

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAHSUS TA'LIM
VAZIRLIGI
TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI
NOORGANIK MODDALAR KIMYOVIY TEXNOLOGIYASI FAKULTETI
«Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo» kafedrası**

«TASDILAYMAN»
TKTI O'quv ishlari bo'yicha
rektor muovini
dots. Sh.A. Mutalov

“ ” _____ 2016 y.

**“Analitik kimyo”
fanidan
ma'ruza matnlari**

Toshkent – 2016

Ushbu ma'ruzalar matnida kimyoviy texnologiya, biotexnologiya va ozuqa mahsulotlari texnologiyasi yo'nalishi talabalari uchun "Analitik kimyo" fanning asoslari keltirilgan.

Sifat kimyoviy analiz qismida kationlar, anionlar va quruh tuzning analizi, miqdoriy analiz qismida esa gravimetrik va titrimetrik analiz usullari keltirilgan. Shu bilan birga analitik kimyoning nazariy asoslari, analitik reaksiyalarning olib borish shart-sharoitlari, xatolar nazariyasi va ularni yo'qotish usullari yoritilgan. Gravimetrik analiz usullari xaydash va cho'ktirish usullari asosida, titrimetrik analiz usullaridan esa neytrallash, oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish va kompleks hosil qilish usullari asosida keltilgan.

Ma'ruzalar matni quyidagi yo'nalish talabalari uchun mo'ljallangan:

5522400 - Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha),

5522500 - Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi,

530300 – Texnologik mashina va jixozlari.(YoST va TSST)

5522900- Biotexnologiya,

5541100 - Oziq-ovqat texnologiyasi (mahsulot turlari bo'yicha)

5850100 - Atrof muhit muhofazasi,

5140900 - Kasb ta'limi (bakalavriat ta'lim yo'nalishlari bo'yicha),

5310900 –Maxsulot sifati menejmenti

Tuzuvchilar:

Prof. Nazirova R.A.

k.o'qt. Raxmatova N.Sh.

ass. Bekmuratova M.G'.

Taqrizchi:

Ma'ruza matnlari «Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo» kafedrasining uslubiy majlisida muhokama qilingan (№ 14 -sonli bayonnoma, 24.03.2014 yil);

"Noorganik moddalar kimyoviy texnologiyasi" fakultetining ilmiy-uslubiy kengashida muhokama kilingan (№9-sonli bayonnoma, 29.03.2014 yil);

Sifat analizi

1-Ma'ruza

Mavzu: Analitik kimyo fani , uning maqsad vazifalari.

Reja:

1. Analitik kimyo fani va uning rivojlanish tarixi
2. Analiz , analiz usullarining sinflanishi.
3. I va II guruh kationlarining xossalari
4. Analitik kimyoning foydalanish soxalari

Analitik kimyo ilmiy fan sifatida XVII asrda R.Boyl (1627-1691) tomonidan kimyoviy element haqida tushunchani kiritganidan so'ng rivojlana boshlagan. Boyl o'zigacha ma'lum bo'lgan sifat reaksiyalarini tartibga keltirib, analizni "xo'l usuli"ga asos soldi, ya'ni u moddaning eritilgan holga o'tkazib analiz qilib, bir qator yangi reaksiyalarni kiritdi, bular esa keyinchalik hamma analitik reaksiyalarni asosiga yotdi. R.Boyl analitik kimyoni asoschisi hisoblanadi

XVII asrda T.Bergman (1735-1784) eritmadan kationlarning butun guruhi bilan ajratish metodini kiritdi va sistematik analiz usuliga asos soldi va bu bilan hozirgi vaqtgacha foydalaniladilar. Shu vaqtda M.V.Lomonosov (1711-1784) mikrokristalloskopik analiz usulini ochgan va miqdoriy analizda esa birinchi marta dastlabki va kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarni tortish usulini qo'llagan.

1756 yilda M.V.Lomonosov tomonidan ochilgan va eksperimental tasdiqlangan massalar saqlanish qonuni miqdoriy analiz usulining nazariy asosi bo'ldi. O'zbekistonda analitik kimyo fanining rivojlanishiga akad. Sh.T.Talipov (1908-1994) o'z xissasini qo'shgan. U 40 yil mobaynida Toshkent davlat Universiteti analitik kimyo kafedrasini boshqarib, Respublika analitiklarining maktabini yaratgan.

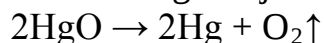
Analitik kimyo fani - analizning nazariy asoslarini va amaliy usullarini ishlab chiqadigan fandir.

Analiz - bu moddani oddiy tarkibiy qismlarga parchalab tekshirish usulidir

Analitik kimyo o'z oldiga ikki asosiy vazifani qo'yadi:

- I. Sifat analizi - tekshirilayotgan modda tarkibi qanday ion, atom yoki molekuladan iboratligini aniqlashdir. Moddaning sifat tarkibini aniqlagandan so'ng miqdoriy tarkibini aniqlashga o'tiladi.
- II. Miqdoriy analiz - tekshirilayotgan modda tarkibida ion, atom yoki molekulalar qanday miqdorda ekanligini aniqlash. Miqdoriy analiz usullari bilan moddalar molekulalarining kimyoviy formulalarini, tarkibini va tuzilishini aniqlash mumkin.

Masalan, simob oksidini termik parchalashda probirka devorlarida kumush rang simob tomchilari hosil bo'lib kislorod gazi ajralib chiqadi:



Bu esa simob oksidining tarkibi simob va kislorod atomlaridan tashkil topganligini isbotidir.

Analiz usullarining sinflanishi

Analizni xar xil usullar bilan olib borish mumkin.

I. Kimyoviy analiz usullari - reaksiya natijasida spetsifik o'zgarishlar kuzatiladigan (cho'kma hosil bo'lishi, rang o'zgarishi, gaz hosil bo'lishi va h.k.) kimyoviy reaksiyalarga asoslangan. qo'llaniladigan reaksiya analitik reaksiya deyiladi, qo'shiladigan modda esa reagent deb ataladi. Bu usul bilan ham sifat, ham miqdor analizni bajarish mumkin.

Usulning kamchiligi - sezgirligi va tanlovchanligi past, analiz ko'p vaqt davom etadi. Afzalligi - aniqligi yuqori va oddiy.

II. Fizikaviy analiz usullari - mahsus uskunalar yordamida moddaning fizikaviy parametrlarini (hossalarini) - elektr o'tkazuvchanlikni, potentsial qiymatini, zichlikni, yopishqoqlikni, sinish ko'rsatkichini, nurlanish spektrini va h.k.) o'lchashga asoslangan. Bu usul bilan ham sifat ham miqdoriy aniqlashlar olib borish mumkin, lekin chegaralangan darajada. Usulning afzalligi - yuqori sezgir va analiz tezkor.

III. Fizik-kimyoviy usullar - kimyoviy reaksiya jarayonida fizikaviy parametrlarni o'lchashga asoslangan. Metod yuqori universal, ham sifat, ham miqdoriy analizni olib borish mumkin, qo'llanish va rivojlanishda istiqbollidir. Fizik-kimyoviy analiz usullari quyidagicha sinflanadi:

I. Optik analiz usullari:

1. Emission spektral analiz:

- a) alangali fotometriya;
- b) rentgenospektral analiz;
- c) masspektral analiz.

2. Absorbtsion spektral analiz:

- a) atom-absorbtsion spektral analiz;
- b) molekulyar-absorbtsion analiz (fotoelektrokolorimetriya, spektrofotometriya);
- c) fototurbidimetriya va nefelometriya.

3. Zamonaviy spektral analiz usullari: IK-, UB-, YaMR-, EPR-spektroskopiya.

II. Elektrometrik analiz usullari.

- 1) potentsiometriya;
- 2) polyarografiya va amperometrik titrlash;
- 3) konduktometriya;
- 4) kulonometriya;
- 5) elektrotortma analiz.

III. Xromotografiya.

IV. Boshqa analiz usullari (radiometrik analiz, termometriya va boshqalar).

Ushbu usullar ilmiy va ishlab chiqarish laboratoriyalarida keng qo'llaniladi. Barcha korxonalarning laboratoriyalarida fizik-kimyoviy analiz asbob va uskunalari mavjud. Ushbu asboblarning datchiklari texnologik jarayonni uzluksiz nazorat qilib turadi va avtomatlashtiradi. Lekin o'zini bajarishi soddaligi, arzonligi, ba'zi bir hollarda esa aniqligi yuqori bo'lganligi uchun kimyoviy analiz usullari ham o'z ahamiyatini yo'qotmagan va tarkibi jihatidan murakkab bo'lmagan ob'ektlarning analizida ko'p qo'llaniladi.

Birin-ketin va sistematik analiz

Agar aralashmadan qandaydir analitik reaksiya bilan bir necha ionni (2-3 ta) aniqlash mumkin bo'lsa, bu reaksiya tanlovchan deyiladi. Agar murakkab aralashmadan faqat bir ionni aniqlash mumkin bo'lsa, bunday reaksiya spetsifik deyiladi. Spetsifik reaksiyalarni qo'llab ionlarni birin-ketin usuli bilan ham aniqlash mumkin. Lekin, spetsifik reaksiyalar va birin-ketin analiz usullari kam. Shuning uchun qandaydir bir ionni aniqlash uchun o'xshash reaksiyaga kirishuvchi boshqa ionlarni aralashmadan ajratib olib, keyinchalik esa tekshiriladigan ionni aniqlash kerak, ya'ni analizni sistematik analiz usuli deb ataluvchi ma'lum sistema bo'yicha olib borish kerak. Sistematik analiz usulida ionlar bitta-bittadan ajratilmasdan, balki yaqin hossalarga qarab, butun guruh ionlarining cho'ktiruvchi reagenti bilan ajratiladi. Bunday reagentlar guruh cho'ktiruvchisi yoki guruh reagenti deyiladi.

Sifat analizida hamma kationlar o'zlarini o'xshash xossalarga qarab 5 ta analitik guruhga bo'linadilar, anionlar esa 3 ta guruhga.

I va II guruh kationlarining tavsifi

Analitik kimyoda 5 ta guruh kationlari o'rganiladi.

I va II guruh kationlarini ko'rib chiqamiz.

№	Kationlar	Gurux reagenti	xossalari
I guruh	$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$	Gurux reagentiga ega emas	ularning sulfidlari, xloridlari, gidroksidlari va karbonatlari suvda eruvchandir. I- guruh kationlarining boshqa guruh kationlaridan farqi ularning guruh reagenti (umumiy cho'ktiruvchisi) yo'q.
II guruh	$Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3$ muhit pH=9.2 da qo'llaniladi NH_4OH va NH_4Cl yordamida	sulfatlari, fosfatlari, oksalatlar va karbonatlari suvda qiyin eriydi. II guruh kationlarining guruh reagenti (umumiy cho'ktiruvchisi) ammoniyli bufer aralashma ishtirokida $(NH_4)_2CO_3$ bo'lib, guruh kationlarini $CaCO_3$, $BaCO_3$ va $SrCO_3$ shaklida cho'ktiradi (pH = 9,2).

Bu sharoitda II guruh kationlari karbonatlar shaklida to'liq cho'ktiriladi, I guruh kationlari esa eritmada qoladi. Magniyning asosli karbonati $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ va gidroksidi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kam eruvchan bo'lsa ham $\text{pH}=9.2$ da cho'kmaga tushmaydilar. Faqat $\text{pH}>10.4$ dan boshlab cho'ka boshlaydilar va $\text{pH}=12.4$ da to'liq cho'kadilar. Demak, ammoniy karbonat bilan $\text{pH}=9.2$ da I va II guruh kationlarini to'liq ajralishiga erishiladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Analiz.
2. Sifat analiz.
3. Miqdoriy analiz.
4. Analizning kimyoviy usullari.
5. Analizning fizikaviy usullari.
6. Fizik-kimyoviy analiz usullari
7. Sistematik analiz

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Analitik kimyoning asosi va vazifalari.
2. Analitik kimyoning rivojlanish tarixi.
3. Analitik kimyoning asosi va usullari
4. Analizning fizikaviy usullari.
5. Fizik-kimyoviy analiz usullarining sinflanishi.
6. Kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy analiz usullarining solishtirma tavsifi.
7. Sistematik analiz.
8. Birin-ketin analiz.
9. I va II guruh kationlarining tavsifi.
10. I va II guruh kationlarini ajratish sharoitlari.

Mavzu: Massalar tasiri qonuni.

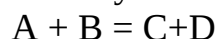
Reja:

1. Massalar ta'siri qonuni va uning analizda qo'llanilishi.
2. Analitik reaksiyalarning olib borish usullari.
4. Makroanaliz, mikro- va yarimmikroanaliz usullari.

Ko'p hollarda ham sifat, ham miqdoriy analitik reaksiyalar moddaning avval eritib, ya'ni "xo'l" usul bilan olib boriladi. Bu usulga R.Boyl asos solgan. Shuning uchun eritmalar nazariyasi va kimyoviy muvozanat haqida ta'limot analitik kimyoda asosiy nazariy savollardan biri hisoblanadi. Ko'pincha analitik reaksiyalar qaytar bo'ladi, ya'ni bir-biriga qarama-qarshi ikki yo'nalishda boradi:



Ushbu reaksiyada ruh sulfidi cho'ktiriladi, lekin reaksiya natijasida hosil bo'lgan xlorid kislotasi cho'kmani eritadi va shuning uchun reaksiya ikki yo'nalishda boradi. Ma'lum vaqtdan so'ng kimyoviy muvozanat vujudga keladi, ya'ni to'g'ri reaksiya tezligi bilan teskari reaksiya tezligi tenglashadi. Kimyoviy reaksiya tezligi vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi o'zgarishi bilan o'lchanadi. Eritmada quyidagi reaksiya borayapti, deb faraz qilaylik:



To'g'ri reaksiya tezligini quyidagicha yozish mumkin:

$$V_1 = k_1[\text{A}] \cdot [\text{B}] \quad (1)$$

Bu erda, [A] va [B] - reaksiyaga kirishuvchi A va B moddalarning konsentratsiyasi;

k_1 - to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi.

Agar [A] va [B] konsentratsiyasi 1 mol/l desak, unda $V_1 = k_1$ bo'ladi.

Teskari reaksiyaning tezligi

$$V_2 = k_2[\text{C}] \cdot [\text{D}] \quad (2)$$

Kimyoviy muvozanatda $V_1 = V_2$ bo'ladi.

Bu tenglamaga (1) va (2) tenglamalardagi V_1 va V_2 larning qiymatini qo'yamiz.

$$k_1[A] \cdot [B] = k_2[C] \cdot [D]$$

Tenglamani chap tomoniga koeffitsientlarni o'tkazamiz:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

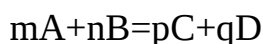
Lekin ikki konstantani nisbati ham doimiy son bo'ladi va uni K deb belgilaymiz:

$\frac{k_1}{k_2} = K$ va quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

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

Bu erda, K - reaksiyaning muvozanat konstantasi deyiladi.

Agar reaksiyadagi stexiometrik koeffitsientlarni hisobga olsak:



Unda tenglama (3) quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

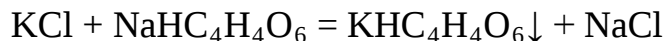
$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Ushbu tenglama kimyoning eng asosiy qonunlaridan bo'lgan massalar ta'siri qonunining matematik ifodasidir. $\frac{k_1}{k_2}$ nisbati, ya'ni K ning qiymati to'g'ri

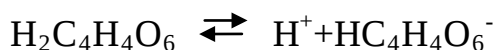
reaksiyaning tezligidan necha marta katta ekanligini ko'rsatadi.

Agar $K > 1$ bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi. Agar $K < 1$ bo'lsa, teskari yo'nalishda boradi. Agar K ning qiymati etarli darajada katta bo'lsa, reaksiya tezlik bilan boradi. Bundan ko'rinadiki, K ning son qiymatiga qarab reaksiyaning qaysi tomonga borayotganligini bilish mumkin, ya'ni K ning qiymati reaksiya yo'nalishini ko'rsatadi.

K ning qiymati harorat va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga bog'liq. Agar $K = 1$ bo'lsa, kimyoviy muvozanat vujudga keladi, ya'ni $V_1 = V_2$ bo'ladi. Bu holda reaksiyaga kirishuvchi moddalarning yoki reaksiya mahsulotlarini kontsentratsiyasini o'zgartirib, kimyoviy muvozanatni surish, va reaksiyani kerakli yo'nalishda olib borish mumkin. Faraz qilaylik, kaliy kationlarini cho'ktirishda vino kislotasini natriyli nordon tuzi qo'llaniladi.



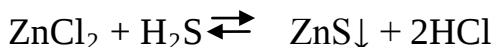
Vino kislotasini nordon natriyli tuzi o'rniga vino kislotasini o'zini qo'llash mumkin. U esa dissotsilanib, kaliy ionlarini cho'ktiruvchi ionlarni hosil qiladi.



Ammo reaksiyada hosil bo'lgan cho'kmani erituvchi va reaksiyani qaytar qiluvchi kuchli kislota hosil bo'lishi bilan boradi.



Muvozanatni o'ngga, ya'ni cho'kma hosil bo'lish tomoniga surish uchun vodorod ionlarini bog'lash kerak. Shuning uchun reagent bilan birgalikda natriy atsetat tuzidan qo'shiladi va u vodorod ionlarini kam dissotsilanadigan sirka kislotasiga bog'laydi. Xuddi shunday hol rux ionlarini vodorod sulfid bilan cho'ktirishda kuzatiladi.



Bunda bufer aralashma ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) qo'shiladi, bu esa vodorod ionlarini bog'laydi va ishqoriy muhitni vujudga keltiradi. Natijada reaksiya o'ngga siljiydi va rux ionlari to'liq cho'ktiriladi. Bundan tashqari massalar ta'siri qonuni har xil hisoblash formulalari va tenglamalarni keltirib chiqarishda qo'llaniladi, bular bilan esa biz keyinchalik analitik kimyoni o'rganishda tanishamiz.

Analitik reaksiyalarni olib borish usullari

Analitik reaksiyalar “quruq” va “xo'l” usul bilan bajarilishi mumkin. Quruq usulda tekshiriladigan modda ham, reagent ham quruq holda olinib, yaxshilab aralashtirib qizdiriladi. Bunda reaksiya ketganligi rang o'zgarishidan bilinadi.

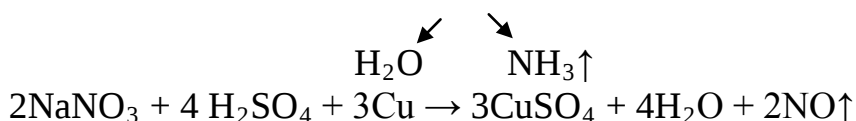
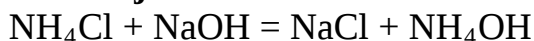
Quruq usulni ikkinchi turi - alangani rangini o'zgarishi. Bu usulda, masalan, platina simi uchida natriyni kichkina kristalli gorelka alangasiga kiritiladi va alangani rangini sariq rangga, kaliy tuzlarini rangi - qizil binafsha rangga, bariy va mis tuzlarini rangi esa yashil rangga o'zgaradi.

Quruq analiz usuliga chinni idishda aniqlanadigan moddani qattiq reagent bilan edirish usuli ham kiradi, chunki bunda ham rang o'zgarishi kuzatiladi. Ko'pincha sifat analizida “xo'l” usuli bilan o'tkaziladigan, ya'ni moddalarning eritmalari o'rtasida boradigan reaksiyalar qo'llaniladi.

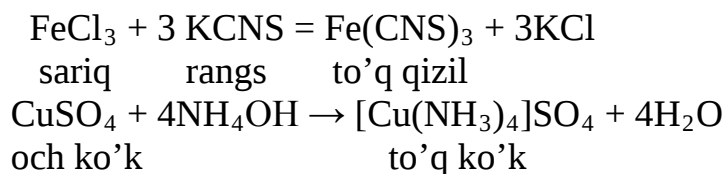
Bularni o'tkazish uchun tekshiriladigan modda ham reagent, ?am oldindan eritilgan bo'lishi kerak. Odatda erituvchi sifatida suv ishlatiladi, agar modda suvda erimasa, kislotalarda eritiladi.

Kimyoviy analizda tashqi effekt, ya'ni reaksiyani haqiqatda bo'layotganligini ko'rsatuvchi o'zgarishlar bilan boradigan reaksiyalardangina foydalaniladi. Odatda bunday tashqi effektlar:

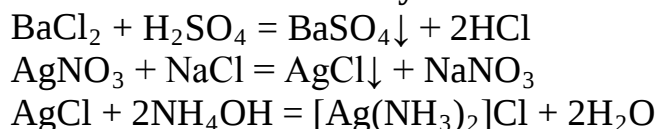
I. Gaz ajralishi:



II. Eritmaning rangi o'zgarishi:



III. Cho'kma tushishi yoki erib ketishi bilan boradi:



Analitik reaksiyalarni bajarishda ishlatiladigan moddaning miqdoriga qarab sifat analizda makro-, mikro-, yarim mikro- va ultramikro usullardan foydalaniladi. Makroanalizda moddaning nisbatan katta miqdori (0.5-1 g) yoki bu modda eritma bo'lsa (20-50 ml) miqdori tekshiriladi. Reaksiyalar oddiy probirkalarda, kimyoviy kolba va stakanlarda bajariladi.

Mikro usulda tekshiriladigan moddaning miqdori makroanalizdagiga qaraganda taxminan 100 marta kam miqdori, ya'ni qattiq moddaning bir necha milligrami yoki eritma holda bo'lsa millilitrning bir qismi tekshiriladi. Reaksiya yo mikrokrystaloskopik yoki tomchi usuli bilan olib boriladi.

Mikrokrystaloskopik usulda reaksiyani shisha oynachada olib borib, kristallarni shakli mikroskop orqali tekshiriladi.

Tomchi usulida tekshiriladigan moddaning tomchisini filtr qog'oziga tomizib, ustiga tegishli reagent qo'shiladi va rang o'zgarishidan xulosa qilinadi.

Ko'p hollarda sifat analizida yarimmikro usulida olib boriladi. Tekshiriladigan moddaning miqdori makro va mikro usullar o'rtasidagi o'rtacha miqdorni, ya'ni agar modda quruq holda bo'lsa 50 mg ni yoki eritma holida bo'lsa bir necha tomchini tashkil etadi.

Analiz oddiy yoki sentrifuga qilinadigan probirkalarda olib boriladi. Yarimmikroanaliz usulini mikroanalizga nisbatan afzalligi - tekshiriladigan moddaning va reagentning tejankorligida, mikroanaliz usuliga nisbatan esa - qo'shimcha asbob-uskunalar talab qilmasligida (mikroskop va boshq.).

Tayanch so'z va iboralar

1. "Xo'l" va "quruq" usulida analiz.
2. Kimyoviy muvozanat.
3. Kimyoviy reaksiya tezligi
4. Reaksiyaning tezlik konstantasi.
5. Massalar ta'siri qonuni.

6. Reaktsiyada tashqi effekt
7. Makroanaliz
8. Mikroanaliz
9. Yarimmikroanaliz
10. Tomchi usuli.

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Kimyoviy analizda eritmalar nazariyasi.
2. Kimyoviy muvozanat haqida tushuncha
3. Massalar ta'siri qonunining tenglamasini kelib chiqishi.
4. Massalar ta'siri qonunining analizda ahamiyati.
5. Tashqi effekt bilan boradigan reaktsiyalar.
6. Gaz ajralishi bilan boradigan reaktsiyalarga misollar.
7. Cho'kma hosil bo'lish reaktsiyalariga misollar.
8. Rang o'zgarishi bilan boradigan reaktsiyalarga misollar.
9. Kimyoviy analizda makro usul.
10. Mikroanaliz asoslari.
11. Yarim mikro analiz usulining asoslari va olib borish usullari.

3-Ma'ruza

Mavzu: Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asoslari.

Reja:

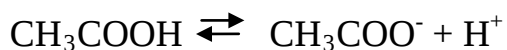
1. Elektrolitik dissotsilanish.
2. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar. Dissotsilanish darajasi.
3. Dissotsilanish darajasini dissotsilanish konstantasi bilan bog'liqligi
4. Analitik reaksiyalarni olib borish sharoitlari.
5. Geterogen sistemalarda muvozanat

Yuqorida aytib o'tilgandek, ko'pchilik analitik reaksiyalar "xo'l" usulda, ya'ni asosan suvda yoki boshqa erituvchida avvalo moddani eritib, keyin analiz qilinadi. Suvli eritmalarda elektrolitlar ionlarga dissotsilanadi, demak biz ionlarni reaksiyasini kuzatamiz va shuning uchun qanday elektrolitlar va qay darajada ionlarga dissotsilanishini bilish muhim. Miqdoriy jihatdan elektrolitning kuchi dissotsilanish darajasi " α " orqali ifodalanadi. α - bu elektrolitlarning umumiy miqdoridan qanday qismi ionlarga parchalanganligini ko'rsatuvchi son

$$\alpha = \frac{C_{\text{harchalangan ion.kon.}}}{C_{\text{umumiy.konsentratsiya}}}$$

Agar $\alpha = 0.1$ bo'lsa, elektrolit $0.1 \cdot 100 = 10\%$ ga dissotsilangan bo'ladi. Agar $\alpha = 1$ bo'lsa, dissotsilanish to'liq, ya'ni 100% bo'ladi. " α " ni qiymati eritmalarini elektro'tkazuvchanligi, muzlash nuqtasini pasayishi va qaynash nuqtasi ortishi orqali aniqlanadi.

