

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI
O‘RTA MAXSUS KASB-HUNAR TA‘LIMI MARKAZI**

A.SH. GIYASOV, M.A. ZIYAYEVA, SH.F. XODJAYEV

KIMYOVIIY ANALIZ

*Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi tomonidan
kasb-hunar kollejlarining o‘quvchilari uchun
o‘quv qo‘llanma sifatida tavsiya etilgan*

«Faylasuflar» nashriyoti
Toshkent — 2014

UO‘K: 54(075)

KBK: 24.4

G 54

Giyasov A.Sh.

G 54 Kimyoviy analiz: kasb-hunar kollejlari uchun o‘quv qo‘llanma / A. Sh. Giyasov, M.A. Ziyayeva, Sh.F. Xodjayev; O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi; O‘rta maxsus kasb-hunar ta’limi markazi. — Toshkent: «Faylasuflar» nashriyoti, 2014. — 208 b.

UO‘K: 54(075)

KBK: 24.4

Ushbu o‘quv qo‘llanma kasb-hunar kollejlarining kimyoviy analiz dasturi asosida tuzilgan va unda mazkur fanning nazariy asoslari hamda hozirgi materiallarni e’tiborga olib yozilgan.

O‘quv qo‘llanma uch bobdan iborat bo‘lib, birinchi bob miqdoriy analizning kimyoviy usullariga bag‘ishlangan. Ikkinchi va uchinchi boblar hajmiy va miqdoriy analizning zamonaviy fizik-kimyoviy analiz usullariga bag‘ishlangan bo‘lib, ularda analizning elektrokimyoviy, optik va xromatografik usullari keng yoritib berilgan.

Taqrizchilar:

B.SH.Akromov — Neft va gaz fakultetining ilmiy-uslubiy kengash raisi, dotsent;

B.O.Obidov — ToshDTU «Neft va gaz» fakulteti, NGQIT kafedrasining dotsenti, t.f.n.;

Z.Smanova — O‘zbekiston Milliy universiteti Kimyo fakulteti «Umumiy, noorganik va analitik kimyo» kafedrasining dotsenti, k.f.n.

SO‘ZBOSHI

Kimyoviy analiz fani boshqa fanlar qatori yirik fanlardan biri hisoblanadi. Shu bilan bir qatorda bu fan kundalik amaliy ishlar bilan ham chambarchas bog‘langan. Kimyoviy analiz ma‘lumotlari bo‘lmasa, xomashyo yoki mahsulot tarkibidagi asosiy komponentlar va qoldiqlar miqdori haqida tasavvurga ega bo‘lish mumkin bo‘lmaydi. Iqtisodiy va boshqa zarur masalalarni hal qilishda ham kimyoviy analiz natijalari talab qilinadi.

Ushbu o‘quv qo‘llanma kasb-hunar kollejlarining kimyoviy analiz dasturi asosida tuzilgan bo‘lib, unda mazkur fanning nazariy asoslari hozirgi ilg‘or pedagogik g‘oyalar hamda materiallarni e‘tiborga olib yozilgan.

O‘quv qo‘llanma uch bobdan iborat bo‘lib, birinchi bob miqdoriy analizning kimyoviy usullariga bag‘ishlangan. Unda kimyoviy analizni bajarishda muhim ahamiyatga ega bo‘lgan bufer aralashmalar, ularning tarkibi, turlari va ta’sir mexanizmi tushuntirilgan. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarga katta ahamiyat berilgan. Gravimetrik va titrimetrik analiz nazariyalari keng yoritilgan.

O‘quv qo‘llanmaning ikkinchi va uchinchi boblari hajmiy analiz va miqdoriy analizning zamonaviy fizik-kimyosiz analiz usullariga bag‘ishlangan bo‘lib, ularda analizning elektrokimyoviy, optik va xromatografik usullari keng yoritib berilgan.

Har qaysi bobning oxirida o‘z-o‘zini sinab ko‘rish uchun qo‘shimcha savollar keltirilgan. Ular ushbu bob materiallarini o‘zlashtirishda yordam beradi.

Muallif o‘quv qo‘llanma qo‘lyozmasini ko‘rib chiqib, o‘zlarining qimmatli maslahatlarini bergan dotsent Z. Smanova va dotsent B.O.Obidovga o‘zining chuqur minnatdorchiligini bildiradi.

KIRISH

Kimyoviy analiz muhim nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Deyarli barcha kimyo qonunlari kimyoviy analiz usullari yordamida topilgan. Turli materiallar, buyumlar, minerallar, Oy tuprog'i, uzoq sayyora va boshqa osmoniy jismlar hamda ularning tarkiblari kimyoviy analiz usullari orqali aniqlangan. Davriy sistemadagi bir qator elementlar (argon, germaniy va b.) ham aniq analitik usullar orqali topilgan.

Kimyoviy analiz umumiy, anorganik, organik va fizik-kimyofanlari kabi mustaqil fanlar qatorida o'rganiladi.

Kimyoviy analiz fanining vazifasi moddalarning va ular aralashmalarining kimyoviy tarkibini (atom, molekula), ularning ichki tuzilishini aniqlashga yordam beradigan kimyoviy analiz usullarini ishlab chiqish hamda nazariy jihatdan asoslashdan iboratdir. Analiz qilishdan avval moddani identifikatsiya qilish, ya'ni uning sifat tarkibini aniqlash masalasi hal qilinadi, so'ngra moddaning miqdoriy tarkibini aniqlashga o'tiladi.

Kimyoviy analiz moddaning kimyoviy tarkibi, miqdori va uning tuzilishini aniqlash usullari haqidagi fandir. Uning vazifasi kimyo fanining nazariy asoslarini keng miqyosda o'rganish asosida analizning yangi usullarini ishlab chiqish va ularni amalda tatbiq etishdan iborat.

Kimyoviy analizning nazariy asoslarini tabiat qonunlari, jumladan, D.I. Mendeleevning davriy qonuni, modda massasi va energiyaning saqlanish qonuni, modda tarkibining doimiylik qonuni va massalar ta'siri qonunlari tashkil etadi.

Kimyoviy analiz fizika, organik kimyo, anorganik kimyo, fizik va kolloid kimyo, elektrokimyo, kimyoviy termodinamika, eritma nazariyalari, informatika nazariyasi va boshqa ko'pgina fanlar bilan chambarchas bog'langan.

Biror moddaning tabiatini va uni tashkil etgan elementlarning miqdorini aniqlash uchun oldin uning sifat tarkibi, so'ngra moddaning miqdoriy tarkibi aniqlanadi. Shunday qilib, kimyoviy analiz sifat va miqdoriy analizlarga bo'linadi.

Kimyoviy analiz kriminalistikada ham keng qo'llaniladi. U arxeologiyada, dunyo okeani va atmosferasini o'rganishda, yangi kosmik apparatlar yaratishda, quyosh sistemasidagi planetalarning

atmosferasini va tuprog'ining tarkibini o'rganishda muhim ahamiyat kasb etadi.

Qurilish materiallarining asosi hisoblangan silikatlar va qovushtiruvchi moddalar murakkab kimyoviy tuzilishga ega va tarkibida SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O va boshqalar bo'ladi. Shuning uchun ularni analiz qilishda kimyoviy analiz kompleks usullardan foydalaniladi. Ulardan qanday mahsulot ishlab chiqarish mo'ljallanganiga qarab xomashyo tarkibi o'zgartiriladi. Mineral xomashyo tekshirilganda uning asosiy komponentlari miqdoriy aniqlanadi. Masalan, deraza oynalari ishlab chiqarishda xomashyo tarkibida FeO va Fe_2O_3 ning miqdori 0,1% dan oshmasligi kerak, aks holda shisha sariq yoki yashil rangli bo'lib qoladi.

Kimyoviy analiz qo'lda, avtomatlashtirilgan (yarim avtomat) va avtomatik usullarda bajariladi. Hozirgi vaqtda ishlab chiqarishda, asosan, kompleks avtomatlashtirilgan texnologiyalarda avtomatik analiz usulidan foydalanilmoqda.

Atrof-muhitni muhofaza qilishda kimyoviy analizning ekspress usullaridan foydalaniladi. Masalan, suvda va havoda zaharli aralashmalar paydo bo'lganda darhol uni yo'qotish va oldini olish talab qilinadi. Yadro reaksiyalari, oziq-ovqatlar va boshqalar o'rganilayotganda tezlik bilan analiz o'tkazish kerak bo'ladi.

Kimyoviy nazoratni avtomatik usulda bajarish inson mehnatini yengillashtiradi, mahsulot tannarxini arzonlashtiradi, mahsulot ishlab chiqarilishining uzluksiz nazorat qilib turilishini va ishlab chiqarishning texnologik parametrlari bir xil me'yorda saqlanishini ta'minlaydi yoki kerakli yo'nalishga o'zgartiradi.

Fizik-kimyoviy analiz usullari kimyoviy reaksiyalar vaqtida sodir bo'ladigan fizikaviy o'zgarishlarni aniqlashga asoslangan. Masalan, kolorimetrik analizda tekshirilayotgan modda tarkibidagi ion va molekulalar rangli eritmada o'tganda qaysi nurning yutilishiga qarab modda tarkibi haqida fikr yuritiladi. Xromatografik analizda modda tarkibidagi ionlar kolonkadagi adsorbentga turlicha yutilishi va rangi bir-biridan ajralishiga qarab tekshirilayotgan moddada qanday ionlar borligi aniqlanadi. Analizning fizikaviy va fizik-kimyoviy usullari aniqlik darajasidan tashqari turli xil asboblarda yordamida bajarilishi bilan ham kimyoviy analizdan farq qiladi.

