

Комплексон I:



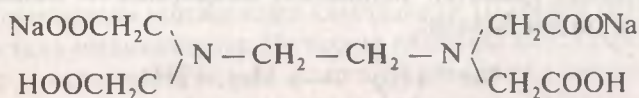
Этилен моноаминдисирка кислота

Комплексон II:



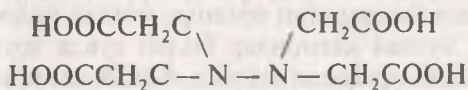
Этилендиаминтўртсирка кислота

Комплексон III (ЭДТА, Трилон Б)



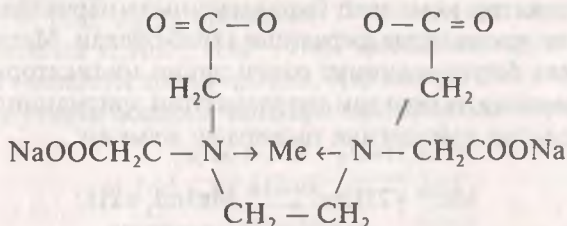
Этилентетрасирка кислотанинг икки алмашинган натрийли тузи

Комплексон IV:



Диаминциклогексантүрсирка кислота

Анализ амалиётида кўп ҳолларда комплексон III (ЭДТА) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ қўлланилади, унинг сувда эрувчанлиги яхши бўлгани учун ЭДТА металл катионлари билан барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилади:



ЭДТА комплексларида боғланишларнинг бир қисми ионли, бошқаси донор-акцепторли бўлади. Кўпгина металлларнинг ЭДТА билан комплекслари осон ҳосил бўлади. Буларнинг ҳаммаси металллар тузларини титриметрик аниқлашда ЭДТА дан фойдаланишга имкон беради.

Комплексонометрик титрлашда металл ионлари титрлашга нисбатан унча мустаҳкам бўлмаган комплекс ҳосил қиладиган махсус металлхромли индикаторлардан фойдаланилади. Комплексон III ички комплекс тузлар ҳосил қилишида бир томондан комплекс ҳосил қилувчининг ионлари карбоксил группанинг актив водород атомлари ўрнини эгаллайди. Бунда у бош валентлик ҳисобига бирикади. Иккинчи томондан, қўшимча (координацион) валентлик ҳисобига комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари азот атомлари билан боғланади.

Эквивалентлик нуқтасини аниқлаш усуллари. Комплексонометрик титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлаш турли хил усулларда олиб борилиши мумкин.

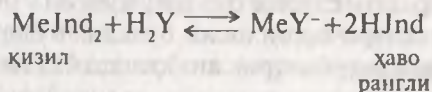
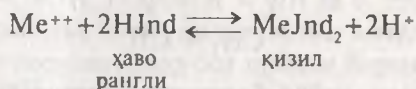
Оддий кислотали-ишқорий индикаторлардан фойдаланиш ёрдамида аниқлаш. Бунда комплекс ҳосил бўлиш реакцияси аниқлана-

ётган катионга нисбатан эквивалент миқдорида H^+ ионларининг ажралиши билан боради:



Ажралиб чиққан кислота кислота-асосли индикаторлар ёрдамида оддий нейтралланиш усули билан аниқланади.

Ранги ўзгарувчан органик металл индикаторлар ёрдамида аниқлаш. Бунда ранги ўзгарадиган органик металл индикаторлар аниқланиши керак бўлган катионлар билан сувда эрувчан ва рангли комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бунда олинган комплекс бирикмалар аниқланаётган катионнинг комплексон билан ҳосил қилган ички комплекс тузига нисбатан барқарорроқ бўлади. Шунинг учун комплексон билан титрлаш жараёнида аниқланаётган катион билан индикаторнинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўладиган, таркибида рангли комплекс бирикма бор эритмани трилон Б билан титрлашда эквивалентлик нуқтасида ранг ўзгариши кузатилади. Бунга металл-индикатор комплекс бирикмасининг парчаланиши ва индикаторнинг эркин ҳолда ажралиши сабаб бўлади. Металл-индикатор комплекс бирикмасининг ранги эркин индикаторнинг рангидан фарқланганлиги учун ҳам титрланаётган эритманинг ранги ўзгаради. Бу ҳолатни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Шундай қилиб, металл-индикатор комплекс бирикма таркибининг ўзгаришига худди кислотали-асосли титрлашда индикатор титрлаётган эритманинг pH и ўзгаргандаги каби таъсир этади.

Эквивалентлик нуқтасини аниқлашда оксидланиш-қайтарилиш (редокс) индикаторлари ишлатилади, шунинг билан бирга физик-кимёвий усулларни қўллаш ҳам мумкин.

2.65-§. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК ТИТРЛАШДА ИШЛАТИЛАДИГАН ИНДИКАТОРЛАР

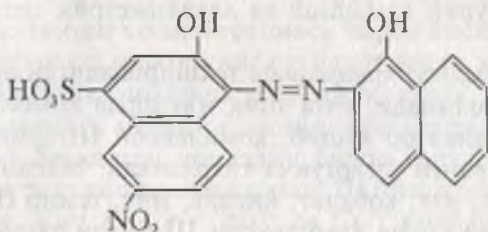
Комплексонометрик титрлаш пайтида эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун қуйидаги индикаторлардан фойдаланилади:

а) ўзига хос индикаторлар — аниқланадиган ион билан таъсирлашадиган моддалардир. Масалан, Fe^{2+} иони $pH=2$ да роданид,

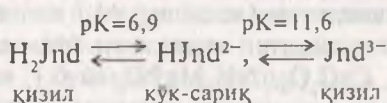
салицилат ва темир (III) билан рангли маҳсулотлар ҳосил қилувчи бошқа бирикмалар иштирокида комплексон III билан титрланади;

б) металл индикаторлар (бошқача айтганда металлхром индикаторлар — органик бўёқлар), улар аниқланадиган катионлар билан рангли комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, «Қора эриохром Т» кўпчилик металлларнинг ионлари билан олча-қизил рангли ички комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

Бу индикаторнинг структура формуласи қуйидагича:

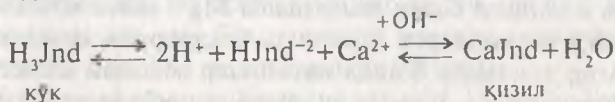


Демак, бу бўёқда тўртта фенол группа ва хромофор азогруппаси $-N=N-$ бор. Қора эриохром Т уч негизли кислота бўлиб, сувдаги эритмада H_2Jnd^- , $HJnd^{2-}$, Jnd^{3-} диссоциаланади ҳамда анионлар ва H^+ ионлари ҳосил қилади. Ҳар хил рангли анионларнинг бир-бирига ўтиши водород ионлари иштирокида боради:

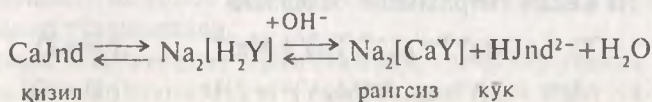


Бу индикаторлар металл ионларини титрлаш учун қўлланилади. Бу индикаторларнинг ранги кўк бўлади. Унинг металл ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг ранги қизил бўлади. Эритмани трилон Б билан титрлашда металл ионларининг трилон Б га боғланиши натижасида комплекслар парчаланди ва металлнинг комплексон III билан барқарорроқ (яъни камроқ диссоциаланадиган) комплекслари ҳосил бўлади, индикатор анионлари эса эритмага ўтади. Эквивалентлик нуқтасида эритманинг қизил ранги эритмадаги индикатор анионига хос кўк рангга айланади.

Титрлашнинг барча жараёнлари схематик равишда қуйидагича ифодаланади:



$pH=8-10$ да



pH ни бир меъёрда тутиб туриш учун аммиакли буфер аралашма $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ қўшилади. Қўшилган буфер аралашма комплекс бирикма ҳосил бўлиш реакцияси давомида ажралган водород ионларини ҳам нейтраллайди.

2.66-§. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ УСУЛЛАРИ

Комплексонометрик титрлаш усуллари турлича бўлиб, уларда тўғри, тескари, ўрин алмашиш ва алкалометрик титрлашлардан фойдаланилади.

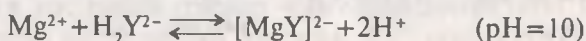
1. *Тўғри (бевосита) титрлашда* текшириладиган эритма титрлаш колбасига солинади, унга аниқ миқдорда аммонийли буфер аралашма ва индикатор қўшиб, комплексон III эритмаси билан индикаторнинг ранги ўзгаргунча титрланади. Магний, кальций, стронций, барий, рух, кобальт, никель, мис, темир (III) сингари катионларни аниқлашда комплексон III билан тўғри (бевосита) титрлаш усулидан фойдаланилади. Металл ионларининг миқдори эквивалент сонидан ҳисоблаб топилади:

$$n_{\text{Me}^{n+}} = n_{\text{Mg}^{2+}} = n_{\text{ком.III}}$$

2. *Тескари титрлаш усули* комплекс ҳосил бўлиш реакцияси секин кетса аниқланадиган (масалан, Al^{+3} ни) ионлар учун ранг ўзгариши яққол сезиладиган индикатор бўлмаса ёки сувда кам эрийдиган (PbSO_4 , CaC_2O_4 , NH_4MgPO_4 ва б.), комплексон III да эрийдиган бирикмаларни анализ қилишда қўлланилади. Текшириладиган эритмага комплексон III нинг стандарт эритмасидан маълум ҳажмда солиб, ҳосил бўлган аралашма иситилади ва хона температурасига қадар совитилади. Реакцияга киришмасдан ортиб қолган комплексон III магний хлорид ёки сульфат эритмаси билан титрланади. Эквивалентлик нуқтасини аниқлашда магний иони билан реакцияга киришувчи бирор индикатордан фойдаланилади. Металл ионининг миқдори эквивалент сонидан ҳисоблаб топилади:

$$n_{\text{Me}^{n+}} = n_{\text{ком.III}} = n_{\text{MgSO}_4}$$

3. *Ўрин алмашиш билан титрлашда* Mg^{2+} иони комплексон III билан бошқа катионларга қараганда беқарорроқ комплекс ҳосил қилади. Агар эритмада бошқа катионлар масалан кальций катионлари мавжуд бўлса, у ҳолда алмашиниш реакцияси содир бўлади ва магний иони ажралиб чиқади, кейин стандарт эритма комплексон III билан титрланади. Масалан:



Текширилаётган эритмадаги катионларнинг концентрацияси эквивалент сонидан ҳисоблаб топилади:

$$n_{\text{Me}^{n+}} = n_{\text{Mg}^{2+}} = n_{\text{ком. III}}$$

4. *Алкалиметрик титрлаш усулида* комплексон III билан катионлар ўзаро таъсирлашганда эквивалент миқдориди водород иони ажралиб чиқади:



Водород ионининг концентрацияси бирор кислота-асосли индикатор иштирокида ишқорнинг стандарт ишчи эритмаси билан титрлаш орқали (алкалиметрик усул) аниқланади, сўнгра унга эквивалент миқдордаги металл ионининг концентрацияси ҳисобланади. Ҳалақит берадиган ионларни бирор барқарор комплексга боғлаб, сўнгра титрлашни комплексон III билан олиб бориш мумкин. Масалан, Ca^{2+} ни Zn^{2+} , Ni^{2+} ва Cu^{2+} ионлари иштирокида цианид ионига боғлаб титрланади ва бошқалар.

2.67-§. КОМПЛЕКС III ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Комплексон III эритмасининг титрини аниқлаш. Комплексон III нинг стандарт (титрланган) эритмасини тайёрлаш учун этилендиаминтетрасирка кислотанинг икки молекула сув билан кристалланидиган икки натрийли тузи ишлатилади. Унинг таркиби қуйидаги формулага мос келади: $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1 литрли 0,1 н. комплексон III нинг эритмасини тайёрлаш учун 18,6 г комплексон (III) олиб, ўлчов колбасида (1 литрли) эритилади.

Комплексон III эритмасининг титрини аниқлаш учун кимёвий тоза кальций карбонат, кимёвий тоза рух оксид ёки рух метали олинади. Ҳисоблаб чиқарилган маълум миқдордаги рух метали кимёвий тоза хлорид ёки сульфат кислотада эритилади ва ўювчи натрий ёки аммиак билан нейтралланади, сўнгра аммиакнинг буфер эритмаси билан суюлтирилиб, керакли индикатор иштирокида комплексон III нинг стандарт эритмаси билан титрланади. Жараён охишлашиб бораётганда титрлаш секинлик билан олиб борилади. Комплексон III эритмасининг титри магний тузининг фиксанали ёрдамида ҳам белгиланиши мумкин (савдода магний сульфатнинг 0,01 ва 0,05 н. эритмалари бўлади).

1 л 0,05 н. эритма тайёрлаш учун $186,15 \cdot 0,05 \cdot 1 = 9,3075$ г трилон Б аниқ ўлчаб олинади. Тортим 1 литр сиғимли ўлчов колбасига солинади ва колба икки марта дистилланган сув билан белгисига қадар тўлдирилади.

Юқорида баён этилган тартибда аниқ концентрацияли эритма тайёрлаш қийин, шунинг учун амалда трилон Б нинг тахминий

концентрацияли эритмаси тайёрланади, сўнгра унинг титри магний сульфат ёки кальций хлориднинг фиксаналдан тайёрланган стандарт эритмаси ёрдамида аниқланади.

Магний сульфатнинг титрланган эритмасини тайёрлаш. Магний сульфатнинг титрланган эритмаси фиксаналдан тайёрланади. Бунинг учун ампула ичидаги туз бидистилланган сувда эритилади ва эритманинг ҳажми 1 литрга етказилади. Агар фиксанал бўлмаса, у ҳолда кимёвий тоза магний сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дан аналитик тарозида ҳисобланган миқдорга яқин тортиб олинади. Олинган тортимнинг ҳаммаси ўлчов колбасига солинади, бидистилланган сувда эритилади, сўнгра сув қўшиб эритманинг ҳажми колбанинг 1 литрли белгисига қадар етказилади. Шундан кейин 0,05 н. эритма учун тузатма ва тайёрланган эритманинг титри ҳисоблаб топилади.

Аммонийли буфер эритма тайёрлаш. Анализ учун зарур бўлган буфер эритма сизими 1 литрли колбада тайёрланади. 100 мл 20% ли NH_4Cl ва 100 мл 20% ли NH_4OH колбада аралаштирилади, сўнгра колбанинг белгисигача дистилланган сув тўлдирилади.

Трилон Б нинг тайёрланган эритмаси нормаллигини аниқлаш. Конуссимон колбага пипетка ёрдамида магний сульфатнинг 0,05 н. стандарт эритмасидан 20,00 мл солинади, унинг устига 10 мл сув қўйилади, сўнгра 10 мл аммонийли буфер эритма ва 5—7 томчи индикатор — қора эриохром Т қўйилади. Конуссимон колбадаги аралашманинг ранги қизилдан кўк-бинафша тусга ўзгаргунча бюреткадаги трилон Б эритмаси билан титрланади. Трилон Б эритмасининг концентрацияси қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$N_{\text{ТР.Б}} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} \cdot N_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{ТР.Б}}}$$

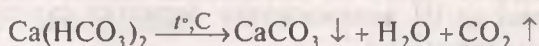
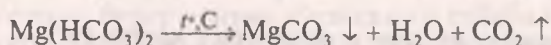
2.68-§. СУВНИНГ ҚАТТИҚЛИГИНИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ

Сувнинг қаттиқлиги кальций ва магнийнинг 1 литр сувдаги миллиграмм-эквивалент миқдори билан ифодаланади.

Умумий қаттиқлик қора эриохром Т иштирокида комплексон III эритмаси билан титрлаш орқали аниқланади. Кальций ва магнийнинг миқдорини алоҳида-алоҳида аниқлаш зарурияти туғилганда дастлаб уларнинг умумий миқдори аниқланади, сўнгра алоҳида намуна кальций оксалат кўринишида чуқтирилади ва магний ионлари титрланади.

Сувнинг қаттиқлигини комплексонометрик титрлаш йўли билан аниқлаш техник анализларда кўп қўлланилади. Сувнинг қаттиқлиги муваққат (вақтинчалик) ва доимий қаттиқликка бўлина-

ди; муваққат қаттиқликни текширишда магний ва кальций би-карбонатлари аниқланади. Улар қайнатилганда карбонатлар ҳолида чўкмага тушади:

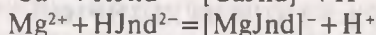
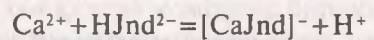


Доимий қаттиқлик магний ва кальций сульфатлари ҳамда хлоридлари борлигининг натижасидир. Кальций ва магний тузларининг умумий миқдори сувнинг умумий қаттиқлигини ифодалайди.

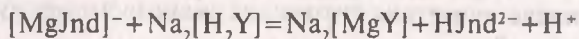
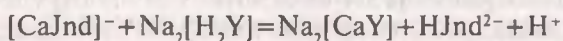
Табиий сувнинг (водопровод сувининг) қаттиқлиги 1 литр сувдаги кальций ва магний ионларининг миллиграмм-эквивалентлари сони йиғиндисига тенг.

Анализ вақтида текширилаётган сувга аммонийли буфер эритма қўшиш билан унинг муҳити рН—10 га етказилади. Индикатор сифатида қора эриохром Т қўшилганда, у Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари билан тўқ қизил рангли, сувда эрийдиган комплекслар ҳосил қилади ва эритма тўқ қизил тусга киради.

Аниқланадиган аралашмадаги (аммонийли буфер эритма, индикатор — қора эриохром Т иштирокида) Ca^{2+} ва Mg^{2+} нинг умумий миқдори комплексон III билан титрлаб аниқланади. Реакция қуйидагича боради:



Ҳосил бўлган беқарор рангли комплекслар комплексон III таъсирида парчаланади ва анча барқарор рангсиз комплекслар ҳосил бўлади:



Эквивалентлик нуқтасида эритманинг тўқ қизил ранги индикатор анионларининг тўпланиши натижасида кўк тусга ўзгаради.

Айрим қўшимчалар иштирокида анализнинг бориши ўзгаради. Масалан, мис ва рух ионлари сувнинг қаттиқлигини комплексонометрик аниқлашга ҳалал беради. Шу сабабли бу ионлар сульфид кўринишига ўтказилади, марганец оксидланиб қолмаслиги учун эса гидроксилламин қўшилади.

Сувда Cl^- , SO_4^{2-} ва HCO_3^- ионларининг бўлиши умумий қаттиқлигини аниқлашда ҳалақит бермайди, чунки $\text{ЭК}_{\text{CaCO}_3} < \text{K}_{\text{комп}} \times \text{Ca}^{2+}$.

Кальций карбонат чўкмаси эриб кетади ва кальций комплексон III билан тўлиқ титрланади. Ҳисоблашда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$K_{H_2O} = \frac{0,05 \cdot V \cdot 1000}{V_{H_2O}} \cdot \frac{\text{мг / экв}}{\text{л}}$$

бунда,

K_{H_2O} — сувнинг мг. экв/л ҳисобидаги қаттиқлиги,

V — комплексон III эритмасининг берилган сувни титрлаш учун сарфланган ҳажми, мл,

V_{H_2O} — сувнинг титрлаш учун олинган ҳажми, мл,

0,05 — комплексон III эритмасининг нормал концентрацияси.

Комплекс ҳосил бўлиш реакциясига асосланган титриметрик усулларнинг ичида катта аҳамиятга эга бўлгани бу комплексонлардан фойдаланиш усулидир. Деярли барча катионлар комплексонлар билан барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Шунинг учун комплексометрик титрлаш усуллари универсал бўлиб, улардан турли хил объектларни анализ қилиш учун фойдаланиш мумкин. Титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун рангли индикаторлар ишлаб чиқилган. Комплексометрик титрлашнинг усуллари тўхтовсиз равишда такомиллашмоқда.

Юқори селективликка (танлаб таъсир этишга) эга бўлган янги турдаги комплексонлар ва янги индикаторлар синтез қилинмоқда. Шу билан бир қаторда комплексометрик усуллари қўллашнинг янги соҳалари кенгайиб бормоқда.

2.69-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Комплексометрик титрлашнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Қандай органик реактивлар комплексонлар дейилади? Комплексонлардаги қайси группалар кислоталик хоссасини белгилайди ва комплекс ҳосил қилиш қобилиятига эга?
3. Комплексометрик титрлашда эквивалентлик нуқтаси қандай аниқланади?
4. Комплексометрик бевосита титрлашда кальций, магний, рух катионлари билан реакция тенгласини ёзинг, реакциянинг шароити, индикаторларини айтиб беринг.
5. Комплексометрик тескари титрлаш усули билан алюминийни аниқлашда содир бўладиган реакция шароитини, фойдаланиладиган индикаторларни ва реакция тенгласини ёзинг.
6. Комплексометрик титрлашда азобўёқ, эриохром қора Т ни индикатор сифатида ишлатиш нимага асосланган? Ишқорий муҳитда индикаторнинг ранги қанақа бўлади? Кислотали муҳитда-чи? Аммиакли муҳитда металл ионлари Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} индикатор билан ҳосил қилган бирикмалар қандай рангга эга бўлади?

7. Комплексонометрик титрлаш учун қандай индикаторлардан фойдаланилади ва уларнинг таъсири нимага асосланган?

8. Металл ионлари бўлган эритмани комплексон III билан титрлашдан олдин буфер эритма қўшишнинг сабаби нима?

9. Кальций ионини комплексон III билан титрлашда қандай буфер эритма ишлатилади?

10. Комплексон III нинг нормаллигини аниқлаш учун қандай моддалар қўлланилади?

11. Этилендиаминтетраацетат икки натрийли тузининг стандарт ишчи эритмаси қандай тайёрланади?

12. Комплексонометрик титрлаш усуллари ҳақида батафсил сузлаб беринг.

13. Табиий сувнинг қаттиқлиги комплексонометрик усулда қандай аниқланади? Сувнинг қаттиқлиги қандай ўлчов бирлиги билан ифодаланади?

14. Комплексонометрия усулининг моҳиятини айтиб беринг.

15. Комплексонометрияда қандай индикаторлар ишлатилади?

16. Сувнинг умумий қаттиқлигини комплексонометрик титрлаш усули билан аниқланг.

17. Комплексон III нинг Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари билан комплекс ҳосил қилиш схемасини ёзинг.

18. Индикатор — қора эриохром Т икки валентли кальций ва магний тузлари билан қандай комплекс бирикма ҳосил қилади?

19. Агар 25 мл ҳажмдаги эритмани титрлашга 25 мл 0,1 н. ли ZnSO_4 эритмаси сарфланган бўлса комплексон III нинг титрини ҳисобланг.

20. 0,4025 г техник аммоний фосфатнинг эритмасига 25 мл 0,1 н. MgSO_4 эритмаси қўшилган ва чўкма фильтрлаб олинган. Фильтратни титрлаш учун 0,1 н. комплексон III эритмасидан 5 мл сарф бўлган. Аниқланаётган намунада неча фоиз $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ бор?

$$M_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = 132.$$

Жавоби: 32,87%.

21. Алюминий тузининг 1,802 г тортимидан 250 мл эритма тайёрланган. Шу эритмага 0,1 н. комплексон III нинг 25 мл эритмаси тегишли шароитда таъсир эттирилган. Тескари титрлаш учун 0,1 н. рух сульфат эритмасидан 15 мл сарф бўлган. Намунада қанча фоиз алюминий бор? $A_{\text{Al}} = 27\%$.

Жавоби: 7,5%.

22. 3,0340 г шиша намунаси тегишли ишловдан сўнг эритилди ва эритма ҳажми 100 мл га етказилди. Шу эритманинг 20 мл ни титрлаш учун комплексон III эритмасидан 7,06 мл сарфланади. Шиша таркибидаги Са нинг фоиз миқдорини ҳисобланг.

Жавоби: 0,32%.

XV б о б

ФИЗИК-КИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

**3.1-§. ФИЗИК-КИМЁВИЙ АНАЛИЗ
УСУЛЛАРИНИНГ АҲАМИЯТИ**

Техниканинг жадал ривожланиши моддани текшириш усуллари тобора янги талаблар қўймоқда. Кейинги вақтларда атом материаллари саноатининг пайдо бўлиши ва жадал ривожланиши, шунингдек, қаттиқ, оловбардош ва бошқа махсус пўлат ҳамда қотишмалар ишлаб чиқаришнинг ўсиши аналитик усуллар сезгирлигини 10^{-5} — $10^{-8}\%$ гача оширишни тақозо этмоқда.

Ниҳоятда тоза моддалар ишлаб чиқариш ва ишлатишда модданинг асосий массасини ташкил қилувчи катта миқдордаги элементлар иштирокида айрим элементларнинг ультрамикромикдорларини аниқлашга тўғри келади. Масалан, яримўтказгичли электрон асбоблар тайёрлаш учун ишлатиладиган германий таркибида қўшимчалар миқдори $10^{-7}\%$ дан ошмаслиги керак.

Физик-кимёвий анализ усулларида аниқланувчи компонентларни модданинг бошқа таркибий қисмларидан ажратишга кўпинча эҳтиёж бўлмайди, шунингдек индикаторлар ҳам ишлатилмайди. Бу усулларнинг яна бир афзаллиги уларнинг тезкорлиги, ниҳоятда сезувчанлиги ва танловчанлигидир. Буларнинг ҳаммаси ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, иш унумдорлигини ошириш, маҳсулот сифатини яхшилаш, технологик жараёнларни тўғри бошқаришда катта аҳамиятга эга.

Кейинги вақтларда ярим ўтказгичлар саноатининг ривожланиши муносабати билан моддаларнинг тозалик даражасига ва анализ усулларининг сезгирлигига тобора катта талаблар қўйилмоқда.

Маълумки, кимёвий жараёнларни бошқариш, аввало, қайта ишланувчи моддалар ва реакция маҳсулотларининг концентрацияларини ўлчаш ҳамда ростилаш орқали амалга оширилади. Нефтни қайта ишлаш заводларида, полиэтилен, синтетик спирт ишлаб чиқарувчи заводларда, бошқа кимёвий корхоналарда анализаторларнинг сигналлари электрон ҳисоблаш машиналарига йўналтирилади, улар берилган программа бўйича барча ишлаб чиқариш жараёнларини бошқаради. Кимёвий анализ амалиётида автоматлаштирилган хроматографлар, спектрометрлар ва бошқа анализаторлар мустаҳкам ўрин олган. Чет элларда автоматик равишда ишлайдиган янги атом-адсорбцион ва рентген спектрометрлари, шунингдек робот-лаборант-

лар яратилган. Кейинги вақтларда намуна ва реагентни суюқ ташувчи оқимга киритиб, ингичка найлар орқали детекторга узатадиган асбоблар яратилди. Булар оқим-инжекцион анализаторлар (ОИА) деб аталади. Яқин вақтларга қадар техник маҳсулотлар таркибида 10^{-4} — $10^{-5}\%$ миқдорида бўладиган қўшимчалар эътиборга олмаса ҳам бўладиган «асари» сифатида қаралар ва бегона моддаларнинг бундай миқдорлари саноатда ҳамда кўпчилик илмий-тадқиқот ишларида асосий моддани ишлатишга халақит бермас эди. Ҳозирги техника учун эса анчагина тоза моддаларни ишлатиш талаб этилади. Масалан, полиэтилен олиш учун фойдаланувчи этиленда қўшимчалар (сув, кислород) миқдори $10^{-4}\%$ дан ортмаслиги зарур, акс ҳолда полиэтиленнинг унуми кескин пасайиб кетади.

Нефть ва газни геохимёвий қидиришларда ҳаводаги углеводородларнинг $10^{-5}\%$ гача миқдорлари аниқланади. Полиметалл конларини гидрокимёвий излаш табиий сувнинг 1 литрида бор-йўғи бир неча микрограмм, яъни $10^{-7}\%$ концентрацияда мис, қўрғошинлар борлигини аниқлашга асосланган.

Баъзи физик-кимёвий усулларда текширилувчи намунани парчаламай туриб анализ қилинади (парчаламай текшириш), бу эса саноатнинг айрим тармоқларида, тиббиёт, криминалистикада ва б. катта аҳамиятига эга. Парчаламай текширишни анализнинг рентгенофлюоресцент, радиоактивацион ва бошқа усуллари ёрдамида бажариш мумкин.

Кўпинча, аниқланувчи модда текшириладиган намунанинг ҳажмида эмас, балки унинг юзасида қандай жойлашганлигини аниқлаш катта амалий аҳамиятга эга бўлади. Намунанинг бирор нуқтасидаги элемент аниқланадиган бўлса бундай усул элемент анализ ёки локал анализ деб аталади. Локал анализ металлшунослик, минералогия, криминалистика, археология ва бошқа соҳаларда аҳамиятга эга. Локал анализ рентгенспектрал, шунингдек лазер микроспектроскопия усуллари ёрдамида амалга оширилади.

Физик-кимёвий анализ усуллариининг хатолиги классик усулларникига нисбатан каттароқ бўлиб, 2—5% ни ташкил қилади. Аммо шуни эътиборга олиш керакки, классик усулларда физик-кимёвий усуллардагига нисбатан модда катта концентрацияларда бўлиши талаб этилади. Аниқланувчи компонентнинг миқдори кам бўлганда ($10^{-3}\%$ ва камроқ) анализнинг классик усулларида умуман фойдаланиб бўлмайди. Шунга қарамай, анализнинг кимёвий усуллари ўз аҳамиятини йўқотмаган. Хусусан модда миқдори кўп бўлганда, текшириш юқори аниқликни талаб этганда ҳамда вақт бемалол бўлганда (масалан, тайёр маҳсулотлар анализиди, эталонлар тайёрлашда) кимёвий анализ усуллари беқиёсдир.

Физик-кимёвий анализ усуллариининг муҳим камчилиги уларда эталонлар ва стандарт эритмаларнинг (намуналарнинг) зарур-

лигидир. Анализларнинг тўғри чиқиши уларнинг сифатига, таркиби қай даражада маълумлигига ва улар таркиби жиҳатидан текширилувчи намунага нақадар яқинлигига тўла боғлиқ бўлади.

Саноат, фан ва халқ ҳўжалик тармоқларининг ривожланиши аналитик кимёнинг такомиллашган анализ усулларини топишни талаб қилади. Модда таркибидаги 10^{-6} — $10^{-7}\%$ ва ундан ҳам оз бўлган қолдиқларнинг миқдорини аниқлаб бериш баъзан муҳим аҳамият касб этади. Масалан, ракета техникасида материаллар таркибидаги таъқиқланган деб аталувчи қўшилмалар (Cd, Pb ва бошқалар) $10^{-5}\%$ дан кўп бўлмаслиги, атом техникасида қурилма материал сифатида ишлатиладиган цирконий таркибида гафний миқдори 0,01% дан кам бўлиши, ярим ўтказгич материаллари эса $10^{-11}\%$ ортиқ бўлиши керак.

Цирконий саноатда фойдали материал сифатида яроқсиз деб ҳисобланган, чунки унинг ўзи тезгина радиоактивланиб қоларди; кейинчалик нурланган цирконий эмас, балки оддий цирконийнинг йўлдоши гафний эканлиги аниқланди. Ҳозирги вақтда гафний қўшилмаган цирконий ажратиб олиш усуллари топилди ва атом саноатида самарали қўлланилмоқда.

Кўпгина саноат тармоқларида қўшилмаларнинг $10^{-6}\%$ ва ундан оз миқдорни аниқлаш оддий иш бўлиб қолди. Чунки шу миқдордаги қўшилмаларнинг бўлиши ҳам маҳсулотни сифат даражасини кўрсатади. Кейинги вақтларда бундай вазифалар атом-абсорбцион спектроскопия ва резонанс, кинетик анализ ва бир қатор бошқа усуллар билан ҳал қилинмоқда. Ҳозир аналитик кимё анча тезкор, аниқ, автоматлашган, моддани парчаламай ва ажратмай анализ қила оладиган фан тармоғига айланиб қолди.

Физик-кимёвий анализ усулларининг яна бир муҳим афзаллиги анализни масофада ўтказиш имконидадир. Мисол тарзида Ой тупроғини луноход ичига ўрнатилган рентгенофлюоресцент мослама воситасида бевосита текширишни, Венера (Зўҳра) атмосферасини текширишни келтириш мумкин. Ер шароитида юқори радиоактивликка эга бўлган заҳарли моддаларни, шунингдек, катта чуқурликдаги сувларни текширишда ҳамда шунга ўхшаш масалаларни ечишда масофадан анализ ўтказиш амалий аҳамиятга эга.

Физик-кимёвий анализ усулларидан ишлаб чиқаришни назорат қилишда, ишлаб чиқариш жараёнларини бошқаришда ва илмий-тадқиқот ишларини бажаришда кенг фойдаланилади. Физик-кимёвий анализ усулларида ишлатилувчи кўпчилик асбоблар анализ жараёнини ёки унинг босқичларини автоматлаштириш имконини беради. Бу усулларда текширилувчи объектларнинг таркиби ҳақидаги маълумотларни ЭҲМ томонидан қабул қилинувчи электр ёки оптик сигналлар тарзида олиш мумкин. Автоматик газ анализаторлари шахталардаги ҳаво таркибини назорат қилиб ту-

ради. Металлургия саноатида юқори даражада автоматлаштирилган оптик ва рентген квантомерлари кенг қўлланилади.

Ҳозирги аналитик кимёни координацияланган бирикмаларни ўрганиш, квант кимёси усуллари ва модда тузилиши назариялари, кинетик реакцияларсиз тасаввур этиш мумкин эмас.

Бу фанларнинг ютуқларидан фойдаланиш аналитик кимёни бойитди, унинг имкониятларини кенгайтди. Шу билан бирга аналитик кимё бу фанларнинг ривожланишига, халқ ҳўжалигининг бутун соҳаларини кенгайтиришга ўзининг янгидан-янги ютуқлари билан улкан ҳисса қўшди. Аналитик кимё усулларида фойдаланиб физика ва қаттиқ жисмлар кимёси, металлургия катализаторларини ўрганиш соҳаларида катта ютуқларга эришилди.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, аналитик синтез ва анализ бир-бири билан мустақкам боғлангандир.

Кимёвий анализда, кўпинча, синтез қилинган модданинг рангига, эрувчанлигига, кристалларнинг ўзига хос шаклига қараб ҳам хулоса чиқарилади.

Синтез натижалари ҳар доим анализ билан текшириб борилишида ҳам анализ ва синтез бирлиги кўринади.

24-жадвал

Асосий физик-кимёвий анализ усуллари

Анализ усуллари	Усул қандай ҳодисага асосланган	Ўлчаниладиган қиймат (хоссалари)
1	2	3
Электр-кимёвий:	Системаларда электр параметрларнинг ўзгариши	
Электр-графиметрия	Электролизда моддаларнинг электродда ажралиши	Ажралиб чиққан модданинг массаси
Потенциометрия	Кимёвий реакция натижасида системада электрод потенциалининг ўзгариши	Электрод потенциали
Кондуктометрия	Кимёвий реакция жараёнида эритма электр ўтказувчанлигининг ўзгариши	Электр ўтказувчанлиги, электр қаршилиги
Полярография	Электроднинг кутбланиши	ток кучи, кучланиш
Оптик усуллар:	Модданинг узаро таъсирида электромагнит нурланиши	
Эмиссион спектрал анализ	Юқори температура таъсирида спектр нурларининг чиқиши	спектр чизиғининг ҳолати ва интенсивлиги

1	2	3
Люминесцент анализ	Модданинг ультрабинафша нур таъсирида нурланиши	нурланиш интенсивлиги
Рентген спектроскопия	Рентген нури таъсирида атомдан рентген спектрининг чиқиши	спектр чизигининг интенсивлиги ва ҳолати
Атом-абсорбцион спектроскопия	Қўзғалтириш манбаидаги монохроматик нурланишнинг атомда ютилиши	ютилиш интенсивлиги
Абсорбцион спектрофотометрия, фотометрия, колориметрия, фотоколориметрия	Эритмада бўлган ион ва молекулалар поли ва монохроматик нурланишни ютиши	эритманинг оптик зичлиги
Турбидиметрия	Гомоген бўлмаган муҳитда нур оқимининг ютилиши ва тарқалиши	муҳитнинг оптик зичлиги
Нефелометрия	Гомоген бўлмаган муҳитда нур оқимининг тарқалиши ва қайтарилиши	муҳитнинг оптик зичлиги
Рефрактометрия	Нурнинг моддада синиши	синиш коэффициенти
Радиометрик усуллар:		
Радиоактивацион	Моддани ядро заррачаси билан нурлантиришда элементнинг турғун изотопи радиоактивлигининг ўзгариши	радиоактивлиги
Изотоп билан суялтириш	Нишонли радиоактив изотоп таъсирида бирикма солиштира активлигининг ўзгариши	радиоактивлиги
Масса-спектрал анализ	Электр ва магнит майдоннинг қўшма таъсирида атом, молекула, ионлар ионланиши натижасида масса спектрининг пайдо бўлиши	спектр сигнали ва интенсивлигининг ҳолати
Ядро-магнит резонанс (ЯМР) усули	Ядро магнетизм таъсирида доимий магнит майдонда моддаларнинг электро-магнит нурланишининг резонанс ютиши	Ямр спектр чизигининг интенсивлик сигнали, ҳолати

Электр кимёвий анализ усуллари. *Электр-тортма анализ* — электролит эритмаларидан ўзгармас ток ўтказилганида электродларда чўкма тарзида ажралувчи моддаларни (металлар ёки оксидларни) ажратиб олиб, аналитик тарозида тортиш ва чўкма массаси бўйича текширилувчи эритмадаги модданинг миқдори-ни аниқлашга асосланган. Ҳозирги вақтда бу усул кам қўлланилади.

Электр-кимёвий анализ усуллари электродларда ёки электродлар орасидаги фазада ўтаётган жараёнларга асосланган. Электрод жараёни ташқи электр токи бўлмаганда доимий кучланиш бериш билан содир бўлиши мумкин. Электрометрик усуллар моддаларнинг электрометрик хусусиятларини (электр ўтказувчанлик, потенциал, ток кучи ва б.) текширишга асосланган.

3.2-§. ПОТЕНЦИОМЕТРИК АНАЛИЗ

Потенциометрик анализ усулида эритмага туширилган электрод билан эритма орасида ҳосил бўлган потенциал ўрганилади ва унинг номаълум модданинг концентрациясига боғлиқлиги кўриб чиқилади.

Потенциометрик анализ потенциали аниқланадиган эритмадаги компонентнинг активлиги, электроднинг потенциалини ўлчашга ва унинг қиймати орасидаги боғланишни топишга асосланган.

Потенциометрик анализ усуллари *бевосита потенциометрия* (ионометрия) ва *потенциометрик титрлаш* турларига бўлинади. Бевосита потенциометрия усуллари электрод реакциясида иштирок этувчи модданинг активлиги ёки концентрациясини занжирнинг тажрибада ўлчанган ЭЮК и ёки тегишли электроднинг потенциали орқали Нернст тенгламасидан фойдаланиб топишга асосланган. Потенциометрик титрлашда эквивалентлик нуқтаси шу нуқта яқинида потенциалнинг кескин ўзгариши (сакраши) орқали аниқланади.

Потенциометрик анализ усули қайтар гальваник элементларда текширилувчи эритмага ботирилган ҳар хил ишорали электродлар орасида юзага келувчи потенциаллар айирмасини ўлчашга асосланган. Потенциометрияда одатда икки электроддан иборат гальваник элемент ишлатилади. Бунда электродлар битта эритманинг ўзига ботирилиши (ионлар кўчмайдиган) ёки таркиби ҳар хил ва ораларида суюқлик контакти бўлган иккита эритмага ботирилиши (ион кўчадиган занжир) мумкин.

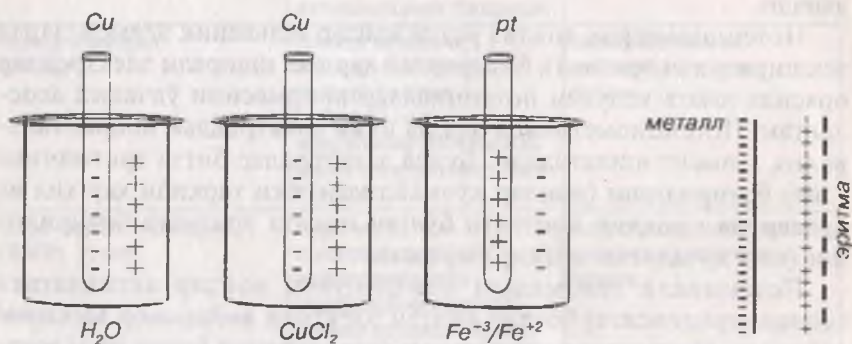
Потенциали эритмадаги аниқланувчи ионлар активлигига (концентрациясига) боғлиқ бўлган электрод *индикатор электрод* дейилади. Индикатор электроднинг потенциалини ўлчаш учун эритмага потенциали аниқланувчи ионлар концентрациясига боғлиқ

бўлмаган иккинчи электрод туширилади. Бундай электрод *таққослаш электроди* ёки *стандарт* электрод деб аталади. Индикатор электроднинг потенциали шу электродга нисбатан аниқланади. Индикатор ва стандарт электроднинг бир неча турлари ишлатилади.

Потенциометрияда индикатор электродларнинг икки асосий туридан фойдаланилади: 1. Фазалари орасидаги чегараларда электронлар иштирок этувчи реакциялар содир бўладиган электродлар. Булар электрон алмашувчи электродлар деб аталади. 2. Фазалари орасидаги чегараларда ион алмашилиш реакциялари содир бўлувчи электродлар. Булар мембранали ёки ион алмашувчи, *ион-селектив* электродлар деб аталади.

Потенциалнинг ҳосил бўлиши. Агар бир идишга сув солиб, унга мис пластинкасини туширсак (3.1-расм) ундаги сув молекулаларининг манфий кутби билан мис пластинкаси орасида электр-кимёвий боғланиш ҳосил бўлади. Сув молекулалари манфий кутби билан мис пластинкасининг кристалл панжараларидаги мис ионларини тортиб олади ва сувда мис ионларининг гидратлари ҳосил бўлади. Бу жараён миснинг сувда эриш жараёни дейилади ва жуда секин боради. Бунда металл сиртида электронлар ортиқча бўлиб қолгани учун металл сирти манфий зарядланади ва ўзининг ионларини янада кучлироқ тартади. Натижада энергияси юқори бўлган сув молекулалари ионли пластинкадан узоқлашиши ёки, аксинча, унга яқинлашиши ҳам мумкин. Бунда пластинкадан ажралиб чиққан мусбат ионлар билан пластинкага яқинлашаётган манфий ионлар динамик мувозанат ҳолатга етиб, манфий ва мусбат (қўш) электр қават ҳосил қилади ва потенциал вужудга келади. Мис пластинкадан мис ионларининг эритмага ўтиши 3.1. расмда тасвирланган

Бу ерда мис пластинкадан мис ионларининг чиқишига эритмадаги мис ионлари тўсқинлик қилади ва нисбатан кам ионлар чиқади, ҳосил бўлган потенциал қиймати ҳам нисбатан кичик бўлади, бу ҳол потенциал концентрацияга бевосита боғлиқ эканлиги-



3.1-расм. Қўш электр қаватнинг тузилиши.

ни кўрсатади. Ҳосил бўладиган потенциал концентрациядан ташқари бошқа омилларга ҳам боғлиқдир.

Масалан, мис пластинкаси (электрод) ўз тузи CuCl_2 эритмасига ботирилган бўлса мис пластинкасидан мис ионларининг эритмага чиқишига эритмадаги мис ионлари тўсқинлик қилади ва эритмага мис ионлари нисбатан кам чиқади. Бунда ҳосил бўлган потенциал қиймати дастлабкисидан фарқланади, яъни камаяди. Демак, ҳосил бўлган потенциал қиймати концентрацияга боғлиқ экан. Потенциалнинг концентрациядан бошқа омилларга ҳам боғлиқлиги Нернст тенгламасида берилган.

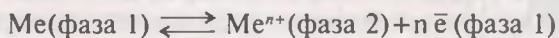
Агар ноактив металллар, масалан, платина пластинкаси ўз тузининг қайтарилган ва оксидланган эритмасига туширилса, платина эритмадан электрон қабул қилиб манфий зарядланади, эритма қавати мусбат ёки, аксинча, платина электрон бериб мусбат зарядланади. Унинг сиртига яқин эритма эса манфий зарядланади ва қўш электр қават ҳосил бўлади.

Демак, агар бирор металл пластинка ўз тузи эритмасига ёки сувга ботирилса, металл юзасида маълум жараёнлар содир бўлиб, қўш электр қавати ҳосил бўлади. Бунда металлнинг кристалл панжарасидаги металл ионлари эритмадаги туз молекулалари таъсирида металл юзасидан ажралиб сувга ўтади. Металл юзаси ўзида қолган ортиқча электронлар ҳисобига манфий зарядланади, сув қавати эса эритмага ўтган ионлар ҳисобига мусбат зарядланади. Эритмага ўтган металл ионлари эритманинг ҳажми бўйлаб тарқалиб кетмайди, балки металл сиртига тортилиб туради. Шундай қилиб, металл юзасида қўш электр қават ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган потенциал E *реал потенциал* дейилади ва унинг қиймати таққослаш электроди (потенциали нолга тенг ёки ўзгармас ва паст қийматга эга) орқали потенциометр ёрдамида аниқланади. Сиртида қўш электр қават ҳосил бўлган металл пластинкаси индикатор электрод дейилади. Ҳозирги тушунчаларга кўра қўш электр қаватни битта ёки бир қанча параллел уланган конденсаторлар сифатида тасаввур этиш мумкин.

Электронлар фазалар чегарасидан ўтишида потенциаллар айирмаси пайдо бўлади, унинг қиймати металл электроднинг табиатига боғлиқдир.

Электродларнинг электронларни бериш ёки бириктириб олиш жараёни *электрод реакцияси* дейилади. Электр-кимёвий реакцияни схема тарзида қуйидагича ифодалаш мумкин:



Электрод реакцияси ўз-ўзидан (гальваник элементлар) ёки ташқи ток энергияси берилганда содир бўлиши мумкин. Бунда ҳар бир электродда янги кимёвий модда ҳосил бўлади.

Иккита электроднинг реакцияси кимёвий реакциянинг йиғиндисини ташкил қилади. Биттасида электронлар берилади, иккинчисида бириктириб олинади. Шундай қилиб, битта электродда (анод) оксидланиш реакцияси ва бошқасида (катод) қайтарилиш реакцияси содир бўлади. Ҳар қандай электроднинг потенциали (E) металлнинг табиатидан ташқари эритманинг концентрациясига ҳам боғлиқ. Электродлар мувозанат потенциалининг эритма концентрациясига боғлиқлиги *Нернст тенгламаси* билан ифодаланади:

$$E_{\text{м.в.}} = E^{\circ} + \frac{2,3 RT}{nF} \ln a$$

бу ерда: E° — редокс системанинг стандарт потенциали, у электр-кимёвий реакцияда иштирок қилаётган ҳамма компонентларнинг активлиги бирга тенг бўлганда $E_{\text{м.в.}}$ га тенг бўлади.

R — газ доимий, $8,813 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \text{ моль}^{-1}$

T — абсолют температура, $^{\circ}\text{K}$;

F — Фарадей сони = 96500 К ;

a — иштирок қилаётган ҳамма компонентларнинг активлиги (эритмадаги ионларнинг концентрацияси).

Натурал логарифмдан ўнли логарифмга ўтсак ва тенгламадаги ҳамма доимий қийматларни бирлаштирсак, 25°C учун

$$E_{\text{м.в.}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \ln a$$

Якка электроднинг потенциалини амалда ўлчаб бўлмайди, шунинг учун гальваник элемент (электролитик ячейка) тузиш керак. Иккита электрод эритмага туширилса, гальваник элемент ҳосил бўлади, бу электродларнинг потенциали (Э.Ю.К.) таққослаш электроди билан текшириладиган электрод потенциалларининг алгебраик айирмасига тенг, бунда электр юритувчи куч:

$$\text{Э.Ю.К.} = E = E^{\circ} - E_{\text{T}}$$

бу ерда: E_{T} — таққослаш электродининг потенциали,

E° — текшириладиган электроднинг потенциали.

Бунда битта электроднинг потенциали олдиндан аниқланган ва доимий бўлган индикатор электроднинг потенциалига нисбатан аниқланади. Бу электрод *таққослаш* электроди ёки солиштирама электрод дейилади. Стандарт таққослаш электроди сифатида стандарт (нормал) водород электрод қабул қилинган, унинг потенциали ҳар қандай температурада шартли равишда нолга тенг деб олинади:

$$E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

3.3-§. ЭЛЕКТРОДЛАР

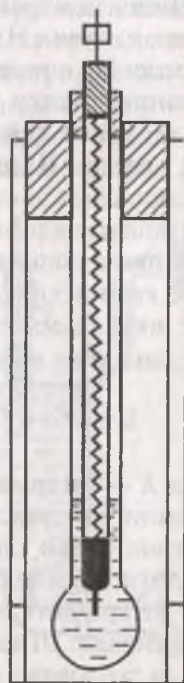
Электродлар. Электродлар асосан металл сим ёки металл пластинкадан иборат бўлади, улар аниқланадиган эритмага туширилганда электрод юзасида электр-кимёвий реакция содир бўлгани ва иккиламчи қўш электр қават ҳосил бўлиши учун электрод юзаси албатта қандайдир потенциал қийматига эга бўлади. Маълумки, электродлар турли хил бўлади.

Индикатор электрод. Электр-кимёвий реакция натижасида потенциалнинг ўзгариши аниқланадиган эритмага туширилган индикатор электрод билан аниқланади. Эритмадаги ионларнинг концентрацияси ўзгариши билан потенциал ҳам ўзгаради. Реакция турига қараб ҳар хил индикатор электродлар ишлатилади. Масалан, нейтраллаш реакциясида — шиша электрод, чўктириш реакциясида — кумуш хлоридли электрод ва ҳ.

Индикатор электрод потенциали Нернст тенгламасига биноан аниқланувчи ионнинг концентрациясига (активлигига) боғлиқ. Индикатор электрод қуйидаги талабларга жавоб бериши керак. Унинг потенциали барқарор бўлиши ва қайта ўлчанганда ҳам ўхшаш натижалар бериши лозим, баъзан ўз тузи эритмасига ботирилган металл электрод — потенциали текшириляётган индикатор электрод қайтар бўлиши лозим. Электрод маълум даражада кимёвий барқарор бўлиши ва текширилувчи эритмадаги бошқа компонентлар билан реакцияга киришмаслиги керак.

Шиша электрод. Шиша электрод назарияси академик Б. П. Никольский томонидан ишлаб чиқилган. Шиша электрод изоляцияланган шишадан ясалган кичикроқ идиш бўлиб, унинг пастки қисмига сезиларли даражада электр ўтказувчан махсус шишадан (мембрана) ясалган соққача кавшарланган (3.2-расм) Идиш ичига стандарт эритма қуйилади. Шиша электродда ички стандарт эритма сифатида хлорид кислотанинг 0,1 н. эритмасидан фойдаланилади. Хлоридлар ёки бромидлар қўшилган бирор буфер эритмадан ҳам фойдаланиш мумкин (агар электрод ионселектив тарзида фойдаланилса, эритмага натрий хлорид ёки калий хлорид ҳам қўшилади).

Бу электродни ишлатиш электролит эритмаси билан мембрана чегарасида ион

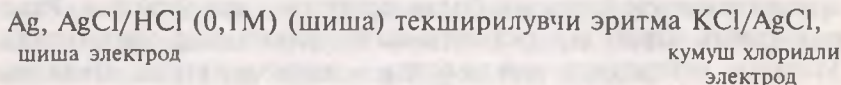


3.2 расм. Шиша электрод.

алмашиниш реакцияси содир бўлишига асосланган. Бунда икки фаза чегарасида юпқа, махсус таркибдаги (60—70%) SiO_2 , 20—30 Na_2O , 8—10% CaO) мембрана шиша қатлам билан эритма орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади (бу ҳолда электрод потенциалининг ҳосил бўлиш механизми электр-кимёвий эмас).

Токни ўтказиб юборувчи тарзида кумуш хлорид билан қопланган кумуш симдан иборат кумуш хлоридли электрод ишлатилади. Ток ўтказувчига тўсилган (изоляцияланган) ўтказгич кавшарланади.

Шиша электрод, одатда, кумуш хлоридли таққослаш электроди билан биргаликда ишлатилади. Бунда электр-кимёвий занжирни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Шишадаги ишқорий металлларнинг ионлари электроднинг юпқа деворида (мембранасида) адсорбиланган H^+ ионлари билан алмашина олади. Шиша соққа деворларининг қалинлиги 0,0006—0,1 мм бўлади. Агар шиша электрод рН қиймати электрод ичидаги эритманинг рН идан фарқланувчи эритмага туширилса, шиша мембранада мембрана потенциали ҳосил бўлади.