Dissotsilanish darajasiga qarab elektrolitlar kuchsiz va kuchli bo'ladi. Yaxshi dissotsilanadigan elektrolitlar kuchli elektrolitlar deyiladi, ularga kuchli kislota, ishqorlar va suvda yaxshi eriydigan tuzlar kiradi. Kuchsiz elektrolitlarga kuchsiz kislota, asoslar va suvda kam eriydigan tuzlar kiradi. Sirka kislotasi misolida kuchsiz elektrolitning dissotsilanishini ko'rib chiqamiz:



Massalar ta'siri qonunini qo'llab dissotsilanish konstantasini quyidagicha ifodalash mumkin:

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

yoki umumiy holda,

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_a \cdot C_k}{C_{\text{kisl}}} \quad (1)$$

Bu erda: C_a - anionlarning konsentratsiyasi;

C_k - kationlarning konsentratsiyasi;

C_{kisl} - kislotaning dissotsilanmagan molekulari konsentratsiyasi.

Agar sirka kislotasining konsentratsiyasi - C , mol/l, uning dissotsilanish darajasi “ α ” bo’lsa, dissotsilangan molekulalarning soni $C\alpha$ ga teng bo’ladi, ya’ni $C_\alpha = C_k = C_a$ bo’ladi. Dissotsilanmagan molekulalar soni esa umumiy konsentratsiya C bilan dissotsilangan molekulalar konsentratsiyasi $C\alpha$ ni ayirmasiga teng bo’ladi. ya’ni $C_M = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$

Ushbu qiymatlarni tenglama (1) ga qo’yamiz

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

Bu tenglama Osvaldning suyultirish qonunining ifodasi. U kuchsiz elektrolitning dissotsilanish konstantasi bilan dissotsilanish darajasi o’rtasidagi bog’lanishni ifodalaydi. Agar elektrolit kuchsiz bo’lib, etarli darajada suyultirilmagan bo’lsa, “ α ” ning qiymati juda kichik $1 - \alpha = 1$ bo’ladi va bunday holda dissotsilanish konstantasining qiymati

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1} = C \cdot \alpha^2 \quad \text{bo’ladi va bundan}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

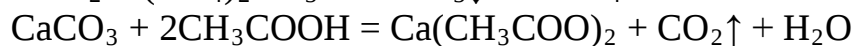
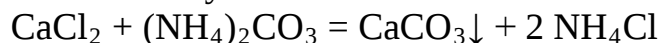
Ushbu tenglamadan ko’rinib turibdiki, konsentratsiya qanchalik kichik bo’lsa, ya’ni elektrolit suyultirilgan sari, dissotsilanish darajasining qiymati ortib boradi va kuchsiz bo’lgan elektrolitlar ham ionlarga yaxshiroq parchalanadi.

Analitik reaksiyalarni olib borish shart-sharoitlari

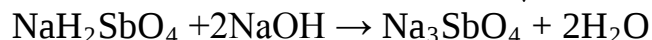
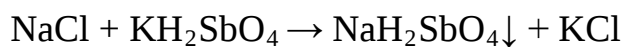
Analitik reaksiyalarni olib borishda shart-sharoitlar (muhit, harorat va konsentratsiya) muhim ahamiyatga ega.

1. Muhit.

Agar cho’kma kislotalarda erisa, binobarin, reaksiyani kislotali muhitda olib borib bo’lmaydi:

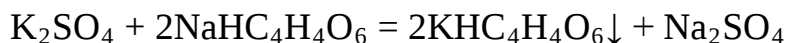


Agar cho’kma ishqorlarda erisa, binobarin reaksiyani ishqoriy muhitda olib borib bo’lmaydi:



cho’kma eriydi.

Agar cho'kma ham kislota ham ishqorlarda erisa, cho'ktirishni neytral muhitda olib borish kerak:

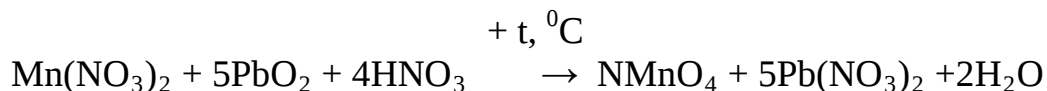
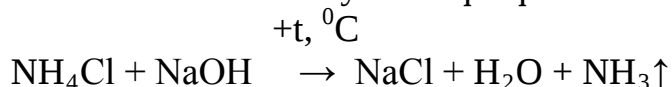


Cho'kma ham kislotalarda, ham ishqorlarda eriydi.

2. Ikkinchi muhim omillardan biri haroratdir.

Agar harorat oshishi bilan cho'kmalarning eruvchanligi oshsa, reaksiyani sovuq haroratda olib borish kerak. Bunga misol, yuqorida ko'rsatilgan kaliyni natriy gidrotartrat tuzi bilan cho'ktirish reaksiyasi.

Ba'zi bir reaksiyalar faqat qizdirish bilan olib boriladi.



Bu reaksiyada bir yo'la reaksiyaga muhitning ham ta'siri ko'rinib turibdi.

3. Kontsentratsiya.

Analitik reaksiyalarni olib borishda kontsentratsiya etarli darajada yuqori bo'lishi kerak. har qanday modda cho'kma hosil qilish qobiliyatiga ega, agar uning kontsentratsiyasi eruvchanligidan yuqori bo'lsa.

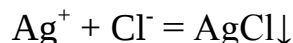
Agar moddaning eruvchanligi juda kichik bo'lsa, cho'kma tushishi uchun ionlarning kichik kontsentratsiyasi ham etarli bo'ladi. Bunday reaksiyalar sezgir deyiladi.

Miqdoriy jihatdan sezgirlik ochilish minimumi va suyultirish chegarasi orqali ifodalanadi.

Ochilish minimumi deb, berilgan reaksiya orqali ochilishi mumkin bo'lgan moddani yoki ionni eng kichik miqdoriga aytiladi. Uning o'lchov birligi mkg, mg ... larda ifodalanadi.

Geterogen sistemalarda muvozanat

Gomogen, ya'ni bir jinsli sistemadan iborat elektrolitlar eritmasidagi ionlar muvozanatiga doir misollarni ko'rib chiqqan edik. Analizda anchagina murakkab bo'lgan geterogen (ko'p jinsli) sistemalar bilan ham ish olib borishga to'g'ri keladi. Geterogen sistemani alohida qismlari fazalar deyiladi - qattiq faza (cho'kma), suyuq faza (eritma), gaz faza va h.k. "Cho'kma - to'yingan eritma" sistemani quyidagi reaksiya misolida ko'rib chiqamiz:



Hamma Ag^+ va Cl^- ionlari to'liq cho'kmaga tushmaydi, faqat bir-biri bilan to'qnashib, molekula hosil qiladigan ionlar cho'kmaga tushadi. Shu vaqtning o'zida suvning dipol molekulalari manfiy polyusi bilan kristall ichida Ag^+ ionlari bilan, musbat polyusi bilan esa Cl^- ionlari bilan bog'lanadi, ya'ni ionlar gidratlanib eritmaga o'tadilar.

Eritmada bu ionlar qaytadan uchrashib molekula hosil qiladilar (degidratlanadilar). qattiq faza (cho'kma) va eritma o'rtasida dinamik muvozanat vujudga keladi. Eritmada qolgan Ag^+ va Cl^- ionlarining ko'paytmasi o'zgarmas haroratda doimiy son bo'lib eruvchanlik ko'paytmasi deyiladi va "EK" deb belgilanadi.

$$EK_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Agar binar ionlar bo'lsa, ya'ni agar eritma bir ismli kation va bir ismli anionlardan iborat bo'lsa, bizning misolimizda Ag^+ va Cl^- ionlari bo'lsa, ularning kontsentratsiyalarining qiymati eruvchanlik deyiladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$E = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{EK_{AgCl}}$$

Eruvchanlik qiymatiga qarab cho'kma tushadimi yoki yo'qmi bilish mumkin. Agar eritmadagi ionlarning kontsentratsiyasi eruvchanlik qiymatidan katta bo'lsa, sistemada cho'kma hosil bo'ladi.

Agar ionlarning kontsentratsiyasi eruvchanlik qiymatidan kichik bo'lsa, cho'kma tushmaydi. Eruvchanlik ko'paytmasi qiymati jadvalda berilgan bo'lib, undan eruvchanlik qiymati hisoblanadi va kontsentratsiyani oldindan bilgan holda cho'kma tushadimi yoki yo'qmi bilish mumkin.

Cho'kmani to'liq cho'kishiga ta'sir etuvchi omillar

1. Cho'kmani to'liq cho'kishiga ta'sir etuvchi asosiy omillardan biri ionlarning kontsentratsiyasidir. Avval aytib o'tganimizdek, agar ionlarning kontsentratsiyasi uning eruvchanligidan yuqori bo'lsa, cho'kma hosil bo'ladi, ya'ni har qanday kam eruvchan moddaning cho'kmasi hosil bo'ladi, agar ionlarning kontsentratsiyasi ko'paytmasi berilgan haroratda eruvchanlik ko'paytmasidan katta bo'lsa.

2. Ikkinchi asosiy omillardan biri - harorat. Yuqori harorat deyarli hamma cho'kmalarning to'liq cho'kishiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Ba'zibir cho'kmalarning hosil bo'lishida reaksiya muhitini qo'shimcha sovutish kerak bo'ladi.

3. Bir ismli ionlarning borligiga to'liq cho'kishiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Masalan, Ag^+ ionlarining kontsentratsiyasi eruvchanlikdan kichik bo'lsa ham, Cl^-

(HCl yoki KCl) ionlarining ortiqcha miqdorini qo'shish cho'kma hosil bo'lishiga olib keladi. Agar elektrolitning bir ismli bo'lmagan ionlaridan qo'shilsa, cho'kma hosil bo'lishi ionlararo kuchlar hisobiga kamayadi va cho'kmaga tushuvchi ionlarning biri bilan to'qnashish imkoniyati ham kamayadi (tuz effekti).

4. Suvda yaxshi eruvchan organik erituvchilarni (spirt, atseton) qo'shish cho'kma hosil bo'lishini oshishiga olib keladi (tuz chiqish effekti).

Tayanch so'z va iboralar

1. Elektrolitlar
2. Dissotsilanish darajasi.
3. Osvaldning suyultirish qonuni.
4. Eruvchanlik.
5. Eruvchanlik ko'paytmasi.
6. Tuz effekti.
7. Tuz chiqish effekti
8. Kontsentratsiya
9. Sezgirlik
10. Geterogen va gomogen sistemalar.

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Elektrolitik dissotsilanish.
2. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar.
3. Elektrolitlarning dissotsilanish darajasi.
4. Dissotsiatsiya darajasini dissotsiatsiya konstantasi bilan bog'liqligi.
5. Geterogen sistemalarda muvozanat.
6. Cho'kmalarning erishiga ta'sir etuvchi omillar.
7. Analitik reaksiyaga muhitning ta'siri.
8. Kontsentratsiyaning ta'siri.
9. Haroratning ta'siri
10. Reaksiyaning sezgirligi va uni ifodalash usullari.

4-Ma'ruza

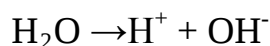
Mavzu: Suvning ionlanishi. Vodorod ko'rsatkich

Reja:

1. Suvning ion ko'paytmasi
2. Vodorod va gidroksid ko'rsatkich
3. Bufer eritmalar
4. Bufer eritmalarining pH ini hisoblash.
5. Bufer sig'imi.

Suvning ion ko'paytmasi. pH

Suv kuchsiz elektrolit bo'lib, oz miqdorda bo'lsa ham quyidagi tenglama bo'yicha dissotsiatsiyanadi:



Suvning dissotsilaniish darajasi juda kichik bo'lib, 25⁰C da 1 l suvning molekullari 1:10000000 (yoki 10⁻⁷) mol ionlarga ajraladi. Bir molekula suv teng miqdorda [H⁺] va [OH⁻] ionlarga dissotsilangani uchun [H⁺]=[OH⁻]=10⁻⁷ g-ion/l bo'ladi. Suvning ionlarga ajralishiga massalar ta'siri qonunini qo'llaymiz va

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$
 ni hosil qilamiz.

bu erda, [H⁺].[OH⁻]=K_{H2O}

lekin, [H⁺]=[OH⁻]=10⁻⁷

unda [H⁺].[OH⁻]=K_{H2O} =10⁻⁷.10⁻⁷=10⁻¹⁴

ya'ni, [H⁺].[OH⁻]=10⁻¹⁴, bu qiymat doimiy bo'lib, suvning ion ko'paytmasi deyiladi. Tenglamaning ma'nosi quyidagicha: H⁺ yoki OH⁻ ionlarining konsentratsiyasi qanchalik o'zgarmasin, ularning ko'paytmasi har qanday suvli eritmada 25⁰C da 10⁻¹⁴ ga teng o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi.

Agar toza suv ustiga kislota qo'yilsa, H⁺ ionlarining soni ortadi va >10⁻⁷, OH⁻ ionlarining soni esa shuncha kamayadi va <10⁻⁷ (10⁻⁸, 10⁻⁹ va x.k.) bo'ladi.

Demak,

kislotali eritmada [H⁺]>10⁻⁷>[OH⁻]

ishqoriy eritmada [H⁺]<10⁻⁷<[OH⁻]

neytral eritmada [H⁺]=[OH⁻]=10⁻⁷

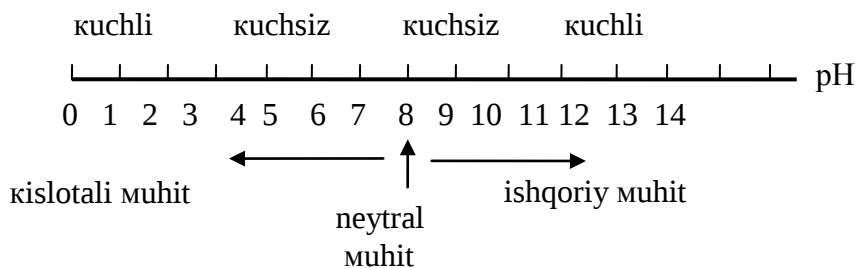
Demak, [H⁺] va [OH⁻] ionlarining konsentratsiyalarini 10⁻⁷ son bilan solishtirib, muhit kislotali yoki ishqoriy ekanligini bilish mumkin. Lekin muhitni 10⁻⁷ qandaydir darajada ifodalash noqulay bo'lganligi uchun ushbu qiymatni manfiy logarifmidan foydalanish taklif etilgan va u vodorod ko'rsatkich deb atalib, pH - vodorod ko'rsatkich deb belgilangan.

pH= -lg[H⁺]

Agar [H⁺]=10⁻³ bo'lsa, pH=-lg[10⁻³]=-(-3)=3 muhit kislotali bo'ladi.

Agar [H⁺]=10⁻⁷ bo'lsa, pH= -lg[10⁻⁷]=-(-7)=7 va muhit neytral bo'ladi.

Demak, kislotali muhitda $pH < 7$, ishqoriy muhitda $pH > 7$, neytral muhitda $pH = 7$ bo'ladi. shular asosida muhitni quyidagi shkala orqali ifodalash mumkin:



Vodorod ko'rsatkich bilan bir qatorda gidroksil ko'rsatkich pOH ham qo'llaniladi.

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

$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ tenglamani logarifmlasak va ishoralarni teskarisiga almashtirsak,

$$\begin{aligned} \lg[H^+] + \lg[OH^-] &= \lg 10^{-14} \\ -\lg[H^+] - \lg[OH^-] &= 14 \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned}$$

Bundan: $pH = 14 - pOH$

Ushbu formuladan foydalanib, ishqoriy eritmalarining pH hisoblanadi.

Masalan, 0.01N NaOH ning pH nechaga teng?

$$[OH^-] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg[10^{-2}] = 2$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$$

Ushbu tenglamalardan foydalanib, kislota va ishqorlarning pH ini hisoblash mumkin. Lekin $[H^+]$ va $[OH^-]$ ionlarning konsentratsiyalari kislota va ishqorlarning konsentratsiyalari bilan faqat ular to'liq dissotsilangandagina mos tushadi, ya'ni faqat kuchli kislota va asoslarda. Osvaldning suyultirish qonuniga muvofiq konsentratsiya yuqori bo'lganda ham kuchli kislota va asoslar (ishqorlar) to'liq ionlarga parchalanmaydi. Shuning uchun pH demasdan 0.1 N xlorid kislota yoki 1 N ishqor muhiti deyilsa aniqroq bo'ladi.

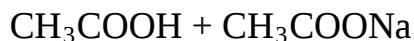
Bufer eritmalar

Agar toza suvda 0.01 M HCl eritilsa, $pH = -\lg 10^{-2} = 2$, ya'ni eritmani pH 7 dan 2 gacha tushadi.

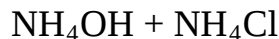
Agar toza suvda 0.01 M NaOH eritilsa, $pOH = -\lg 10^{-2} = 2$, $pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$ bo'ladi. Muhit 7 dan 12 gacha ko'tariladi, ya'ni agar suvga yoki qandaydir tuzlarning neytral eritmalariga juda oz miqdorda kislota yoki ishqor eritmasi qo'shilganda pH keskin o'zgaradi. Demak, yuqorida aytib o'tilganidek, muhit muhim ahamiyatga ega.

Reaksiya muhitini ma'lum pH oralig'ida ushlab turish uchun bufer aralashmalar ishlatiladi.

Bufer eritma sifatida kuchsiz kislota eritmasi hamda kuchsiz kislota bilan kuchsiz asosdan tashkil topgan aralashmasi ishlatiladi.



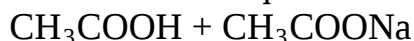
Ishqoriy bufer eritma sifatida kuchsiz asos eritmasi bilan kuchsiz asos va kuchli kislotalardan tashkil topgan tuz aralashmasi misol bo'la oladi.



Ushbu aralashmalar ularning komponentlarining konsentratsiyasiga bog'liq ravishda muhit pH ini ushlab turadi

Kuchsiz kislotali bufer aralashmalarning pH ini hisoblash

Kuchsiz kislota CH_3COOH bilan uning tuzi CH_3COONa bufer aralashmasi misolida pH hisoblash formulasini keltirib chiqaramiz:



Bu erda sirka kislotasi quyidagicha dissotsiatsiyalanadi:



Massalar ta'siri qonunini qo'llab sirka kislotasining dissotsiatsiya konstantasi tenglamasini yozamiz:

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

Bundan $[\text{H}^+]$ qiymatini topamiz.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (1)$$

Sirka kislotasi kam dissotsilanadi va shu bilan birga CH_3COONa ni dissotsilanishi hisobiga bir ismli ionlarning borligi uning dissotsilanishini susaytiradi va shuning uchun dissotsilanmagan qismi deyarli uni eritmadagi umumiy konsentratsiyasiga teng bo'ladi.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{kisl.}}$$

CH_3COONa tuzi kuchli elektrolit bo'lib, to'liq dissotsilanadi, CH_3COOH esa juda kam va shuning uchun eritmadagi $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ qismi deyarli tuzning konsentratsiyasiga teng bo'ladi, ya'ni

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{tuz.}}$$

Ushbu qiymatlarni tenglama (1) ga qo'yamiz.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{kisl.}} \cdot \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz.}}}$$

Bu tenglamani logarifmlab, ishoralarni teskarisiga almashtiramiz:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{kisl.}} - \lg \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz.}}}$$

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

$-\lg K_{\text{kisl}} = pK_{\text{kisl}}$

pH - vodorod ko'rsatkich

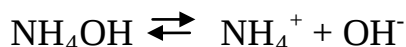
pK_{kisl} - kislota ko'rsatkich

Demak, $pH = pK_{\text{kisl}} - \lg \frac{C_{\text{kisl}}}{C_{\text{tuz}}}$ bo'ladi.

Ushbu tenglama kislotali bufer eritmalarining pH ini hisoblash formulasidir.

Ishqoriy bufer eritmalarining pH -ini hisoblash

Misol qilib, ammoniyli bufer aralashmani $NH_4OH + NH_4Cl$ ko'rib chiqamiz. Bu erda NH_4OH dissotsiatsiyalanadi



Massalar ta'siri qonunini qo'llab, ammoniy gidroksidni dissotsilanish konstantasini tenglamasini yozamiz:

$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Bu tenglamadan $[OH^-]$ ning qiymatini topamiz

$$[OH^-] = K_{NH_4OH} \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

Ushbu tenglamani logarifmlaymiz va ishoralarini teskarisiga almashtiramiz:

$$-\lg[OH^-] = -\lg K_{NH_4OH} - \lg \frac{C_{\text{ishqor}}}{C_{\text{tuz}}}$$

lekin, $pH = 14 - pOH$ bo'lgani uchun ishqoriy bufer eritmalarining pH ini hisoblab topamiz.

$$pH = 14 - pK_{\text{ishq}} + \lg \frac{C_{\text{ishq}}}{C_{\text{tuz}}}$$

bo'ladi.

Bufer aralashmalarining pH ini saqlash hususiyati ularning ba'zi bir komponentlari-kislota va ishqor tarkibidagi H^+ va OH^- ionlarining bog'lash hususiyatiga asoslangan. Ushbu hususiyat **bufer sig'imi** deyiladi.

Bufer sig'imi deb, bufer eritmani pH in.i bir birlikka o'zgartirish uchun zarur bo'lgan muayyan konsentratsiyali kislota yoki asosni gramm-ekvivalent yoki mol/l miqdoriga aytiladi. Qanchalik bufer aralashmaning tashkil etuvchi komponentlarining konsentratsiyasi katta bo'lsa, shunchalik bufer sig'imi yuqori bo'ladi. Bundan tashqari bu komponentlar teng miqdorda bo'lsa ham bufer sig'imi maksimal bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Suvning ion ko'paytmasi
2. Vodorod ko'rsatkich
3. Gidroksid ko'rsatkich
4. pH shkalasi
5. Bufer eritmalar
6. Bufer ta'siri
7. Bufer sig'im

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Suvning dissotsiatsiyasi va ion ko'paytmasi
2. Vodorod ko'rsatkich (pH) va uni kislotalarda hisoblash.
3. Gidroksil ko'rsatkich (pOH) va uni ishqorlarda xisoblash
4. Bufer eritmalar
5. Bufer eritmalarining pHini hisoblash
6. Bufer sig'imi

5-Ma'ruza

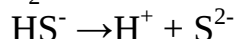
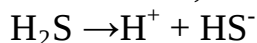
Mavzu: Kationlar aralashmasi analizi. Tuzlar gidrolizi va amfoterlik.

Reja:

- 1) III, IV, V guruh kationlarining umumiy tavsifi
- 2) I-V guruh kationlar aralashmasini analiz qilish tartibi
- 3) Tuzlar gidrolizi
- 4) Amfoterlik va uning analizda ahamiyati.

III-gurux	IV-gurux	V-gurux
$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+},$ $\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ va boshq	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{As}^{3+},$ $\text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+},$ Sn^{4+} va boshq.	Suyultirilgan kislotalarda Erimaydigan xloridlar $\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$
Guruh reagenti $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pH=9,2	Guruh reagenti H_2S 0,3N HCl ishtirokida pH=0,5	Guruh reagenti HCl

III, IV va V analitik guruh kationlari sulfid ionlari bilan deyarli suvda erimaydigan birikmalar, ya'ni har xil rangli cho'kmalar hosil qiladilar. Sulfid ionlari kuchsiz vodorod sulfid kislotasini anioni bo'lib, ikki bosg'ichda dissotsilanadi:



Dissotsilanish tenglamasidan ko'rinib turibdiki, kislota juda oz miqdori ham dissotsiatsiyani keskin susaytiradi va eritmani pH ga bog'liq.

Demak, kislotali muhitda faqat eruvchanlik ko'paytmasi juda kichik bo'lgan (IV guruh sulfidlari, ularning $EK < 10^{-29}$), pH ni yuqoriroq qiymatlarida esa III guruh sulfidlari, $EK < 10^{-22}$ bo'lgan moddalar cho'ktiriladi.

Amaliyotda besh analitik guruh kationlar aralashmasini analiz qilishda avvalo HCl ta'sirida xloridlar shaklida V guruh kationlari cho'ktiriladi, keyin V guruh kationlarini cho'kmasi sentrifugalanib yuviladi, eritiladi va analiz qilinadi. Eritmadan gaz shaklidagi H_2S o'tkaziladi va IV guruh kationlari cho'ktiriladi.

IV guruh cho'kmasi sentrifugalanib yuviladi, eritiladi va IV guruh kationlari analiz qilinadi. Cho'kma ustidagi eritmaga indikator qog'oz bilan muhitni tekshirib turib neytral reaksiyagacha tomchilab 25% li NH_4OH eritmasi va ammoniyli bufer aralashma (pH=9.2) qo'shiladi va ammoniy sulfid eritmasi ta'sirida III guruh kationlari cho'ktiriladi. Cho'kma tsentrifugalanadi, yuviladi, eritiladi va III guruh kationlari analiz qilinadi.

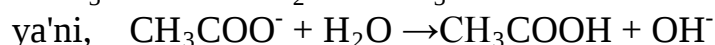
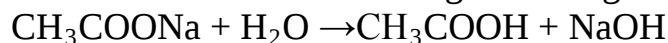
Tsentrifugatga (cho'kma ustidagi eritmaga) ammoniy karbonat eritmasi qo'shiladi va II guruh kationlari cho'ktiriladi. II guruh kationlarini karbonatlar (cho'kmasi) suv bilan yuviladi, eritiladi va II guruh kationlar aralashmasi analiz qilinadi, sentrifugatdan esa I guruh kationlari aniqlanadi.