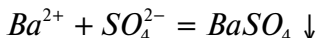
I bob. SIFAT ANALIZI

1.1. Sifat analizining asoslari

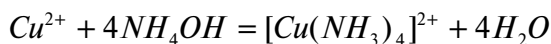
Anorganik moddalarni sifat analizi qilishning asosiy vazifasi tekshirilayotgan moddaning kimyoviy tarkibini va undagi kation hamda anionlarni aniqlashdan iborat. Sifat analizi ham kimyoviy, fizikaviy hamda fizik-kimyoviy usullar bilan olib boriladi.

Sifat analizi kimyoviy usulda olib borilganda tekshirilayotgan moddada borligi taxmin qilingan komponent (atom, ion, molekula) dastlab har xil kimyoviy usullar bilan boshqa birikmaga o'tkazilib, cho'kmaga tushiriladi, rangli eritma hosil qilinadi, gaz ajratib chiqaradi (va boshqalar). So'ngra shular tarkibidan tekshirilayotgan komponent aniqlanadi.

Masalan, tekshirilayotgan eritmada SO_4^{2-} ionini topish uchun u dastlab BaSO_4 ko'rinishda cho'kmaga o'tkaziladi, hosil bo'lgan cho'kma BaSO_4 HNO_3 da ham erimaydi, shuning uchun tekshirilayotgan eritmaga HNO_3 va BaCl_2 qo'shiladi. Bunda SO_4^{2-} ionini bilan quyidagi reaksiya boradi:



Agar Cu^{2+} borligi taxmin qilingan eritmaga NH_4OH eritmasidan ortiqcha miqdorda qo'shsak, eritma ko'k rangga kiradi, kompleks tuz hosil bo'ladi:



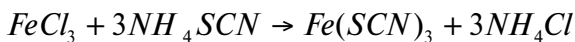
Demak, Cu^{2+} kationini NH_4OH eritmasi yordamida aniqlash mumkin.

1.2. Analitik reaksiyalar

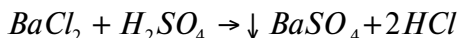
Eritmalarda ionlarni topish uchun kuzatilishi oson bo'lgan tashqi effekti o'zgarishi bilan (masalan, eritma rangining o'zgarishi, cho'kma tushishi yoki erishi, gaz chiqishi) boradigan reaksiyalar qo'llaniladi. Bunda ro'y beradigan kimyoviy o'zgarishlar **analitik reaksiyalar** deb ataladi.

Analitik reaksiyalarning haqiqatda sodir bo'layotganligini ko'rsatuvchi tashqi effektli reaksiyalarga misollar keltiramiz:

a) eritma rangining o'zgarishi:



b) cho'kma tushishi (yoki erib ketishi):



Bunda oq kristall cho'kma $BaSO_4$ hosil bo'ladi.

d) gaz ajralib chiqishi:



Analizni bajarishda ta'sir ettiriladigan moddaning miqdoriga va ishlatiladigan eritmalarining hajmiga qarab, qo'llaniladigan usullar makro, yarimmikro, mikro, ultromikro va submikro usullariga bo'linadi (*1-jadval*).

1-jadval

Kimyoviy analizda qo'llaniladigan usullar

Usullar	Moda miqdori, g	Eritma hajmi, sm^3 , ml
Makro-	0,1–1,0	1,0–10
Yarimmikro-	0,01–0,1	0,1–1,0
Mikro-	0,001–0,01	0,01–0,1
Ultramikro-	10^{-6} – 10^{-9}	10^{-3} – 10^{-4}
Submikro-	10^{-9} – 10^{-12}	10^{-4} – 10^{-6}

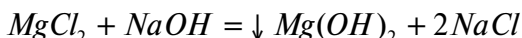
Kimyoviy analiz yarimmikro usulda bajarilganda reaktivlar oz sarflanadi, tajriba kichik hajmli idishlarda (probirkalarda) o'tkaziladi. Cho'kmalarni eritmadan ajratish uchun sentrifugadan foydalaniladi, qizdirish mikrohammomda, bug'latish esa chinni kosachalarda gorelka alangasida isitish orqali o'tkaziladi. Bunda reaktivlar tejaladi va umuman analiz o'tkazish qulay bo'ladi. Agar analiz to'g'ri bajarilsa, yarimmikro usul juda aniq natijalar beradi. Shuning uchun moddalarni sifat jihatidan kimyoviy analiz qilishda, asosan, yarimmikro usuldan keng foydalaniladi.

Sifat va mikdoriy analizning mikro- va yarimmikro usullarida analitik effekt ko'z bilan kuzatilsa, mikro-, ultramikro- va submikro usullarda maxsus asboblari: lupa yoki mikroskop, mikro-tarozi, mikrobyuretkalar va boshqalardan foydalaniladi.

1.2.1. Analitik reaksiyalarning asosiy turlari

Analitik reaksiyalar kimyoviy jarayonlar bo'lib, elementlarni ajratish, topish va miqdorini aniqlash uchun foydalaniladi. Kimyoviy o'zaro ta'sirlanish xarakteriga qarab analitik reaksiyalar ham almashinish, biriktirib olish, parchalanish, ajratish, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga bo'linadi. Analiz uchun ko'pincha almashinish reaksiyalaridan foydalaniladi. Misollar:

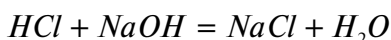
a) cho'ktirish, ya'ni geterofazali reaksiyada qattiq faza – cho'kma hosil bo'ladi:



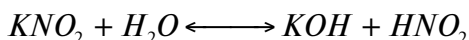
Bu reaksiyaning teskarisi – cho'kmaning erishi:



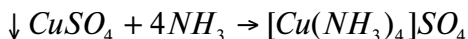
b) neytrallash reaksiyasi, ya'ni kislotaga va asoslar orasida boradigan reaksiyalarda tuz va suv hosil bo'ladi:



d) gidrolizlanish reaksiyasi, ya'ni moddaning suv bilan o'zaro reaksiyaga kirishishi:



Biriktirish reaksiyalaridan analitik kimyoda keng foydalaniladigan kompleks hosil qilish reaksiyasidir. Kompleks modda ikkita yoki ko'proq oddiy birikmalarning assotsilanishi (birikishi) natijasida hosil bo'ladi. Sharoitga qarab, kompleks birikmani tashkil qilgan moddalar alohida molekulalar holida bo'lishi ham mumkin:

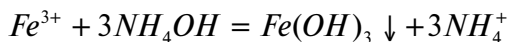


Kompleks ionlarining xossasi uni tashkil qilgan moddalar xossalariidan keskin farq qiladi, shuning uchun kompleks hosil qilish reaksiyalari analitik aniqlashning hamma turlarida keng qo'llaniladi:

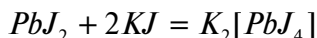
a) elementlarni, ya'ni ionlarni topishda:



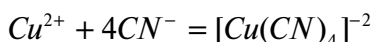
b) ionlarni, masalan, Fe^{3+} va SO_4^{2-} ni bir-biridan ajratishda:



d) cho'kmalarni eritishda:

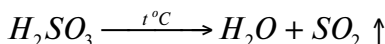


e) xalal beradigan qo'shimcha ionlarni niqoblashda, masalan, tarkibida Cu^{2+} va Cd^{2+} ionlari bor moddaga H_2S ta'sir ettirilganda Cu^{2+} ionni eritmada qoldirish uchun CN^- ionlari qo'shiladi. U Cu^{2+} bilan barqaror kompleks ionlar holida bog'lanadi:



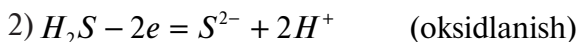
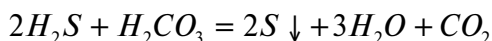
Shundan keyin Cd^{2+} ionini H_2S ta'sirida topish mumkin.

Ba'zi parchalanish reaksiyalarida gaz ajralib chiqadi:



Bunday reaksiyalardan xalal beradigan ionlarni ajratishda, metall bo'lmagan ionlarni topishda va miqdoriy aniqlash (volyumetriya)da keng foydalaniladi.

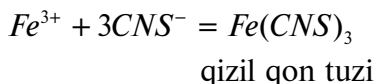
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi elementlarni topish va miqdoriy aniqlash usullarining asosini tashkil qiladi. Bunday reaksiyalar biror atom, molekula yoki ionning elektron qabul qilishi, ikkinchi atomning elektron yo'qotishi bilan sodir bo'ladi:



1.2.2. Analitik reaksiyalarning bajarilish usullari

Analitik reaksiyalar, asosan, ikki xil: «ho'l» va «quruq» usulda olib boriladi. Agar reaksiyalar qattiq moddalar bilan olib borilsa, u holda bu reaksiyalar quruq usulga kiradi. Eritmalar bilan olib boriladigan reaksiyalar ho'l usulga kiradi. Quruq usuldagi reaksiyalarni bajarish uchun reaktivlar aralashmasini yuqori haroratgacha qizdirish yoki aniqlanayotgan qattiq moddani ikkinchi qattiq reaktiv bilan ishqalash lozim. Masalan, tiotsionat CN^- ionini

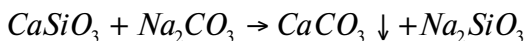
aniqlash uchun KCNS olib, chinni kosachada $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tuzi bilan ishqalansa, u holda qizil qon tuzi hosil bo'lishi tufayli aralashma qizil rangga kiradi:

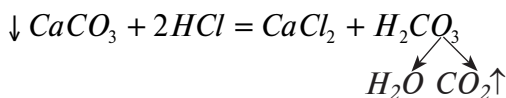


Quruq usuldagi reaksiyalarga alanga rangini bo'yash reaksiyalari ham kiradi. Tekshirilayotgan modda tarkibidagi ba'zi elementlar gorelka alangasida yonganda alangani shu elementga xos rangga kiritadi. Reaksiyani bajarish uchun tozalangan plastinka yoki xromlangan sim tekshirilayotgan eritma bilan ho'llanadi va rangsiz alangaga kiritiladi. Hosil bo'lgan alanga rangiga qarab eritmada qanday ion borligi aniqlanadi. Masalan, Na^+ — alangani sariq, K^+ — binafsha rangga kiritadi va h.k.