Шиша мембрананинг ташқи юзаси билан ион алмашинишда иштирок этувчи H^+ ионлар концентрациясининг ўзгариши адсорбиланган H^+ ионлар миқдорининг ўзгаришига олиб келади. Бунда шишанинг ташқи гидратланган юзаси маълум зарядга эга бўлиб қолади, унинг қиймати мембрананинг ички томонидаги заряддан фарқ қилади. Шиша электрод текширилувчи эритмага туширилган таққослаш электроди (одатда тўйинган кумуш хлоридли электрод ишлатилади) билан электр-кимёвий ячейкани ҳосил қилади. Бу ячейкада шиша катта қаршиликка эга бўлган электролит кўприги бўлиб хизмат қилади. Бундай ячейкада ЭЮК қиймати мембрананинг иккала томонидаги активликлар нисбати $a'_{\text{H}^+} / a''_{\text{H}^+}$ билан аниқланади ва шиша электрод ичида a'_{H^+} га боғлиқ бўлади:

$$E = K - 0,059 a'_{\text{H}^+} = K + 0,059 \text{ рН}$$

бунда K — ўзгармас катталик бўлиб, унинг қиймати шиша мембрананинг нотекислиги (ассиметрияси) ва ички кумуш хлоридли электрод билан таққослаш электродларнинг потенциаллари тенг эмаслигига боғлиқ. Шундай қилиб, шиша электродлар муҳит рН нинг ўзгаришига сезгир бўлади ва уни ўлчаш учун кенг қўламда қўлланилади. Шиша электрод H^+ ионларига нисбатан маълум даражада танловчан бўлиб, уларни ҳар қандай ион иштирокида ҳам аниқлашга имкон беради. Шиша электродлар сувда ёки KCl эрит-

деб қабул қилинганини эътиборга олиб, тенглама (1) ни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{RT}{F} \lg P_{H_2} = \frac{RT}{E} pH$$

$pH = -\lg[H^+]$ лигини билган ҳолда, водороднинг стандарт босими $P=1$ атом бўлганида

$$E = -\frac{RT}{F} pH = -0,058pH,$$

яъни водород электроднинг потенциали эритма pH и билан чизикли боғланишда бўлади. Электроднинг потенциал қиймати электрод реакцияси тенгласидан аниқланади:

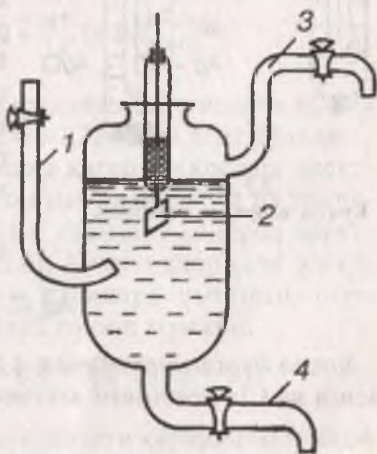
$$E = E^\circ + 0,059 \lg[H^+] \text{ ёки } pH = -\lg[H^+]; E = -0,059 pH$$

Водород электрод аналитик кимё амалиётида анча ноқулай бўлганига қарамай термодинамика жиҳатидан муҳимдир, чунки у стандарт электрод бўлгани сабабли бошқа электродларнинг потенциаллари одатда шунга нисбатан аниқланади.

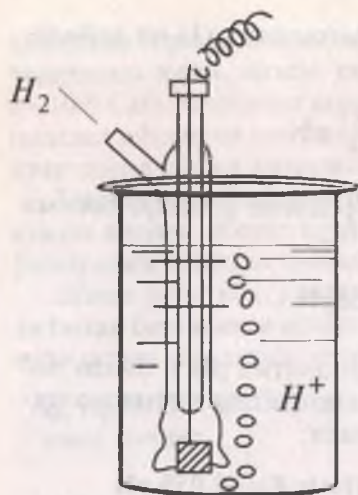
3.3-расмда ноксимон водород электрод тасвирланган. Бу электродга найча 1 орқали водород юборилади, у эритмани ва платинани (электрод 2 ни) тўйинтиради. Водороднинг ортиқчаси найча 3 орқали чиқиб кетади. Ўлчаш вақтида электрод текширилатган эритма билан найча 4 орқали суюқлик кўприкчаси воситасида туташтирилади. U-симон водород электродда найнинг бир тирсагига кичкина пуфакча шаклидаги водород кирилади. Электродни айлантириш билан водород пуфакчаси найча орқали кўп марта ҳайдалади ва, ниҳоят, у найнинг бошқа тирсагидаги платина электрод яқинида қолдирилади. Найнинг платина электрод жойлаштирилган тирсаги орқали суюқлик кўприкчаси воситасида электрод ўлчаш олиб бориладиган идиш билан туташтирилади.

3.3—3.4 расмларда водород электродлар тасвирланган.

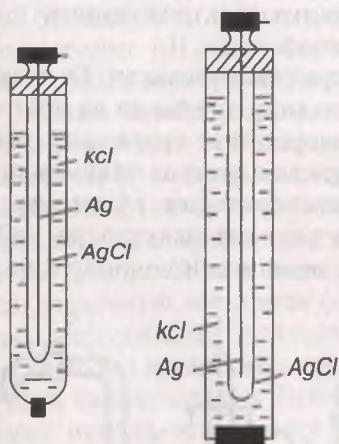
Ишлатилаётган водород электрод қандай тузилганлигидан қатъий назар, эритма билан чегаралош платина водород билан



3.3 расм. Водород электрод:
1, 3, 4 — найчалари; 2 — электрод.



3.4 расм. Водород электрод.



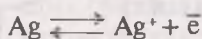
3.5 расм.
Кумуш хлоридли электрод.

тўла тўйинганида потенциал ҳосил қилади, унинг қиймати эритмадаги водород ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Кўпчилик потенциометрик ўлчашлар учун таққослаш электроди потенциалининг аниқ қиймати талаб қилинмайди, балки потенциал қийматининг ўзгармаслиги жуда муҳимдир. Лекин ЭЮКдан ташқари, индикатор электроднинг потенциалини ҳам аниқлаш зарур бўлган ўлчашларда таққослаш электродининг потенциал қийматларини билиш лозим бўлади. Индикатор электроднинг потенциали, одатда, стандарт водород электродга нисбатан ҳисоблаб чиқилади ва бу қиймат танланган таққослаш электродига мутлақо боғлиқ бўлмайди.

Кумуш хлоридли таққослаш электроди (3.5-расмга қ.) ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$) кумуш сим сиртига электролиз воситасида кумуш хлорид қоплаш орқали тайёрланади. Электрод туз кўприкчаси орқали текширилувчи эритма билан туташтирилган идишдаги калий хлорид эритмасига ботирилади. Хлоридларнинг концентрланган эритмаларида кумуш хлорид комплекслар ҳосил қилиб эригани сабабли калий хлориднинг эритмалари уларга электродлар ботирилишидан аввал кумуш хлорид билан тўйинтирилади.

Бунда қуйидагича электр-кимёвий реакция содир бўлади:



Ҳосил бўлган потенциал $\downarrow \text{AgCl}$ тузининг эрувчанлик кўпайтмасига ва Cl^- ионининг концентрациясига боғлиқ бўлади:

$$\mathcal{E}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ бундан } [\text{Ag}^+] = \frac{\mathcal{E}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}$$

Электрод потенциали:

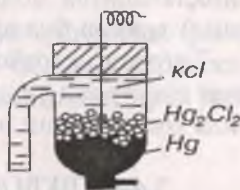
$$E = E^{\circ} + 0,0591 \lg [\text{Ag}^+]$$

$$E = \underbrace{E^{\circ} + 0,0591 \lg \mathcal{K}_{\text{AgCl}}}_{E_{\text{Ag}^+ / \text{AgCl}}} - 0,0591 \lg [\text{Cl}^-]$$

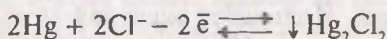
Тўйинган кумуш хлорид электродининг потенциали тўйинган калий хлорид эритмасида доимий қийматга эга бўлиб, унинг потенциалини стандарт водород электролига нисбатан ўлчанилганда

$$E = +0,220 \text{ В бўлади.}$$

Каломель электрод. Каломель электрод тубига симоб қуйилган, унинг устига каломель Hg_2Cl_2 , пастаси ва сўнгра KCl эритмаси солинган шиша идишдан иборат ($\text{Hg}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)\text{KCl}$). Симобга асбоб билан туташтириш учун платина сим туширилган. KCl эритмаси текширилаётган эритма билан электролитик қўприкча — «агар-агар»ли KCl эритмаси тўлдирилган най орқали туташтирилган (3.6-расм.) Бу электродда қуйидаги электр-кимёвий реакция содир бўлади;



3.6 расм.
Каломель электрод



Каломель электроднинг потенциали хлорид ионларининг активлигига ҳам боғлиқ бўлади:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \text{ бунда}$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \mathcal{K}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

1 н. KCl эритмасида каломель электроднинг потенциали $+0,281$ В га, тўйинган KCl эритмасида эса $E = +0,224$ В га тенг бўлади.

Кумуш хлоридли, каломель ва бошқа қатор таққослаш электродларининг потенциаллари турли концентрацияларда ва температураларда ўрганилган ҳамда уларнинг стандарт водород электродга нисбатан қийматлари аниқланган. Кумуш хлоридли электроднинг турли температуралардаги стандарт потенциалини қуйидаги тенглама воситасида ҳисоблаб топиш мумкин:

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{AgCl}}^{\circ} = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

Каломель электрод учун бу тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25)$$

Тўйинган каломель ва кумуш хлоридли электродларнинг потенциаллари барқарор сақланиб туради ва улар таққослаш электродлари сифатида индикатор электроднинг потенциалини ўлчаш учун ишлатилади.

Потенциометрик усуллар одатда икки хил бўлади:

1. **Тўғри потенциометрик усул.** 2. **Тескари потенциометрик усул — потенциометрик титрлаш.** Тўғри потенциометрик усул индикатор электроднинг аниқ потенциалини ўлчашга асосланган усул. Бу усул орқали ионларнинг активлиги, масалан, водород ионларнинг активлиги a_{H^+} , ёки эритманинг рН и ($pH = -\lg a_{H^+}$) аниқланади.

Иккинчи усулда, тескари потенциометрик титрлаш усулида аниқланадиган модда (реагент) стандарт (титри, концентрацияси аниқ) эритма билан титрланади.

Титрлаш жараёнида ячейкага индикатор электрод ва таққослаш электроди туширилади ва электр-кимёвий реакция натижа-сида ҳосил бўлган индикатор электроднинг потенциали ўлчанади.

3.4-§. БЕВОСИТА ПОТЕНЦИОМЕТРИК АНАЛИЗ

Бу усулда, юқорида айтиб ўтилганидек, пайдо бўлган потенциал қийматининг концентрацияга боғлиқлигидан фойдаланилади. Анализ қилинадиган эритмага индикатор электрод ва таққослаш электродлари туширилади. Индикатор электрод-аниқланувчи ионнинг металидан иборат электрод. Масалан, рух ионини аниқлашда — рух металидан иборат электрод, мис ионини аниқлашда мис электрод ишлатилади. Электродлар потенциометрга уланади ва пайдо бўлган потенциал аниқлангач, Нернст тенгламаси орқали концентрация топилади.

Усулнинг афзаллиги анализнинг тез бажарилишидир. Баъзи потенциометрнинг шкаласи тўғридан-тўғри рН га мосланган бўлади.

Бу усулда эритмадаги бошқа ионлар потенциалга таъсир этади ва анализ натижаси аниқ бўлмайди.

Усулнинг танловчанлигини ошириш учун махсус ион-селектив электродлар (Н-селектив, К-селектив, Na-селектив) ишлатилса бу электродлар фақат ўша H^+ , K^+ , Na^+ ... ионларини аниқлаш имкониятини беради, чунки бошқа ионлар потенциал қийматига таъсир этолмайди. Афсуски, бундай электродлар қиммат ва маълум ионларгагина топилган.

Бевосита потенциометрик усуллар орасида бу усул водород иони активлигини (a_{H^+}) ёки эритмалар рН ини ($pH = -\lg a_{H^+}$) аниқлашда катта аҳамиятга эга. Потенциални белгиловчи бошқа ионлар активлигини аниқлаш турли электр-кимёвий ва кимёвий мувозанатларнинг термодинамик константаларини ҳисоблаб топишда жуда муҳимдир. Бунда барча ҳолларда ҳам қайтар электр-кимёвий

реакциялар содир бўлади ва ўлчанган потенциаллар потенциални белгиловчи компонентларнинг активликларига мос келади, деб тахмин қилинади.

Кейинги вақтларда барқарор ишловчи ион-селектив электродларнинг яратилиши бевосита усулларнинг амалий имкониятларини анчагина кенгайтирди. Бевосита потенциометрик усуллар, кўпинча, анализнинг ионометрик усуллари ёки *ионометрия* деб атала бошланди. Эритмадаги ионлар концентрацияси ёки активлигини тез ва аниқ топишга имкон берувчи ва бошқа афзалликларга эга бўлган ионселектив электродларни яратиш ва тайёрлашдаги муваффақиятлар туфайли ионометрия усуллари жадал ривожланиб бормоқда.

pH ни аниқлаш. Водород кўрсаткич — pH тушунчаси фанга 1909 йилда Зёренсен томонидан киритилган. Водород кўрсаткич деганда водород ионлари моляр концентрациясининг манфий ўнли логарифмини тушуниш лозим:

$$pH = - \lg[H^+].$$

Водород кўрсаткич аниқланадиган усулларни икки гуруҳга ажратиш мумкин: потенциометрик ва колориметрик усуллар. Потенциометрик усуллар электродлар ботириладиган суюқликлардан бири сифатида синалувчи эритма хизмат қиладиган гальваник элементнинг электр юритувчи кучини аниқлашга асосланган. Бу элементнинг ЭЮК билан синалаётган эритмадаги H^+ ионлар концентрацияси орасида Нернст тенгламаси тарзида ифодаланадиган функционал боғланиш бор. Унга асосланиб, эритмадаги pH ни ҳисоблаш мумкин.

Колориметрик усуллар pH-индикаторлар ишлатишга асосланган; синалувчи эритма таъсиридан бу индикаторлар қандай рангга киришига қараб, эритмадаги H^+ ионлар концентрацияси ҳақида хулоса чиқарилади.

3.5-§. ПОТЕНЦИАЛ ТУРЛАРИ

Нормал потенциал. Анализнинг потенциометрик усуллари потенциометрик (электр-кимёвий) ячейка электр юритувчи кучининг текширилаётган эритмадаги аниқланувчи модда концентрациясига (активлигига) боғлиқлигидан фойдаланишга асосланган. Идеал ҳолда бундай боғланиш Нернст тенгламаси орқали ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{Q}{n} \lg a$$

Бунда E — ячейканинг ўлчанувчи ЭЮК; E° — айна температурада ўзгармас катталик; $Q = 2,3 \frac{RT}{F}$; R — газ доимийси; T — мутлақ температура; F — Фарадей доимийси; n — аниқланувчи мод-

данинг битта молекуласи (иони) томонидан бириктириб олинган (+) ёки берилган (–) электронлар сони; a — аниқланувчи модданинг (ионнинг) активлиги.

Ҳар бир металлга хос бўлган E° катталик потенциалнинг $C=1$, яъни бир нормал эритмадаги қийматидир ва у *нормал стандарт электрод потенциали* деб аталади. Коэффициентнинг қиймати температурага боғлиқ бўлади ва у қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\frac{2,3RT}{F} = 0,0581$$

Ҳар бир оксидланиш-қайтарилиш системаси таркибида модданинг оксидланган ва қайтарилган шакллари бўладиган эритмасига ботирилган индиферент (нофаол) металлдан (олтин, платина) ясалган электродда вужудга келадиган потенциалнинг маълум қиймати орқали ифодаланади.

Электрод потенциали E электрод жараёнида иштирок этувчи моддаларнинг активлиги ва концентрацияси билан боғлиқ бўлиб, бу боғлиқлик Нернст тенгламаси орқали ифодаланади:

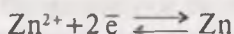
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{Red}}} \quad (1)$$

Бу ерда E° — редокс системанинг стандарт потенциали; R — газ доимийси, 8,313 Ж (моль К) га тенг. F — Фарадей доимийси, 96500 кулонга тенг; a_{Ox} , a_{Red} — редокс системанинг тегишлича оксидланган ва қайтарилган шакллариининг активлиги; $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ — уларнинг моляр концентрациялари; γ_{Ox} , γ_{Red} — активлик коэффициентлари. $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ бўлганида $E = E^\circ$ бўлади, бунда гипотетик стандарт 1 M эритма назарда тутилади, унда ҳар бир эриган модданинг активлиги 1 га тенг, тоза моддалар эса айна температура ва нормал атмосфера босимида энг барқарор физик ҳолатда бўлади, деб ҳисобланади.

Тенглама (1) га $T=298,15$ ва константаларнинг сон қийматларини қўйиб, 25°C учун қуйидагини оламир:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Ўз тузларининг эритмаларига ботирилган кўпчилик металллар ҳам (Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb ва б.) оксидланиш-қайтарилиш системасини ҳосил қилади. Масалан, рух тузи эритмасига ботирилган рух металида қуйидагича жараёнлар содир бўлади:



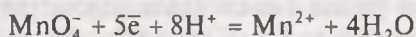
Бундай системадаги металлнинг электрод потенциали Нернст тенгламасига бўйсунди:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^* + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

Рух металлининг активлиги ўзгармас бўлиб, бирга тенг деб олинади, бунда:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^* + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^* + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}$$

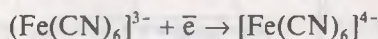
Реал потенциал. Кўпчилик ҳолларда нормал потенциалларни реал шароитдаги системанинг хоссаларини таққослаш учун қўлаб бўлмайдди. Амалда ишлатилувчи эритмаларда оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида бевосита қатнашувчи ионлардан ташқари реакцияда қатнашмайдиган, аммо оксидланиш-қайтарилиш потенциали қийматига таъсир кўрсатувчи бошқа ионлар ҳам бўлади. Кўпчилик оксидланиш-қайтарилиш реакциялари водород ионлари иштирокида содир бўлади, масалан:



Бу ҳолда системанинг **оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг** қиймати оксидланган ва қайтарилган шаклларнинг концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^* + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Электрод потенциалининг қийматига эритмада бўладиган индифферент тузлар ҳам таъсир кўрсатади. Жадвалларда $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ системаси потенциалининг турли нитратлар ва хлоридлар иштирокида ўзгариши кўрсатилган. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалига текширилувчи системанинг оксидланган ёки қайтарилган шакллари билан реакцияга киришиб, комплекслар ҳосил қилиши мумкин бўлган бирикмалар айниқса кучли таъсир этади. Масалан, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ системанинг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали +0,77 В га тенг; цианид ионлар иштирокида комплекс ҳосил бўлиши натижасида электродда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёни анча мураккаблашади:



ва оксидланиш-қайтарилиш системасининг потенциали +0,36 В гача ўзгаради. Оксидланувчи бирикмадан ташқари реакция муҳитига ҳам боғлиқ бўлган бундай потенциал *реал оксидланиш-қайтарилиш потенциали* дейилади.

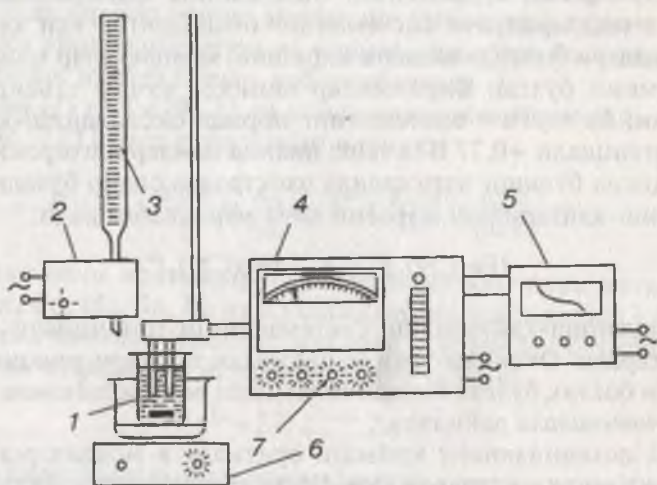
Реал потенциалнинг қиймати эритмадаги моддаларга боғлиқ бўлиб, кўпчилик ҳолларда уни фақат тажриба йўли билан аниқлаш мумкин.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалларини билиш потенциометрик титрлаш вақтида оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг йўналишини аниқлаш учун зарурдир.

Маълумки, потенциал электродда оксидловчи ва қайтарувчи орасида электрон алмашилиши натижасида пайдо бўлади. Бу иккала жараённинг тезликлари тенглашганида динамик мувозанат қарор топади, бунда вақт бирлигида қайтарувчининг электродга берган электронлари сони оксидловчининг электроддан олган электронлар сонига тенг бўлади. Бундай ҳолатда электродда пайдо бўладиган потенциал *мувозанат потенциали* деб аталади.

Кўпчилик потенциометрлар рН қийматини ўлчашга асосланган бўлади ва улар *рН метрлар* деб аталади.

Потенциометр — рН метрда бир неча блок бўлади (3.7-расм). 1 — потенциометрик ячейка ва ўлчаш блоки, 2 — электродлар, 3 — титрлаш учун бюретка, 4 — ўлчаш асбоби, 5 — кучайтириш аралаштиргичи ва 6 ўлчаш блоки (потенциометрнинг ўзи). Ячейка блокини термостатлаш мумкин, унга таққослаш электроди (одатда кумуш хлоридли) ўрнатилган ва шиша электродни маҳкамлашга ҳамда ячейканинг сув филофини термостат билан улашга мўлжалланган штуцерни маҳкамлаш учун мосламаси бор. Магнитли аралаштиргич аниқланувчи эритмаларни аралаштиришга мўлжалланган. Эритма стакан тубида аралаштиргич моторининг ўқиға маҳкамланган магнит таъсирида айланадиган ва магнит материалдан ясалган стерженнинг айланма ҳаракат қилиши натижасида аралаштирилади. Ўлчаш блоки 6 бошқариш дасталари 7, ўлчаш диапазонларини қайта улагич билан таъминланган ва унга рН бирликлари ҳамда



3.7 расм. Потенциометрик титраш қурилмасининг тузилиши

милливольт ва вольтларда (В ва МВ) даражаланган ўлчаш асбоби ўрнатилган бўлади. Потенциометрни ўзи ёзар мосламага 5 улаш мумкин.

Потенциометрлар кўпинча рН ни, бошқа ионлар концентрациялари кўрсаткичларини (pK , pNH_4 , pCl , pNa ни) бевосита ўлчаш учун қўлланилади. Ўлчашларда асбоб билан бирга бериладиган тегишли ионселектив электродлардан фойдаланилади. рН ни ўлчаш учун шиша электрод ва таққослаш электродидан (кумуш хлоридли) фойдаланилади. Шиша электродларни ишлатишдан олдин юзасини гидратлаш учун бир сутка давомида сувда (ёки 0,1 н. HCl да) намланади. Кумуш хлоридли электрод тўйинган KCl эритмасига бўктирилади. Тайёрланган электродлар штативга маҳкамлашиб асбобга уланади, аниқланувчи эритмага туширилади ва асбоб шкаласи бўйича рН ўлчанади. Анализларни ўтказишдан аввал рН-метрни стандарт буфер эритмалар (уларнинг фиксаналлари асбобга қўшимча тарзида берилади) воситасида калибрланади.

рН метрлар pNa , pK , pNH_4 , pCl , рН ва бошқаларни бевосита аниқлашдан ташқари, аниқланувчи ионни потенциометрик титрлашга ҳам имкон беради. Потенциометрлар туридан рН метрларнинг аниқлиги юқори бўлиб, уларни ишлатиш осон. рН метрлар автоматик титраторлар билан бирга ишлатилади.

Автоматик титраторлар реагент оқимини назорат қилишга мўлжалланган электромагнит клапанли бюреткалар системасини ёки плунжери микрометр билан бириктирилган электр двигатель орқали иш ҳолатга келтирилувчи шприцлар системасини ўз ичига олади. Иккала ҳолда ҳам ўта титрлашнинг олдини олиш учун титрлаш тезлиги кичик бўлиши керак. Эквивалентлик нуқтасига яқинлашган сари титрант қўшиш тезлигини камайтирадиган мосламадан фойдаланиш мумкин. Тажрибалар автоматик титраторлар БАТ—15 яхши натижалар беришини кўрсатди.

Бевосита потенциометрик ўлчашларда шиша электроддан фойдаланилганда асбобни калибрлашга эҳтиёж бўлмайди, чунки у олдиндан рН бирликларида калибрланган бўлади.

Ионселектив электродлар билан ишлашда қуйидагиларни эътиборга олиш зарур.

1. ЭЮК мутлақ қийматларини 0,01 дан юқорироқ аниқликда ўлчаш мумкин эмас.

2. Ионселектив электродлар воситасида пухта ўлчаш учун уларни етарли даражада тез калибрлаб туриш зарур. Электродларни калибрлаш учун ишлатиладиган эритмаларни нотўғри тайёрлаш бевосита потенциометрик ўлчашларда анчагина хатоликларга сабаб бўлиши мумкин.

3. Буфер ишлатилмаганида ёки суюлтирилган эритмаларда мембрана юзаси билан эритма орасида мувозанат секин вужудга кела-

ди. Шу сабабли ўлчашлар учун узоқ вақт талаб қилинади, акс ҳолда натижа хато чиқади.

4. Шиша электрод билан $pH < 0$ да ишланганда pH қийматлари ҳақиқийсидан бир оз каттароқ бўлади.

5. $pH > 0$ бўлганида оддий шиша электрод ишқорий металлларнинг ионларига нисбатан маълум даражада сезгир бўлиб қолади.

6. Ўлчашдан олдин электродларни дистилланган сувда ювиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Ҳамма моддалар ҳам потенциалга таъсир кўрсата олмайди (масалан, органик моддалар) ва уларнинг концентрациясини аниқлаб бўлмайди, шунинг учун анализ имкониятини ва усулнинг сезгирлигини ошириш мақсадида кўпроқ потенциометрик титрлаш қўлланилади.

3.6-§ ПОТЕНЦИОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Потенциометрик титрлаш соф амалий мақсадга — эритмадаги аниқланувчи модда миқдорини тегишли реагентнинг стандарт эритмаси билан титрлаб топишга асосланган. Титрлашда текширилувчи эритмага индикатор электрод туширилади. Унда потенциал ҳосил бўлиши аниқланувчи моддага бевосита (агар у электрфаол бўлса) ёки билвосита (агар у электронофаол бўлса) боғлиқ. Потенциал шу модданинг эритмадаги потенциални белгилувчи бошқа компонент билан кимёвий ўзаро таъсирланиши натижасида вужудга келади. Титрлаш жараёнидаги кимёвий реакцияда аниқланувчи модда концентрациясининг ўзгариши индикатор электрод потенциалининг ўзгариши орқали кузатилади.

Потенциометрик титрлаш потенциометрик ўлчашлар натижасига қараб эквивалентлик нуқтасини аниқлашга асосланган. Эквивалентлик нуқтаси яқинида индикатор электрод потенциали кескин ўзгаради (сакрайди). Потенциометрик титрлашни шиша электроддан фойдаланиб кислота-асосли ўзаро таъсир усулида, кумуш хлориди электроддан фойдаланиб хлоридларни аниқлашда чўктириш усулида ўтказиш мумкин ва ҳ. Бунда оддий титриметрик анализ усулида ишлатилувчи стандарт эритмаларнинг деярли барчасидан фойдаланса бўлади.

Усулнинг умумий тавсифи. Потенциометрик усулнинг асосий афзалликлари унинг юқори аниқлиги, ниҳоятда сезгирлиги, ўлчашларнинг оддийлиги ва тез бажарилишидир. Индикатор электродлар мувозанат потенциалининг қисқа вақт ичида қарор топиши реакциялар кинетикасини ўрганишда ва технологик жараёнларни автоматик назорат қилишда қулайлик яратади. Индикаторли визуал усуллардан фарқли равишда потенциометрик титрлаш воситасида анча суюлтирилган эритмаларни ҳам тек-

шириш мумкин. Бундан ташқари, ушбу усулда эритмадаги бир неча модда аралашмасини олдиндан бир-биридан ажратмай тўриб аниқлаш, шунингдек, лойқа ва рангли муҳитларда ҳам титрлаш мумкин. Сувсиз эритувчилардан фойдаланилганда потенциометрик титрлашдан фойдаланиш соҳаси анчагина кенгайди. Масалан, бунда сувдаги эритмаларда алоҳида-алоҳида титрлаб бўлмайдиган компонентлар миқдорини аниқлаш, сувда эримайдиган ёки сув таъсирида парчаланадиган моддаларни анализ қилиш ҳам мумкин.

Потенциометриянинг афзалликларидан яна бири титрлаш жараёнини автоматлаштириш имкониядир. Саноатда потенциометрик датчиклардан фойдаланиладиган автотитраторларнинг бир неча тури ишлаб чиқарилади.

Бевосита потенциометрик аниқлашдаги хатолик 2—10% ни ташкил этади. Потенциометрик усулда турли табиий ва саноат объектлардаги компонентларни (таркибий қисмларни) аниқлаш оралиги шиша электродлар учун рН нинг 0 дан 14 гача оралиғида ва бошқа ионселектив электродлар учун аниқланувчи ионнинг 10^{-2} дан 10^{-5} (10^{-7}) М концентрациялари оралиғида бўлади.

Потенциометрик титрлашнинг камчиликларига титрлаш давомида кўп сонли ўлчашларни бажариш зарурлиги киради.

3.7-§ ПОТЕНЦИОМЕТРИК ТИТРЛАШДА ҚўЛЛАНИЛАДИГАН РЕАКЦИЯЛАРГА ҚўЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Потенциометрик титрлашда фойдаланиладиган кимёвий реакцияларга ҳам оддий титриметрик анализдаги каби талаблар қўйилади:

1. Бунда рангли ва лойқа эритмаларни индикатор ишлатиш мумкин бўлмаган ҳолларда ҳам титрлаш мумкин бўлиши керак.

2. Хоссалари яқин бўлган моддалар аралашмасини ажратмасдан аниқлашга имкон бериши лозим.

3. Аниқлиги, сезгирлиги юқори бўлиб, жуда оз миқдордаги моддани ҳам аниқлаш мумкин бўлиши зарур.

4. Эквивалентлик нуқтасини аниқлашда кўз билан кўриб аниқлашдаги субъектив хато бўлмаслиги керак.

5. Саноат объектларидаги мураккаб анализлар кетма-кет, бўлак-лаб жуда тез бажарилиши зарур.

6. Титрлаш жараёнини автоматлаштиришга имкон бериши керак.

Кимёвий реакциялар қўйилган талабларга мос келмайдиган тақдирда оддий титриметрик усулда қўлланиладиган йўллардан

фойдаланиш мумкин. Агар кимёвий реакция тезлиги ёки мувозанат константаси етарли даражада катта бўлмаса (айниқса гетероген фазалар ҳосил қилувчи реакцияларда) аниқланувчи моддага титрантдан ортиқча миқдорда қўшилади; асосий реакция тугагач, титрантнинг ортиб қолганини бошқа мос келувчи моддалар билан титрлаш (*тескари титрлаш усули*) мумкин. Реакцияларнинг мувозанат константалари унча катта бўлмаганида титрлашни тегишли шароит ҳосил қилиш эвазига (муҳит рН ини мослаш, эритувчини ўзгартириш — органик эритувчилардан фойдаланиш, реакция маҳсулотларидан бирини реакция муҳитидан чиқариб юбориш ва б.) муваффақиятли олиб бориш мумкин. Баъзан эритмани иситиш ҳам яхши натижа беради.

Рангли индикаторлар қўллашга асосланган оддий титриметрик усулдан фарқи равишда потенциометрик титрлашда индикатор вазифасини электр-кимёвий реакция содир бўладиган индикатор электрод бажаради. Агар оддий титрлашда эквивалентлик нуқтаси индикатор рангининг ўзгариши орқали аниқланса, потенциометрик титрлашда у индикатор электрод потенциалининг кескин ўзгариши (одатда потенциалнинг *сакраши* дейилади) орқали аниқланади. Потенциалнинг сакраши эритма — электрод сирт чегарасида бошқа электр-кимёвий реакциянинг вужудга келиши туйғайли содир бўлади.

Потенциометрик титрлаш дейилганда моддаларни аниқлашнинг анализ қилинадиган эритмага стандарт модданинг (эритманинг) маълум миқдори (ҳажми) камида бир марта қўшиладиган (қўшимчалар қўшиш усули) потенциометрик усуллар тушунилади. Бунда қўшилган модда кимёвий реакцияга киришиш ё киришмаслиги аҳамиятга эга эмас.

Потенциометрик титрлашнинг бевосита потенциометрияга нисбатан қуйидаги афзалликлари бор: у моддалар концентрациясини жуда аниқ топишга имкон беради ва такрорий аниқлашларда бир хил натижа олинади; бу усулда аниқлаш учун индикатор электродларнинг ҳар хил туридан фойдаланиш мумкин, чунки кўпчилик ҳолларда электрод функциясини оғиш бурчагининг ва стандарт потенциалнинг барқарорлигига оид талаблар кескин бўлмайди; ўлчашларни индикатор электрод потенциалига таъсир кўрсатувчи, ҳалақит берувчи моддалар иштирокида олиб бориш имконини беради. Бунга фақат аниқланувчи модда билангина танлаб реакцияга киришувчи моддалардан фойдаланилганда ионселектив электродлар йўқлигида ҳам моддаларни аниқлаш имконини яратади.

Потенциометрик титрлашда ҳам бевосита потенциометриядаги сингари икки турдаги электродлар — индикатор электрод ва таққослаш электроди ишлатилади. Потенциалига қараб эритма-

даги аниқланувчи ионларнинг концентрацияси ҳақида фикр юритиладиган электрод индикатор электрод дейилади. Индикатор электрод потенциали бошқа — таққослаш электроди деб аталувчи электрод потенциали билан солиштириб аниқланади. Аниқланувчи ионлар концентрацияси ўзгарганида ҳам потенциали ўзгармай қоладиган электрод таққослаш электрод сифатида ишлатилади. Одатда таққослаш электроди сифатида каломель, кумуш хлоридли электродлар ишлатилади. Лекин бу мақсадда титрлаш жараёнида эквивалентлик нуқтаси яқинида потенциали кўп ўзгармайдиган бошқа электродлар ҳам ишлатилиши мумкин.

Таққослаш электродлари мумкин бўлган ҳолларда бевосита титрланувчи эритмага ботирилади ёки титрланувчи эритма билан электролит калити — электролит (масалан, калий хлорид эритмаси) тўлдирилган шиша сифон воситасида туташтирилади. Электролит титрланадиган эритма билан аралашиб кетишининг олдини олиш учун сифоннинг учлари фильтр қоғозидан тайёрланган тампон билан бекитилади. Электролит калитини агар-агарнинг маълум электролит қўшилган 3% ли коллоид эритмаси билан ҳам тўлдириш мумкин. Бундай эритма совутилганда елимсимон масса ҳосил қилиб қуюқлашади ва сифондан тўкилиб кетмайди.

Потенциометрик титрлашда индикатор электрод содир бўлувчи реакция турига ва эритмадаги ионлар табиатига боғлиқ ҳолда танланади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида индикатор электрод сифатида, кўпинча, индифферент металлдан (платина, олтин) ясалган электродлар ишлатилади. Нейтралланиш реакцияларида потенциаллари рН қийматларга боғлиқ бўлган электродлардан (масалан, водород электрод, хингидрон электродлардан) фойдаланиш мумкин. Электрод танлаш титрлаш шароитига, эритмада бегона моддалар бор-йўқлигига, оксидловчи ёки қайтарувчилар мавжудлигига, титрлаш жараёнида рНни ўлчаш оралиғига, шунингдек, ишлашнинг қулайлигига боғлиқ бўлади.

Чўктириш ва комплекс ҳосил қилиш реакцияларида потенциаллари шу реакцияларда қатнашувчи ионлар концентрациясига (активлигига) боғлиқ равишда ўзгарувчи электродлардан фойдаланилади.

Қўшимча қўшиш усулида титрлашда намунага аниқланувчи модданинг стандарт эритмаси қўшиладиган ва эритмада реакция содир бўлмайдиган ҳолларда аниқланувчи моддага нисбатан селектив бўлган электродлар ишлатилади.

Потенциометрик титрлашда ишлатилувчи қурилманинг схемаси 3.7-расмда келтирилган.

Титрлаш жараёнида ионлар концентрациясининг ўзгариши потенциометрнинг ўлчаш асбобининг шкаласида қайд этилади. Потенциометрнинг рН ёки милливольт (mV) бирликлардаги кўрса-

тишларини ёзиб олиб, уларнинг титрант ҳажмига боғлиқлик графиги (титрлаш эгри чизиги) тузилади, эквивалентлик нуқтаси ва титрлаш учун сарфланган титрант ҳажми аниқланади.

Титрлаш жараёнини тезлаштириш учун потенциометр, кўпинча, автоматик титрлаш блоки 2, бюретка 3 ва ўзиёзар мослама 5 ёки титрлаш тугаганлик сигнализатори билан бирлаштирилади. Автоматик титрлаш блоки титрантни вақт-вақти билан автоматик равишда ўлчаб боради ва зарур бўлган вақтда ўлчашни тўхтатади. Ўзиёзар мослама қоғоз лентасида титрлаш эгри чизигини чизиб беради.

Потенциометрик титрлашнинг энг оддий ҳолида стакан, магнитли аралаштиргич, ишчи электрод, таққослаш электроди, бюретка ва потенциометрдан ташкил топган қурилма йиғилади. Таққослаш электроди электролит кўприкчаси орқали титрланувчи эритма билан туташтирилади. Стаканга титрланувчи эритмадан муайян ҳажмда ўлчаб солинади ва титрант оз-оздан қўшилади. Эквивалентлик нуқтасини тахминан аниқлаш учун олдиндан титрлаш ўтказилади. Титрантнинг ҳар бир миллилитри қўшилгандан кейин асбобнинг рН ёки милливольт (mV) бирликларида кўрсатиши ёзиб олинади. Катта аниқликка эришиш учун эквивалентлик нуқтаси яқинида титрант томчилаб қўшилади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин титрлаш давом эттирилиб, яна озроқ титрант қўшилади. Олинган маълумотлар асосида потенциометрик титрлаш эгри чизиги чизилади.

Потенциометрик титрлашни компенсацион ёки нокомпенсацион усулда олиб бориш мумкин. Компенсацион усулда титрлаш вақтида потенциометрик ячейканинг ЭЮК аниқланади. Нокомпенсацион усулда эса ячейка занжиридан ўтаётган ток кучи аниқланади, у амалда ячейканинг ЭЮК га мутаносиб бўлади.

Одатда потенциометрик титрлашнинг мақсади титрантнинг (стандарт эритманинг) титрланаётган эритмадаги аниқланувчи модда миқдорига эквивалент бўлган ҳажмини топишдан, бошқача айтганда, эквивалентлик нуқтасини аниқлашдан иборат. Стандарт эритманинг эквивалент ҳажмини билган ҳолда аниқланувчи модданинг концентрацияси ёки миқдори ҳисоблаб топилади.

3.8-§. ЭКВИВАЛЕНТЛИК НУҚТАСИНИ АНИҚЛАШ

Эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун турлича — асбобли, график ва ҳисоблаш усулларида фойдаланилади. Усулни танлаш ундан фойдаланишнинг қулайлигига, титрлаш эгри чизигининг кўринишига, аниқлашда рухсат этиладиган хатолик даражасига ва б. боғлиқ.

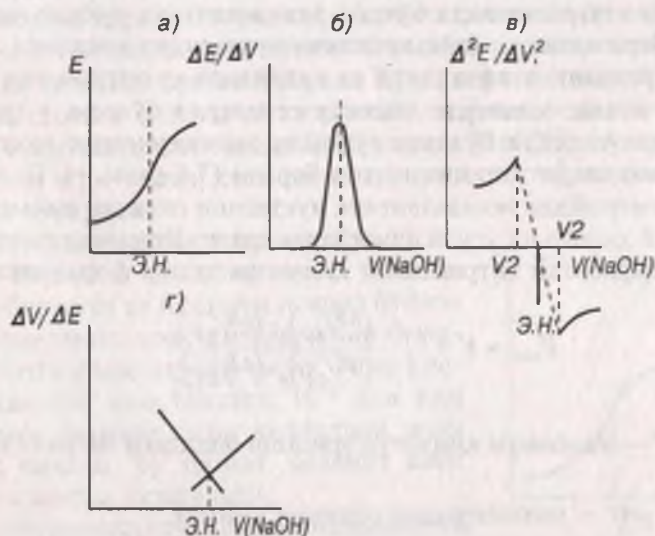
Эквивалентлик нуқтасини аниқлашнинг содда ва қулай усулларида бири титрлаш эгри чизигини чизиб топишдир. Бунда абсцисса ўқига қўшилган стандарт эритманинг ҳажми V , ордината ўқига эса ЭЮКнинг тегишли қийматлари қўйилади. Ячейка E ли

кучланиш бирликларида (mV , V) ва бошқа шартли бирликларда (pH), шкала бўлинмалари (L) ва б. билан ифодаланиши мумкин. Титрлашнинг нокомпенсацион усулида ордината ўқига ЭЮК ўрнига ток кучи I қўйилади. Эквивалентлик нуқтаси интеграл титрлаш эгри чизигининг букилиши бўйича топилади (3.8-расм).

Расмда хлорид кислотани натрий гидроксид билан титрлаш эгри чизиги келтирилган. У кучли кислотани кучли ишқор билан титрлашдаги назарий эгри чизикнинг деярли ўзгинасидир. Расмдан кўрииб туриптики, эквивалентлик нуқтасида индикатор электрод потенциалининг кескин ўзгариши туфайли ЭЮКнинг кескин ўзгариши (сакраш) кузатилади. Ушбу сакраш бўйича эквивалентлик нуқтасини топиш ва хлорид кислота миқдорини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Эквивалентлик нуқтасини топиш учун кўпинча $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ координаталарда дифференциал эгри чизик ясалади (3.8-расм, б). Олинган эгри чизикнинг максимуми эквивалентлик нуқтасини кўрсатади. Абсцисса ўқи бўйича ушбу максимумга мос келувчи қиймат эквивалентлик нуқтасигача титрлашга сарфланган титрант ҳажмини билдиради. Дифференциал эгри чизик бўйича топилган эквивалентлик нуқтаси оддий $E - V$ боғлиқлик бўйича топилганга нисбатан анчагина аниқ бўлади.

Максимумга эга бўлган функциянинг ҳосиласи максимум нуқтасида нолга тенг бўлгани учун эквивалентлик нуқтасида потенциалнинг ҳажм бўйича олинган иккинчи ҳосиласи $\Delta^2 E / \Delta V^2$ ҳам



3.8-расм. Потенциометрик титрлаш эгри чизиклари:

а — интеграл эгри чизик; б — дифференциал эгри чизик;
в — иккиламчи даражали титрлаш эгри чизиги; г — Гран эгри чизиги.

нолга тенг бўлади. Бу хусусиятдан ҳам эквивалентлик нуқтасини топишда фойдаланилади (3.8-рasm, в).

Эквивалентлик нуқтасини топишнинг бу усуллари оддийлиги билан ажралиб туради. Уларнинг камчилиги шундаки, стандарт эритмадан айниқса эквивалентлик нуқтаси яқинида оз, лекин аниқ ўлчанган миқдорларда қўшиб туришни талаб қилади, бу эса титрлашни мураккаблаштиради. Бундан ташқари, титрлаш эгри чизиги носимметрик бўлганида ёки, айниқса, эгри чизик эквивалентлик нуқтасида аниқ ифодаланган сакрашга эга бўлмаган ҳолларда анчагина хатога олиб келиши мумкин. Бундай ҳолларда эквивалентлик нуқтасини топишнинг бошқа мураккаб усуллари яхшироқ натижалар беради. Уларнинг кўпчилиги титрлаш эгри чизигини ёки унинг шохобчаларини тўғрилашга асосланган.

Линеарланган (тўғриланган) функциялардан фойдаланилганда ҳисоблашлар ҳажми анчагина кўпайиб кетади. Лекин электрон ҳисоблаш машиналари ёки микрокалькуляторлар мавжудлигида бу ҳисоблашларни анча тез бажариш мумкин.

Ҳозирги кунда, айниқса суюлтирилган эритмаларни титрлашда ЭН аниқлашнинг Гран усулидан кўпроқ фойдаланилади. Бу усул эквивалентлик нуқтасининг иккала томонида жойлашган титрлаш эгри чизиги шохобчаларини линеарлашга асосланган. Гран усулида эквивалентлик нуқтаси $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ координаталардаги график бўйича аниқланади. Эквивалентлик нуқтасидан олдин ва ундан кейин Гран эгри чизиги тўғри чизикли бўлади, эквивалентлик нуқтасининг ўзи эса шу тўғри чизикларнинг кесишиш нуқтасидан топилади.

Гран усулининг афзаллиги ва қулайлиги суюлтирилган эритмаларни анализ қилишда айниқса сезиларли бўлади, у графикнинг тўғри чизикли бўлиши туфайли эквивалентлик нуқтасини етарли аниқликда топишга имкон беради (3.8-рasm, г). Потенциометрик титрлашда эквивалентлик нуқтасини олинган қийматларга асосланиб ҳисоблаш усули ҳам қўлланилади. Эквивалентлик нуқтасида сарфланган титрантнинг ҳажмини топиш формуласи:

$$V_{\text{экв.}} = V + \frac{\Delta V}{2} \cdot \frac{(\Delta E/\Delta V)_2 - (\Delta E/\Delta V)_1}{(\Delta E/\Delta V)_3 - (\Delta E/\Delta V)_2}$$

бу ерда V — максимум қийматга эришиш олдидаги титрант ҳажми, мл,

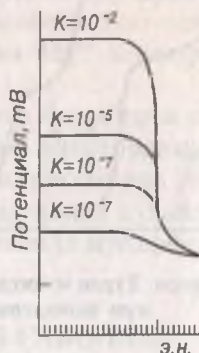
$(\Delta E/\Delta V)_1$ — максимумдан олдинги қиймат,

$(\Delta E/\Delta V)_2$ — максимал қиймат,

$(\Delta E/\Delta V)_3$ — максимумдан кейинги қиймат.

3.9-§. ПОТЕНЦИОМЕТРИК ТИТРЛАШНИНГ ТУРЛАРИ

Кислота — асосли титрлашда индикатор электрод сифатида одатда саноатда кўплаб ишлаб чиқариладиган рН-метрлар таркибига кирувчи шиша электроддан фойдаланилади, иккинчи электрод таққослаш электроди бўлади. Шиша электрод муҳит рН ининг ўзгаришига сезгир бўлгани учун потенциометрда титрлаш жараёнида муҳит рНининг ўзгариши қайд этилади. Потенциометрик титрлаш натижасида титрлаш эгри чизиқлари олинади. Нейтраллаш усулида титрлаш эгри чизигининг йўналиши титрланувчи эритманинг концентрациясига ва кислота ҳамда ишқорнинг диссоциланиш константаларига боғлиқ бўлади. Нейтраллаш усулида титрланувчи кислота ёки асоснинг концентрацияси ва уларнинг диссоциланиш константалари қанча катта бўлса потенциалнинг сакраши ҳам шунча кескин бўлади, 3.9-расмда турлича кучдаги кислоталарни кучли асослар билан титрлаш эгри чизиқлари келтирилган.

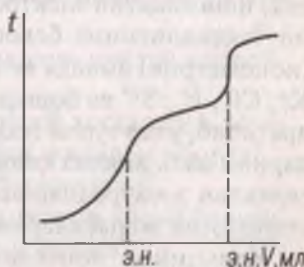


3.9-расм. Турли кучлиликка эга бўлган кислоталарни кучли ишқор билан потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари.

Расмдан кўриниб туриптики, кучсиз кислоталарни кучли асослар билан титрлаш яхши натижа бермайди ва эквивалентлик нуқтасини аниқлаш қийин бўлади. Кўп негизли кислоталарни ёки кўп кислотали асосларни титрлашда титрлаш эгри чизигида бир неча букилиш ҳосил бўлади. 3.10-расмда $\text{Me}(\text{OH})_2$ турдаги асосни титрлаш эгри чизиги келтирилган, унда иккита букилиш (сакраш) яққол кўринади.

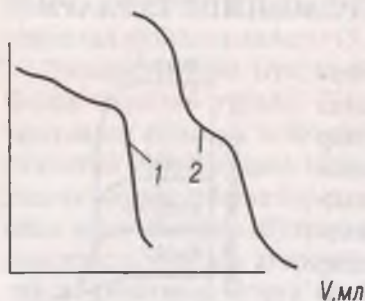
Потенциометрик титрлаш эгри чизигида бир неча букилиш ҳосил бўлиши учун биринчи ва иккинчи поғона бўйича диссоциланиш константалари бир-биридан катта фарқланиши керак. Агар диссоциланиш константаси 10^{-6} дан кам бўлмаса титрлаш эгри чизиқлари жуда аниқ чиқади. Бу хромат, селенит каби кислоталарда кузатилади.

Нейтраллаш усулида потенциометрик титрлашдан сувсиз эритувчиларда титрлашда фойдаланилади. Сувсиз эритувчиларда титрлашнинг ўзига хос хусусияти бу муҳитларда диссоциланиш константа-



3.10-расм. $\text{Me}(\text{OH})_2$ турдаги асосларни кислота билан титрлаш эгри чизиги.

E, mV



3.11-расм. Турли муҳитда титрлаш эгри чизиклари.

сининг ўзгариб туришидир. Потенциометрик титрлашни сувли эритмаларда олиб бориш қийин бўлганида ёки иложи бўлмаганида сувсиз эритувчилардан фойдаланилади. Мисол тариқасида 3.11-расмда хлорид ва монохлорсирка кислоталар аралашмасини ўювчи натрий билан сув, ацетон муҳитида потенциометрик титрлаш эгри чизиклари келтирилган. Расмдан кўринадики, сувли эритмани титрлашда эгри чизикдаги биринчи ва

иккинчи кислотага хос букилиш зўрға аниқланади. Айни вақтда ацетонда титрлашда эгри чизикда иккита кескин ифодаланган букилиш ҳосил бўлади.

Чўктириш усулида титрлашда чўктириш реакцияларидан фойдаланилади ва аниқланувчи ёки чўктирувчи (титрант) ионларига сезгир бўлган металл ёки мембрана электродлар ишлатилади. Чўктириш усули воситасида амалда кумуш, симоб, рух, қўрғошин катионлари, хлор, бром, йод ва баъзи бошқа анионларни аниқлаш мумкин.

Комплексонометрик титрлаш. Катионларни комплексон III (ЭДТА) билан потенциометрик титрлашда индикатор электрод сифатида тегишли металллардан фойдаланиш мумкин. Масалан, мис тузларини мис электрод, рух тузларини рух электрод ёрдамида ёки мос келувчи ионселектив электрод ёрдамида титрлаш мумкин. Лекин кўпчилик металл индикатор электродлар қайтмас таъсирланади, ионселектив электродлар сони эса унчалик кўп эмас.

Амалда қўлланилиши. Эритма рНини шиша ва бошқа электродлардан фойдаланиб потенциометрик аниқлаш усуллари, шунингдек, ионселектив электродлар воситасида ионлар концентрациясини (активлигини) бевосита потенциометрик аниқлаш усуллари (ионометрия) амалда кенг қўлланилади. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} , Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Cl^{-} , F^{-} , S^{2-} ва бошқа ионларга сезгир ионселектив электродлар яратилиб, улар турли технологик эритмаларни, агроф-муҳит объектларини ва б. анализ қилишда муваффақиятли ишлатилмоқда. Ионселектив электродлар асосида ясалган потенциометрик датчиклар технологик жараёнларнинг боришини кузатиш имконини беради.

Кальцийли ионселектив электроддан кўп соҳаларда амалда фойдаланилади. Сув ва турли эритмаларнинг одатдаги анализдан ташқари, кальцийли электроддан тиббий-биологик тадқиқотларда, клиник тиббиётда ва б. кенг фойдаланилади, чунки кальций ионларининг концентрацияси (активлиги) кўпчилик ҳаёт

фаолияти жараёнларига ва физиологик жараёнларга (асаб фаолияти, ферментларнинг ишлаши ва б.) таъсир кўрсатади. Сувнинг қаттиқлигини аниқлашга имкон берувчи мембранали ион-селектив электрод яратилган, унинг сувдаги Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионларига сезгирлиги бир хил бўлади.

Потенциометрик усуллар қўлланиладиган яна бир муҳим соҳа кислота, асос, туз ва б. моддаларни ионселектив электродлардан фойдаланиб потенциометрик титрлашдир. Потенциометрик усуллар лойқа ва рангли эритмаларни текширишда ҳамда сувсиз ва аралаш эритувчилар асосидаги эритмалар анализиди муваффақият билан қўлланилмоқда.

3.10-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Металл ва унинг тузи эритмаси орасида потенциаллар айирмаси вужудга келиш механизмини тушунтириб беринг.

2. Нернст тенгламасини ёзиб, унга кирувчи катталикларнинг маъносини тушунтириб беринг.

3. Индикатор электрод ва таққослаш электроди нималигини айтиб беринг. Уларга қандай талаблар қўйилади?

4. Шиша электрод, унинг ишлаш принципи ва унинг қайси ҳолларда ишлатилишини баён этинг.

5. Ионселектив электродлар, уларнинг асосий турлари. Уларнинг тузилиши ва хусусиятларини тавсифлаб беринг.

6. Билвосита потенциометрия, унинг афзалликлари, камчиликлари ва ишлатилиш соҳаларини баён этинг.

7. Потенциометрик ўлчашлар учун ишлатиладиган қурилманинг схемасини айтиб беринг.

8. Билвосита потенциометрия, потенциометрик титрлаш, унинг моҳияти, бевосита потенциометрияга нисбатан афзаллик ва камчиликларини тушунтиринг.

9. Эквивалентлик нуқтасини аниқлашнинг қандай усуллари бор?

10. Потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари қандай координаталарда ясалади?

11. Потенциометрия усули нима ва қандай хоссаларга асосланган? Бу усулнинг афзаллиги ва камчилиги нимадан иборат?

12. Реал потенциал нормалдан қандай фарқланади?

13. Тўғри потенциометрик усулнинг моҳиятини айтиб беринг.

14. Потенциометрик титрлаш нимага асосланган?

15. Тўғри потенциометрия потенциометрик титрлаш усулидан қандай фарқ қилади?

16. Потенциометрик титрлаш эгри чизиғи деб нимага айтилади?

17. Потенциометрик титрлаш усулида фойдаланиладиган реакцияларга қандай талаблар қўйилади?

18. Потенциометрик титрлаш усули нимага асосланиб классификация қилинади?

19. Кислота-асосли, оксидланиш-қайтарилиш, комплекс ҳосил қилиш ва чўктириш усулларида титрлашда қандай индикатор электродлар қўлланилади?

20. Потенциометрик титрлашда қўлланиладиган реакцияларга мисоллар келтиринг.

21. Потенциометрик титрлаш усулида эквивалентлик нуқтаси қандай усуллар билан қайд қилинади?

22. Водород индикатор электродининг потенциали нимага тенг?

23. Қандай электрод таққослаш электроди дейилади ва унинг потенциали нимага боғлиқ?

24. Шиша электроднинг потенциометрик усулда қўлланилишини айтиб беринг.

25. Қандай электрод ионселектив электрод дейилади?

26. Нормал водород электроднинг тузилиш схемасини айтиб беринг.

27. Шиша ва кумуш хлоридли электродларнинг тузилиш схемаларини келтиринг.

28. Потенциометрияда қандай асбоблар ишлатилади? Уларнинг қисмларини айтиб беринг.