Tuzlar gidrolizi

Tuzlar gidrolizi analizda muhim rol o'ynaydi, chunki reaksiyaga kirishuvchi moddalar gidroliz hisobiga muhit pH ini keskin o'zgartiradilar. Masalan, III guruh sulfidlarini cho'ktirishda ammoniyli bufer aralashma o'rniga ishqoriy reaksiya beruvchi yaxshi gidrolizlanuvchi reagentlar qo'shilsa, Al_2S_3 yoki Cr_2S_3 cho'kmalari o'rniga cho'kmaga shu metallarni gidroksidlari tushadi.

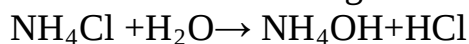
Gidroliz deb, erigan tuz ionlarini suvning H^+ va OH^- ionlari bilan ta'siriga aytiladi. Gidroliz uch xil bo'ladi:

1. Kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi.



0.1N CH_3COONa gidrolizlanganda $\text{pH} = 8.88$ bo'ladi, ya'ni muhit kuchsiz ishqoriy bo'ladi.

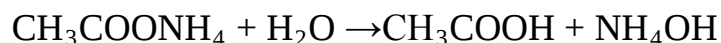
2. Kuchli kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi.



0.1N NH_4Cl gidrolizlanganda $\text{pH} = 5.12$ bo'ladi, ya'ni muhit kuchsiz kislotali bo'ladi.

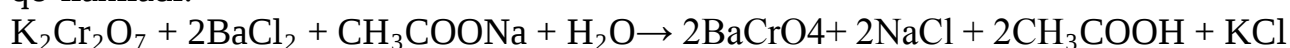
3. Kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi.

Bu holda H^+ va OH^- ionlari ham dissotsilanadigan birikmaga bog'lanadi:



Bu holda muhit neytral bo'ladi.

Ko'p hollarda gidroliz cho'kmani erita oladigan H^+ ionlarini bog'lash uchun qo'llaniladi:

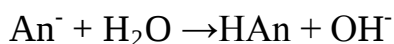


Reaksiya natijasida HCl o'rniga hosil bo'lgan kuchsiz CH_3COOH kislota bariy xromat cho'kmasini eritmaydi.

Tuzning umumiy miqdoridan qanday qismi gidrolizga uchraganligini ko'rsatuvchi son gidroliz darajasi deyiladi va "h" deb belgilanadi:

$$h = \frac{C_{\text{gidroliz}}}{C_{\text{umumiy}}}$$

Miqdoriy jihatdan gidrolizni gidroliz konstantasi orqali ham ifodalash mumkin. Buning uchun quyidagi reaksiyani gidrolizini ko'rib chiqamiz:



Massalar ta'siri qonunini qo'llab ushbu reaksiya uchun muvozanat konstantasini hisoblaymiz.

$$K_{\text{muv}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Tenglamani ikkala qismini $[\text{H}_2\text{O}]$ ga ko'paytiramiz:

$$K_{\text{muvozo}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

$K_{\text{muv}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ - doimiy qiymat bo'lib, gidroliz konstantasi deyiladi va K_{gidr} deb belgilanadi. Bundan:

$$K_{\text{gidr}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

Gidroliz konstantasi bilan gidroliz darajasi o'rtasidagi bog'lanish quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{gidr}}}{C_{\text{tuz}}}}$$

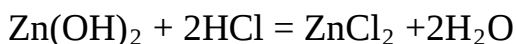
Ushbu tenglamadan ko'rinib turibdiki, tuzning konsentratsiyasi qanchalik kichik bo'lsa, ya'ni tuz eritmasi qanchalik suyultirilgan bo'lsa, gidroliz darajasi shunchalik katta bo'ladi. Gidroliz darajasiga harorat ham ta'sir ko'rsatadi. Yuqori haroratda gidroliz darajasi oshadi.

Amfoterlik

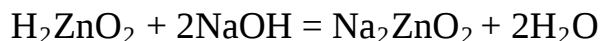
Tipik metallarning gidroksidlari (davriy sistemaning I va II guruh elementlari) asoslardir.

Metallmaslarning gidroksidlari esa kislotali xossalarni namoyon etadilar. Lekin shu bilan birga III va IV guruhning ba'zi bir metallarining gidroksidlari ham kislota, ham asos hossalari ega. Bunday gidroksidlar amfoter deb ataladi, hodisasi esa amfoterlik deyiladi.

Amfoter gidroksidga misol sifatida rux gidroksidini keltirish mumkin. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ boshqa asoslar singari kislotalarda erib, tuz hosil qiladi va asoslik hossalarni namoyon etadi.



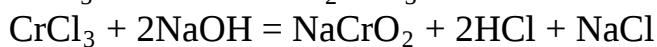
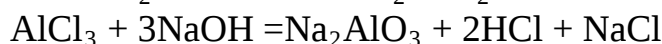
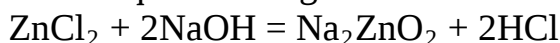
Lekin rux gidroksidi cho'kmasiga ortiqcha miqdorda ishqor qo'shilsa, u eriydi va sinkatlar hosil qilib tipik kislotali xossalarni namoyon etadi.



Shunday qilib, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ham kislotalik, ham asoslik xossalariga ega, ya'ni tipik amfoter gidroksiddir.

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ ga o'xshab alyuminiy, xrom, ko'rg'oshin, qalay kabi va boshqa gidroksidlar ham amfoterlik hususiyatiga ega.

Amfoterlik xossasi analizda qo'llaniladi. Masalan, ruh guruhchasi kationlarini boshqa III guruh kationlaridan (temir guruhchasidan) ajratishda aralashmaga vodorod peroksid ishtirokida ortiqcha miqdorda ishqor ta'sir ettirib, qizdiriladi. Bunda temir guruhchasini kationlari gidroksidlarini hosil qilib, cho'kmaga tushadi ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ va boshq.), rux, alyuminiy va xrom kationlari esa sinkatlar, alyuminatlar va xromatlar hosil qilib eritmaga o'tadilar:



Vodorod peroksid ta'srida xromitlar xromatlargacha oksidlanadilar:



Tayanch so'z va iboralar

1. III guruh kationlari
2. IV guruh sulfidlari
3. V guruh xloridlari
4. Tuzlar gidrolizi
5. Gidroliz darajasi
6. Gidroliz konstantasi
7. Amfoterlik
8. Rux guruhchasi
9. Temir guruhchasi

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. III, IV, V guruh kationlarining umumiy tavsifi.
2. III, IV, V guruh kationlar aralashmasiga sulfidlarning ta'siri.
3. I-V guruh kationlar aralashmasini analiz qilish tartibi.
4. Tuzlar gidrolizi, misollar va gidrolizning analizda qo'llanishi.
5. Gidroliz darajasi.
6. Gidroliz konstantasi va uni gidroliz darajasi bilan bog'liqligi.
7. Suyultirish qonunining gidrolizga ta'siri.
8. Amfoter gidroksidlar.
9. Amfoterlik qodisasining analizda qo'llanishi.

6-Ma'ruza

Mavzu: Kompleks birikmalar.

Reja:

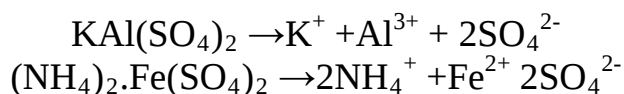
1. Kompleks birikmalarning tuzilishi.
2. Kompleks birikmalarning barqarorligi.
3. Ichki kompleks birikmalar.

Kompleks birikmalar

III guruh kationlari $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 va boshqa shu singari oddiy tuzlar bilan bir qatorda tarkibi jihatidan ancha murakkab bo'lgan yuqori tartibdagi birikmalarni ham hosil qiladilar.

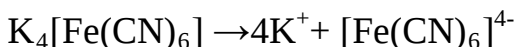
Achchiqtosh yoki alyuminiyli achchiqtosh $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Mor tuzi $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va shunga o'xshashlar shunday birikmalardir.

Bu tuzlar eritilganda hamma tarkibiga kiruvchi ionlarga dissotsiatsiyanadi:



Bular go'yoki ikki oddiy tuzlar aralashmasidek - kaliy sulfat va alyuminiy sulfat, ammoniy sulfat va temir sulfat aralashmasidadek bo'ladi. Bunday birikmalar qo'shaloq tuzlar deyiladi.

Ammo yuqori tartibdagi birikmalar hamma vaqt shunday dissotsilanavermaydi. Masalan, kaliy ferrotsianid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ni olaylik.



Bu erda: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - temir va sianid ionlariga dissotsilanmaydigan yagona ion.

Bunday birikmalar ko

mpleks birikmalar deyiladi. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleks birikmasida kaliy ionlari tashqi koordinatsion sfera deyiladi, ferrotsianid ioni esa - ichki koordinatsion sfera deyiladi. Ushbu kompleks birikmada:

Fe^{2+} - markaziy atom yoki kompleks hosil qiluvchi;

CN^- - ligand yoki addenda, u yoki ion yoki molekula bo'lishi mumkin.

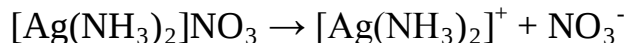
Kompleks hosil qiluvchi bilan birikkan ligandlarning umumiy soni koordinatsion son deyiladi. U ikkidan $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ oltigacha - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bo'lishi mumkin.

Kompleks birikmalarning barqarorligi

Yuqorida ko'rsatib o'tganimizdek, kompleks birikmalar ($K_4[Fe(CN)_6]$ misoli) tashqi koordinatsion sfera – K^+ va ichki koordinatsion sfera $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ga dissotsilanadi. Temir va sianid ionlari eritmada aniqlanmaydi. Lekin ichki koordinatsion sferaning ionlari juda oz miqdorda bo'lsa ham eritmada aniqlanishi mumkin. Buni $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ kompleks tuzi misolida ko'rib chiqamiz.

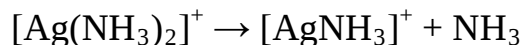
KCl yoki $KBrO_3$ ta'sir ettirilganda AgCl yoki $AgBrO_3$ cho'kmalari hosil bo'lmaydi. Ammo boshqa cho'ktiruvchilar KJ, H_2S ta'sirida AgJ (sariq rangli), Ag_2S (qora rangli) cho'kmalar hosil bo'ladilar, bu esa ichki koordinatsion sferada ham dissotsilanish bo'lishini va kompleks birikmalarning ba'zibir reagentlarga nisbatan beqaror ekanligini bildiradi.

$[Ag(NH_3)_2]NO_3$ ni dissotsilanishi bosqichli boradi:



Bu bosqichda berilgan birikma kuchli elektrolit kabi dissotsilanadi. Keyin ichki koordinatsion sferada bosqichli dissotsilanish sodir bo'ladi:

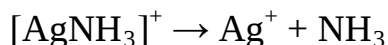
Birinchi bosqich:



Massalar ta'siri qonuni bo'yicha uning dissotsilanish konstantasini topamiz:

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[AgNH_3]^+ [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

Ikkinchi bosqich:



Ikkinchi bosqichda kompleksning dissotsilanishi kam darajada boradi va umumiy konstantaning qiymati bilan xarakterlanadi:

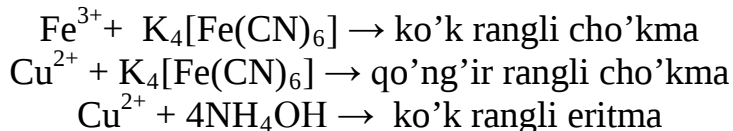
Bu konstantaning qiymati qanchalik katta bo'lsa, berilgan kompleks shunchalik kuchli dissotsilanadi va shunchalik beqaror bo'ladi. Bu konstanta kompleksning beqarorlik konstantasi yoki kompleksning parchalanish konstantasi deyiladi. Beqarorlik konstantasiga teskari miqdori kompleksning hosil bo'lish konstantasi yoki barqarorlik konstantasi deyiladi.

$$K_{beqaror} = \frac{1}{K_{beqaror}}$$

Qanchalik beqarorlik konstantasining qiymati kishik bo'lsa, shunchalik kompleks barqaror bo'ladi.

Kompleks birikmalar va kompleks hosil qilish reaksiyalari analizda keng qo'llaniladi:

1. Ba'zibir ionlarni ochishda:



2. Xalaqit beruvchi ionlarni, ularni boshqa kompleksga o'tkazib, niqoblash va ularning birin-ketin aniqlash uchun (Cd ionlarini HCN ishtirokida H_2S ta'sir ettirib birin-ketin aniqlash mumkin).

3. Kompleks hosil qilish reaksiyalaridan ba'zibir cho'kmalarni eritmaga o'tkazib keyinchalik aniqlashda qo'llash mumkin.

4. Miqdoriy analizda maxsus kompleks hosil qilish reaksiyalariga asoslangan asoslarni aniqlash metodikasi mavjud.

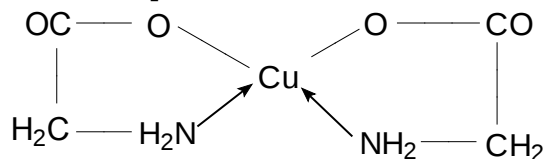
Noorganik ligandlar bilan bir qatorda organik ligandlar ham keng qo'llaniladi va ular anqlashlarning tanlovchanligi va sezgirligi bo'yicha bir qator afzalliklarga ega. Bunday kompleks birikmalar ichki kompleks birikmalar tipiga kiradi.

Organik reaktivlarni birinchi bo'lib M.A. Ilinskiy qo'lladi. U 1884 yilda kobaltni ochish uchun organik kompleks hosil qiluvchi sifatida alfanitrozo-beta naftoldan foydalandi. Lekin organik reagentlar 1905 yilda Chugaev tomonidan nikelni organik reagent dimetilglioksim bilan (Chugaev reaktivi) ochilganidan so'ng keng qo'llanila boshladi.

Metall ionlarini organik reagentlar bilan kompleks hosil qilishi tuz hosil qiluvchi $-\text{COOH}$, $=\text{NOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ va boshqa guruhlar hisobiga boradi va bunda ma'lum sharoitda vodorod atomi metall ionlari bilan o'rin almashadi. Agar organik reagentning molekulasida ligand hosil qiluvchi guruhlar ham bo'lsa, metall atomlari bilan koordinatsion bog' ham hosil bo'ladi. Natijada ichki kompleks birikmalar deb ataluvchi komplekslar hosil bo'ladilar.

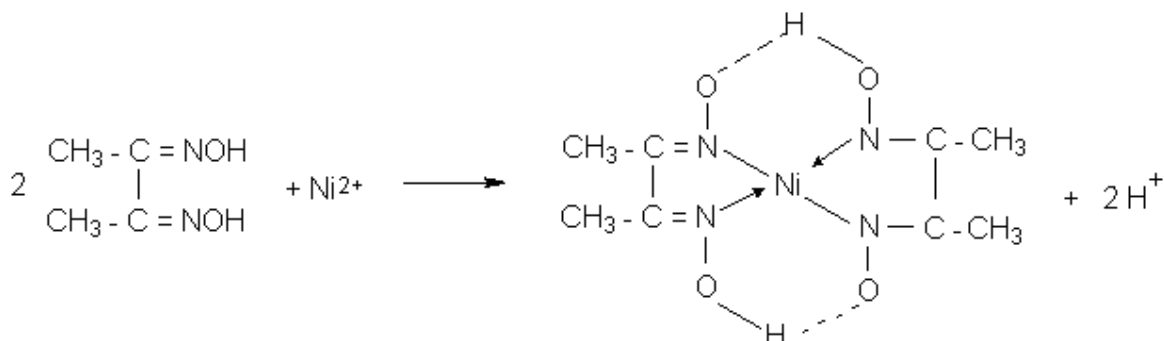
Shularga o'xshash kompleks birikmalarni hosil qilishga aminokislotalar, dioksidlar, azoreagentlar va boshqalar moyildir.

Tuz hosil qiluvchi guruh - COOH va liganda - NH_2 ga xos guruh bilan mos keluvchi mis va amino sirka kislotasi ($\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$) misolida kompleks birikma hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.



Ushbu kompleksda karboksil guruhni vodorod atomlarini almashinuvi hisobiga ion bog' hosil bo'ladi. Aminoguruhni azot atomlarini bo'linmagan elektronlar jufti mis atomi tomon siljiydi va koordinatsion bog'larni hosil qiladilar.

Nikel dimetilglioksim (dioksim) bilan reaksiyasida xuddi shunday ichki kompleks birikma hosil qiladi.



Hosil bo'lgan kompleks birikmalar halqasimon (tsiklik) tuzilishga ega. Azot atomlari ikki tomondan metall atomlarini qisqichsimon changallab qisqichsimon komplekslar yoki xelatlar hosil qiladilar.

Ichki kompleks birikmalar analiz uchun muhim ahamiyatga ega, chunki ular suvda yaxshi eriydilar, tiniq rangga ega va barqaror, radikalni zanjiri qanchalik uzun bo'lsa, reagent shunchalik spetsifik va sezgir bo'ladi. Organik reagentlarning yagona kamchiligi - ularning kamyoblighi va qimmatbaholigidadir.

Tayanch so'z va iboralar

1. qo'shaloq tuzlar
2. Kompleks birikmalar
3. Ligand
4. Koordinatsion son
5. Markaziy atom
6. Ichki kompleks birikmalar
7. Funktsional guruhlar
8. Radikallar
9. Aminopolikarbon kislotalar
10. Oqsillar.

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Oddiy va qo'shaloq tuzlar va ularning dissotsiatsiyasi
2. Kompleks tuzlar va ularning dissotsiatsiyasi
3. Kompleks tuzlarning tuzilishi
4. Komplekslarning barqarorligi
5. Ichki kompleks birikmalar
6. Ichki kompleks birikmalarning tuzilishi

7. Organik reagentlarning yutug'i va kamchiligi
8. Kompleks birikmalarning analizda ahamiyati

7-Ma'ruza

Mavzu: Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

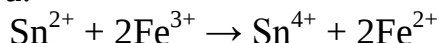
Reja:

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.
2. Galvanik element.
3. Oksidlanish va qaytarilish darajalari
4. Murakkab ionlarning zaryadlari
5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining analizda ahamiyati.

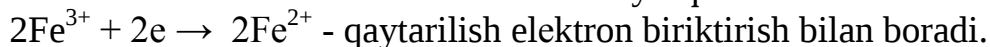
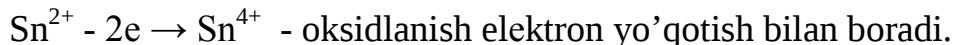
Avvalgi tasavvur bo'yicha oksidlanish deb, reaksiya davomida vodorod atomini chiqib ketishi yoki kislorod atomini birikishi bilan boradigan jarayonlar, qaytarilish deb, - bunga teskari bo'lgan, ya'ni kislorod atomini yo'qotish yoki vodorod atomini biriktirish bilan boradigan jarayonlar tushuntirilgan. Ammo na kislorod va na vodorod ishtirok etmaydigan bir qancha reaksiyalar ham bor.

“Oksidlanish” va “qaytarilish” tushunchalariga 1913 yilda I.V.Pisarjevskiy tomonidan yaratilgan materiya tuzilishining hozirgi zamon elektron nazariyasi tufayligina aniq ta'rif berildi. Ushbu nazariyaga muvofiq elektronlarning bir atom yoki iondan boshqa atom yoki ionga o'tishi bilan boradigan reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deyiladi.

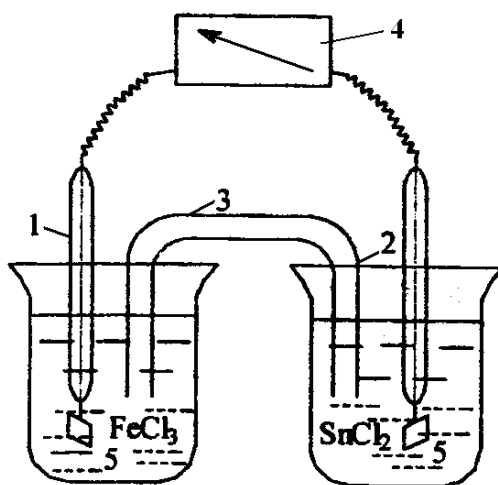
Masalan, ushbu reaksiya:



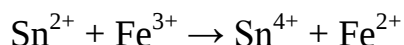
bunga misol bo'ladi.



Qalay ionlari oksidlanib, qaytaruvchi rolini bajaradilar, temir ionlari esa qaytarilib, oksidlovchi bo'ladilar. Bunda yo'qotilgan va biriktirilgan elektronlar soni teng bo'lishi kerak. Xar xil atom va ionlar har xil oksidlanish qaytarilish qobiliyatiga egadir. qandaydir ion yoki atom qanchalik osonlik bilan elektron yo'qotsa, u shunchalik kuchli qaytaruvchi bo'ladi va qanchalik osonlik bilan elektron qabul qilib olsa, u shunchalik kuchli oksidlovchi bo'ladi. Lekin bir vaqtning o'zida ion yoki atom ham oksidlovchi ham qaytaruvchi bo'lishi mumkin. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari elektronlarni bir atom yoki iondan boshqasiga o'tishi bilan borishini isbotlash uchun qalay ionlari bilan temir ionlari o'rtasida boradigan reaksiyani ko'rib chiqamiz.



Elektro'tkazuvchanlikni oshirish va tuzlarning gidrolizini oldini olish maqsadida HCl qo'shib kislotali muhitga keltirilgan FeCl_3 va SnCl_2 ning 0.1 M eritmalarining ikkita stakanga solamiz. Eritmadagi ionlar bir stakandan ikkinchisiga diffuziyalana oladigan bo'lishi uchun stakanlar KCl eritmasi bilan to'ldirilgan, "elektrolitik kalit" deb ataluvchi U-simon nay (3) orqali tutashtiriladi. So'ngra har bir stakanga sim bilan sezgir voltmetrga (4) ulangan platina elektrodleri (5) tushiriladi. Ushbu sistemagalvanik element deyiladi. Voltmetr strelkasining burilishi tuzilgan galvanik elementning tashqi zanjirida elektr tokini paydo bo'lganini va uning yo'nalishini ko'rsatadi. Bu erda elektronlar SnCl_2 eritmasi solingan (2) stakandan FeCl_3 eritmasi solingan (1) stakanga o'tadilar. Bir ozdan keyin bu eritmalar tegishli reaktivlar bilan tekshirib ko'rilsa, SnCl_2 eritmasida Sn^{4+} ionlari, FeCl_3 eritmasida esa Fe^{2+} ionlari paydo bo'lganiga ishonch hosil qilish mumkin. Bu tajriba haqiqatan ham (2) stakanda Sn^{2+} ionlarini oksidlanishi, (1) idishda esa Fe^{3+} ionlarini qaytarilishi, ya'ni elektronlar qalaydan temirga o'tishini tasdiqlaydi. Bu tenglamalarni xadlab qo'shib galvanik elementda boradigan reaksiyaning umumiy tenglamasini hosil qilamiz:

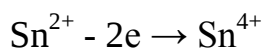


Xlor ionlari oksidlanmaydi ham, qaytarilmaydi ham, faqat idish (1) dan idish (2) ga nay (3) orqali o'tib ichki zanjirga tok tashiydi xolos.

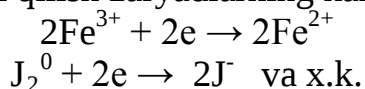
Shunga o'xshash galvanik elementlarning boshqa ionlar uchun ham tuzish mumkin va voltmetr ko'rsatadigan elektr yurituvchi kuchni miqdori reaksiyada qatnashayotgan moddalarning elektronlarini qaytadan taqsimlashga intilishining o'lchovi bo'ladi va u miqdoriy jihatdan (E) potentsial orqali ifodalanadi.

Kislorod atomlari elektron biriktirishga moyil element bo'lgani uchun boshqa atom yoki molekulalar bilan reaksiyaga kirishganda elektron biriktirib olishga intiladi. Shuning uchun kislorod bilan boradigan barcha reaksiyalar oksidlanish reaksiyalaridir, degan fikr bor.

Yuqorida aytilganlar asosida atom, molekula yoki ionlarning elektron yo'qotishi bilan boradigan har qanday kimyoviy reaksiyalar - oksidlanish deb aytiladi. qaytarilish esa oksidlanishning teskarisi bo'lib, elektron biriktirish bilan boradi. Elektron yo'qotish musbat zaryadlarning ortishiga olib keladi. Bizning misolimizda ikki valentli qalay ikkita elektron yo'qotib to'rt valentli qalaygacha oksidlanadi.



Teskari jarayon, elektron qabul qilish zaryadlarning kamayishiga olib keladi:



Eritmada elektronlar erkin holatda qolmaydi, balki bir atom, molekula yoki iondan boshqasiga o'tadilar. Biror moddaning oksidlanish natijasida hamma vaqt boshqasi qaytariladi va shuning uchun qaytaruvchi bergan elektronlar soni oksidlovchi qabul qilgan elektronlar soniga teng bo'lishi kerak. Bu qoidadan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalari uchun koeffitsient tanlashda foydalaniladi.

Yo'qotilgan yoki qabul qilib olingan elektronlar soni reaksiyada tegishli elementlarning oksidlanish darajasini ko'rsatadi. Ushbu elementlarning oksidlanish darajasi quyidagilarga asoslanib topiladi:

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida vodorod va metallar deyarli hamma vaqt elektron yo'qotadilar. Vodorodning oksidlanish darajasi birga teng, ya'ni H^+ .
2. Kislorod odatda ikkita elektron Qabul qiladi, ya'ni uning qaytarilish darajasi ikkiga teng, ya'ni O^{2-} .
3. Boshqa elementlar qanday ionlar hosil qilishiga qarab, musbat va manfiy zaryadli bo'lishi mumkin.
4. Molekulani tashkil etuvchi zaryadlarning yig'indisi nolga teng, ya'ni molekula elektroneytraldir.