Quruq usuldagi reaksiyalar sanoatda juda cheklangan miqdorda qo'llaniladi, chunki ayrim ionlargina rang hosil qilish xususiyatiga ega. Bu reaksiyalardan, asosan, laboratoriyalarda va geologlarning dala tekshirish ishlarida foydalaniladi.

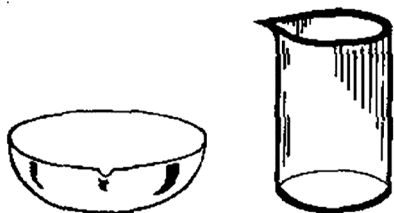
Amalda, sifat analizida, asosan, eritmapardagi reaksiyalar, «ho'l» usulda olib boriladigan reaksiyalar qo'llaniladi. Bunda analiz qilinayotgan namuna avval erituvchida eritilib, so'ngra tekshirish olib boriladi. Erituvchi sifatida distillangan suv, mineral kislotalar, HNO_3 , H_2SO_4 eritmalari, ishqorlar, spirtlar ishlatiladi. Agar tekshirilayotgan modda yuqorida ko'rsatilgan erituvchilarda erimasa, u holda yuqori haroratda eritish usullaridan foydalaniladi. Eritish reaksiyalari mufel pechlarda $800-1000^\circ\text{C}$ da va mo'rili shkafda olib boriladi. Analiz qilinayotgan modda avval chinni hovonchada maydalaniladi, keyin qotishma hosil qiluvchilar (quruq $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ aralashmasi) bilan aralashtiriladi va so'ngra isitgichlarga qo'yiladi. Analiz qilinayotgan modda isitgichda berilgan aralashma bilan birikib, eruvchan tuzlarni hosil qiladi. Masalan, kalsiy silikat CaSiO_3 suvda, kislota, ishqor va spirtlarda erimaydi. Lekin qotishmaga o'tkazish natijasida u Na_2SiO_3 tuzi holiga o'tadi, suvda eriydi, hosil bo'lgan CaCO_3 ham kislota eriydi:





Kimyoviy sifat analizida yarimmikroanaliz usulining ko'pgina afzalliklari borligi ilgari aytib o'tilgan edi. Shu sababli ushbu darslikda ham, asosan, sifat analizining yarimmikro usuli ko'rib chiqilgan. Bunda tekshirilayotgan moddaning og'irligi yoki hajmiga qarab reaksiyalar probirkada tomchi va mikrokristalloskopik usullarda bajariladi.

Probirka usuli. Reaksiyalar 2–5 ml hajmli shisha probirkalarda olib boriladi. Cho'kmani eritmadan ajratish uchun, asosan, sentrifugalashdan foydalaniladi. Bug'latish esa tigellarda olib boriladi (1.1–1.2-rasmlar).



1.1-rasm. Chinni kosacha va tumshuqli stakan.



1.2-rasm. Tigel.

Tomchi analiz. Bu usul 1920-yili N.A.Tananayev tomonidan yaratilgan bo'lib, tajriba o'tkazishda shisha yoki chinni plastinkalardan foydalaniladi. Plastinkaga bir tomchi tekshirilayotgan eritma va bir tomchi reaktiv tomizilganda reaksiya natijasida cho'kma hosil bo'ladi yoki plastinkada rangli dog' paydo bo'ladi. Rang hosil qiluvchi tomchi reaksiyalar filtr qog'ozlarda ham o'tkaziladi. Aniqlanayotgan ionlarning adsorbsion xossalari turlichaligi tufayli bir yo'la 2–3 xildagi rangli halqalar hosil bo'lishi va, demak, 2–3 xil ionlarni ajratish mumkin.

Tomchi reaksiyalari metall va qotishmalarni «qirindisiz usulda» analiz qilishda keng qo'llaniladi. Bu usulda tekshirilayotgan namunani maydalash shart emas. Masalan, qotishma tarkibida temir borligini aniqlash uchun unga xlorid kislota NSI tomiziladi, bunda qotishmaning yuzasi eriydi. Hosil bo'lgan eritma shisha plastinkaga olinadi va unga bir tomchi kaliy geksasianoferat (III)

$K_3[Fe(CN)_6]$ qo'shiladi. Ko'k rang hosil bo'lishi namunada temir (II) borligini ko'rsatadi.

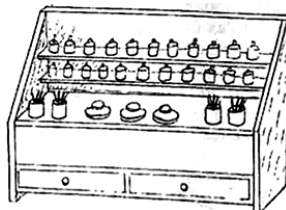
Tomchi usuli juda seziluvchanligi, tanlovchanligi va maxsusligi bilan ajralib turadi. Tomchi reaksiyalar orqali kerakli ionni bir necha boshqa ionlar ishtirokida aniqlash mumkin.

Mikrokristalloskopik analiz. Bunda reaksiyalar shisha plastinkalarda o'tkaziladi. Plastinkaga bir tomchidan tekshirilayotgan eritmadan va aniq reaktivdan tomiziladi. Vaqt o'tishi bilan hosil bo'lgan kristallarni mikroskop ostida ko'rib, shakli va rangiga asosan tarkibidagi kation va anion aniqlanadi. Masalan, Na^+ , Mg^{2+} , Sa^{2+} va boshqa kationlarni mikrokristalloskopik usulda aniqlash mumkin.

Bu usulda mikroskop ishlatilganligi tufayli kam miqdordagi moddalarni ham aniqlash mumkin. Mikrokristalloskopik reaksiyalar ishlab chiqarishda ham qo'llaniladi, lekin tekshirilayotgan eritmadagi begona komponentlar kristallari xalaqit berishi tufayli kerakli ionni aniqlash qiyin bo'ladi. Bu usullarning hammasida ham turli xil asboblarda ishlatiladi. Analitik reaksiyalarni bajarishda ishlatiladigan asboblarda 1.3–1.4-rasmlarda keltirilgan.



1.3 rasm. Sentrifuga.



1.4 rasm. Reaktivlar qo'yiladigan shtativ.



1.5-rasm.
Tigel tutgich.



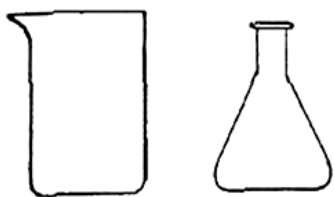
1.6-rasm.
Sentrifuga
probirkasi.



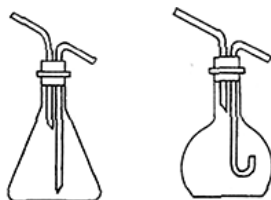
1.7-rasm.
Probirkalar.



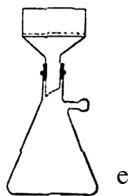
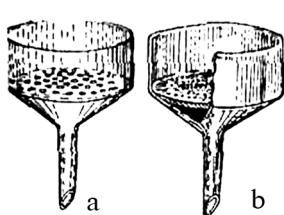
1.8-rasm.
Tomizgich pipetkasi.



1.9 rasm. Stakan va kolba.

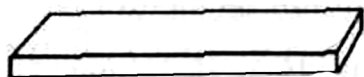


1.10 rasm. Yuvgichlar.

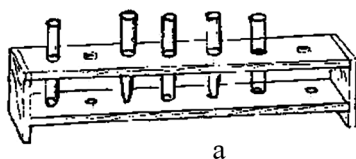


1.11-rasm. Voronkalar: a — oddiy shisha voronka; b — chinni voronka; d — Shotta voronkasi; e — vakumda filtrlash voronkasi.

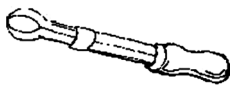
1.12-rasm. Soat oynasi.



1.13. rasm. Shisha plastinka.



a



b

1.14. rasm. Probirkalar uchun shtativ.

Sifat analizini bajarishda ishlatiladigan reaktivlar umumiy va o'ziga xos reaktivlarga bo'linadi. Agar qo'shilayotgan reaktiv eritmadagi bir necha ion bilan ta'sirlashsa, u holda bu umumiy reaktiv, reaksiyasi esa umumiy reaksiya deyiladi. Bunday reaksiyalar, asosan, cho'ktirishda qo'llaniladi. Masalan, Cl^- , Br^- , I^- anionlarini cho'ktirish uchun sifat analizida Ag^+ kationidan foydalaniлади, natijada AgCl , AgBr , AgI cho'kmalari hosil bo'ladi. Umumiy reaksiyalar yordamida tekshirilayotgan eritmada biror guruh ionlari borligi va ularni boshqa elementlardan ajratish mumkinligi

haqida xulosa qilish mumkin. Shuning uchun umumiy reaksiyalarni ajratish (bo'lish) reaksiyalari ham deyishadi.

Eritmadagi izlanayotgan ionni aniqlash uchun ishlatiladigan reaktiv o'ziga xos reaktiv, reaksiya esa shu ionga xos yoki aniqlash reaksiyasi deb ataladi. Masalan, Fe^{2+} kationiga xos reaksiya uning kaliy geksatsianoferrat $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ bilan o'zaro reaksiyasidir. Bunda eritmada faqat Fe^{2+} bo'lgan taqdirda ko'k cho'kma hosil bo'ladi. Demak, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ reaktivi Fe^{2+} kationiga xos reaktivdir.

1.3. Sifat reaksiyasiga qo'yiladigan talablar

Ionlarni aniqlashda va ularni bir-biridan ajratishda hamma kimyoviy reaksiyalarni ham qo'llab bo'lmaydi. Sifat analizini o'tkazish uchun qo'llaniladigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi zarur:

- 1) reaksiyalar katta tezlik bilan borishi;
- 2) reaksiyalar qaytmas bo'lishi;
- 3) reaksiyalar tashqi effekt bilan, ya'ni eritma rangining o'zgarishi, cho'kmaga tushish (yoki erish), gaz holdagi moddalar ajralishi va alanga rangining o'zgarishi bilan borishi lozim;
- 4) reaksiya seziluvchanligi va o'ziga xosligi bilan ajralib turishi kerak.