29. Компенсация қилинмайдиган усул билан потенциалларни ўлчаш асбобининг схемасини чизинг.

30. Потенциометрик титрлаш асбобининг принцинал схемасини келтиринг.

31. рН-метр, 340: рН асбобида ишлаш техникасини айтиб беринг.

32. Потенциометрик усулда эритма рНини аниқлаш нимага асосланган? Аниқлаш услубини баён қилинг.

33. Қандай ҳолларда ионлар аралашмасини чўктириш усулида титрлаш мумкин?

34. Стандарт, реал потенциаллар нима ва уларнинг қийматлари қандай омилларга боғлиқ бўлади?

35. Тегишли электрод жуфтларининг номини айтинг ва уларнинг қуйидаги реакциялардан фойдаланиб потенциометрик титрлаш учун ишлатилишига мисоллар келтиринг:

а) кислота-асосли титрлаш реакциялари;

б) чўктириш реакциялари;

в) комплекс ҳосил қилиш реакциялари;

г) оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.

36. Сувсиз муҳитда потенциометрик титрлашнинг моҳияти, афзаллик ва камчиликлари нимадан иборат?

XVI б о б

ПОЛЯРОГРАФИЯ

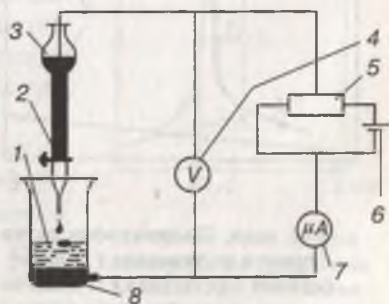
3.11-§. ПОЛЯРОГРАФИЯ УСУЛИ

Полярографик анализ усули 1922 йилда чех олими Я. Гейровский томонидан ишлаб чиқилган ва бу кашфиёти учун у Нобель мукофотига сазовор бўлган. Полярография усулида текшириладиган эритмадаги аниқланиши лозим бўлган элемент (ион)нинг миқдори текшириладиган эритмани полярограф деб аталадиган махсус асбобда электролиз қилиш натижасида ҳосил бўлган вольтампер эгри чизиги (полярограмма)нинг тузилишига қараб аниқланади. Полярографиянинг ривожланишига рус олими А. Н. Фрумкин катта ҳисса қўшди, у электрод жараёнлари ва қўш электр қават назариясининг асосий қоидаларини ишлаб чиқди.

Полярографик анализ усули махсус асбобларда — полярографларда амалга оширилади. Энг оддий полярограф полярография ячейкаси 1, потенциал — кучланиш билан таъминловчи қурилма-аккумулятор 6, реостат 5, вольтметр 4 ва микроамперметр 7 дан ташкил топган (3.12-расм). Полярографик ячейка таркибида эритилган модда бор электролит эритмаси (фон эритма) қуйилган шиша идишдан иборат. Ячейкага томчи симоб электрод 2 жойлаштирилган бўлади. Томчи симоб электрод капиллярдан иборат бўлиб, у резина найча орқали симоб солинган баллонча 3 билан туташтирилган бўлади. Капиллярдан чиқадиган симоб диаметри 1 мм ли осилиб турувчи томчилар ҳосил қилади ва улар вақт-вақти билан капиллярдан узилиб туради. Симоб томчилари алмашиниб туриши натижасида электрод юзаси доимо янгиланиб туради, бу эса электрод юзасининг тозалигини ва қайтарилган ионлар билан ифлосланмаслигини таъминлайди. Симоб томчи электроднинг юзаси кичик бўлиб, электр-кимёвий қайтарилишда у орқали катта тоқлар ўтади. Шу сабабли томчи симоб электроднинг потенциали

3.12-расм. Оддий полярографнинг тузилиши:

- 1 — полярографик ячейка;
- 2 — томчи микроэлектрод;
- 3 — симобли резервуар;
- 4 — вольтметр; 5 — реостат;
- 6 — аккумулятор; 7 — микроамперметр; 8 — симоб электрод.



электр-кимёвий реакцияни ўтказиш учун зарурий мувозанат потенциалидан фарқ қилади. Бу ҳодиса *электроднинг қутбланиши* дейилади ва анализ усулининг номи — *полярография* (қутбланишга асосланган ёзиш усули) ана шундан келиб чиққан. Бу усул *вольтамперометрия* усули деб ҳам аталади.

Катод сифатида томувчи симоб электрод, анод сифатида эса деярли қутбланмайдиган каломель электрод ишлатиладиган системадаги электролизни кўриб чиқамиз. Бундай системада ташқи ЭЮКнинг ўзгариши батамом катод потенциалини ўзгартиришга сарфланади. Агар эритмада электр токи таъсирида қайтариладиган моддалар бўлмаса, ток кучи I берилган кучланишга E мутаносиб бўлади (Ом қонуни):

$$I = E/R$$

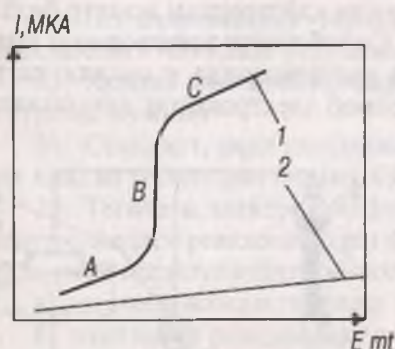
бу ерда R — қаршилик.

3.13-расмда полярографик тўлқин ифодаланган. Потенциал қиймати кичик (АВ қисми) ишчи микроэлектродда электр-кимёвий реакцияни содир қилиш учун етарли бўлмаганида ячейка орқали жуда кичик ток ўтади, бу ток аввало қўш электр қаватнинг зарядланиш токи ва эритмада анализ қилинаётган моддага нисбатан электр-кимёвий фаолроқ аралашмалар мавжудлиги туфайли ҳосил бўлади.

Потенциал ошганида деполяризатор деб аталувчи электр-кимёвий фаол модда электродда электр-кимёвий реакцияга киришади ва бунинг натижасида ток кескин ошади (ВС қисми). Бу ток *Фарадей диффузия токи* дейилади. Потенциал янада кўпайганида ток энг юқори (чегара) қийматгача ошади ва сўнгра ўзгармай қолади (СД қисм). Чегара ток потенциалларнинг ушбу соҳасида электрод яқинидаги қатламда деполяризаторнинг ҳаммаси электр-кимёвий

реакция натижасида сарфланиб бўлгани туфайли вужудга келади; деполяризатор камайган қатламга эса эритма ҳажмидан деполяризатор диффузияланиб ўтади. Бундай шароитда диффузия тезлиги умумий электр-кимёвий жараённинг тезлигини белгилайди. Бундай ток *диффузия чегара токи* дейилади.

Деполяризаторнинг электродлар майдонида электростатик силжишини йўқотиш ва ячейкадаги қаршиликни камайтириш учун ўлчашлар ϕ о н деб аталувчи кучли электролитнинг мул миқдори иштирокида олиб борилади.



3.13 расм. Полярографик актив бирикма иштирокида (1) ва шу бирикма бўлмаганда (2) олинган вольтамперметрик эгри чизик.

Инди́фферент фон электролит кўп миқдорда ортиқча бўлганида ионларнинг электрод яқинидаги қатламга келишининг бошқа, но-диффузион механизмларининг ҳиссаси жуда кичик бўлади.

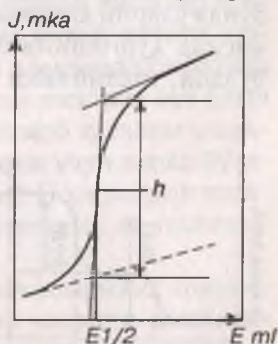
Нодиффузион жараёнлар орасида ионларнинг электр майдони таъсирида катод томон ҳаракатланиши асосий аҳамиятга эга. Агар ушбу жараён натижасида пайдо бўладиган миграцион тоқлар йўқотилмаса умумий токни назорат қилиб бўлмай қолади. Миграцион (силжитувчан) токни йўқотиш учун эритмага ажралиш потен-циали текширилувчи ионниқига нисбатан анча манфийроқ бўлган фон электролит етарли концентрацияда кўшилади. Фон электролит-нинг катионлари электродни тўсиши натижасида электр майдони таъсирида кўчиш кучи амалда нолгача камаяди.

Фон эритмадаги модда электр-кимёвий инди́фферент (нофа-ол) бўлиб, аниқланувчи модда билан кимёвий реакцияларга (кўпин-ча комплекс ҳосил қилиш реакцияларига) киришиши мумкин. Баъзан фон электролит айни вақтнинг ўзида буфер эритма вазифасини бажаради. Масалан, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ионларни полярографик аниқлашда фон эритма сифатида юқорида айтиб ўтилган барча функцияларни бажарувчи аммиакли буфер эритма-дан фойдаланилади.

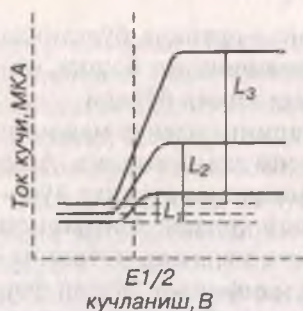
Катод потенциалининг маълум қийматида симоб томчиси юза-сидаги ионлар концентрацияси C_m эритманинг массасидаги кон-центрациясига нисбатан жуда кичик миқдоргача камаяди ва ка-тодда ионларнинг зарядсизланиш тезлиги диффузия тезлигига тенг-лашиб қолади.

Қайтарилувчи ионнинг эритма ичкарасидаги концентрацияси ўзгармас бўлади, чунки электролиз жуда кичкина ток кучида (тах-минан 10^{-5}A) ҳам содир бўлади ва электродга яқин қатламдаги кон-центрация нолга яқин бўлади. Шунинг учун айни температурада диффузия тезлигини белгиловчи концент-рациялар фарқи ҳам ўзгармас бўлади. Бу эса ионларнинг катодга ўзгармас тезликда келиб туришига сабаб бўлади. Вужудга кел-ган мувозанат ҳолати кучланиш янада оши-рилганда ўзгармайдиган ток кучи билан та-всифланади. Диффузия орқали назорат қилинувчи бу доимий ток *диффузион ток* дейилади ва i_d билан белгиланади.

Полярограммада қимматли аналитик ах-борот бўлади: *ярим тўлқин потенциали* $E_{1/2}$ *деполяризаторнинг сифатини белгилайди*, айни вақтда *чегара диффузион ток унинг эритма ҳажмидаги концентрацияси билан чизиқли боғланишда бўлади* (3.14-расм).



3.14-расм. Ярим тўлқин потенциали ва тўлқиннинг баландлиги кўрсатилган полярограмма.



3.15-рasm. Концентрация ортиши билан потенциалларнинг силжиши.

Мисол тарзида 3.15-рasmда концентрация ортиши билан потенциалларнинг силжиши тасвирланган. Расмдан кўринишича, эгри чизиқлар ярим тўлқин потенциали дейиладиган ўртача потенциалга нисбатан симметрик бўлар экан. Ярим тўлқин потенциали $E_{1/2}$ ўзгармас катталик бўлиб, унинг қиймати қайтариловчи ион концентрациясига ҳам, ўлчашнинг танланган усулига ҳам боғлиқ эмас.

Ярим тўлқин потенциалини полярографик тўлқин тенгламасидан топиш мумкин:

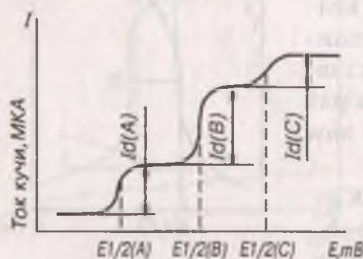
$$E = E_{1/2} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}$$

Аммо ярим тўлқин потенциали муҳит, фон электролитнинг табиати ва концентрациясига жуда боғлиқ бўлади. Эритмада аниқланувчи ион билан комплекс ҳосил қилувчи моддалар бўлиши айниқса катта аҳамиятга эга. Текширилувчи эритмада лигандларнинг бўлиши ярим тўлқин потенциалини манфий соҳа томон силжитади, бундан координацион бирикмаларнинг таркибини ва барқарорлик константаларини аниқлашда фойдаланилади. Эритмага лиганд киритилганда ярим тўлқин потенциалининг силжиши полярографик анализ усулининг имкониятларини анча кенгайтиради, битта эритмадаги бир неча компонентларни олдиндан бири-биридан ажратмай туриб аниқлашга имкон беради. Масалан, 1 M KCl эритмасидаги қўрғошин (II) ва таллий (I) ионларининг ярим тўлқин потенциаллари тегишлича 0,435 В ва 0,483 В га тенг ва бунда уларни алоҳида-алоҳида аниқлаб бўлмайди. 1 M NaOH эритмасида қўрғошиннинг ярим тўлқин потенциали 0,755 В га тенг бўлади, таллийники эса амалда ўзгармай қолади. Шу сабабли бу

ионларни ишқорий эритмада бирга иштирок этганида ҳам аниқлаш мумкин.

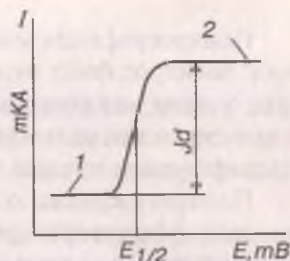
Агар эритмада ярим тўлқин потенциаллари бир-биридан 100 mВ ва ундан ортиқроқ фарқланувчи бир неча модда бўлса у ҳолда полярограммада битта эмас, бир неча қайтарувчи ионлар сонига тенг тўлқин ҳосил бўлади (3.16-рasm).

Баъзан тўлқинлар сони қайтариловчи ионлар сонидан ортиқроқ ҳам



3.16-рasm. Полярограммада тўлқиннинг ионлар сонига боғлиқлиги.

бўлиши мумкин, чунки ионлар поғонали қайтарилганда ҳар бири иккита тўлқин ҳосил қилиши мумкин. Масалан, Cu^{2+} иони $1\text{ M NH}_4\text{OH}$ иштирокида иккита тўлқин ҳосил қилади: биринчисининг ярим тўлқин потенциали — $0,20\text{ В}$ га, иккинчисиники эса $0,48\text{ В}$ га тенг бўлади. Шу тариқа ионларнинг полярографик спектрларини олиш, сўнгра бу маълумотлар ҳамда ўлчанган ярим тўлқин потенциали бўйича текширилувчи моддани аниқлаш мумкин. Равшанки, бундай спектрда элементнинг ҳолати фон электролитга — унинг табиати ва концентрациясига боғлиқ бўлади.



3.17-расм. Полярограмма:
1 — қолдиқ ток;
2 — диффузион ток.

3.17-расмда ифодаланган полярограмма бирмунча идеаллаштирилган, чунки унда симоб томчиларининг вақти-вақти билан узилиши туфайли рўй берадиган ток осцилляцияси кўрсатилмаган. Баъзан бундай осцилляция айниқса аниқланувчи элементнинг концентрациялари кичик бўлганда ишни жуда қийинлаштиради. Полярографияда ишчи электрод потенциалини ўлчаш мақсадида фойдаланиладиган ҳисоблаш нуқтасини стандартлаш учун потенциометриядаги сингари каломель электроддан фойдаланилади.

Каломель электрод ясаш осон ва у электролит тарзида калий хлоридининг тўйинган эритмаси ишлатилганда жуда қулай бўлади. У кўпчилик полярографик ишларда тўйинган каломель электрод (ТКЭ) номи билан стандарт сифатида фойдаланилади.

Сувсиз эритмалар билан ишланганда таққослаш электроди эритувчининг табиатини ҳисобга олиб танланади. Шунини таъкидлаб ўтиш керакки, молекулаларида ҳаракатчан водород ионлари бўлмайдиган ва маълум даражада диполга эга бўлган дипольяр эритувчилар учун таққослаш электроди сифатида литий метали ишлатиш қулайдир. Полярографияда таққослаш электроди сифатида каломель электроддан ташқари кумуш хлоридли электрод ёки катта юзали электрод — кўпинча ячейка тубидаги симоб қатлами ишлатилади. Катта юза қутбланишнинг олдини олиш учун керак бўлади. Электродлар полярографга бириктирилган. Полярограф электродларда потенциалнинг 0 дан 3 В гача ортишини ва полярограмма чизилишини таъминлайди.

Полярографик анализда текширилувчи моддаларнинг эритмалари буфер эритмаларда ёки текширилувчи моддага нисбатан юқорироқ потенциалларда қайтариладиган электролитлар эритмаларида (фон электролитлар) тайёрланади. Бу электролитлар эритманинг юқори электр ўтказувчанлигини таъминлаш ва унинг полярографик жараёнга таъсирини йўқотиш учун керак.

Полярографияда масса кўчиши куйидагича амалга ошиши мумкин: электрод фаол модданинг эритувчи оқимида конвектив кўчиши; электр майдонида ионларнинг миграцион кўчиши; системанинг турли қисмларида концентрация турлича бўлиши натижасида диффузион кўчиш.

Полярографияда конвектив ва миграцион масса кўчишининг олдини олиш чоралари кўрилади. Бунинг учун электролиз арашмайдиغان эритмада мўл фон электролит иштирокида олиб борилади. Бунда фон электролит ионларининг оксидланиш ва қайтарилиш потенциаллари текширувчини қизиқтирувчи потенциаллар соҳасидан ташқарида бўлиши керак.

Фон электролитларнинг концентрациялари $0,1-1,0$ моль/л оралиғида, яъни электрод фаол модда концентрациясидан анча катта бўлади. Бу шартларга риоя қилинганида электродфаол моддани электрод — эритма ажралиш чегарасига кўчиришнинг ягона усули диффузия бўлиб қолади.

Диффузия жараёнининг вужудга келиш ва содир бўлиш механизмини мукамалроқ кўриб чиқайлик.

Электролиз бошланишидан олдин электродфаол моддаларнинг эритма ҳажмидаги ва электрод — эритма ажралиш чегарасидаги концентрациялари бир хил бўлади. Қутбланиш давомида электрод потенциали электродфаол модда реакцияга киришиши учун етарли қийматгача ортади. Реакция натижасида электродга яқин жойда реакцияга киришувчи заррачаларнинг (туз электролиз қилинганда ионларнинг ёки органик бирикмалар электролизида нейтрал молекулаларнинг) бир қисми йўқолишига олиб келади.

Электрод потенциали кўпайган сари вақт бирлигида реакцияга киришувчи заррачалар сони ортиб боради. Бунда занжирда ток кучи кўпаяди, заррачалар концентрацияси электрод яқинидаги қаватда эритма ҳажмидагига нисбатан камайиб боради. Концентрация градиенти вужудга келади, у заррачаларни эритма ҳажмидан электрод юзасига диффузион кўчиришининг ҳаракатлантувчи кучи ҳисобланади. Потенциал етарли даражада катталашганда шундай вақт келадики, унда диффузия эвазига электродга яқинлашган заррачаларнинг ҳаммаси дарҳол зарядсизланади ва уларнинг электрод яқинидаги қатламдаги концентрацияси жуда камайиб, нолдан салгина фарқланувчи бўлиб қолади. Ана шу пайтдан бошлаб ток кучининг янада ортиши мумкин бўлмай қолади. Электрод концентратсион қутбланиш деб аталувчи ҳолатга келади. Бунда занжирдаги ток энг катта диффузион ток i_d деб аталади. Вужудга келадиган стационар диффузия жараёни куйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$i_a = nF \cdot D \cdot \frac{C_0}{\delta}$$

бунда F — Фарадей доимийси; D — электродфаол модданинг диффузияланиш коэффициентини, $\text{см}^2/\text{с}$; C_0 — унинг эритма ҳажмидаги концентрацияси, моль/мл, δ — электродга моддани узатувчи диффузион қатламнинг қалинлиги, см.

Тенглама энг катта диффузион токнинг кучи диффузион қатламнинг қалинлиги δ га боғлиқлигини ва қатлам қалинлиги ортиши билан ток кучи камайишини кўрсатади.

3.12-§. БЕВОСИТА ПОЛЯРОГРАФИЯ

Бевосита полярография усуллари полярография тўлқини тенг-ламасидан

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_a - i}{i} \quad (1)$$

ва *Илькович тенгламасидан* бевосита фойдаланишга асосланган.

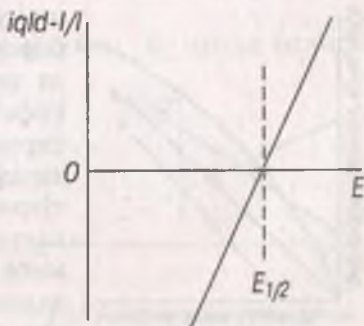
Ярим тўлқин потенциали концентрацияга боғлиқ эмас ва модданинг сифатини белгиловчи ҳисобланади. Одатда ярим тўлқин потенциали график йўл билан аниқланади.

Тенглама (1) $\lg \frac{i_a - i}{i}$ E нинг чизикли функцияси эканлигини кўрсатади.

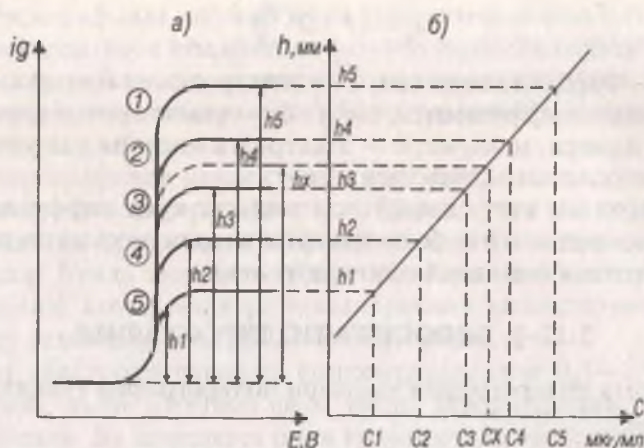
Демак, агар графикка E нинг функцияси сифатида $\lg \frac{i_a - i}{i}$ ни қўйилса, у ҳолда абсцисса ўқини b' нуқтада, яъни $E = E_{1/2}$ бўлганида, демак $\lg \frac{i_a - i}{i} = 0$ бўлганида кесиб ўтувчи тўғри чизик ҳосил бўлади (3.18-расм).

Номаялум моддани аниқлаш учун ушбу усул билан ярим тўлқин потенциалини аниқлаб ҳамда ярим тўлқинлар потенциаллари жадвалидан ёки полярографик спектрдан фойдаланиб, элементни энг катта эҳтимоллик билан топиш мумкин. Аммо, кўпинча, бу хоссадан фон электролитни танлаш учун фойдаланилади.

Намунанинг сифат таркибини билган ҳолда жадвал маълумотлари бўйича шундай фон танланадики, унда аниқланувчи элементнинг полярографик тўлқини халақит берувчи элементнинг тўлқини эвазига ёки бошқа электрод жараёни эвазига ҳеч қандай хатоликсиз олинади.



3.18-расм. Ярим тўлқин потенциалини график ёрдамида аниқлаш.

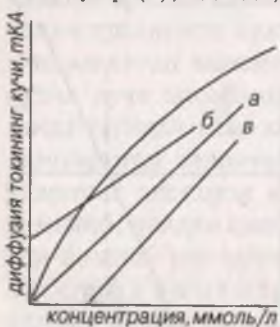


3.19-расм. Даражалаш (калибрлаш) эгри чизиклари.

3.13-§. МИҚДОРИЙ ПОЛЯРОГРАФИК АНАЛИЗ

Миқдорий полярографик анализ Илькович тенгламасига асосланган. Даражалаш графиги усули энг кўп қўлланилади. График бир неча (одатда 5—6) стандарт эритмаларни полярографиялаш маълумотлари бўйича тузилади. Ордината ўқига диффузион ток кучига мутаносиб бўлган полярографик тўлқин баландлиги, абсцисса ўқига эса аниқланувчи модда концентрацияси қўйилади. Илькович тенгламасига биноан $i = KC$ даражалаш графиги координат (а) бошланишидан ўтувчи тўғри мутаносибликни кўрсатувчи чизикдан иборат (3.19-расм).

Стандарт эритма ва аниқланувчи намунани полярографиялаш мутлақо бир хил шароитда ўтказилганда бу усул аниқ натижалар беради. Баъзи ҳолларда тўғри мутаносибликдан чекланишлар ҳам кузатилади. Координата бошидан юқориқроқ жойлашган тўғри чизиклар (б), одатда, аниқланувчи ион тўлқини устига потенциа-



3.20-расм. Даражалаш эгри чизикларининг турлари.

ли мусбатроқ қийматларда қайтариладиган бирор модданинг тўлқинлари қўшилганда ҳосил бўлади. Кўпинча, бундай модда сифатида эритмада эриган кислород иштирок этади. Халақит берувчи модда бартараф этилгандан сўнг кўпчилик ҳолларда тўғри мутаносиб боғлиқлик олинади. Аниқланувчи модда концентрациялари кичкина бўлган соҳаларда тўғри мутаносиблик бузилишидан кесишувчи даражаланган тўғри чизиклар ҳосил бўлади (3.20-расм).

Катта концентрацияларда олинган моддаларни полярографиялашда тўғри мутано-

сибликнинг, кўпинча, диффузион тоқларнинг камайиши томони-га оғиши кузатилади (2 эгри чизиги).

Бунга қайтарувчи модданинг концентрацияси катта бўлганида диффузион ток қиймати фақатгина диффузияланиш тезлигига эмас, балки катодда модданинг қайтарилиш тезлигига ҳам боғлиқлиги сабаб бўлиши мумкин. Даражалаш графиги усули жуда содда усулдир.

Стандарт эритмалар усули. Бу усулда мутлақо бир хил шароитда стандарт ва текширилувчи эритмаларнинг полярограммалари олинади ва тенгламага асосланган мутаносибликдан номаълум концентрация ҳисоблаб топилади.

$$C_x = C_{ст} \frac{h_x}{h_{ст}}$$

бунда $C_{ст}$ — стандарт эритма концентрацияси; h_x ва $h_{ст}$ — полярографиялашда олинган текширилувчи ва стандарт эритмаларнинг тўлқин баландликлари. Усулдан полярографиялаш шароитини қатъий стандартлагандагина фойдаланиб бўлади.

Полярографияда модда миқдорини аниқлаш учун қўшимча қўшиш усули ҳам кенг тарқалган. Текшириладиган эритмани полярографиялашда диффузион ток кучи

$$i_x = K \cdot C_x \quad (1)$$

деб олайлик. Ушбу эритмага стандарт эритманинг $C_{ст}$ аниқ миқдорини қўшиб, диффузион токни яна ўлчаймиз:

$$i_{x+ст} = K(C_x + C_{ст}) \quad (2)$$

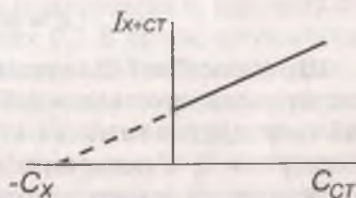
Тенглама (1) ни тенглама (2) га ҳадма-ҳад бўлганимизда $\frac{i_x}{i_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}}$ ни олаимиз, бундан

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{i_x}{i_{x+ст} - i} \quad (a)$$

келиб чиқади. Бу нисбатдан текширилувчи эритма концентрацияси топилади.

График усулдан ҳам фойдаланиш мумкин. Бу ҳолда олинган маълумотлар $i_{x+ст}$ нинг $C_{ст}$ га боғлиқлиги графигига қўйилади (3.21-расм).

Тенглама (a) дан кўришиб туриптики, $i_{x+ст}$ да $C_x = -C_{ст}$ бўлади, яъни экстраполяция қилинганда ушбу графикдаги тўғри чизик $i_{x+ст} = 0$ бўлганида абсцисса ўқида аниқланувчи модда концентрациясига тенг кесмани кесиб ўтади. Қўшиш усу-



3.21-расм. Қўшиш усулида ток кучининг эритма концентрациясига боғлиқлик графиги.

лида фоннинг ва учинчи компонентлар деб аталувчи компонентларнинг таъсири автоматик ҳисобга олинади. Бу эса ундан мураккаб аралашмаларни анализ қилишда фойдаланиш имконини беради.

Агар текширилувчи эритмада симоб катодда қайтариладиган бир неча модда иштирок этса, полярограммада, юқорида айтиб ўтилганидек, бир неча тўлқин ҳосил бўлади. Бунда ярим тўлқин потенциалнинг қиймати бўйича ҳар қайси компонентнинг сифат таркиби, диффузион ток кучи бўйича эса концентрацияси аниқланади. Масалан, 3.16-расмдаги полярограмма учта тўлқиндан ташкил топган ва уларнинг ҳар бири аралашма компонентларидан бирини тавсифлайди: A компонентнинг ярим тўлқин потенциали $E_{1/2(A)}$, диффузион токи $i_{d(A)}$ га тенг, B компонентда ярим тўлқин потенциали $E_{1/2(B)}$ га ва диффузион ток $i_{d(B)}$ га тенг ва Ҳ.

Бу усул амалиётда, масалан, руда таркибидаги мис ва рухни битта полярограмма орқали аниқлашда муваффақият билан қўлланилади.

Диффузион ток i_d нинг концентрация C_m ва бошқа катталиклар билан боғлиқлиги Илькович тенгламаси орқали ифодаланади:

$$i_d = 605 Z D^{1/2} C_m^{2/3} \tau^{1/6}$$

бунда Z — ионнинг заряди, D — диффузия коэффиценти, m — капиллярдан 1 сек да оқиб чикувчи симобнинг массаси, τ = томчи ҳосил бўлиш вақти (электрод сифатида ишлаш даври).

Ушбу тенгламага кирувчи катталиклар орасида диффузия коэффиценти D ни тажрибада аниқлаш анча қийиндир. Шунинг учун модда концентрацияси билан диффузион ток кучи орасидаги мутаносиблик коэффиценти, одатда, стандарт эритмалар ёрдамида топилади. Дарҳақиқат, полярографиялаш шароити ўзгармас бўлганида D , m ва τ ларнинг қийматлари ўзгармас бўлади ва Илькович тенгламаси қуйидаги кўринишга келади:

$$i_d = K \cdot C_m \quad (a)$$

бунда

$$K = 607 Z D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$$

Шу муносабат билан полярографияга доир ишларда доимо капилляр характеристикаси деб аталадиган ва $m^{2/3} \tau^{1/6}$ сифатида ҳисоблаб топиладиган катталик кўрсатилади. Тўғри чизикли боғланиш миқдори $i = K \cdot C$ полярографик анализнинг асоси ҳисобланади.

Электроддаги жараён тезлигини диффузион масса узатиш орқали назорат қилишнинг ўзига хос хусусияти электрод мувозанатининг сақланиб қолишидир, бунда занжирдан ток ўтишига қарамай электрод потенциали Нернст тенгламаси билан ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C$$

бунда F — Фарадей доимийси: 96500 кулон; D — электродфаол модданинг диффузияланиш коэффициенти, $\text{см}^2/\text{с}$; C — потенциални белгиловчи заррачаларнинг сиртдаги концентрацияси.

Жараён тезлиги ортганида C камаяди, натижада электрод потенциали Нернст тенгласига биноан силжийди. Бундан концентрацион қутбланиш дейилувчи атаманинг маъноси яққол кўрилади.

Тегишлича $\text{Ox} + n\bar{e} = \text{Red}$ реакцияси учун электрод потенциали қуйидагича ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}};$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

бунда $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ тегишлича оксидланган ва қайтарилган шаклларнинг концентрациялари.

Ҳар қандай турдаги полярографда анализни вольтамперометрик усулда ўтказиш қуйидаги тартибда бажарилиши керак:

1. Электродлар системаси тайёрланади: тегишли таққослаш электроди танланади, қаттиқ электрод юзаси тозаланади ёки томчи симоб электродини томиш режими белгиланади, бунинг учун капилляр устидаги симоб устуннинг баландлиги ростланади.

2. Электролитик ячейкага текширилувчи эритма тўлдирилади, унга ишчи микроэлектрод ва таққослаш электроди ботирилади.

3. Текшириладиган эритма азот ёки аргон ўтказиш йўли билан хавфсизлантирилади.

4. Қутбларига риоя қилган ҳолда электродлар полярографнинг тегишли клеммаларига бириктирилади.

5. Полярографни токка улаб, асбоб паспортида кўрсатилганидек иситилади.

6. Полярографда зарурий иш режими ўрнатилади: қутбловчи кучланишни юзага келтирувчи амплитуда, бошланғич кучланиш, қутбловчи кучланишнинг ўзгариш тезлиги, сезгирлик ва б. параметрлар белгиланади. Сезгирлик $E_{1/2}$ га нисбатан 0,2 В ортиқ потенциалда танланади, полярографик тўлқин баландлиги 25 см бўлиши керак.

7. Сезгирлик ва қутбланишнинг бошланғич потенциали тўғрилаб олинади ва сўнгра вольт-ампер эгри чизиги қайд этилади. Полярограммадаги тўлқинлар сони текширилувчи эритмадаги полярографик фаол моддаларнинг тахмин этилувчи сонидан кам бўлмаслиги керак. Электр-кимёвий жараённинг кўп босқичли бўлиши эвазига тўлқинлар сони кўпроқ бўлиши ҳам мумкин. Полярограмма бир неча бор такрорлаб қайд этилади.

8. Электролизёр полярографдан ажратилади. Полярографда тумблерларни ўчириш тартибига риоя қилиб, полярограф ўчирилади. Электролизёрни ювиб, ичига дистилланган сув солиб қўйилади. Таққослаш электроди КСІ нинг тўйинган эритмасига ботирилади. Қаттиқ электрод қурилади. Электролизёрдаги томчи симоб электроднинг томиши тўхтатилади.

Асбоблардан фойдаланиладиган бошқа усулларга нисбатан полярография усулининг қатор афзалликлари бор. Ундан фан ва техниканинг турли соҳаларида, анорганик ва органик моддаларнинг ҳолати, табиати, хоссалари ва таркиби ҳақида ахборот олишнинг ниҳоятда яхши натижа берувчи усули сифатида кенг фойдаланилади.

Вольтамперометрик усуллар металлларни, катион ва анионларни, органик бирикмаларни ҳамда дори препаратларни анализ қилишда кенг қўлланилади. Катион ва анионларни полярографик анализ қилиш учун улар электродларда оксидланадиган ва қайтариладиган бўлиши керак. Бунда фон электролитнинг хусусияти ва унинг электродларда зарядсизланиш потенциали катта аҳамиятга эга. Баъзи ионларнинг ярим тўлқин потенциаллари, электрод реакциялари ва уларни аниқлаш шартлари иловада келтирилган.

Кўпчилик органик бирикмалар полярографик фаол бўлиб, электродларда оксидланади ёки қайтарилади ва полярограф ёрдамида уларни миқдорий аниқлаш мумкин. Баъзи органик моддаларнинг ярим тўлқин потенциаллари ва электрод реакцияларининг хусусиятлари 9-жадвалда келтирилган.

Кўпчилик органик бирикмаларнинг полярограммаларида электродлардаги адсорбцион ҳодисалар туфайли адсорбцион чўққилар деб аталувчи чўққилар ҳосил бўлади. Улар одатда, сирт фаол моддаларнинг (желатина) эритмалари воситасида йўқ қилинади.

Полярография электр-кимёвий қайтарилиши ёки оксидланиши мумкин бўлган дори препаратларни анализ қилишда ҳам кенг қўлланила бошлади. Масалан, полярография усулида салицилат кислота ($E_{1/2} = -1,66 \text{ В } 0,1 \text{ н } (\text{CH}_3)_4\text{N}$, витамин В₁ $E_{1/2} = -1,25 \text{ В } 0,1 \text{ н}$ эритмалари ва шунга ўхшаш препаратларни анализ қилиш мумкин.

Фон электролитлар ячейканинг юқори электр ўтказувчанлигини таъминлайди. рН ни ўзгармас ҳолда тутиб туриш зарур бўлганда фон электролит сифатида буфер эритмадан фойдаланилса бўлади. Энг кўп ишлатиладиган фон электролитлар ва буфер эритмалар жадвалда келтирилган.

Ҳар бир фон электролитнинг электродда зарядсизланиш потенциали бўлади ва унинг қиймати усулнинг имкониятларини чеклайди. Модда ярим тўлқинининг потенциали фон электролитнинг зарядсизланиш потенциалидан кичик бўлганидагина анализни ўтказиш мумкин.

Анализни бажаришда фон электролит танлаб, унинг маълум ҳажми ячейкага солинади, фон полярограммаси олинади, сўнгра текширилувчи эритмадан аниқ ҳажм қўшилади ва яна полярограмма олинади.

Ярим тўлқин потенциали $E_{1/2} = 0,4$ В дан ортиқ бўлган моддаларни анализ қилишда сувда эриган ҳаво кислороди ҳалақит беради, чунки у иккита баланд полярографик тўлқин ($-0,2 - 0,4$ В оралиғида ва $-1,2$ В да) ҳосил қилади. Шу сабабли эритмадан кислородни азот пуфлаш орқали ёки NaHSO_3 қўшиб йўқотилади. NaHSO_3 қўшилганда у кислородни боғлаб, ўзи Na_2SO_4 гача оксидланади.

Полярографиянинг афзалликларига унинг жуда сезгирлиги ($10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л гача), яхши танловчанлиги (моддалар аралашмасини анализ қилиш мумкинлиги), қайта тажрибаларда ўхшаш натижалар беришини (фарқи $1-2\%$) киритиш мумкин. Полярографик аниқлаш мумкин бўлган моддаларнинг хиллари жуда кўп бўлиб, ўнлаб мингга етади.

Полярографик анализни тўқ рангли қорамтир суюқликларда, эритманинг оз ҳажмларида, эритма оқимида (автоматлаштириш мумкинлиги) ўтказиш мумкин. Анализ натижалари ўзиёзар мослама томонидан қайд қилинади.

Полярографиядан кимё, биология, тиббиёт, геология, металлургия, ярим ўтказгичлар техникасида, атроф-муҳитни текширишда ва бошқа соҳаларда фойдаланилади. У моддаларнинг тузилиши ва реакцияга киришиш хусусиятларини, уларнинг эритмада мавжуд бўлиш шакллари, уларнинг реакция давомида ўзгариш кинетики ва механизмини текширишга имкон яратади.

Кўпчилик аналитик масалаларни ҳал этишда полярография ва вольт-амперометрия усуллари энг қулай ёки ягонадир. Бундай масалалар қаторига, аввало, органик бирикмаларни анализ қилишдаги миқдорий аниқлашлар, айниқса уларнинг асарини аниқлаш киради. Бундан ташқари, бу усуллар мураккаб аралашмаларнинг биологик фаол таркибий қисмлари билан ишлашга, кўпчилиги полярографик нофаол бўлган бирга экстракцияланувчи моддаларнинг мўл миқдори иштирокида, шунингдек, рангли ва лойқа эритмаларда анализ олиб боришга имкон беради.

3.14-§. АМПЕРОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Полярография анализ қилинаётган модда концентрациясини бевосита аниқлашдан ташқари титрлаш жараёнида эквивалентлик нуқтасини топиш учун ҳам қўлланилади. Бунда амперометрик титрлашдан фойдаланилади. Амперометрик титрлашнинг моҳияти аниқланувчи модда ёки титрант (маълум концентрацияли реагент)

концентрациясининг ўзгариши натижасида ўзгарувчи диффузион ток қийматларини ўлчашдан иборат. Аниқланувчи катталик микроамперларда (мкА) ўлчанувчи ток бўлгани сабабли, бу усулни *амперометрик титрлаш* дейилади.

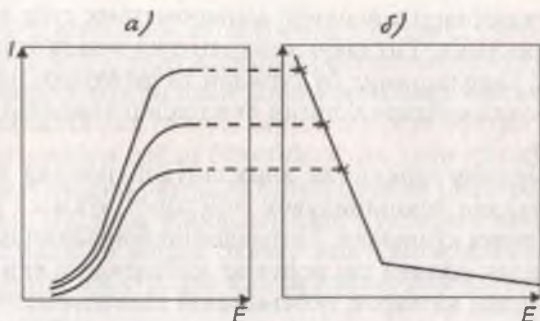
Амперометрик титрлашни ўтказиш учун текширилувчи полярографик фаол модда эритмасининг бир қисми олиниб, унга зарурий реагентлар ва фон қўшилади, сўнгра амперометрик (полярографик) қурилмага уланади. Ярим тўлқин потенциалидан бир оз каттароқ потенциал берилади ва ячейкадаги модда титрант ёрдамида титрланади. Амперометрик титрлаш жараёнида реактивдан оз-оздан қўшилгандан кейин чегара токи қийматига мос келувчи кучланишдаги ток кучи белгиланади. Ушбу маълумотлар асосида ток кучи — титрант ҳажми координаталарида амперометрик титрлаш эгри чизиги ясалади ва график усулида эквивалентлик нуқтаси топилади. Амперометрик титрлашда индикатор электроди сифатида айланувчи платина, графит ва бошқа қаттиқ электродлар ишлатилади. Қаттиқ электродлар платина, олтин, тантал сингари инерт материаллардан ясалади.

Кейинги вақтларда графитнинг ғоваксиз турларидан — пирографитдан (шиша-углерод, кўмир-ситал) ясалган электродлар кенг қўлланила бошланди. Бунда иккинчи электрод сифатида ўтувчи ток таъсирида қутбланмайдиган, анча катта юзали ҳар қандай таққослаш электродидан фойдаланиш мумкин. Кўпинча, кумуш хлоридли ёки каломель электродлар ишлатилади. Таққослаш электродининг потенциали титрлаш давомида ўзгармайди.

Амперометрик титрлаш эгри чизиқлари. Амперометрик титрлаш эгри чизиқларининг кўриниши электрод реакциясида титрлаш реакциясининг қайси бир компоненти — аниқланувчи модда, титрант ёки реакция маҳсулоти иштирок этишига қараб ўзгаради.

Амперометрик титрлаш усулида кимёвий реакцияларнинг уч туридан: 1) чўктириш реакциялари, 2) оксидиметрия реакциялари ва 3) комплексонометрия реакцияларидан фойдаланиш мумкин.

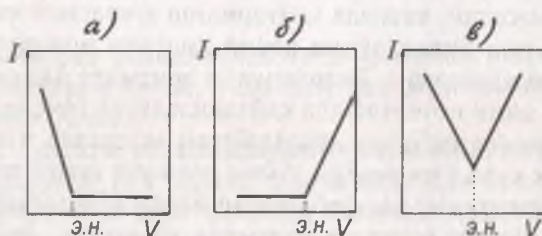
Амперометрик титрлашда содир бўладиган реакциялар тезлиги ва тўлиқ бориши жиҳатидан титриметрик усулларда реакцияларга қўйиладиган талабларга жавоб бера олиши зарур. Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , MnO_4^- ва б. кўпчилик анионлар потенциал қиймати — 0,4 В бўлганда қўргошин тузи билан титрланади, бунда томувчи симоб электродда Pb^{2+} ионлар қайтарилади. Ферроцианид $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионининг айланувчи платина электродда 0,7...1,0 В да оксидланишидан Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} ва б. катионларни амперометрик титрлашда фойдаланилади. Амперометрик титрлаш усулларида, кўпинча, органик реагентлар таъсирида чўктиришдан фойдаланилади.



3.22-расм. Электр-кимёвий жиҳатидан фаол модданинг вольтампер (а) ва амперометрик (б) титрлаш эгри чизиқлари.

Бундай реагентлар сифатида 8-оксихинолин, купферон, диметилглиоксимлар ишлатилиб, титрлашни катионнинг қайтарилиш токи ёки органик реагент токи бўйича олиб бориш мумкин.

Амперометрик титрлашни титриметрия талабларига жавоб берувчи кимёвий реакция ёрдамида ўтказилганда эритмадаги полярографик фаол компонентнинг эритма ҳажмидаги миқдори реакция давомида ўзгаради. Вольт-ампер эгри чизиқлари билан чегара токининг полярографик фаол титрант ҳажмига боғлиқлик эгри чизиғи орасидаги боғланиш 3.22-расмда келтирилган. Амперометрик титрлаш эгри чизиғи иккита тўғри чизиқли қисмдан иборат бўлиб, уларнинг кесишган жойи эквивалентлик нуқтасига мос келади. Эгри чизиқнинг шакли кимёвий реакцияда иштирок этувчи компонентларнинг қайси бири полярографик фаоллигига (эквивалентлик нуқтаси қайси бирининг токи бўйича аниқланишига) боғлиқ бўлади; бошқача айтганда, титрлаш реакциясининг қайси бир компоненти — аниқланувчи модда, титрант ёки реакция маҳсулоти — электрод реакциясига киришишига боғлиқ бўлади. 3.23-расмда амперометрик титрлаш эгри чизиқларининг турлари тасвирланган.



3.23-расм. Амперометрик титрлаш эгри чизиқларининг турлари.

Чўктириш реакцияси мисолида амперометрик титрлашни ба- тафсил кўриб чиқамиз. Титрлаш аниқланувчи модда токи бўйича олиб борилади. Титрлашнинг бу туридан титрланувчи ионлар ин- дикатор электродда қайтариладиган ёки оксидланадиган бўлганда фойдаланилади.

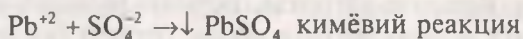
Электролизёрдаги таркибида аниқланувчи ионлар бўладиган эритмага бюреткадан текширилувчи ионларни чўкмага ўтказувчи эритма — чўктирувчи қўшилади. Титрлашнинг бошланишида (чўкти- рувчини қўшишдан олдин) шу ионнинг қайтарилиш ёки оксидла- ниш потенциалидан каттароқ потенциалда гальванометр ток бор- лигини — аниқланувчи ионларнинг чегара токини кўрсатади. Агар потенциални ўзгартирмай туриб эритмага чўктирувчи қўшилса, у ҳолда аниқланувчи модда ионларининг концентрацияси камаяди, демак, чегара токининг қиймати ҳам камаяди. Аниқланувчан ион- лар чўкмага ўтказилиб бўлгач, чўктирувчини қўшиш токнинг ка- майишига олиб келмайди (ток кучи доимий бўлиб қолади).

Гальванометр кўрсатишининг стандарт эритма ҳажмига боғ- лиқлик графиги (эгри чизиқ) эквивалентлик нуқтасига мос кела- диган жойда букилади.

Диффузион токнинг қиймати умуман концентрацияга пропор- ционал бўлгани учун амперометрик титрлаш эгри чизиғи иккита тўғри чизиқнинг кесишишидан ҳосил бўлган, дейиш мумкин.

Эквивалентлик нуқтаси графикдан экстрополяция усули би- лан топилади. Бундай эгри чизиқларнинг шакли компонентлар- дан қайси бири кимёвий реакцияда полярографик жиҳатдан фаол бўлишига боғлиқлиги 3.22-а расмда кўрсатилган.

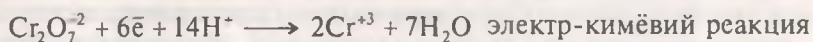
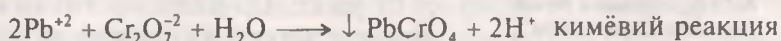
Титрланадиган ион электродда қайтарилади, бунда титрант ва ҳосил бўлган модда иштирок қилмайди. Масалан,



Титрант токи бўйича титрлаш. Бунда аниқланувчи ионлар электрод реакциясини содир қилмайди, индикатор электродда эса реактив ионлари қайтарилади ёки оксидланади. Аниқланувчи модда эритмасига, масалан, катодда қайтарилиш хоссасига эга бўлган ва аниқланувчи ион билан чўкма ҳосил қилувчи ионларнинг стан- дарт эритмаси қўшилади. Титрланувчи эритмада индикатор мик- роэлектродда айни потенциалда қайтариладиган (оксидланадиган) ионлар бўлмагани сабабли қўшилаётган моддалар чўкмага ўтиб бўлгунича ток кучи ўзгармайди. Аммо ток кучи нолга тенг бўлмай- ди, чунки титрантнинг дастлабки томчилари қўшилгандаёқ чўкма ҳосил бўлади, унинг устидаги эритмада эса кичик, лекин муайян концентрацияли чўктирувчи ионлар бўлади (бу концентрация

чўкманинг эрувчанлик кўпайтмасига боғлиқ, бинар электролитда эса $\sqrt{ЭК}$ га тенг), улар электрод реакциясини вужудга келтиради. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада индикатор электродда қайтарилиши ёки оксидланиши мумкин бўлган титрант ионларининг ортиқчаси пайдо бўлганида ток кучи қўшилаётган титрант ҳажмига мутаносиб равишда ортиб боради (3.23-расм, б). Графикда букилиш нуқтаси эквивалентлик нуқтасига мос келади.

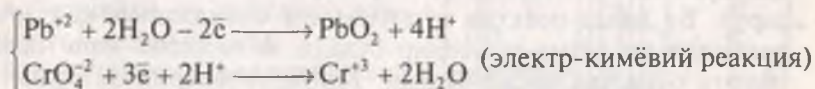
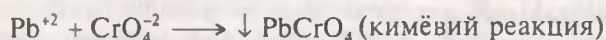
Титрланадиган модда электродда қайтарилмайди, лекин титрант (реагент) электродда қайтарилади. Масалан:



Фараз қилайлик, электрод реакциясида фақат реагент иштирок қилсин, унда реагентнинг ҳаммаси боғланмагунча ток ҳосил бўлмайди ва фақат ортиқча реагентнинг охириги томчиси ток ҳосил қилади, бунда титрлаш эгри чизиги 3.23-расм, б кўринишида бўлади.

Аниқланувчи ион (модда) ва титрант токи бўйича титрлаш. Аниқланувчи ион ва реактив танланган потенциалда индикатор электродда қайтарилиши ёки оксидланиши мумкин. Титрлаш бошланишида гальванометр аниқланувчи ионларнинг чегара токини кўрсатади, бу ток чўктирувчи қўшилиши билан камайиб боради. Эквивалентлик нуқтасида токнинг қиймати минимал ва чўкманинг эрувчанлик кўпайтмасига боғлиқ бўлади. Сўнгра эритмада чўктирувчининг (чўктирувчи ионларнинг) ортиқчаси пайдо бўлади ва ток кучи яна орта боради (3.23-расм, в).

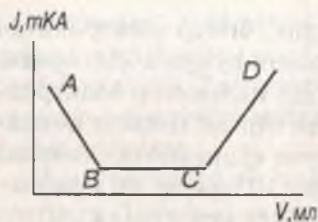
Титрланадиган модда ва титрант ионлари индикатор электродда танланган потенциалда қайтарилиши ёки оксидланиши мумкин, масалан;



Агар электрод реакциясида титрланадиган ионлар ва титрант ионлари иштирок қилса, унда титрлаш эгри чизиги 3.23-расм, в кўринишида бўлади.

Бошқа турдаги реакциялардан фойдаланилганда ҳам шунга ўхшаш ҳодисалар рўй беради. Барча ҳолларда ҳам эквивалентлик нуқтасида титрлаш эгри чизигида букилиш ҳосил бўлади.

Амперометрик титрлаш усули баъзи ҳолларда аралашмадаги алоҳида компонентларни аралашманинг таркибий қисмларини олдин-



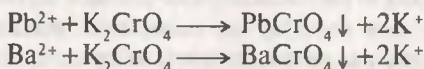
3.24 -расм. Pb^{2+} ва Ba^{2+} ионлари аралашмасини K_2CrO_4 эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи.

дан ажратмай бевосита аниқлаш имконини беради. Чўктириш реакциясидан фойдаланилганда иккита шартга риоя қилиш лозим:

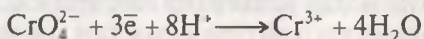
1) чўктирилаётган бирикмаларнинг эрувчанлик кўпайтмалари бир-биридан бирикмаларни қатъий кетма-кетликда чўктиришга имкон берадиган даражада фарқ қилиши керак;

2) реакцияда иштирок этувчи компонентларнинг электр-кимёвий хоссалари титрлаш эгри чизигида эквивалент-

лик нуқталарига мос келувчи иккита аниқ кўринадиган букилиш (синиш) ҳосил бўлишига имкон берадиган бўлиш зарур. 3.24-расмда Pb^{2+} ва Ba^{2+} ионларини $E = -1,0$ В да K_2CrO_4 эритмаси билан титрлашнинг назарий эгри чизиғи келтирилган. Титрлашда қуйидаги тартибда иккита реакция содир бўлади:



Эгри чизиқнинг AB қисми Pb^{2+} ионларини чўктиришга мос келади, бунда кўргошин токи камаяди. BC қисмида эса Ba^{2+} нинг чўкиши содир бўлади, аммо Ba^{2+} индикатор электродда — 1,0 В да қайтарилмагани сабабли ток кучи Ba^{2+} ионлари тўла чўкқунича ўзгармай қолади. Эгри чизиқнинг CD қисми эритмада CrO_4^{2-} ионларининг концентрацияси ортиб бориши туфайли ток кучининг аста-секин ортиб боришига мос келади:



Компонентлар аралашмасини оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан фойдаланиб амперометрик титрлашда оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари бир-биридан анчагина фарқланиши зарур. Бу ҳолда реактив қўшилганида оксидланиш-қайтарилиш реакциялари кетма-кет содир бўлади ва титрлаш эгри чизигида иккита букилиш ҳосил бўлади. Қайтарувчиларни аниқлаш учун титрант сифатида $K_2Cr_2O_7$, $Ge(SO_4)_2$, $KBrO_3$, I_2 ва б., оксидловчиларни аниқлаш учун эса $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$ ва б. ишлатилади. Амалда баъзи органик реагент сифатида аскорбин кислота ва б. ҳам фойдаланилади. Агар эритмада оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари турлича бўлган иккита оксидловчи ва иккита қайтарувчи бўлса, уларни кимёвий ажратмай туриб кетма-кет амперометрик титрлаш мумкин. Бу ҳолда компонентларни электрод потенциаллини ўзгартирмай туриб ҳам, иккинчисига ўтишда ўзгартириб ҳам титрлаш мумкин.

Амперометрик титрлашда турли элементларнинг этилендиамин-ацетатли комплекслари ҳосил бўлиш реакциясидан ҳам кенг фойдаланилади. Ушбу реакция ёрдамида анализ шароитида электр-кимёвий қайтарилиши мумкин бўлган Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ва б. ўнлаб катионларни аниқлаш мумкин.

Текширилувчи эритма рН ўзгартирилганда бу усул билан бир неча катионни титрлаш ва шу йўсинда катионлар аралашмасини бир-биридан ажратмай туриб аниқлаш учун шароит яратилади. Чунончи, таркибида висмут ва рух бор эритмани шу тарзда титрлаб, рН ~ 1—2 лигида висмут, сўнгра рН ~ 4,7—5,0 оралиғида рух аниқланади.