H_2SO_4 molekulasidagi oltingugurtning oksidlanish darajasini ko'rib chiqamiz. Ikki atom vodorodni oksidlanish darajasi ikkiga teng, ya'ni ikki elektron yo'qotgan. Bir atom kislorodni qaytarilish darajasi ikkiga teng, ya'ni to'rtta kislorod atomi 8 ta elektron qabul qilgan. Ayirmani $8 - 2 = 6$ ta elektronni tashkil etadi, demak oltingugurt atomi 6 ta elektron bergan va uning oksidlanish darajasi $+6$ bo'ladi.

5. Murakkab iondagi turli atomlarni bergan va qabul qilib olgan elektronlar sonining ayirmasi, shu ionning valentligini va zaryad sonini belgilaydi. Masalan, murakkab ion CrO_4^{2-} da bir atom xrom oltita elektron yo'qotgan, kislorodning har bir atomi esa 2 ta elektron qabul qilgan, demak, kislorodni 4 ta atomi - 8 ta elektron qabul qilgan. Ayirmasi 2 ta elektronga to'g'ri keladi, shuning uchun xromat ion minus ikki valentli.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari analizda keng qo'llaniladi. Kimyoviy

analizda ular ba'zi bir kation va anionlarni ochishda qo'llaniladi (Mn^{2+} , Cr^{3+} , J^- , Br^- va x.k.). Bundan tashqari ba'zi bir ionlarning halaqit beruvchi ta'siri ularning oksidlangan yoki qaytarilgan shaklga o'tkazib yo'qotiladi.

Miqdoriy analiz usullarida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan maxsus usullar bor (permanganometriya, xromatometriya, yodometriya va b.q.). Ushbu tur reaksiyalari fizik-kimyoviy analiz usullarida keng qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Oksidlovchi.
2. Qaytaruvchi.
3. Oksidlanish darajasi.
4. Qaytarilish darajasi.
5. Galvanik element.
6. Elektrod.
7. Elektrolitik kalit.
8. Voltmetr.
9. Potentsial.

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari haqidagi avvalgi tasavvur.
2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari haqidagi zamonaviy tasavvur.
3. Galvanik element
4. Galvanik element yordamida oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlash.
5. Ionlarning oksidlanish va qaytarilish darajasini aniqlash.
6. Murakkab ionlarning zaryadini aniqlash
7. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining analizda ahamiyati.

Mavzu: Anionlar, ularning aralashmasi analizi.

Reja:

1. Anionlarning umumiy tavsifi.
2. Uch guruh anionlar aralashmasini analizi.
3. Quruq tuz analizi.
4. Elementlarning ajratish usullari.

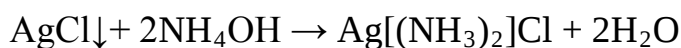
Anionlar uch analitik guruhga bo'linadi.

Anionlarning umumiy tavsifi

Guruh	Anionlar	O'ziga hususiyatlari	Guruh reagenti
I	SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-}	Suvda kam eruvchan bariy tuzlari	BaCl_2 neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda.
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^-	Suvda kam eruvchan kumush tuzlari	AgNO_3 , suyultirilgan HNO_3 vishtirokida
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^-	Bariy va kumushning suvda eruvchan tuzlari	-

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, I guruh anionlariga bariy ionlari bilan neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda cho'kma hosil qiluvchi anionlar kiradi. Kuchsiz kislotali muhitda bariyning karbonatli cho'kmalari eriydi, kuchli kislotali muhitda esa bariyning fosfatlari eriydi. Bariy sulfat cho'kmasi esa hech qanday kislotalarda erimaydi.

II guruh anionlariga neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda kumush ionlari bilan cho'kma hosil qiluvchi anionlar kiradi. Kumush xlorid cho'kmasini boshqa cho'kmalardan farqi - bu cho'kma ammoniy gidroksidida eriydi va bu xususiyat II guruh anionlarini analiz qilishda qo'llaniladi:



III guruh anionlariga bariy va kumush kationlari bilan cho'kma hosil qilmaydigan anionlar kiradi. Ular yaxshi eriydigan tuzlar hosil qiladilar va umumiy guruh cho'ktiruvchisi yo'q.

Uch guruh anionlar aralashmasini analiz qilishda avvalo bariy xlorid ta'sirida I guruh anionlari cho'ktiriladi. Cho'kma ajratiladi va I guruh anionlarini aralashmasini analiz qilinadi, chunki ustidagi eritmadan esa II va III guruh anionlari aniqlanadi. Agar I guruh anionlari yo'q bo'lsa, eritmaga AgNO_3 qo'shiladi va II guruh anionlari cho'ktiriladi, cho'kma ajratiladi va II guruh anionlari aralashmasi analiz qilinadi, cho'kma ustidagi eritmadan esa III guruh anionlari bor yo'qligi aniqlanadi.

Quruq tuz analizi

Quruq tuz analizi tuzni eritish jarayonidan boshlanadi. Eng avvalo tegishli erituvchi tanlanadi. Buning uchun quruq tuzning ozgina (gugurt cho'pi boshidek) qismi toza probirkaga solinib, ustiga 20 tomchi suv solib silkitiladi. Agar bunda ham tuz erimasa, tuzning avvalgidek qismiga sirka, kerak bo'lsa xlorid, azot kislotasi qo'shiladi. Shunday qilib, mos keluvchi erituvchi tanlanib, tuz to'liq eritiladi. Bizning misolimizda suvda yaxshi eriydigan tuz tanlangan. Tuz to'liq erib bo'lganidan so'ng kation va anionlarni analiziga kirishiladi.

Kationlar analizi

Toza probirkaga eritmaning umumiy qismidan bir necha tomchi solinadi, ustiga 2-3 tomchi ammoniyli bufer aralashma va 3-4 tomchi ammoniy sulfid eritmasidan qo'shiladi. Agar cho'kma hosil bo'lsa, demak tuzning kationi III guruh kationlariga tegishli bo'ladi.

Bu holda kationning analizi III guruh kationlar aralashmasini analiz qilish metodikasi bo'yicha bajariladi. Agar cho'kma hosil bo'lmasa, demak quruq tuz kationi I yoki II guruh kationlar aralashmasini analizi bo'yicha davom ettiriladi. Dastlab Nessler reaktivi ta'sir ettirilib, ammoniy kationi borligi aniqlanadi. Keyin ammoniyli bufer aralashma ishtirokida ammoniy karbonat ta'sirida II guruh kationi borligi aniqlanadi. Agar oq cho'kma hosil bo'lsa, analiz II guruh kationlar aralashmasini analizi bo'yicha davom ettiriladi. Agar cho'kma hosil bo'lmasa, analiz I guruh kationlar aralashmasini analizi bo'yicha davom ettiriladi.

Anionlar analizi

Kationlar analizini tugatib, yuqorida ko'rsatib o'tilgan II-II-III guruh anionlar aralashmasini sistematik analizi bo'yicha anionlarni analiz qilishga kirishiladi.

Tuz eritmasi qanday kation va aniondan iborat ekanligini o'rganib, guruh tuz tarkibi haqida xulosa chiqariladi.

Elementlarning ajratish usullari

Yuqorida ko'rib chiqqanimizdek, sistematik analiz avval ionlarni yaqin xossalarga qarab analitik guruhlariga ajratib, keyinchalik analiz qilishdan iborat. Xattoki, bir guruhga kiruvchi ionlarni halaqit beruvchi ta'siri bo'lsa, boshqalarni ajratishga to'g'ri keladi. Biz asosan ajratishni ikki usulini - cho'ktirish va kompleksga bog'lash usullarini ko'rib chiqdik. Bu usullardan tashqari yana xaydash (distillyatsiya), ekstraktsiya va xromatografiya usullari mavjud.

Xaydash usulida analiz qilinadigan modda yoki uning biror komponenti uchuvchan bo'lishi kerak. Masalan, ammoniy ionlarini formalin bilan urotropin bog'lab, keyinchalik kaliy kationini ochish mumkin (uni ochishga ammony halaqit beradi). Shu bilan bir qatorda yuqori haroratda ammiakni haydab ham ammoniyni yo'qotish mumkin.

Miqdoriy analizning asosiy usullaridan biri bo'lgan - elementorganik analiz bilan kristallizatsion suvni aniqlash, haydash usuliga asoslangan bo'lib, aniq usullardan biri hisoblanadi.

Ekstraktsiya usulida ajratish ikki bir biri bilan aralashmaydigan erituvchilar o'rtasida olib boriladi. Masalan, suv-benzol, suv-xloroform va x.k. Sifat analizida bu usul Br^- , I^- va boshq. kam miqdorini aniqlashda qo'llaniladi. Suvli eritmalarida ular ko'rinmaydi, lekin benzol yoki xloroform qo'shib silkitilgandan so'ng, organik erituvchi qatlamida brom - sariq, yod-malina-qizil rangga bo'yaladi. Bu usul miqdoriy analizda kengroq qo'llaniladi.

Xromatografiya usuli 1903 yilda M.Tsvet tomonidan ochilib, adsorbtsiya hodisasi, cho'ktirish har xil erituvchilarda taqsimlanish va ion-almashinuvi hisobiga qattiq fazali qatlamda (adsorbent, treger, ionit) moddalarni ajratishga asoslangan. Sifat analizida bu usulni mis va kobalt kationlarini sifat aniqlash misolida ko'rib chiqishimiz mumkin.

Agar pastki qismi torroq qilingan shisha naychani (kolonkani) uchini paxta tomon bilan berkitib, tepa qismiga esa sorbent sifatida Al_2O_3 solinsa va bir necha tomchi (3-4) Cu^{2+} va Co^{2+} aralashmasi qo'yilsa, mis ionlari sorbtsion xususiyati yuqori bo'lgani uchun birinchi bo'lib adsorbtsiyalanadi va havo rangga bo'yalgan zona hosil qiladilar, keyin esa Co^{2+} adsorbtsiyalanib, qizil zona hosil qiladi. Xromatografiya usuli ham ko'proq miqdoriy analizda qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Anionlarning tavsifi
2. Quruq tuz
3. Xaydash usuli
4. Ekstraktsiya
5. Xromatografiya
6. Kompleksga bog'lash

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Uch guruh anionlarini umumiy tavsifi.
2. Anionlar aralashmasini analizi
3. Quruq tuzning analizi:
 - a) tuzni eritish;
 - b) kationni analizi;
 - v) anionni analizi;
4. Moddalarni ajratishda haydash usuli
5. Ekstraktsiya usuli
6. Xromatografiya usuli.

II.Miqdoriy analiz

9-Ma'ruza

Mavzu:Miqdoriy analizning mohiyati va usullari. Xatolar nazariyasi.

Reja:

1. Miqdoriy analiz
2. Miqdoriy analiz usullarining sinflanishi
3. Xatolar nazariyasi
4. Xatolarning sinflanishi va ularni yo'qotish yo'llari
5. Xatolarni ifodalash usullari

Miqdoriy analizning vazifasi tekshiriladigan modda tarkibiga kirgan element, ion yoki kimyoviy birikmalarning miqdorini aniqlashdan iborat.Miqdoriy analizdan avval doim sifat analizini bajarish kerak.

Miqdoriy analiz ilmiy tekshirishlarda muhim ahamiyatga ega. Masalan, biror noma'lum moddaning kimyoviy formulasini aniqlash uchun uning tarkibiga kiruvchi har bir elementning uning foiz miqdorini aniqlash kerak.

Miqdoriy analiz geologiya, biologiya, tibbiyot, qishloq xo'jaligi va h.k. larda keng qo'llaniladi. Ishlab chiqarishda jarayonning hamma bosqichlarda muhandis-texnolog ishlab chiqarilayotgan materiallarning sifat va miqdor tarkibini bilishi zarur. hozirgi vaqtda sanoatda kimyoviy tarkibi, uning sifati va miqdori maqsadga muvofiq ekanligini aniqlamasdan turib hech bir material qabul qilinmaydi va tayyorlab chiqarilmaydi. Shuning uchun deyarli har bir zavod va fabrikalarda ishlab chiqarishning texnologik jarayonini doimiy nazorat qiladigan va chiqariladigan mahsulotning sifatini tekshiradigan analitik laboratoriyalar mavjud.

Miqdoriy analiz quyidagicha sinflanadi:

- gravimetrik (tortma) usullari;
- titrimetrik (hajmiy) usullari;
- fizikaviy usullar;
- fizik-kimyoviy analiz usullari.

hozirgi vaqtda barcha usullar qo'llaniladi. Keltirilgan usullar ichida gravimetrik analiz usuli ko'p vaqt talab qiladi. Lekin aniqligi yuqori bo'lgani uchun shu vaqtgacha o'z ahamiyatini yo'qotmagan.

Unchalik aniqlik talab etilmagan hollarda titrimetrik analiz usullari qo'llaniladi va ular murakkab moslamalarni talab etmaydi.

Fizik-kimyoviy analiz usullari - usullar ichida eng perspektivroqdir. Bu usulda tarkibi jihatidan murakkab bo'lgan ob'ektlardan moslamalar yordamida aniq va tez elementlarning juda oz miqdorini ham aniqlash mumkin.

Xatolar nazariyasi

Miqdoriy analizda hatolikni aniqlash muhim ahamiyatga ega. Biror miqdoriy aniqlash qanchalik badiqqat o'tkazilmasin, olingan natija, odatda, aniqlanayotgan moddaning haqiqiy miqdoridan bir oz farq qiladi, ya'ni ba'zi hatoliklarga ega bo'ladi.

Analiz xatolari o'z xarakteri bo'yicha:

- a) sistematik xatolar
- b) tasodifiy xatolar
- v) qo'pol xatolarga bo'linadi.

Sistematik xatolar

Sistematik xatolar deb, kattaligi doimiy bo'lgan yoki ma'lum qonun bo'yicha o'zgaradigan xatoliklarga aytiladi. Ular metodikani, moslamani, reaktivni va x.k. tanlashda sodir bo'ladi va olingan natijalarni ortishiga yoki kamayishiga ta'sir ko'rsatadi. Sistematik xatolarni tuzatma - tuzatgich koeffitsientini kiritib oldini olish yoki yo'qotish mumkin.

Tasodifiy xatolar

Kelib chiqishi ma'lum bir qonuniyatga asoslanmay, kattaligi va ishorasi noma'lum bo'lgan xatolar tasodifiy hatolar deb ataladi. Tasodifiy hatolar bizga bog'liq bo'lmagan tashqi faktorlar ta'sirida, ya'ni temperaturaning va havo namligining o'zgarishi, havoning iflosligi, xonaning etarli darajada yoritilmaganligi va x.k. va shuningdek, ehtiyot bo'lmasdan, pala-partish ishlash natijasida, tortish vaqtida yo'qotishlarda ro'y berishi mumkin.

Tasodifiy hatolarni sistematik xatolardan farqli ravishda biror tuzatma kiritish yo'li bilan yo'qotib bo'lmaydi, lekin ularni parallel aniqlashlar sonini oshirib va ulardan olingan natijalarni bir-biriga yaqin qiymatlaridan o'rtachasini hisoblab kamaytirish mumkin.

Qo'pol xatolar

Bunday xatolar jumlasiga, masalan, tortish vaqtida tarozi toshlarini va tarozi shkalasining ko'rsatishini noto'g'ri hisoblash, titrlash vaqtida byuretk shkalasi bo'yicha noto'g'ri hisoblash, aniqlash vaqtida eritmaning yoki cho'kmaning bir qismini to'kib yuborish va shunga o'xshashlar kiradi. qo'pol xatolar tufayli analizning natijasi noto'g'ri bo'lib qoladi va shuning uchun u bir necha parallel aniqlashlardan o'rtachasini olishda tashlab yuboriladi.

Sifat jihatidan analiz natijalarini xatoliklari absolyut va nisbiy xatolarga bo'linadi va odatda ular foizda ifodalanadi.

Absolyut xato - aniqlanayotgan kattalikni haqiqiy miqdori bilan olingan natija o'rtasidagi ayirma va u 100 ga ko'paytiriladi.

$$D_{abs} = (a_{olin.} - a_{haqiq.}) \cdot 100\%$$

bu erda, D_{abs} - absolyut xato;

$a_{olin.}$ - olingan eksperimental natija;

$a_{haqiq.}$ - haqiqiy natija.

Nisbiy xato - absolyut xatoni haqiqiy natijaga nisbati va u ham foizda ifodalanadi.

$$D_{nisb} = \frac{a_{olin} - a_{haqiqiy}}{a_{haqiqiy}} \cdot 100\%$$

Nisbiy xato analiz natijalarini ob'ektivroq ifodalaydi. Agar aniqlanayotgan kattalikning haqiqiy qiymati noma'lum bo'lsa, u holda uning o'rniga bajarilgan aniqlashlarda olingan natijalarning o'rtacha arifmetik qiymati olinib, uni ayrim natijalarning har biri bilan solishtirib ko'riladi. Olingan natijalar ayrim natijalarning o'rtacha qiymatidan chetlanish deyiladi. Ular orqali analiz natijalarining aniqligi to'g'risida fikr yuritish mumkin, ya'ni chetlanish qiymati qanchalik kichik bo'lsa, olingan natijalar shunchalik aniq bo'ladi. Aniqlashlar natijalarini aniqroq ifodalash uchun matematik statistika metodi bilan analiz natijalarini qaytadan hisoblash qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Xatoliklar sinflanishi
2. Sistematik xatolar
3. Tuzatgich koeffitsientlari
4. Tasodifiy xatolar
5. Parallel tajriba
6. Ko'pol xatolar
7. Absolyut xatolar
8. Nisbiy xatolar
9. O'rtacha natijadan siljish
10. Matematik statistika metodi

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Miqdoriy analiz asoslari va uning qo'llanilishi
2. Miqdoriy analiz usullarining sinflanishi.
3. Analiz usullarining tavsifi
4. Xatolar nazariyasi
5. Xatolar turlari va ularning yo'qotish yo'llari
6. Xatolarni ifodalash usullari
7. O'rtacha natijadan siljish.

10-Ma'ruza

Mavzu: Gravimetrik analiz

Reja:

1. Gravimetrik analiz asosi. Xaydash usuli.
2. Gravimetriyada cho'ktirish usuli
3. Cho'kma holat
4. Tortma holat
5. Cho'kmalar hosil bo'lish sharoitlari
6. Birgalashib cho'kish

Gravimetrik analiz

Bu usul aniq tarkibli birikma yoki elementar holda ajratilgan namunaning aniqlanadigan komponentini aniq massasini o'lchashga asoslangan. Gravimetrik analiz ikki usulga bo'linadi: xaydash va cho'ktirish.

Xaydash usuli uchuvchan moddalarni qizdirgandan so'ng aniqlanadigan moddaning massasini kamayishini aniqlashga asoslangan. Bu usul bilan kristallizatsion suvni, karbonatlar tarkibidagi CO_2 va b.q. miqdori aniqlanadi. Bu metod universal emas, chunki faqat engil uchuvchan moddalarni aniqlash mumkin. Lekin, chegaralanganligiga qaramasdan bu usul o'z ahamiyatini yo'qotmagan, chunki organik birikmalar analizida hozirgi vaqtgacha aniq usullardan biri hisoblanadi. Xaydash usuliga asoslangan elementorganik analiz kontrol analizi sifatida xizmat qiladi va ularning bergan ma'lumotlariga qarab, moslamalar kalibrovkalanadi (sozlanadi masalan, xromatograflar va boshqalar va tuzatgich koeffitsientlari xisoblanadi).

Cho'ktirish usuli - tekshiriladigan moddaning tortimini (aniq massasini) olib, uni eritmaga, o'tkazib, cho'ktiruvchi ta'sirida cho'kmaga tushirib, cho'kmani filtrlab, quritib va tortishga asoslangan. Cho'kmani massasi va formulasiga qarab aniqlanadigan element yoki modda miqdori hisoblanadi.

Cho'ktiruvchi ta'sirida hosil bo'lgan cho'kma cho'kma holat deyiladi. To'liq va miqdoriy cho'ktirish uchun cho'kma holat quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. Namunani to'liq cho'kishi uchun cho'kmaning eruvchanlik ko'paytmasi $EK < 10^{-8}$ oshmasligi kerak.
2. Cho'kma iloji boricha yirik kristall bo'lishi kerak, chunki ular qo'shimcha cho'kmalarni adsorbtsiyalamaydi va engil filtrlanadi.
3. Cho'kma holat tez va to'la tortma holatga o'tishi kerak, nisbatan yuqori bulmagan haroratda.

Cho'kma qizdirib quritilgandan so'ng tortma holat hosil bo'ladi. Tortma holat quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. Tortma holat tarkibi kimyoviy formulasiga to'la mos kelishi lozim, chunki hamma hisoblashlar tortma holat formulasiga asoslangan.
2. Etarli darajada kimyoviy barqaror bo'lishi kerak, ya'ni gigroskopik bo'lmasligi kerak, o'ziga gazlarni yutmasligi kerak va x.k.

3. Aniqlanadigan elementning miqdori cho'kma holatda ham, tortma holatda ham mumkin qadar kam bo'lish kerak, chunki bunda anqlash xatolari analizning oxirgi natijasiga kam ta'sir etadi, aniqlanadigan elementning yo'qolishi ham kam bo'ladi.

Ushbu talablarni bajarish uchun esa cho'ktiruvchini to'g'ri tanlash kerak. Cho'ktiruvchini tanlashda qo'shimcha yana quyidagilarni hisobga olish kerak:

- cho'ktiruvchi engil uchuvchan bo'lishi kerak, chunki uning ortiqcha miqdori qizdirish vaqtida uchib ketadi va qo'shimcha massa bermaydi;
- cho'ktiruvchi spetsifik bo'lishi kerak, ya'ni faqat aniqlanadigan ionni cho'ktirishi kerak.

Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, cho'kma iloji boricha yirik kristall bo'lishi kerak. Buning uchun esa ma'lum sharoitlar yaratishga to'g'ri keladi.

Kristall cho'kmalarning hosil bo'lish sharoitlari

Biz yirik kristall cho'kma hosil bo'lishi uchun sharoit yaratishimiz kerak. Buning uchun esa boshlang'ich kristallarning sonini kamaytirish kerak, ya'ni cho'ktiriladigan moddaning kontsentratsiyasini kamayishi va eruvchanlikni oshirish yo'li bilan o'ta to'yinishni oldini olish kerak.

Cho'ktirish vaqtida eritma mumkin qadar kamroq o'ta to'yingan bo'lishi uchun avvalo:

1. Cho'ktirishni suyultirilgan eritmalarda olib borish kerak (cho'ktiruvchining ham suyultirilgan eritmasini qo'shish bilan).
2. Cho'ktiruvchini sekin tomchilatib qo'shish kerak. (ayniqsa, cho'kishning boshlanishida).
3. Cho'ktiruvchi qo'shilganda eritmaning cho'ktiruvchi qo'shilayotgan qismi o'ta to'yinib ketmasligi uchun eritmani doimo shisha tayoqcha bilan aralashtirib turish kerak.
4. Cho'ktirishni issiq eritmalardan olib borish kerak (cho'ktiruvchining ham issiq eritmasi bilan cho'ktirish kerak).
5. Cho'ktirishni eruvchanlikni oshiruvchi moddalar ishtirokida olib borish kerak (suyultirilgan kislotalar).
6. Sekin sovishi va cho'kmaning etilishi uchun cho'kmani kamida 3 soatdan keyin filtrlash kerak.

Ba'zi bir xollarda o'z tabiatiga qarab amorf cho'kmalar hosil bo'ladilar. Ular kolloid eritmalarning koagullanishi natijasida hosil bo'ladilar. Shuning uchun ularning koagullanishi uchun sharoitlar yaratish kerak. Bundan tashqari, amorf cho'kmalarga begona qo'shimchalarni adsorbtsiyalash xos, bu esa analiz natijalariga ta'sir ko'rsatadi, demak bu xodisani oldini olish uchun sharoit yaratish kerak.

Amorf cho'kmalar Hosil bo'lish sharoitlari

1. Adsorbtsiyani oldini olish maqsadida, cho'ktirishni issiq eritmalardan olib borish kerak.

2. Cho'ktirishni elektrolit - koagulyant ishtirokida olib borish kerak, ular esa kolloid zarrachalarning zaryadini neytrallab, ularning koagulyatsiyasiga, ya'ni zarrachalarning yopishishiga olib keladi.

3. Cho'ktirish jarayonini tezlashtirish va adsorbtsiyani oldini olish maqsadida cho'ktirishni kontsentrlangan eritmalarda olib borish kerak.

4. Adsorbtsiyani oldini olish maqsadida shu zahotiyoq, issiq holda filtrlash kerak. Cho'kmalarning hosil bo'lishida birgalashib cho'kish hodisasi, ya'ni cho'kmaning begona qo'shimchalar bilan ifloslanishi sodir bo'ladi.

Birgalashib cho'kishning ikki turi mavjud:

- adsorbtsiya, amorf cho'kmalarda hosil bo'ladi;
- okklyuziya, kristall cho'kmalarda sodir bo'ladi.

Bu hodisalar cho'kmani massasini ortishiga olib keladi va aniqlash xatoligini ko'paytiradi va shuning uchun ular bilan kurashish kerak.

Adsorbtsiya - bu cho'kmaning mayda dispers zarrachalarini sirtqi yutilishidir. Bu jarayon termodinamik, ya'ni harorat ko'tarilishi bilan zarrachalarning harakat tezligi ortadi va ularni adsorbtsiyalash qiyin bo'ladi. Filtrlash vaqtida harorat pasayib ketmasligi uchun ichiga filtr va cho'kma solingan voronka o'rnatilgan maxsus isitgichlarga qo'llaniladi, ya'ni yuqorida keltirilgan amorf cho'kmalar hosil bo'lishning barcha sharoitlariga aniq rioya qilish kerak. Agar adsorbtsiya sodir bo'lgan bo'lsa, filtr ustidagi cho'kmani cho'ktiruvchini issiq suyultirilgan eritmasi bilan yuvish kerak.