Sifat reaksiyalarini amalga oshirish sharoitlari

Sifat analizini amalga oshirish uchun muayyan sharoit yaratish kerak. Aks holda reaksiya natijasi noto'g'ri bo'ladi.

1. Eritmaning muhiti ko'zlangan maqsadga mos kelishi kerak. Masalan, kislotalarda eriydigan cho'kma hech qachon kislotali muhitda ajralmaydi. Ishqorlarda eriydigan cho'kma hech qachon ishqoriy muhitda ajralmaydi; aksincha, uni faqat neytral muhitda payqash mumkin.

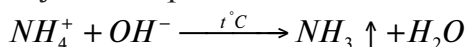
2. Aniqlanilayotgan ion yetarli konsentratsiyaga ega bo'lishi zarur. Juda kichik konsentratsiyalarda ionni aniqlash reaksiyasi ba'zan to'xtab qoladi. Ma'lumki, modda cho'kmaga tushishi uchun eritma konsentratsiyasi uning eruvchanligidan yuqori bo'lishi kerak.

3. Eritmaning harorati. Harorat ko'tarilishi bilan cho'kmaning eruvchanligi oshadi va eritma qizdirilganda cho'kma kam qoladi.

Bunday reaksiyalarni faqat sovuq sharoitda yoki xona haroratida bajarish lozim.

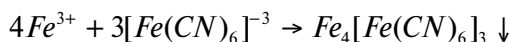
Ionlarning o'ziga xos reaksiyalari. Alohida ionlarni aniqlashda ularning o'ziga xos reaksiyalari muhim ahamiyatga ega.

Ionlarning o'ziga xos reaksiyalari biror ionni boshqa ionlar ishtirokida ham aniqlashga imkon beradigan reaksiyalardir. Masalan, ammoniy kationi NH_4^{4+} ni aniqlashda ammoniy tuzlariga o'yuvchi ishqorlar NaOH yoki KON qo'shib qizdirilganda gaz holdagi ammiak ajralib chiqadi:

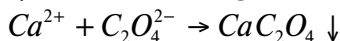


Ajralib chiqayotgan ammiakni o'tkir hididan, suv bilan namlangan qizil lakmus qogozning ko'karishidan bilish mumkin. Kimyoviy analizda ishlatiladigan hamma anorganik birikmalardan faqat ammoniy tuzlari gaz holdagi ammiak $\text{NH}_3 \uparrow$ ni ajratib chiqaradi; shuning uchun ishqor bilan va harorat ta'sirida boradigan reaksiyalar ammoniy NH_4^{4+} kationiga xos reaksiyalardir.

Kaliy (II) geksoferratsiya $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ faqat Fe^{3+} kationi bilan to'q ko'k cho'kma $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ hosil qiladi, shu sababli bu reaksiya Fe^{3+} kationiga xos reaksiya hisoblanadi:



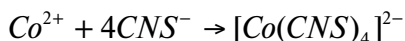
Analitik kimyoda ko'pincha bir necha ionlar bilan o'xshash natija beradigan reaksiyalardan foydalanishga to'g'ri keladi. Kamroq sondagi ionlar bilan bir xil natija beradigan reaksiyalar selektiv yoki tanlovchan reaksiyalar deyiladi. Masalan, Ca^{2+} kationiga xos bo'lgan reaksiya uning ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasi ta'sirida kalsiy oksalat CaC_2O_4 holida cho'kmaga tushishidir:



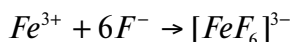
Bu reaksiya bittagina Ca^{2+} ga xos emas, chunki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ham BaS_2O_4 ga o'xshash boshqa kationlar, masalan, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} va boshqalar bilan cho'kma hosil qiladi, shu sababli bu reaksiya selektivdir. Shuning uchun eritma tekshirilayotganda Ca^{2+} ni aniqlashga xalaqit beradigan kationlar ta'sirini yo'qotish shart. Odatda, xalaqit beradigan kationlarni ajratib, keyin Ca^{2+} ni topish uchun eritmaga $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ta'sir ettiriladi.

Xalaqit beradigan ionlarni ertmadan ajratish yo‘li bilan emas, balki ularni niqoblash yo‘li bilan yo‘qotish mumkin. Niqoblash uchun noorganik birikmalardan sianid-, rodanid-, florid-, fosfat-, oksalatlar eritmaları va boshqalar ishlatiladi. Xalaqit beradigan ionlarni niqoblashda organik birikmalardan vino kislota, limon kislota va boshqalar ishlatiladi.

Masalan, Co^{2+} kationini topishda tekshirilayotgan eritmaga ammoniy rodanid NH_4CNS ta’sir qilinganda ko‘k rang hosil bo‘lishi eritmada Co^{2+} kationi borligini bildiradi:



Bu reaksiyaga eritmadagi Fe^{3+} kationi xalaqit beradi, chunki Fe^{3+} kationi bilan ta’sirlashgan ammoniy rodanid qizil rangli $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ hosil qiladi, Co^{2+} borligi tufayli hosil bo‘lgan ko‘k rang esa bilinmay qoladi. Shuning uchun Fe^{3+} ni niqoblash maqsadida tekshirilayotgan eritmaga, masalan, natriy florid kushiladi. Natijada rangsiz barqaror kompleks anion $[\text{FeF}_6]^{3-}$ hosil bo‘ladi va u Co^{2+} ni aniqlashga xalaqit bermaydi:



Reaksiyalarning sezgirligi. Foydalaniladigan reaksiyalar yetarli sezgirlikka ega bo‘lishi kerak. Reaksiya sezgirligi katta deganda uning minimal konsentratsiyada ham sodir bo‘lishi tushuniladi.

Izlanayotgan ionning topilishi mumkin bo‘lgan eng kichik konsentratsiya **minimal konsentratsiya** deyiladi.

Reaksiyaning sezgirligi miqdoriy jihatdan topilish minimumi va suyultirish chegarasi bilan ifodalanadi. Topilish minimumi modda yoki ionning shu sharoitda topilishi mumkin bo‘lgan eng kam miqdoridir. Analitik kimyoda topilish minimumi grammning milliondan bir ulushi bilan o‘lchanadi. (0,0000012—1 mKg) Masalan, K^+ kationning natriy geksakobaltinitrit (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ bilan reaksiyasidagi topilish minimumi 4 mkg ga teng, ya’ni K^+ kationini eritmada aniqlash uchun uning miqdori 4 mkg dan kam bo‘lmasligi kerak. Aks holda suyultirish chegarasi oshib ketadi.

Suyultirish chegarasi aniqlanayotgan 1 g miqdordagi ionda bo‘radigan reaksiya sezilarli bo‘lishi uchun eritmani ko‘pi bilan qan-

chagacha suyultirish mumkinligini ko'rsatadi. Masalan, K^+ kationni aniqlash reaksiyasida unga $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ta'sir ettirilganda sariq rangli kristall cho'kma $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ hosil bo'ladi. Bu reaksiyada suyultirish chegarasi 1:50000 deb faraz qilaylik; bu shuni ko'rsatadiki, K^+ kationini aniqlash uchun 50000 sm^3 (50 l) eritmada kamida 1 g kaliy kationi bo'lishi kerak.

Reaksiya sezgirligining ortishi birinchi navbatda tekshirilayotgan eritmada ion konsentratsiyasining ko'payishi bilan bog'liq. Shuning uchun juda suyultirilgan eritmalar aniqlash reaksiyasi boshlangunga qadar suvli vannada bug'latiladi. Reaksiyaning sezgirligi haroratga, eritmaning muhitiga va tekshirilayotgan eritmada boshqa komponentlar borligiga ham bog'liq.

1.4. Kimyoviy analiz laboratoriyasida ishlash tartibi

Laboratoriyada ishlash tartibi. Sifat va miqdoriy analizdan laboratoriya ishlari o'tkazgan talabalar kimyoviy eksperiment asoslarini, texnikasini va kelgusida boshqa laboratoriyada ishlashni o'zlashtirib oladilar. Shuning uchun kimyoviy analiz laboratoriyasida ishni boshlashdan oldin o'quvchilar ish tartibini o'zlashtirishlari kerak, bu esa hamma kimyoviy laboratoriyalar uchun umumiydir.

1. Laboratoriyada ish boshlashdan oldin o'quvchilar toza xalat kiyib, darslikdan berilgan ishni bajarish uslubi bilan tanishib chiqishlari kerak.

2. Ishlash vaqtida xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilish zarur.

3. Ish vaqtida tartibni saqlash, ish joyida va laboratoriyada tozalikka rioya qilish shart.

4. Ish joyini keraksiz narsalar (sumka, idish, keraksiz uskunalar va b.) bilan qalashtirib yubormaslik kerak.

5. Reaktivlarni idishlarda toza holda saqlash lozim, reaktivli idishlar og'zini ochiq qoldirish man etiladi. Ishlatilgandan so'ng reaktivli idishlarni yopib, shtativdagi o'z joyiga qo'yish kerak.

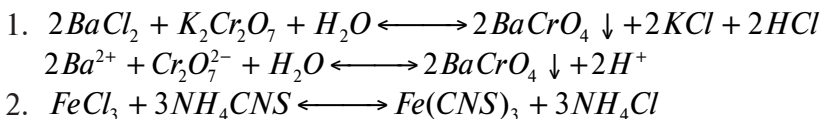
6. Gaz va tutun ajralib chiqishiga aloqador reaksiyalar mo'rili shkaftda olib borilishi shart.