Шунингдек, ЭДТАнинг платина микроэлектродда (анодда) оксидланишига асосланган амперометрик титрлаш усуллари ҳам ишлаб чиқилган.

3.15-§. ИККИТА ИНДИКАТОР ЭЛЕКТРОДЛИ АМПЕРОМЕТРИК ТИТРЛАШ

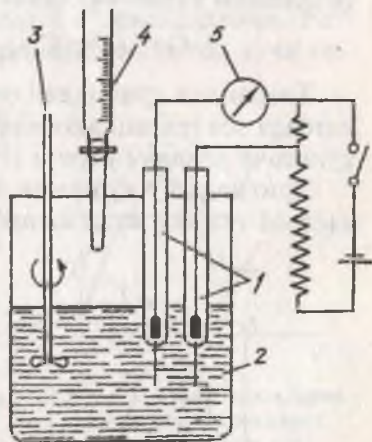
Иккита индикатор — электроддан фойдаланиб амперометрик титрлаш кенг тарқалган бўлиб, у баъзан биоамперометрик титрлаш ёки сўнгги нуқта усули ҳам дейилади.

Битта индикатор электрод ва таққослаш электролидан фойдаланиб титрлашда таққослаш электродининг потенциали ҳар қандай ток кучида ҳам ўзгармай қолаверади. Бу электродларга ташқаридан маълум кучланиш бериб, индикатор электроднинг потенциали ҳам ўзгармас ҳолатда тутиб турилади.

Иккита индикатор электрод билан титрлашда иккаласи ҳам текширилувчи эритмага ботирилган бўлади ва улар орасида маълум потенциаллар айирмаси пайдо бўлади. Бунда электродларда тегишли электр-кимёвий жараёнлар содир бўла бошлайди ва натижада занжирда ток пайдо бўлади.

Индикатор электродлар бир хил ёки ҳар турли бўлиши мумкин, ammo улардан бирининг юзасининг катталиги иккинчисиникидан кўп фарқланмаслиги керак. Кўпинча, иккита тенг ўлчамли платина электродлардан фойдаланилади.

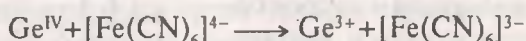
Икки индикатор электродли амперометрик титрлаш қурилмасининг схемаси 3.25-расмда кўрсатил-



3.25-расм. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш қурилмасининг тузилиши:
1-платина электродлар; 2-титрлаш стакани; 3-аралаштиргич;
4-бюретка; 5-гальванометр.

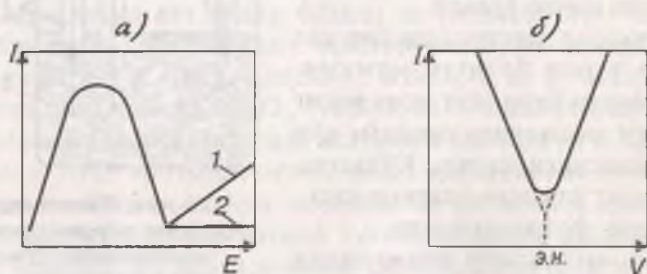
ган. Бу усул билан аниқлашларда текширилувчи эритмага озрок доимий кучланишда (10^{-2} В атрофида) иккита платина ёки бошқа инерт электрод ботирилади ва титрлаш давомида ток кучи ўлчанади. Титрлаш бошланишидан олдин электродлар орасида ток бўлмайди ёки унинг кучи жуда оз бўлади, чунки оксидланиш-қайтарилиш жуфти бўлмаганида ва потенциаллар айирмаси жуда кичик бўлганида электродларда электрод-кимёвий жараёнлар содир бўлмайди. Текширилувчи эритмага титрант киритилиши натижасида унда иккита оксидланиш-қайтарилиш жуфти пайдо бўлади.

Бунда эквивалентлик нуқтасигача эритмада сезиларли миқдорларда титрланувчи модда ҳосил қилган жуфтларнинг компонентлари бўлади, эквивалентлик нуқтасидан кейин эса титрант ҳисобига ҳосил бўлган моддаларнинг компонентлари бўлади. Титрлаш эгри чизигининг шакли шу жуфтларнинг электр-кимёвий қайтарилиши билан аниқланади. Электродларнинг материаллари ва ўлчамлари бир хил бўлганида катод ва аноддаги жараёнларнинг ток қийматига қўшган ҳиссаси бир хил бўлади: титрлаш эгри чизиги симметрик бўлиб, титрлаш бошлангунга қадар ва эквивалентлик нуқтасида ток қиймати нолга тенг бўлади. Агар титрантнинг оксидланиш-қайтарилиш жуфти қайтмас бўлса, эквивалентлик нуқтасидан сўнг ток қиймати ноллигича қолади, агар титрант жуфти қайтар бўлса эквивалентлик нуқтасидан кейин ток титрант жуфтининг электроддаги жараёнларда иштирок этиши ҳисобига ортиб боради. Темир гексацианоферрит (II) ни Ge^{4+} эритмаси билан титрлашни кўриб чиқайлик:



Титрантни қўшишдан олдин анодда $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ оксидланади, катодда эса гексацианоферрат (II) эритмасида доимо оз миқдорда қўшимча ҳолида бўлувчи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ қайтарилади.

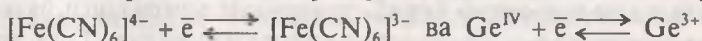
Эритмада бу қўшимча ионлар миқдори кам бўлгани сабабли дастлаб ток ҳам жуда кичик бўлади. 3.26-расмдан кўриниб турип-



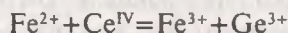
3.26-расм. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш эгри чизиги: 1-қайтар системали титрлаш; 2-қайтмас системали титрлаш.

тики, титрлашда реакция натижасид $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ионларнинг миқдори кўпаяди ва ток кучи ҳам ортиб боради. Ток кучининг ортиши гексацианоферрат (II) ионларининг тахминан ярми титрланиб бўлгунича давом этади. Шундан кейин қайтарувчи ионларининг концентрацияси камая боради ва ток кучи ҳам камаяди. Эквивалентлик нуқтасида ток кучи нолга яқин бўлади, чунки $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионларининг концентрацияси ҳам деярли нолга тенг бўлади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада Ge^{4+} ионларининг ортиқчаси пайдо бўлади, шунинг учун энди катодда Ge^{4+} ионлари қайтарилади, анодда эса Ge^{3+} ионлари оксидланади ва ток яна кўпая бошлайди.

Кўриб чиқилган ҳолат титрланувчи система ҳам, титрант системаси ҳам қайтар бўладиган ҳолатга тааллуқлидир, яъни бунда оксидланган ва қайтарилган шакллар бири иккинчисига айланиб туради:



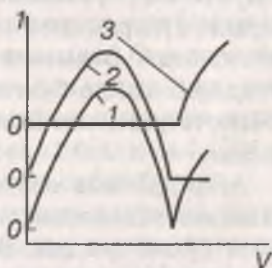
Бундай титрлаш турига иккинчи мисол сифатида темир (II) ионларини церий (IV) тузи билан титрлаш реакциясини келтириш мумкин:



Церий (IV) тузининг дастлабки улушларини қўшиш эритмада $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ оксидланиш-қайтарилиш жуфтнинг ҳосил бўлишига олиб келади ва занжирда ток пайдо бўлади, чунки система қайтар бўлганлиги сабабли потенциаллар айирмаси минимал бўлганида ҳам катодда Fe^{3+} қайтарилади ва анодда Fe^{2+} оксидланади. Fe^{2+} нинг тахминан ярми реакцияга киришиб бўлгунича ток кучи ортиб боради, сўнгра камайиб, эквивалентлик нуқтасида деярли нолга тушади.

Эквивалентлик нуқтасидан кейин катодда Ce^{IV} қайтарилади, анодда эса Ce^{3+} оксидланади ва яна занжирда ток пайдо бўлади.

Агар титрланувчи система электромёвий қайтар, титрант системаси эса қайтмас бўлса, титрлаш эгри чизиғи эквивалентлик нуқтасигача 3.27-расмда келтирилган 1 эгри чизиқ сингари бўлади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин ток кўпаймайди, балки нолга тенглича қолади (2-эгри чизиқ). Мисол тарзида Fe^{2+} ни калий перманганат билан титрлашни келтириш мумкин:

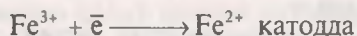


3.27-расм. Турли моддаларни икки индикатор электрод ёрламида титрлаш эгри чизиқлари:

- 1-қайтар система қайтар титрланади; 2-қайтар система қайтмас усулда титрланади;
- 3-қайтмас система қайтар усулда титрланади;



Кучланиш доимий бўлганида титрлашдан олдин занжирда ток пайдо бўлмайди, чунки Fe^{2+} нинг анодда электр-кимёвий оксидланиши учун анчагина катта кучланиш ($\sim 1,0$ В) талаб этилади. Титрлаш давом этган сари эритмада Fe^{3+} ионлари кўнайиб боради ва $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфти қайтар бўлгани (Fe^{2+} нинг анодда оксидланиш потенциали билан Fe^{3+} нинг катодда қайтарилиш потенциали бир-бирига тенг) туфайли катод ва анодда электрод жараёнларининг содир бўлиши учун минимал кучланишнинг ўзи етарлидир:



Титрлашда ток ортиб бориб, темирнинг эритмадаги оксидланган ва қайтарилган шаклларининг концентрациялари (50% титрлаб бўлинганида) максимал қийматига етади. Титрлаш давом эттирилганида эритмадаги Fe^{2+} нинг миқдори Fe^{3+} никига нисбатан камайиб боради, занжирдаги ток ҳам камайиб боради ва эквивалентлик нуқтасида қиймати нолга тенглашади. Титрант қўшиш яна давом эттирилганда титрантнинг оксидланиш-қайтарилиш жуфти $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ қайтмас бўлгани сабабли ток ўзгармайди, потенциаллар айирмасининг бу қийматида Mn^{2+} анодда оксидланмайди.

Йод эритмасини тиосульфат билан титрлашда ҳам титрлаш эгри чизиги худди шунга ўхшаш бўлади. Эквивалентлик нуқтасигача эритмада $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ қайтар система бўлади; оксидланган шакли 2I^- катодда қайтарилувчи ва қайтарилган шакли I_2 анодда оксидланувчи йод эритмасининг ярми титрланиб бўлгунича ток ортиб боради, сўнгра секин-аста камайиб эквивалентлик нуқтасида нолга тенглашади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада ортиқча миқдорда пайдо бўлган тиосульфат ионлар анодда оксидланади, лекин тетратионат катодда қайтарилмагани сабабли ток кучи ортмайди.

Агар қайтмас система қайтар система билан титрланса титрлашнинг эквивалентлик нуқтасигача бўлган оралиғида ток нолга яқин бўлиб қолади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада титрантнинг ортиқчаси пайдо бўлганида ток кучи ортади (3 эгри чизиқ). Титрлашнинг бу турига тиосульфат ионларни йод билан титрлашни киритиш мумкин. Эквивалентлик нуқтасигача эритмада тиосульфат — тетратионат (тетратионат аралашма тарзида бўлади) система мавжуд бўлади. Тетратионат катодда қайтарилмагани сабабли занжирда ток бўлмайди. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада $\text{I}_2/2\text{I}^-$ система пайдо бўлади ва занжирда тобора ортиб боровчи ток ҳосил бўлади.

Агар система $I_2/2I$ сингари қайтар бўлса, ток ўтиши учун жуда кичик (амалда нолдан салгина катта) потенциаллар айирмаси талаб қилинади. Бунда ток потенциалнинг ортишига чизикли боғланишда ортиб боради.

Агар система $2S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ сингари қайтмас бўлса, электродларга анчагина катта потенциаллар айирмасини қўйиш талаб этилади. Потенциал E га етганида анодда $S_2O_3^{2-}$ ионлар оксидланади, катодда эса водород ионлари қайтарилади ва занжирда ток пайдо бўлади.

Занжирда ток пайдо бўлиши учун электродларга бериладиган потенциаллар айирмасининг қиймати титрланувчи модда ва титрантнинг табиатига боғлиқ бўлади. Бу қийматни аниқлаш таркибида реакцияга киришувчи компонентларнинг ҳар биридан бўладиган (оксидланган ва қайтарилган шакли билан бирга) эритмаларни олдиндан полярографик текширишга асосланган.

Юқорида кўриб чиқилган титрлаш турларида камида битта қайтар система иштирок этган ва шунинг учун титрлаш потенциаллар айирмасининг кичик қийматларида (10—30 мВ) олиб борилган эди. Аммо қайтмас системани қайтмас система билан ҳам титрлаш мумкин. Бу ҳолга мос келувчи титрлаш эгри чизиги 3.27-расмда келтирилган I эгри чизик шаклида бўлади. Аммо титрлаш потенциаллар айирмасининг каттароқ қийматларида олиб борилади. Бу турдаги титрлашга, масалан, водород пероксидни калий перманганат эритмаси билан титрлашни киритиш мумкин.

Иккита индикатор электрод билан титрлаш усулидан, кўпинча, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган аниқлашларда фойдаланилади. Лекин бу усулда чўктириш ва нейтраллаш реакцияларидан ҳам фойдаланиш мумкин. Бунга электрометрик индикатор деб аталувчи индикаторлар ишлатиш туфайли эришилади. Масалан, кислота эритмасини ишқор эритмаси билан титрлаш учун титрланувчи эритмага йод эритмасидан бир неча томчи қўшилади. Эквивалентлик нуқтасигача занжирда ток деярли бўлмайди. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада ортиқча ишқор пайдо бўлганида йодид ионлар ҳосил бўлади ва $I_2/2I^-$ жуфти вужудга келиб, у ток кучининг ортишига сабаб бўлади.

Чўктириш реакциясидан фойдаланилганда эритмага электрометрик индикатор тарзида, одатда, реакция компонентларидан бири билан жуфт ҳосил қилувчи ион киритилади. Масалан Zn^{2+} , Ca^{2+} ва кўпгина бошқа катионларни гексацианоферрат (III) иштирокида гексацианоферрат (II) билан титрлаш мумкин.

Икки индикатор электрод билан титрлашнинг оддий амперометрик титрлаш усулига нисбатан катта афзаллиги шундаки, эквивалентлик нуқтасида ток кучи жуда кескин ўзгаради ва титрлаш эгри чизигини чизишга ҳам ҳожат қолмайди. Бу эса анализни анча соддалаштиради ва тезлаштиради.

Амперометрик титрлашни амалга ошириш учун қуйидаги ишларни бажариш талаб этилади:

1. Электродлар HNO_3 (1:1) эритмаси билан яхшилаб ювилади ва дистилланган сувда кўп марта чайилади; томувчи симоб электрод учун симоб томишининг зарурий тезлиги белгиланади.

2. Амперометрик қурилма йиғилади ёки полярографдан фойдаланилганида электродлар қутбига риоя қилган ҳолда тегишли клеммаларга уланади.

3. Бюреткага титрант эритмаси тўлдирилади.

4. Титрлаш идишига текширилувчи эритма ва фон электролит эритмаси солиб, электродлар ботирилади.

5. Ишни бажариш учун зарур бўлган потенциал потенциометр ёки реостат воситасида ўрнатилади ва индикатор электроднинг айланиш частотаси минутига 200—600 марта оралиғида бўладиган қилинади. Томувчи симоб электрод ёки иккита индикатор электроддан фойдаланилганида эритмани аралаштириш учун магнитли аралаштиргич ишлатилади.

6. Эритма титрантни 0,1 мл дан қўшиб титрланади ва микроамперометрнинг кўрсатишлари кескин ўзгаришигача қайд қилиб борилади. Титрлаш эквивалентлик нуқтаси яқинида титрантни оз-оздан қўшиш йўли билан бир неча марта такрорланади.

7. Титрлаш натижалари бўйича $i - V$ координаталарда титрлаш эгри чизиги чизилади ва эгри чизиқнинг синиши (эгилиши) бўйича эквивалентлик нуқтасига мос келувчи титрант ҳажми аниқланади. Шундан кейин эритманинг титрлашдан олдин суюлтирилганлигини эътиборга олиб, аниқланувчи модда миқдори ҳисоблаб чиқилади. Ҳисоблашда титриметрияда фойдаланиладиган формулалар қўлланилади.

8. Титрлаш тугагач, амперометрик қурилма қисмларга ажратилади: ток манбаидан узилади, электродлар ва бюретка дистилланган сув билан ювилади. Таққослаш электроди КСІ нинг тўйинган эритмасига (ёки электрод устига қуйилган бошқа электролитга) ботириб қўйилади; қаттиқ электродлар ҳавода сақланади, томувчи симоб электроднинг капилляр найчаси эса дистилланган сувда сақланади.

Потенциални танлаш учун титрлаш олдидан токи бўйича титрлаш олиб бориладиган электр-кимёвий фаол бирикманинг вольт-ампер эгри чизиги чизилади.

3.16-§. АМПЕРОМЕТРИК ТИТРЛАШНИНГ АФЗАЛЛИГИ

Бошқа физик-кимёвий титрлаш усуллари (потенциометрик, кондуктометрик), шунингдек, ҳажмий индикаторли титрлашга нисбатан амперометрик титрлашнинг афзаллиги шундаки, бу усул

да титрлаш эгри чизигини тузиш учун эквивалентлик нуқтасидан узоқроқда жойлашган бир неча нуқтани олишнинг ўзи кифоя ва бу нуқталар эритмада реакцияга киришувчи моддалардан бирининг ортиқчаси мавжудлигида олинади.

Амперометрик титрлашда чўктириш реакцияларидан фойдаланилганда титрлаш эгри чизиги учун нуқталар чўкманинг эрувчанлиги эквивалентлик нуқтасидан камроқ бўлган шароитда олинади. Шу туфайли бу усулдан анча яхши эрувчан чўкмалар ҳосил қиладиган моддаларни аниқлашда ва потенциометрик ҳамда индикаторли усуллар яхши натижа бермайдиган ҳолларда фойдаланиш мумкин. Бундан ташқари, анализнинг бошқа электрометрик усулларида фарқли равишда бу усул модданинг жуда суюлтирилган эритмалардаги (полярографик усулдагидан ҳам кўпроқ суюлтирилган) кам миқдорларини аниқлашга имкон беради.

Полярографияда аниқланувчи модда концентрацияси 10^{-4} моль/л дан кам бўлганида аниқланувчи ион тўлқини жуда кичик бўлади, гальванометрнинг сезгирлигини ошириш эса аниқлашни қийинлаштирувчи қолдиқ ток таъсирининг кучайишига олиб келади. Амперометрик титрлашни модда концентрацияси 10^{-6} моль/л бўлганида ҳам ўтказиш мумкин. Шу сабабли эквивалентлик нуқтасидан кейин электродда титрант ионининг оксидланиши ёки қайтарилишига мувофиқ келадиган ток кучи анчагина катта бўлиши мумкин, бунда эквивалентлик нуқтасида титрланувчи ионнинг концентрацияси оз бўлишига қарамай титрлаш эгри чизигидаги эгилиш кескин бўлади.

Амперометрик титрлаш усулида органик реактивлардан кенг фойдаланиш мумкин. Потенциометрик титрлашда эса тегишли индикатор электродлар йўқлиги туфайли кўпинча бу реактивларни ишлатиш мумкин бўлмайди.

Индифферент электролитнинг табиати, капилляр характеристикаси ва симоб босими аниқлаш натижаларига полярографик аниқлашлардаги каби таъсир кўрсатмагани сабабли амперометрик титрлаш усулининг аниқлиги юқорироқ бўлади.

Амалда қўлланиши. Вольт-амперометрия усули кўпчилик металлларни аниқлаш учун қўлланилади. Бу усулда рудалар, концентратлар, қотишмалар ва бошқа табиий ҳамда техник объектлар таркибидаги кадмий, кобальт, мис, қўрғошин, марганец, никель, қалай, рух, темир, висмут, уран, ванадий ва кўпгина бошқа металлларни аниқлаш мумкин. Шунингдек, кўпчилик органик бирикмаларни ҳам аниқласа бўлади.

Ярим тўлқин потенциаллари бир-биридан анчагина фарқландиган ($\Delta E_{1/2} \geq 1,0\text{В}$) бўлганда аралашмадаги бир неча компонентни бир-биридан ажратмай туриб миқдорий аниқлаш мумкин.

Полярографик усулдан биологик муҳим материаллар: қон, зардоб ва бошқаларни текширишда кенг фойдаланилади.

Амперометрик титрлашдан турли табиий ва техник сувлардаги, минерал хом ашёдаги ва уни қайта ишлаш маҳсулотларидаги катион ва анионларни аниқлашда фойдаланилади.

Амперометрик титрлашга тезкорлик, танловчанлик, сезгирлик хос бўлиб, уни 10^{-5} моль/л ва ундан ҳам суюлтирилган эритмаларда, лойқа ва рангли эритмаларда ўтказиш мумкин.

Вольт-амперометрия усули анча универсалроқ бўлгани учун ундан турли-туман объектларни текшириш учун фойдаланса бўлади.

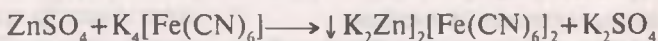
Полярографик анализда хатолик одатдаги шароитда 10^{-3} — 10^{-4} моль/л концентрацияли эритмалар учун $\pm 2\%$ ни ташкил қилади, янада суюлтирилган эритмалар билан ишланганда эса хатолик $\pm 5\%$ гача етади.

3.17-§. АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

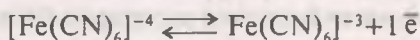
1 - и ш . Рух ионини калий гексацианоферрат (II) билан амперометрик титрлаш.

Калий гексацианоферрат $K_4[Fe(CN)_6]$ (II) рух билан ҳар хил таркибдаги чўкма ҳосил қилади. K_2SO_4 эритмаси иштирокида рух куйидаги бирикма ҳолида чўкмага тушади:

$Zn_2[Fe(CN)_6]$, аммиакли эритмада эса комплекс туз $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ҳосил қилади. Бу усул рухни чўктириш орқали аниқлашга имкон беради. Титрлаш тўйинган каломель электродга нисбатан $+0,7 + 1,1$ В потенциалда олиб борилади. Ортиқча гексацианоферрат иони айланма платина анодда оксидланиб, диффузион ток ҳосил қилади. Рухнинг чўкиш реакцияси эквивалентлик нуқтасигача содир бўлади:



Эквивалентлик нуқтасидан кейин гексацианоферрат (II) иони электродда оксидланади:



Титрлаш эгри чизигининг кўриниши 3.23-расмда кўрсатилгани каби бўлади.

Асбоб ва реактивлар. Амперометрик асбобнинг ҳар қандай тур, анод — микроплатина электроди, катод — тўйинган каломель электроди (3.12-расмга қаранг). Стандарт $0,1$ н $K_4[Fe(CN)_6]$ эритмаси, $3M$ CH_3COONH_4 эритмаси, 2% ли NH_4OH эритмаси, этил спирт эритмаси, текшириладиган 10^{-1} н ли рух сульфат эритмаси.

Аниқлаш услуби. 1. Калий гексацианоферрат (II) оксидланганда ток қийматининг концентрацияга чизиқли боғланиши текширилади. Бунинг учун $25,0$ мл $3M$ CH_3COONH_4 ва 2% ли NH_4OH

эритмасини электролизёрга солиб, микроплатина электродга потенциал бериледи ва $K_4[Fe(CN)_6]$ ни оксидлаш токига етадиган 0,1 мл стандарт $K_4[Fe(CN)_6]$ эритмаси бюретка ёрдамида қўшилади, микроамперометрнинг кўрсатиши қайд қилинади. Олинган рақамларга асосан график чизилади — абсциссалар ўқига ток қиймати ва ординаталар ўқига қўшилган реагент ҳажми қўйилади.

Рух миқдорини аниқлаш. Текшириладиган рух тузи эритмасидан (1—5 мл) электролизёрга солинади. Фон сифатида 25,0 мл 3 М CH_3COONH_4 олинади, ва 5—10 томчи 2% ли аммиак эритмасидан чўкманинг эрувчанлигини камайтириш учун 10,0 мл қўшилади. Сўнгра электродларни ботириб, электромотор ишга туширилади ва 0,1 н титрантни оксидлаш чегара токи бўйича потенциал қўйилади. Текшириляётган эритма $K_4[Fe(CN)_6]$ эритмаси билан 0,3—0,5 мл дан бюретка орқали титрланади ва микроамперометрнинг кўрсатиши жадвалга ёзилади.

$V_{K_4[Fe(CN)_6]}, \text{мл}$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	ва б.
$i_{г, \text{мкА}}$						

Жадвал рақамларига асосан график тузилади ва эквивалентлик нуқтасига етгунча сарфланган титрланган эритманинг ҳажми ҳамда титрлаш нуқтасида $K_4[Fe(CN)_6]$ эритмасининг ҳажми асосида ток кучи топилади.

Текшириладиган эритмадаги рухнинг миқдори қуйидаги формулага асосан ҳисобланади:

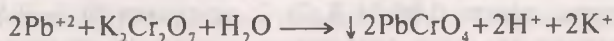
$$g = \frac{V_{K_4[Fe(CN)_6]} \cdot N_{K_4[Fe(CN)_6]} \cdot \mathcal{E}_{Zn^{+2}}}{1000}$$

бу ерда g — рух миқдори, г; N — калий гексоцианоферрат (II) эритмасининг нормаллиги, н, V — $K_4[Fe(CN)_6]$ ни титрлаш учун сарфланган ҳажми, мл, $\mathcal{E}_{Zn}$ — рухнинг грамм-эквивалент массаси.

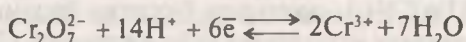
$$\mathcal{E}_{Zn^{+2}} = \frac{A_{Zn^{+2}}}{2} = \frac{65}{2} = 32,5 \text{ г.}$$

Титрлашни бир неча марта такрорлаб, натижаларнинг ўртача қиймати олинади.

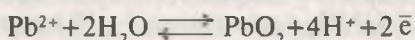
2- и ш. *Кўрғошин ионини калий дихромат билан титрлаш.* Титрант сифатида $K_2Cr_2O_7$ эритмаси ишлатилади. Титрлаш жараёнида кам эрувчан бирикма ҳосил бўлади:



Ноль потенциалда дихромат қайтариледи, бунда Pb^{2+} қайтарилмайди.



Аниқланадиган моддани ток бўйича титрлаш ҳам мумкин, агар +1,3 В да титрланса айланма микроплатина электродда қўрғошин иони оксидланади:



Бу ҳолда титрлаш $pH=4,2$ да ацетатли буфер аралашма иштирокида олиб борилади.

Аниқланадиган моддани ток бўйича титрлашда чўкма ҳосил бўлиши натижасида эквивалентлик нуқтасида чегара диффузион токнинг камайиши кузатилади. Минимал қийматга етгандан сўнг эквивалентлик нуқтасида токнинг қиймати ўзгармас бўлиб қолади. Эгри чизиқдаги букилган жой эквивалентлик нуқтасига тўғри келади.

Асбоб ва реактивлар: I-ишга қ.: фон электролит — ацетатли буфер аралашма, 0,05 М $K_2Cr_2O_7$ эритмаси (100 мл ли ўлчов колбасида тарозида аниқ тортилган тузни эритиб тайёрланади), калий бихроматнинг молекуляр массаси 294,22. Қўрғошин нитрат $Pb(NO_3)_2$ нинг 10^{-3} м эритмаси.

Аниқлаш услуби. 1. Аниқланадиган моддани титрлаш потенциали вольт-ампер эгри чизиги асосида танланади. Бунинг учун индикатор-микроплатина электродни яхшилаб тозалаш керак. Электрод HNO_3 эритмасига ботириб олинади, сўнгра бир неча марта дистилланган сув билан ювилади. $Pb(NO_3)_2$ эритмасини 100 мл сизимли ўлчов колбасига солиб, белгисигача дистилланган сув билан тўлдирилади. Шу эритмадан 1,0 мл ва ацетатли буфер аралашмадан 25 мл электролизёрга солинади. Амперометрик асбобни занжирга туташтириб, мотор ишга туширилади ва индикатор микроэлектродга ташқаридан бериладиган ЭЮК секинлик билан (0 да то 2 В интервалгача ҳар бири 0,2 В орқали микроамперометр кўрсатиши қайд қилиниб) ўзгартирилади. $J=f(E)$ бўйича ғрафик тузилади ва потенциал қиймати чегара диффузион ток қийматига тўғри келишига қараб аниқланади.

Қўрғошин миқдорини аниқлаш. Пипетка ёрдамида ўлчов колбасидан $Pb(NO_3)_2$ эритмасидан 5 мл олиб, унга ацетатли буфер аралашмадан 25 мл қўшилади ва электролизёрга қуйилади. Сўнгра шу эритмага индикатор электрод ва таққослаш электродлари ботирилади. Микробюреткага 0,05 М $K_2Cr_2O_7$ эритмасидан тўлдирилади. Моторни юргизиб, аниқланган потенциал қийматига эришилади, сўнгра 0,05 М $K_2Cr_2O_7$ эритмаси (0,3—0,5 мл) билан титрланади ва микроамперометр кўрсатиши жадвалга ёзила-

ди. Титрлашдан олинган рақамларга асосан $J - V_{K_2C_2O_7}$ эритмасининг ҳажми топилади. Титриметрик анализдаги формуладан фойдаланиб, текширилаётган эритмадан Pb^{2+} ионининг миқдори ҳисобланади. Титрлашни бир неча марта такрорлаш керак.

3.18-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полярография усулини таърифлаб беринг.
2. Оддий полярографик асбобнинг схемасини чизинг ва анод, катод полярографиясининг моҳиятини айтиб беринг.
3. Вольт-ампер эгри чизигини қандай ясалади, тушунтириб беринг.
4. Диффузион ток деб нимага айтилади ва у қандай вужудга келади?
5. Илькович тенгламасини ёзиб, таърифлаб беринг.
6. Оддий полярографикнинг схемасини келтиринг.
7. Симоб микроэлектроднинг афзаллигини тушунтириб беринг.
8. Тўлқин баландлиги деганда нима тушунилади?
9. Сифат полярографик анализи қандай параметрларни аниқлашга асосланган?
10. Потенциал ярим тўлқин нима ва у нималарга боғлиқ?
11. Полярографияда қандай миқдорий аниқлашлар бор?
12. Полярография фони деганда нима тушунилади?
13. Полярография усулининг афзаллик ва камчиликларини айтиб беринг, қўлланиш соҳасига мисол келтиринг.
14. Амперометрик титрлашда қандай электродлар индикатор ва таққослаш электроди сифатида қўлланилади?
15. Амперометрик титрлашнинг моҳияти нимада?
16. Амперометрик титрлаш қандай шароитда олиб борилади?
17. Қандай реакциялар амперометрик титрлаш учун қўлланилади? Мисоллар келтиринг.
18. Амперометрик титрлаш эгри чизиги намуналарини чизиб, мисоллар келтиринг.
19. Амперометрик титрлашда эквивалентлик нуқтаси қандай аниқланади?
20. Амперометрик титрлашда каломель электродда қандай реакция содир бўлади?
21. Амперометрик титрлашнинг қандай афзаллик ва камчиликлари бор?
22. Амперометрик титрлаш асбобининг схемасини чизинг.
23. Pb^{2+} ионини ток бўйича титрлаш қандай реакцияга асосланган?
24. Висмут (III) нинг комплексон (III) ва рухнинг калий гексаціоноферрат (II) билан ўзаро таъсир реакцияси тенгламаларини ёзинг.

25. Амперометрик титрлашда висмутни ва рух миқдорини ҳисоблаш формуласини келтиринг.

3.19-§. КОНДУКТОМЕТРИЯ

Усулнинг моҳияти ва классификацияси. Кондуктометрик анализ усули текшириладиган эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигини ўлчашга асосланган. Электролит эритмасида мусбат ва манфий зарядланган ионлар бўлиши сабабли эритма электр токини ўтказди. Электролизнинг олдини олиш учун эритманинг электр ўтказувчанлигини ўлчашда ўзгарувчан ток қўлланилади. Электр ўтказувчанлик модда табиатига, эритувчининг концентрациясига ва б. омилларга боғлиқ бўлади. Шу сабабли электр ўтказувчанликни ўлчаш йўли билан текшириладиган эритмадаги ҳар хил модда ва бирикмалар миқдорини аниқлаш мумкин.

Электр ўтказувчанликни ўлчаш принципига кўра кондуктометрия қуйидаги турларга бўлинади:

1. Бевосита кондуктометрия — текшириладиган алоҳида модда эритмасининг электр ўтказувчанлигини бевосита ўлчашга асосланган;

2. Кондуктометрик титрлаш титрант билан аниқланадиган модданинг ўзаро таъсирланиш жараёнида электр ўтказувчанликнинг ўзгаришини ўлчашга асосланган. Бунда модданинг миқдори ҳақида титрлаш эгри чизигининг бурилишига қараб фикр юритилади. Эгри чизиқ солиштирма электр ўтказувчанлик — қўшиладиган электролитнинг миқдори координаталар системасида ясалди.

3. Хронокондуктометрик титрлаш модданинг миқдорини титрлаш вақти бўйича аниқлашга асосланган. Титрлаш эгри чизиги регистратор воситасида диаграмма қоғозида автоматик қайд қилинади.

Кондуктометрия усулида реакциялар турига қараб анализ усуллари турлича бўлади: а) кислота-асосли (нейтраллаш) усули, б) чўктириш усули, в) комплекс ҳосил қилиш усули, г) оксидланиш-қайтарилиш усули ва б.

Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик. Ҳар бир электролит эритмасининг аниқ муайян қаршилиги бўлади. Қаршиликнинг тескари қиймати *электр ўтказувчанлик* дейилади:

$$W = \frac{1}{R}$$

бу ерда R — эритма қаршилиги, Ом; W — эритманинг электр ўтказувчанлиги, Ом⁻¹.

Эритманинг қаршилиги эритмага ботирилган электродлар орасидаги масофа l га тўғри ва уларнинг сатҳи S га тескари мутаносибдир:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

бунда ρ — пропорционаллик коэффициенти, *солиштирма қаршилик* дейилади. Агар $l=1$ см, $S=1$ см² бўлса унда $\rho=R$, яъни электродлар орасидаги масофа 1 см ва уларнинг сатҳи 1 см² бўлганда эритманинг солиштирма қаршилиги унинг қаршилигига тенг.

Эритманинг электр ўтказувчанлиги солиштирма ёки эквивалент электр ўтказувчанлик билан ҳам белгиланади.

Солиштирма электр ўтказувчанлик H^- солиштирма қаршиликка тескари қиймат:

$$H = \frac{1}{\rho}$$

H нинг ўлчов бирлиги СИ системасида сименс см · м⁻¹ ёки (Ом⁻¹ · см⁻¹) билан ифодаланади.

Электродларнинг электр ўтказувчанлигини эриган модданинг грамм-эквивалент сони билан ҳисоблаш қулай, шунинг учун эквивалент электр ўтказувчанлик тушунчаси киритилган. *Эквивалент электр ўтказувчанлик* λ таркибида 1 кг-экв модда бўлган эритмани иккита параллел электродлар 1 м масофа оралиғида жойлаштирилгандаги электр ўтказувчанликка тенг бўлади. Унинг бирлиги СИ системасида см · см²/кг-экв.⁻¹ ёки Ом⁻¹ · см² · г · экв⁻¹.

Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанликлар ўзаро қуйидагича боғланган:

$$\lambda = (1000/C) \cdot H$$

бу ерда C — эритманинг концентрацияси, кг/экв./м⁻³, г-экв/л. Эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги λ эритмадаги ионлар миқдори ва уларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқдир.

Ионнинг миқдори модда молекуласининг ионланиш даражаси билан аниқланади. Ионнинг ҳаракатчанлиги эритмадаги мусбат ва манфий ионларнинг йиғиндисидан иборат.

Бу боғланиш тенглама орқали ифодаланса:

$$\lambda^{\circ} = \lambda_{(+)}^{\circ} + \lambda_{(-)}^{\circ}$$

бу ерда λ° — электролитнинг чексиз суюлтирилгандаги ($\alpha=1$) эквивалент электр ўтказувчанлиги:

$$\lambda = \lambda^{\circ} - \alpha \sqrt{c}$$

Сувдаги эритмада ионларнинг ҳаракатчанлик қиймати хона температурасида 3,0—7,0 см · м²/кг-экв.⁻¹ орасида бўлади, лекин H^+ ва OH^- ионларининг қиймати буларга қараганда кўпроқ $\lambda^{\circ}(H^+) = 35,0$; $\lambda^{\circ}(OH^-) = 19,9$ см · м²/кг-экв.⁻¹

Юқоридаги тенгламадан фойдаланиб, эритманинг концентрациясини аниқлаш мумкин. Одатда ионларнинг ҳаракатчанлик қиймати бир-бирига яқин бўлгани учун кондуктометрик маълумот — эритмадаги ионларнинг умумий концентрацияси ҳақида маълумот беради. Кондуктометрик анализ аналитик кимёда муҳим қийматлар: электролитларнинг диссоциланиш константасини, комплекс бирикмаларнинг таркиби ва барқарорлик константасини, қийин эрийдиган электролитларнинг эрувчанлик кўпайтмаси қийматларини аниқлаш учун қўлланилади.

3.20-§. ЮҚОРИ ЧАСТОТАЛИ ТИТРЛАШ

Юқори частотали титрлаш кондуктометрик анализ усулининг контактсиз тури бўлиб, унда текширилувчи эритмага юқори частотали (бир неча мегагерц) электр майдони таъсир эттирилади. Ташқи электр майдон частотаси кўпайганида электролит эритмаларининг ўтказувчанлиги ортиб боради, чунки ўзгарувчан ток майдонида ионларнинг тебраниш амплитудаси кичраяди. Ионларнинг тебраниш даври ион атмосферасининг релаксация вақтига (суюлтирилган эритмалар учун тахминан 10^{-6} сек.) деярли яқинлашиб қолади, тормозловчи релаксация эффекти йўқолади. Бундай частоталарда эритмада молекуляр ёки деформацион ва ориентацион кутбланиш эффектининг таъсири кўпроқ билина бошлайди.

Юқори частотали электр майдон таъсирида ҳар қандай молекуланинг электронлари мусбат электрод томонига, ядролари эса манфий электрод томонга тортилади. Бу ҳодиса *молекуляр ёки деформацион кутбланиш* дейилади. Юқори частотали майдон молекулани кутблаб деформациялайди (деформацион кутбланиш) ва кутбланган молекулани маълум томонга силжишга (ориентацион кутбланиш) мажбур этади, натижада эритманинг электр ўтказувчанлигини, диэлектрик хоссаларини ва магнит сингдирувчанлигини ўзгартувчи қисқа муддатли тоқлар пайдо бўлади. Электротехникадан маълумки, сигим ёки индуктивликка эга бўлган юқори частотали кондуктометрик ячейканинг бундай шароитларда ўлчанувчи тўла электр ўтказувчанлиги актив таркибий қисми $\lambda_{\text{акт}}$ — эритманинг ҳақиқий ўтказувчанлиги ва реактив қисми $\lambda_{\text{реак}}$ — частота ва ячейка турига боғлиқ бўлган шартли ўтказувчанликлардан ташкил топади:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + \sqrt{1 - \lambda_{\text{реак}}}$$

Ўтказувчанликнинг сигимга боғлиқ бўлган реактив қисми $\lambda_{\text{с(реак)}}$ куйидагига тенг:

$$\lambda_{\text{с(реак)}} = \omega \cdot C \quad (a)$$

индуктивликка боғлиқ қисми эса:

$$\lambda_{L(\text{реак})} = \frac{1}{\omega} \cdot L \quad (6)$$

буларда ω — частота; C — сифим; L — индуктивлик.

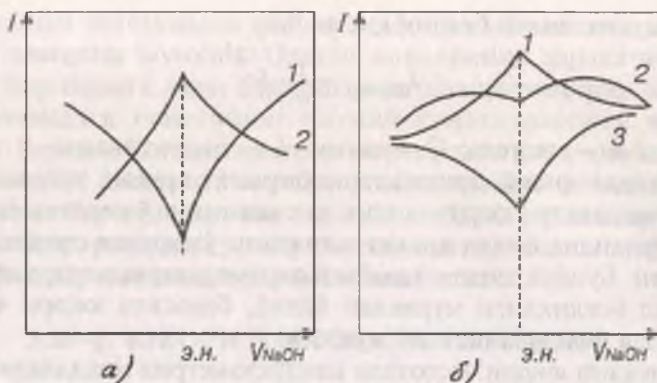
Шундай қилиб, эритма таркибининг масалан, титрлашда ўзгаришини электр ўтказувчанлик ва сифимнинг ўзгариши ёки электр ўтказувчанлик билан индуктивликнинг ўзгариши орқали кузатиш мумкин. Бундай электр-кимёвий параметрларнинг таркибга функционал боғлиқлиги мураккаб бўлиб, бевосита юқори частотали анализда фойдаланилиши мумкин.

Бевосита юқори частотали кондуктометрия моддаларнинг (дон, ёғоч) намлигини, ёпиқ идишлардаги — ампулалардаги эритмаларнинг концентрацияларини аниқлашда, агрессив суюқликлар анализда қўлланилади. Намликни аниқлашда юқори диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган ($E=81$) сувнинг ячейка сифими (конденсатор тарзида) кучли таъсиридан фойдаланилади. Шу принципга асосланган намлик ўлчагичлар — донлар учун АФИ—1, ПВЗ—10Д, кўкатлар учун ВТМ—1 ишлаб чиқилган ва саноатда чиқарилмоқда.

Бу катталикларнинг эритма таркибига боғлиқлиги мураккаб бўлгани юқори частотали анализни бевосита ўтказишга имкон бермайди. Шунинг учун юқори частотали усулдан асосан билвосита физик-кимёвий усул сифатида фойдаланилади.

Юқори частотали титрлаш усулини эритмаларнинг амалда ишлатилувчи барча концентрациялар (-10^{-5} дан бир неча моляр концентрацияларгача) соҳаларида 2% гача хатолик билан амалга оширса бўлади. Лекин бу усул танловчан эмас, анализ ўтказишга эритмадаги барча бегона ионлар ҳалақит беради. Агар бегона ионларнинг концентрацияси юқори бўлса эритманинг умумий электр ўтказувчанлиги жуда катта бўлиши натижасида ўтказувчанликнинг нисбий ўзгаришини аниқлаш қийинлашади. Аниқланувчи ионларни танлаб, реакцияга киришувчи титрант танлаш орқали яхши ўтказувчан муҳитда ҳам анализ учун шароит яратса бўлади. Аммо эритмадаги электр ўтказувчанликнинг умумий катталиги эквивалентлик нуқтасини аниқ топишни қийинлаштиради.

Юқори частотали титрлаш эгри чизигидан эквивалентлик нуқтасини топишда фойдаланилади; эгри чизиқнинг нуқтанинг иккала томонидаги қисмларининг оғиш бурчаклари тангенслари бир-биридан қанча катта фарқ қилса, нуқта шунча аниқ топилган бўлади. Ўлчаш аниқлиги, асосан, эритмадаги ионлар электр зарядларининг умумий сони ўзгаришига, ионларнинг ҳаракатчанлигига, титрлаш жараёнининг йўналишига (тўғри ёки тескари титрлаш), муҳит хоссаларига ва унинг параметрларига, таркибига, релаксацион характеристикасига ва б. боғлиқ бўлади.



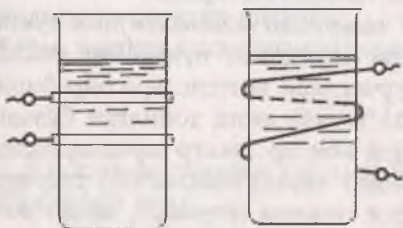
3.28-расм. HCl эритмасини NaOH билан юқори частотали титрлаш эгри чизиклари концентратсияга (а) ва ток частотасига (б) боғлиқлиги.

Титрлаш эгри чизикларида кескин бурилишлар камдан-кам ҳоллардагина олиниши мумкин. Кўпинча, эквивалентлик нуқта-сида синиш ўрнига бир меъёрада бурилиш ҳосил бўлади. Бундай ҳолларда эквивалентлик нуқтаси олинган эгри чизикнинг тўғри чизикли қисмларини давом эттириш йўли билан топилади.

Юқори частотали титрлашнинг кислота — асосли ўзаро таъсир, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан фойдаланишга асосланган усуллари кенг тарқалган. Бериладиган электр майдонининг частотаси ва эритма концентратсиясига боғлиқ равишда титрлаш эгри чизиклари турли шаклларда бўлиши мумкин (3.28-расм).

Ю.ч.т. эгри чизикларининг шакллари турли омилларга боғлиқ. Ўзгарувчан ток частотасини, текширилувчи эритма ва титрант концентратсиясини, ячейка турини турлича ўзгартириб, бу омилларнинг таъсир этиш хусусиятини олдиндан аниқлаб олиш керак.

Юқори частотали титрлаш қурилмалари одатдаги паст частотали кондуктометрия қурилмаларидан кўп жиҳатдан фарқланади.



3.29-расм. Юқори частотали ячейкалар.

Юқори частотали титрлашда текширилувчи эритмали ячейка конденсатор пластинкалари орасига ёки индукцион ғалтак ичига жойлаштирилади (3.29-расм).

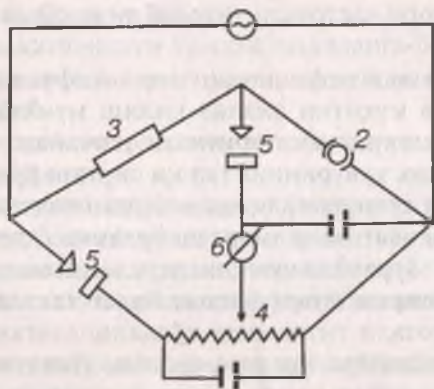
Шунга биноан, биринчи ҳолатдагиси конденсатор ячейкаси ёки сифимли ячейка, яъни C -ячейка, иккинчиси индуктив ячейка ёки L -ячейка деб аталади.

Юқори частотали титрлаш ячейкаларида электродлар текширилувчи эритмага тегиб турмайди, бу усулнинг муҳим афзалликларидан биридир. Электродларни ҳар қандай металдан тайёрлаш мумкин.

Титрлаш реакцияси натижасида ячейкада содир бўлувчи ўзгаришлар юқори частотали генератор ишлаш режимининг ўзгаришига олиб келади. Индуктив L ячейка ичига текширилувчи эритма солинган диэлектрикдан ясалган идиш бўлиб, индуктивлик ғалтагининг магнит майдонига жойлаштирилган тебраниш контури занжирига уланади. Магнит хоссасига эга бўлмаган текширилувчи ўтказувчан эритмада тоқлар пайдо бўлади. Бундай ячейкада титрлашда эритма таркибининг ўзгариши индуктивликнинг ўзгаришини юзага келтиради, бу эса микроамперометр ёрдамида қайд этилади (3.30-расм).

Сигимли C ячейкада чамбараксимон, тўғри тўртбурчак ёки юмалоқ электродлар текширилувчи эритма тўлдирилган шиша идишнинг деворларига тегиб туради. Электродлар ва уларга нисбатан симметрик жойлаштирилган электролит қатлами конденсаторнинг қопламасини ҳосил қилади, стакан деворлари эса диэлектрик вазифасини ўтайди. Конденсаторли C ячейкаларда эритмани титрлашда диэлектрик сингдирувчанликнинг ўзгариши натижасида генераторнинг ишчи частотаси ўзгаради, бу ўзгариш конденсатор воситасида аниқланади.

Ячейканинг турига қараб электр ўтказувчанликнинг реактив ташкил этувчиси юқори частотали режимда ишланганда сигим C ёки индуктивлик L нинг функцияси ҳисобланади.



3.30-расм. Юқори частотали титрлаш қурилмасининг схемаси:
1-ЮЧТ генератори; 2-ячейка; 3-доимий қаршилик; 4-ўлчаш кўприги;
5-тўғрилагич диодлари; 6-микроамперометрлар;

Сигимли ячейкалар электр ўтказувчанлиги паст, индуктив ячейкалар эса электр ўтказувчанлиги юқори бўлган эритмаларни анализ қилишда ишлатилади. Юқори частотали ўлчашларда ток манбаи сифатида юқори частотали лампали генераторлар ишлатиладиган схемалардан (ток частотаси схема турига қараб 0,1—40 МГц) фойдаланилади. Ўлчанувчи сигнал сифатида бутун занжирнинг электр ўтказувчанлиги (ёки қаршилиги) ёки унга боғлиқ параметр, масалан, электр токи хизмат қилади. Қайд этувчи мослама сифатида микроамперометрлар ёки даражаланган конденсаторлар ишлатилади. Юқори частотали титрлаш қурилмасининг схемаси 3.30-расмда тасвирланган.

Юқори частотали титрлаш усулида сувли ва сувсиз эритмалардаги ҳар қандай кимёвий реакциялардан — кислота-асосли ўзаро таъсир, оксидланиш-қайтарилиш, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш ва б. фойдаланиш мумкин.

Сувсиз эритувчилардан фойдаланиш анализнинг янги усуллари яратиш учун кенг имкониятлар яратади. Юқори частотали титрлаш муз сирка кислота — диметилформамид, диоксан — сув, ацетон — сув ва бошқа аралаш эритувчиларда олиб борилади. Муз сирка кислотада юқори частотали титрлаш усулида HNO_3 иштирокида перхлорат кислота — HClO_4 ни пиридин эритмаси билан ўзаро таъсири орқали аниқлаш, сульфат кислотани унга нисбатан 20 марта кўп фосфат кислота иштирокида титрлаш мумкин, бу эса фосфатлар ишлаб чиқаришда катта амалий аҳамиятга эга. Муз сирка кислотада алкалоидлар, антибиотиклар ва фармацевтика саноатининг бошқа маҳсулотлари титрланади.

Кам эрийдиган сульфатлар, кумуш галогенидлари ва бошқа чўкмаларнинг ҳосил бўлиши табиий сувлар ва саноат оқаваларида анионларни юқори частотали титрлаб аниқлашнинг асосини ташкил этади.

Юқори частотали титрлашнинг асосий афзаллиги бу усулда ҳар қандай агрессив муҳитни анализ қилиш мумкинлигидир, чунки электродлар текширилувчи эритмага тегмайди. Масалан, электродларни суюқлик қувурининг ташқи сиртига ўрнатиб, қувур ичидан оқиб ўтувчи суюқлик ҳақида исталган вақтда маълумот олиш мумкин. Юқори частотали титрлаш ёрдамида ҳар хил лойқа эритмалар, муаллақ заррачали суюқликлар, эмульсиялар, рангли эритмалар ва бошқаларни муваффақият билан текшириш мумкин.

Юқори частотали титрлашда қўлланиладиган реакция турига қараб титрлаш усуллари кислота-асосли, чўктириш, оксидланиш-қайтарилиш, комплекс ҳосил қилиш усулларига ажратилади.

Титрлаш эгри чизиқларининг шакли электр майдонига ва берилган эритманинг концентрациясига боғлиқ равишда ҳар хил бўлиши мумкин (3.28-расмга қ.).

Масалан:

HCl ва NaOH эритмаларининг концентрацияси

Концентрация

Ток частотаси

$C_{\text{HCl}}=0,02 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}}=0,2 \text{ M}$

1—5 мГц

$C_{\text{HCl}}=0,002 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}}=0,02 \text{ M}$

2—10 мГц

Юқори частотали титрлаш усули паст частотали кондуктометрик титрлаш каби танловчан эмас, шу сабабли аниқлашни 10^{-3} M чегарада олиб боришга имкон беради ва хатоси 2%.

Юқори частотали титрлашда электродлар аниқланадиган эритмага туширилмайди, шунинг учун бу усулнинг қуйидаги афзалликлари бор:

1. Электрод эритма билан кимёвий реакцияга киришмайди ва электродлар сифатида оддий металллардан (мис, рух, алюминий ва б.) фойдаланиш мумкин.

2. Бу усулда агрессив муҳитли, рангли моддаларни, ёғ, нефть ва бошқаларни титрласа бўлади.

3. Анализни узоқ масофадан олиб бориш мумкин.

Усулнинг асосий камчилиги — аппаратларнинг мураккаблиги ва қимматлигидир.

3.21-§.ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Кондуктометрик анализ усулининг моҳияти нимадан иборат?

2. Солиштирма, моляр ва эквивалент электр ўтказувчанликлар орасида қандай боғланиш бор?

3. Ионлар ҳаракатчанлиги қандай омилларга боғлиқ?

4. Бевосита кондуктометрия, унинг афзалликлари ва камчиликлари нимадан иборат?

5. Кондуктометрик титрлашни, титрлаш эгри чизиқларининг турларини айтиб беринг:

6. Юқори частотали титрлашнинг ўзига хос хусусиятларини таърифлаб беринг. Унинг кондуктометрик титрлашга нисбатан афзалликлари ва камчиликлари нимадан иборат?

7. Юқори частотали титрлашнинг принципиал схемасини тушунтириб беринг.

8. Юқори частотали ток таъсирида қандай типдаги қутбланиш содир бўлади?

9. Юқори частотали титрлаш паст частотали титрлашдан (кондуктометриядан) қандай фарқланади?

10. Юқори частотали титрлашнинг қандай турларини биласиз?

11. Ҳажмий типдаги ўлчаш ячейкасининг назарий асослари қандай?

12. Юқори частотали титрлашнинг қандай афзалликлари ва камчиликлари бор, қаерларда қўлланилади?

13. Юқори частотали усулда қандай ўлчаш ячейкалари қўлланилади? Уларнинг қўлланиш соҳаси?

14. Юқори частотали титрлашда қўлланиладиган ўлчаш ячейкаларининг схемасини чизиб кўрсатинг.

15. Юқори частотали титрлашда: а) кислота-асосли ўзаро таъсир; б) чўктириш; в) комплекс ҳосил бўлиш реакцияларидан фойдаланилганда қандай кўринишдаги эгри чизиқлар олинади?

16. Юқори частотали титрлашдаги эквивалентлик нуқтасини аниқлаш усулларини айтиб беринг.

17. Юқори частотали титрлаш нимага асосан классификация қилинган?

18. Титратор ТВ-6Л электр схемасини келтиринг.

19. ТВ-6Л ёрдамида титрлаш орқали кучли ва кучсиз кислота-ларни аниқлаш усулини айтиб беринг.