Okklyuziya - bu begona qo'shimchalarni cho'kma kristallarini ichiga yutilishidir. Kristallar bir tekis o'smasligi sababli kristallarda g'ovak, bo'shliqlar hosil bo'ladi va ular begona qo'shimchalar bilan to'ladi, bundan tashqari, mayda zarrachalar yopishadi.

Agar kristall cho'kmalarning hosil qilish barcha sharoitlariga rioya qilinganda ham okklyuziya sodir bo'lgan bo'lsa, yuvish usuli bilan begona qo'shimchalarni yo'qotib bo'lmaydi. Uni yo'qotish uchun cho'kmani eritib, qaytadan cho'ktirish kerak.

Cho'ktiruvchi sifatida noorganik cho'ktiruvchilar bilan bir qatorda organik cho'ktiruvchilar ham keng qo'llaniladi va ular bir qator afzalliklarga ega:

- 1) ular yuvilganda erimaydigan, kam eruvchan cho'kmalar hosil qiladilar;
- 2) birgalashib cho'kish juda oz darajada sodir bo'ladi.
- 3) organik cho'ktiruvchining molekulyar og'irligi katta bo'lgani uchun aniqlanayotgan elementning cho'kmadagi miqdori ancha kam bo'ladi;
- 4) organik reaktivlar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan mahsulotlar, ko'pincha, to'q rangli bo'ladi. Bu esa tegishli ionlarning kontsentratsiyalari eritmada nihoyatda kam bo'lgan vaqtda ham ularning kolorimetrik metod bilan aniqlashga imkon beradi.

Sifat analizida organik reagentlar kabi organik cho'ktiruvchilarning kamchiligi ularning qimmatbaho va kamyobligida.

Yuqorida aytib o'tganimizdek, gravimetrik analiz ko'p vaqt talab qiladi. Lekin o'zining aniqligi yuqoriligi va universalligidan o'zining ahamiyatini yo'qotmagan. Bu usul asosan yuqori aniqlikka ega natijalar kerak bo'lganda qo'llaniladi. Lekin, uning asosiy ahamiyati - bu nazorat analiz, chunki uning natijalari bo'yicha tuzatgich koeffitsientlari keltirib chiqariladi va u bo'yicha analitik moslamalar sozlanadi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Gravimetriya
2. Haydash usuli
3. Cho'kma holat
4. Tortma holat
5. Kristall cho'kma
6. Amorf cho'kma
7. Koagulyatsiya
8. Birgalashib cho'kish
9. Adsorbtsiya
10. Mayda dispers zarrachalar
11. Okklyuziya

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Gravimetrik analizning asosi va usullari.
2. Kristall cho'kmalar hosil bo'lish sharoitlari
3. Amorf cho'kmalar hosil bo'lish sharoitlari
4. Cho'kma holatga talablar
5. Tortma holatga talablar
6. Cho'ktiruvchi tanlash
7. Birgalashib cho'kish
8. Adsorbtsiya va uni yo'qotish usuli
9. Okklyuziya va unga qarshi kurash

11-Ma'ruza

Mavzu: Titrimetrik analiz

Reja:

1. Titrimetrik analiz asoslari
2. Titrlash usullari bo'yicha sinflanishi
3. Kontsentratsiyani ifodalash turlari
4. Titrimetriyada hisoblashlar

Titrimetrik analiz

Gravimetrik analiz aniqligi yuqori bo'lgan usuldir, lekin juda ko'p vaqt talab etadi. Analizni bunday sekin bajarilishgi amaliy ish talablariga ko'pincha javob bermaydi. Biror texnologik jarayonni kimyoviy nazorat qilishda analiz natijasini o'z vaqtida olish kerak, bu esa o'z navbatida yaxshi sifatli mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi. Aksincha juda e'tibor bilan ishlangan analiz natijasi ham, agar u o'z vaqtida olinmasa, mutlaqo befoya bo'ladi.

Titrimetrik analizda aniqlashlar tezligi cho'ktirish, cho'kmani etiltirish, filtrlash, doimiy og'irlikkacha qizdirish va tortish jarayonlari yo'qligi hisobiga ancha yuqori. Titrimetrik analizda ushbu jarayonlar o'rniga reaksiyaga ketgan reagent hajmini byuretkada yordamida o'lchashni o'zi etarli. Bu usulda kontsentratsiyasi aniq eritmani (titrlangan eritma) byuretkaga solib, konussimon kolbaga solingan aniq hajmli tekshiriladigan eritma ustiga tomchilab qo'shiladi va yaxshilab aralashiriladi. Tashqi o'zgarishlar (rangi o'zgarishi, yo'qolishi yoki paydo bo'lishi) tufayli reaksiyaga sarflangan ekvivalent hajm aniqlanadi. Ushbu jarayon titrlash deyiladi. Sarf bo'lgan eritmaning hajmini uni titriga (1 ml eritmadagi moddaning grammalar miqdori) ko'paytirilib, reaksiyaga sarflangan moddaning grammalar miqdori aniqlanadi va reaksiya tenglamasi bo'yicha aniqlanadigan moddaning miqdorini hisoblash mumkin.

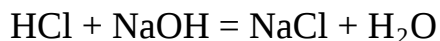
Analitik tarozida tortish byuretkada hajm o'lchashga nisbatan aniqroq bo'lgani uchun, tortma analiz hajmiy analizga nisbatan aniqroq bo'ladi. Lekin to'g'ri ishlansa bu farq shunchalik oz bo'ladiki, ko'pincha uni nazarga olmaslik ham mumkin. Lekin titrlashga asos bo'ladigan har qanday reaksiya bir qator talablarga javob berishi kerak.

Titrimetrik analizda qo'llaniladigan reaksiyalarga qo'yiladigan talablar

Titrimetrik analizda qo'llaniladigan reaksiyalarga quyidagi talablar qo'yiladi:

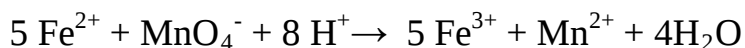
1. Ekvivalent hajmni (titrlashga sarflangan eritmani hajmi) aniqlash imkoniyati bo'lishi kerak. Ba'zi bir hollarda ekvivalent nuqta deyiladi.

a) indikator yordamida:



bu reaksiyada rangsiz indikator fenolftalein (f/f) ekvivalent nuqtada och pushti rangga kiradi.

b) indikatorsiz:



Ekvivalent nuqtagacha margantsovkani rangli eritmasi eritmaga tushgach, rangsiz Mn^{2+} gacha qaytariladi, ekvivalent nuqtada esa margantsovkani ortiqcha miqdori och pushti rang beradi.

2. Reaksiya tezligi etarli darajada yuqori bo'lishi kerak.
3. Titrlash vaqtida qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmasligi kerak.

Titrlash usullarining sinflanishi

1) Kimyoviy reaksiya xarakteriga qarab sinflanishi:

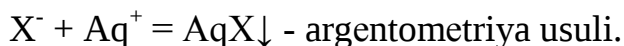
a) kislota-asosli titrlash usuli (neytrallash). Usul asosida neytrallash reaksiyasi yotadi:



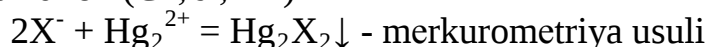
b) oksidlanish-qaytarilish titrlash usuli (redoksimetriya). Usul asosida oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi yotadi:

- permanganatometriya - KMnO_4 bilan oksidlanish reaksiyasi.
- yodometriya - J_2 molekulasini yoki J^- ionlari bilan oksidlanish yoki qaytarilish reaksiyasi.
- bixromatometriya - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bilan oksidlanish;
- bromatometriya - KBrO_3 bilan oksidlanish va h.k.

c) cho'ktirish usuli.



bu erda: X^- - galogenid ion (Cl^- , I^- , Br^-)



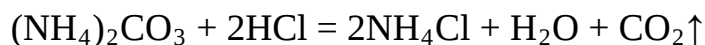
d) kompleks hosil qilish yoki kompleksometriya usuli.

2) Titrlash usuli bo'yicha sinflanishi.

a) to'g'ri titrlash usuli.

Aniqlanayotgan ion reagent eritmasi bilan titrlanadi yoki aksincha.

b) teskari titrlash usuli (qoldiq bo'yicha titrlash) va bu usul reaksiya sekin borganligi tufayli ekvivalent nuqtani aniqlash imkoniyati bo'lmaganda qo'llaniladi:

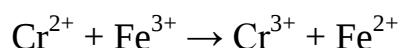


Reaksiya sekin boradi, shuning uchun HCl ni ortiqcha miqdorini qo'shib qizdiriladi va reaksiya oxirida qolgan HCl ni NaOH yoki KOH ishqor eritmasi bilan titrlanadi. Necha ml HCl quyilganini va reaksiyadan keyin qancha qolganligini bilgan

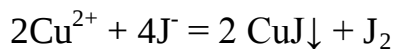
holda ularning ayirmasidan reaksiyaga sarflangan hajm va $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ni miqdori aniqlanadi.

3) O'rin olish usuli

Bu usul ham ochiq to'g'ri titrlash imkoniyati bo'lmaganda yoki ekvivalent nuqtani aniqlash mumkin bo'lmaganda qo'llaniladi. Masalan, havo kislorodi bilan ham Cr^{3+} gacha oksidlanuvchi Cr^{2+} ni miqdorini aniqlash kerak. Bu holda Cr^{2+} eritmasi ustiga Fe^{3+} eritmasi qo'shiladi. Reaksiya natijasida Cr^{2+} ga ekvivalent miqdorda Fe^{2+} hosil bo'ladi.



Hosil bo'lgan Fe^{2+} ni permanganat eritmasi bilan titrlab, Cr^{2+} ni miqdori aniqlanadi yoki Cu^{2+} mis ionlarini yodometrik usul bilan aniqlashda KJ qo'shiladi. Reaksiya natijasida ekvivalent miqdorda J_2 hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan J_2 natriy tiosulfat bilan titrlanadi. Har xil reaksiyalar va har xil titrlash usullarini qo'llab deyarli hamma moddalarni aniqlash mumkin.

Konsentratsiyani ifodalash turlari

Eritmalar konsentratsiyasi bu hajm birligida erigan moddaning miqdoridir. Miqdoriy analizda, jumladan, titrimetrik analiz usullarida konsentratsiya quyidagi turlarda ifodalanadi:

- 1) Molyar konsentratsiya - bir litr eritmada erigan moddaning gramm-mol miqdori va u "M" xarfi bilan belgilanadi.
 - 2) Normal konsentratsiya - bir litr eritmada erigan moddaning gramm-ekvivalent miqdori va "N" harfi bilan belgilanadi.
 - 3) Foiz konsentratsiya - 100 ml eritmada erigan moddaning gramm miqdori va % deb belgilanadi.
 - 4) Titr - 1 ml eritmada erigan moddaning gramm miqdori va "T" xarfi bilan belgilanadi.
 - 5) Kam holatlarda molyal konsentratsiya qo'llaniladi. Molyal konsentratsiya - 1 litr erituvchida erigan moddaning gramm-mol miqdoridir.
- Ba'zi bir xollarda konsentratsiya mg/ml, mkg/ml va h.k. ifodalanadi. Hisoblashlar asosan quyidagi tenglama bo'yicha olib boriladi.

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

bu erda: N_1 va V_1 - reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birining hajmi va normal konsentratsiyasi;

N_2 va V_2 - ikkinchi moddaning hajmi va konsentratsiyasi.

Ushbu formuladan har qanday moddaning normal konsentratsiyasini hisoblash mumkin. Bu formula titrimetrik analizda qo'llaniladigan barcha hisoblash formulalarini keltirib chiqarish uchun asos bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. To'g'ri titrlash
2. Teskari titrlash
3. O'rin olish usuli bo'yicha titrlash
4. Molyar kontsentratsiya
5. Normal kontsentratsiya
6. Foiz kontsentratsiya
7. Titr
8. Ekvivalent nuqta

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Titrimetrik analiz asoslari
2. Qo'llaniladigan reaksiya bo'yicha titrlash usullarining sinflanishi, misollar bilan.
3. Titrlash usullari bo'yicha sinflanishi
4. Titrimetriyada reaksiyalarga qo'yiladigan talablar
5. Kontsentratsiyani ifodalash turlari
6. Titrimetrik analizda hisoblashlar.

12-Ma'ruza

Mavzu: Neytrallanish usulining mohiyati. Indkatorlarning nazariyasi

Reja:

1. Neytrallash usuli asosi.
2. Indkatorlarning ion nazariyasi
3. Indikatorlarning xromofor nazariyasi
4. Indikatorlarning rang o'zgarish sohalari

Neytrallash yoki kislota-asosli titrlash usuli vodorod va gidroksid ionlarining reaksiyasiga asoslangan:



Bu usulda biror kislotaning titrlangan eritmasidan foydalanib, ishqorlarning kontsentratsiyasini aniqlash mumkin (atsidometriya) va aksincha, ishqorlarning titrlangan eritmasidan foydalanib kislotalarning miqdorini aniqlash mumkin (alkalometriya). Shu bilan bir qatorda bu usul bilan gidrolizlanish natijasida kislotali yoki ishqoriy muhit beruvchi tuzlarning miqdorini ham aniqlash mumkin. Kontsentratsiyasi aniq ma'lum eritma -titrlangan eritma deb ataladi.

Noma'lum moddaning kontsentratsiyasini aniqlashga yordam beruvchi aniq kontsentratsiyali eritma ishchi eritma deyiladi. Ishchi eritma sifatida neytrallash usulida odatda kislota (HCl yoki H_2SO_4) yoki ishqor (KOH yoki NaOH) eritmasi qo'llaniladi. Bu eritmalarining aniq tortim bo'yicha tayyorlab bo'lmaydi, chunki ular gigroskopikdir. Tortim bo'yicha tayyorlangan eritmalar keyinchalik boshqa standart eritmalar (aniqlovchi) bilan titrlanadi.

Ishchi eritmalarini kontsentratsiyasini aniqlashga yordam beruvchi kontsenratsiyasi aniq ma'lum eritmalar aniqlovchi eritmalar deyiladi.

Kislotalarning titrini aniqlashda aniqlovchi eritma sifatida ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) yoki suvsiz soda (Na_2SO_3) ishlatiladi va ularning aniq tortim bo'yicha tayyorlash mumkin. Ishqorlarning titrlarini aniqlash uchun oksalat kislotali ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dan foydalaniladi.

Kislota-asosli titrlash usulida ekvivalent nuqtasini aniqlash uchun maxsus kislota-asosli indikatorlari qo'llaniladi.

Indikatorlar nazariyasi

Neytrallanish reaksiyasida xech qanday rang o'zgarishi kuzatilmaydi, shuning uchun bu usul bilan titrlanganda ekvivalent nuqta indikatorlar qo'llab aniqlanadi. Ushbu indikatorlar o'z rangini muhit pH o'zgarishi bilan o'zgartirishi kerak va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga bog'liq bo'lmasligi kerak.

Neytrallash usuli indikatorlari quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. Indikatorning rangi pH qiymatining kichik oralig'ida keskin o'zgarishi kerak.
2. Indikatorning rangi iloji boricha intensivroq bo'lishi kerak.
3. Indikatorning rangi o'zgarishi uchun kerak bo'ladigan ishqor va kislotalar titrlash natijalari aniq bo'lishi uchun, iloji boricha kam bo'lishi kerak.

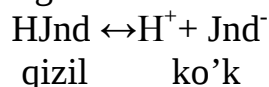
4. Indikatorning rang o'zgarishi qaytar jarayon bo'lishi kerak.

Ushbu talablarning qat'iyligi qo'llaniladigan pH indikatorlarning sonini juda kamaytiradi va ularning soni yigirmadan oshmaydi. Shuning uchun to'g'ri indikatorlarni qo'llash uchun, indikatorlar nazariyasini yaxshi bilish kerak.

Neytrallanish usulini indikatorlari uchun ikki nazariya - ion va xromofor nazariyalari mavjud.

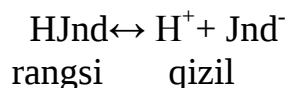
Indikatorlar ion nazariyasi

Bu nazariyaga muvofiq neytrallash usulini indikatorlar (pH -indikatorlari) dissotsilanmagan molekulalari va ionlari turli rangga ega bo'lgan kuchsiz organik kislota yoki asoslardir. Masalan, lakmus kuchsiz organik kislota bo'lib, dissotsilanmagan molekulasi qizil, ionlari esa ko'k rangli bo'ladi. Agar har qanday indikator kislotani shartli ravishda HJnd deb uning ionlarini esa Jnd⁻ deb ifodalasak, bunda lakmusning dissotsilanish tenglamasini shunday yozish mumkin:

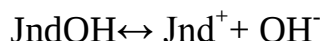


Kuchsiz kislota bo'lgani uchun lakmus kislotali muhitda dissotsilana olmaydi, shuning uchun molekula holda bo'lib qizil rangga ega. Ishqoriy muhitda vodorod ionlarini neytrallanishi hisobiga muvozanat o'ngga siljiydi, dissotsilanish sodir bo'ladi va lakmus ko'karadi. Lakmus suvda eriganda (neytral muhitda) qisman molekulyar va dissotsilangan shaklda bo'ladi va eritmani rangi oraliq rang, ya'ni binafsha rangda bo'ladi.

Lakmusni ham molekulyar ham dissotsilangan shakli rangli. Bunday indikatorlar ikki rangli indikatorlar deyiladi. Faqat bir shakli rangli ikkinchisi esa rangsiz bo'lgan indikatorlar ham mavjud. Bunday indikatorlar bir rangli deyiladi. Bularga, masalan, kislotali va neytral muhitda rangsiz, ishqoriy muhitda esa dissotsilanish hisobiga qizil rangga ega bo'lgan fenolftalein kiradi. Fenolftaleinni dissotsilanish jarayonini shunday ko'rsatish mumkin:



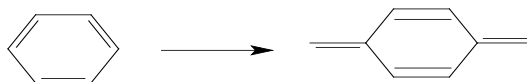
Asosli indikatorlar rangining o'zgarishini ham xuddi shunday tushuntirish mumkin:



Demak, indikatorlarning ion nazariyasi eritmaga vodorod yoki gidroksil ionlari kiritilganda indikatorlar rangining o'zgarish sabablarini sodda va yaqqol tushuntirib beradi. Biroq, hamma indikatorlar ham o'z rangini dissotsilanish hisobiga o'zgartirmas ekan. Ba'zi bir indikatorlarning rang o'zgarishi molekula ichida atomlarning qayta guruhlanish hisobiga bo'ladi. Bu tekshirishlar natijasida indikatorlarning xromofor nazariyasi deb ataladigan boshqa nazariya kelib chiqdi.

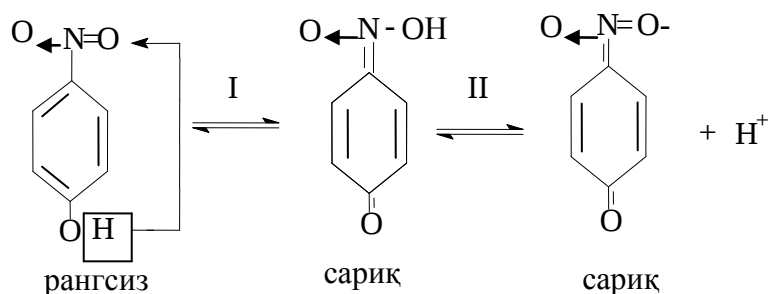
Indikatorlarning xromofor nazariyasi

Xromofor nazariyaga muvofiq, indikatorlar - bu molekulasida xromoforlar deb ataluvchi mahsus atom guruhlari bor organik moddalardir. Xromos - rang degani, ya'ni rang beruvchi guruhlar. Xromofolar jumlasiga $\begin{matrix} \text{O}=\text{N} \rightarrow \text{O} \\ || \end{matrix}$ guruhiga aylana oladigan nitroguruh, $\begin{matrix} \text{O} \leftarrow \text{N}-\text{OH} \\ | \end{matrix}$, $=\text{N}-\text{N}=\text{N}-$ guruhiga aylana oladigan azoguruh - $\text{N}=\text{N}-$, xinoid guruhga o'tuvchi benzol guruhi va boshqalar kiradi.



Indikatorlarning rangi o'zgarishiga sabab, bu o'tishlarda qo'shbog'ning siljishidir. Xromofor guruhlardan tashqari indikatorlar molekulasiga auksoxromlar ham kiradi. Auksoxromlarning o'zi xromoforlar kabi birikmani biror rangga kiritmaydi, ya'ni indikatorning rangini o'zgarishiga ta'sir ko'rsatmaydi, balki uning rangini quyuqlashtiradi, bu esa indikatorning sezgirligini ortishiga olib keladi.

Eng muhim auksoxromlar -OH va -NH₂ hamda vodorod atomlarining turli radikallar bilan almashinishida hosil bo'lgan mahsulotlar -OCH₃, N(CH₃)₂ va h.k. kiradi. Tautomer o'zgarishlar hisobiga indikatorning rangini o'zgarishini paranitrofenol - indikator misolida ko'rish mumkin.



Ushbu misoldan ko'rinib turibdiki, paranitrofenol indikatorining rang o'zgarishi qo'shbog'ni siljishiga olib keluvchi benzol strukturasi xinoidga aylanishi hisobiga boradi (I muvozanat). Ishqor eritmasi qo'shilganda indikator sarg'ayadi, kislota qo'shilganda esa muvozanat chapga siljiydi va indikator rangsizlanadi.

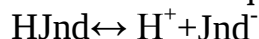
Tautomer o'zgarishlardan tashqari bu erda indikatorning anion va vodorod ionlariga dissotsilanishi kuzatiladi (II muvozanat). Bu ikkala nazariya indikatorning rang o'zgarish sababini har xil tushuntiradi, lekin bir-birini to'ldirib turadi.

Indikatorning rang o'zgarishi kislota yoki ishqor qo'shilganda, ya'ni pH-muhit o'zgarganda sodir bo'ladi. Indikatorning rangi, pH ning ma'lum qiymatlari oralig'ida o'zgaradi va bu indikatorning rangi o'zgarish sohasi deb ataladi. Indikatorlarning rang o'zgarish sohasiga bir necha misol keltiramiz:

Masalan: lakmus qizil ko'k
 pH=5 / 5 – 8/ pH=8

metiloranj	sariq pH=3 /3-4,5/	pushti pH=4,5
fenolftalein	rangsiz pH=8,2 /8,2-10/	qizil pH=10

Ushbu ko'rsatkichlar indikatorning dissotsilanish konstantasiga bog'liq. Ion nazariyaga muvofiq ushbu bog'lanishni ko'rib chiqamiz:



Indikatorning dissotsilanashiga massalar ta'siri qonunini qo'llaymiz:

$$K_{dis} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

Formuladan ko'rinib turibdiki, dissotsilanish konstantasi vodorod ionlarining kontsentratsiyasiga, ya'ni eritmaning pH iga bog'liq. K_{dis} indikatorning tabiatiga ham bog'liq. Bulardan xulosa qilib aytish mumkinki, har qanday indikator o'z dissotsiatsiya konstantasiga ega va muhitga bog'liq ravishda o'z rang o'zgarish sohasi bor.

Tayanch so'z va iboralar

1. Ishchi eritma
2. Aniqlovchi eritma
3. Titrlangan (standart) eritma
4. Ion nazariyasi
5. Xromofor nazariya
6. Xromoforlar
7. Bir rangli indikatorlar
8. Ikki rangli indikatorlar
9. Rang o'zgarish sohasi

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Neytrallash usuli asosi
2. Ishchi va aniqlovchi eritmalar
3. Neytrallash usuli indikatorlari
4. Indikatorlarning ion nazariyasi
5. Indikatorlarning xromofor nazariyasi
6. Ion- xromofor nazariya ta'siriga misol
7. Indikatorlarning rang o'zgarish sohasi
8. Indikatorlarning rang o'zgarish sohasini dissotsiatsiya konstantasi bilan bog'liqligi.

13-Ma'ruza

Mavzu: Titrlash egri chiziqlari

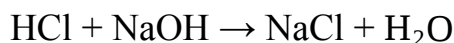
Reja:

1. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash egri chizig'ini hisobi.
2. Egri chiziq ko'rinishi va indikator tanlash.
3. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i.
4. Kuchli kislotani kuchsiz asos bilan titrlash egri chiziqi.
5. Neytrallash usulini qo'llanishiga misollar.