7. Reaktivlarni, gaz, suv va elektr energiyasini tejab ishlatish kerak.

8. Ishlatilgan ishqor, kislotalar, simob birikmalarini va boshqa zaharli moddalarni kanalizatsiyaga oqizish man etiladi. Ular alohida ajratilgan idishga yig'iladi.

1.5. Asosiy qonunlar. Massalar ta'siri qonuni

Analitik reaksiyalarning ko'pchiligi qaytar, ya'ni bir vaqtda bir-biriga qarama-qarshi ikki yo'nalishda boradigan reaksiyalardir. Masalan, Ba^{2+} va Fe^{3+} ionlarini topish reaksiyalari ana shunday reaksiyalar jumlasiga kiradi:



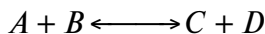
Qaytar reaksiyaning chapdan o'ngga boradigani **to'g'ri reaksiya**, o'ngdan chapga boradigani esa **teskari reaksiya** deyiladi.

Umumiy kimyo kursidan ma'lumki, eritmada reaksiya uchun olingan va reaksiya natijasida hosil bo'lgan hamma moddalar mavjud bo'lganda qaytar reaksiyalar kimyoviy muvozanatga olib keladi.

Kimyoviy muvozanat vujudga kelishiga sabab reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari o'zgarishi natijasida to'g'ri va teskari reaksiya tezliklarining bir-biriga tenglashib qolishidir.

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Eritmada qaytar reaksiya borayotir, deb faraz qilaylik:



Bunda A, B, C, D – reaksiya borayotgan aralashmadagi har xil moddalar.

To'g'ri reaksiyaning tezligi A va B moddalarning konsentratsiyalariga to'g'ri proporsionaldir.

Reaksiyaga kirishadigan va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddalarning konsentratsiyalari bir litrdagi mol miqdori bilan ifodalanishini hamda shu moddaning formulasi o'rta qavs ichiga olib ko'rsatilishini eslatib o'tamiz.

To'g'ri reaksiyaning tezligini quyidagicha yozish mumkin:

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

Bunda V_1 – to‘g‘ri reaksiyaning tezligi; K_1 – reaksiyaning tezlik konstantasi deb ataluvchi proporsionallik koeffitsienti.

Agar $[A]$ va $[B]$ konsentratsiyalari 1 molga teng desak, u holda:

$$V_1 = K_1$$

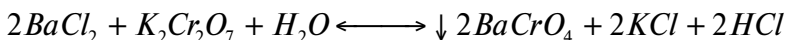
Reaksiyaga kirishadigan moddalardan har birining konsentratsiyasi 1 mol/l bo‘lganda (yoki ularning ko‘paytmasi birga teng bo‘lsa) boradigan reaksiyaning shu sharoitdagi tezligi uning **tezlik konstantasi** deyiladi. Xuddi shunga o‘xshash teskari reaksiyaning tezligi V_2 ni quyidagicha yozish mumkin:

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

Reaksiya davomida A va B moddalarning konsentratsiyalari borgan sari kamayib, C va D moddalarning konsentratsiyalari ortib boradi. Demak, vaqt o‘tgan sari to‘g‘ri reaksiyaning tezligi kamayib, teskari reaksiyaning tezligi noldan boshlab ortib boradi. Nihoyat ikkala tezlik teng bo‘lib qoladi.

Kimyoviy muvozanatda vaqt birligi ichida har bir moddaning (A, B, C va D) qancha molekulasi reaksiyaga kirishsa, qarama-qarshi reaksiya natijasida ulardan o‘shancha miqdorda hosil bo‘ladi. Demak, kimyoviy muvozanat vujudga kelganda reaksiya borayotgan aralashmadagi hamma moddalarning konsentratsiyasi o‘zgarmay qoladi. Bunda reaksiya go‘yo to‘xtab qolgandek bo‘ladi; aslida esa ikkala reaksiya ham davom etaveradi, biroq ularning biri ikkinchisining natijasini yo‘qqa chiqaradi.

Agar ushbu:



reaksiyada aralashmaga ortiqcha miqdorda $K_2Cr_2O_7$ qo‘shilsa, to‘g‘ri reaksiya ketadi, ya‘ni $BaCrO_4$ cho‘kmaga tushadi. Agar ortiqcha miqdorda HCl qo‘shilsa, teskari reaksiya sodir bo‘lib, $BaCrO_4$ cho‘kmasi eriydi va reaksiya yana davom etaveradi.

Shunday qilib, kimyoviy muvozanat siljuvchan, ya‘ni dinamik muvozanatdir.

Muvozanat vaqtida $V=V_2$ bo‘ladi. Bu tenglamaga (1) va (2) tenglamalardagi V_1 va V_2 larning qiymatini qo‘yamiz:

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

Konsentratsiyalar ifodasini tenglamaning bir tomoniga, doimiy miqdor K_1 va K_2 larni esa ikkinchi tomoniga ko'chiramiz:

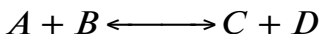
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (3)$$

Ikki konstantaning nisbati ham doimiy son bo'ladi, uni K bilan belgilab, (3) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

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

Umumiy holda tenglama (4) kimyoning eng asosiy qonunlaridan biri bo'lgan massalar ta'siri qonunining matematik ifodasidir. Bu qonun shunday ta'riflanadi:

Muvozanat qaror topganda reaksiyada hosil bo'lgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasining reaksiya uchun olingan moddalar konsentratsiyasiga ko'paytmasiga berilgan haroratda shu reaksiya uchun o'zgarmas son bo'lib, muvozanat konstantasi deyiladi.

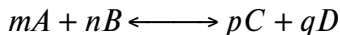


reaksiyaning muvozanati reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi:

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

tenglamani qanoatlantirgan vaqtda vujudga keladi.

Umumiy holda



reaksiya uchun (m , n , p va q — stexiometrik koeffitsientlar) muvozanat holatida:

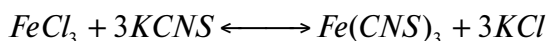
$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Muvozanat konstantasi K ning fizikaviy ma'nosi uning $\frac{K_1}{K_2}$ ga tengligidan ayondir, ya'ni u konsentratsiyalar bir xil (har biri bir mol/l ga teng) bo'lganda va berilgan haroratda to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligidan necha marta katta

ekanini ko'rsatadi. Agar K ning qiymati 1 dan kichik bo'lsa, bu teskari reaksiya katta tezlik bilan borayotganini bildiradi. Bundan ko'rinadiki, K ning son qiymatiga qarab reaksiyaning qaysi tomonga borayotganini bilish mumkin. Agar muvozanat konstantasi K juda katta bo'lsa, bu to'g'ri reaksiya deyarli oxirigacha borishini, teskari reaksiya esa deyarli bo'lmayotganligini bildiradi. Boshqacha qilib aytganda, bu holda muvozanat o'ngga siljigan bo'ladi. K ning qiymati juda kichik bo'lsa, asosan, teskari reaksiya ketib, muvozanat chapga kuchli darajada siljigan bo'ladi. Nihoyat, agar K ning qiymati 1 ga yaqin bo'lsa, reaksiya qaytar bo'ladi. Bu holda muvozanat reaksiyada ishtirok etayotgan to'rtala moddaning ham konsentratsiyasi birmuncha katta bo'lganda vujudga keladi. Quyida sistemaning muvozanat holati K ning qiymatidan tashqari reaksiyaga kirishayotgan moddalarning dastlabki konsentratsiyalariga ham bog'liq bo'lishi ko'rsatilgan. Muvozanat konstantasining qiymati esa moddalarning konsentratsiyalariga bog'liq emas. K ning doimiyligini ham xuddi ana shu ma'noda tushunmoq kerak. Chunonchi, A va B moddalarning konsentratsiyalari qanday bo'lishidan qat'i nazar, $\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$ nisbat muvozanat holatida o'zgarmas haroratda bir xil

qiymatga ega bo'ladi. Haroratning har qanday o'zgarishi K ning qiymati o'zgarishiga olib keladi. Boshqacha qilib aytganda, berilgan modda har bir haroratda qandaydir muayyan eruvchanlikka ega bo'lganidek, har bir harorat uchun reaksiya muvozanat konstantasining ham ma'lum qiymati to'g'ri keladi.

Quyidagi qaytar reaksiyani ko'rib chiqamiz:



Massalar ta'siri qonuni asosida shunday yozish mumkin:

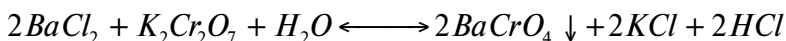
$$\frac{[Fe(CNS)_3] \cdot [KCl]^3}{[FeCl_3] \cdot [KCNS]^3} = K$$

Konsentratsiyalarning bu nisbatidan to'g'ri reaksiya tezligini oshirish, ya'ni muvozanatni yangi moddalar hosil bo'ladigan tomonga surish kerak bo'lsa, u holda boshlang'ich moddalardan

birining — FeCl_3 yoki KCNS ning konsentratsiyasini oshirish kerak degan xulosa kelib chiqadi.

Massalar ta'sir qonuniga muvofiq bu nisbat berilgan haroratda o'zgarmas bo'lib qolishi lozim va kasrning qiymati o'zgarmasligi uchun kasrning surati, ya'ni hosil bo'layotgan moddalarning konsentratsiyasi oshishi kerak va, aksincha, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ yoki KCl ning konsentratsiyasini oshirib, muvozanatni teskari tomonga siljitish mumkin.