20. Юқори частотали титрлаш қаерларда қўлланилади?

21. Юқори частотали титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлаш усулларини айтиб беринг.

22. Юқори частотали титрлаш усулининг аппаратуралари нимага асосан классификация қилинган?

23. Юқори частотали титрлашда кучли ва кучсиз кислоталарнинг миқдорини ҳисоблаш формуласини келтиринг.

XVII б о б

ФИЗИК-КИМЁВИЙ АНАЛИЗНИНГ ОПТИК УСУЛЛАРИ

3.22-§. СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Спектрал анализ усули текшириладиган модданинг атоми ёки молекуласи электромагнит нурни чиқариш ҳодисасидан фойдаланишга ёки бу нурнинг улар билан ўзаро таъсирланишига (кўпроқ нурнинг ютилишига) асосланган.

Анализнинг спектрал усуллари группасига қуйидагилар киради: *эмиссион спектрал анализ* — текширилувчи модда нурларининг эмиссион спектрларини (нур тарқатиш ёки нурланиш спектрларини) ўрганишга асосланган физикавий усуллар. Бу нурлар кучли қўзғатувчи манбалар (электр ёйи, юқори вольтли учқун) таъсирида ҳосил бўлади. Бу усул модданинг элемент таркибини — айти нурлар таркибига қандай элементлар кирганлигини аниқлашга имкон беради.

Аланга спектрофотометрияси ёки аланга фотометрияси эмиссион спектрал анализнинг бир тури бўлиб, текшириладиган модда элементларининг заифроқ қўзғатиш манбалари таъсирида ҳосил бўлувчи эмиссион спектрларини текширишга асосланган. Бу усул текширилувчи намунада асосан ишқорий ва ишқорий-ер металллар, шунингдек галлий, индий, таллий, қўрғошин, марганец, мис сингари металлларнинг миқдори ҳақида фикр юритишга имкон беради.

Атом-адсорбцион спектрофотометрик анализ усули аланга газларида металл эркин атомларининг шу элементга хос тўлқин узунлигидаги ёруғлик энергиясини ютишига асосланган. Бу усулда эмиссион аланга фотометрияси усулида аниқлаб бўлмайдиган сурьма, висмут, селен, рух, симоб каби элементларни аниқлаш мумкин.

Адсорбцион спектроскопия моддаларнинг ҳар бирига хос бўлган ютиш спектрларини ўрганишга асосланган. У қуйидаги усулларга бўлинади:

Спектрофотометрик усул спектрнинг ультрабинафша, қўринувчи ва инфрақизил соҳаларида муайян тўлқин узунликда ёруғлик ютилишини ўлчашга асосланган.

Фотоколориметрик усул спектрнинг қўринувчи соҳасида нур ютилишини ёки ютилиш спектрини аниқлашга асосланган. Анализнинг люминесцент ёки флуоресцент усулида моддалар ультрабинафша нурлар билан нурлантирилганда улардан тарқалувчи қўринувчи нурларнинг интенсивлиги (флуоресценция) аниқланади.

Турбодиметрия рангсиз суспензиянинг қаттиқ заррачаларига ютиладиган нурнинг интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Нефелометрия суспензиянинг қаттиқ заррачалари томонидан қайтарилган ёки сочилган нурнинг интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Синдириш коэффициентини ўлчашга асосланган **рефрактометрия** усул, қутбланиш текислигининг айланишини ўрганишга асосланган **полярометрия** усуллар ҳам оптик анализ усулларига киради.

3.23-§. ЭМИССИОН СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Эмиссион спектрал анализ усуллари газсимон ҳолатдаги моддаларнинг атомлари ёки ионлари тарқатадиган нурнинг тўлқин узунлиги, интенсивлиги ва бошқа хоссаларини ўлчашга асосланган. Модда нур тарқатиши учун унга қўшимча энергия бериш талаб этилади. Бунда текшириладиган модданинг атом ва молекулалари қўзғалган ҳолатга ўтади. Улар дастлабки ҳолатига ўтганда нур тарзида ортиқча энергия чиқарали. Қаттиқ жисмлар ёки суюқликлар томонидан тарқатиладиган нурнинг хусусияти одатда моддаларнинг кимёвий таркибига деярли боғлиқ бўлмайди ва шунинг

учун анализда унга асосланиб хулоса чиқариб бўлмайди. Газларнинг нур тарқатиши эса текширилувчи намунанинг таркибига боғлиқ бўлади. Шу сабабли эмиссион анализда модданинг атом ва молекулаларини қўзғолган ҳолатга ўтказишдан олдин уни буғ ҳолатига ўтказиш керак. Намуна ёруғлик манбаига киритиб буғлатилади ва қўзғатилади. Ёруғлик манбалари сифатида юқори температурали аланга ёки турли хил электр зарядлардан: электр ёй, учкун ва б. фойдаланилади.

Эмиссион спектрал анализнинг турлари. Эмиссион спектрал анализ қуйидаги турларга бўлинади:

Визуал анализ. Намунадаги компонентларнинг сифат ва миқдорий таркиби кўринувчи спектрни бевосита кузатиш ёки кўзга кўринмайдиган нурланишни турли таъсирлар ёрдамида кўринувчи ҳолатга ўтказиб кузатиш орқали аниқланади.

Фотографик атом-эмиссион спектрал анализда спектр фотопластинка ёки плёнкага туширилади ва сўнгра сифат анализи қилинганда спектропроекторда кўрилади. Миқдорий анализларда эса микрофотометрлар воситасида модда таркибининг нисбий миқорлари аниқланади. Бунда чизиқларнинг нисбий интенсивлиги ва намунадаги элементларнинг концентрациялари орасидаги боғланишга асосланилади.

Фотоэлектрик анализда модда миқдори нурлантирилаётган иккита қабул қилгичнинг (аналитик жуфт) фототокларини алоҳида спектр чизиқлари билан таққослаш орқали аниқланади. Бунда натижа ўлчов асбобнинг шкаласида дарҳол кўринади ёки ўзиёзар мосламанинг лентасида ёзув тарзида олинади.

3.24-§. СПЕКТРАЛ СИФАТ АНАЛИЗИ

Эмиссион сифат анализи жуда сезгирлиги туфайли бегона моддалар, айниқса металлларнинг жуда оз миқдордаги қўшимчаларини ҳам осон аниқлаш имконини беради. “Спектрал тоза” деб баҳоланган препарат унинг юқори сифатли эканлигини билдиради.

Спектрал сифат анализи ҳар бир кимёвий элементнинг ўзига хос чизиқли спектр ҳосил қилиб нурланишига асосланган. Бунда аввал катта сезгирликни таъминловчи шароитда текширилувчи намунанинг спектри олинади. Сўнгра қатор спектр чизиқларини бири-бирига таққослаб, тўлқин узунликлари бўйича чизиқларнинг қайси элементга хослиги аниқланади. Бунда тўлқин узунлигини спектрал асбобнинг фокус текислигидаги ҳолати бўйича аниқлашни ва, аксинча, маълум тўлқин узунлиги бўйича спектрдаги чизиқни топишни ўрганиб олиш керак.

Спектрни визуал кузатишда спектр чизиқларининг ранглари-дан фойдаланиш катта ёрдам беради. Бунинг учун кузатилаётган ёки суратга олинган спектрни унинг атласдаги тасвири билан тақ-

қосланса бир хил чизиклар якқол кўринади. Таққослашда чизикларнинг нисбий интенсивлигига ва уларнинг орасидаги масофага эътибор бериш лозим.

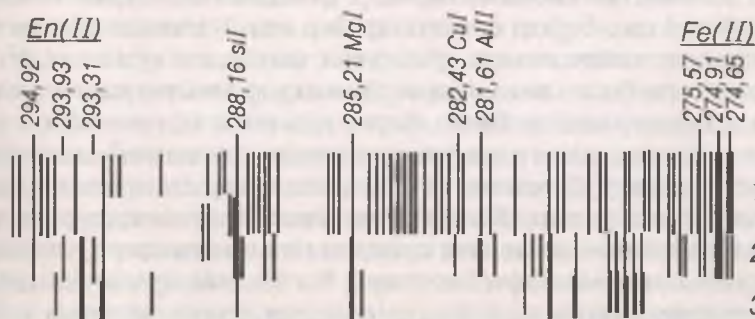
Чизиклар орасидаги мутлоқ масофалар спектрал асбобнинг чизикли дисперсиясига боғлиқ бўлади. Аммо спектрнинг кичик қисмлари учун нисбий масофалар, ҳатто агар спектрлардан бири диффракцион, иккинчиси эса призмали асбобда олинган бўлса ҳам, деярли ўзгармас бўлиб қолади. Чизикларнинг сони ва уларнинг мутлақ ҳамда нисбий интенсивлиги ўз навбағида спектрал аппаратнинг ва ёруғлик манбаининг параметрларига боғлиқ бўлади. Шунинг учун айниқса спектрда чизиклар сони кўп бўлганида спектрни атласда келтирилган спектр олинган шароитда ёки унга яқин шароитда олиш керак.

Барча оддий спектрларда алоҳида интенсив чизиклар ёки ўзига хос чизиклар гуруҳи якқол кўзга ташланади. Кўринадиган соҳадаги бу чизиклар ишқорий ва ишқорий-ер металлларга хосдир. Симобли кварц лампасининг нурланишидаги 546,7 нм ли равшан яшил ва 579,6 нм ли сариқ чизиклар симоб чизикларидир.

Миснинг ёйли спектрида яшил соҳада жуда равшан чизиклар гуруҳи кўринади. Спектрограммадаги 327,4 нм ва 324,5 нм ли иккита интенсив чизик мисга хос чизиклардир.

Мураккаб спектрларни аниқлаш анча қийинроқ бўлади. Агар текшириляётган спектрнинг ёнида таниш оддий спектрнинг тасвири туширилса, спектрни аниқлаш анча осонлашади. (3.31-расмга қ.).

Темир-магний қотишмасининг спектрларни текшириш, масалан, темирда озроқ марганец (чизиги 294,82 нм) ва алюминий (чизиги 284,61 нм) борлигини кўрсатади. Алюминий-магний қотишмасининг спектрида (2-спектр) 275,57 нм ва 274,65 нм ли чизиклар гуруҳига қараб темир борлигини, 282,43 нм ли чизик асосида мис ва анчагина кўп микдорда марганец борлигини (294,92—293,31



3.31-расм. Қотишманинг спектри:

1-темир чизиклари; 2-магний қотишмаси; 3-магний чизиклари.

ним ли чизиклар орқали) осон аниқланади. Алюминий-магний қотишмасининг спектрида (3-спектр) магний чизиклари яққол кўриниб туради.

Спектрал чизикнинг тўлқин узунлиги унинг муҳим хоссасидир. Тўлқин узунлигини билган ҳолда чизикни бошқа маълум чизикқа таққослаш, яъни спектрда уни қайси элемент ҳосил қилганини аниқлаш мумкин.

Спектрда элементга хос чизикларнинг йўқлиги текширилувчи намунада шу элемент мутлақо йўқлигига тўлиқ далил бўла олмайди. Унинг концентрацияси айти текшириш шароитида уни аниқлаш учун етарли бўлмаслиги ҳам мумкин. Шу сабабли сифат анализининг натижалари ишончли бўлишини таъминлаш учун муайян усулда ҳар бир элементнинг қанча миқдори уни аниқлаш учун етарли бўлишини тахминан бўлса ҳам билиш керак. Спектрал сифат анализи ёрдамида 80 дан ортиқ элементни аниқлаш мумкин. Спектрал сифат анализи усуллари билан турли элементларни аниқлаш чегараси кенг оралиқда: $10^{-2}\%$ дан (Hg, Os, U...) $10^{-5}\%$ гача (Na, B, Bi ва б.) бўлади.

Эмиссион сифат анализидан қотишмалар, минераллар, рудалар, тоғ жинсларининг намуналари таркибини аниқлашда фойдаланилади. Бунда тўлиқ сифат анализи ўтказилиб, сўнгра миқдорий анализ — кимёвий ёки спектрал анализ ўтказилади. Спектрал сифат анализидан металл ва қотишмаларни маркалаш, фойдали қазилмалар конининг чегараларини белгилаш ва кўпгина бошқа мақсадларда ҳам фойдаланилади.

3.25-§. МИҚДОРИЙ СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Миқдорий спектрал анализ амалиётда XX асрнинг бошларидан қўлланила бошланди, бунда анализ учун спектрал чизикларнинг нисбий интенсивликларидан фойдаланиш биринчи марта таклиф этилди. Бошқа шароитлар бир хил бўлганида спектр чизикларнинг интенсивлиги қўзғатувчи манбадаги қўзғолган атомлар миқдори билан аниқланади; бу миқдор элементнинг намунадаги концентрацияси билан бирга қўзғатиш шароитларига ҳам боғлиқ. Қаттиқ ҳолдаги намуна компонентини плазма ҳолига ўтказиш суюқланиш, буғланиш ва сублимация жараёнларининг содир бўлиши билан боғлиқ. Плазманинг таркибига температура ва намунадаги компонентларнинг суюқланиш иссиқликлари, уларнинг диффузияланиш коэффициентлари, буғ босими, қўзғотиш манбанинг температураси ва бошқа омиллар таъсир кўрсатади. Шу сабабли плазмадаги модданинг таркиби бошланғич зичланган намунанинг таркибидан анчагина фарқ қилади. Қўзғотиш шароитларининг етарлича барқарор эмаслиги плазманинг таркиби ва тем-

пературасининг ўзгаришига сабаб бўлади ва спектр чизиқларининг интенсивлиги ўзгаришига, демак, анализ натижаларининг турлича чиқишига олиб келади. Қўзғотиш манбаи барқарор ишлаб турганида спектр чизиқлари интенсивлигининг намунадаги элементнинг концентрациясига боғлиқлиги қуйидаги тенглама орқали тақрибий аниқланади:

$$I = a' \cdot a'' \cdot C = a \cdot C^*$$

Бу ерда a — мутаносиблик коэффициент, у қўзғотиш ва кейинги ўтишларни белгиловчи a' ва a'' константаларга мос келади ҳамда заряд параметрларига, модданинг плазма ҳолига ўтиш шароитларига боғлиқ бўлади.

a — қўзғатиш манбаининг ишлаш режимига, барқарорлигига, температурага боғлиқ коэффициент.

ϵ — қўзғатилган атомлар томонидан ёруғлик квантларининг ютилишини ҳисобга оладиган нур ютиш коэффициенти.

Тажрибада кузатиловчи боғлиқликларни Ломакин тенгламаси яхши ифодалайди:

$$I_{\text{нам}} = a \cdot C_{\text{нам}}$$

Бунда нур ютиш коэффициенти ϵ концентрацияга боғлиқ бўлади.

Миқдорий спектрал анализ амалиётида, одатда, алоҳида чизиқнинг интенсивлигидан эмас, балки турли элементларга мансуб бўлган иккита спектр чизиқлари интенсивликларининг нисбатидан фойдаланилади. Шундай қилиб, элементнинг концентрацияси билан боғлиқ бўлган хосса тарзида аниқланувчи элемент чизиғи интенсивлигининг айни спектрдаги бошқа элемент чизиғининг интенсивлигига нисбатидан фойдаланилади.

Аниқланувчи элемент чизиғи одатда аналитик чизиқ деб аталади ва унинг интенсивлиги I_a билан белгиланади, баъзан аралашма чизиғи ҳам дейилади ва интенсивлиги $I_{\text{ар}}$ билан белгиланади. Иккинчи чизиқ одатда таққослаш чизиғи дейилади ва у интенсивликлар нисбати фақат аниқланувчи модда концентрациясига боғлиқ, лекин қўзғотиш шароитига боғлиқ бўлмайдиган қилиб танланади. Баъзан текшириловчи намунага ички стандарт, яъни спектр чизигидан таққослаш чизиғи тарзида фойдаланиладиган элемент киритилади. Таркибида бирор элементнинг миқдори қўп бўладиган намунани анализ қилишда таққослаш чизиғи сифатида одатда шу элементнинг спектр чизиғи танланади. Масалан, пўлатни анализ қилишда таққослаш чизиғи сифатида темир спектрининг чизигидан фойдаланилади. Таққослаш чизиғининг интенсивлиги I_t билан, агар чизиқ негизга мансуб бўлса, уни негиз чизиғи деб атаб $I_{\text{нег}}$ билан белгиланади.

Бу ҳолда аналитик чизиқ ва негиз чизиғи учун Ломакин тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$I_{\text{нам}} = a \cdot C_{\text{нам}}^b$$

$$I_{\text{нег}} = a \cdot C_{\text{нег}}^{b'}$$

ёки уларнинг нисбатлари:

$$\frac{I_{\text{нам}}}{I_{\text{нег}}} = \frac{a' \cdot C_{\text{нам}}^b}{a'' \cdot C_{\text{нег}}^{b'}} = \frac{a' \cdot C_{\text{нам}}^b}{a'' \cdot C_{\text{нам}}^{b'}} \cdot C_{\text{нам}}^{b'} = a \cdot C_{\text{нам}}^b$$

Бу тенглама интенсивликлар нисбати ҳам элементнинг намунадаги концентрациясига мутаносиблигини кўрсатади. Бу миқдорий спектрал анализ усулларининг асосий тенгламасидир.

Модданинг концентрацияси билан спектр чизиқларининг интенсивлиги орасидаги боғлиқлик амалда эталонлар ёрдамида топилadi. Кимёвий таркиби аниқ маълум бўлган моддалар ва материалларнинг намуналари *эталон* дейилади. Эталонларга қуйидаги қатъий талаблар қўйилади: 1) таркиби, тайёрланиши, ишланиши, шакли ва бошқа кўрсаткичлари бўйича эталонлар айна хом ашё ёки маҳсулотларнинг текшириладиган намуналарига тўла мос келиши керак; 2) эталонлар ўзининг кимёвий таркиби ва тузилиши бўйича мутлақо бир жинсли бўлиши лозим; 3) эталонларнинг кимёвий таркиби турли аналитик усулларда ва турлича лабораторияларда бир-бирига дахлсиз равишда текширилганда бир хил натижа олиниши зарур.

Лабораторияда таркибидаги аниқланувчи элементнинг миқдори турлича бўлган эталонлар тўплами бўлиши зарур. Эталонлардаги элементлар концентрацияларининг оралиғи анализ қилинадиган намуналардаги концентрациялар оралиғига тенг ёки ундан озгина ортиқроқ бўлиши керак.

Фотографик усул. Ҳозирги кунда қайд қилишнинг фотографик усули энг кўп қўлланувчи усуллардандир. У эмиссион миқдорий анализ учун зарур бўлган қатор афзалликларга эга: 1) кўп сонли элементларни бир вақтнинг ўзида аниқлаш мумкин; 2) бутун экспозиция давомида спектр чизиқлари интенсивликларини ўртачалаштириш мумкин; 3) анализнинг жуда сезгир бўлиши таъминланади. Булардан ташқари, фотографик қайд этишда бир текширилувчи объектдан иккинчисига ўтишда асбобни қайтадан мослаш мутлақо талаб этилмайди.

Даражалаш графиклари. Текширилувчи элементнинг концентрацияси ва спектр чизиқларининг интенсивликлари ёки уларнинг қорайиши орасидаги тажриба йўли билан топилган боғлиқликни турли усуллар билан ифодалаш мумкин. Улардан энг қулайи даражалаш графиклари тузиш усулидир. Бунинг учун абсциссалар ўқига концентрация логарифмини, ординаталар ўқига эса интен-

сивлик логарифмини қўйиб чиқиқли график олинали, бу даража-
лаш графиги дейилади. Унинг тенгламаси қуйидагича:

$$\lg I = \lg a + b \lg C$$

3.26-§. АТОМ-ЭМИССИОН АЛАНГА ФОТОМЕТРИЯСИ

Аланга фотометрияси модданинг кимёвий таркибини аниқлаш-
да қўзғолган атом ёки молекулалар чиқарган нур оқими интен-
сивлигини аниқлашга асосланган. Аланга фотометриясида элемент-
ларни қўзғатиш газ горелкасидан фойдаланилади. Спектрни қўзға-
тиш манбаи ҳар хил аланга бўлиб, атомларнинг энергия даражасига
қараб тақсимланиши (концентрацияси) Больцман формуласи би-
лан аниқланади:

$$N_m = N_0 \cdot g_m / g_0 \cdot e^{-E_m / K T}$$

бу ерда: N_m — қўзғалган ҳолатдаги атомларнинг концентрацияси,
 N_0 — нормал ҳолатдаги атомнинг концентрацияси,
 g_0, g_m — нормал ва қўзғалган ҳолатдаги статик масса
 E_m — атомнинг қўзғалган ҳолатдаги энергияси,
 K — Больцман доимийси $K = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/°К,
 T — аланганинг абсолют температураси, °К.

Плазмадаги элемент атомининг қўзғалгандаги концентрация-
си маълум бўлса, қўзғалган атом спектр чизиғининг интенсивлиги
қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$I_m = h \cdot V_m \cdot A_m \cdot N_m$$

бу ерда A_m — электроннинг бир хил даражадан бошқасига ўтиш
эҳтимоли. Больцман формуласидан фойдаланиб, шундай ёзиш
мумкин:

$$I_m = h V_m \cdot A_m \cdot g_m / g_0 \cdot N_0 \cdot e^{-E_m / K T}$$

Формуладан кўриниб туриптики, спектр чизиқларининг ин-
тенсивлиги асосан қўзғалган энергия даражасига E_m , эркин атом-
ларнинг концентрациясига N_0 , температура T ва ўтиш эҳтимоли
 A_m га боғлиқдир.

Температура ва бошқа қўзғатувчи шароитлар ўзгармас бўлган-
да спектр чизиғининг интенсивлиги соддалаштирилган формула-
дан аниқланади:

$$I_m = D N_0$$

бу ерда D — формуладаги N_0 дан бошқа қўпайтувчиларни бирлаш-
тиради.

Агар ёрдамчи жараёнлар содир бўлмаса, алангадаги эркин атомлар сони N_0 эритмадаги элементларнинг концентрацияси C га муносабати бўлади:

$$N_0 = a \cdot C$$

Шундай қилиб, спектр чизиқларининг интенсивлиги эритмадаги элементларнинг концентрацияси орасидаги боғланишни эмпирик аниқлашга имкон беради. Концентрациянинг боғланиши тажрибада Ломакин тенгламаси билан яхши ифодаланади:

$$I = a \cdot C^e$$

бу ерда a — нурланиш хоссасига ва намунага боғлиқ коэффициент;

e — қўзғалган атомнинг квант нури ютишини характерлайдиган коэффициент.

Аланга фотометрияси эмиссион спектрал анализнинг бир тури бўлиб, унда спектрларни қўзғотиш манбаи сифатида турли аралашмалар: ацетилен-ҳаво, ацетилен-кислород, пропан-ҳаво, пропан-кислород, водород-ҳаво ва б. алангасидан фойдаланилади. Аланга фотометрияси элементларнинг атомлари томонидан алангада ёруғлик энергиясининг тарқатилиши (эмиссион усул) ёки ютилишига (абсорбцион усул) асосланган анализ усулидир. Аланга температураси анча юқори бўлгани сабабли бундай алангаларда осон ёки ўртача ионланувчи элементлар — ишқорий ва ишқорий-ер металлари, галий, индий, магний, марганец, кобальт, мис, қумуш ва бошқалар нур ажратади. Аланга температураси ортиши билан нурланувчи элементларнинг сони ортиб боради. Пропан — ҳаво, ёритувчи газ — ҳаво сингари аралашмаларнинг пастроқ температурали алангаларида фақат ишқорий ва ишқорий-ер металлари нурланади. Температура юқори бўлмаганлиги туфайли нурланиш спектрлари оз сонли спектр чизиқларидан ташкил топади. Бу эса элементларга хос нурланишни ёруғлик филтрлари воситасида ажратиб олишга ва арзон спектрал асбоблардан — аланга фотометрларидан фойдаланишга имкон беради. Эмиссион спектроскопиядаги ҳар қандай асбоб сингари фотометрияда ҳам қўзғотиш манбаи (горелка алангаси), дисперсловчи элемент (одатда, ёруғлик филтри) ва ёруғлик қабул қилувчи мослама (одатда фотоэлемент) бўлади.

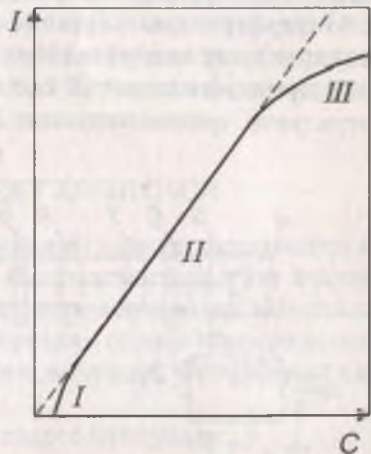
Аниқланувчи элементлар плазмага аэрозол ҳолатида киритилади, намуна эритмаси сиқилган оксидловчи (ҳаво, кислород) билан пуркалганда аэрозол ҳосил бўлади. Эритмани пуркаш пайтидан қўзғотилган атомларнинг нурланиш пайтигача мураккаб жараёнлар содир бўлади. Пуркашда ҳосил бўлувчи “суяқлик-газ” аэрозоли ёритувчи буғланиб кетганидан кейин “қаттиқ модда —

газ” аэрозолига айланади. Сўнгра тузнинг қаттиқ заррачалари бугланади ва молекулалари диссоциланади. Баъзи ҳолларда бу иккала жараён бир вақтнинг ўзида содир бўлиши мумкин. Бу туркум жараёнлар бир томонга йўналган, яъни қайтмас бўлади. Аниқланувчи элемент атомлари кейинчалик гидроксил радикаллари, кислород атомлари, галоген атомлари билан ўзаро таъсирлашуви ёки ионланиши мумкин. Ҳосил бўлган, таркибида металл атомлари бор радикаллар ўз навбатида чизиқли спектрлар чиқариши мумкин. Аланга плазмасидаги қўзғотилган молекулалар ёки радикаллар билан тўқнашиши натижасида металлларнинг эркин атомлари ҳам қўзғотилади. Бу жараёнларнинг ҳар бири турли алангалар, металл тузлари ва эритувчилар учун турли даражада содир бўлади.

Барқарор шароитда спектр чизиқларининг интенсивлиги элементнинг алангага киритилган атомлари миқдорига ёки текширилувчи эритмадаги металл тузнинг концентрациясига мутаносиб бўлади. Аммо амалда бундай боғлиқлик алангада ўз-ўзидан ютилиш, ионланиш ва термик барқарор бирикмалар ҳосил бўлиш жараёнлари туфайли бузилиши мумкин. 3.32-расмда спектр чизиқлари интенсивлигининг эритмадаги элементнинг концентрациясига боғлиқлиги ифодаланган.

Эритмада аниқланадиган элемент ўртача миқдорда бўлганида бу боғланиш тўғри чизиқли бўлади. Эритмадаги элемент миқдори катта бўлганида плазмада атомлар эмиссиясининг ўзидан-ўзи ютилиш таъсири сезилади ва бу ҳолда спектр чизигининг интенсивлиги элементнинг эритмадаги концентрациясининг квадрат илдиздан чиқарилган қийматига мутаносиб бўлади. Эритмадаги элементнинг концентрацияси жуда кичик ва плазманинг температураси юқори бўлганида атомларнинг ионланиш жараёни юзага келади ва спектр чизигининг нурланиш интенсивлиги концентрация квадратига мутаносиб бўлади. Иккала ҳолда ҳам даражалаш графиги эгри бўлади.

Аланга температурасида мувоzanат қарор топиш жараёнлари содир бўлиб, натижада таркибида аниқланувчи элемент бор молекула ва радикаллар ҳосил бўлади. Бундай бирикмаларнинг бар-

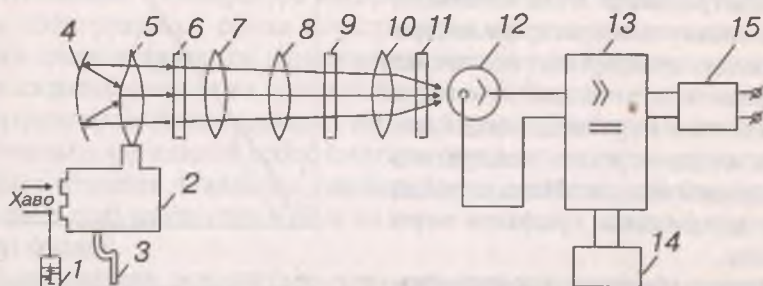


3.32-расм. Атом нурланиш спектрал чизиги интенсивлигининг элемент концентрациясига боғлиқлиги:

1-ионланишнинг таъсир этиш чегараси;
2-тўғри пропорционал таъсир этиш чегараси;
3-ўз-ўзидан ютилишнинг таъсир этиш чегараси.

қарорлиги уларнинг аланга температурасида диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Аланга шароитида энг термик барқарор бирикмаларга ишқорий-ер металланинг, уран, лантан, бор, титан ва баъзи бошқа элементларнинг оксидлари киради. Баъзи ҳолларда аланга спектрида элементнинг фақат молекуляр чизиқлари ни кўриш мумкин. Масалан, “ацетилен — ҳаво” аралашмаси алангасида CaO нинг диссоциланиш даражаси бор-йўғи 4,7% ни ташкил этади. Металлларнинг нурланиш интенсивлиги эритмаларнинг анион таркиби ўзгаришига жуда сезгир бўлади ва кўпчилик ҳолларда (органик анионлар ҳисобга олинмайди) интенсивликнинг пасайиши — “анион эффекти” содир бўлади. Металлларнинг нурланиши ни фосфат ва сульфат анионлари кескин пасайтиради. Эритмада анионлар концентрацияси катта бўлганида аэрозолнинг қаттиқ заррачаларидан металлларнинг буғланиши қийинланади. Бу эса уларнинг нейтрал атомларининг аланга плазмасидаги концентрацияси пасайишига олиб келади. Киритилган анионлар — сульфат ва фосфат ионлари алангада кальций билан барқарор, кам учувчан $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тузи сингари бирикмаларни ҳосил қилади. Ишқорий-ер металлларининг нурланишига катионлар ҳам сўндирувчи таъсир кўрсатиши мумкин. Хусусан, алюминий алюминатлар $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ ва $\text{Sr}(\text{AlO}_2)_2$ ҳосил қилиши туфайли кальций ва стронцийларнинг нурланиши ни сўндиради. Аланга фотометриясидаги текшириш натижаларига анион ва катионларнинг салбий таъсирини йўқотиш анча қийин масала бўлиб, ҳозиргача ҳам узил-кесил ҳал этилмаган.

Интерференцион ёруғлик фильтри бор аланга фотометрлари аналитик кимё амалиётида энг кўп ишлатилади. Бундай фотометрнинг принципиал оптик схемаси 3.33-расмда келтирилган. Текширилувчи эритма пуркагич 2 да сиқилган ҳаво ёрдамида пурка-



3.33-расм. Алангали фотометрнинг принципиал схемаси:

- 1-текшириладиган эритма; 2-пуркагич; 3-нов; 4-рефлектор; 5-аланга;
- 6-диафрагма; 7, 8-конденсаторлар; 9-интерференцион ёруғлик фильтри;
- 10-линза; 11-химия шишаси; 12-фотоэлемент; 13-кучайтиргич;
- 14-микроамперметр; 15-ток бериш блоки.

лади ва аланга 5 га аэрозол ҳолида киритилади. Аэрозолнинг йирик томчилари пуркагич деворларида йиғилади ва нов 3 орқали чиқариб юборилади. Барқарор майда дисперсланган аэрозол ёнувчи газ билан аралашиб, аланга томон тортилади. Аланганинг тўғри ва рефлектор 4 да қайтарилган умумий нурланиши диафрагма 6 ва конденсаторлар 7, 8 орқали интерференцион ёруғлик фильтри 9 га тушади; унда ажратилган нурланиш конденсатор 10 да даста ҳолида йиғилади ва ҳимояловчи шиша 11 дан ўтиб, фотоэлемент катодига ёки фото кўпайтгич 12 га тушади. Кучайтиргич 13 дан чиққан электр сигнали микроамперметр 14 стрелкасини оғдиради. Таъминлаш блоки 15 да автокомпенсацион стабилизаторлар ва кучланишни ўзгартирувчилар жойлаштирилган.

Компьютерлар билан таъминланган спектрофотометрлардан кенг қўламда фойдаланилади, бу эса анализни тез бажаришга ва уни автоматлаштиришга имкон беради. Бир неча фотоэлементи ва ёруғлик фильтрлари бор кўп каналли фотометрлар ҳам ишлаб чиқилган ҳамда улардан муваффақиятли фойдаланилмоқда. Бу асбоблар бир вақтнинг ўзида бир неча элементни аниқлашга имкон беради. Ёруғлик фильтрли фотометрларнинг танловчанлиги спектрофотометрларникига нисбатан анчагина кам. Спектрометрларда нурланиш монохроматор тирқишидан чиқади, чунки улар бошқа элементларнинг яқин жойлашган чизиқлари ёки полосаларининг нурланишини ўтказди. Микдорий аниқлашлар даражалаш графиги ёки қўшимчалар усули билан олиб борилади. Аланга фотометриясида элементларни аниқлашнинг паст чегаралари жуда кичик (ишқорий металллар учун — 0,001 мкг/мл гача, бошқалари учун 0,1 мкг/мл). Унинг хатолиги 1—3%. Аланга фотометриясининг афзалликларидан бири унинг тезкорлигидир.

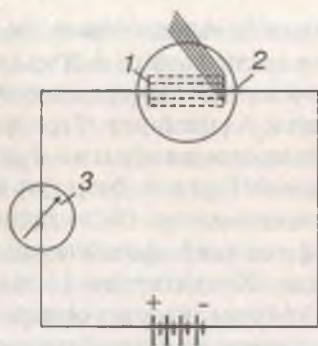
3.27-§. ФОТОЭФФЕКТ ҲОДИСАСИ

Фотоэлементлар ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантириб берувчи қурилмалардир. Фотоэлементларнинг ишлаши фотоэффект ҳодисасидан фойдаланишга асосланган. Моддалардаги элементларнинг атомларидан ёруғлик оқими таъсирида электронлар ажралиб чиқиши *фотоеффект* дейилади. Фотоэффект икки хил: ташқи ва ички бўлади.

Фотоэффект куйидаги қонуниятларга бўйсунди:

1) ёруғлик оқими интенсивлигининг ортиши билан фотоэффект қиймати ортади: 2) фотоэффект намуна фақат маълум тўлқин узунлигидаги ёруғлик нури билан ёритилгандагина содир бўлади (фотоеффектнинг қизил чегараси).

Фотоэффект содир бўлиш схемаси 3.34-расмда кўрсатилган. Агар сийраклаштирилган газ муҳитига қўйилган иккита металл плас-



3.34-расм. Фотоэффект ҳосил бўлиш схемаси.

тинкага потенциаллар айирмаси берилса, занжирда ток ҳосил бўлмайди (гальванометр стрелкаси қўзғалмайди), чунки сийраклаштирилган газдан электронлар ўтмайди. Аммо катодга ёруғлик туширилса, унинг юзасидан электронлар чиқа бошлайди ва анодга томон ҳаракатланади. Натижада занжирда гальванометрда қайд этиладиган ток пайдо бўлади.

Ёруғлик нури турлича катталиқдаги энергия квантлари оқимидир. Бундай нур металл юзасига тушганида энергия квантлари атомларга ютилади ва атомларнинг ички энергияси ортади. Бунинг натижасида атомнинг электронлари юқориюқ энергетик даражаларга ўтади. Агар квант энергияси етарли даражада катта бўлса, электрон ядрога тортилиш кучини енгиб, металл юзасини тарк этади. Бу *ташқи фотоэффект* дейилади.

Ҳар бир металлдан электронини тортиб олиш учун энергия квантининг маълум минимал қиймати зарур бўлади. Энергия квантининг бундай минимал қийматига маълум тўлқин узунлиги мос келади. Бундай тўлқин узунлиги чегара бўлиб, ундан юқорида ёруғлик металлдан электронларини ажратиб чиқара олмайди ва фотоэффект вужудга келмайди. Ана шу тўлқин узунлиги *фотоэффектнинг қизил чегараси* дейилади. Унинг қийматлари турли металллар учун турлича бўлади.

Агар ёруғлик нурининг тўлқин узунлиги фотоэффектнинг қизил чегарасидан кичикроқ бўлса, фотоэлемент занжирида ток пайдо бўлади ва унинг кучи нур оқимининг кучига мутаносиб бўлади:

$$i = kI$$

бунда i — фототок, I — тушувчи ёруғлик интенсивлиги.

Тузилиш нуқтаи назаридан фотоэлементлар ташқи фотоэффектли, ички фотоэффектли ва бекитувчи қатламли фотоэлементларга бўлинади.

Ташқи фотоэффектли фотоэлемент (3.35-расм) шиша колба 3 га туширилган фотокатод 1 ва анод 2 дан ташкил топган (фотоэффект ҳодисасига қ). Ташқи фотоэффектли фотоэлементлар қатор афзалликларга эга: ёруғлик оқими интенсивлигининг катта оралиғида фототок кучи ёруғлик оқимининг интенсивлигига мутаносибдир. Бундай фотоэлементлар температуранинг ўзгаришига анчагина барқарор бўлади. Улар бир меъёрда ишлайди, ёруғлик ўзгаришидан тез таъсирланади, сезгирлиги юқори эмас, лекин ички қаршилиги катта бўлгани сабабли бу фотоэлементларни кучайтириш схемаларига

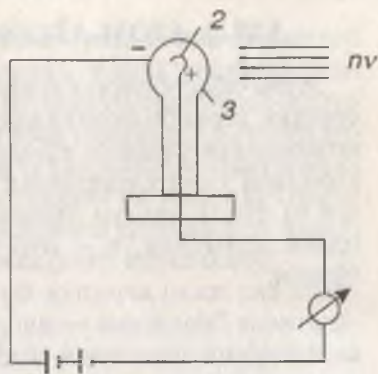
улаш мумкин. Бу турдаги фотоэлементларнинг камчиликлари тузилишининг мўртлиги ва уларда қоронғулик токи мавжудлигидир.

*Ички фотоэффект*ли фотоэлементлар баъзи ярим ўтказгичлар қаршилигининг ёруғлик таъсирида камайишига асосланган. Одатда ярим ўтказгичлар сифатида селен ёки таллий сульфиди ишлатилади. Бу фотоэлементлар учун фототокнинг умумий кучи ёруғлик оқимининг интенсивлигига мутаносиб эмас; уларнинг спектр хараakterистикалари спектрнинг инфрақизил соҳаси томон кучли силжиган бўлади. Ички фотоэффектли фотоэлементлар анчагина инерцияли ва температура коэффициентлари катта бўлади. Бу камчиликлари сабабли фотоқаршиликлардан кўп фойдаланилмайди.

*Бекитувчи қатлам*ли фотоэлементларда ярим ўтказгичнинг ички фотоэффектидан ва ярим ўтказгич билан металл ёки иккита ярим ўтказгич чегарасида ҳосил бўлувчи бекитувчи қатламнинг жўмрак эффектидан фойдаланилади.

Бекитувчи қатлам электронларни амалда фақат бир йўналишда ўтказди, тескари йўналишда эса ўтказмайди. Кўзғатилган электронлар бекитувчи қатлам орқали ўгиб кетиши мумкин, бунда потенциаллар айирмаси вужудга келади. Ярим ўтказгичнинг олтин пардаси билан туташуш чегарасида бир томонлама ўтказувчи юпқа қатлам ҳосил бўлади, у “бекитувчи қатлам” дейилади. Бу қатлам электронларни ярим ўтказгичдан қопловчи олтин пардага бемалол ўтказди, аммо олтин қатлампдан ярим ўтказгич томон ўтишга интилувчи электронларга катта қаршилиқ кўрсатади. Натижада ярим ўтказгич билан қопловчи олтин парда чегарасида потенциаллар айирмаси юзага келади ва ташқи занжирда унга кетма-кет уланган гальванометрда қайд этилувчи электр токи ҳосил бўлади. Қулайлик учун ярим ўтказгич одатда, металл тагликка жойлаштирилади. Бекитувчи қатламли фотоэлементларнинг ўзига хос хусусияти ёруғлик таъсирида, ташқи кучланиш манбаи иштирокисиз ток ҳосил қилишидир.

Бекитувчи қатламли фотоэлементларнинг афзалликлари уларнинг ниҳоятда сезгирлиги, спектрнинг кенг оралиғида ишлаши ва тузилишининг соддалигидир. Асосий камчиликлари: ёруғлик хараakterистикаларининг чизиқли бўлмаслиги, фототокнинг температурага сезиларли даражада боғлиқлигидир.



3.35-расм. Ташқи фотоэффектли фотоэлемент.

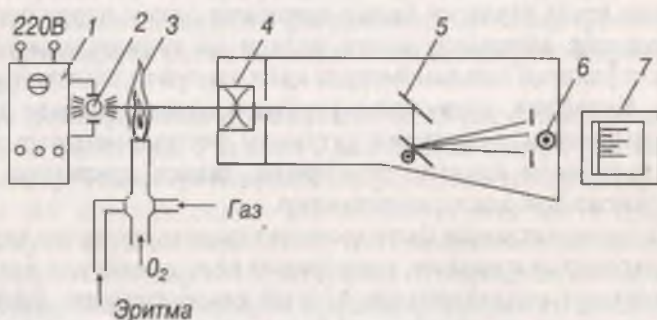
3.28-§. АТОМ-АБСОРБЦИОН СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Атом-абсорбцион спектрал анализ муайян тўлқин узунликдаги ёруғлик таркибида аниқланувчи элемент бор алангадан ўтганида ютилишини ўлчашга асосланган. Нур ютиш алангадаги элемент атомлари электронларининг юқорироқ энергетик поғоналарга ўтиши ва бунда маълум энергияли ёруғлик квантларини — $h\nu$ (h — планк доимийси, ν — нур частотаси) ютиши натижасида содир бўлади:

$$\nu = \frac{E_{AX} - E_A}{h}$$

Бунда E_{AX} ва E_A — атомнинг қўзғотилган ва нормал ҳолатлардаги энергияси. Атом қўзғотилганида энергетик ҳолатининг ўзгариши унинг асосий энергетик ҳолатига нисбатан энг яқин поғонага ўтишидан иборат бўлади, дейиш эҳтимолга жуда яқиндир. Бу *резонанс ўтиш* дейилади. Агар қўзғотилмаган атомга унинг резонанс частотасига тенг частотали нурланиш йўналтирилса, атомлар нур квантларини ютади ва нурланиш интенсивлиги камаёди. Бундай ҳодисалардан фойдаланиш атом-абсорбцион спектроскопиянинг физик асосини ташкил этади. Агар эмиссион спектроскопияда модданинг концентрацияси қўзғотилган атомлар сонига тўғри мутаносиб бўлган ёруғлик интенсивлигига боғлиқ бўлса, атом-абсорбцион спектроскопияда аналитик сигнал (нурланиш интенсивлигининг камайиши) қўзғотилмаган атомлар сонига боғлиқ бўлади.

Атом-абсорбцион спектрографда (3.36-расмда) стандарт спектрал лампа 2 бўлади. Унинг ичи бўш катоди 4 даги текширилувчи элемент ва юқори частотали майдон генератори 1 воситасида қўзғотилади. Бунда лампа тарқатадиган нурланиш интенсивлиги ўзгармас ва маълум тўлқин узунлигига эга бўлади. Стандарт лампанинг



3.36-расм. Атом-абсорбцион спектрографнинг схемаси.

ёғдуси газ горелкаси 3 алангасидан ўтиб (унга текшириляётган эритма киритилган) спектрографга тушади, у ерда диффракцион тўр 5 билан спектрга ажратилади ва бу спектр ёруғликни қабул қилувчи 6 да қайд қилинади ҳамда ўзи ёзар мослама 7 да белгилаб олинади. Стандарт лампанинг спектри газ горелкаси алангасидан ўтганда элементга ёруғлик квантлари ютилиши натижасида спектр маълум миқдорда хиралашади ва хиралашиш даражасига қараб, аниқловчи элементнинг миқдори ҳақида фикр юритилади.

Атом-абсорбцион анализ амалиётида кўпинча икки хил алангадан: “ҳаво-ацетилен” ва “азот (I)-оксид — ацетилен” алангаларидан фойдаланилади. Биринчи турдаги алангадан ишқорий ва ишқорий-ер металлари, шунингдек хром, темир, кобальт, никель, магний, молибден, стронций, нодир металллар кабиларни аниқлашда фойдаланилади.

Ацетилен билан азот (I) оксиди алангасининг температураси “ацетилен — ҳаво” алангасиникидан деярли 900°C юқори бўлади. Шу билан бирга бу аланга олди қисмининг тарқалиш тезлиги катта бўлмайди. Натижада унда анча кўпроқ элементлар ва бирикмаларнинг атом ҳолига ўтишига шароит туғилади. Аланга атом-абсорбцион анализда фойдаланиладиган тўлқин узунликларининг бутун ораллигида (190—856 нм) жуда шаффоф бўлади. Аланганинг асосий камчилиги — унинг кучли нурланиши ва кўпчилик элементларни кучли ионлантиришидир.

Алангада эркин атомларнинг ҳосил бўлиши жуда кўп жараёнларнинг — текширилувчи намуна эритмасидан аэрозол ҳосил бўлиши, аэрозол томчиларидан эритувчининг буғланиши, аэрозол қаттиқ заррачаларининг буғланиши, молекулаларнинг атомларга диссоциаланиши, атомларнинг кўзготилиш ҳамда ионлашиш жараёнлари биргаликда таъсир этишининг натижасидир. Алангадаги радикаллар, анионлар кислород ва углерод атомлари билан реакцияга киришиб, янги бирикмалар ҳосил қилиш жараёнлари ҳам эркин атомлар пайдо бўлишига таъсир этади.

Атом-абсорбцион усулнинг кўпчилик турларида текширилувчи намунани аввал эритмага ўтказиш талаб этилади. Эритувчилар сифатида сув, минерал кислоталар, уларнинг аралашмалари, органик эритувчилар ва бошқалардан фойдаланилади. Барча ҳолларда ҳам тарозиди тўғриб олинган намунадаги аниқланувчи элементни эритмага тўла ўтказиш талаб этилади.

Атом-абсорбцион усулда миқдорий анализ стандарт эритмалар асосида тузилган даражалаш графиклари ёрдамида бажарилади. Стандарт эритмалар кўпинча тегишли металлларнинг тузларидан тайёрланади. Бунда кераксиз эффектлар таъсирини камайтириш учун эритмани суюлтириш, намуна ва стандарт эритмадаги асосий компонентларнинг концентрацияларини тенглаштириш, тур-

ли махсус қўшимчалар киритиш, аппаратда ишлашни оптималлаштириш ва бошқалардан кенг фойдаланилади.

Атом-абсорбцион спектрометрия анча янги усул бўлиб, ундан рудалар, минераллар, техник материалларни, мураккаб дорилар ва табиий объектларни анализ қилишда фойдаланилади. Атом-абсорбцион усулда техник объектлардан металлар, қотишмалар, рудаларга гидрометаллургия йўли билан ишлов бериш маҳсулотлари, турли концентратлар таркиби текшириб аниқланади. Масалан, олтин таркибидаги $10^{-4}\%$ миқдордаги кумуш, мис ва рухни аниқлашда шу усул қўлланилади. Атом-абсорбцион усулдан клиник ва турли биологик анализларда (қон, зардоб ва бошқаларда қўрғошин ва симоб бор-йўқлигини аниқлашда) фойдаланилади.

Кўпчилик элементлар учун бу усулда аниқлаш чегараси 10^{-5} — $10^{-6}\%$ концентрацияда бўлади. Хатолиги 3% дан 10% гача.

Усулдан фойдаланиш баъзан чекланган бўлади. Масалан, резонанс чизиқлари спектрнинг узоқ ультрабинафша қисмида жойлашган элементларни бу усулда аниқлаб бўлмайди, аниқлаш намунани эритмага ўтказишни талаб қилади ва ҳ.

Усулнинг умумий тавсифи. Эмиссион спектроскопия усуллари-га умумий баҳо беришда энг аввал уларда аниқлаш чегараси кичиклигини таъкидлаш зарур. Эмиссион-спектрал анализ тезкорлиги, аниқлиги ва бошқа афзалликлари туфайли амалиётда кенг ишлатилади.

Спектрал анализнинг жуда тез бажарилиши унинг юқори унумдорлигини белгилайди. Спектрал анализ ускуналари анча қимматлигига қарамай, анализнинг унумдорлиги катта ва реактив ҳамда материаллар кам сарфланиши туфайли кўплаб анализ ўтказилганда ҳар бир анализ жуда арзонга тушади. Металлургия ва машина-созлик саноатларидаги аниқлашларнинг кўп қисми спектрал анализ ёрдамида бажарилади.

Спектрал анализ ўз моҳияти бўйича асбобий усулдир. Замонавий асбоб-ускуналардан фойдаланилганда кўп ишларни автоматлаштириш мумкин. Спектрал анализ универсал бўлиб, унинг ёрдамида турли хил қаттиқ, суюқ, газсимон объектлардаги ҳар қандай элементлар ва бирикмаларни амалда аниқлаш мумкин. Спектрал анализга юқори танловчанлик хосдир. Демак, бу усулда мураккаб намуна таркибидаги деярли ҳар бир моддани олдиндан ажратмасдан сифати ва миқдорини аниқласа бўлади.

Амалда ишлатилиши. Эмиссион-спектрал анализ усуллари-дан фан ва техниканинг турли соҳаларида, халқ хўжалигининг турли тармоқларида фойдаланилади. Металлургия саноатида бажариладиган анализларнинг кўп қисми эмиссион-спектрал анализ усулида амалга оширилади. Металл эритиш жараёнининг боришини спектрал-аналитик назорат қилиш катта аҳамиятга эга, шу нazo-

рат натижалари асосида технологик жараённинг боришига, ле-
гировчи қўшимчаларни қўшишга доир ўзгартишлар ўз вақтида
киритилади.

Визуал спектрал анализ металлургия саноатида иккиламчи хом
ашёни навларга ажратишда ниҳоятда қулай усул бўлиб, бир неча
минут ичида қотишманинг турини ёки пулатнинг маркасини аниқ-
лашга имкон беради. Бу эса маълум таркибли шихта олишда ёки
унинг таркибига ўзгартиш киритиш лозимлигини аниқлашда за-
рурдир.

Кимёвий хоссалари бир-бирига жуда яқин бўлган ва кимёвий
усулларда анализ қилиш ниҳоятда қийин ёки иложи бўлмаган
моддалар спектрал усулларда осон анализ қилинади. Масалан,
сийрак-ер элементларнинг ёки инерт газларнинг аралашмалари
шу усулда анализ қилинади. Спектрал анализ воситасида органик
бирикмаларнинг кимёвий хоссалари бир-бирига жуда яқин бўлган
изомерларини аниқлаш мумкин.

Фойдали қазилма бойликларни топиш учун турли хил геологик
намуналарни текширишда, шунингдек, рудаларни бойитиш ва гид-
рометаллургия корхоналарида, технологик жараёнларни назорат
қилишда спектрал усуллардан фойдаланиш жуда яхши натижалар
беради. Руданинг сифати, фойдали компонентларни ва халал бе-
рувчи компонентларни ажратиб олиш даражаси ҳамда маҳсулот
сифати спектрал анализ ёрдамида назорат қилиб турилади.

Табиий сувлар, оқар сувлар ва саноатнинг чиқинди сувларини,
тупроқларни, атмосферани ва бошқа атроф-муҳит объектларини
текширишда, шунингдек, тиббиёт ва биологияда, электрон тех-
никасида тоза материалларни анализ қилишда спектрал анализ
муҳим аҳамиятга эга. Космик тадқиқотларда ҳам спектрал анализ-
дан муваффақиятли фойдаланилади.

3.29-§. АЛАНГА ФОТОМЕТРИЯСИ БЎЙИЧА АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

1-иш. Натрий ёки калийни аниқлаш. Натрийнинг спектрал чи-
зиғи 589,6 — 589,0 нм, калийники 769,6—7,66.5 нм га тенг. Бу
элементларнинг аралашмадаги миқдорини аралашмани кетма-кет
фотометрлаб аниқлаш мумкин.

Ҳар қайси элементга хос нурланиш интерференцион ёруғлик
филътри билан ажратилади ва фотоэлементга туширилади. Аланга
фотометрининг ишқорий металлларни аниқлашдаги нисбий хатоси
1—2% ни ташкил қилади. Аниқлик чегараси калий учун $1 \cdot 10^{-6}\%$,
натрий учун $1 \cdot 10^{-7}\%$.

А с б о б л а р: Аланга фотометри ПАЖ — 1 (3.33 расмга қ.), ком-
прессор; қўзғатиш манбаи, газ горелкаси, ўлчов колбаси.

Реактивлар. Натрий ёки калий тузининг стандарт эритмасини тайёрлаш учун х.ч. маркали натрий хлорид ва калий хлорид тузлари.

Иш ни бажариш тартиби. Тарозида 0,2542 г натрий хлорид ва 0,1907 г калий хлорид тортиб олиб, ўлчов колбасида озроқ сувда эритилади ва сўнгра дистилланган сув қўшиб, эритма ҳажми колба белгисигача келтирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Стандарт натрий ва калий тузлари эритмасидан пипетка билан 100 мл олинади ва уни 10 марта суюлтириш билан стандарт иш эритмаси тайёрланади.

Аниқлаш усули. Тўртта эталон эритма тайёрлаш учун натрий ва калийнинг стандарт иш эритмасидан 1,0; 2,5; 5,0; ва 10,0 мл олиб, 100 мл сифимли ўлчов колбасига солинади, дистилланган сув қўшиб белгисигача тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Асбобни ёқиб ўлчаш учун тайёрланади. Ёнувчи газни тўғри бериб, оксидловчи-қайтарувчи аланга конусининг қўриниши кескин минимал баландликда ва яшил ҳаво рангга бўялган бўлиши таъминланади. Ёруғлик филтрни натрийга ёки калийга мослаб қўйилади.

Дистилланган сув билан асбобдаги микроамперметрнинг стрелкаси нолга келтирилади. Максимал концентрацияли калий ёки натрий эритмаси аралаштиргич камерасига пуркалади, бунда микроамперметрнинг стрелкаси огади, сўнгра дистилланган сувни пуркаб стрелка нол ҳолатига қайтарилади. Эталон эритмасини энг кичигидан бошлаб фотометрия қилинади. Ҳар бир эритма фотометрия қилингандан кейин система дистилланган сув билан ювилади ва микроамперметрнинг стрелкаси нолга келтирилади.