Indikatorni to'g'ri tanlash uchun titrlash jarayonida ekvivalent nuqta yaqinida pH qanday o'zgarishini, ekvivalent nuqtada eritmani pH ni qanday ahamiyatga egaligini bilish kerak. Ushbu savollarga javob berish uchun titrlash jarayonida pH o'zgarishini hisobini qilish va buni asosida "pH - qo'shiladigan ishchi eritmani hajmi" oralig'ida grafik tuzish kerak. Hisoblashda eritmani suyultirilishi e'tiborga olinmaydi, bu esa sezilarli xatolarga olib kelmaydi va uni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash

Faraz qilaylik, 100 ml 0.1 N HCl eritmasi berilgan bo'lib, bunda quyidagi reaksiya ketadi:



Titrlashdan oldin 0.1 N HCl eritmasi berilgan bo'lib, uning $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[0.1] = 1$ bo'ladi. 90 ml 0.1 N NaOH eritmasi qo'shildi, deylik. Bunda 90% kislota neytrallanadi va 10% kislota qoladi, ya'ni kislotani konsentratsiyasi dastlabki konsentratsiyaga nisbatan 10 marta kam, ya'ni 0.01 N teng bo'ladi. $\text{pH} = -\lg[0.01] = 2$

Titrlanayotgan eritmaga 99 ml NaOH eritmasidan qo'shamiz, bunda 99% kislota neytrallanadi va HCl konsentratsiyasi yana 10 marta kamayadi va 0.001 N bo'ladi.

$$\text{pH} = -\lg[0.001] = 3$$

99.9 ml 0.1 N NaOH qo'shamiz. Kislotani konsentratsiyasi yana 10 marta kamayadi va 0.0001 N bo'ladi.

$$\text{pH} = -\lg[0.0001] = 4$$

100 ml 0.1 N NaOH qo'shamiz. hamma kislota neytrallangan bo'ladi, ya'ni eritmada kislota ekvivalent miqdorda ishqor qo'shilgan bo'ladi, ya'ni ekvivalent nuqtaga erishiladi. Bu paytda eritmada faqat reaksiya natijasida hosil bo'lgan tuz - NaCl bo'ladi. Bu tuz gidrolizlanmaydi va muhitga ta'sir ko'rsatmaydi va eritmaning $\text{pH} = 7$ bo'ladi.

100.1 ml 0.1 N NaOH qo'shamiz. Ishqorni (0.1 ml) ortiqcha miqdori OH^- ionlarini hosil qiladi. Ularning konsentratsiyasi eritmaga 0.1 ml ortiqcha HCl qo'shilganda hosil bo'ladigan H^+ ionlarining konsentratsiyasiga teng bo'ladi, ya'ni:

$$[\text{OH}^-] = 0.0001 = 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - [-\lg 10^{-4}] = 14 - 4 = 10$$

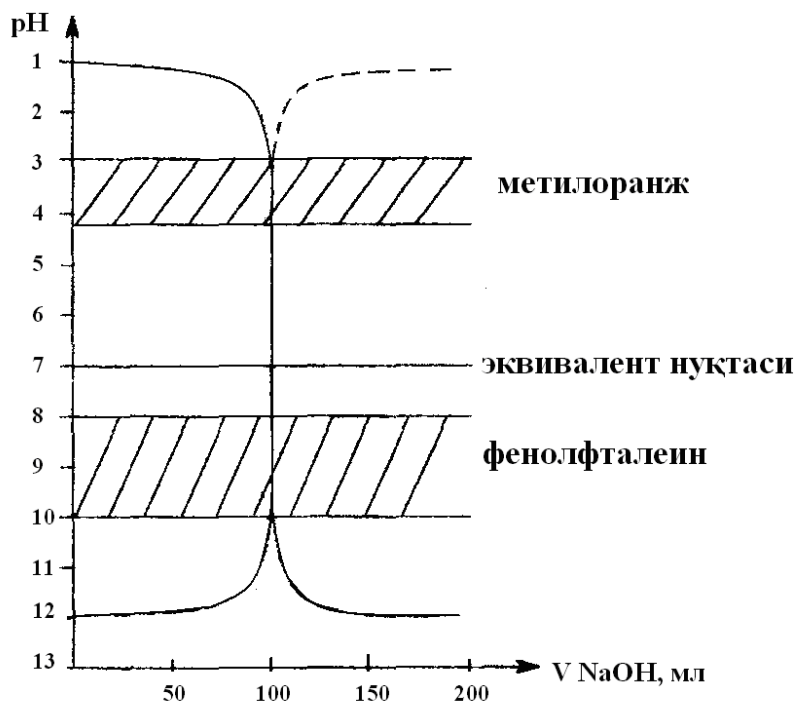
101 ml NaOH qo'shilganda : $[\text{OH}^-] = 0.001$

$$pH=14 - pOH = 14 - [-\lg^{10^{-3}}] = 11$$

110 ml NaOH qo'shilganda : $[OH^-]=0.01$

$$pH=14 - pOH = 14 - [-\lg 10^{-2}] = 12 \text{ va h.k.}$$

Olingan hisoblashlar asosida pH ni qo'yiladigan eritma hajmiga bog'liq bo'lgan egri chizig'ini tuzamiz.



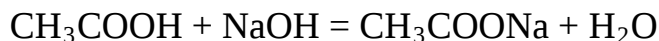
Egri chiziqni chapdan o'ngga yo'nalishi, ya'ni pH ortishi tomonga, ishqor bilan titrlanganda sodir bo'ladi. Kislota bilan titrlanganda pH egri chizig'i o'ngdan chapga (punktir chizig'i) ortadi.

Titrlash egri chizig'idan ekvivalent nuqta neytrallanish nuqtasi bilan mos kelishini ko'ramiz ($pH=7$) $pH=4$ dan $pH=10$ oralig'ida keskin o'zgarish bo'ladi va titrlash egri chizig'ida vertikal to'g'ri chiziq hosil bo'ladi va u titrlash sakrashi deb ataladi.

Indikator tanlashda uning rang o'zgarish sohasi ekvivalentlik nuqtasi bilan mos tushishi shart emas. Indikatorning rang o'zgarish sohasi titrlash egri chizig'idagi pH sakrashi oralig'ida bo'lsa etarli bo'ladi. Grafikdan ko'rinib turibdiki, indikator sifatida metiloranjni qo'llash uncha qulay emas, lekin lakmus ($pH=5-8$) va fenolftalein ($pH=8,2-10$) indikatorlarning rang o'zgarish sohalari pH sakrashi oralig'iga to'g'ri keladi va ularning muvaffaqiyat bilan kuchli kislota bilan kuchli asos bilan va aksincha kuchli asosni kuchli kislota bilan titrlashda qo'llash mumkin.

Kuchsiz kislota kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i

Faraz qilaylik, titrlash quyidagi reaksiya bo'yicha boradi:



Kuchsiz kislotalar eritmalarida juda kuchsiz dissotsilanadi va shuning uchun pH ning qiymatini hisoblashda $[\text{H}^+]$ ionlarining konsentratsiyasini eritmada kislota umumiy konsentratsiyasiga teng deb olish mumkin emas. Shuning uchun bu erda pH ni hisoblashda berilgan kuchsiz kislota konsentratsiyasi tenglamasidan foydalaniladi.

Titrlash egri chizig'ini hisoblash uchun uchta formulani keltirib chiqarish kerak:

- 1) titrlashdan avval kislota pH ni hisobi
- 2) titrlash jarayonida pH ni hisobi
- 3) ekvivalent nuqtada pH ni hisobi

Kuchsiz kislota HAn deb belgilaymiz. U quyidagi sxema bo'yicha dissotsilanadi:



Massalar ta'siri qonunini qo'llab, dissotsilanish konstantasini topamiz:

$$K_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

Ushbu tenglamadan avval $[\text{H}^+]$ ionlarni konsentratsiyalari va kuchsiz kislota pH ni hisoblash tenglamasini keltirib chiqaramiz.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{An}}$$

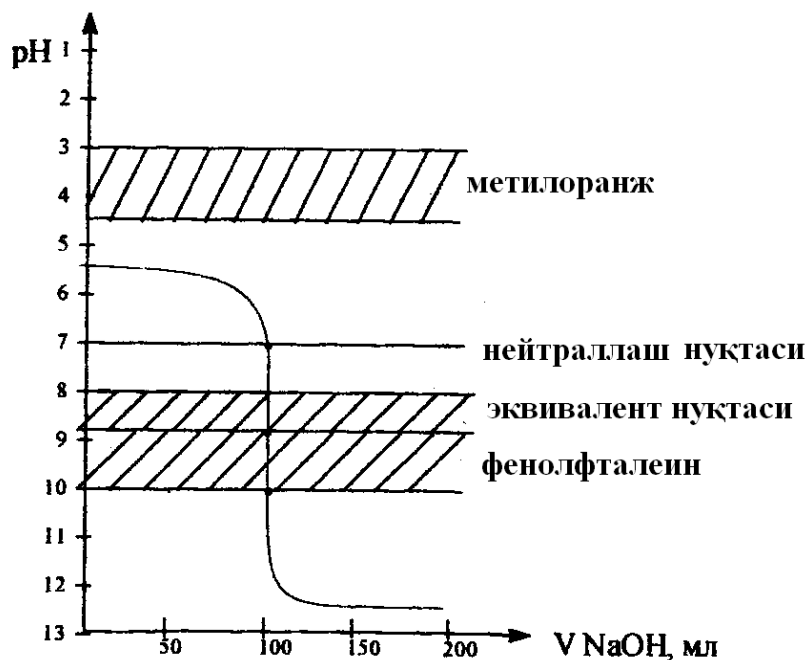
Xuddi shunday titrlash jarayonda pH ni hisoblash tenglamasi keltirib chiqariladi:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HAn}} - \lg \frac{C_{\text{HAn}}}{C_{\text{An}}}$$

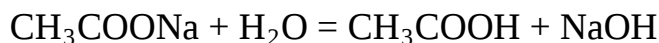
Va nihoyat, ekvivalent nuqtada pH ni hisoblash formulasi keltirib chiqariladi, unda eritmada faqat kuchsiz kislota va kuchli asos tuzi bo'ladi:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HAn}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{HAn}}$$

Ushbu hisoblash formulalaridan foydalanib titrlash jarayonida pH hisobi olib boriladi, olingan natijalar jadvalga yozilib, titrlash egri chizig'i chiziladi.



Titrlash egri chizig'idan ko'rinib turibdiki, ekvivalent nuqtasi neytrallanish nuqtasiga mos tushmaydi va u titrlash sakrashini o'rtasida bo'lib, pH=8.88 ni tashkil etadi, egri chiziq esa ishqoriy muhitga siljigan. Bunga sabab, kislota to'liq neytrallanishi tufayli eritmada faqat CH_3COONa tuzi qoladi, u esa suvli eritmada quyidagicha dissotsilanadi:

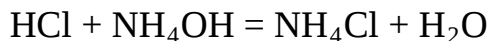


Hosil bo'lgan NaOH kuchsiz sirka kislotasidan ancha kuchliroq bo'lib, muhit ishqoriy bo'ladi.

Bu usulda metiloranj indikatorini qo'llash mumkin emas, chunki uning rang o'zgarish sohasi kislotali muhitga to'g'ri keladi. Fenolftalein indikatorini qo'llash mumkin, chunki uning rang o'zgarish sohasi titrlash sakrashini oralig'ida yotadi.

Kuchli kislota kuchsiz asos bilan titrlash egri chizig'i

Faraz qilaylik, quyidagi reaksiya ketadi:



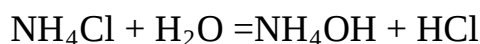
Titrlashning boshida eritmada 100 ml 0.1N HCl eritmasi bor va uni 0.1N NH_4OH eritmasi bilan titlaymiz. HCl kuchli kislota bo'lgani uchun to'liq dissotsilanadi va kislota kontsentratsiyasini $[\text{H}^+]$ ionlarini kontsentratsiya deb hisoblash mumkin. Bunda:

$$\text{pH} = -\lg 0,1 = -\lg 10^{-1} = 1$$

Titrlashning oraliq nuqtalarida eritmada $[H^+]$ ionlaridan tashqari NH_4Cl tuzi ham bo'ladi. Shuning uchun pH ni hisobini yuqorida o'xshash usul bilan keltirib chiqarilgan tenglama bo'yicha olib boriladi:

$$pH = pK_{kisl} - \lg \frac{C_{kisl}}{C_{tuz}}$$

Ekvivalent nuqtada eritmada faqat NH_4Cl tuzi bo'ladi va u quyidagicha gidrolizlanadi:



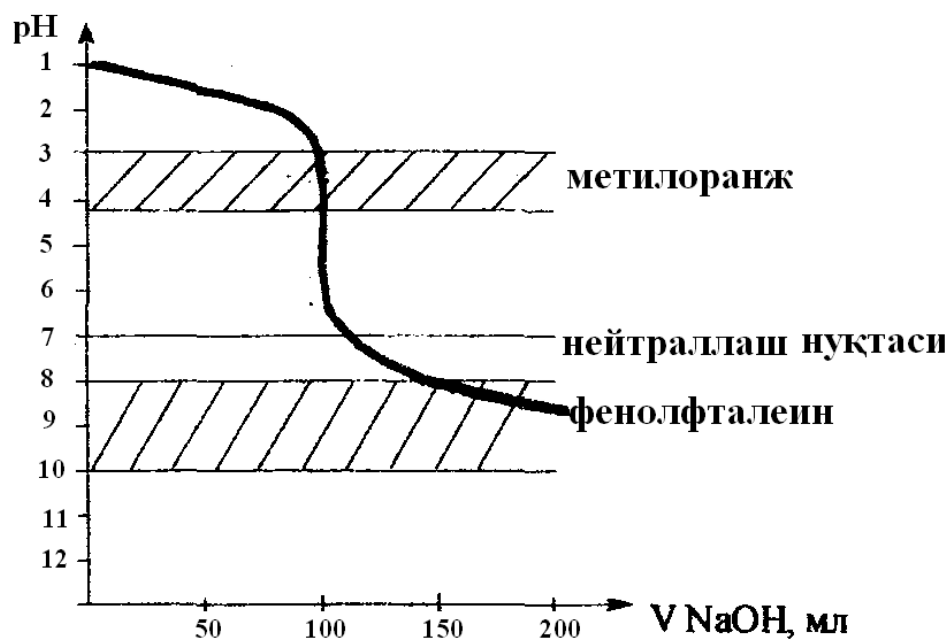
Gidroliz konstantasi tenglamasidan:

$$\frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{pK_{H_2O}}{K_{asos}}$$

Ekvivalent nuqtadagi pH ni hisoblash formulasini topamiz:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{tuz}$$

Ushbu hisoblash formulalari asosida titrlash jarayonidagi pH ni hisoblaymiz va "pH -qo'shiladigan eritma NH_4OH hajmi" oralig'ida grafikni chizamiz.



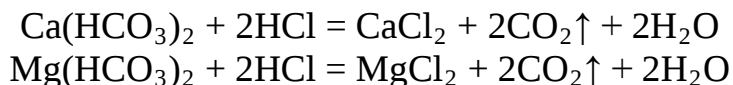
Titrlash egri chizig'idan ko'rinib turibdiki, kuchli kislotani kuchsiz asos bilan titrlanganda titrlashni metiloranj (rang o'zgarish sohasi $\text{pH}=3-4,5$) va lakmus (rang o'zgarish sohasi $\text{pH}=5-8$) ishtirokida olib borish mumkin, fenolftaleinni esa qo'llash mumkin emas (rang o'zgarish sohasi $\text{pH}=2-10$).

Shunday qilib, har qanday sistema uchun titrlash egri chizig'ini tuzib, rang o'zgarish sohasini bilgan holda mos keluvchi indikatorni tanlash mumkin.

Neytrallash usulini qo'llanishiga misollar

Neytrallash usuli asosan kislota va asoslarning konsentratsiyasini aniqlashda qo'llaniladi. Shu bilan bir qatorda gidrolizlanuvchi tuzlarning konsentratsiyasini ham aniqlash mumkin.

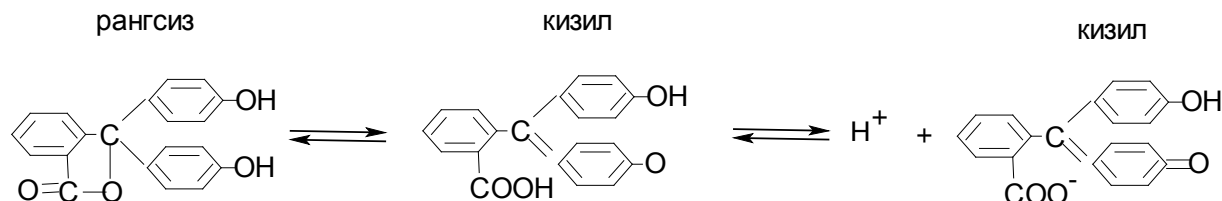
Bu usul suvning vaqtinchalik yoki karbonat qattiqligini aniqlashda keng qo'llaniladi va u asosan suvdagi kaltsiy va magniyni gidrokarbonatlari $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bilan belgilanadi va uning miqdori xlorid kislotasi eritmasi bilan titrlanadi:



Indikator sifatida metiloranj qo'llaniladi, chunki hosil bo'lgan tuzlar gidroliz natijasida ekvivalent nuqtada kislotali muhitga ega bo'ladi, bu esa metiloranjni rang o'zgarish sohasiga mos keladi ($\text{pH}=3-4,5$)

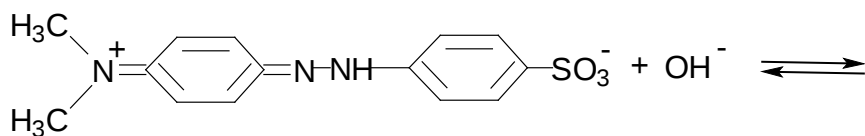
Indikatorlarga misollar

Fenolftalein:

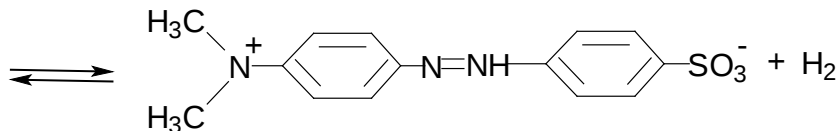


Ishqoriy muhitda dissotsilanish (ionlanish) ko'payadi, va muvozanat o'ng tomonga siljiydi.

Metiloranj:



пушти



сарик

Tayanch so'z va iboralar

1. Neytrallash nuqtasi.
2. Ekvivalent nuqta.
3. Titrlash egri chizig'i
4. Indikatorning rang o'zgarish sohasi
5. Suvning qattiqligi
6. Karbonat qattiqlik
7. Lakmus
8. Fenolftalein
9. Metiloranj

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash egri chizig'ini hisoblash.
2. Egri chiziqni tuzish va indikator tanlash.
3. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i.
4. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i.
5. Suvning karbonat qattiqligini aniqlash.
6. Indikatorlarga misollar.

14-Ma'ruza

Mavzu: Redoksimetrik titrlash

Reja:

1. Oksidlanish-qaytarilish titrlash asosi
2. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali
3. Galvanik element
4. Nernst tenglamasi
5. Potentsialni turli omillarga bog'liqligi

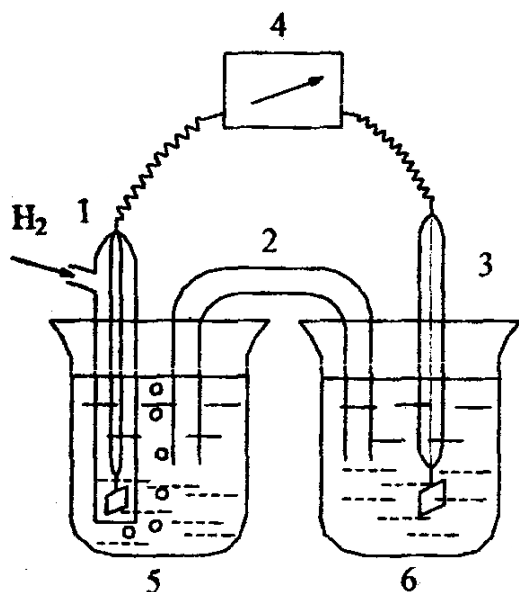
Oksidlanish-qaytarilish titrlash usulida (redoksimetriya) bir atom, ion yoki molekuladan elektronlarni boshqasiga o'tishi bilan bo'lgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari qo'llaniladi. Ushbu reaksiyalarda elektron yo'qotuvchi moddalar qaytaruvchi bo'lib, o'zlari oksidlanadilar, elektron biriktirib oluvchi moddalar esa oksidlovchi bo'lib, o'zlari esa qaytariladilar.

Kuchli oksidlovchilar kuchli elektronga moyillikka ega, o'rta kuchga ega oksidlovchilarni elektronga moyilligi kuchsizroq bo'ladi. Bir ion ham oksidlovchi, ya'ni elektron biriktirib olishi ham qaytaruvchi bo'lishi, ya'ni elektron chiqarishi mumkin. O'xshash xossaga faqat bir necha oksidlanish darajasida bo'la oladigan ionlar ega. Masalan, vannadiy ionlari ikkidan beshgacha oksidlanish darajasida bo'la oladilar.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida elektronlar eritmada erkin holda bo'la olmaydilar. qaytaruvchi elektron chiqarishi uchun etarli darajada elektronga moyillikka ega bo'lgan oksidlovchi bo'lishi shart. Demak, alohida oksidlovchi yoki qaytaruvchi haqida emas, balki, bir birikmani ham oksidlangan ham qaytarilgan shaklli komponenti bo'lgan oksidlanish-qaytarilish sistemasi haqida gapirish kerak.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini yo'nalishini kuz oldimizga keltirishimiz uchun oksidlanish-qaytarilish potentsialini qiymatini bilish kerak.

Oksidlanish-qaytarilish sistemasini potentsiali qanchalik katta bo'lsa, uni elektronga moyilligi shunchalik katta bo'ladi va oksidlanish xossasi kuchliroq bo'ladi. Sistemani kuchi qanchalik kichik bo'lsa, oksidlash xossalari kam bo'lib, qaytaruvchilik xossalari ortadi. Lekin shu vaqtning o'zida potentsialni o'rta qiymatiga ega bo'lgan sistemalar ko'p. Ushbu sistemalar ham oksidlanish ham qaytarilish hossalari ega. Agar ular kichik potentsialga ega oksidlanish-qaytarilish sistemalari bilan reaksiyaga kirishsa elektron biriktirib oladilar, ya'ni oksidlovchi bo'ladilar. Aksincha, agar ular katta potentsialga ega sistema bilan reaksiyaga kirishsa - elektron beradilar, ya'ni qaytaruvchi bo'ladilar. Ushbu xossalarga potentsial jadvalida standart potentsiallari o'rtada joylashgan $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, Cu^{2+}/Cu , $\text{J}_2/2\text{J}^-$ va ko'pchilik oksidlanish-qaytarilish juftlariga ega. Potentsialni qiymatini galvanik elementni qo'llab aniqlash mumkin.



1. Vodorod elektrodi.
2. Elektrolitik kalit.
3. Platina elektrodi.
4. Potentsiometr
5. Kislota (1 g-ion/l) solingan idish.
6. Fe^{2+} ba Fe^{3+} ($C_{\text{Fe}}=1$ g-ion/l) solingan idish.

Vodorod elektrodini potentsiali halqaro kelishuv bo'yicha "O" deb qabul qilingan. 6-idishga $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jufti eritmasi solingan. Potentsiometr ko'rsatadigan potentsial temirni oksidlanish-qaytarilish potentsiali bo'lib +0.77 voltga teng. Plyus (+) belgisi temir galvanik elementda oksidlovchi rolini bajarishini ko'rsatadi. Idishga temir jufti eritmasi o'rniga boshqa juftlarni solib ularning standart oksidlanish-qaytarilish potentsialini o'lchash mumkin va olingan natijalar jadvalga kiritiladi. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali ko'pchilik omillarga bog'liqligi Nernst tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{Red}]}$$

Bu erda: E - real potentsial;

E^0 - berilgan juftni standart potentsiali;

R - gaz doimiysi (8.314 dj/mol-grad);

T - absolyut temperatura (Kelvin bo'yicha);

F - Faradey soni 96500 kul/g-ekv;

n - reaksiyada ishtirok etuvchi elektronlar soni;

[ok] - oksidlangan shaklning konsentratsiyalari;

[qay] - qaytarilgan shaklning konsentratsiyasi.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, potentsial quyidagilarga bog'liq:

- reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga (E^0 , n);
- temperaturaga (T);

- konsentratsiyaga;
- ba'zibir hollarda muhitga.

Nernst tenglamasida doimiy sonlar ko'p (R, T, F). Agar biz tenglamaga ularning qiymatlarini qo'ysak va natural logarifmidan o'nli logarifmga o'tsak, bu tenglama ancha soddalashadi:

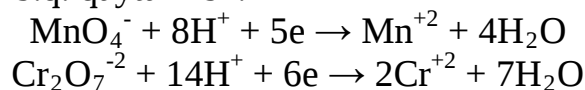
$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox]}{[Red]}$$

Fe^{3+}/Fe^{2+} jufti uchun bu tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{2+}]}$$

Agar oksidlangan $[Fe^{3+}]$ va qaytarilgan shakllarni $[Fe^{2+}]$ konsentratsiyasi 1 g-ion/l bo'lsa yoki teng bo'lsa, ya'ni $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ ularning nisbati birga teng bo'ladi. $\lg 1 = 0$ bo'lgani uchun $0,058 \cdot 1$ ham nolga teng bo'ladi. Bunda $E = E^0$ bo'ladi, ya'ni berilgan juftnin real potentsiali standart potentsialga teng bo'ladi.

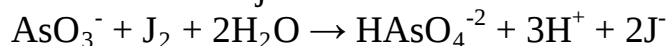
Ko'p hollarda tarkibida kislorod bor ionlarning oksidlangan shaklini qaytarilgan shaklga o'tish H^+ ionlar ishtirokida boradi, masalan, permanganat, bixromat ionlarining va b.q. qaytarilish:



Bu holatda potentsial eritmadagi H^+ ionlarining konsentratsiyasiga, ya'ni muhitga ham bog'liq bo'ladi:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Bu reaksiyalar faqat kuchli kislotali muhitda boradilar. Ba'zibir oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari H^+ ionlarini ajralishi bilan boradi:



Agar bu reaksiya kislotali muhitda olib borilsa, u chap tomonga ketishi mumkin va shuning uchun reaksiya to'g'ri ketishi uchun $NaHCO_3$ qo'shiladi, u esa ajralib chiqqan vodorod ionlarini bog'laydi:



Yuqorida aytilganlarni umumlashtirib, quyidagi xulosa qilish mumkin, agar reaksiya H^+ ionlari ishtirokida olib borilsa, uni kislotali muhitda olib borish kerak va

aksincha, agar ular reaksiya natijasida hosil bo'lsa, ularning ishqor yoki NaHCO_3 ga o'xshash moddalar qo'shib bog'lash kerak.