Faraz qilaylik:



reaksiyada moddalarning konsentratsiyasi o'zgarishi bilan muvozanat konstantasi K o'zgarmaydi, ya'ni u konsentratsiyaga bog'liq emas. Masalan:

$$2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{H}^+$$

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

Muvozanat qaror topgandan keyin reaksiya uchun olingan moddalarning birortasidan, masalan, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dan yana qo'shildi, deb faraz qilaylik. Eritmada Ba^{2+} ionining konsentratsiyasi kamayadi, chunki BaCrO_4 ko'paydi. Agar $[\text{H}^+]$ ko'paysa, unda $\downarrow \text{BaCrO}_4$ cho'kmasining miqdori kamayadi. Muvozanat darhol reaksiya mahsulotlari $\text{BaCrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{HCl}$ hosil bo'lishi tomonga siljiydi. Endi muvozanat reaksiyada ishtirok etadigan hamma moddalarning boshqa konsentratsiyalarida vujudga keladi.

Xuddi shunga o'xshash, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddadan birining, ya'ni HCl ning qo'shilishi teskari reaksiyaning tezligini vaqtincha oshiradi. Shunday qilib, reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining qo'shilishi kimyoviy muvozanatni siljitadi, ya'ni reaksiyada ishtirok etayotgan hamma moddalarning konsentratsiyasini o'zgartirib yuboradi, bu o'zgarish moddalarning konsentratsiyasi massalar ta'siri qonuni tenglamasini qanoatlantirmaguncha davom etaveradi. Qo'shilgan modda qaysi reaksiyada sarflansa, hamma vaqt shu reaksiyaning tezligi ortadi.

Bundan muhim xulosa chiqarish mumkin: qaytar reaksiyalarda dastlabki moddalardan birini (masalan, BaCl_2) yetarli daraja-

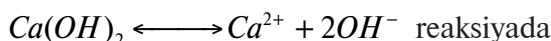
da to'liq o'zgartirish uchun shu o'zgarishni vujudga keltiradigan reagentdan (mazkur misolda bunday reagent $K_2Cr_2O_7$ dir) mo'loq ta'sir ettirish kerak.

Massalar ta'siri qonunining kimyoviy analizda ahamiyati juda katta, ishlatish sohalari keng. Bu qonun, jumladan, quyidagi hol-larda qo'llaniladi:

1. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantasini hisob-lashda.
2. Gidroliz konstantasini hisoblashda.
3. Kompleks birikmalarning barqarorligini aniqlashda.
4. Yaxshi erimaydigan cho'kmalar hosil bo'lishini va ularning erishini aniqlashda.
5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishini aniq-lashda.

Muvozanat konstantasining tenglamasini ifodalashda eritmada erigan holda bo'lgan ionlar yoki molekulyar birikmalargina hisob-ga olinadi. Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalar cho'kma tarkibida yoki gazsimon modda ko'rinishida ajralib chiqayotgan bo'lib, ularning eritmadagi aktiv miqdorini aniqlash mumkin bo'lmasa, uni doimiy deb qabul qilib, K bilan belgilaymiz.

Erituvchi qisman kimyoviy reaksiyaga kirishgan holda ham uning miqdori o'zgarmas deb qabul qilinadi. Masalan:

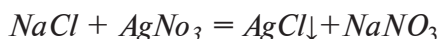


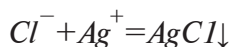
$$K = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2}{[Ca(OH)_2]}$$

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

1.6. Miqdoriy kimyoviy analiz usullari

Kimyoviy analiz usullariga quyidagilar kiradi: 1) tortma (gravi-metrik) analiz; 2) hajmiy (titrimetrik) analiz; 3) gaz analizi. Miq-doriy analizda ham sifat analizida qo'llaniladigan ionlar reaksi-yasidan foydalaniladi. Masalan, agar xlorning (to'g'rirog'i, xlorid ionining) miqdorini aniqlash kerak bo'lsa, u eritmadan kumush ioni ta'sirida cho'ktiriladi:





Moddadagi xlor miqdorini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Xlor miqdorini tortma analiz usulida aniqlash uchun tekshirilayotgan modda namunasi analitik tarozida tortiladi, so'ngra namuna eritmaga o'tkaziladi va unga kumush tuzining biror eritmasini ta'sir ettirib, xlorid ion kam eriydigan birikma holida cho'ktiriladi. So'ngra cho'kma filtrlanib eritmada ajratiladi, suv bilan yuviladi, doimiy massaga kelguncha quritiladi va analitik tarozida tortiladi. Cho'kmaning massasini bilgan holda zaruriy komponentning foiz miqdori hisoblab topiladi.

Masalan, 0,0536 g NaCl ga $AgNO_3$ eritmasi ta'sir ettirilganda 0,1290 g cho'kma tushgan. $AgNO_3$ ning bir gramm molekulasi (ya'ni 143,3 g) bir grammatom (ya'ni 35,46 g) xlor borligini hisobga olib, shunday yozish mumkin:

143,3 g $AgCl$ tarkibida 35,46 g xlor bor.

0,1290 g $AgCl$ tarkibida x g xlor bor.

$$x = \frac{0,1290 \cdot 35,46}{143,3} = 0,03193 \text{ g}$$

Xlorning topilgan miqdorining hammasi avval analiz uchun tortib olingan osh tuzi NaCl ning tarkibida ekanligini e'tiborga olib, osh tuzidagi xlorning foiz miqdorini hisoblash oson:

0,0536 g NaCl da — 0,03193 g xlor bor.

100 g NaCl da — y g xlor bor.

$$y = \frac{0,03193 \cdot 100}{0,0536} = 59,6\%$$

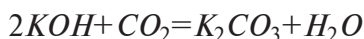
Reaksiya (1) asosida xlorni boshqa usul — titrlash usuli bilan ham aniqlash mumkin. Bunda Cl^{-} ionlarini cho'ktirish uchun konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan reaktivdan qancha sarflanganiga qarab namunadagi xlor miqdori aniqlanadi.

Reaktivning aniq konsentratsiyali eritmasining reaksiya uchun sarflangan hajmini aniq o'lchashga asoslangan analiz usuli **hajmiy analiz** deyiladi. Hajmiy analizda tarkibi tekshirilayotgan eritmaga reaktiv eritmasidan ekvivalent miqdorda sarflanadi. Ularning ekvivalentlik nuqtasi indikator yoki boshqa usullar yordamida aniqlanadi. Masalan, sarflangan aniq konsentratsiyali ishqor eritmasi-

ning hajmini bilgan holda tekshirilayotgan eritmadagi kislota konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin. Ularning ekvivalentlik nuqtasi indikator (masalan, fenolftalein) yordamida aniqlanadi.

Hajmiy analiz usulining muhim afzalligi shundaki, bu analizni bajarish uchun 15–20 minut vaqt talab qilinadi (tortma analizni bajarish uchun 5–6 soat vaqt sarflanadi). Shuning uchun amalda, masalan, ishlab chiqarishni kimyoviy nazorat qilishda hajmiy analiz katta ahamiyatga ega.

Gaz analizi. Texnologik jarayonlarni nazorat qilib turishda gaz analizi usulidan keng foydalaniladi. Bu usulning mohiyati shundan iboratki, gazlar aralashmasi maxsus reaktiv eritmasi orqali o'tkazilganda ayrim komponentlarning eritmaga yutilishi tufayli gazlar aralashmasining hajmi kamayadi. Ana shunga asoslanib, aralashmadagi ba'zi gazlarning foiz miqdori aniqlanadi. Masalan, tarkibida karbonat ангидрид bor ma'lum hajmdagi gazlar aralashmasini o'yuvchi natriy eritmasi bilan aralashtirib chayqatilsa ishqor eritmasi CO_2 gazini to'liq yutadi. Yutilgan gazning miqdori gazlar aralashmasi hajmining kamayishiga qarab topiladi. Reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha kechadi:



Ammo kimyoviy usullar ishlab chiqarishni nazorat qilishdagi barcha talablarni qondira olmaydi. Kimyoviy usullarning sezgirligi kichik bo'lganligi uchun turli moddalar tarkibida juda kam miqdorda bo'lgan elementlarni bu usullar bilan aniqlab bo'lmaydi. Shuning uchun ham hozirgi vaqtda juda sezgir, analizni o'tkazishga kam vaqt sarflanadigan usullar yaratishga ko'p e'tibor berilmoqda. Bu jihatdan fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar katta samara bermoqda.

1.7. Elektrolitik dissotsiylanish nazariyasining asoslari

Elektrolitik dissotsiylanish nazariyasini 1887-yilda S. Arrenius kashf etgan. Bu nazariyaga ko'ra hamma moddalar elektrolitlar va noelektrolitlarga bo'linadi. Elektrolitlarning suvdagi eritmaları va suyuqlanmalari o'zidan elektr tokini o'tkazadi. Bularga kislotalar, ishqorlar va tuzlar kiradi. Suyuqlanmalari va eritmaları elektr tokini o'tkazmaydigan ko'pgina organik birikmalar noelektrolitlarga kiradi.

Elektrolitlarning molekulari suvda eritilganda musbat va manfiy ionlarga dissotsilanadi. Bunda musbat zaryadli ionlar **kationlar**, manfiylari esa **anionlar** deb ataladi. Metallar, vodorod va ba'zi kompleks ionlar musbat zaryadlanganligi uchun ular kationlarga kiradi (K^+ , N^+ , $(Cu(NH_3)_4)^{2+}$ va boshqalar). Manfiy zaryadlarga ega bo'lgan gidroksil guruhlar, kislota qoldiqlari va ba'zi kompleks birikmalar (ON^- , SO_4^{2-} , $[Al(ON)_6]^{3-}$ va boshqalar) anionlarga kiradi.

Elektrolitlar eritmalarining dissotsilanish darajasi α bilan belgilanadi. Dissotsilanish qaytar jarayon bo'lib, u hech qachon oxirigacha bormaydi.

Elektrolitlar molekularining qancha miqdori ionlarga ajralganligini ko'rsatuvchi son elektrolitning dissotsilanish darajasi bo'ladi.