Тажирибада элементлар учун олинган рақамлар жадвал шаклида ёзилади.

Эталон эритма	1	2	3	4	Таққосланадиган эритма
Na ёки K нинг миқдори, мкг/мл					
Асбобнинг кўрсатиши, МКА					

Жадвал маълумотлари асосида микроамперметрнинг кўрсатиши — натрий ёки калийнинг миқдори (мкг · мл) координаталар системасида даражаловчи график тузилади.

Текшириладиган эритмадаги калий ва натрийнинг миқдорини аниқлаш. Анализ қилинадиган эритмани 100 мл сифимли ўлчов колбасига солиб, белгисигача дистилланган сув билан тўлдирилади.

ди, яхшилаб аралаштирилади, ҳосил қилинган эритма фотометрланади ва график тузиб, у асосида эритмадаги Na^+ ёки K^+ ионининг концентрацияси аниқланади.

2-иш. Иш эритмасидаги кальций миқдорини аниқлаш. Кальцийнинг спектрал чизиғининг $\text{Ca}(\text{OH})^-$ радикали кўринишидаги молекуляр полосаси 622 нм га тенг. Характерли нурланишни интерференцион ёруғлик фильтрида ажратиб, фотоэлементга туширилади. Аниқлик чегараси кальций учун $5 \cdot 10^{-5}\%$.

Асбоблар ва қўзғатиш манбаи 1-ишдаги каби.

Реактивлар: Кальций карбонат, хлорид кислота, дистилланган сув.

Ишни бажариш тартиби. Кальцийнинг стандарт эритмасини тайёрлаш учун кальций карбонатдан 0,2500 г. тортиб олиб стаканда оз ҳажмдаги хлорид кислотасида эритилади, эритма 1000 мл ли ўлчов колбасига солинади, устидан дистилланган сув қуйиб, колбанинг белгисигача тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Стандарт кальций тузи эритмасидан 100 миллилитрини 10 марта суюлтириш билан стандарт иш эритмаси тайёрланади.

Аниқлаш услуби. Эталон эритма тайёрлаш учун кальцийнинг стандарт иш эритмасидан 1,0; 2,5; 5,0 ва 10,0 мл олиб 100 мл ли ўлчов колбасига солинади, дистилланган сув қўшиб белгисигача тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Асбобни ишга тайёрлаш ва фотометрия қилиш 1-ишдаги каби. Олинган натижалар жадвалга ёзилади ва график тузиб, шу маълумотлар асосида текширилувчи эритмадаги кальцийнинг концентрацияси аниқланади.

3-иш. Қўшиш (водопровод суви) усули билан натрий ва калийни аниқлаш. Бунинг учун учта 100 мл сифимли ўлчов колбасининг биттасига водопровод сувидан солинади. Иккита ўлчов колбасига натрий ва калийнинг стандарт иш эритмасидан солиб, водопровод суви билан белгисигача тўлдирилади.

Элементлар	Эритмаларнинг №			Микроамперметрнинг МКА кўрсатиши		
	1	2	3	1	2	3
		қўшилган миқдори	Na ва K нинг мкг. мл			
Na	—	5,0	10,0			
K	—	2,5	5,0			

Микроамперметрнинг стрелкаси дистилланган сув билан “0” ҳолатига келтирилади.

Максимал сув қўшилган стандарт иш эритмасини пуркашда максимал сон олинади. Сунгра сув қўшилмаган ва қўшилган эритмалар фотометрланади. 1—3 эритмани икки қайтадан фотометрлаб, ўртача натижаси олинади.

Калий ва натрийнинг водопровод сувидаги концентрацияси график усулда ёки ҳисоблаш йўли билан аниқланади.

Стандарт иш эритмаси қўшилган эритманинг таркиби жадвал кўринишида ёзилади.

3.30-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Эмиссион спектрларнинг табиати қандай ва улар қандай ҳосил бўлади?

2. Атом-спектроскопия анализи қандай принципга асосланган?

3. Атом-спектроскопиянинг қандай усуллари биласиз?

4. Атом-спектроскопияда қандай қўзғатувчи восита қўлланилади?

5. Қуйидаги қўзғатувчи воситалар: а) аланга; б) электр учқуни; в) конденсация қилинган учқуннинг қандай афзаллик ва камчиликлари бор?

6. Ломакин тенгламасини келтириб, ундаги қийматларнинг моҳиятини айтиб беринг.

7. Атом спектрлари қандай кўринишда бўлади?

8. Атом ва электронларнинг энергетик ҳолати нима билан тавсифланади?

9. Спектр чизиғининг интенсивлиги нималарга боғлиқ?

10. Спектр чизиғининг кенглиги қандай аниқланади?

11. Дисперсловчи мосламалар — призма ва диффракцион турнинг хусусиятларини таърифлаб беринг.

12. Спектрал асбобдаги фотопластинканинг роли нимадан иборат?

13. Фотоэффект нима? Фотоэлементларнинг турлари қандай бўлади?

14. Спектрал сифат анализи нимага асосланган?

15. Спектрал анализнинг миқдорий усули нимага асосланган?

16. Атом спектроскопияда қандай дисперсловчи асбоблар ишлатилади?

17. Нурланиш спектрларини қабул қилувчилар сифатида қандай фотоэлементлардан фойдаланилади?

18. Аланга фотометриясининг моҳияти нимадан иборат?

19. Нурланиш интенсивлиги эритмадаги элементлар концентрациясига қандай боғлиқ?

20. Аланга фотометрияси усулида аниқлашнинг сезгирлиги қандай омилларга боғлиқ?

21. Аланга фотометриясида миқдорий усуллар нимага асосланган?

22. Аланга фотометриясида эритмадаги модданинг концентрацияси қандай усуллар билан аниқланади?

23. Даражалаш графиги усулининг моҳияти нимада?

24. Визуал атом-эмиссион спектрал анализ, унинг афзаллик ва камчиликларини айтиб беринг.

25. Атом-эмиссион аланга фотометрияси усулини умумий тавсифлаб беринг.

3.31-§. МОЛЕКУЛЯР-АБСОРБЦИОН СПЕКТРОСКОПИЯ

Анализнинг молекуляр-абсорбцион спектроскопия усуллари электромагнит нурланишнинг оптик қисмини моддаларнинг молекулалари (ёки ионлари) томонидан ютилишини ўлчашга асосланган.

Квант нур — $h\nu$ нинг ютилишида заррачалар жуда юқори энергетик ҳолатга ўтади. Агар эмиссион спектроскопияда атом ёки ионлар қўзғалгандаги нурланишга эътибор берилган бўлса, абсорбцион спектроскопия усулида квант нурни танлаб ютиш жараёнига эътибор берилади.

Оптик диапазон соҳасига, ўлчаш усулига, ўлчанувчи нурланиш дастасининг кенглигига қараб молекуляр-абсорбцион усуллар қуйидагиларга бўлинади: колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия ва б.

Колориметрия сўзи — иккита лотин сўзидан келиб чиққан: Color — ранг, metreo — “ўлчаш” бўлиб, ранг интенсивлигини ўлчашни билдиради. Колориметрик анализ усулида аниқланиши зарур бўлган компонент бирор реактив билан ўзаро таъсирлашуви натижасида эритмада рангли бирикмага айланади. Ҳосил бўлган рангнинг интенсивлиги (оч-тўқлиги)дан фойдаланиб, аниқланаётган компонентларнинг миқдори тўғрисида хулоса қилинади. Бу усул текшириладиган модда томонидан тўлқин узунлиги қатъий аниқ бирор сонга тенг бўлган нурларнинг ютилишига асосланади.

Ҳар хил турдаги нурланишнинг тўлқин узунлиги ҳам ҳар хил бўлади. Агар нурланиш фақат бир тўлқин узунлигида характерланса у монохроматик нурланиш деб аталади, бир қанча тўлқин узунлигидан иборат нурланиш полихроматик дейилиб, у ҳосил қилувчи нурларга ажралиши мумкин.

Колориметрик анализ усули текшириладиган эритма рангининг интенсивлигини маълум концентрацияли стандарт эритма рангининг интенсивлиги билан визуал таққослашга асосланган; *фотоколориметрия* текшириладиган рангли эритма рангининг интенсивлигини рангли стандарт эритма рангининг интенсивлиги билан фотоэлектрик усулда таққослашга асосланган; *спектрофотометрия* ютиш спектрлари-

ни аниқлашга ёки текширилаётган модда ютиш эгри чизигининг максимумига мос келадиган қатъий аниқ тўлқин узунлигидаги ёруғликнинг ютилишини ўлчашга асосланган усул. Тўлқин узунлигига боғлиқ равишда спектрофотометрия спектрнинг ультрабинафша (УБ), кўринувчи (К) ва инфрақизил (ИК) соҳаларидаги спектрофотометрияга бўлинади.

Молекуляр ютиш спектрларининг келиб чиқиши. Эмиссион спектрлар модда молекулалари алоҳида атомлар ва ионларга парчаланадиган юқори температураларда олинади. Нурланиш спектрларида парчаланмаган заррачаларнинг молекуляр дасталари кам бўлишига қарамай, бу спектрлар асосан атом ва ионларнинг спектрларидир ҳамда намунанинг элементар таркибини аниқлаш учун фойдаланилади.

Ютиш спектрини олиш учун моддани ёруғлик манбаига кириши керак эмас, бу ерда у юқори температура таъсирида парчаланиб кетиши мумкин. Спектрдаги чизиқларнинг дасталари модда молекулаларининг одатдаги шароитда бўладиган қуйи даражаларидан қўзғатилган ҳолатга ўтишига мос келади. Шу сабабли эмиссион спектрлардан фарқ қилиб, ютиш спектрлари модданинг молекуляр тузилиши орқали аниқланади ва абсорбцион анализ асосан молекуляр анализдир. Лекин кейинги вақтларда ютиш спектрларидан атом анализи учун фойдаланиш усули пайдо бўлди (*Атом-эмиссион анализга қ.*).

Молекуляр спектрлар атом спектрларига нисбатан анча мураккаброқ ва турли-туман бўлади, чунки молекулаларнинг тузилиши атом тузилишига қараганда анча мураккаброқдир. Молекуляр спектрларнинг ҳосил бўлиши ва тузилишини тушуниб олиш учун молекулалар ортиқча энергия ютганда қандай ички ўзгаришлар содир бўлиши мумкинлигини аниқлаб олиш зарур. Атомлар қўзғотилганда қўшимча энергия электронлар ҳаракатини ўзгартириш учун сарфланади. Худди шунингдек, молекулаларда ҳам электрон энергетик даражалар бўлади. Бу даражалар ташқи электронларнинг қўзғотилганида ядродан узоқроқ орбиталарга ўтиши билан боғлиқ. Улар табиати жиҳатдан атомларнинг энергетик даражаларидан фарқ қилмайди.

Агар маълум тўлқин узунлигидаги нурланиш моддадан ютилмай ўтса, бунда модда молекулаларининг энергетик ҳолатлари ўзгармай қолаверади. Аммо агар нурланиш, яъни нур энергияси ютилса, бу энергия фақат ички ҳаракат учун сарфланади, бунда атом ёки молекуланинг оғирлик маркази ҳаракатсиз қолади. Атомларда фақат электронларгина ички ҳаракатда бўлади. Молекулаларда эса бундан ташқари алоҳида атомларнинг мувозанат ҳолати яқинида тебраниши ва бутун молекула ўз ўқи атрофида айланиши мумкин.

Барча бу ҳаракатлар энергиянинг электрон, тебранма, айланма даражалари ҳосил бўлишига олиб келади. Заррачанинг массаси қанча катта бўлса, унга боғлиқ бўлган тўлқин шунча қисқа ва иккита қўшни даражаларнинг энергиялари орасидаги фарқ кичкина бўлади. Демак, айланма ҳаракатланиш даражалари бир-бирига жуда яқин бўлиб, уларнинг бир-бирига ўтиши учун кам энергия талаб қилинади. Тебранма ҳаракатланиш даражалари ораларида энергия фарқи анчагина катта бўлади, чунки бундай ҳаракатланишда алоҳида атомлар ёки молекулаларнинг кичик қисмлари иштирок этади. Молекулаларда электрон даражаларнинг биридан иккинчисига ўтиш учун атомлардаги сингари кўп энергия талаб қилинади.

Молекуланинг айланма ҳолатини ўзгартириш учун жуда оз энергия зарур бўлади ва у бир вақтнинг ўзида тебранма ҳаракатни, айниқса, электрон ўтишини таъминлаш учун мутлақо озлик қилади. Шу сабабли фақат айланиш спектрларини, яъни молекулаларнинг айланиш тезлигининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган спектрларнигина олиш мумкин. Соф тебраниш спектрларини олишнинг иложи бўлмайди, чунки тебраниш даражаларини кўзго-тиш вақтида молекулаларнинг айланиш тезликлари ҳам ўзгариб қолади. Шу сабабли амалда тебраниш-айланиш спектрлари билан иш юритилади.

Соф электрон спектрларни мутлақо олиб бўлмайди. Электронлар бир поғонадан иккинчисига ўтишида молекуланинг тебранма ва айланма ҳолатлари ўзгаради ва учала ҳаракат турининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган спектрлар кузатилади.

Демак, нур квантлари ютилганида заррачанинг ички энергияси кўпаяди, бу энергия заррачанинг айланиш энергияси, атомларнинг тебраниш энергиялари ва электронлар ҳаракатининг энергияларидан ташкил топади:

$$E = E_{\text{ай}} + E_{\text{тебр}} + E_{\text{эл}}$$

бунда $E_{\text{ай}}$ — айланиш энергияси, $E_{\text{тебр}}$ — тебраниш энергияси, $E_{\text{эл}}$ — электрон энергияси.

Молекула ички энергиясининг ҳар бир тури квант хоссасига эга ва маълум энергетик ҳолатларнинг йиғиндиси тарзида ёки тегишли квант сонлари орқали тавсифланиши мумкин.

Айланиш спектрлари. Молекуланинг айланиш тезлиги ортиши билан унинг ички энергияси ортади ва даражалар орасидаги масофа ҳам кўпаяди. Молекулани биринчи даража E_1 дан иккинчисига ўтказиш учун E_1 га нисбатан икки баравар кўпроқ энергия талаб этилади. Иккинчи даражадан учинчисига ўтказиш учун эса E_1 га нисбатан уч баравар кўпроқ энергия талаб этилади ва ҳ. Шундай қилиб, қўшни даражалар орасидаги энер-

гия фарқи айланиш квант сонининг ортиши билан тезда ортиб боради:

$$E_0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2(2E_1) \rightarrow E_3(3E_1) \rightarrow E_4(4E_1)$$

Айланиш даражалари орасидаги энергия фарқи жуда кичкина бўлади, шунинг учун ҳатто хона температурасида ҳам молекулалар бир-бири билан тўқнашганидаги кинетик энергия уларнинг айланиш даражаларини қўзғотишга кифоя қилади. Шундай қилиб, оддий температурада кўпчилик молекулалар турлича тезликда айланма ҳаракат қилади. Молекуланинг пастроқ айланиш даражаларга ўз-ўзидан ўтиши ва фотонлар ажратиши камдан-кам содир бўлади ва нурланиш спектрларини олишнинг имконияти бўлмайди. Молекулаларнинг айланиш тезлиги одатда улар тўқнашганидагина ўзгаради. Аммо молекула фотон ютиб, юқорироқ айланиш даражасига ўтиши мумкин. Бунинг учун фотон энергияси икки айланиш даражалари энергияларининг фарқига тенг бўлиши лозим.

Айланиш спектрларини газ ҳолатдаги моддаларда кузатиш мумкин. Суюқ ва қаттиқ жисмларда молекулалараро боғланиш мавжудлиги туфайли молекулалар мутлақо айланмайди ёки айланиши жуда камайган бўлади, айланиш даражалари бир-биридан катта фарқ қилиб, аниқ спектр олишнинг иложи бўлмайди.

Текширилиувчи модда молекуласини парчаламай газсимон ҳолатга ўтказиш ва спектрнинг узок инфрақизил соҳасида ишлаш қийинлиги айланма спектрлардан фойдаланишни жуда чеклаб қўяди. Кейинги вақтларда микротўлқинлар соҳасида айланма спектрларни радиотехник усуллар билан олиш имконияти (радиоспектроскопия) пайдо бўлганлиги муносабати билан улардан фойдаланиш бирмунча кенгайди.

Тебранма спектрлар. Қўзғотилмаган молекулада барча атомлар бир-бирига нисбатан маълум ҳолатни эгаллаб туради ва бу ҳолат системанинг энг кичик потенциал энергиясига мос келади. Икки атомли молекулада оддий ҳолатда энергия энг кам бўлади. Агар молекулага унинг кимёвий боғланиш энергияси $E_{\text{км}}$ дан камроқ қўшимча энергия берилса, унинг атомлари мувозанат ҳолати атропофида тебранади. Бунда молекулага қанча кўп қўшимча энергия берилган бўлса, тебраниш амплитудаси шунча катта бўлади.

Молекулани қўзғотилмаган ҳолатдан энг яқин тебраниш даражасига ва биринчи даражадан иккинчисига ўтказиш учун тахминан бир хил энергия талаб этилади. Ҳатто энг яқин тебранма ҳаракатларни қўзғотиш учун зарурий энергия ҳам молекулаларнинг хона температурасидаги кинетик энергиясидан анча катта бўлади. Шунинг учун оддий шароитларда кўпчилик молекулалар энг паст тебраниш даражасида бўлади.

Дипол моментига эга бўлган молекула фотонни ютиб, юқори-роқ тебраниш даражасига ўтиши мумкин. Тебраниш даражаларида ўтиш қондаси квант сони фақат бир бирликка ўзгаришини талаб қилади, яъни фақат энг яқин қўзғолган даражага ўтиши мумкин. Тебраниш спектрларини олиш ҳам анча қийин.

Шуни таъкидлаш керакки, барча молекулалар ҳам тебраниш инфракизил спектрларига эга бўлавермайди, тебранганида дипол моментлари ўзгарадиган молекулалардагина бундай спектрлар бўлади. Масалан, ИҚ спектрларни HCl , HBr каби молекулалар ҳосил қилади. Аммо бир хил атомлардан ташкил топган H_2 , O_2 сингари молекулаларда тебранишнинг ИҚ спектрлари ҳосил бўлмайди.

Икки атомили молекулаларда тебраниш ёки тебраниш-айланиш спектрларининг нисбатан содда бўлишига сабаб шуки, улар фақат ядроларни бириктирувчи чизиқ бўйлаб тебранади. Бундай молекулаларда тебранишнинг фақат бир тури — валентли тебраниш бўлиши мумкин, бунда ковалент боғланишли атомлар орасидаги масофа ўзгаради.

Кўп атомили молекулада атомларнинг ҳаммаси тебранади. N та атомлардан ташкил топган ночизигий молекулада тебраниш эркинлик даражаларининг сони $3N - 6$ га тенг бўлади, чизиқлисида эса $3N - 5$ га тенг, чунки уларда битта тебраниш эркинлик даражаси етишмайди.

Тебранишлар одатда, валентли тебраниш ҳамда валентсиз тебранишга, яъни деформацион тебранишга ажратилади. Мураккаб молекулаларда атомларнинг фақат кичик гуруҳлари иштирокидаги тебранишларни ҳам кўрсатиш мумкин. Бундай тебранишларнинг полосалари маълум гуруҳларга хос бўлиб, молекуланинг шу турдаги тебранишларда иштирок этмайдиган асосий қисмининг тузилиши ўзгарганида ҳам тебраниш частоталари кам ўзгаради. Масалан, мураккаб молекулаларда углерод, кислород ёки азот билан боғланган энгил водород атомининг валентли ва деформацион тебранишлари огирроқ атомларнинг ҳолатига кам таъсир кўрсатади. Шу водород атоми билан валентли боғланмаган узоқроқдаги атомлар унинг тебранишига яна ҳам камроқ таъсир этади. Шу сабабдан кимёвий бирикмаларнинг ютиш спектрларида $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ боғлари мавжудлигини уларнинг валентли ёки деформацион тебраниш полосаларига қараб аниқлаш ва уларни бир-биридан фарқлаш осон. Уларнинг массалари ва водород атоми билан боғланиш кучлари ҳар хил бўлгани сабабли частоталари ҳам турлича бўлади. Бундан ташқари, частоталарининг озгина силжиганига қараб углерод, кислород ва азот бошқа қандай атомлар билан боғланганлигини ҳам аниқлаш мумкин.

Тебраниш спектрларидаги ютилиш полосаларининг интенсивлиги асосан боғланишнинг дипол моментига боғлиқдир. Маса-

лан, фақат кичик дипол моментли $C-C$ ва $C-H$ боғланишлари бўладиган тўйинган углеводородлар учун кўпчилик полосаларнинг интенсивлиги катта бўлмайди.

Электрон спектрлар. Атомлардаги сингари молекулаларда ҳам ташқи электронлар юқорироқ энергетик поғоналарга ўтиши мумкин. Молекулаларнинг спектрлари атомларникидан иккита муҳим жиҳатдан фарқланади. Биринчидан, молекулаларда электронлар атомлардагига қараганда бошқача ҳолатда бўлади, чунки айти шу электронлар кимёвий боғланишни ҳосил қилишда иштирок этади. Иккинчидан, ҳар бир электрон поғона кўп сонли оддий поғоначаларга парчаланadi. Оддий поғоначалар гуруҳига бир хил электрон ҳолати, аммо молекула тебранма ва айланма ҳаракатининг турлича энергияси мос келади. Электроннинг ўтиши иккита оддий поғоначалар орасида содир бўлади. Бу эса тебраниш спектрларидаги каби полосалар ҳосил бўлишига олиб келади. Электрон спектрлардаги полосалар мураккаброқ, тебранма ва айланма тузилишга эга бўлади, холос.

Тебраниш спектрлари сингари электрон спектрларини ҳам ҳар қандай агрегат ҳолатдаги моддалар учун олиш мумкин. Газсимон моддалар билан ишланганда одатда тебранма ва айланма тузилишдаги полосалар яққол кўринади.

Суюқ ва қаттиқ моддалар билан ишланганда электрон полосаларнинг айланма тузилиши йўқолади, тебранма тузилиши эса қисман сақланиб қолади. Электронлар ўтишида молекула сақланиб қолган ҳолларда аниқ ифодаланган тузилишли ютиш полосалари ҳосил бўлади.

Молекуладаги ташқи электронлар фақат иккита атом билан боғланган бўлиб, уларнинг орасида кимёвий боғланиш ҳосил қилади. Бундай электронлар билан боғланган атомларнинг ҳар бир жуфти муайян ютиш спектрига эга бўлади. Бу спектр таркибига ушбу атомлар жуфти кирадиган ва уларнинг боғланиш хусусияти ҳамда кучи ўзгармайдиган барча бирикмаларда сақланиб қолади.

Иккита бир хил ёки турлича атом группалари кучли ўзаро таъсирлашганида ҳар бир группанинг даражалари ўзгаради ва уларга ўз даражаларига эга бўлган янги мураккаб группа тарзида қараш керак.

Алоҳида атом группаларининг ўзаро таъсири уларнинг кимёвий хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Айти моддадаги алоҳида атом группаларининг кимёвий хоссалари қанча кучли ўзгарган бўлса, уларнинг одатдаги спектрлари ҳам шунча кучли ўзгарган бўлади.

Ўзгармас спектрли оддий ва мураккаб атом группалари, айтникиса уларнинг ютиш полосалари кўринувчи соҳада бўлиб, моддани турли рангга киритадиган бўлса, бундай атомлар группалари *хромофорлар* деб аталади.

Хромофорларнинг спектрларидаги полосаларнинг ҳолати ва интенсивлиги ўзаро таъсир бўлмаганидагина доимийлигича қолади. Бу жиҳатдан электрон спектрлар маълум атом группаларини аниқлаш учун тебранма спектрларга нисбатан ноқулайроқдир. Электрон ютиш полосаларининг интенсивлиги одатда, тебранмаларникига нисбатан анча катта бўлади.

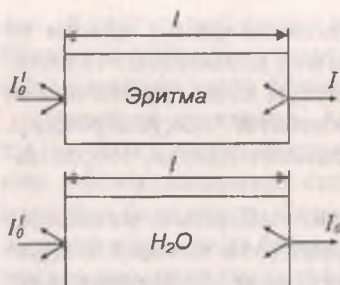
Ютиш полосаларининг интенсивлиги. Аналитик мақсадлар учун моддаларнинг ультрабинафша, кўринувчи ва яқин инфрақизил соҳалардаги ютиш спектрларидан кенг фойдаланилади. Бу спектрларнинг пайдо бўлиши электрон ва тебранма ўтишлар билан боғлиқ бўлади. Одатда ютиш спектрлари хона температурасида — барча молекулалар қўзғатилмаган тебранма ва электрон ҳолатда бўладиган температурада олинади. Шунинг учун фотонни ютиш ва қўзғатилган ҳолатга ўтиш эҳтимоли фақат молекуланинг хоссаларига — дипол моментининг қийматларига ва танлаш қоидаларига риоя қилинишига боғлиқ бўлади. Бундай ўтиш қанча кўп содир бўлса, айти тўлқин узунлигидаги нур шунча кучлироқ ютилади ва ютилиш интенсивлиги каттароқ бўлади.

Нур дастасининг интенсивлиги одатдагидек катта бўлмаганида фотонларни ютган ва қўзғотилган ҳолатдаги молекулалар сони жуда кам бўлади. Шу сабабли намунадаги қўзғотилмаган молекулалар сони ўзгармай қолади, дейиш мумкин. Бу фақат модданинг концентрациясига боғлиқ. Демак, ютиш спектрларида полосаларнинг интенсивлиги билан анализ қилинаётган модданинг концентрацияси орасидаги боғлиқлик нурланиш спектридаги чизиқлар интенсивлигининг концентрацияга боғлиқлигига қараганда анча яхши ифодаланган ва барқарор бўлади, чунки ёруғликни ютувчи қўзғотилмаган молекулалар сони фақат бошланғич намунадаги модданинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

3.32-§. НУР ЮТИШНИНГ АСОСИЙ ҚОНУНИ (БУГЕР-ЛАМБЕРТ-БЕР ҚОНУНИ)

Атом, ион ёки молекула нур квантини ютиб, юқорироқ энергетик ҳолатга ўтади. Одатда бу асосий, қўзғотилмаган поғонадан юқорироқ поғоналардан бирига, кўпинча, биринчи қўзғотилиш поғонасига ўтишдир. Нурнинг модда қатламидан ўтишида ютилиши натижасида нурланиш интенсивлиги камаяди ва нур ютувчи модданинг концентрацияси қанча катта бўлса, интенсивлик шунча камаяди.

Бугер—Ламберт—Бер қонуни нур ютувчи модданинг қатламидан ўтган ёруғлик интенсивлигининг камайиши билан модда концентрацияси ва қатламнинг қалинлиги орасидаги боғлиқликни



3.37-расм. Ёруғлик нурининг рангли эритма ва эритувчи орқали ўтиши.

майиши ўтказиш коэффициентини (ёки тўғридан-тўғри ўтказиш) дейилади ва T билан белгиланади:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Бу ерда, I , I_0 — эритмага тушаётган ва эритмадан ўтган ёруғлик интенсивлиги;

Эритма рангининг интенсивлиги билан ундаги рангли ион (ёки модда) миқдори орасидаги боғланиш Бугер—Ламберт—Бер қонуни билан ифодаланади. Бу қонуннинг тенгламаси қуйидагича:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

ε — ёруғликнинг ютилиш коэффициентини, ўзгармас катталиқ;

c — текшириляётган эритманинг моляр концентрацияси;

l — ёруғликни ютувчи эритма қатламининг қалинлиги, см.

Бугер—Ламберт—Бер қонунининг физик маъноси қуйидагича:

Эритмаларнинг ранги бир хил бўлса ва уларнинг концентрациялар ҳамда қаватларининг қалинликлари ўзаро тенг бўлса иккала эритмага тушаётган ёруғликнинг тенг қисмлари ютилади, яъни ёруғлик ютилиши бир хил бўлади.

Юқоридаги тенглама логарифмланса ва унинг ишораси теска-рисига ўзгартирилса, қуйидаги кўринишга келади:

$$\lg \frac{I_0}{I} = -\varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{ёки} \quad \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Кейинги формуланинг чап томонидаги $\lg \frac{I}{I_0}$ ифода эритманинг оптик зичлиги дейилади, уни A ҳарфи билан белгиланади. Демак, эритманинг оптик зичлиги унинг концентрациясига ва қатлам қалинлигига тўғри мутаносиб бўлади, яъни ушбу модда эрит-

маси қатламининг қалинлиги бир хил бўлганда эритмада рангли модданинг миқдори қанча кўп бўлса, унинг оптик зичлиги шунча катта бўлади. Аксинча, рангли модданинг концентрацияси бир хил бўлганида эритманинг оптик зичлиги унинг қатламининг қалинлигига боғлиқ бўлади. Бундан қуйидаги хулосага келиш мумкин: *агар битта рангли модда иккита эритмасининг концентрацияси турлича бўлса, уларнинг қатламлари қалинликларини эритмаларнинг концентрацияларига тескари мутаносиб равишда ўзгартириш натижасида бу эритмалар рангининг бир хил интенсивлигига эришилади.* Шундай қилиб, рангли эритманинг концентрацияси с ни аниқлаш учун унинг оптик зичлиги A ни ўлчаш керак экан. Оптик зичликни ўлчаш учун эса ёруғлик оқимининг интенсивлигини аниқлаш керак.

Абсорбцион спектроскопияда модда концентрацияси одатда бир литрдаги моллар сони билан (моляр концентрация), қатлам қалинлиги эса сантиметрларда ўлчанади. ϵ моляр ютиш коэффициенти; унинг қиймати ҳар бир ютиш полосаси учун доимий бўлиб, фақат модданинг табиатига боғлиқ бўлади ва реакциянинг сезгирлигини тавсифлайди; $nl=1$ см ва c моль/л бўлганида $A=\epsilon$ бўлади. Демак, моляр ютиш коэффициенти қатлам қалинлиги 1 см бўлганида бир моляр эритманинг оптик зичлигига тенг.

Бугер—Ламберт—Бер қонунидан фойдаланиш шартлари ва чеклаишлар. $A=\epsilon \cdot c \cdot l$ тенгламага биноан оптик зичликнинг концентрацияга боғлиқлиги график жиҳатдан координата бошидан бошланувчи тўғри чизик шаклида ифодаланadi. (3.38 расмга қ.)

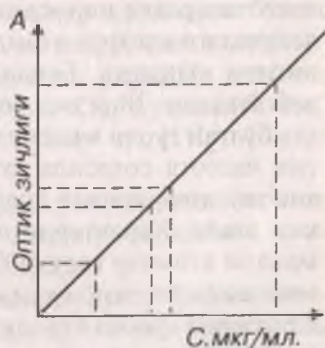
Бугер—Ламберт—Бер қонуни фақат суолтирилган эритмалар учун маълум шароитда мутлақ тўғри келади. Бу шартлар қуйидагилардан иборат:

1. Бу қонун монохроматик нурдан фойдаланилганда тўғри натижалар беради. Бунда (1) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

Бу ердаги λ , A ва ϵ нинг қийматлари тўлқин узунлиги λ бўлган монохроматик нурланишга дахлдорлигини кўрсатади.

2. Эритмада бегона электролитларнинг бўлиши текширилатган эритмадаги молекулаларнинг деформацияланишини юзага келтириши мумкин. Натижада ушбу бирикмаларнинг ёруғлик ютиши ўзгаради.



3.38-расм. Оптик зичликнинг модда концентрациясига боғлиқлиги.

3. Ёруғлик ютилишига гидролиз, комплекс ҳосил бўлиши, оралик маҳсулотлар ҳосил бўлиши, молекулаларнинг таутомер ўзгаришлари, сольватланиш каби омиллар таъсир кўрсатади. Бу ҳодисаларнинг барчаси эритманинг рН ига боғлиқ равишда содир бўлади.

4. Ўлчашлар вақтида температура, жуда бўлмаганида бир неча градус чегарасида доимий сақланиб қолиши керак.

Бугер—Ламберт—Бер қонунидан четланиш асбобларга, тегишли омилларга ҳам боғлиқ бўлади. Улар ёруғлик оқимининг етарли даражада монохроматик бўлмаслиги билан боғлиқ бўлиб, кўпинча фотоэлектроколориметрларда ишланганда кузатилади. Бундай асбобларда монохроматлашга ёрдам берадиган ёруғлик филтрлари муайян тўлқин узунликлар оралиғидаги нурланишни ўтказиши билан тўлқин узунлигининг анчагина кенг ораллиқларида нурланишни ўтказувчи одатдаги ёруғлик филтрлари ишлатилганида ўлчаш натижаси интеграл ютишга тааллуқли бўлади. Ютувчи модданинг концентрацияси ортиб борган сари ютиш полосасининг контури ёки спектр маълум қисмининг контури ўзгариши мумкин. Шунинг учун айтиш мумкин ки қисмга мос келувчи тўлқин узунлиги оралиғида ўлчанган ютиш концентрация ортишига тўла мутаносиб бўлмайди. Бундай ҳодисалар, кўпинча, сариқ рангли эритмаларда ва эски турдаги асбоблар ишлатилганда содир бўлади.

3.33-§. СИФАТ АНАЛИЗИ

Ютиш спектрлари бўйича сифат анализини ўтказиш учун ютиш полосалари максимумидаги тўлқин узунлигини (ёки частотани) аниқлай билиш керак. Бунда тебраниш (тебраниш-айланиш) спектрлари энг катта аҳамиятга эга.

Тебраниш-айланиш спектрларини тажрибада текшириш баъзи частоталардаги полосаларни маълум атомлар гуруҳининг ёки молекуладаги алоҳида атомларнинг тебранишларига мослаш мумкинлигини кўрсатди. Бундай частоталар *характеристик частоталар* деб аталади. Бир хил боғланишга ёки бир хил атомлар гуруҳига эга бўлган турли молекулалар ИҚ спектрларида битта характеристик частота соҳасида ютиш спектрларини ҳосил қилади. Худди ана шу инфрақизил спектрлар сифат анализининг асосини ташкил этади. Характеристик частоталар спектрга қараб молекулада маълум атомлар гуруҳи борлигини аниқлашга ва бу билан модданинг сифат таркиби ҳамда молекуласининг тузилиши ҳақида фикр юритишга имкон беради.

Абсорбцион молекуляр спектрлардаги алоҳида полосаларни бир-бирига таққослаш анча мураккабдир. Полосалар кенг бўлиши туфайли, кўпинча, турли моддаларнинг ютиш полосалари бир-

бирига қўшилиб кетади. Полосанинг кенглиги катта бўлгани учун тўлқин узунликларини топишнинг аниқлик даражасини оширишнинг иложи бўлмайди. Бундан ташқари, бу ҳол таққослашда ҳам аниқликни оширмайди, чунки ютиш полосаси максимумининг тўлқин узунлиги намунанинг таркиби, эритувчи ва бошқа шароитларга боғлиқ равишда ўзгариши мумкин.

Молекуляр спектрларнинг маъносини тушунишга турли моддаларнинг спектрлари етарли даражада тўлиқ баён этилган яхши атласлар ва жадвалларнинг йўқлиги ҳам халал беради. Бундай атласлар фақат оз сонли бирикмалар учунгина мавжуддир.

Ҳозирги кунда турли хил бирикмаларнинг ультрабинафша, кўринувчи ва инфрақизил соҳаларда ютиш спектрлари олинган бўлишига қарамай, улар яхши системалаштирилмаган.

Спектрда абсорбцион полосанинг ҳосил бўлиши яхлит молекуланинг маълум тартибда тузилганлиги ёки унда нур ютилиши молекуланинг бошқа қисмларининг тузилишига кам дахлдор бўлган маълум атомлар гуруҳи борлиги туфайлидир. Шу сабабли полосаларни таққослашда улар муайян аниқ бир моддага ёки намуна таркибидаги битта ёки бир неча моддалар молекуласидаги муайян атомлар гуруҳига тааллуқли деб ҳисобланади. Масалан, текшириляётган намунанинг инфрақизил спектридаги 2962 см^{-1} ли ёрқин полоса метил группаси — CH_3 даги C—H валент тебранишларга, $3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ — ли полосалар фақат O—H ёки N—H боғланишларга тааллуқли дейиш мумкин. Спектрнинг шу соҳасида бундай полосаларнинг йўқлиги текшириляётган моддада OH^- ва NH^- группаларининг йўқлигидан далолат беради.

Инфрақизил спектроскопиядан анорганик моддаларни анализ қилишда ҳам муваффақият билан фойдаланилади. Анорганик моддаларнинг молекуляр тузилишини аниқлаш кўпинча осон бўлади. Модданинг элементар сифат ва миқдорий анализини ўтказиб, унинг кимёвий хоссаларини билган ҳолда дарҳол структура формуласини ёзиш мумкин. Агар модда бир неча изомер шаклларда бўлиш эҳтимоли бўлса, уларни ультрабинафша ва инфрақизил соҳалардаги спектрларидан фойдаланиб бир-биридан фарқлаш мумкин. Масалан, аниқланган характеристик частота CO_3^{2-} учун 1450 см^{-1} га, SO_4^{2-} учун 1130 см^{-1} , NO_3^- учун 1390 см^{-1} га, NH_4^+ — учун 3300 см^{-1} га тенг ва Ҳ.

Шуларга ўхшаш кўрсаткичлар асосида минерал моддаларнинг инфрақизил спектрларидан модданинг кимёвий таркибига дахлдор ниҳоятда аҳамиятли маълумотлар олинади.

Электрон ютиш спектрлари сифат анализи учун тебраниш спектрларига қараганда анча кам қўлланилади, чунки улар одатда бир неча кенг ютиш полосалари тарзида бўлади ва кўпинча бир-бирига қисман қўшилиб ҳам кетади.

3.34-§. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ

Ютиш спектрлари бўйича миқдорий молекуляр анализ текшири-
лаётган намунанинг оптик зичлигини текширилувчи модда концент-
рацияси ва ютувчи қатлам қалинлиги билан боғловчи Бугер—Лам-
берт—Бер қонунидан фойдаланишга асосланган. Қонуннинг матема-
тик ифодасига моляр ютилиш коэффициенти киради, у мазкур тўлқин
узунлигидаги нурнинг моддага ютилиш даражасини тавсифлайди.

Текширилувчи модда ҳар бир ютиш полосасининг максиму-
мида моляр ютиш коэффициенти муайян қийматга эга бўлади:

$$C = \frac{A}{\epsilon l} \text{ ёки } C = \frac{A_{\lambda}}{\epsilon_{\lambda} \cdot l}$$

λ индекси A ва ϵ ларнинг қиймати тўлқин узунлиги λ бўлган
монохроматик нурланишга дахлдорлигини кўрсатади. Тенглама-
дан кўриниб туриптики, ўлчашга тўғри келадиган тўлқин узунли-
ги, оптик зичлик, кюветанинг қалинлиги ва рангли эритманинг
концентрацияси фотометрик аниқлашнинг асосий параметрлари
ҳисобланади. Фотометрик реакциянинг бориш шароитлари, рангли
эритмаларнинг концентрацияси ва барқарорлиги билан боғлиқ
кимёвий омиллар ҳам анализга муҳим таъсир кўрсатади.

Анализ шароити текширилувчи системанинг хоссаларига ва иш-
латилувчи фотометрик асбобнинг хусусиятларига қараб танланади.

Фотометрик аниқлашнинг оптимал шароити. Фотометрик аниқ-
лашлар эритмада аналитик шакл тўла ҳосил бўлишини ва Бугер—
Ламберт—Бер қонунидан чекланмасликни ёки минимал чекланиш-
ни таъминлайдиган оптимал шароитларда бажарилади. Улардан энг
муҳимлари: эритма рН ининг оптимал қиймати, реагентнинг етарли
даражада мўл бўлиши, аналитик (фотометрик) реакциянинг танлов-
чанлиги ва ютилиш учун энг қулай шароитлар танланганлигидир.

рН нинг оптимал қийматини танлаш учун текширилувчи мод-
да ва реагент концентрациялари ўзгармас бўлганида муайян тўлқин
узунлигида рН нинг эритма рангининг интенсивлигига таъсири
ўрганиб чиқилади. Бунда реагент рангсиз бўлганида ютилиш энг
катта бўладиган соҳага ҳисоб қилинади. Рангли эритмаларда энг
қулай шароит аналитик шакл билан бошланғич реагентларга юти-
лишлар орасидаги тафовут энг катта бўладиган ҳолга мос келади.
Энг қулай шароитда ютиш максимал бўлганида рН нинг кичик
ўзгаришлари эритманинг нур ютишига амалда таъсир этмайди.
Фотометрик анализ қилинаётган эритманинг рН қиймати тегиш-
ли буфер эритмалардан ёки етарли миқдордаги кислота ёки иш-
қорлардан фойдаланиб бир хилда сақлаб турилади.

Қўшиладиган аналитик реагентнинг миқдори маълум концент-
рация оралиғидаги аниқланувчи модданинг ҳаммасини аналитик

шаклга ўтказиш учун етарли бўлиши керак. 3.37-расмда келтирилган схемадан кўриниб туриптики, реагентнинг оптимал концентрацияси аниқланувчи модданинг аналитик шаклга тўлиқ ўтказилишига мос келади. Реагентни яна қўшиш реакция маҳсулоти унумини оширмайди ва эритманинг ёруғлик ютишини қўпайтирмайди.

Фотометрик анализда эритма текширилувчи концентрацияларнинг барча оралиғида чин эритмалигича қолиши керак. Агар бу шартни бажариб бўлмаса, пастроқ концентрациялар ишлатиш ёки қаттиқ фаза ҳосил бўлишига халақит берувчи ҳимояловчи коллоидлардан фойдаланиш зарур. Баъзан бутун фотометрик аниқлаш схемасини ўзгартиришга тўғри келади.

3.35-§. ФОТОМЕТРИК РЕАКЦИЯЛАРГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Фотометрияда рангли бирикмалар олиш учун қўлланиладиган кимёвий реакциялар қатор талабларга жавоб бериши керак:

1. Реакция натижасида рангли маҳсулот ҳосил бўлиши лозим. Бунга комплекс ҳосил қилишдан фойдаланиш, хромофор группаларни киритиш; оралаб келувчи π боғлар миқдорини ошириш ва бошқа усуллар билан эришилади.

2. Фотометрик реакция маҳсулотининг таркиби ўзгармас бўлиши керак. Масалан, комплекс бирикмаларнинг таркибини барқарор этиш учун муҳитнинг шароити, мўл реагент, реакцияни ўтказишнинг оптимал вақти танланади.

3. Фотометрик реакция маҳсулотининг ранги жуда интенсив бўлиши керак. Фотометрик реакциялар учун моляр ютиш коэффициентлари 5000—10000 дан кам бўлмаган маҳсулотлар ҳосил қиладиган реакциялар яроқлидир. Бу ҳолда реакция ниҳоятда сезгир бўлади.

4. Барча фотометрик ўлчашлар мутлақо бир хил шароитларда ўтказилади: зарурий реагентлар текширилувчи эритмага ҳам, таққослаш эритмасига ҳам қўшилади ва pH, температура ҳамда эритмалар ҳажми тенглаштириб турилади.

5. Фотометрик реакциялар доимо керакли йўналишда ўтиши керак.

6. Фотометрик реакция танловчан ва фақат муайян компонент билангина содир бўлиши лозим.

Фотометрик реакциялардан анорганик моддалар анализида ҳам, органик моддаларни текширишда ҳам кенг қўламда фойдаланилади.

Фотометрик анализнинг ҳар қандай турида ҳам аналитик шаклга ютилиш спектрофотометрда ишланганда оптимал тўлқин узунлигида ва электроколориметрда ишланганда тўлқин узунликларнинг оптимал оралиғида аниқланади.

Амалда ишлатилиши. Анализнинг фотометрик ва спектрофотометрик усуллари Д. И. Менделеевнинг даврий жадвалидаги 50 дан ортиқ элементни, асосан металлларни аниқлашда ишлатилади. Абсорбцион спектроскопия усулларида рудалар, минераллар ва бошқа табиий объектлар, бойитувчи ва гидрометаллургия корхоналарининг қайта ишлаш маҳсулотлари анализ қилинади. Бу усуллардан саноатнинг металлургия, электроника, кимё ва бошқа тармоқларида, тиббиётда, биологияда жуда самарали фойдаланилади. Улар атроф-муҳитнинг ифлосланганлик даражасини назорат қилишда ҳам катта аҳамиятга эга.

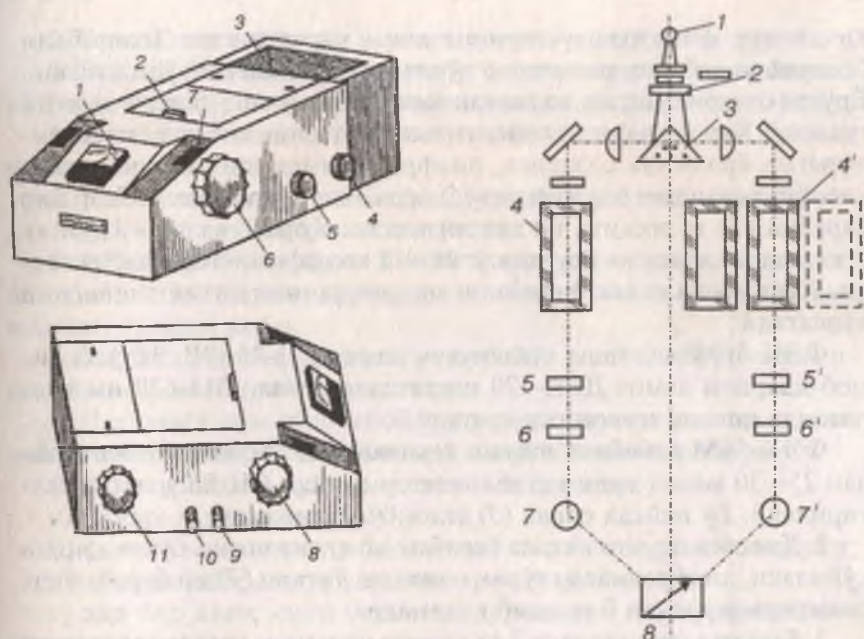
Абсорбцион спектроскопия усуллари ниҳоятда сезгир, танловчан ва етарли даражада аниқлиги туфайли кам миқдордаги моддаларни анализ қилишда, айниқса 10^{-5} — $10^{-6}\%$ миқдорлардаги қўшимчаларни аниқлашда аҳамияти каттадир. Мураккаб намуналарни кимёвий йўл билан таркибий қисмларга олдиндан ажратмай туриб элементларни аниқлашга имкон берувчи кўпчилик фотометрик усуллар танловчанлиги туфайли ҳам муҳим аҳамиятга эга. Бунда битта элементни 15—20 та бегона элементлар иштирокида аниқлаш мумкин. Шунингдек, битта аралашма таркибидаги уч-тўртта элементни битта реактив таъсирида аниқласа ҳам бўлади (масалан, галогенлар аралашмасини кумуш нитрат таъсирида).

Оддий, тезкор, аниқ фотометрик анализ усулларида ишлаб чиқаришни назорат қилишда, завод ва илмий-тадқиқот лабораторияларида кенг фойдаланилади.

3.36-§. АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАРГА ДОИР НАЗАРИЙ МАЪЛУМОТЛАР

Ёруғлик филтрлари. Фотоколориметрик анализ усулида сезгирликни ошириш ва аниқ натижа олиш учун фотометрланаётган рангли эритмага ютилаётган нурнинг энг катта қийматини ишлаши мақсадга мувофиқдир. Кўзга кўринадиган спектрлар соҳасидан маълум бир тўлқин узунлигидаги нурларни ажратиб олиш учун нур ютувчи эритмалар олдиға ёруғлик оқими йўлиға нур ютгичлар, яъни ёруғлик филтрлари ўрнатилади. Нур филтрлари сифатида рангли шишалар ва плёнкалар, рангли суюқликлар ва интерференцион нур филтрлари ишлатилади.

Фотоэлектроколориметрик анализ. Фотоэлектроколориметрик аниқлаш ишларида фотоэлементнинг нур ёйувчи сирти ёритилиши натижасида пайдо бўладиган ва занжирдаги гальванометр ёрдамида ёзиб олинadиган фототок кучиға қараб, рангли эритмадан ўтган нур интенсивлиги ҳақида фикр юритилади. Аниқлаш ишлари маҳсус асбоблар — фотоколориметрларда олиб борилади. Энг кўп тарқалган фотоколориметрлар икки елкали ёки дифференциал фото-



3.37-расм. ФЭК-56М фотоэлектроколориметри ва унинг схемаси.

колориметрлардир. 33.7 расмда фотоэлектрометрнинг ишлаш схемаси келтирилган. Нур манбаи — чўғланувчи лампа (1) дан нур оқими уни икки оқимга бўлувчи ва ясси кўзгулар (4) га йўналтирувчи призма (3) га тушади. Кўзгулар нурни икки параллел оқимлар кўринишида қайтаради. Нурнинг параллел оқимлари нур филтрлагич (5) дан ўтади ва эритма солинган кюветаларга тушади. 6-кюветага эритувчи, 7-кюветага эса текшириладиган эритма солинади. Нур кюветалардан ўтганда қисман ютилади. Кюветалардан ўтган нур оқимлари сурилувчи диафрагмалар (8) дан ўтиб, кўзгулар (1) дан қайтади ва орқасида фотоэлемент (9) бўлган оқ рангли шиша (12) га тушади. Сурилувчи диафрагмалар уларга бириктирилган ҳисоб барабанлари айланганда тирқиш кенглигини ўзгартиради ва фотоэлементга тушаётган нур оқимининг интенсивлигини ўзгартиради. Фотоэлементда нур оқимига мутаносиб бўлган ток вужудга келади. Иккала фотоэлемент микроамперметр (10) билан уланган.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М нинг ташқи кўриниши 3.37-расмда тасвирланган. Чўғланувчи лампа асбобнинг орқа қисмида жойлашган. Ёруғлик нурини фотоэлементга фақат аниқлаш вақтида тушишини таъминлаш учун нур оқимини беркитадиган парда бор. Парда тутғич (3) ёрдамида очилади. Ҳар хил рангдаги нур филтрлагичлар асбобнинг орқа томонига маҳкамланган дискка ўрнатилган. Нур филтрлагич тутқич (8) ёрдамида ёпилади. Тут-

қичда нур филътрлагичларнинг сони кўрсатилган. Тажрибани бошлашда асбобга кюветалар тўплами (3 та кювета) ўрнатилади. Ёруғлик нури эритма солинган кюветадан ўтиб, фотоэлементга тушади. Ҳар бир фотоэлементнинг ёритилганлик даражаси диафрагма ёрдамида созланса, диафрагма тирқишининг кенлиги ҳисобга олинувчи барабанлар (5) ёрдамида тўғриланади. Ҳар бир барабан (5) га иккита шкала чизилган. Қора шкала — ёруғлик ўтказиш шкаласи — ёруғлик ўтказиш коэффициентини кўрсатади. Қизил шкала текшириладиган эритманинг оптик зичлигини кўрсатади.

ФЭК-56М асбобида чўғланувчи лампа РН-35 (8В, 3Вт) ва симоб-кварцли лампа ДРК-120 ишлатилади. Улар 314-630 нм диапозонда ишлаш имконини яратади.

ФЭК-56М асбобида ишлаш техникаси. 1. Асбоб иш бошлашдан 25—30 минут олдин стабилизатор орқали СЦ-98 ҳолатга келтирилади. Бу пайтда парда (3) ёпиқ бўлиши керак.

2. Ҳисобга олувчи иккала барабан (6) қизил шкала бўйича нолга қўйилади, диафрагмалар тўлиқ очилади. Тутқич (7) ни бураб, миллиамперметр мили 0 га олиб келинади.

3. Бир хил узунликдаги 3 та кювета олинади; улардан иккитаси ишчи эритувчи билан, биттаси эса текшириладиган эритма билан тўлдирилади. Чапдаги кювета тутқичига эритувчи солинган кювета, ўнгдагисига аввал текшириладиган эритма солинган кювета, сўнгра эритувчи солинган кювета қўйилади.

4. Парда (3) очилади, бунда микроамперметр мили нолдан четлашади, чапдаги ҳисоб барабани (6) ни олдинга қараб бураб микроамперметр мили нолга келтирилади.

5. Парда бекитилади.

6. Тутқич (4) ни бураб, ёруғлик нури йўлига эритма солинган кювета жойлаштирилади.

7. Парда очилади. Микроамперметр мили яна ноль ҳолатдан четлашади.

8. Ўнгдаги ҳисоб барабанини олдинга бураб, микроамперметр мили нолга келтирилади.

9. Парда ёпилади. Ўнгдаги ҳисоб барабанининг қизил шкаласи бўйича оптик зичлик 0 кўрсатмаси ёзиб олинади.

10. Даражаловчи эгри чизиқли кўрсаткич ёки жалвал бўйича аниқланаётган модда миқдори топилади.

Фотоколориметрик анализда тажриба ўтказишга доир умумий кўрсатмалар

Тажриба ишларини бошлашдан олдин қуйидаги кўрсатмалар билан танишиб чиқиш зарур:

1. Берилган топшириқни синчиклаб ўқиб чиқиш керак.

2. Эритмалар тайёрлаш усулига қатъий риоя қилиш лозим.

3. Эталон эритма тайёрлаш учун стандарт эритмаларни бюретка ёки пипетка ёрдамида энг юқори аниқликда ўлчаб олиш зарур.

4. Кюветаларни дистилланган сув билан ювиб, қоғоз филтър устига тўнкариб қўйиш керак.

5. Кюветаларни эритма билан шундай тўлдириш керакки, ундан нур фақат эритма қаватидан ўтсин.

6. Асбоб иш бошлашдан 25—30 минут олдин ишга туширилади, чунки иш пайтида кўрсатиш доимий бўлиши учун система қизиган бўлиши керак.

7. Бир хил натижалар олиш учун асбоб шкаласи бўйича улашни бир неча марта такрорлаш лозим.

8. Иш тугагандан сўнг асбоб ўчирилади, кюветалар ювилади ва лаборантга топширилади. Иш жойи тартибга келтирилади.