Tayanch so'z va iboralar

1. Oksidlanish-qaytarilish sistemalari.
2. Elektroniga moyillik.
3. Real potentsial.
4. Standart potentsial.
5. Nernst tenglamasi.
6. Potentsiometr.
7. Absolyut temperatura.
8. Faradey soni.

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Oksidlanish-qaytarilish titrlash uchuli asosi.
2. Potentsial haqida tushuncha.
3. Galvanik element.
4. Nernst tenglamasi.
5. Potentsialni turli omillarga bog'liqligi.
6. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini muhitga bog'liqligi.

15-Ma'ruza

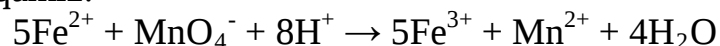
Mavzu: Oksidlanish-qaytarilish titrlash egri chizig'ining hisobi.

Reja:

1. Oksidlanish-qaytarilish titrlash egri chizig'ining hisobi.
2. Titrlash egri chizig'i.
3. Redoksimetriyada indikatorlar nazariyasi
4. Indikator tanlash.
5. Redoksimetriyada egri chiziqlar hisobi uchun formulalarning kelib chiqishi.

Oksidlanish-qaytarilish titrlashda reaksiyaga kirishuvchi moddalarning yoki ionlarning konsentratsiyasi doimo o'zgarib turadi. Demak, xuddi kislota-asosli titrlash jarayonida eritmaning pHi o'zgarishi kabi, eritmaning potentsiali (E) ham o'zgaradi. Agar grafikka "potentsialni - qo'shiladigan eritma - titrantni hajmi"ga nisbatan o'zgarishini kiritsak, xuddi kislota-asosli titrlash usulidagi egri chiziqlarga o'xshash titrlash egri chiziqlarini hosil qilamiz.

Quyida keltirilgan reaksiya misolida titrlash egri chizig'ini hisoblash va tuzishni ko'rib chiqamiz:



Titrlash jarayonida eritmada doimo ikki oksidlanish-qaytarilish jufti $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ va $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ishtirok etadi.

Ekvivalent nuhtagacha eritmada asosan $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jufti bo'ladi, MnO_4^- ionlari esa eritmaga tushgach Mn^{2+} gacha qaytariladi va eritmada shu shaklda bo'ladi. Shuning uchun, temir ionlarining konsentratsiyasini hisobga olib, potentsialni hisoblash qulaydir:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \quad (1)$$

Ekvivalent nuqtadan keyin hamma Fe^{3+} ionlari Fe^{2+} gacha qaytariladi va eritmada Mn^{2+} va qo'shiladigan titrantni ortiqcha miqdori, ya'ni MnO_4^- ionlari bo'ladi.

Shuning uchun marganets ionlarining konsentratsiyasi bilan birga H^+ ionlarining konsentratsiyasini ham hisobga olib, potentsialni hisoblash qulay:

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^5}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (2)$$

Ekvivalent nuqtada temir ionlari oksidlangach Fe^{3+} shaklda, marganets anioni esa qaytarilgan Mn^{2+} shaklda bo'ladi. Shuning uchun oksidlangan shaklni qaytarilgan shaklga nisbatining logarifmi o'z ma'nosini yo'qotadi va potentsial, asosan, ikki juftni standart potentsialiga bog'liq bo'ladi va umumiy holda quyidagicha yoziladi:

$$E = \frac{bE_{oks}^0 + aE_{qayt}^0}{b + a} \quad (3)$$

Bu erda: E_{oks}^0 - oksidlovchi juftini standart potentsiali;

E_{qayt}^0 - qaytaruvchi juftini standart potentsiali;

a, b - stexiometrik koeffitsientlar.

Titrlash egri chiziqlari hisobi

100 ml Fe^{2+} ga 50 ml $KMnO_4$ eritmasi qo'shilganda potentsial hisobini qilamiz. Bunda 50% $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ gacha oksidlanadi, va eritmada faqat 50% Fe^{2+} qolsa kerak. Shuning uchun,

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{50}{50} = 0,77V \text{ bo'ladi.}$$

Titrlash egri chizig'ida $KMnO_4$ ni 0,1 ml etmagan va 0,1 ml ortiqcha bo'lishiga mos keluvchi nuqtalar qiziqish uyg'otadi, chunki ular ekvivalent nuqta oldidagi potentsialni sakrashi qiymatini aniqlaydi. Shuning uchun boshlang'ich 99.9 ml $KMnO_4$ qo'shilganda potentsial qiymatini aniqlaymiz. Shu paytda Fe^{2+} ni 99.9% titrlangan bo'lib, 0.1% titrlanmagan bo'lgani uchun potentsial:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,944V$$

Endi potentsial sakrashini oxiridagi potentsial qiymatini, ya'ni 100.1 ml permanganat eritmasi qo'shilgandagini topamiz. Bu miqdordan Fe^{2+} ni oksidlanishiga 100 ml sarflanadi, ya'ni $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ gacha qaytariladi, MnO_4^- holida esa 0.1 ml ortiqcha miqdori qoladi, demak, $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$ nisbati 1:100 bo'ladi va juftning potentsiali:

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,1 \cdot [H^+]}{100}$$

Agar eritmada H^+ ionlarini konsentratsiyasi 1 g-ion/ga teng bo'lsa, unda:

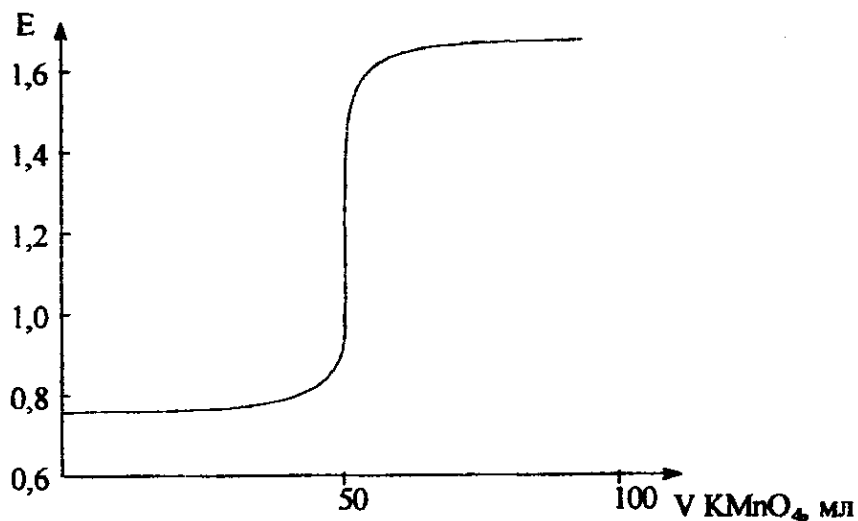
$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,1}{100} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot (3) = 1,4751V$$

Titrlashni bu oralig'ida potentsial sakrashi $1,475 - 0,944 = 0,531$ ga teng bo'ladi.

Endi (3) tenglamadan foydalanib, ekvivalent nuqtadagi potentsialni hisoblaymiz:

$$E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{5 + 1} = 1,387V$$

Olingan natijalardan foydalanib, Fe^{2+} ni permanganat bilan titrlash egri chizig'ini tuzamiz.



Grafikdan ko'rinib turibdiki, redoksimetriyada titrlash egri chizig'i neytrallash usuli egri chiziqlariga o'xshash.

Titrlash sakrashining qiymati konsentratsiyaga proporsional bog'liq. Demak, eritma qanchalik suyultirilgan bo'lsa, shunchalik sakrashi qiymati kichik bo'ladi.

Redoksimetriyada indikatorlar nazariyasi

Avval aytib o'tganimizdek, oksidlanish-qaytarilish titrlashda indikatorsiz ham titrlash mumkin. Jumladan, kislotali muhitda permanganat bilan titrlanganda titrantni binafsha-pushti rangi Mn^{2+} gacha qaytarilib, rangsizlanadi. Ekvivalent nuqtadan keyin, qaytaruvchi butunlay titrlanib bo'lganidan so'ng, permanganatning ortiqcha bir tomchisidan eritma och pushti rangga kiradi va undan ekvivalent nuqta aniqlanadi. Qaytaruvchilarni yod eritmasi bilan ham indikatorsiz titrlash mumkin. Bunda J_2 ning qaytarilib J^- ga o'tishi natijasida yod eritmasining to'q qo'ng'ir rangi yo'qolib ketadi. Lekin, analiz natijalari permanganatometriyaga nisbatan aniqligi kamroq, chunki yodning rangi permanganatnikidek to'q emas va ekvivalent nuqtani aniqlash qiyin. Shuning uchun redoksimetriyada ko'pincha indikator qo'llaniladi. Redoksimetriyada o'z ta'siriga qarab indikatorlar ikki turga bo'linadi:

1) Oksidlovchi yoki aytaruvchi bilan reaksiyaga kirishib, o'z rangini o'zgartiruvchi indikatorlar. Masalan, temir (3) ni titrlaganda indikator sifatida CNS^- (rodanid) ni qo'llash mumkin va Fe^{3+} ionlari bilan qizil kompleks hosil qiladi

$[\text{FeCNS}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+$ va boshq. Yoki J_2 eritmasi bilan titrlaganda indikator sifatida yod bilan ko'k rang beruvchi kraxmal qo'llaniladi.

2) Oksidovchi bilan ham, qaytaruvchi bilan ham reaksiyaga kirishmaydigan indikatorlar. Lekin, titrlash jarayonida, ma'lum potentsialga etganda ularning o'zlari yoki oksidlanadi yoki qaytariladi. Bunday indikatorlar oksidlanish-qaytarilish yoki redoks-indikatorlar deb ataladi. Ular qaytar tarzda oksidlana oladigan yoki qaytarila oladigan moddalar bo'lib, ularning oksidlangan va qaytarilgan shakllari turli rangga egadir.

Redoks indikatorlari ham, kislota-asosli indikatorlarga o'xshab o'z ranglarini ma'lum potentsiallar oralig'ida o'zgartiradilar, ya'ni har qanday redoks indikator ham o'z rang o'zgarish sohasiga ega. Bu rang o'zgarish sohasini quyidagi formula bo'yicha hisoblash mumkin:

$$pT = E_{ind}^o \pm \frac{0,058}{n}$$

Bu erda: $pT = -\lg T$ - rang o'zgarish sohasi;

E^o - indikatorning standart potentsiali;

n - elektronlar soni.

Difenilamin indikator misoli $E^o = 0,766$, $n=2$ o'zgarish sohasini hisobini ko'rib chiqamiz.

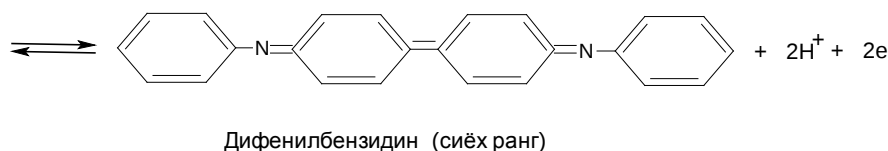
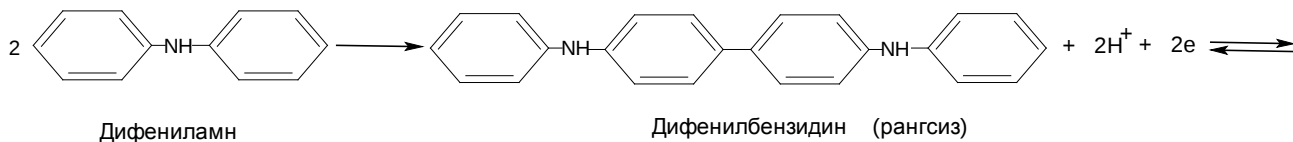
$$E_1 = 0,56 + \frac{0,058}{2} = 0,79\text{v}$$

$$E = 0,76 - \frac{0,058}{2} = 0,73\text{v}$$

Demak, difenilaminni rang o'zgarish sohasi 0,73 - 0,79V oralig'ida ekan.

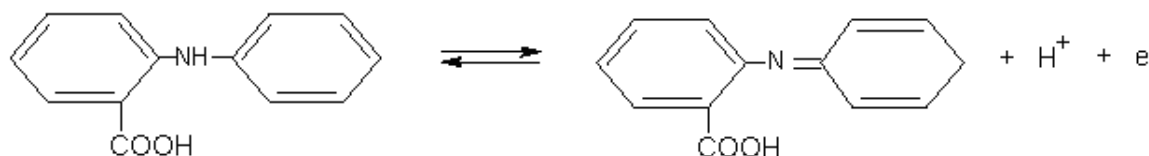
Ko'p qo'llaniladigan redoks indikatorlarga misollar

Difenilamin boshida qaytmas difenilbenzidingacha oksidlanadi, u esa keyinchalik qaytar siyoxrang difenilbenzidingacha oksidlanadi.



N-fenilantronil kislota $E^o=1,08\text{V}$

Rang o'zgarishi rangsizdan qizil binafsha rangga



Redoksimetriyada indikator tanlash

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida indikator tanlash xuddi kislota-asosli indikatorlarga o'xshash indikatorni rang o'zgarish sohasini hisobga olgan holda amalga oshiriladi. Agar indikatorning rang o'zgarish sohasi egri chiziqdagi potentsial sakrashi oraliq'iga mos tushsa, bu indikatorlarni titrlash uchun qo'llash mumkin.

Tayanch so'z va iboralar

1. Redoksimetriya egri chiziqlari
2. Potentsial sakrashi
3. Reaksiyaga kirishuvchi indikatorlar
4. Kraxmal
5. Rodanid
6. Redoks-indikatorlari
7. Difenilamin
8. N-fenilantronil kislota

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Redoksimetriya egri chiziqlari uchun hisoblash formulalarining kelib chiqishi
2. Titrlash egri chiziqlarining hisobi
3. Redoksimetriya egri chiziqlari
4. Redoksimetriyada indicatorsiz titrlash
5. Indikatorlar nazariyasi
6. Indikatorlarning rang o'zgarish sohasini hisoblash
7. Redoks indikatorlarga misollar
8. Redoksimetriyada indikator tanlash.

16-Ma'ruza

Mavzu: Permanganatometriya, yodometriya usullari.

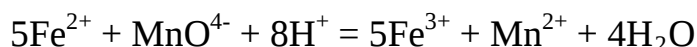
Reja:

1. Permanganatometriya usulining umumiy tavsifi.
2. KMnO_4 eritmasini tayyorlash va saqlash.
3. Permanganat titrini aniqlash. Avtokataliz.
4. Yodometriya usulining umumiy tavsifi.
5. Oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlash.

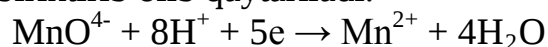
Permanganatometriya usuli permanganat ionlarini kislotali va ishqoriy muhitda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan.

Oksidlanish kislotali muhitda olib borilsa, Mn^{7+} Mn^{2+} gacha qaytariladi. Permanganatni kislotali muhitda yuqori oksidlash qobiliyati, uni yuqori oksidlanish-qaytarilish potentsialiga $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{V}$ ega ekanligi bilan tushuntiriladi.

Misol tariqasida temir (II) ionlarini oksidlanishini ko'rib chiqamiz.



Marganets 5 ta elektron biriktirib olib qaytariladi.



Demak, KMnO_4 ning bu erdagi gramm-ekvivalenti

$$E = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = 31,6 \text{ gr. ga teng bo'ladi.}$$

$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}(\text{OH})_2$ juftining standart potentsiali $+0,59\text{V}$ ga teng. Shuning uchun permanganatni neytral va ishqoriy muhitda oksidlash qobiliyati kislotali muhitga nisbatan ancha kichik.

Bundan tashqari, kislotali muhitda titrlaganda permanganatni binafsha-pushti rangi butunlay rangsizlanadi va ekvivalent nuqtada eritmaning rangi keskin o'zgaradi. Ishqoriy va neytral muhitda to'q qo'ng'ir cho'kma hosil bo'lib, ekvivalent nuqtani topishga halaqit beradi. Ana shu sabablarga ko'ra hajmiy analizda ko'pincha permanganat bilan oksidlash kislotali muhitda olib boriladi.

KMnO_4 eritmasini tayyorlash va uni saqlash

Shuni nazarda tutish kerakki, quruq kristalli KMnO_4 toza bo'lmaydi, uning tarkibida har doim qaytarilish masulotlari, masalan MnO_2 bo'ladi.

Bundan tashqari, permanganat chang bilan birga suvga tushadigan qaytaruvchilar (ammiak, organik moddalar va h.k.) bilan reaksiyaga kirishadi. Shuning uchun tayyorlangan KMnO_4 eritmasini konsentratsiyasi doimo kamayadi va 7-10 kun davomida doimiy qiymatga keladi.

Demak, KMnO_4 dan aniq miqdorda tortib olish yo'li bilan permanganatning titrlangan eritmasini tayyorlab bo'lmaydi. Yana shuni nazarda tutish kerakki, suvdagi ammiak va boshqa organik moddalar bilan bir qatorda, permanganat rezinani, po'kak probkalarni, qog'oz va hokazolarni oksidlaydi. Shuning uchun, permanganat eritmasini ana shunday narsalarga tegizmaslik kerak.

Masalan, KMnO_4 eritmasini qog'oz filtr orqali filtrlash mumkin emas, buning uchun shishadan yasalgan filtrdan foydalaniladi va eritmani shisha sifon orqali boshqa idishga olib, to'q rangli idishlarda saqlash kerak.

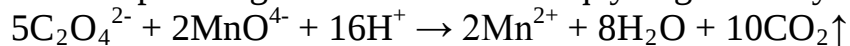
KMnO_4 ning 0.02 N eritmasidan 1 l tayyorlash uchun texnik tarozda 0,63 g KMnO_4 kristallaridan tortib olib, stakanga solinadi va 1 l issiq suv qo'shiladi. Vaqt-vaqti bilan issiq suv qo'shilganda eritma aralashtirilib turiladi va sekin-sekin boshqa to'q rangli idishga quyib olinadi (toki to'liq erib bo'lmaguncha shunday qilinadi). qolgan suvni ham uning ustiga qo'shib, idishning og'zini shisha probka bilan bekitib, eritma qorong'i joyga 7-10 kunga qo'yib qo'yiladi. Bu vaqt o'tgandan so'ng eritma sifon yordamida boshqa to'q rangli idishga qo'yib olinadi yoki shisha filtrdan filtrlanadi va aniqlovchi eritma bilan titrlab, aniq konsentratsiyasi topiladi.

KMnO_4 eritmasining titrini aniqlash

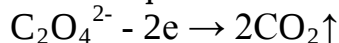
KMnO_4 eritmasining titrini aniqlash uchun turli dastlabki moddalar, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , temir metali va boshqalardan foydalanish taklif etilgan.

Bular ichida eng qulayi $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ va $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dir. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ni suvli eritmadan oson qayta kristallanadi va $240-250^\circ\text{C}$ da quritiladi. Natriy oksalat gigroskopik modda emas, uning tarkibida kristallizatsion suv yo'q va u saqlash bilan o'zgarmaydi, ya'ni barqarordir. Oksalat kislota $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ni tozalash $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ni tozalashdan qiyinroq, lekin u ham gigroskopik modda emas. Lekin oksalat kislota tarkibida ikkita kristallizatsion suvi bor va u havoda kristallizatsion suvini chiqarishi mumkin.

Oksalat ionlarini permanganat bilan titrlashda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionlari quyidagi sxemaga muvofiq oksidlanadi:



Shuning uchun ekvivalentni aniqlashda molyar massa 2 ga bo'linadi.

$$E_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{134}{2} = 67 \text{ gr}$$

$$E_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,06}{2} = 63 \text{ gr}$$

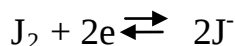
Ularning eritmasini titrlash uchun analitik tarozida aniq tortimni tortib olib, 250 ml o'lchov kolbasida sovuq distillangan suv bilan eritiladi va kolbani belgisiga qadar suyultirib, yaxshilab aralashtiriladi.

KMnO₄ titrini aniqlash uchun titrlash kolbasiga 10 ml oksalat eritmasidan o'lchab olib, ustiga 10-15 ml 10% H₂SO₄ qo'shiladi va 75-80⁰C gacha qizdiriladi va permanganat eritmasi bilan och pushti ranggacha titrlanadi. Permanganatni boshlang'ich tomchilari reaksiyaga sekin kirishadi, Mn²⁺ ionlari hosil bo'lganidan so'ng reaksiya tezlashadi. Bu holda reaksiya mahsuloti bo'lmish Mn²⁺ o'zi katalizator bo'ladi va reaksiyani tezlatadi. Katalizni ushbu turi avtokataliz deyiladi. Shuning uchun permanganat eritmasini birinchi tomchilarini qo'shganda kolbani rangsizlangunicha yaxshilab aralashtirish va keyin titrlashni davom ettirish kerak.

Permanganatometriya usuli analizda keng qo'llaniladi. Permanganat yuqori potentsialga ega bo'lgani uchun (+1.51V) oksidlash, va potentsiali +1.51V dan kichik bo'lgan hamma ionlarni aniqlash qobiliyatiga ega. Usul Fe²⁺, H₂O₂, nitritlarni, karbonatlardagi kaltsiyni, po'lat tarkibidagi marganets va boshq. aniqlashda qo'llaniladi.

Yodometriya usulining umumiy tavsifi

Yodometriya usuli quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga asoslangan:

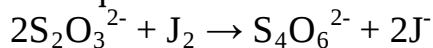


J₂/ 2J⁻ juftining standart potentsiali +0.54V ga teng va oksidlanish-qaytarilish potentsiallari jadvalida o'rtada joylashgan. Shuning uchun yodometriya usuli bilan ham oksidlovchilarni ham qaytaruvchilarni kontsentratsiyasini aniqlash mumkin.

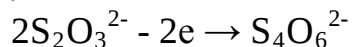
Oksidlanish-qaytarilish potentsiallari +0.54v dan kichik bo'lgan juftlar yod bilan oksidlanadilar va buning asosida qaytaruvchilar aniqlanadi. E⁰>+0,54v juftlar yodni oksidlaydilar va buning asosida oksidlovchilar aniqlanadi.

Qaytaruvchilarni aniqlash

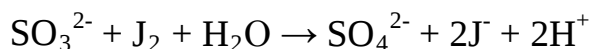
Oksidlanish-qaytarilish potentsiali E⁰=0,09v bo'lgan natriy tiosulfat yod bilan oksidlanib, natriy tetratonat hosil qiladi:

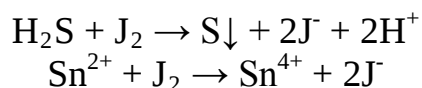


Bunda u 2 ta elektron yo'qotadi:



Yod eritmasi bilan tiosulfatni titrlaganda J₂ ni ortiqcha tomchisi eritmaga och sariq rang beradi. Demak, bu holda ham xuddi permanganatometriyadagi kabi indikator ishlatmay titrlash mumkin. Lekin yodni titrlash oxirida rangi bilinar bilinmas (juda och), bu esa ekvivalent nuqtani aniqlashni qiyinlashtiradi. Shu sababli indikator sifatida yod uchun nihoyatda sezgir bo'lgan indikator kraxmal ishlatiladi va u yod bilan birikib, ko'k rang beradi. Usul bir qator oksidlovchilarni, sulfatlar, arsenatlar serovodorodni, qalayni va boshq. aniqlashga imkon beradi.

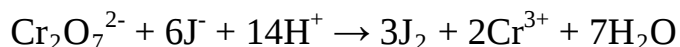




Oksidlovchilarni aniqlash

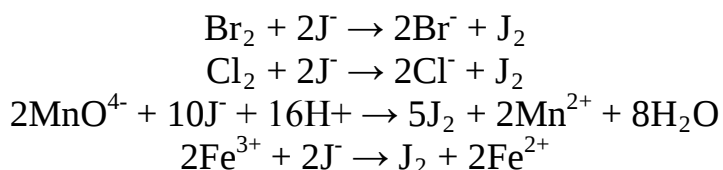
Qaytaruvchilarni aniqlashda J_2 eritmasi bilan titrladik. Demak, oksidlovchilarni titrlashda J^- ionlari (KJ, NaJ va boshq.) bilan titrlash kerak edi. Lekin, bunday titrlab bo'lmaydi, chunki ekvivalent nuqtani aniqlab olish qiyin bo'ladi.

KJ eritmasi bilan oksidlovchini titrlashga misolni ko'rib chiqamiz:



KJ ni har qo'shilgan qismidan J_2 ko'proq hosil bo'ladi, lekin yodni hosil bo'lishi to'xtash paytini aniqlab va reaksiyaning oxirini payqab bo'lmaydi. Kraxmal qo'shilganda (borligida) eritma ko'karaveradi. Shu sababli bu holda o'rin olish usuli qo'llaniladi. Oksidlovchining aniq o'lchangan hajmiga kislotaga va ortiqcha miqdorda KJ eritmasi qo'shiladi va reaksiya tugashi uchun eritma 5 daqiqaga qo'yib qo'yiladi. Reaksiya natijasida oksidlovchiga ekvivalent miqdorda yod hosil bo'ladi, ya'ni qancha oksidlovchi bo'lsa, shuncha yod hosil bo'ladi va u kraxmal ishtirokida tiosulfat bilan ko'k rang yo'qolguncha titrlanadi.