Dissotsialanish darajasi ionlarga ajralgan, ya'ni dissotsilangan molekular sonining elektrolitning umumiy molekular soniga nisbati bilan ifodalanadi:

$$\alpha = \frac{\text{parchalangan molekular soni}}{\text{umumiy molekular soni}}, \quad \alpha = \frac{C_{dis}}{C_{um}}$$

Elektrolitlar dissotsilanish darajasiga qarab ikki guruhga bo'linadi: kuchli va kuchsiz elektrolitlar.

Kuchli elektrolitlar eritmalarda to'liq dissotsilanadi. Masalan, anorganik kislotalar — NSl , HJ , NVr , HNO_3 , H_2SO_4 , $NSlO_4$ va boshqalar; ishqorlar — KON , $NaOH$, $LiOH$, $Va(ON)_2$, $Sa(ON)$, $Mg(OH)_2$ va boshqalar; suvda yaxshi eruvchi hamma tuzlar bu elektrolitlar uchun $\alpha > 30\%$.

Mineral kislota va ishqorlar faqat juda suyultirilgan eritmalarida kuchli elektrolit xususiyatini, aks holda (yuqori konsentratsiyada) kuchsiz elektrolit xossalarini namoyon qiladi. **Kuchsiz elektrolitlarda** modda molekulari kam miqdorda ionlarga ajraladi. Ularga quyidagilar kiradi:

1. Anorganik kislotalar — H_2SiO_3 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , N_3VO_3 va boshqalar. Bular $\alpha = 3 \pm 30\%$.

2. Suvda kam eriydigan metall gidroksidlari, ammiakli suv va oddiy suv.

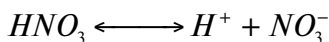
Organik kislotalar: CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O , H_2S va boshqalar, bularda $\alpha \leq 3\%$ bo'ladi.

Elektrolit eritmalarining dissotsilanishi

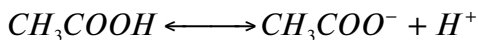
Kislotalar, ishqorlar va tuzlarning ion nazariyasi elektrolitik dissotsilanish orqali tushuntiriladi.

Kislotalarning dissotsilanishi. Ma'lumki, suvdagi eritmalarda dissotsilanganda faqat vodorod kationini hosil qiladigan elektrolitlar **kislotalar** deyiladi. Vodorod kationining soniga qarab kislotalarning negizlilik belgilanadi.

Bir negizli kislotalar dissotsilanganda bitta vodorod kationi hosil qilib, dissotsilanish bir bosqichda boradi, masalan:



Sirka kislota SN_3SOON molekulasida to'rtta vodorod atomi bo'lishiga qaramasdan faqat karboksil guruhidagi birgina vodorod kation hosil qiladi va shu sababli bu kislota ham bir negizli hisoblanadi. Dissotsilanish bir bosqichda boradi:



Ikki yoki undan ortiq negizli kislotalar vodorod kationlarini birin-ketin ajratib, bosqichli dissotsilanishga uchraydi. Masalan, sulfat kislota ikki bosqichda dissotsilanadi:



2-jadval

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantalari

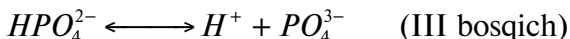
Elektrolit	Dissotsilanish konstantasi tenglamasi	K ning 25°C dagi qiymati
NH_4OH	$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,79 \times 10^{-5}$
HNO_2	$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_2]}$	$4,5 \times 10^{-4}$

H_2SO_3	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+] \cdot [SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$	$1,2 \times 10^{-2}$ $6,8 \times 10^{-8}$
H_2S	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$ $K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]}$	$1,08 \times 10^{-7}$ $1,0 \times 10^{-15}$
H_2CO_3	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	$4,3 \times 10^{-7}$ $5,6 \times 10^{-11}$
H_3PO_4	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ $K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$1,1 \times 10^{-2}$ $2,0 \times 10^{-7}$ $0,9 \times 10^{-12}$
CH_3COOH	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1,86 \times 10^{-5}$

Dissotsilanish birinchi bosqichda kuchliroq bo'ladi. Yuqoridagi tenglamadan ko'rib turibdiki, H_2SO_4 eritmasida uch xil ion: N^+ , HSO_4^- va SO_4^{2-} bo'ladi.

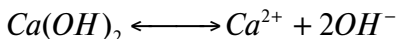
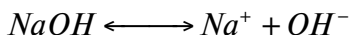
Uch negizli kislotalarning, masalan, fosfat kislotalarining dissotsilanishi uch bosqichda boradi:





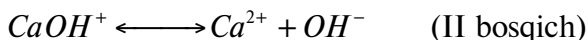
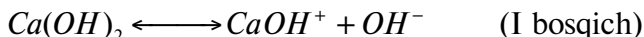
Bu tenglamada dissotsilanish birinchi bosqichda kuchli boradi, uchinchi bosqichda esa juda kuchsiz bo'ladi. N_3RO_4 ning suvdagi eritmasida turli xil, ya'ni vodorod N^+ , digidrofosfat N_2RO_4 , gidrofosfat HPO_4^{2-} va fosfat PO_4^{3-} ionlar mavjud bo'ladi.

Gidroksidlarning (ishqorlarning) dissotsilanishi. Eritmalari dissotsilanganda faqat gidroksil anionlariga parchalanadigan elektrolitlar **gidroksidlar** deb ataladi. Gidroksidlarning dissotsilanishiga misollar:

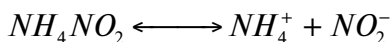
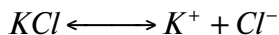


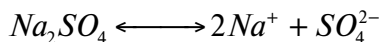
Ko'pchilik gidroksidlar suvda erimaydi. Suvda eruvchi gidroksidlar **ishqorlar** deb ataladi.

Gidroksidning bitta molekulasini dissotsilanganda hosil bo'lgan gidroksidlar soni shu gidroksidning asosligini ko'rsatadi. Masalan, $NaOH$ bir asosli, $Sa(ON)_2$ ikki asosli gidroksid. Ikki asosli gidroksidlar ikki bosqichda dissotsilanadi:

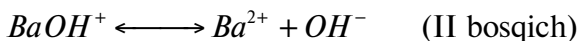
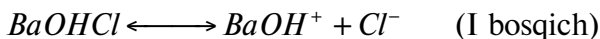


Tuzlarning dissotsilanishi. Tuzlar molekulasining tarkibi va tuzilishiga qarab o'rta (normal), asosli, kislotali, qo'sh va kompleks tuzlarga bo'linadi. Masalan, normal tuz K_2SO_3 — kaliy karbonat, o'rta (nordon) tuz $KNSO_3$ — kaliy gidrokarbonat, asosli tuz $Al(ON)S_{12}$ — alyuminiy gidroksixlorid, qo'sh tuz $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot N_2O$ — ammoniy-temir sulfat, Mor tuzi, kompleks tuz $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — tetraamin mis (II) sulfat. Normal tuzlarning eritmali dissotsilanganda faqat metall kationi (yoki ammoniy NH_4^+) va kislota qoldig'i anioniga parchalanadi. Masalan:

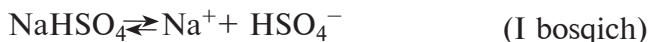




Asosli tuzlarning eritmalari yoki suyuqlanmalari dissotsilanganda ikki xil turdagi anion: kislota qoldig'i va gidroksil ioni hosil bo'ladi:



O'rta tuzlarning elektrolitlari ham ikki bosqichda dissotsilana-di va ikki xil turdagi, ya'ni metall kationi va vodorod kationi hosil bo'ladi. Masalan, natriy gidrosulfat $NaHSO_4$ eritmasining dissot-silanishi:



Qo'sh tuzlarning elektrolitlari dissotsilanganda ikki xil turdagi metall kationlari hosil bo'ladi. Masalan, ammoniy-temir (II) sul-fatning dissotsilanishi:



Kompleks tuzlarning elektrolitlari dissotsilanganda ikki xil tur-dagi, ya'ni oddiy va kompleks (murakkab) ion hosil bo'ladi. Kom-pleks ion ham kation, ham anion bo'lishi mumkin. Masalan:



Bu yerda: $[Ag(NH_3)_2]^+$ – kompleks kation.

$[Co(CNS)_4]^{2-}$ – kompleks anion.

Elektrolit molekularining ionlanish jarayoni qaytar jarayon-dir. Qarama-qarshi zaryadlangan solvatlar eritmada o'zaro to'qnashganda ularda har xil ishorali zaryadlar bo'lgani uchun tortishib, yana o'zaro birikishi va molekulaning solvatini hosil qi-lishi mumkin. Gidratlar hosil qiluvchi suvni hisobga olmasdan CH_3COOH ning ionlanish jarayonini quyidagicha soddalashtiril-gan tenglama bilan ifodalash mumkin:



Har qanday qaytar jarayon kabi ionlanish jarayoni ham kimyoviy muvozanatga olib keladi va u massalar ta'siri qonuniga bo'ysinishi kerak. Demak, quyidagicha yozish mumkin:

$$K_{CH_3COOH} = K_{DIS} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Yoki umumiy ko'rinishda:

$$K = \frac{C_K \cdot C_A}{C_M}$$

Bu yerda C_K va C_A — kation va anionlarning konsentratsiyalari, C_M — berilgan elektrolitning ionlanmagan molekullari konsentratsiyasi, K — elektrolitning ionlanish konstantasi. U elektrolitning ionlarga ajralish moyilligining o'lchovidir.

Hqiqatan ham tenglama (1) dan ko'rindiki, K qancha katta bo'lsa, ionlar konsentratsiyasi C_K va C_A ham shuncha katta, ya'ni berilgan elektrolit shuncha kuchli ionlangan bo'ladi.