9. Иш журналига қуйидаги тартибда ёзилади:

а) бажариладиган ишнинг номи;

б) фотоколориметрик реакциянинг схемаси ва унинг моҳияти;

в) эритма тайёрлаш усулининг қисқача баёни;

г) ҳар бир аниқ ишга берилган кўрсатмага мувофиқ олинган маълумотлар.

Тажриба ишлари қуйидаги тартибда бажарилди:

1. Таркибида аниқланадиган элемент бўлган стандарт эритма ва бошқа реактивлар тайёрлаб қўйилади. Стандарт эритмалар тиниқ бўлиши керак, чунки озгина лойқа бўлса ҳам олинадиган натижалар тўғри бўлмайди.

2. Концентрацияси маълум бўлган 5—6 та стандарт рангли эритма тайёрланади.

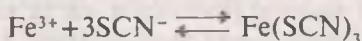
3. Ёруғлик филттри ва кюветалар танланади (миллиметрли қоғозда A нинг l га боғлиқлик жадвали чизилади ва l_{max} топилади).

4. Ҳамма рангли стандарт эритмалар ва аниқланадиган эритманинг оптик зичлиги ўлчанади.

5. Олинган маълумотлар асосида A нинг C га боғлиқлик графиги (жадвали) чизилиб, ундан номаълум концентрацияли модда миқдори топилади.

Амалий машғулотлар

I-иш. Темир (III) ни роданид кўринишида фотометрик аниқлаш.
Бу тажриба кучсиз кислотали муҳитда темир (III) роданид иони билан ўзаро таъсирлашиб, қизил-қон рангли темир роданид комплексини ҳосил қилишига асосланган:



Бу соддалаштирилган тенглама, аслида эса бу ерда ранг интенсивлиги ҳар хил қатор темир роданидли комплекслар ҳосил бўла-

ди. Роданид комплекслар барқарор эмас, эритманинг ранги реактивнинг ортиқчасига, температурага ва муҳит рНга боғлиқ. Рангли бирикманинг нурни максимал ютиш соҳаси 450—500 нм да.

Асбоб ва реактивлар. ФЭК—56М асбоби, ўлчов колбаси, ёруғлик фильтри, аналитик тарози, темир-аммонийли аччиқтош, нитрат кислота. Калий роданид ёки аммоний роданид эритмаси.

Ишни бажариш тартиби. х.ч. маркали темир-аммонийли аччиқтошдан $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ тарозилда 0,8640 г. тортиб олиб, 1000 мл сифимли ўлчов колбасига солинади, устидан 25 мл концентранланган нитрат кислота қуйиб, ҳосил бўлган эритманинг ҳажмини 100 мл гача суюлтирилади. Бундай эритманинг 1 мл да 0,1 мг темир бўлади, яъни концентрацияси $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ га тенг нитрат кислота (1:1); 10% ли калий ёки аммоний роданид эритмаси. Анализга тайёрланишни юқоридаги кўрсатмага қаранг.

1. *Стандарт ва текшириладиган рангли темир (III) роданид эритмасини тайёрлаш.* 50 мл сифимли 5 та ўлчов колбасига темир тузининг стандарт иш эритмасидан 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ва 6-чи ўлчов колбага текшириладиган эритмадан солиб, сўнгра ҳар бир колбага 1 мл дан (1:1) HNO_3 , 5 мл дан 10% ли калий ёки аммоний роданид эритмасидан қўшилади, колбанинг белгисигача дистилланган сув қўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Ёруғлик фильтрини танлаш. Бунинг учун интенсивлиги энг катта бўлган темир (III) роданидининг комплекс эритмасидан қалинлиги 1 см қилиб кюветага солиб, кетма-кет ёруғлик фильтрлари киритилади, оптик зичлигини таққослаш эритмаси-сувга нисбатан (масалан ФЭК—56М да 3 дан то 9 номерли 400—630 нм) ўлчанади. Олинган маълумотлар жадвалга ёзилади ва жадвалдаги қийматларга асосан $A-\lambda$ координаталар системада даражаловчи график тузилади, шунга кўра максимумга тўғри келадиган ёруғлик фильтри танланади.

Ёруғлик фильтрининг номери	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ўтказувчанлиги, λ , нм	315	364	400	440	490	540	582	610	630
Оптик зичлиги, A									

Даражалаш графигини тузиш. Танланган ёруғлик фильтри билан ҳамма стандарт рангли (кичикдан катта концентрация сари тартибида) ва текшириладиган эритмаларни дистилланган сувга нисбатан солиштириб, оптик зичликлари аниқланади. Олинган маълумотлар жадвал шаклида ёзилади.

Стандарт эритманинг номери	1	2	3	4	5	Текшириладиган эритма
Ионнинг миқдори, мкг						
Оптик зичлиги						
A_1						
A_2						
A_3						
$A_{\text{ўрт}}$						

Жалвалдаги қийматларга асосан даражаловчи график чизиб, бунда асосан темирнинг мг/м³ миқдори аниқланади. Темир (III) нинг умумий миқдорини текшириладиган эритмадан топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$G_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_x \cdot V_A \cdot V_K \cdot 10^{-3}}{V_n}$$

бу ерда C_x — текшириладиган эритманинг концентрацияси, мг (графикдан топилган).

V_A — текшириладиган рангли эритманинг ҳажми, мл;

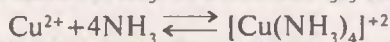
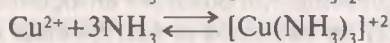
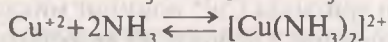
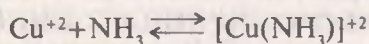
V_K — текшириладиган эритманинг умумий ҳажми, мл;

V_n — текшириладиган эритманинг рангли эритма тайёрлаш учун олинган қисми мл, 10^{-3} — мг дан граммга ўтиш учун кўпайтма.

2-иш. Фотометрик усул билан мис ионини аммиакат кўринишида аниқлаш.

Усулнинг моҳияти. Аммиак билан мис (II) зангори (кўк) рангли комплекс бирикма ҳосил қилади.

Мис билан аммиакнинг ўзаро таъсирланиш жараёни босқичли характерга эга:



Асбоблар: ФЭК—56М типдаги фотоэлектроколориметр.

Реактивлар: Миснинг стандарт иш эритмаси, 5% ли аммиакли эритма, аммоний гидроксид.

Ишни бажариш тартиби. Стандарт иш эритмаси тайёрлаш учун Х. Ч. маркали $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тузидан 3,9310 г тортиб олинади ва 1 л сифимли ўлчов колбасида эритилади. Гидролизнинг кетишига йўл қўймаслик учун 2 н сульфат кислота эритмасидан 25 мл қўшилади. Колбанинг белгисигача дистилланган сув қуйиб, яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган эритманинг 1 мл да 1 мг Cu^{2+} иони бўлади.

5% ли аммиак эритмаси ҳам олиниб, анализга тайёрланади. Анализга тайёрлашни юқоридаги кўрсатмага қаранг.

Мисни аниқлаш. 1. Стандарт ва текшириладиган рангдор аммиакли мис эритмасини тайёрлаш учун 5 та 50 мл сиғимли ўлчов колбаси олиб, мис тузининг стандарт эритмасидан кетма-кет 2, 6, 10, 14, 18 мл ва 6-колбага текшириладиган эритма солинади. Сўнгра барча колбаларга 5% ли аммоний гидроксид эритмасидан 10 мл дан қуйилади ва колбаларнинг белгисигача дистилланган сув тўлдирилади, сўнгра эритмалар яхшилаб аралаштирилади. 10 минутдан сўнг ўлчашга ўтилади.

2. Миснинг аммиакли рангли эритмасининг спектрини олиш учун ёруғлик фильтри танланади. Бунинг учун интенсивлиги кўп (яъни концентрацияси юқори) бўлган мис-аммиакли эритмага кетма-кет ёруғлик фильтрларини киритиш билан таққослаш эритмасига нисбатан оптик зичликлари ўлчанади. Рангдор эритманинг оптик зичлиги 2 см қалинликдаги кюветада 6 мг мис эритмасига нисбатан солиштириб ўлчанади. Олинган маълумотлар жадвалга ёзилади ва улар асосида даражаловчи график ясалади. Сўнгра максимумга тўғри келадиган ёруғлик фильтри танланади.

3. Даражалаш графикларини тузиш. Тайёрланган стандарт эритмаларнинг оптик зичлиги танланган ёруғлик фильтри билан 6 м Cu^{2+} эритмасига нисбатан солиштириб ўлчанади. Бунинг учун аввал стандарт эритманинг концентрацияси кичик бўлган эритмаси билан кювета чайиб ташланади, сўнгра кюветага ўша эритма тўлдирилади ва оптик зичлиги ўлчанади. Қолган эритмаларнинг оптик зичликлари ҳам шу тартибда ўлчанади. Шу тарзда барча эритмаларнинг оптик зичликлари ўлчаб бўлингандан кейин олинган маълумотларни жадвал шаклида ёзиб, шулар асосида даражалаш графиги чизилади.

Текшириладиган эритмада Cu^{2+} ионнинг миқдори илгари кўриб ўтилган формула ёрдамида ҳисобланиб аниқланади.

3-иш. Никель (II) ни оксидловчи иштирокида диметилглиоксим билан аниқлаш.

Никель (II) диметилглиоксим билан ишқорий муҳитда оксидловчи иштирокида ўзаро таъсирлашиб, қизил-қўнғир рангли эритма ҳосил қилади ва унинг оптик зичлиги ўлчанади.

Оксидловчи сифатида йод, бром, аммоний персульфат, водород пероксидни ишлатиш мумкин.

Реакцияни олиб бориш шароитида никель Ni^{+2} гача оксидланиш эҳтимоли бор. Аниқланадиган бирикманинг таркиби $\text{Ni} : \text{ДМГ} = 1:2$ нисбатда бўлади.

Максимал ютилиши $\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм да кузатилади, $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$. Аниқлашга ишқорий муҳитда гидроксид билан чўкма берадиган

рангли катионлар халақит беради. Кўрсатилган реакцияда кобальт, ванадий, молибден иштирокида никелни аниқлаш мумкин.

Асбоблар: ФЭК-56 М фотоколориметри, ўлчов колбалари.

Реактивлар: никель (II) тузининг стандарт эритмасида 0,05 М йод эритмаси; 20% ли ишқор эритмаси; 1% ли диметилглиоксим эритмаси; 2 н HCl эритмаси.

Ишни бажариш тартиби. 1. Стандарт ва текшириладиган рангли никель диметилглиоксимат эритмасини тайёрлаш. 5 та 50 мл сиғимли ўлчов колбаси олиб, никелнинг стандарт иш эритмасидан тегишлича 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг, 6-ўлчов колбасига текшириладиган эритмадан солинади. Барча колбаларга 2—3 томчидан 2 н HCl эритмасидан, 0,5 мл 0,05 М йод эритмасидан қўйилади, сўнгра эритманинг ҳажми дистилланган сув билан колбанинг белгисигача етказилади ва аралаштирилади.

Ёруғлик фильтрини танлаш. Бунинг учун интенсивлиги катта бўлган рангли эритманинг оптик зичлиги кетма-кет ёруғлик фильтрлари киритиш билан ўлчанади.

Рангдор эритманинг оптик зичлиги кюветада 1 см қалинликдаги дистилланган сувга нисбатан солиштириб ўлчанади. Олинган қийматлар жадвалга ёзилади ва даражалаш графиги чизилади.

3. Даражалаш графигини тузиш. Танланган ёруғлик фильтри билан ҳамма стандарт рангли эритмаларни дистилланган сувга нисбатан солиштириб оптик зичликлар ўлчанади, сўнгра жадвалга ёзилади ва даражалаш графиги тузилади.

Даражалаш графигига асосан текшириладиган эритманинг тажрибага олинган қисмидаги никель миқдори топилади. Контроль эритмадаги никелнинг умумий миқдори формуладан аниқланади.

3.37-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Абсорбцион спектроскопиянинг анализ усуллари: колориметрия, фотоколориметрия ва спектрофотометрия нимага асосланган?

2. Нур ютилишининг асосий қонунини таърифлаб беринг. У қандай тенглама билан ифодаланади?

3. Ютилиш спектри деб нимага айтилади ва уни қандай координатларда ифодалаш мумкин?

4. Ютилиш спектри баландлигининг максимуми нима билан характерланади?

5. Ўтказувчанлик коэффициенти ва оптик зичлик деб нимага айтилади?

6. Моляр ютилиш коэффициентиға қандай омиллар таъсир қилади?

7. Спектрофотометрия қандай хусусиятларга эга?
8. Тулқин узунлиги ва ёруғлик фильтри қандай танланади?
9. Фотоэлементларнинг асосий хусусиятларини айтиб беринг.
10. Столетов қонунини таърифлаб беринг.
11. Бекитиладиган қаватли фотоэлементнинг ишлаш принципини таърифлаб беринг.
12. Спектрнинг а) кўзга кўринадиган соҳасида; б) ультрабинафша соҳасида ишлайдиган фотометрик асбобларни айтиб беринг.
13. Қандай спектр ораллиғида нур манбаи сифатида николь призмасы, водород лампаси, симоб лампасидан фойдаланилади?
14. Қуйидаги монохроматорларнинг афзалликлари ва камчиликларини бир-бирига солиштиринг: ёруғлик фильтри, призма, дифракцион панжара.
15. Абсорбцион спектроскопия асбобларининг оптик деталлари қандай материалдан тайёрланади?
16. Ноль эритма ёки таққослаш эритмасы деганда нимани тушунаси?
17. Фотометрик анализда моддаларнинг концентрациясини қандай усуллар билан аниқлаш мумкин?
18. Фотометрик усулда битта стандарт эритма ёрдамида модданинг концентрацияси қандай аниқланади?
19. Даражалаш графиги усулининг моҳияти ва хусусияти қандай?
20. Қўшиш усулининг моҳияти қандай? Бу усул билан моддаларнинг концентрациясини аниқлашда фойдаланиладиган ҳисоблаш формуласини келтириб чиқаринг.
21. Дифференциал спектроскопия усулидан қандай ҳолларда фойдаланилади ва у қандай хусусиятга эга?
22. Рангдор аралашма моддаларни ажратмасдан фотометрик аниқлаш нимага асосланган?
23. Фотометрик анализ учун рангдор эритмалар олишда қандай типдаги кимёвий реакциялардан фойдаланилади?
24. Фотоэлектроколориметр ва спектрофотометрнинг ишлаш принципи нимага асосланган?
25. Кўзга кўринадиган, ультрабинафша ва инфрақизил соҳадаги спектрлар учун фотометрик асбобларни айтиб беринг.
26. Фотоэлектроколориметр ФЭК—56М нинг принципиал схемасини чизинг.
27. Фотоэлектроколориметр ФЭК—56М ни ишга тайёрлаш нимадан иборат ва у қандай тартибда ишлатилади?
28. Фотометрик усуллар қаерда қўлланилади?

3.38-§. НЕФЕЛОМЕТРИЯ ВА ТУРБИДИМЕТРИЯ

Нефелометрик ва турбидиметрик анализ усуллари суспензиялар, эмульсиялар, турли муаллақ заррачали суюқликлар (осмалар) ва бошқа лойқа муҳитларни анализ қилишда ишлатилади. Бундай муҳитдан ўтган ёруғлик дастасининг интенсивлиги нурнинг муаллақ ҳолдаги заррачалар билан тўқнашуви натижасида сочилиши ва бошқа жараёнлар туфайли камаяди.

Анализнинг *нефелометрик* усули суспензияларнинг эритмадаги заррачалари тарқатган ёруғлик интенсивлигини ўлчашга асосланган. *Турбидиметрик анализ* усули эса шу муҳитдан ўтган ёруғлик интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Турбидиметрик ва нефелометрик анализ усуллари амалга ошириш учун аниқланувчи элемент ёки аниқланувчи модда ионлари кам эрийдиган бирикма ҳолига ўтказилади, бу бирикма чўкма ҳосил бўлишининг бошланғич даврида нисбий барқарор дисперс система ҳосил қилиши керак. Бу шартларга SO_4^{2-} билан Ba^{2+} , Cl^- билан Ag^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ билан Ca^{2+} орасидаги ва бошқа реакциялар жавоб беради. Бошланғич эритма янги қаттиқ фазага нисбатан ўта тўйинган бўлиб қолганида, яъни қуйидаги тенгламадаги шарт bajarилганда чўкма ҳосил бўлади:

$$[\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-] > \mathcal{E}K_{\text{ма}}$$

Бу ерда $[\text{M}^+]$ ва $[\text{A}^-]$ — эритмадаги ионлар концентрациялари, $\mathcal{E}K_{\text{ма}}$ бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси.

Аналитик мақсадлар учун сувда энг кам эрувчи чўкмалар қулайдир. Миқдорий аниқлаш учун қулай бўлган чўкманинг ҳосил бўлиши кўп жиҳатдан уни чўктириш шароитига — ҳароратга, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияларига, рН га, реактивни қўшиш тезлигига ва бошқаларга боғлиқ бўлади.

Кристалланиш жараёнларида индукцион давр бўлади — бу реагентлар аралаштирилишидан то кўзга кўринувчи кристалл чўкма ҳосил бўлишигача ўтган вақтдир. Индукцион даврни реагентларнинг бошланғич концентрациялари билан боғловчи эмпирик (тажриба йўли билан топилган) тенглама бор:

$$t_i C_0^n = K$$

Бу ерда t_i — индукцион давр; C_0^n — аралаштириб бўлинган пайтдаги бошланғич концентрация; n ва K — эмпирик константалар.

Маълумки, кристалланишда системада аввал янги қаттиқ фаза жуда майда заррачаларининг куртаклари пайдо бўлади, сўнгра кристаллар ўса боради. Кристалл куртаклари ҳосил бўлишининг ҳозирги термодинамика назариясига биноан атрофдан ажратилган система ҳолатининг ҳар қандай пировард ўзгариши (энергия-

си ўзгармаганида) унинг энтропиясини ўзгартирмаса бундай система мутлақ барқарор бўлади. Агар ҳолатнинг баъзи пировард ўзгаришлари натижасида энтропия ортса система нисбий барқарор (метастабил) бўлади. Метастабил системага ўта тўйинган эритма мисол бўла олади, чунки кристалланишда унинг энтропияси пировард қийматга ошади.

Турбидиметрияда дисперс система агрегатив барқарор бўлиши зарур. Дисперс системанинг барқарорлиги дейилганда унинг хоссаларининг вақт ўтиши билан ўзгармаслиги тушунилади, бунга биринчи навбатда дисперслиги ва заррачаларнинг ҳажмда тақсимланиши ўзгармаслиги, эритма чўкмадан ажралмаслиги, заррачаларо таъсирланишга барқарорлиги киради.

Реал (амалий) шароитларда системанинг агрегатив барқарорлиги термодинамик омилларгагина эмас, шунингдек, кинетик сабабларга ҳам боғлиқ бўлади. Буларга заррачаларнинг тўқнашиши, диффузия, электростатик ўзаро таъсир, фазалар чегарасида қўш электр қавати ҳосил бўлиши ва бошқалар киради. Амалиётда фазаларо таъсир бошланғич эритмага кучли электролитлар қўшиш орқали бартараф этилади, коагуляция тезлиги эса муҳит қовушоқлигини ошириш эвазига пасайтирилади.

Кам эрувчан модданинг ҳосил бўлиш пайтидаги муаллақ заррачали эритмасидан иборат бўлган гетероген дисперс системадан ёруғлик ўтганида унинг дисперс фаза заррачалари томонидан ёйилиши ва ютилиши натижасида ёруғлик оқимининг интенсивлиги пасаяди:

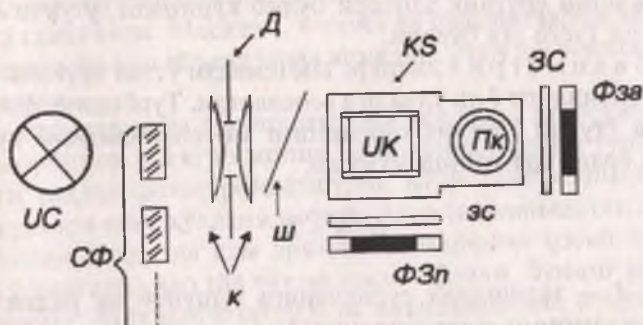
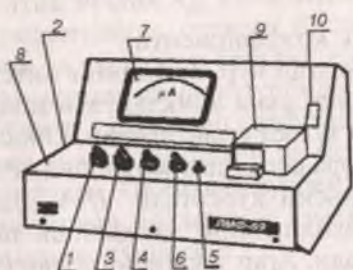
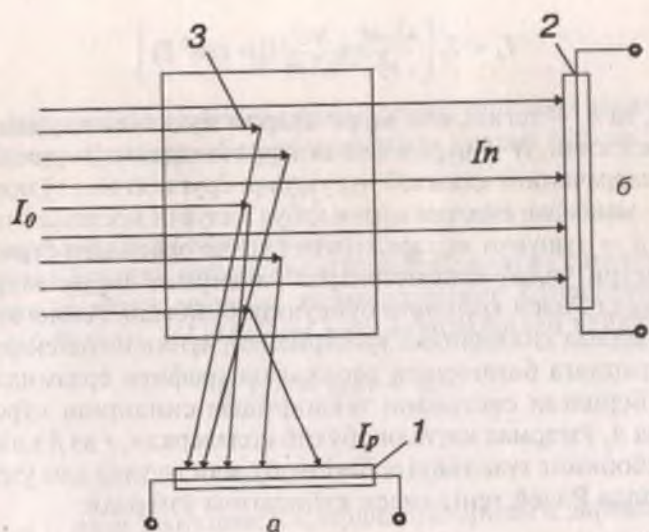
$$I_0 = I_{\text{ю}} + I_{\text{э}} + I$$

бу ерда, I_0 , $I_{\text{ю}}$, $I_{\text{э}}$, I — тегишлича тушувчи, ютилувчи, ёйилувчи ва ўтувчи ёруғлик оқимларининг интенсивлиги. Ёйилган нур интенсивлиги $I_{\text{э}}$ заррачаларнинг ўлчамларига ва сонига ёки модда миқдорига мутаносиб бўлади:

$$I_{\text{э}} = R \cdot C$$

бунда, C — концентрация; R — эмпирик константа. Нефелометрия ёрдамида сувда эримайдиган, лекин барқарор суспензиялар ҳосил қилувчи моддаларнинг концентрациялари ўлчанади. Нефелометрик ўлчаешлар учун нефелометрлардан фойдаланилади. Улардан энг кўп ишлатиладигани НФМ ва ЛМФ—69 (3.39-расм). Эритмаларнинг лойқалигини ўлчаш, суспензия ва аэрозолларни анализ қилиш учун ишлатиладиган махсус ФЭН—90, ЛМ—110, АС—103 русумли нефелометрлар ҳам ишлаб чиқилган.

Суспензия заррачалари томонидан ёйилган ёруғлик интенсивлиги *Рэлей тенгламасига* бўйсунди:



3.39-расм. Нефелометрик ва турбидиметрик анализ асбоблари схемаси:

а-нефелометрик ўлчашлар; б-турбидиметрик ўлчашлар;

1 ва 2-фотоэлементлар; 3-кюста;

4-ЛМФ-69 асбобнинг умумий кўриниши.

$$I_{\epsilon} = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{Nv^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right]$$

бунда, n_1 ва n_2 — тегишлича заррачалар ва муҳитнинг нурни синдириш кўрсаткичи, N — нурни ёювчи заррачаларнинг умумий сони, v — аини заррачанинг ҳажми, λ — тушувчи ёруғликнинг тўлқин узунлиги, r — манбадан ёйилган нурни қабул қилувчи мосламагача бўлган масофа, β — тушувчи ва тарқалувчи нурлар орасидаги бурчак.

Диаметри ўнлаб нанометрларда ўлчанувчи йирик заррачалар иштирокида Рэлей қонунига бўйсунуш бузилади. Аммо бу заррачалар ишлашда қийинчилик туғдирмайди, чунки интенсивликнинг концентрацияга боғлиқлиги даражалаш графиги ёрдамида аниқланади. Берилган системани текширишда синдириш кўрсаткичлари n_1 ва n_2 ўзгармас катталиқ бўлиб қолаверади, r ва β қийматлари эса асбобнинг тузилишига боғлиқ бўлади ва улар ҳам ўзгармайди. Бу ҳолда Рэлей тенгламаси қуйидагича ўзгаради:

$$I_{\epsilon} = KI_0 \frac{Nv^2}{\lambda^4},$$

бунда K — мутаносиблик коэффициентини.

Ушбу тенгламадан ёйилган нур оқимининг интенсивлиги дисперс заррачалар миқдорига, яъни аниқланувчи модда концентрациясига мутаносиб, деган хулоса келиб чиқади. Ёйилган нур оқимининг интенсивлигига заррачаларнинг миқдоридан ташқари уларнинг ўлчамлари ҳам таъсир кўрсатади. $1/\lambda^4$ ёйилган ёруғлик интенсивлиги тўлқин узунлигининг қисқариши натижасида тез ортиб боришини кўрсатади. Агар текшириляётган суспензияга оқ нур туширилса, қисқа тўлқинлар анча кўпроқ тарқалиши натижасида тарқалган ёруғлик зангори бўлиб кўринади, ўтувчи ёруғлик эса қизғиш тусга эга бўлади.

Т у р б и д и м е т р и я дисперс системадан ўтган ёруғлик оқимининг интенсивлиги I ни ўлчашга асосланган. Турбидиметрик аниқлашларда ўтувчи ёруғлик оқимининг интенсивлигини қуйидаги тенглама ёрдамида топиш мумкин:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K$$

бунда I_0 , I — тегишлича суспензияга тушувчи ва ундан ўтувчи ёруғлик оқимининг интенсивликлари.

Агар суспензиядаги ютувчи заррачалар концентрациясини C , заррачаларнинг ўртача диаметрини d , суспензиянинг табиатига ва ўлчаш усулига боғлиқ константаларни K ҳамда α , тўлқин узунлигини λ билан белгиласак d , λ , K ва α катталиклар ўзгармас бўлганда қуйидагини оламиз:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K l \cdot C$$

Шундай қилиб, турбидиметрия асосий тенгламасининг кўри-
ниши Бугер—Ламберт—Бер тенгламасига ўхшаш бўлади:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k l C}$$

K — моляр лойқалик коэффициенти.

Тушувчи ёруғлик интенсивлигининг тарқалган ёруғлик интен-
сивлигига нисбати муаллақ заррачаларнинг концентрациясига
мутаносиб бўлади. $I/I_0 = K l C$ ни логарифмлагандан кейин

$$\lg I/I_0 = \lg K l + \lg C$$

ёки

$$A_{\text{кр}} = - \lg C - \lg K l$$

I/I_0 — C нинг функцияси координаталаридаги даражалаш гра-
фиги тўғри чизиқли бўлади.

Кўринма оптик зичлик $A_{\text{кр}}$ концентрация ортиши билан кама-
яди, чунки концентрация ортиши билан ёруғликни тарқатувчи
заррачалар сони ва тарқалган ёруғлик интенсивлиги ортади.

Фотонсфелометрик ва фототурбидиметрик аниқлашларнинг
натижалари бўйича даражалаш графиги тузилади, сўнгра текши-
рилувчи эритма анализ қилинади ва модда концентрацияси гра-
фик бўйича топилади. Олинувчи суспензияларни барқарорлашти-
риш учун ҳимояловчи коллоид — крахмал, желатина ва бошқа-
ларнинг эритмалари қўшилади.

Нефелометрия ва турбидиметрия усуллари ниҳоятда сезгир, бу
усуллар элементлар ёки ионларнинг рангли реакциялари бўлмага-
нида қўлланилади. Масалан, хлорид ва сульфатларни табиий сув-
да ва шунга ўхшаш объектларда аниқлаш учун шу усуллардан фой-
даланилади.

Нефелометрия ва турбидиметрия усуллари аниқлиги жиҳати-
дан абсорбцион спектроскопия усулларидан кейин туради, лекин
ҳозирги вақтда фототурбидиметрик ва фотонсфелометрик титр-
лаш усуллари кенг қўлланилмоқда. Агар титрланадиган модда тит-
рант билан ниҳоятда кам эрийдиган бирикма ҳосил қилса, тит-
рант қўшилганда ҳар гал чўкма ҳосил бўлади, бунинг натижасида
эритманинг лойқалиги ортади ва эквивалентлик нуқтасида мак-
симумга эга бўлади. Кейинги қўшилган титрант таъсирида лойқа-
ланиш даражаси ўзгармай қолса максимал лойқаланиш ва нур-
нинг максимал ютилиши эквивалентлик нуқтасига тўғри келади.

Шундай қилиб, фотометрик титрлаш аниқланадиган модда-
нинг титрант қўшилганда ютиш даражаси ўзгаришини қайд қилиш-
га асосланган.

Бу ўлчашлар натижасида $A=f(v_B)$ координат системасида, (бу ерда v_B — қўшиладиган титрантнинг ҳажми) моддаларнинг оптик зичлик хоссасига кўра ҳар хил типдаги титрлаш эгри чизиқлари тузилади.

3.39-§. АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

1-иш. ЛМФ—69 нефелометрда ишлаш тартиби билан танишиш.

ЛМФ—69-нефелометрнинг олдинги панелига қуйидаги бошқа-риш дасталари ўрнатилган:

1. асбобни уловчи тумблер; 2. нолни ўрнатиш дастаси; 3. ўлчаш оралиғи дастаси; 4. иш турлари дастаси; 5. аралаштиргични ишга туширадиган тумблёр; 6. аралаштиргичнинг бир меъёрда айлани-шини таъминловчи даста; 7. ўлчаш асбоби; 8. планка; 9. кювета блоки; 10. барабан-тўсқич (3.39-расмга қ.).

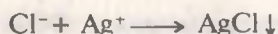
Сўнгра сигнал ҳисоблаш микроамперметри (mA) га ўтади. Қар-шилиқ кўприғи (КМ) фотоэлемент билан параллел бириктирил-ган асбобни нолга келтириш учун хизмат қилади. Стабилизатор (СТ) электр таъминлаш блоки орқали уланади.

Асбобда ишлаш тартиби: 1. Асбоб 220 В ли электр манбаига ула-нади. 2. Барабан-тўсқич (10) ни ёпиқ ҳолатида турганлиги текши-рилади. 3. Асбоб ишга туширилиб, Тумблер (1) “тармоқ уланган” ҳолатига қўйилади. 4. (4) “иш тури”, “нефелометр” ҳолатига қўйи-лади. 5. Стаканга дистилланган сув солиб, даста 2 “нолни ўрна-тиш” ёрдамида микроамперметрнинг стрелкаси ноль ҳолатга қўйи-лади. 6. Стаканга тайёрланган энг юқори концентрацияли стандарт эритмадан солиб, барабан-тўсқич (10) айлантирилади ва “очиқ” ҳола-тида микроамперметрнинг стрелкаси “100” га келтирилади. 7. Ста-канга суюлтирилган стандарт суспензиядан солиб, концентрация-си ортиб бориши тартибида ёруғликнинг тарқалиши ўлчанади, микроамперметрнинг кўрсатиши ёзилади. Ҳар бир ўлчаш уч марта такрорланади. 8. Ёруғлик тарқалиши қийматининг оптик зичлиғи-га фонограмма планка (8) ёрдамида ўтказилади.

Олинган маълумотларга асосан ҳамма стандарт эритмалар учун “концентрация (мг) — шкала даражасининг проценти (ёки оптик зичлиғи)” координаталарида диаграмма ясалади.

Эслатма: кювета ёки стаканда эҳтиёт бўлиб ишлаш, унинг ци-линдр юзасини тоза тугиш лозим, ташқи девори филътр қоғози билан қуруқ қилиб артилади. Ишни бажариб бўлгандан кейин ста-кан ёки кювета ва ўлчов колбасини тозалаб ювиш керак.

2-иш. Хлорид ионнинг концентрациясини нефелометрик аниқ-лаш. Иш негизида ниҳоятда кам эрийдиган кумуш хлорид зарра-чалари ҳосил бўлиши билан борадиган дисперс системаларда хло-ридларни кумуш нитрат билан чўктириш реакцияси ётади ($K_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$):



Лаборатория иши ЛМФ—69 асбобида олиб борилади. ЛМФ—69 асбобининг ишлаш тартиби юқорида ёзилган.

Р е а к т и в л а р: калий хлорид тузи, кумуш нитрат, нитрат кислота (0,005 н), 0,5 процентли желатина эритмаси.

И ш н и б а ж а р и ш т а р т и б и. Хлориднинг стандарт эритмасини тайёрлаш учун 0,2103 г KCl 1 л сифимли ўлчов колбасига солиб, озроқ сувда эритилади ва сўнгра колба белгисигача сув билан тўлдирилади. Эритма концентрацияси 1 мл да 0,1 мг Cl^- . Уни суюлтириш (0,01 мг/мл) орқали стандарт иш эритмаси тайёрланади. 0,005 н ли кумуш нитрат эритмасини тайёрлаш учун 0,850 г AgNO_3 1 л да эритилади. Бешта 100 мл сифимли ўлчов колбасига 2,5; 10; 15; 20 мл калий хлориднинг стандарт иш эритмасидан солиб (хлорид иони 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 мг га тўғри келади) олтинчи колбага аниқланадиган эритмадан солинади. Ҳар қайси колбага 10 мл дан 0,1 н HNO_3 ; 2 мл дан 0,5 процентли желатина солиб, суюлтириш учун тахминан 80 мл сув қўшилади. Сўнгра 0,005 н кумуш нитрат эритмасидан 10 мл дан қўшилади. Колбани белгисигача дистилланган сув билан тўлдириб, яхшилаб аралаштирилди ва қоронғи жойга 20 минутга қўйилади. Нефелометрик стаканга тайёрланган суспензиядан концентрацияси ортиб бориши тартибида солиб, суспензия эритмасининг нурни ёйиши ЛМФ—69 асбобида ўлчанади. Ўлчаш натижалари жалвалга ёзилади:

Стандарт эритма- нинг номери	1	2	3	4	5	Аниқланадиган эритма
C_{Cl^-} мг ҳисобида	0,02	0,05	0,1	0,15	0,20	C_x
Нурни ёйиши						

Жадвалдаги қийматларга асосан даражалаш графиги тузилади. Графикдан фойдаланиб, аниқланадиган эритмадаги хлорид иони миқдори топилади.

Текшириладиган эритмадаги хлорид ионининг умумий миқдори ушбу формуладан ҳисоблаб топилади:

$$g = \frac{C_x \cdot V_1}{V_2}$$

бу ерда C_x — Cl^- -ионининг концентрацияси графикдан топилади, V_1 — текшириладиган эритманинг ҳажми, мл; V_2 — текшириладиган эритма қўшилган қисмининг ҳажми, мл.

3-иш. Эритмада сульфатларни аниқлаш. Иш кислотали эритмада кам эрийдиган ($\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) барий сульфат дисперс системасининг ҳосил бўлишига асосланган.

Асбоблар: Фотоэлектроколориметр ФЭК — 56 М ёки ЛФМ—69.

Реактивлар: 10% ли BaCl_2 эритмаси. Электролит эритмаси $\text{NaCl} + \text{HCl}$. Бу эритмани тайёрлаш учун 240 г х.т. $\text{NaCl} + 20,5$ мл, зичлиги $1,17 \text{ г/см}^3$ бўлган х.т. HCl .

Натрий сульфат стандарт иш эритмасидаги SO_4^{2-} ионнинг концентрацияси 0,2 мг. (0,8872 г. сувсиз х.т. Na_2SO_4 ни 1000 мл сувда эритилади. Бу эритмани 20 марта суюлтириш билан стандарт иш эритмаси тайёрланди).

Асбобларда ишлаш тартиби юқорида ёзилган.

Аниқлаш тартиби. Даражалаш графигини тузиш ва эритмадаги сульфат иони миқдорини аниқлаш учун 100 мл сизимли ўлчов колбага 2; 4; 8; 12; 20 мл натрий сульфатнинг стандарт иш эритмасидан солинади. Уларда сульфат-ион миқдори 20; 40; 80; 120; 200 мкг га тўғри келади. Худди шундай сизимли (100 мл) ўлчов колбасига текшириладиган эритмадан солинади. Сўнгра ҳар қайси колбага 20 мл электролит эритмасидан ва дистилланган сувдан тегишлича 38, 36, 32, 28, 20 мл қўшилади. Шундан кейин 15 мл барий хлорид эритмасидан солиб аралаштирилади. 5 минутдан кейин стандарт иш эритмасининг таққослаш эритмасига нисбатан концентрацияси камайиш тартибида фотометрланади ва қалинлиги 50 мм ли кюветада кўк ёруғлик фильтрида оптик зичлиги ўлчанади. Таққослаш эритмаси стандарт иш эритмаси каби 100 мл сизимли колбада таркибида натрий сульфати бўлмаган ҳолда тайёрланади.

Ўлчашда олинган натижаларга асосан даражалаш графиги $A = f(C_{\text{SO}_4^{2-}})$ тузилади. Текшириладиган эритмадаги SO_4^{2-} ионнинг концентрацияси графикка асосан топилади.

3.40-§. Ҳ3-ҲЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Нефелометрик усул қандай принципга асосланган?
2. Рэлей тенгласи қандай баён этилади?
3. Турбидиметрик усулни таърифлаб беринг?
4. Турбиметрия қонунининг математик ифодасини ёзинг.
5. Нефелометрик ва турбидиметрик аниқлашлар учун қандай шартлар бажарилиши лозим?
6. Турбидиметрик ва нефелометрик аниқлашларда тажрибанинг хатоси ва аниқлашнинг сезгирлиги қанақа?
7. Нефелометрик ва турбиметрик усуллар ёрдамида қандай моддаларнинг концентрацияси аниқланади?
8. Нефелометрия ва турбидиметрияда қўлланиладиган асбоб қандай қисмлардан тузилган?

9. ЛМФ—69 асбобининг принципиал схемасини чизинг.
10. ЛМФ—69 асбобида қандай тартибда ишланади?
11. Хлорид ионни нефелометрик аниқлаш қандай реакцияга асосланган? Аниқлаш усулини айтиб беринг.
12. Турбидиметрик усулда сульфат ионини барий хлорид билан аниқлаш усулини айтиб беринг.
13. Нефелометрия ва турбидиметрияда моддалар миқдорини аниқлаш учун қандай усуллардан фойдаланилади?
14. Нефелометрик ва турбидиметрик усулларнинг қандай афзалликлари ва камчиликлари бор?
15. Фотонепелометрик ва фототурбидиметрик тиртлаш усулининг моҳияти нима?
16. Нефелометрик ва турбидиметрик титрлаш эгри чизиқларининг кўриниши қанақа?
17. Фотонепелометрик ва турбидиметрик титрлаш усулининг қандай афзалликлари бор?

XVIII боб

ХРОМАТОГРАФИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

3.41-§. УМУМИЙ МАЪЛУМОТ

Кимёвий бирикмаларни ажратиш, анализ қилиш ва хоссаларини текширишнинг кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллари орасида хроматографик анализ усуллари муҳим ўринни эгаллайди.

Хроматографик анализ усуллари соддалиги, самарадорлиги, танловчанлиги, тезкорлиги, шунингдек, уни бошқа физик-кимёвий усуллар билан биргаликда автоматлаштириш мумкинлиги туфайли кенг тарқалган.

Хроматография усулларининг ўзига хос хусусияти уларнинг универсаллигида бўлиб, турли концентрацияларда олинган аорганик ва органик қаттиқ, суюқ ҳамда газсимон моддаларни ажратиш ва аниқлашга имкон беради. Бу усулларнинг яна бир муҳим томони шундаки, хоссалари бир-бирига яқин бўлган бирикмаларни улар ёрдамида таркибий қисмларга тўла ва осон ажратиш мумкин.

Хроматография текширилувчи объектларни сифат ва миқдорий анализ қилишга, моддаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга, технологик жараёнларни назорат қилиш ва автоматик бошқаришга имкон беради. Кейинги вақтларда хроматография атроф-муҳитни назорат қилишнинг асосий усулларида бири бўлиб қолди.

Хроматографияга рус ботаник олими М. С. Цветнинг тадқиқотлари асос солди ва уни 1903 йилда босиб чиқарилган “Адсорбцион ҳодисаларнинг янги категорияси ва уларнинг биокимёвий анализда қўлланилиши” номли мақоласида баён этди.

Ўзи таклиф этган усулнинг асосларини Цвет қуйидагича таърифлайди: “Аралаш эритма адсорбент устунни орқали филтрланганда пигментлар... турли рангдаги алоҳида зоналарга ажралади. Мураккаб пигментнинг турли таркибий қисмлари спектрдаги ёруғлик нурлари сингари адсорбент устунда маълум қонуният асосида бир-биридан ҳар хил рангли қаватма-қават бўлиб ажралади ва уларни сифат жиҳатдан аниқлаш имкони туғилади. Бундай рангбаранг препаратни мен хроматограмма, тегишли усулни эса хроматографик усул деб атадим”.

Моддаларни хроматографик ажратиш усуллари сорбция жараёнларига асосланган. Газ, буг ёки эриган моддаларнинг қаттиқ ёки суюқ ютувчиларга (сорбентлар) ютилиши сорбция дейилади. Тескари жараён десорбция дейилади. Сорбция адсорбция (фазанинг ютувчи сиртига ютилиши) ва абсорбция (фазанинг ютувчи ҳажмига ютилиши) дан иборат.

Сорбцияни икки йўл билан: статик ва динамик шароитда амалга ошириш мумкин. Статик сорбция — иккала фазанинг нисбий ҳаракатсиз ҳолатида рўй берувчи сорбцион жараён бўлиб, модданинг фазалар орасида тақсимланиш мувозанати қарор топиши билан яқунланади. Динамик сорбция ҳаракатчан фаза ҳаракатсиз фазага нисбатан бир йўналишда силжийдиган сорбцион жараёндир. Моддалар аралашмасини хроматографик ажратиш усули динамик сорбция жараёнига асосланган. Барча хроматографик усулларнинг моҳияти шундаки, таркибий қисмларга ажратиладиган модда ҳаракатчан фаза (суюқ ёки газсимон) билан биргаликда ҳаракатсиз сорбент (ҳаракатсиз фаза) қатлами орқали ўтади, ютилиши турлича бўлгани учун уларнинг сорбент орқали ўтиш тезлиги турлича бўлади. Аралашмаларни ажратишнинг баъзи турларидан фарқли равишда хроматографик усулларнинг ўзига хос хусусияти сорбция ва десорбция жараёнларининг сорбентнинг янги қатламларида кўп марта такрорланишидир. Бу эса ажратишнинг жуда самарали бўлишини таъминлайди. Демак, хроматография аралашмаларни ажратишнинг динамик, сорбцион усули бўлиб, у моддаларни икки фаза орасида тақсимланишига асосланган (фазалардан бири ҳаракатчан бўлиб, иккинчиси қўзғалмас).

Хроматографик усулларни классификациялашнинг турли йўллари бор:

1. Қўзғалмас ва ҳаракатчан фазаларнинг физикавий табиатига қараб суюқлик хроматографияси (ҳаракатчан фаза суюқ бўлганида) ва газ хроматографияси (ҳаракатчан фаза газ бўлганида) бўла-

ди. Суюқлик хроматографиясини ўз навбатида қўзғалмас фазанинг агрегат ҳолатига қараб қаттиқ-суюқ фазали хроматографияга (ҚСХ) (қўзғалмас фаза қаттиқ модда) ва суюқ-суюқ фазали хроматографияга (ССХ) (қўзғалмас фазаси суюқлик) ажратиш мумкин. “Суюқлик-суюқлик” хроматографияси (ССХ) кўпинча, тақсимловчи хроматография деб юритилади.

Газ хроматографияси қўзғалмас фазанинг агрегат ҳолатига қараб “газ-адсорбцион” (ГАХ) ва “газ-суюқлик” хроматографиясига (ГСХ) ёки газ тақсимловчи хроматографияга бўлинади.

2. Сорбция механизмига қараб хроматография молекуляр ва хемосорбцион хроматографияга бўлинади. Молекуляр хроматографияда қўзғалмас фаза (сорбент) билан ажратилаётган аралашманинг таркибий қисмлари орасидаги ўзаро таъсир кучлари табиати бўйича молекулалараро Ван-дер-Ваальс кучларидир. Хемосорбцион хроматографияга ион алмашилиш, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш (ёки лиганд алмашиш), оксидланиш-қайтарилиш хроматографияси киради. Хемосорбцион хроматографияда тегишли кимёвий реакциялар сорбцияга сабаб бўлади.

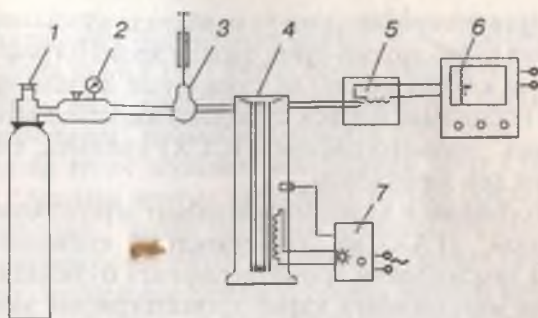
3. Хроматографиялаш усуллари бўйича фронтал очилтириш (элюент) ва сиқиб чиқариш хроматографияларига бўлинади. Аналитик кимёда кўпинча очилтириш хроматографияси қўлланилади.

4. Бажариш техникаси бўйича колонкали (найли) хроматография (қўзғалмас фаза найда жойлаштирилган) ва қоғоздаги хроматография ҳамда юпқа қатламли хроматографияларга (қўзғалмас фаза сорбент қоғоз варағига ёки шиша ва металл пластинкага юпқа қатлам қилиб жойлаштирилган) ажратилади.

Хроматографик анализнинг моҳияти қуйидагилардан иборат. Колонкага (сорбентнинг юпқа қатламига ёки қоғоз лентага) ажратиладиган аралашмадан озгина солинади. Аралашманинг таркибий қисмлари сорбентнинг юқори қатламларида (текис юзадаги хроматографияда эса намуна солинган жойда) ютила бошлайди. Бунда яхши ютилмайдиган компонент колонка бўйлаб кейинги қатламларга (қоғозда доғнинг чеккалари томон) яхши ютиладиганларига нисбатан каттароқ тезлик билан ўтади. Дастлабки хроматограмма ҳосил бўлади, унда аралашма таркибий қисмларга ҳали тўлиқ ажралмаган бўлади.

3.42-§. ГАЗ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Ҳозирги пайтда энг муҳим хроматография усуллари газ-қаттиқ модда хроматографияси, газ-адсорбцион хроматография (ГАХ, бунда қўзғалмас фаза сифатида қаттиқ адсорбент ишлатилади) ва газ-суюқлик хроматографиясидир (ГСХ, бунда қаттиқ сорбент доначалари юзасидаги суюқлик пардаси қўзғалмас фаза бўлади).



3.40-расм. Газ хроматографи схемаси.

Газ хроматографиясида текширилувчи аралашманинг таркибий қисмлари (компонентлари) газ фаза билан қаттиқ ёки суюқ фазалар орасида тақсимланади. Газ хроматографиясида ҳаракатчан фазани газ ёки буғ ташкил қилади.

Газ хроматографиясини ўтказишда маълум температурагача қиздирилган ташувчи газ оқимида анализ қилинадиган намуна киритилади. Намуна таркибидаги моддалар ташувчи газ оқимида буғланиб, термостатланган, қўзғалмас фазали (адсорбентли) колонкага киради. Колонкадаги адсорбентда газсимон моддалар аралашмасининг кўп марта такрорланувчи адсорбция ва десорбция (ёки суюқлик пардасида эриш ва ажралиб чиқиш) жараёнлари содир бўлади. Бунда мураккаб аралашманинг таркибий қисмларга ажратилиши текширилувчи моддаларнинг фазалар орасида тақсимланиш коэффициенти ёки адсорбциланиш коэффициенти билан аниқланади. Колонкадан чиқишда аралашма алоҳида моддаларга ажралиб, газ оқими билан бирга детекторга киради.

Ҳар қандай хроматографик колонка (3.40-расм) ташувчи газнинг доимий оқим манбаи 1, газ оқим ростлагичи 2, текширилувчи намуна миқдорини ўлчаб киритиш учун дозаловчи мослама (дозатор) 3, термостатланган хроматография колонкаси 4, детектор — 5, ўзиёзар мослама 6, колонкани иситиш блоки 7 ва баъзи ҳолларда аралашма компонентларини ажратилгандан кейин тутиб қолувчи мосламалардан ташкил топган бўлади.

Ташувчи газ баллондан редуктор орқали берилади. Ташувчи газнинг сарфи махсус сарф ўлчагич — ротамерлар ёрдамида аниқланади. Газни намлик ва бошқа аралашмалардан тозалаш учун кальций хлорид ёки силикагель тўлдирилган шиша идишлар ёки U симон найлардан фойдаланилади. Улар дозатордан олдин жойлаштирилади. Намуна хроматографга махсус дозаторларда ўлчаб киритилади. Лаборатория амалиётида бу мақсадда махсус шприцлардан фойдаланилади. Катта ҳажмдаги газ намунасини киритиш учун ажратувчи бюреткалар ишлатилади. Хроматографда киритил-

ган намунани ташувчи газ билан аралаштириш ёки уни буғлатишга мўлжалланган мосламалар бўлади. Ташувчи газ оқими намуна билан бирга колонкага киради. Газ хроматографиясида термостатланган тўғри, U симон ва спирал шаклидаги колонкалар ишлатилади. Хроматографияни тўғри ўтказиш учун колонкани адсорбент билан бир меъёрга яхши тўлдириш ҳамда температурасини ўзгармас ҳолда тутиб туриш жуда катта аҳамиятга эга ва шунинг учун хроматографик колонка термостатланади.

Детектор газ хроматографининг энг муҳим қисми бўлиб, у чиқиш пайтида газ таркибининг ўзгаришини сезади ва маълумотларни қайд этувчи асбобга узатади. Интеграл детекторнинг сигнали газ оқимидаги модданинг умумий массасига мутаносиб бўлади. Детектордан аралашма компонентлари ўтганда ўзи ёзар мосламанинг пероси силжиб, поғоналар чизилади. Шундай қилиб, интеграл детектор ёрдамида олинган хроматограмма поғоналардан иборат бўлади ва поғоналарнинг баландлиги ушбу поғонага тўғри келувчи компонентнинг массасига тўғри мутаносиб бўлади.

Катарометрда газ оқимига ўрнатилган қиздирилган симнинг электр қаршилиги ўлчанади. Симнинг температураси ва қаршилиги газ оқимидаги ажралган модда концентрациясига боғлиқ равишда ўзгаради. Катарометр универсал асбоб бўлишига қарамай, унчалик сезгир эмас.

1952 йилда газ — суюқлик хроматографияси кашф этилгандан кейин газ фазадаги аралашмани хроматографик усулда таркибий қисмларга ажратиш имкони анчагина ошди. Бу усул билан анализ қилишда текширилувчи газ аралашмаси юзасига юпқа суюқлик пардаси қопланган ташувчи — қаттиқ сорбент тўлдирилган колонкадан ўтказилади. Қаттиқ ташувчининг микроғоваклиги кам бўлиши керак ($20 \text{ м}^2/\text{г}$ гача), чунки микроғоваклар суюқликнинг киришига ҳалақит беради ва натижада аралашмани тўлиқ ажратиш қийин бўлади. Қаттиқ ташувчилар сифатида модификацияланган турли хил қумтупроқлар ва гилларни ҳам ишлатиш мумкин.

Шундай қилиб, газ — суюқлик хроматографиясида текширилувчи аралашманинг таркибий қисмлари билан суюқлик пардасидаги модда ўзаро таъсирлашади. Лекин амалда аралашма компонентлари қаттиқ сорбент билан ҳам қисман ўзаро таъсирлашади.

Қаттиқ адсорбент юзасида суюқлик пардасининг пайдо бўлиши хроматографик колонкада содир бўладиган физик-кимёвий жараёнлар табиатининг ўзгаришига сабаб бўлади. Колонкада газнинг қаттиқ адсорбентга ютилиш жараёни ўрнига, газнинг қаттиқ ташувчи юзасидаги суюқлик пардасига ютилиш (эриш) жараёни содир бўла бошлади. Аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги газ — адсорбцион хроматографиядаги каби адсорб-

ция-десорбция жараёнлари билан эмас, балки газнинг суюқлик пардасида эриши ва унинг ажралиб чиқиш жараёнлари билан аниқланадиган бўлди. Газларнинг эрувчанликлари орасидаги фарқ уларнинг адсорбцион хоссалари орасидаги фарққа қараганда муҳимроқ бўлиб қолди. Шунинг учун газ — суюқлик хроматографияси кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратиш ва текширишда кенг имкониятлар яратди.

Газ — суюқлик хроматографиясида аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги суюқ фазани тўғри танлашга боғлиқ. Суюқ фаза аралашма компонентларига нисбатан инерт, анча танловчан, термик барқарор бўлиши, ташувчи газни ўзида эритмаслиги, қовушоқлиги кичик ва буғланмайдиган (тажриба шароитида) бўлиши керак.

Газ — суюқлик хроматографиясида суюқ фаза сифатида термик жиҳатдан анча барқарор бўлган вазелин мойи, силикон мойлари, фталатлар (дибутилфталат, диоктилфталат ва б.), диметилформамид ва силикон полимерлардан фойдаланилади. Суюқ кристаллар, масалан



типидаги азооксифирлар ўзига хос хусусиятларни намоён қилади. Бундай суюқ кристаллар чизиқли молекулаларга нисбатан тантанлашга мойиллиги кучлироқ бўлади. Суюқ фазанинг миқдори системанинг хоссаларига боғлиқ бўлиб, қаттиқ ташувчи массасининг 1 дан 30—50% ини ташкил этади. Кизельгур ёки диатомит асосида олинган ташувчилар энг кўп ишлатилади. Шунингдек, шишадан ясалган микросоққачалар ҳам ишлатилади. Баъзан тефлондан фойдаланилади.

Хроматографик жараённинг температура режими турлича бўлиши мумкин. Программаланган температурали газ хроматографиясида аралашмани таркибий қисмларга ажратиш даражаси юқори бўлади. Бундай хроматографиялашда колонка температураси секин-аста ошириб борилади ва колонка орқали аввал энг учувчан компонентлар, сўнггра температура кўтарилган сари камроқ учувчанлари ўтади ва моддалар анча тўлиқ ажратилади.