Indikator kraxmal titrlash oxirida qo'shiladi, ya'ni eritma sariq-somon rang bo'lganida qo'shiladi. Bu holda kraxmal ko'karadi, sababi u adsorbtion indikatorligida. Agar kraxmalni eritmada J_2 ko'pligida qo'shsak, ko'p miqdorda yodni kraxmal bilan birikmalari hosil bo'ladi, yod tiosulfat bilan sekinroq reaksiyaga kirishadi va ekvivalent nuqtani o'tkazib yuborish mumkin. Bu usul bilan deyarli hamma standart potentsiali $> +0,54\text{V}$ bo'lgan oksidlovchilarni aniqlash mumkin. Masalan:



Indikator kraxmalning sezgirligini etarli darajada yuqori bo'lgani uchun ekvivalent nuqtani aniq aniqlash mumkin va shuning uchun yodometriya usuli hajmiy analizda aniq usullaridan biri hisoblanadi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Permanganatometriya
2. Katalizator
3. Shisha filtr

4. qayta kristallash
5. Avtokataliz
6. Yodometriya
7. Oksidlovchilarni aniqlash
8. qaytaruvchilarni aniqlash
9. Adsorbtsion indikator.

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Permanganometriya usulining umumiy tavsifi
2. KMnO_4 eritmasini tayyorlash va saqlash.
3. KMnO_4 eritmasini titrini aniqlash
4. Permanganometriya usulining qo'llanilishi
5. Yodometriya usulining umumiy tavsifi
6. Oksidlovchilarni aniqlash
7. Qaytaruvchilarni aniqlash

17-Ma'ruza

Mavzu: Cho'ktirish usuli.

Reja:

1. Cho'ktirish usulining umumiy tavsifi.

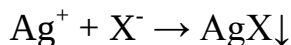
2. Titrlash egri chizig'i hisobi.
3. Cho'ktirish usulida titrlash egri chiziqlari.
4. Indikatorli ekvivalent nuqtani aniqlash usullari.
5. Indikatorsiz ekvivalent nuqtani aniqlash usullari.

Cho'ktirish usulining umumiy tavsifi

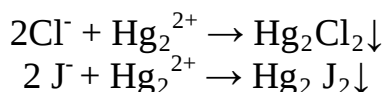
Cho'ktirish usuli reaksiya natijasida kam eriydigan birikmalar hosil bo'lishiga asoslangan. Bu reaksiyalarning ko'pi ma'lum bo'lsa ham hajmiy analizda ularning ba'zilaridagina foydalanish mumkin. Buning uchun bir qator shartlarga rioya qilish kerak, chunonchi:

- 1) Cho'kma amalda erimaydigan bo'lishi kerak.
- 2) Cho'kma etarli darajada tez tushishi kerak, ya'ni o'ta to'yingan eritmalarning hosil bo'lishi yuz bermasligi lozim.
- 3) Titrlash natijalari adsorbtsiya hodisalari ta'sirida noto'g'ri bo'lib chikmasligi kerak.
- 4) Titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash uchun imkoniyat bo'lishi kerak.

Bu talablar hajmiy analizda qo'llanishi mumkin bo'lgan reaksiyalar sonini juda kamaytirib yuboradi. kumush tuzlari bilan cho'kma hosil qilish usullari keng qo'llaniladi (argentometriya):

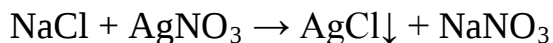


bu erda, X^- - galogenid ionlar (Cl^- , Br^- , J^-) va bu reaksiyaga asoslangan usullar argentometriya deb ataladi. Shu bilan bir qatorda galogenlar qiyin eriydigan simob tuzlari Hg_2Cl_2 , Hg_2J_2 holida cho'ktirish orqali ham aniqlanadi va bu usul merkurometriya deb ataladi.



Titrlash egri chizig'i hisobi

Titrlash egri chizig'ining hisobini qilish uchun quyidagi cho'ktirish reaksiyasini ko'rib chiqamiz:



Masalan, 100 ml 0,1 N NaCl eritmasini 0,1 N AgNO_3 eritmasi bilan titrlaylik ($E_{\text{KAgCl}}=1 \cdot 10^{-10}$)

Titrlash boshida (eritmaga AgNO_3 qo'shmasdan avval) Cl^- ionlarining eritmadagi konsentratsiyasi NaCl ning umumiy konsentratsiyasiga 0.1 M ga teng bo'ladi, chunki bu kuchli elektrolit. Cl^- ionlarining konsentratsiyasini manfiy logarifmini pCl bilan belgilab, shunday yozish mumkin:

$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg 10^{-1} = 1$$

90 ml AgNO_3 qo'shilganda, 90% xlor ionlari cho'kmaga tushadi va eritmada 10% qoladi, ya'ni xlorning miqdori 10 marta kamayadi, ya'ni $1 \cdot 10^{-2}$ g-ion/l ga teng bo'lib qoladi. Bunda:

$$pCl = -\lg 10^{-2} = 2$$

99,9 ml $AgNO_3$ qo'shamiz. Xlor ionlarini konsentratsiyasi 10^{-3} g-ion/l bo'ladi.

$$pCl = -\lg 10^{-3} = 3$$

100 ml $AgNO_3$ qo'shilganda hamma xlor ionlarini va kumush ionlarining konsentratsiyalari o'zaro teng bo'ladi va cho'kmaga tushadi.

$$EK_{NaCl} = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

bundan, $pCl = -\lg 10^{-5} = 5$

100,1 ml $AgNO_3$ qo'shamiz. Bunda kumush ionlarining ortiqcha miqdori $AgNO_3$ ning 0,1 ml eritmasidagi Ag^+ ionlarining miqdoriga teng bo'ladi. Xlor ionlarining konsentratsiyasi $NaCl$ dan 0,1 ml ortiqcha qo'shilgan paytda qanday bo'lgan bo'lsa, endi Ag^+ ionlarining konsentratsiyasi ham xuddi shuncha, ya'ni 10^{-4} g-ion/l ga teng bo'ladi.

Bunda:

$$[Cl^-] = \frac{10^{-10}}{10^{-4}}$$

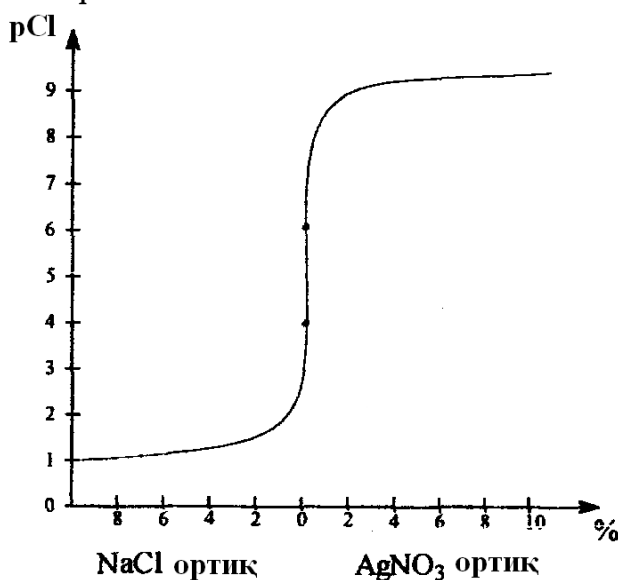
$$pCl = -\lg 10^{-6} = 6$$

101 ml $AgNO_3$ qo'shamiz.

$$pCl = -\lg 10^{-7} = 7 \text{ va h.k.}$$

Cl^- ionlarini Ag^+ ionlari bilan titrlash egri chizig'i

Olingan natijalar asosida " pCl ni kumush miqdori %" koordinatalarida egri chiziqni chizamiz.



Egri chiziqlarning ko'rinishi hajmiy analizning boshqa usullarining egri chiziqlariga o'xshaydi va ekvivalent nuqta pCl 4-6 oralig'ida keskin sakraydi. Titrlash sakrashini qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga to'g'ri

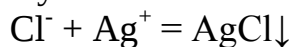
proportsional. Titrlash egri chizig'idagi keskin sakrash cho'kmaning eruvchanlik ko'paytmasi (EK) qiymatiga ham bog'liq.

Qanchalik EK kichik bo'lsa, shunchalik moddaning cho'kish qobiliyati va titrlash sakrashi katta bo'ladi. Jumladan, yod ionlarini shu kontsentratsiyalarda titrlanganda titrlash sakrashi sakkiz birlikka o'zgaradi, chunki $EK_{AgJ}=10^{-16}$ ga teng.

Ekvivalent nuqtani aniqlash usullari

Cho'ktirish usuli bilan titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlashning bir necha usullari bor. Bu usulda ekvivalent nuqtani indikator yordamida va indicatorsiz aniqlash mumkin.

Indicatorsiz titrlash usuli teng loyqalanish usuli 1832 yilda Gey-Lyussak tomonidan taklif etilgan bo'lib, titrimetrik analiz usullaridan birinchisi hisoblanadi. Titrlash jarayonida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi deylik:



ya'ni, xlor ionlari kumush ionlari bilan titrlanadi. Ekvivalent nuqta yaqinida ikkita probirkaga bir necha tomchi titrlanadigan eritmadan solib va probirkalardan biriga NaCl eritmasidan, ikkinchiga esa $AgNO_3$ eritmasi qo'shiladi. Titrlash ikkala probirkada teng loyqalanish bo'lgandan so'ng to'xtatiladi, bu esa ekvivalent nuqtada sodir bo'ladi.

Tiniqlanish nuqtasigacha titrlash

Bu usulda ekvivalent nuqta yaqinida hosil bo'lgan cho'kma reaksiya natijasida koagullanib, ipir-ipir parchalar holida cho'kadi, eritma esa bu vaqtda tiniqlashadi, ya'ni eritma tiniqlashguncha titrlanadi. Ikkala usul ham hajmiy analizning aniq usullaridan biri hisoblanadi, lekin bu usul anchagina serdiqqat ishlashni va etarli malakani talab qiladi. Shuning uchun amalda odatda indikatorlar ishtirokida bajariladigan usullardan foydalaniladi.

Mor usuli

Bu usulda galogenidlarni kumush ionlari bilan titrlaganda indikator sifatida K_2CrO_4 qo'shiladi va u galogen ionlari to'liq cho'kib bo'lganidan so'ng kumush ionlari bilan qizil-g'isht rangli cho'kma hosil qiladi.

0,1 N NaCl eritmasini 0,01 M K_2CrO_4 indikator eritmasi ishtirokida standart $AgNO_3$ eritmasi bilan titrlansin deylik. Bu vaqtda hosil bo'ladigan moddalarning ($AgCl$ va Ag_2CrO_4) har biri uning eritmadagi ionlari kontsentratsiyalari ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasidan ortib ketgandan keyingina cho'ka boshlaydi.

$AgCl$ ning eruvchanlik ko'paytmasi $EK_{Ag}=10^{-10}$ ga teng bo'lgani sababli, $AgCl$ ning cho'kish uchun eritmada Ag^+ ionlar kontsentratsiyasi:

$$[Ag^+] = \frac{EK_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ g-ion/l}$$

Endi Ag_2CrO_4 ning cho'ka boshlanishi uchun Ag^+ ionlarining konsentratsiyasi qanday bo'lishi kerakligini hisoblab topamiz.

$$EK_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-13}$$

Bundan:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{EK_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{10^{-2}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion/l}$$

Demak, eritmada Ag^+ ionlarining konsentratsiyasi kamroq (10^{-9} g-ion/l) bo'lganda ham AgCl cho'kmasi oldinroq cho'ka boshlaydi va $[\text{Ag}^+] = 10^{-5}$ ga etganda Ag_2CrO_4 cho'ka boshlaydi va u titrlanayotgan aralashmani qizil-g'isht rangga bo'yaydi.

$EK_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$ dan $[\text{Cl}^-]$ ionlarining shu paytdagi konsentratsiyasini hisoblab topish qiyin emas:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{EK_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-10}}{1,05 \cdot 10^{-5}} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/l}$$

Cl^- ionlarining yuqorida topilgan konsentratsiyasiga to'g'ri keladigan pCl qiymati $\text{pCl} = -\lg 9,5 \cdot 10^{-6} = 5,03$ ga teng bo'lib, bu titrlash egri chizig'idan keskin sakrash sohasining ichida (4-6) yotadi.

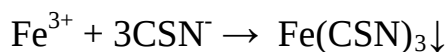
Bu hol berilgan indikatorni titrlash uchun qo'llash mumkinligini ko'rsatadi.

Usulning kamchiliklari:

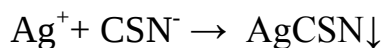
1. Usul galogen ionlarini faqat kumush ionlari bilan titrlashga imkon beradi (teskarisi mumkin emas).
2. Titrlashni faqat neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda olib borish mumkin.
3. Titrlashga boshqa begona ionlar halaqit beradi. Ushbu keltirilgan kamchiliklar Mor usulining qo'llanilishini keskin chegaralab qo'yadi.

Folgard usuli

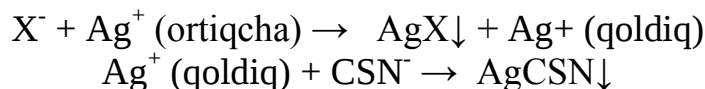
Bu usulda indikator sifatida CNS^- ionlari bilan qizil rangli kompleks hosil qiluvchi Fe^{3+} ionlari qo'llaniladi.



Shu bilan bir vaqtda CSN^- ionlari Ag^+ ionlari bilan birikib, cho'kma hosil qiladi.



Bu esa kumush ionlarini KCSN yoki NH_4CSN standart eritmasi bilan Fe^{3+} indikator ishtirokida qizil rang hosil bo'lgancha titrlashga imkoniyat beradi. Galogenid ionlarni Ag ni ortiqcha miqdorini qo'shib teskari titrlash orqali ularning cho'kkanidan keyin aniqlash mumkin.



Bu usul Mor usuliga qaraganda ancha tanlovchan va cho'ktirish usulida asosan Ag^+ va galogenid ionlarni aniqlashda qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Argentometriya
2. Merkurometriya
3. Teng loyqalanish usuli
4. Tiniqlanish nuqtasi
5. Mor usuli
6. Folgard usuli

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Cho'ktirish usulining asoslari
2. Titrlash egri chizig'i hisobi
3. Cho'ktirish usulining titrlash egri chizig'i
4. Ekvivalent nuqtani aniqlashni indikatorsiz usuli, teng loyqalanish usuli.
5. Tiniqlanish nuqtasigacha titrlash, kamchiliklari.
6. Indikatorli titrlash usullari, Mor usuli.
7. Indikator tanlash usullari
8. Folgard usuli bilan titrlash.

18-Ma'ruza

Mavzu: Kompleks hosil qilish usuli.

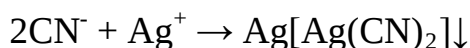
Reja:

1. Kompleks hosil qilish usulining asoslari
2. Kompleksonlar, ularning tuzilishi va hosil bo'lishi
3. Kompleksonometriya indikatorlari
4. Metallarning kompleksonometriya usuli bilan aniqlash
5. Suvning umumiy qattiqligini aniqlash.

Kompleks hosil qilish reaksiyalari bo'yicha titrlash chegaralanib qo'llanilgan va CN^- , F^- va boshqa shu kabi noorganik kompleks hosil qiluvchilar qo'llanilgan. Ularni qo'llash uchun reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi kerak edi:

1. Reaksiyalar tez va stexiometrik ketishi kerak.
2. Ekvivalent nuqtani aniqlash imkoniyati bo'lishi kerak.

Tsianidlar bilan kumush tuzlari titrlangan:

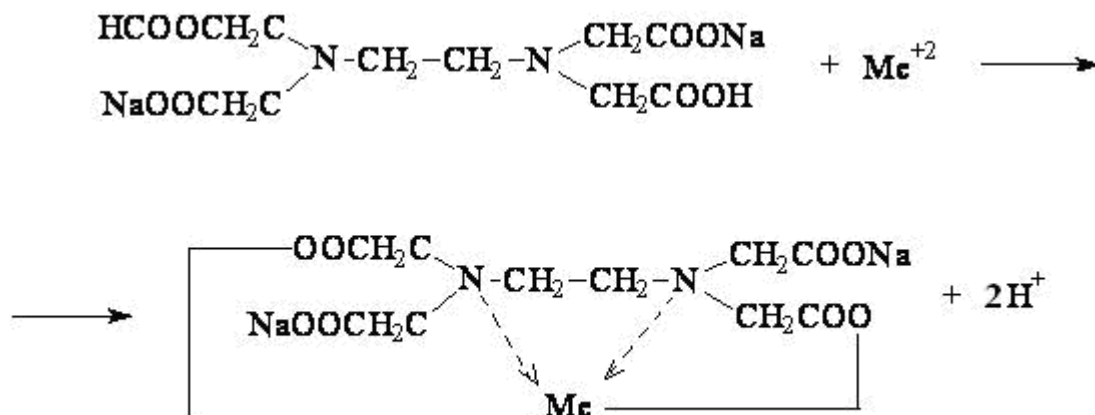


Bunda loyqani hosil bo'lishi ekvivalent nuqta hisoblanadi. Kompleks hosil qilish usuli bilan indikator sifatida alizarinni qo'llab alyuminiy, toriy va sirkoniy ionlarini aniqlash mumkin.

Organik kompleks hosil qiluvchilar, jumladan, aminokarbon kislotalar va ularning tuzlari - kompleksonlar qo'llanishi bilan usul keng qo'llana boshladi va keyinchalik kompleksonometriya usuli deb atala boshladi.

Kompleksonlar ichida etilendiaminotetra sirka kislotasining ikkita natriyli tuzi, ya'ni komplekson-III analizda keng qo'llaniladi (texnik nomlanishi - Trilon-B).

Komplekson-III ko'pchilik metall ionlari bilan komplekslar (ichki kompleks birikmalar) hosil qiladi. Bunda metallar ionlar karboksil guruhdagi vodorod atomlari bilan o'rin almashinadi, azot atomlari esa koordinatsion bog' hosil qiladilar. Natijada barqaror qisqichsimon kompleksonlar (xelatlar) hosil bo'ladilar.



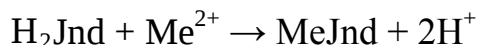
Har xil sharoitda metallni ligandga nisbati 1:1 bo'lgan kompleks birikmalar hosil bo'ladilar. Bu degani, agar uch valentli metall reaksiyaga kirishsa, ikki vodorod

atomidan tashqari, yana bir natriy atomi ham o'rin almashadi, agar to'rt valentli metall bo'lsa, unda ikkita natriy atomi ham va x.k.

Reaksiya natijasida ikki vodorod ioni ajraladi, bu esa kislotali muhitni beradi, shuning uchun pH muhiti kompleks hosil qilishda katta ahamiyatga ega.

Kompleksonometrik titrlash usulida metall xrom indikatorlari qo'llaniladi. Ular organik bo'yoqlar bo'lib, o'zlari bir rangga, metallar bilan kompleks hosil qilish reaksiyasida esa boshqa rangga ega.

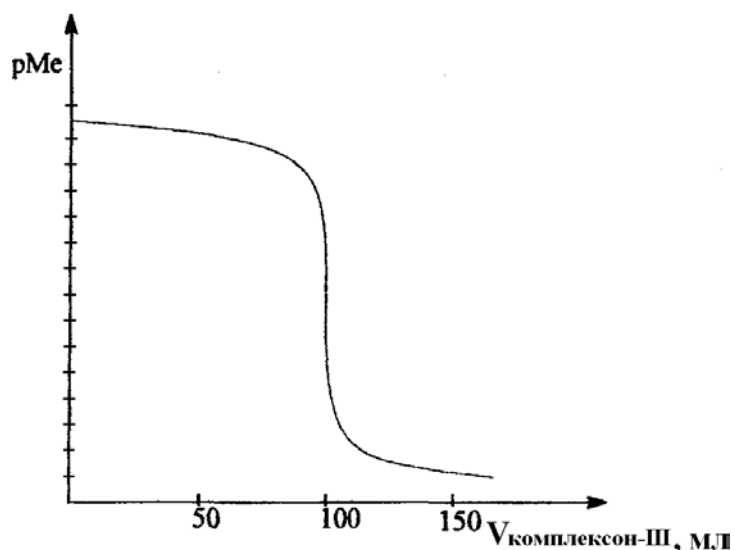
Masalan, erioxrom qorasi (EXCh-T) indikator o'z rangini quyidagi sxemaga muvofiq o'zgartiradi:



pHq7-11 bo'lganda ko'pchilik metall ionlar indikator bilan qizil rangli komplekslar hosil qiladilar (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} va boshqalar). Lekin bu komplekslar metallarning komplekson-III bilan hosil qilgan komplekslaridan beqaror bo'lgani uchun titrlash vaqtida metall ionlari komplekson-III bilan rangsiz komplekslar hosil qiladilar, eritmada esa indikatorning erkin molekullari holadi va ular ko'k rangga bo'yaladi.

Demak, metall ionlari titrlaganda eritmaga mos keluvchi bufer aralashma qo'shiladi va hosil bo'lgan qizil rangli eritma ko'k rangga kirguncha komplekson-III bilan titrlanadi.

Bu usulda ham indikator tanlash uchun “ $-\lg[\text{Me}]=\text{pMe}$ - titrlashga sarflangan komplekson-III miqdori” koordinatalarida egri chiziqli tuziladi.



Boshqa usullardagi kabi, indikator shunday tanlanadiki, uning rang o'zgarish sohasi grafikdagi titrlash sakrashiga mos tushishi kerak.

Kompleksonometriya qo'llanishiga misollar

Bu usul, yuqorida aytib o'tganimizdek, kuchsiz ishqoriy muhitda ko'pchilik metallarning aniqlanishiga imkoniyat beradi. Yuqoriroq ishqoriy muhitlarda $\text{pH} > 13$ bo'lganda, bu metallar gidroksidlar cho'kmasini hosil qiladilar, Ca^{2+} dan tashqari, u esa indikator - mureksid ishtirokida titrlanadi. Demak, muhit pH ini va indikatorni to'g'ri tanlab, ko'pchilik metallarning ionlarini aniqlash mumkin.

Kompleksonometriya usulining qo'llanilishiga keyingi keng tarqalgan usul - suvning umumiy qattiqligini aniqlashdir.

Karbonat (yoki vaqtinchalik) qattqlik va uni aniqlash usullari bilan avval tanishdik. Suvning tarkibidagi xloridlar, kaltsiy va magniyni nitratlari doimiy qattqlikni ifodalaydi. Vaqtinchalik va doimiy qattqlikning yig'indisi umumiy qattqlikni tashkil etadi.

Kompleksonometrik titrlash usuli bilan umumiy qattqlik aniqlanadi.

Aniqlash kuchsiz ishqoriy muhitda indikator erioxrom qorasi ishtirokida olib boriladi va komplekson-III eritmasi bilan vino-qizil rangdan ko'k rangga o'tguncha titrlanadi.

Vaqtinchalik qattqlikni neytrallash usuli bilan umumiy qattqlikni kompleksonometrik usul bilan aniqlab, umumiy va vaqtinchalik qattqlikni ayirmasidan doimiy qattqlik hisoblanadi.

Umumiy qattqlikni kompleksonometrik usul bilan aniqlash keng tarqalgan bo'lib hamma korxona, ilmiy va boshqa laboratoriyalarida qo'llaniladi.

Tayanch so'z va iboralar

1. Kompleksonlar
2. Kompleksonometriya
3. Trilon-B
4. Metalloxrom indikatorlari
5. Erioxrom qorasi
6. Mureksid
7. Suvning umumiy qattqligi
8. Suvning doimiy qattqligi

Mustaqil tayyorlanish uchun savollar

1. Kompleks hosil qilish usulining asoslari.
2. Kompleksonlar, tuzilishi va kompleks hosil qilish.
3. Kompleksonometriyada indikatorlar nazariyasi
4. Titrlash egri chiziqlari va indikator tanlash.
5. Kompleksonometriyada metall ionlarni aniqlash.
6. Suvning umumiy qattiqligini aniqlash
7. Suvning doimiy qattiqligini aniqlash

Adabiyotlar

1. Vasilev V.P. "Analiticheskaya ximiya" 1-2 tom. - M.: Ximiya, 1989 y.

2. Alekseev V.N. "Yarimmikrometod usuli bilan ?ilinadigan kimyoviy sifat analizi kursi". - M.: Ximiya, 1972 y.
3. Alekseev V.N. "Mi?doriy analiz". - M.: Ximiya, 1972 y.
4. Kreshkov A.M. Osnovo` analiticheskoy ximii, 1-2 tom., M.: Ximiya, 1965 y.
5. Mirkomilova M.S. "Analitik kimyo". - Toshkent, O'zbekiston, 2001 y.
6. Mirkomilova M.S. "Analitik kimyo". - Toshkent, O'zbekiston, 2003 y.
7. Fayzullaev A. Analitik kimyo asoslari.-T.A.Qodiriy nomidagi xalq merosi nashriyoti,2003.
8. <http://www.xumuk.ru>. Sayt o ximii dlya ximikov
9. Zolotov Yu.A., Doroxova E.N., Fadeeva V.I. va boshkalar. Osnovo` analiticheskoy ximii. V.2 kn Pod red.Yu.A.Zolotova.-M.Vo`sshaya shkola,1999.
10. Yu.Ya.Xaritonov, A.N. Yunusxo'jaev, A.A. Shabilalov, S.D.Nasirdinov "Analitik kimyo" Toshkent, "Fan" 2008y
11. Xaritonov Yu.Ya. Analiticheskaya ximiya. Obhie teoreticheskie osnovo`. Kachestvenno`y analiz. Kn.1, M.: Vo`sshaya shkola. 2001.615 str.<http://www.Chemport.ru>.