Бир неча ўнлаб маркали турли хил хроматографлар ишлаб чиқарилган. Булардан лабораторияларда “Цвет” (Цвет — 5, Цвет — 6, Цвет — 100), ЛХМ (ЛХМ — 4, ЛХМ — 8 МД, Газохром ХГ) серияли хроматографлар кўпроқ ишлатилади.

Газ хроматографиясининг бир тури бўлган *капилляр хроматографияда* аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги анча катта бўлади. Бу усулда хроматографик колонка сифатида диаметри 0,1—0,5 мм ва узунлиги бир неча ўнлаб метр бўлган капиллярдан фойдаланилади. Бунда капиллярлар қаттиқ ташувчи

вазифасини бажаради. Уларнинг ички деворлари қўзғалмас суюқ ёки қаттиқ фаза пардаси билан қопланган бўлади. Капиллярлар узунлигининг катталиги ва диаметрининг кичиклиги аралашмаларнинг таркибий қисмларга яхши ажратилишини, хроматографиялашни катта тезликда олиб боришни ва газ хроматографиясининг жуда сезгир бўлишини таъминлайди.

Капилляр хроматографиянинг асосий қийинчиликлари катта узунликдаги ингичка капиллярларни тайёрлаш, уларнинг деворларида суюқ ёки қаттиқ фазанинг юпқа қатламини ҳосил қилиш ва намуна компонентларининг микромиқдорларини детекторлашдан иборат.

Капиллярлар мисдан, алюминийдан, шишадан, зангламайдиган пўлатдан, пластмассалардан ясалади. Кимёвий моддалар таъсирига барқарорлиги, тозаллиги ва тайёрлаш осонлиги туфайли шишадан тайёрланган капилляр колонкалар амалда кўп ишлатилади. Зарурий узунликда тайёрланган капилляр барабан ёки кассетага ўралиб, ички юзасига қўзғалмас суюқ фаза қопланади ва газ хроматографиянинг термошкафига жойлаштирилиб, асбобнинг газ занжирига уланади.

Капилляр колонка деворининг ички юзасига қоплаш учун дастлаб суюқ фаза танланади, у деворни яхши ҳўллайдиган ва аралашманинг таркибий қисмлари яхши ажратилишини таъминлайдиган бўлиши керак. Аввал капилляр колонка ҳаракатчан органик эритувчи билан босим остида ювилади, сўнгга қуруқ азот оқимида қурилади. Капилляр колонканинг ички юзасини қоплаш учун ишлатиладиган қўзғалмас фаза учувчан эритувчида эритилади ва эритманинг озгина миқдори газ босимидан фойдаланиб колонка орқали ўтказилади. Эритма капиллярнинг ички деворини ҳўллайди ва азот оқими билан ювилгандан кейин эритувчи буғланиб кетгач, капилляр девори қўзғалмас суюқ фазанинг юпқа қатлами билан қопланиб қолади. Суюқ қўзғалмас фазалар сифатида юқори температураларда қайнайидиган углеводородлар — сквалан, октадецен, вазелин мойи, кремний-органик бирикмалар — силикон мойлари, силоксанлар ва б. ишлатилади.

Капилляр хроматографияда детекторлаш системаларининг сезгирлиги юқори (10^{-10} г/с гача), ишчи камерасининг ҳажми кичик бўлиши керак. Кўпинча, алангали — ионизацион турдаги микродетекторлар (сезгирлиги 10^{-15} г/с гача), микрокатарометрлар (10^{-12} г/с гача) ва электрокондуктометрик микродетекторлар (сезгирлиги 10^{-12} г/с гача) ишлатилади.

Амалда қўлланилиши. Газ хроматографиясининг амалда кенг қўлланилиши ва катта аҳамиятига сабаб шуки, унинг ёрдамида мураккаб газ аралашмаларининг алоҳида компонентларини таққослаб аниқлаш ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш мумкин, анализ-

ни бажариш кўп вақт талаб этмайди ва усул етарли даражада универсалдир. Газ хроматографияси препаратив мақсадларда физик-кимёвий тадқиқотлар ва бошқа соҳаларда қўлланилганда яхши натижалар беради.

Газ хроматографияси усули билан нефть газлари, кон газлари, ҳаво, асосий кимёвий маҳсулотлар, органик синтез саноатининг маҳсулотлари, нефть ва уни қайта ишлаш маҳсулотлари анализ қилинади. Газ хроматографияси усуллари баъзи элементларнинг изотопларини ажратиш учун ҳам яроқлидир. Газ хроматографиясидан биологияда, тиббиётда, ёғочни қайта ишлаш технологиясида, озиқ-овқат саноатида, баъзи юқори температурали жараёнлар технологиясида фойдаланилади.

Газ хроматографиясидан суюқликларни хроматографик колонкада буг ҳолига айлантириб анализ қилиш учун ҳам фойдаланиш мумкин. У ишлаб чиқариш жараёнларини автоматлаштиришда ҳам қўлланилади. Саноат хроматографи ёрдамида технологик жараёнларнинг энг муҳим параметрларини (температура, босим, хом ашё сарфи ва б.) назорат қилиш ва ростлаб туриш мумкин.

Газ хроматографияси, шунингдек, адсорбентларнинг турли хоссалари (солиштира сиртини) ва адсорбатлар (ютилувчи газлар) хоссаларнинг (диффузия коэффиценти) ҳамда адсорбент-адсорбат системалар хусусиятларини (адсорбция иссиқлиги ва изотермаси), моддаларнинг бошқа хоссаларини, реакциялар кинетикасини ва б. аниқлашда кенг қўлланилади.

Газ хроматографиясидан кўп компонентли мураккаб аралашмаларни анализ қилишда, микроқўшимчаларни аниқлашда, учувчан бўлмаган бирикма (полимерлар) анализида, элемент анализи ва бошқаларда ҳам фойдаланилади.

Капилляр хроматография усулида жуда нозик аралашмаларни ҳам таркибий қисмларга ажратиш мумкин. Масалан, капилляр хроматография усули воситасида 15—20 бирикмадан ташкил топган изомер углеводородлар аралашмасини бир неча минутда таркибий қисмларга ажратиш ва миқдорий аниқлаш мумкин.

Капилляр хроматографиянинг афзалликларидан яна бири жараёни амалга ошириш учун газдан жуда оз ҳажмда зарур бўлишидир.

3.43-§. ИОН АЛМАШИНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Ион алмашиниш хроматографияси суюқ ҳаракатчан фаза ионларининг қўзғалмас фазадаги қаттиқ ёки суюқ моддаларнинг ионлари билан қайтар стехиометрик алмашинишига асосланган. Алмашина оладиган ҳаракатчан ионлари бор бундай моддалар — *ионитлар* ёки ион алмашинувчи смолалар деб аталади. Улар қат-

тиқ ва суюқ моддалар бўлиши мумкин. Ион алмашиниш хромотографиясида кўпчилик ҳолларда қаттиқ ионитлар ишлатилади. Алмашинувчи ионларнинг зарядига қараб ионитлар катионитлар (ёки катион алмашинувчилар) ва анионитларга (анион алмашинувчилар) ажратилади. Амфотер ионитлар ҳам мавжуд бўлиб, улар бир вақтнинг ўзида ҳам катионларини, ҳам анионларини алмаштира олади.

Ион алмашинувчи смолаларнинг турлари. Турли табиий ва синтетик бирикмаларнинг кўпчилиги ионитлар хоссасига эга. Улардан энг муҳимлари синтетик полимер смолалар, кўмирлар ва баъзи минерал ионитлардир. Минерал ионитлар табиий бирикмалар бўлиб, улардан катион алмашина оладиган кристалл силикатлар ва цеолитлар ионитлар сифатида ишлатилади. Цеолитлар ички тузилиши мустақкам бўлгани сабабли яхши букилмайди, уларнинг ионлари эса кам ҳаракатчандир. Катионлар ва катта ўлчамли молекулалар цеолитлар панжарасига кира олмайди, шу сабабли цеолитлар элаксимон хусусиятга эга бўлиб, ион ва молекуляр элактрлар сифатида ишлатилади.

Синтетик анорганик ионитларга суюқлантирилган ва гелсимон пермутитлар, активланган алюминий оксид, титан ва цирконий асосидаги ионитлар киради. Активланган алюминий оксид олиниш усулига қараб катионит ҳам, анионит ҳам бўлиши мумкин. Катионит олиш учун натрий алюминат эритмасига мўл углеводород (IV) оксид юбориб, алюминий гидроксид тула чўктирилади ва олинган алюминий гидроксид қиздирилади. Бунда катионит олинади, унга нитрат кислотанинг 2 М эритмаси билан ишлов бериб анионит олинади.

Катионитлардан энг кўп ишлатиладигани сульфокислоталар бўлиб, улар стирол билан дивинилбензолни бирга полимерлаш орқали олинган маҳсулотга сульфогруппалар киритиш йўли билан тайёрланади. Сульфокатионитлар кимёвий жиҳатдан барқарор, механик пишиқ бўлиб, уларда ионланиш мувозанати тез қарор топади.

Анионитларнинг ўзагида функционал группалар тўртламчи — RNH_2^+ , учламчи — R_2NH_2^+ , иккиламчи — RNH_3^+ ва бирламчи — NH_4^+ H_3NH^+ аммоний, пиридин ёки асослардан иборат бўлиб, ҳаракатчан қарши ионлар сифатида анионлар хизмат қилади. Анион алмашинувчи смолалар полимерлаш ёки поликонденсатлаш реакциялари воситасида ҳам олинади. Бунда турли аминокислоталардан (фенилдиамин, полиэтиленполиамин ва б.), формальдегиддан фойдаланилади. Шундай йўл билан АН—1, АН—2Ф, амберлит деб аталган анионитлар олинган. Молекуласида турли хил аминлар (шу жумладан тўртламчилари ҳам) бўладиган полифункционал анионит ЭДЭ—10П кенг тарқалган.

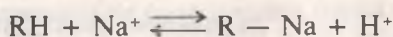
Амфотер ионитлар, бошқача айтганда амфолитлар бир вақтнинг ўзида ҳам катион, ҳам анионларини алмашина олади. Диэтилентриамин, фенол ва формальдегидлардан поликонденсатлаш усули билан олинган ионит биполяр ёки амфолит бўлади, чунки унинг таркибига аминогруппалар билан бир қаторда кучсиз кислота хоссасига эга бўлган фенол группалари ҳам киради. Таркибида комплексонлар қолдиги бўладиган смолалар, масалан ЭДТА амфотер ва комплекс ҳосил қилиш хоссаларига эга бўлади.

Ионитларнинг ион алмашилиш сиғими. Ионитларнинг энг муҳим хоссаларидан бири уларнинг ион алмашилиш сиғимидир. Бу катталиқ ионит ўзагидаги функционал группаларнинг сони ва уларнинг эритманинг ушбу рН ида ионланиш даражаси билан аниқланади. Ионитнинг ион алмашилиш сиғимини сон жиҳатидан смоланинг масса ёки ҳажм бирлигига тўғри келадиган қарши ионларнинг моль-эквивалент сони билан ифодалаш мумкин. Аналитик кимёда ионитнинг сиғими одатда 1 г қуруқ смоланинг катионит учун H^+ шаклидагисига ва анионит учун Cl^- ёки OH^- шаклидагисига тўғри келадиган алмашинувчи ионнинг моль-эквивалентлари сони билан аниқланади. Одатда, ион алмашилиш сиғими 1 г смолага бир неча (3 дан 10 гача) моль—экв. ионга тўғри келади. Айни ионитнинг тўла алмашилиш сиғими ўзгармас катталиқдир. Идеал шароитда тўла алмашилиш сиғими ионитнинг ҳолатига ва қарши ионнинг табиатига боғлиқ бўлмайди, фақат ионитнинг табиатигагина боғлиқ бўлади.

Одатдаги шароитда бу сиғим қатор омилларга: температурага, эритма рН ига боғлиқ. Бундан ташқари, статик шароитда аниқланган ион алмашилиш сиғими динамик шароитда аниқланган қийматлардан фарқланади.

Динамик алмашилиш сиғимининг икки тури бор: айни ионнинг колонкадан ўтиб, оқиб чиқувчи эритмада пайдо бўлишигача аниқланувчи динамик алмашилиш сиғими (ДАС) ва тўла динамик алмашилиш сиғими (ТДАС) — колонкадаги ионитнинг айни ион билан бутунлай тўйингунга қадар кузатилувчи сиғими.

Ион алмашилиш мувозанати. Ион алмашинувчи смоланинг электролит эритмаси билан ўзаро таъсирида бир неча мураккаб жараёнлар содир бўлади. Улардан энг муҳимлари ион алмашилишнинг ўзи, ионлар ва молекулаларнинг смолага физик адсорбиланиши ва эритувчининг ютилиши ҳамда электролитнинг смола ичига сингиши натижасида смоланинг бўкишидир. Ион алмашилиш жараёни стехиометрик равишда содир бўлади. Масалан, агар водород шаклидаги H^+ катионит таркибида Na^+ ионлари бор эритмага киритилса, системада мувозанат қарор топади. Жараёни масалар таъсири қонуни ёрдамида тавсифлаш мумкин. Алмашилиш реакцияси



шаклида ифодаланса, мувозанат константаси қуйидагича бўлади:

$$K_{H^+ / Na^+} = \frac{[H^+][RNa]}{[Na^+][RH]}$$

Мувозанат константаси орқали ионларнинг сорбцияланиш даражасини аниқлаш мумкин. $K > 1$ бўлганда сиқиб чиқарувчи ионнинг, $K < 1$ бўлганда эса сиқиб чиқарилувчи ионнинг сорбцияси кучли бўлади.

Турли катионитларнинг мувозанат константалари турлича бўлгани учун ион алмашилиш жараёнидан катионлар аралашмасини ажратишда фойдаланиш мумкин.

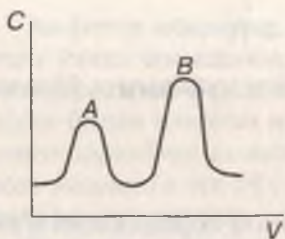
Ион алмашилиш хроматографиясининг усуллари. Элюэнт усулида ионлар адсорбиланган ион алмашилиш колонкасини сиқиб чиқарувчи суюқлик — электролит эритмаси билан ювиш назарда тутилади. Бунда энг кам адсорбиланадиган ионлар колонкадан биринчи бўлиб сиқиб чиқарилади, кучлироқ адсорбиланган ионлар кейинроқ чиқади. Колонкадан чиқувчи элюэнт фракцияларда алоҳида ионлар бўлади.

Элюэнт усулида сиқиб чиқарувчи электролит сифатида таркибида смоланинг ионоген группалари ажратиб чиқарадиган ионлар бўладиган моддалардан (катион алмашувчилар учун HCl , анион алмашувчилар учун эса $NaCl$ дан — Cl^- ажратувчилардан) фойдаланилади. Ажратиш ва ювиш тугагандан кейин колонкада бошланғич шаклдаги ионит қолади ва уни қайтадан ишлатиш мумкин. Сиқиб чиқариш усули элюэнт усулининг бир тури ҳисобланади. Унда ишлатиладиган сиқиб чиқарувчи эритма таркибида смолага ажратилувчи аралашма ионларига нисбатан яхшироқ ютиладиган ионлар бўлади.

Ион алмашилиш хроматографияси колонкаларда ўтказилади, уларга олдиндан бўктирилган ион алмашинувчи смолалар тўлдирилади. Колонкаларнинг бир меъёрга тўлиши учун смолаларнинг муаллақ заррачали эритмалари ишлатилади.

Колонкадаги смола қатлами юзасига юқоридан озгина намуна эритмаси туширилади, сўнгра элюэнт оқими юборилади. Агар колонканинг тагига идишлар қўйиб турилса, таркибида алоҳида-алоҳида моддалар бўладиган фракцияларни йиғиб олиш мумкин. Аралашма таркибий қисмларга ажратилгандан сўнг компонентларнинг миқдорини ҳар қандай мос келувчи усул билан аниқласа бўлади.

Амалда қўлланилиши. Аралашмаларни ион алмашилиш усулида таркибий қисмларга ажратишнинг энг оддий усули аралашма таркибидаги ионларни смолага юттириш ва сўнгра ҳар бир алоҳи-



3.41-расм. Катионитда 0,1 н. HCl эритмаси ёрдамида Na^+ ва K^+ ионларини ажратиш эгри чизиғи.

да компонентни ўзига хос эритувчида эритиб ажратиб олишдан иборат. Масалан, ишқорий металлларнинг катионларини суялтирилган хлорид кислота (0,1 М HCl) таъсирида ажратиб олиш мумкин. 3.41 расмдаги чиқиш эгри чизиғи шундай ажратишнинг самарадорлигини кўрсатади. Расмдан кўриниб туриптики, 0,1 М HCl билан элюирлаш Na^+ ва K^+ ионларини осон ажратишга имкон беради.

Ион алмашилиш хроматографиясини элюэнт сифатида лактат, цитрат, ЭДТА ва б. эритмаларидан фойдаланиб лантаноидлар аралашмасини анализ қилиш учун татиқ этиш бу элементларни ажратишнинг самарали усулини ишлаб чиқиш имконини яратди. Олинган маълумотлар асосида лантаноидлар рудаларини қайта ишлаш технологик схемаси таклиф қилинди ва муваффақият билан амалга оширилди. Изотопларни бир-биридан ажратишнинг ион алмашиш усуллари ҳам бор.

Ион алмаштириб ютилишга асосланган усулда ютувчи таркибида бўлган дастлабки ионларнинг ўрнига эквивалент миқдорда текширилувчи модда ионлари алмашинади. Бошқача қилиб айтганда, ионлар билан адсорбент заррачалари сиртидаги молекула ўртасида алмашилиш реакцияси содир бўлади.

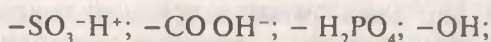
Ион алмаштириш қобилиятига эга бўлган ютувчи моддалар ионитлар (ион алмаштирувчилар) деб аталади. Ионитлар илгаридан маълум бўлишига қарамай, ион алмашилиш жараёнлари ион алмашадиган синтетик смолалар ёки ионитлар яратилгандан кейингина амалда кенг қўлланила бошлади.

Синтетик ион алмаштирувчи моддалар юқори молекуляр полимерлардан иборат бўлади. Масалан, бунга ҳар хил функционал группалари бўлган полистирол полимерини мисол қилиб келтириш мумкин. Синтетик аорганик ионитлар ҳам маълум, масалан, ҳар хил пермутитлар, активланган алюминий оксид, темир ёки цирконий геллари ва б. Органик ион алмаштирувчи смолалар кенгроқ ишлатилади, чунки уларнинг алмашилиш ҳажми юқори-роқдир. Ҳар бир ионитнинг муайян алмашилиш ҳажми бўлади. Бу ҳажм модданинг 1 грамм қуруқ смоллага ютилган миллиграмм-эквивалент миқдори билан ўлчанади:

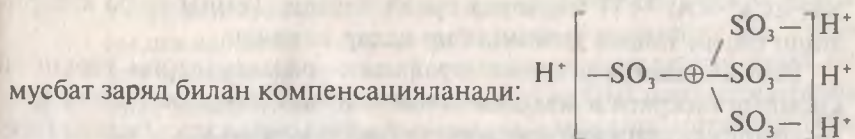
$$g = \text{мг} \cdot \text{экв/г}$$

Ион алмаштирувчи смолалар функционал группасидаги заряд белгисига қараб, катионитлар ёки анионитларга бўлинади.

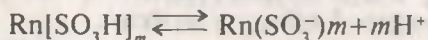
Катионитларда кислотали функционал группалар бўлади:



Мавжуд катионитлар каркаси манфий зарядланган бўлиб, у

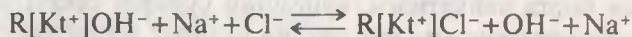
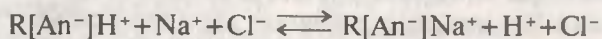


Шундай қилиб катионит электронейтрал бўлиб қолади:



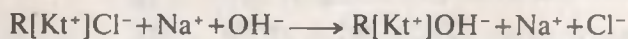
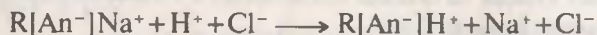
Каркасдаги функционал группанинг мусбат ионлар, яъни водород ионлари ҳаракатчан бўлиб, эритмага ўтиши мумкин ва эритмада эквивалент миқдордаги текширилувчи ионлар билан алмашинади.

Анионитларда асосли функционал группалар, масалан учламчи — R_3N , иккиламчи R_2NH^+ , бирламчи — RNH_2 аминлар, пиридин ёки бошқа асос группалари бўлади. Амин группалар эритмада сувнинг водород ионларини бириктириб олиб, ҳаракатчан гидроксил группасини ҳосил қилади, у ҳар хил анионларга алмашилиши мумкин. Катион ва анион алмаштириш реакциясини қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



бу ерда: R — мураккаб органик радикал, $[\text{An}^-]$ ва $[\text{Kt}^+]$ — радикалга боғланган анион ва катион; H^+ ва Na^+ — катион алмашувчи ионлар; OH^- ва Cl^- — анион алмашувчи ионлар.

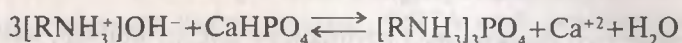
Булардан ташқари, бир вақтнинг ўзида ҳам катион, ҳам анион алмаштириш қобилиятига эга бўлган ионитлар ҳам бор, улар амфолитлар дейилади. Ион алмашилиш реакциялари қайтар реакциялар бўлиб, массалар таъсири қонунига бўйсунди. Шунинг учун катионитдан кислота, анионитдан ишқор эритмаси ўтказилганда уларга ютилган катион ёки анионлар сиқиб чиқарилади ва уларнинг ўрнини H^+ ёки OH^- эгаллайди. Дастлабки “ H^+ — катионит” ва “ OH^- — анионит” нинг бундай регенерацияси (қайта тикланиши) қуйидаги схема билан боради.



Ионитлар билан хроматография қилинадиган эритмадаги ионларнинг ютилиш даражаси уларнинг табиатига, тузилишига ҳамда

тажриба шароитига боғлиқ бўлади. Ҳозирги вақтда шу ҳодисани акс эттирувчи бир қанча эмпирик қонун ва қоидалар яратилган. Масалан, ионларнинг заряди қанча катта ва уларнинг радиуси кичик бўлса смолаларга бирикиши шунча мустақкам ва бу $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Al}^{+3} < \text{Ti}^{+4}$ қаторда ортиб боради. Температура кўтарилиши билан танлаб ютилиш бир қадар камаяди.

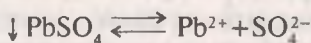
Ион алмашиниш хроматографияси аралашмаларни таркибий қисмларга ажратиш мақсадида ишлатилади. Ажратилгандан кейин компонентларнинг миқдорини бирор мақбул усул билан аниқлаш мумкин. Масалан, катионларни топишда ҳалақит берадиган анионлар ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} ва бошқалар)ни хроматографик анализни қўллаш билан чиқариб юбориш мумкин:



Ион алмашиниш хроматографияси миқдорий анализда ҳам қўлланилади. Масалан, классик анализ усуллари билан намунадаги ишқорий металллар миқдорини аниқлаш жуда қийин бўлгани ҳолда хроматографик анализ билан осон аниқлаш мумкин.

Ион алмашиниш жараёнларидан қийин эрувчан бирикмаларни эритмага ўтказиш учун ҳам фойдаланилади. Ионитлар фақат электролитлар билангина эмас, балки қийин эрийдиган моддаларнинг (масалан кальций карбонат, кўрғошин хлорид, барий сульфат) чўкмалари билан ҳам маълум даражада реакцияга киришиши мумкин. Агар H^+ ёки Na^+ шаклдаги катионит кўрғошин сульфат суспензияси билан бирга чайқатилса, кўрғошин сульфат секин эрийди ва, ниҳоят, сульфат кислота ёки натрий сульфат ҳосил бўлади.

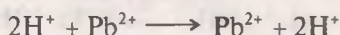
Нитрат ионлар NO_3^- билан тўйинтирилган ионит ҳам шунга ўхшаш таъсир кўрсатади. Бунда кўрғошин сульфат эритмаси ишлатилади. Кўрғошин сульфат PbSO_4 чўкмаси Pb^{2+} ва SO_4^{2-} ионлари билан мувозанатда бўлади:



Эрувчанлик кўпайтмаси $\mathcal{E}K_{\text{PbSO}_4}$ га мувофиқ равишда эритмада жуда кичик концентрацияда бўлса ҳам кўрғошин ионлари бўлади:

$$\mathcal{E}K_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]; \quad \mathcal{E}K_{\text{PbSO}_4} = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}$$

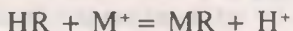
Бундай эритмага ионит киритилганда у кўрғошин ионларини эритмадан ютади ва бошқа катионларга (масалан, водород ионларига) алмаштиради:



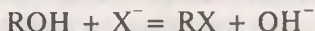
Бунинг натижасида мувозанат бузилади ва қаттиқ PbSO_4 диссоциланади. Чўкмадан эритмага қўшимча Pb^{2+} ва SO_4^{2-} ионлар ўтиб,

эрувчанлик кўпайтмасининг қиймати тиклангунга қадар диссоци-
ланиш давом этади. Ионитдан яна қўшиб туриш йўли билан чўкмани
эритиш мумкин. Ҳозирги вақтда ионитлар ёрдамида BaSO_4 , AgCl
ва б. чўкмаларни эритмага ўтказиш усуллари топилган.

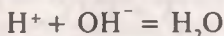
Сувни тузлардан тозалаш — деминераллашнинг ион алмаши-
нишга асосланган усули катта амалий аҳамиятга эга. Унинг моҳи-
яти шундан иборатки, тозалашга мўлжалланган сувга бир вақт-
нинг ўзида H^+ шаклидаги катионит ва OH^- шаклидаги анионит билан
ишлов берилади. Катионитдаги алмашиш натижасида эритмада
 H^+ ионлари пайдо бўлади:



анионитда эса:



бўйича OH^- ионлари ҳосил бўлади. Ажралиб чиққан H^+ ва OH^-
ионлари ўзаро таъсирлашиб сув ҳосил қилади:



Натижада тоза, деминералланган сув олинади. Ундан лаборатория-
ларда дистилланган сув ўрнида фойдаланилади.

Кейинги вақтларда электр-кимёвий мақсадлар учун махсус ион
алмашинувчи мембраналар тайёрланмоқда. Улар ҳам ион алма-
шиниш, ҳам мембрана — ярим ўтказгич парда хоссаларига эгадир.
Аммо бу ион алмашинувчи мембраналарнинг ион ўтказиш хусу-
сияти танловчан бўлади.

Шундай қилиб, хроматография кўп компонентли аралашма-
ларни таркибий қисмларга ажратиш ва моддаларнинг физик-ким-
ёвий хоссаларини ўрганиш усули тарзида жуда кенг қўлланилади.
Бу усул мураккаб таркибли суюқ ва газсимон аралашмаларни ана-
лиз қилишнинг самарали усулидир. Бу усулда қаттиқ моддалар
суюқ ёки газсимон ҳолатга ўтказилгандан кейин анализ қилина-
ди. Хроматография усули фақат кимёда ва биологиядагина эмас,
балки фан ва техниканинг бошқа кўпчилик соҳаларида ҳам му-
ваффақият билан қўлланилмоқда. Газ хроматографлари Венера
(Зуҳра) атмосферасига туширилган асбобларда яхши ишлайди. Де-
мак, анализнинг хроматография усули ажратиш ва текшириш усули
булибгина қолмай, у, шунингдек, илмий-тадқиқот усули ҳамдир,
дейиш мумкин.

3.44-§. ТАҚСИМЛАНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Бу усулда колонка трегер билан тўлдирилади. Трегер (ташув-
чи) адсорбцион хусусияти паст майда дисперс модда. Масалан,
сувда яхши эриган А ва В компонентли аралашмани ажратадиган

бўлсак, шундай эритувчи танлаймизки, у биринчидан, сув билан аралашмасин (бензол, толуол, хлороформ ва ҳ.), иккинчидан, аралашмадаги моддалардан бирини (A_0) сувдан кўра яхшироқ эритсин. Трегерни шу эритувчи билан ювामиз, бунда трегер заррачалари бу эритувчи билан қўрашаб олинади, ортиқчаси эса колонкадан тушиб кетади. Бу ерда қаттиқ ташувчи ва бензол *ҳаракатсиз фаза* дейилади. Колонкага маълум ҳажмдаги текширилувчи сувли эритмани қўйсак, ҳаракатдаги фаза бензолдан оғир бўлгани сабабли колонканинг пастки қисмига жўйлашади ва бензол орасидан ўтганда А модда юқорида бензол қатламида қолиб, сув қатламига В модда ўтади. Бу ерда моддалар икки ўзаро аралашмайдиган суюқликда тақсимланади. Колонка жўмрагини очиб, сув билан дастлаб А модда ювилади, кейин бензол билан В модда ювилиб, айрим-айрим идишларга йиғилади ва анализ қилинади.

Моддаларнинг тақсимланиш имкониятини миқдорий жиҳатдан ифодалаш учун тақсимланиш коэффициенти K киритилган:

$$K = C_0 \cdot C_{\text{суб}}.$$

бунда C_0 — А модданинг органик эритувчидаги концентрацияси, $C_{\text{суб}}$ — А модданинг сувдаги концентрацияси.

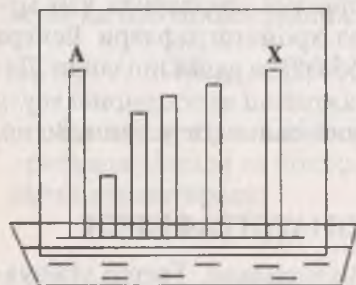
Табиийки, K нинг қиймати қанча катта бўлса, уни сувдан ажратиш имконияти шунча кўп бўлади. Эритувчи ўзгарса K нинг қиймати ҳам ўзгаради. Масалан, бромнинг углерод тетрахлорид ва сувда тақсимланиш коэффициенти $K=30$, олтинугуртнинг углерод тетрахлорид ва сувда тақсимланиш коэффициенти $K=80$ бўлади.

Тақсимланиш хроматографиясини қоғозда ҳам бажариш мумкин. Бунинг учун махсус қалин, шимиш қобилияти юқори бўлган хроматографик қоғоз ишлатилади. Бу усулда моддаларнинг маълум эритувчида эриш қобилиятига қараб қоғозга шимилиш хусусиятига асосланилади ва сифат ҳамда миқдорий анализларни бажариш мумкин.

Сифат анализи. Бирор Х модданинг сифатини, яъни унинг таркибий қисмларини аниқлаш лозим

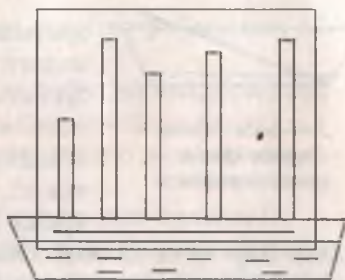
бўлса, биз гумон қилган 4—5 та моддани танлаб, шулардан бири Х модда эканлигини биламиз. Хроматографик қоғозга бир чизиққа шу моддалардан бир томчидан томизамиз ва четроғига Х модданинг бир томчисини томизамиз (3.42-расм.)

Бу қоғозни шу моддаларни эритадиган эритувчига ботирамиз. Эритувчи қоғозга шимилиб, юқорига ҳаракат қилади ва текшириладиган моддалар-



3.42-расм. Модда сифати
ва миқдорини аниқлаш

ни ҳам эритиб, юқорига олиб чиқади. Табиийки, қайси модда тез эриса, шунга яраша юқорироқ чиқади, камроқ эрийдиган модда қоғознинг пастки қисмида қолади. Х модда кўтарилган баландликка чиққан модда ҳам Х билан бир хил таркибли модда бўлади. Бизнинг мисолимизда номаълум Х модда А модда эканлиги аён бўлди. Агар кўтарилган моддаларнинг доғи яхши кўринмаса, қоғозга махсус модда очилтиргич пуркалади, бунда доғлар рангига кириб, яққол кўриниб қолади.



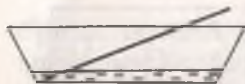
3.43-расм. Хроматограммалар

Микдорий анализ. Бу усулда қоғозга анализ қилинувчи модда билан рангли чўкма ҳосил қилувчи модда пуркалиб қурилади. Масалан, никель ва унинг бирикмаларини аниқлаш керак бўлса, қоғозга диметилглиоксим шимдириб қурилади. Старт чизигига концентрацияси аниқ ва юқори стандарт эритмалардан томизиб, ёнига текширилувчи эритмадан бир томчи томизамиз. Текширилувчи моддани яхши эритадиган эритувчига қоғозни туширсак, ҳар бир томчи атрофида дастлаб чўкма ҳосил бўлади, моддаларнинг чўкмаган қисмини эритувчи юқорига олиб чиқади ва из қолдиради. Стандарт эритмаларнинг концентрацияси қанча катта бўлса чўкманинг доғи шунча баландга жойлашган бўлади. (3.43-расм).

Ҳар бир доғнинг баландлигини ўлчаб, концентрацияга боғлиқлигини кўрсатувчи график чизамиз ва шу график асосида текширилувчи модда концентрациясини топамиз.

Юпқа қатламдаги хроматография. Агар анализ қилинувчи модда қоғозга нисбатан агрессив бўлса, қоғоз ўрнига кўпинча юпқа қатламли хроматографик усул қўлланилади. Бу усулда шиша пластинка устига сорбент паста ёки кукун ҳолида юпқагина қилиб жойлаштирилади. Старт чизигига анализ қилинувчи моддалардан бир томчидан томизиб, энгаштирилган ҳолда эритувчига энг учи ботадиган қилиб туширилади. Бу ерда юпқа қатлам хроматографик қоғоз вазифасини бажаради. Ҳосил бўлган доғларнинг баландлигини ўлчаб, худди қоғоздаги хроматография каби, стандарт концентрацияларга таққослаб, текширилётган модданинг таркибини ва концентрациясини аниқлаш мумкин бўлади.

Чўкма ҳосил қилиш хроматографияси. Бу усулда колонка дастлаб трегер билан тўлдирилади ва анализ қилинувчи моддаларга умумий чўктирувчи билан ишлов берилади. Чўктирувчи модда трегернинг ҳар бир заррачасини қуршаб олади ва колонка намланган ҳолда туради. Колонканинг юқори қисмидан текширилувчи



3.44-расм. Чўкма
ҳосил қилиш
хроматографияси

эритманинг маълум ҳажми ўтказилади. Эритмадаги моддалардан чўкма ҳосил қилиш хусусияти юқори бўлган (эрувчанлик кўпайтмаси кичик қийматга эга) модда биринчи чўкади, кейин қолган моддалар бирин-кетин чўкиб, колонкага жойлашади. Натижада чўкма ҳосил қилиш хусусиятига қараб моддалар бир неча қатлам ҳосил қилади. Бу чўкмалар хусусиятига қараб рангли қатламлар ҳам ҳосил қилиши мумкин. Чўкмаларни колонкадан ажратиш учун ювиш ёки сиқиб чиқариш усулларидан фойдаланилади.

Ювиш усулида ҳар бир чўкмани эрита оладиган эритувчи билан ювиб, алоҳида-алоҳида идишларга йиғилади ва анализ қилинади.

Сиқиб чиқариш хроматографияси усулида колонкага чўкма ҳосил қилиш қобилияти чўкмадаги моддаларникидан ҳам юқори бўлган модда қуйилса у ўзидан юқоридаги чўкма моддани эритиб, ўрнига ўзи чўкма ҳосил қилади. Эриган модда пастга интилиб, ўз навбатида кейинги моддани эритиб, чўкмадан сиқиб чиқаради. Шундай қилиб, бирин-кетин ҳамма моддаларни алоҳида-алоҳида сиқиб чиқариш ва идишларга йиғиб, анализ қилиш мумкин. Чўкма ҳосил қилиш хроматографиясида ҳам қатламга умумий чўктирувчи билан ишлов берилади ва старт чизигига анализ қилинувчи моддаларни томизиб, эритувчига ботирилади. Моддалар эритувчи билан бирга юқорига қараб ҳаракат қилади ва чўкма ҳосил қилиш қобилиятига қараб доғлар қатлам-қатлам бўлиб жойлашади. Фақат колонкадаги жараёнга тескари бўлади, яъни чўкма ҳосил қилиш қобилияти юқори бўлган моддалар биринчи бўлиб чўкади ва пастки қисмда жойлашади. (3.44-расм).

Ҳозирги асбоб-ускуналарда хроматография бошқа усуллар билан бирга қўлланиладиган ҳолда яна ҳам юқори имкониятга эга бўлган усуллар пайдо бўлди. Хроматомасспектрометрия бунга мисол бўла олади. Бу усулда мураккаб моддалар аралашмаси хроматографик усулда ажратиб олинади ва масспектрометрга киритиб анализ қилинади. Натижада ҳам миқдорий, ҳам сифат анализи қилинади; бундан ташқари, моддаларнинг молекуляр массасини ва уларнинг тузилишини бир вақтнинг ўзида ўрганиш мумкин.

3.45-§. ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Хроматографик анализ усуллари нимага асосланган?
2. Хроматография усули қандай аломатларга қараб классификация қилинади?
3. Хроматографик анализ усули қаерларда қўлланилади?

4. Юзага чиқариш ва сиқиб чиқариш хроматографиясини ай-тиб беринг.

5. Адсорбцион хроматография усулида сифат ва миқдорий ана-лизлар ўтказиш учун қандай параметрларни аниқлаш керак?

6. Газ ва газ-суюқлик хроматографияларининг моҳияти нима-да?

7. Газ хроматографиясининг қандай турларини биласиз?

8. Адсорбцион, газ ва газ — суюқлик хроматографиясининг афзалликлари, камчиликлари ва қўлланиш соҳаларини айтиб бе-ринг.

9. Хроматографияда кўпроқ қўлланиладиган адсорбентлар ва эритувчиларни айтиб беринг.

10. Тақсимланиш хроматографиясининг асоси нимадан иборат ва қандай вариантларда олиб борилади?

11. Газ — суюқлик хроматографиясида ишлатиладиган асбоб-нинг принципиал схемасини чизинг.

12. Колонкали хроматография билан қоғоздаги хроматография орасида қандай фарқ бор?

13. Чўктириш хроматографиясининг моҳиятини тушунтириб беринг.

14. Тақсимланиш хроматографияси тўғрисида тушунча беринг.

15. Чўкма ҳосил қилиш хроматографиясида қандай моддалар аниқланади?

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Алексеев В. Н. — Микродорий анализ, “Ўқитувчи”, 1976.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия, т. 1, 2, Изд-во “Высшая школа”, М. 1989.
3. Метерс Д. Ю, Хасей С. Дж., Хифтс Ч. Теория и практика аналитической химии — М. “Химия”, 1978, т. 1, 2.
4. Фритц Джс. Шенк Ч. Количественный анализ. М. “Мир”. 1978.
5. Понамарев В. Д. Аналитическая химия, т. 1, 2 “Высшая школа” М., 1982.
6. Крешков А. П. Основы аналитической химии, т. 1, 2, 3. “Химия”, М., 1970 г.
7. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. М. “Химия”, 1977.
8. Скуч Д. К., Уэст Д. Основы аналитической химии. М. “Мир”, 1979, т. 1, 2.
9. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. М. “Высшая школа”, 1987.
10. Лурье Ю. Ю. Современная аналитическая химия. М. “Химия”, 1979.
11. Лейтинен Г. А., Харрис В. Е. Количественный анализ. М. “Химия”, 1979.
12. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии, М., Изд-во МГУ, 1984.
13. Булатов М. И. — Расчеты равновесной аналитической химии. “Химия”, 1984.
14. Мусакин А. П., Хранковский А. И., Шайкинд С. П., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу, “Химия”, 1972.
15. Миркомилова М. С. Аналитик кимё, Т. “Ўзбекистон” нашриёти, 2001.
16. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии, М. “Высшая школа” 2000.
17. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., 1980.
18. Миркомилова М. С. Аналитик кимё, “Ўзбекистон”, 1996.

МУНДАРИЖА

Суз боши	3

Биринчи қисм

I б о б . Сифат анализи

1.1-§. Аналитик кимё, унинг вазифалари ва усуллари.	5
1.2-§. Сифат анализининг асослари.	9
1.3-§. Аналитик реакциялар.	9
1.4-§. Сифат реакциясига қўйиладиган талаблар.	16
1.5-§. Аналитик кимё лабораториясида ишлаш тартиби.	19

II б о б . Асосий қонунлар

1.6-§. Массалар таъсири қонуни.	22
1.7-§. Электролитик диссоциланиш назариясининг асослари.	27
1.8-§. Сувнинг ионланиши. Водород кўрсаткич.	34
1.9-§. Буфер эритмалар.	37
1.10-§. Буфер аралашманинг рНини ҳисоблаш.	40

III б о б . Катионлар классификацияси

1.11-§. Катионларнинг биринчи аналитик группаси.	43
1.12-§. I группа катионларининг умумий хусусиятлари.	45
1.13-§. K^+ ионларининг реакциялари.	46
1.14-§. NH_4^+ катионининг реакциялари.	49
1.15-§. Mg^{2+} катионининг реакциялари.	53

IV б о б . Катионларнинг иккинчи аналитик группаси

1.16-§. Умумий тавсифи.	56
1.17-§. Эрувчанлик кўпайтмаси.	57
1.18-§. II-группа катионларига группа реагентининг таъсири.	64
1.19-§. Ba^{2+} катионининг реакциялари.	68
1.20-§. Ca^{2+} катионининг реакциялари.	70

1.21-§. Sr^{2+} катионининг реакциялари.	72
1.22-§. Ўз-ўзини текшириш учун савол ва масалалар.	75

У б о б . Катионларнинг III аналитик группаси

1.23-§. Амфотерлик.	81
1.24-§. Коллоид эритмалар.	82
1.25-§. Тузлар гидролизи.	87
1.26-§. Комплекс бирикмалар.	89
1.27-§. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.	94

VI б о б . III аналитик группа катионларининг реакциялари

1.28-§. III аналитик группа катионлари	98
1.29-§. Al^{3+} ионининг реакциялари.	101
1.30-§. Cr^{3+} ионининг реакциялари.	105
1.31-§. Zn^{2+} ионининг реакциялари.	108
1.32-§. Co^{2+} ионининг реакциялари.	110
1.33-§. Ni^{2+} ионларининг реакциялари	112
1.34-§. Темир ионларининг реакциялари.	113
1.35-§. Mn^{2+} ионининг реакциялари.	115
1.36-§. III группа катионлари (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) аралашмасининг анализи.	116
1.37-§. Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар.	125

VII б о б . Анионлар

1.38-§. Анионларнинг умумий тавсифи.	129
1.39-§. Биринчи аналитик группа анионлари.	131
1.40-§. Сульфат SO_4^{2-} ионининг реакциялари.	132
1.41-§. Карбонат CO_3^{2-} ионининг реакциялари	133
1.42-§. Фосфат PO_4^{3-} ионининг реакциялари.	134
Иккинчи аналитик группа анионлари.	135
1.43-§. Хлорид Cl^- ионининг реакциялари.	135
1.44-§. Йодид I^- ионининг реакциялари	136
Учинчи аналитик группа анионлари.	137
1.45-§. Нитрат-ион NO_3^- реакциялари.	137
1.46-§. Ацетат-ион CH_3COO^- реакциялари.	139
1.47-§. Индивидуал модданинг анализи. (қуруқ тузнинг анализи).	140
1.48-§. Номалълум таркибли моддаларнинг анализи. Моддани тайёр- лаш ва эритиш.	144
1.49-§. Ўз-ўзини текшириш учун саволлар.	146

VIII б о б . Микдорий анализ

2.1-§. Микдорий анализнинг моҳияти.	149
2.2-§. Микдорий гравиметрик анализ усуллари.	149
2.3-§. Аналитик тарозилар.	151
2.4-§. Демпфер тарозида тортиш техникаси.	154

IX б о б . Гравиметрик анализ усули

2.5-§. Гравиметрик анализ усулнинг умумий тавсифи.	156
2.6-§. Гравиметрияда бажариладиган ишлар.	157
2.7-§. Гравиметрик анализ натижаларини ҳисоблаш.	158
2.8-§. Текшириладиган модда намунаси тортимини эритиш.	159
2.9-§. Чўктириш асослари.	159
2.10-§. Чўктириладиган шаклга қўйиладиган талаблар.	161
2.11-§. Гравиметрик шаклга қўйиладиган талаблар.	162
2.12-§. Чўктирувчи микдорининг чўктиришга таъсири.	162
2.13-§. Эритма рН нинг чўктиришга таъсири.	164
2.14-§. Чўкмаларнинг эриши.	164
2.15-§. Чўкмаларнинг ҳосил бўлиш шарт-шароитлари.	165
2.16-§. Кристалл чўкмаларининг ҳосил бўлиши шарт-шароитлари.	166
2.17-§. Аморф чўкмаларининг ҳосил бўлиши шарт-шароитлари.	166
2.18-§. Чўкмани қуриштириш ва қиздириш.	169
2.19-§. Тортма анализга доир масала ва мисоллар.	170
2.20-§. Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар.	178

X б о б . Ҳажмий анализ

2.21-§. Ҳажмий анализнинг моҳияти.	181
2.22-§. Ҳажмий анализ усуллариининг классификацияси.	183
2.23-§. Титриметрик анализда ҳисоблашлар.	185
2.24-§. Эритма концентрацияси ва уни ифодалаш усуллари.	188
2.25-§. Намуна мисоллар.	191

XI б о б . Нейтраллаш усули

2.26-§. Нейтраллаш усулининг моҳияти.	194
2.27-§. Индикаторларнинг ион назарияси.	196
2.28-§. Индикаторларнинг ранг ўзгариш соҳалари.	198
2.29-§. Титрлаш эгри чизиқлари.	199
2.30-§. Кучли кислотани кучли ишқор билан титрлаш эгри чизиқ- лари.	200

31-§. Кучсиз кислотани кучли ишқор билан титрлаш эгри чизиқ-лари.	203
32-§. Кучсиз асосни кучли кислота билан титрлаш эгри чизиқ-лари.	209

XII боб. Нейтраллаш усулига доир лаборатория машғулотлари

33-§. Нейтраллаш усулига стандарт ишчи эритмаларни тайёрлаш. .	212
34-§. Стандарт моддаларга қўйиладиган талаблар.	212
35-§. Буранинг стандарт иш эритмасини тайёрлаш.	213
36-§. Хлорид кислотанинг тахминан 0,1 н эритмасини тайёрлаш ...	215
37-§. Эритмадаги ишқор миқдорини аниқлаш	217
38-§. Ўювчи NaOH билан Na_2CO_3 нинг бирини иккинчиси иштиро-кида аниқлаш.	218
39-§. Тескари титрлаш усули билан аммоний тузлари таркибидаги аммиакни аниқлаш.	219
40-§. Сувнинг карбонатли қаттиқлигини аниқлаш.	221
41-§. NaOH ўювчи натрийнинг иш эритмасини тайёрлаш	222
42-§. NaOH эритмасининг нормаллигини оксалат кислотасининг ишчи эритмаси бўйича аниқлаш	223
43-§. Ўз-ўзини текшириш учун савол ва масалалар	224

XIII боб. Оксидланиш-қайтарилиш усуллари

44-§. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали	229
45-§. Оксидиметрик (оксидланиш-қайтарилиш) титрлаш	231
46-§. Оксидланиш-қайтарилиш усулида ишлатиладиган индикатор-лар	233
47-§. Перманганатометрия	235
48-§. KMnO_4 нинг ишчи эритмасини тайёрлаш	239
49-§. KMnO_4 нинг ишчи эритмаси титрини аниқлаш	241
50-§. Намуна мисоллар	242
51-§. Икки валентли темирнинг миқдорини аниқлаш	243
52-§. Нитритларни аниқлаш	245
53-§. Йодометрия	245
54-§. Қайтарувчиларни аниқлаш	248
55-§. Оксидловчиларни аниқлаш	250
56-§. Ўз-ўзини текшириш учун савол ва масалалар.	251

XIV боб. Чўктириш ва комплекс ҳосил қилиш усуллари

57-§. Умумий тушунчалар	257

2.58-§. Чўктириш ва комплекс ҳосил қилиш усулларининг классификацияси	259
2.59-§. Чўктириш усулларининг титрлаш эгри чизиқлари	260
2.60-§. Аргенометрия	264
2.61-§. Роданометрия	268
2.62-§. Ўз-ўзини текшириш учун савол ва масалалар.	271
2.63-§. Комплексонометрик титрлаш	273
2.64-§. Комплексининг тузилиши	274
2.65-§. Комплексонометрик титрлашда ишлатиладиган индикаторлар	276
2.66-§. Комплексонометрик титрлаш усуллари	278
2.67-§. Комплексон III эритмасини тайёрлаш	279
2.68-§. Сувнинг қаттиқлигини комплексонометрик усулида аниқлаш	280
2.69-§. Ўз-ўзини текшириш учун савол ва масалалар.	282

Учинчи қисм

XV б о б . Физик-кимёвий анализ усуллари

3.1-§. Физик-кимёвий анализ усулларининг аҳамияти	284
3.2-§. Потенциометрик анализ	289
3.3-§. Электродлар	293
3.4-§. Бевосита потенциометрик анализ	300
3.5-§. Потенциал турлари	301
✓ 3.6-§. Потенциометрик титрлаш	306
3.7-§. Потенциометрик титрлашда реакцияларга қўйиладиган талаблар	307
3.8-§. Эквивалентлик нуқтасини аниқлаш	310
3.9-§. Потенциометрик титрлашнинг турлари	313
3.10-§. Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	315

XVI б о б . Полярография

3.11-§. Полярография усули	317
3.12-§. Бевосита полярография	323
3.13-§. Микдорий полярографик анализ	324
3.14-§. Амперометрик титрлаш	329
3.15-§. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш	335
3.16-§. Амперометрик титрлашнинг афзаллиги	340
3.17-§. Амалий машғулотлар	342
3.18-§. Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	345
3.19-§. Кондуктометрия	346

3.20-§. Юқори частотали титрлаш	348
3.21-§. Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	353

XVII боб. Физик-кимёвий анализнинг оптик усуллари

3.22-§. Спектрал анализ	354
3.23-§. Эмиссион спектрал анализ	355
3.24-§. Спектрал сифат анализи	356
3.25-§. Миқдорий спектрал анализ	358
3.26-§. Атом-эмиссион аланга фотометрияси	361
3.27-§. Фотоэффект ҳодисаси	365
3.28-§. Атом-абсорбцион спектрал анализ	368
3.29-§. Аланга фотометрияси бўйича амалий машғулотлар	371
3.30-§. Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	374
3.31-§. Молекуляр-адсорбцион спектроскопия	375
3.32-§. Нур ютишнинг асосий қонуни (Бугер—Ламберг—Бер қонуни)	381
3.33-§. Сифат анализи	384
3.34-§. Миқдорий анализ	386
3.35-§. Фотометрик реакцияларга қўйиладиган талаблар	387
3.36-§. Амалий машғулотларга доир назарий маълумотлар	388
3.37-§. Ўз ўзини текшириш учун саволлар	395
3.38-§. Нефелометрия ва турбидиметрия	397
3.39-§. Амалий машғулотлар	402
3.40-§. Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	404

XVIII боб. Хроматографик анализ усуллари

3.41-§. Умумий маълумот	405
3.42-§. Газ хроматографияси	407
3.43-§. Ион алмашилиш хроматографияси	412
3.44-§. Тақсимланиш хроматографияси	419
3.45-§. Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	422

Миркомилова Муҳаббат Саъдуллаевна

АНАЛИТИК КИМЁ

*Олий ўқув юртларининг талабалари
учун дарслик*

иккинчи нашри

Бадий муҳаррир Т. Қаноатов

Техник муҳаррир У. Ким

Мусахҳиҳлар Ш. Орипова, С. Абдувалиева

Компьютерда тайёрловчи А. Юлдашева

Теришга берилди 14.05.2002. Босингга рухсат этилди 19.02.2003.

Қоғоз формати 60×90¹/₁₆. Офсет босма усулида босилди.

Шартли б.т. 27,0. Нашр т. 24,98. Тиражи 2000.

Буюртма № 104. Баҳоси шартнома асосида.

“Ўзбекистон” нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30.

Нашр. № 44-2002.

Ўзбекистон Матбуот ва ахборот агентлигининг Тошкент матбаа
Комбинатида босилди. 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30

Миркомилова М.

Аналитик кимё: Олий ўқув юртларининг талабалари учун дарслик /Масъул муҳаррир: А. Раҳимов/.— Т.: «Ўзбекистон», 2003.—432 б.

Ушбу дарсликда аналитик кимёнинг физик-кимёвий асослари, вазифалари ҳамда анализ қилиш усуллари ёритилган. Дарслик уч қисмдан: сифат анализи, миқдорий анализ ва физик-кимёвий анализ усулларида иборат бўлиб, ҳар бир қисм берилган маълумотларни ўзлаштиришни осонлаштирадиган қисқача назарий маълумот билан бошланади. Ҳар бир мавзуга лаборатория машғулотларини бажариш тартиби берилган. Ҳар бир боб охирида ўз-ўзини текшириш учун савол ва масалалар келтирилган. Ушбу дарсликни муаллифнинг «Аналитик кимё»дан аввал нашр этилган дарсликларининг тўлдирилган иккинчи нашри дейиш мумкин.

«Аналитик кимё» фани дастури бакалаврлар тайёрлаш бўйича В522900 — Кимёвий технология ва биотехнология, В522900 — Силикатлар ва қийин эрийдиган материаллар технологияси, В523000 — Нефть ва нефтни қайта ишлаш технологияси, В523100 — Синтетик ва табиий юқори молекуляр бирикмалар технологияси, В523200 — Нодир, асл ва ноёб материаллар технологияси, В620900 — Ёғ ва мойлар технологияси, В621000 — Шакар ва ачитқи ишлаб чиқариш технологияси, В621200 — Дон ва дон маҳсулотлари технологияси, В850100 — Атроф муҳитни муҳофаза қилиш йўналишларига мўлжалланган.

Дарслик Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги томонидан кимёдан ва бошқа ихтисос берадиган факультетлар талабаларига мўлжалланган бўлса ҳам, ундан Кимё-технология институтининг органик, анорганик кимё ҳамда озик-овқат маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологияси факультетининг талабалари ҳам фойдаланишлари мумкин.

ББК 24.4я.73

Бодирев.
Хадис 20.05.10
10-05 АГРГР

5c