Biror elektrolitning, masalan, CH_3COOH ning har bir ajralayotgan molekulasi bittadan kation H^+ va bittadan anion CH_3COO^- berishini hisobga olib ionlanish konstantasi tenglamasini boshqacha ko'rinishda yozish mumkin. Agar eritmada C mol/l kislota bo'lib, uning ionlanish darajasi α ga teng bo'lsa, CH_3COOH ning ionlangan mollar soni $C \cdot \alpha$ bo'ladi. Bundan:

$$C_K = C_A = C \cdot \alpha$$

Sirka kislotaning konsentratsiyasi (S) dan ionlarga ajralgan mollar ($S\alpha$) miqdorini ayirsak, uning ionlanmagan molekullar miqdori C_M ni topamiz:

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

C_K , C_A va C_M ning olingan qiymatlarini tenglama (1) ga qo'ysak:

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

Bu tenglama Ostvaldning suyultirish qonunining ifodasidir. U kuchsiz elektrolitning ionlanish darajasi bilan uning konsentratsiyasi o'rtasidagi bog'lanishni ifodalaydi.

Agar elektrolit ancha kuchsiz va eritma u qadar suyultirilma-
gan bo'lsa, uning ionlanish darajasi α kichik bo'lib, $(1-\alpha)$ ning
qiymati birdan juda kam farq qiladi. Bunday holda:

$$K = C\alpha^2 \text{ bo'ladi, bundan } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (3)$$

deb yozish mumkin.

Bundan ko'rinib turibdiki, eritma suyultirilgan sari, ya'ni C
ning miqdori kamayishi bilan uning ionlanish darajasi ortib bori-
shi kerak, bu tajribada ham kuzatiladi.

Elektrolitning biror muayyan C konsentratsiyadagi ionlanish
darajasi α ni tajribada o'lchab va bu kattaliklarni tenglama (2) ga
qo'yib, ionlanish konstantasini topish mumkin. Misollar:

1) 0,1 n NH_4OH eritmasida elektrolitning ionlanish darajasi-
ni hisoblab toping.

Yechish. Formula (3) ga KNH_4OH va C ning son qiymatlarini
qo'yamiz:

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

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

$$= 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%$$

2) 0,1 n CH_3COOH eritmasidagi ionlanish darajasini hisoblab
toping.

Yechish:

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

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

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

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

Dissotsilanish konstantasining qiymati bo'yicha elektrolitlarning kuchlilik darajasini baholash mumkin: K_{dis} ning qiymati qancha kichik bo'lsa, elektrolit shuncha kuchsiz bo'ladi va aksincha, K_{dis} qancha katta bo'lsa, elektrolit shuncha kuchli bo'ladi.

Shuni aytib o'tish kerakki, ikki va ko'p negizli kislotalar eritmasida ularning har xil ionlanish bosqichiga to'g'ri keladigan bir necha muvozanat bo'lib, bularning har biri o'zining ionlanish konstantasi bilan tavsiflanadi. Masalan, sulfid kislotalarining ikki bosqichli ionlanishi uchun:



$$K_{H_2S} = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad \text{va}$$

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

bo'ladi.



$$K_{H_2SO_3} = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki:

$$K_{H_2SO_3} > K_{HSO_3^-}$$

Massalar ta'siri qonunini noelektrolitlar va suvda suyultirilgan kuchsiz elektrolitlar uchun qo'llasa bo'ladi. Hamma kuchli elektrolitlar (kislota, ishqor, tuzlar) va kuchsiz elektrolitlarning suvdagi konsentrlangan eritmaları massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Chunki bunday eritmalarda ionlararo ta'sir kuchi katta bo'lib (o'zaro tortishish kuchi paydo bo'ladi), ionlarning harakati suyultirilgan kuchsiz elektrolitlardagiga nisbatan kamroqdir.

1.8. Suvning ionlanishi. Vodorod ko'rsatkich

Analitik kimyoda qo'llaniladigan reaksiyalar ko'pincha suvdagi eritmalarda olib boriladi. Suv kuchsiz elektrolit bo'lib, juda kam darajada dissotsilanadi:



Suvning ionlanish darajasi juda kichik. Masalan, 25°C da 1 l suvning 1:10000000 (yoki 10^{-7}) moligina ionlarga ajraladi.

Modomiki, H_2O ning 10^{-7} molekulasidan ionlanish natijasida bittadan H^+ va OH^- ionlari hosil bo'lar ekan, ularning toza suvdagi kontsentratsiyasi

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ g} - \text{ion/l}$$

bo'ladi.

H_2O ning ionlarga ajralish jarayonini boshqa kuchsiz elektrolitlardagidek tegishli ionlanish konstantasining qiymati bilan ifodalash mumkin:

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

Ionlanish konstantasining qiymatini hisoblash qiyin emas. Ma'lumki, 1 l suvning (25°C da) og'irligi 997 g. H_2O ning molekulyar og'irligi 18,02 ga to'g'ri keladi. 1 l suvda H_2O ning mollar soni 25°C da $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997}{18,02} = 55,37$ moll bo'ladi. Bundan:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997}{18,02} = 55,37$$

H_2O ni o'ng tomonga o'tkazib, tenglamani soddalashtiramiz:

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

Suv deyarli ionlanmagan molekular holida bo'lgani uchun ionlanish darajasining har qanday o'zgarishi ham suv molekularining konsentratsiyasiga juda kam ta'sir qiladi. Shuning uchun yuqorida tenglamada keltirilgan $[\text{H}_2\text{O}]$ ning miqdori amalda o'zgarmas deb hisoblanadi. Shu bilan birga K_{muv} ning miqdori ham o'zgarmasdir. Demak, hosil bo'lgan tenglamaning o'ng tomoni, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ko'paytma ham o'zgarmas sonidir. Bu o'zgarmas miqdor **suvning ion ko'paytmasi** deyiladi va K_{no} bilan ifodalanadi. Shunday qilib, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 25^\circ\text{C}$ da toza suvda $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, demak, shu haroratda

$K_{H_2O}=10^{-7} \cdot 10^{-7}=10^{-14}$. Harorat ko'tarilganda KH_2O miqdori tez oshadi.

$[H^+] \cdot [OH^-]=KH_2O$ tenglamaning ma'nosi quyidagicha: H^+ yoki OH^- ionlarining konsentratsiyasi qanchalik o'zgarmasin, ularning ko'paytmasi har qanday suvli eritmada $25^\circ C$ da 10^{-14} ga teng o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi.

Agar toza suvga biror kislota qo'shib, eritmadagi H^+ ionlari konsentratsiyasi 10^{-7} dan qancha oshirilsa, $[OH^-]$ ionlari konsentratsiyasi o'shancha kamayadi va 10^{-7} dan kam bo'lib qoladi. Demak, kislotali eritmada:

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

Xuddi shunga o'xshash ishqoriy eritmalarda:

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

Neytral eritmalarda esa:

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

Demak, har qanday suvli eritmada uning muhiti qanday bo'lishidan qat'iy nazar, H^+ ionlari ham, OH^- ionlari ham bo'lishi kerak.

H^+ ionlarining konsentratsiyasi 1 dan kichik bo'lgan hollarda bu qiymatning manfiy logarifmidan foydalanish qulay, u **vodorod ko'rsatkich** deb ataladi va pH bilan ifodalanadi:

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

$[H^+]=10^{-4}$ bo'lganda, $pH=-\lg[H^+]=-(-4)=4$. Agar $[H^+]=5 \cdot 10^{-10}$ bo'lsa, $pH=\lg 5 \cdot 10^{-10}=-(0,70-10)=9,30$ bo'ladi.

Birinchi eritma ($pH=4$) da $[H^+]$ qiymati 10^{-7} dan katta bo'lgani uchun kislotali muhitga ega. Ikkinchi eritma $pH=10$ da $[H^+]$ ning qiymati 10^{-7} dan kichik bo'lgani uchun bu eritma ishqoriy muhitga ega bo'ladi.

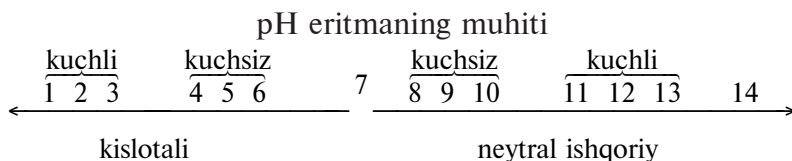
Demak, kislotali eritmalarda $pH<7$, ishqoriy eritmalarda esa $pH>7$ va neytral eritmalarda $pH=7$ bo'ladi. pH kamayishi bilan eritmaning kislotaligi ortadi, pH ortishi bilan esa ishqoriylik ham ortib boradi. Masalan, $pH=2$ bo'lganda eritmaning muhiti $pH=4$ bo'lgandagiga nisbatan ancha kislotali bo'ladi, chunki bi-rinchi holda $[H^+]$ ionlarining konsentratsiyasi (10^{-2}), ikkinchisi (10^{-4}) ga qaraganda 100 marta ortiq. Shunga o'xshash, $pH=12$ bo'lganda

eritmaning muhiti $\text{pH}=9$ ga qaraganda ancha ishqoriydir. Haqiqatan ham birinchi holda OH^- ionlarining konsentratsiyasi:

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

Ikkinchi holda esa u $\frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$ ga teng, ya'ni 1000 marta kichik.

pH to'g'risidagi aytilganlarni quyidagi sxemada ko'rsatish mumkin:



Bu sxemada pH ning chetki qiymatlari taxminan 1n HCl eritmasidagi ($\text{pH}=0$) va NaOH ning 1 n eritmasidagi ($\text{pH}\approx 14$) vodorod ionlarining konsentratsiyasiga to'g'ri keladi. $\text{pH}<0$ bo'lgan kislotali eritmalar va $\text{pH}>14$ bo'lgan ishqoriy eritmalar ham bo'lishi mumkin, lekin eritmalarining kislotali yoki ishqoriyligini 1 / eritmadagi kislota yoki ishqorning mollar soni bilan ifodalash qabul qilingan.

Vodorod ko'rsatkich bilan bir qatorda ba'zan gidroksil ko'rsatkich pOH ham qo'llaniladi:

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

Agar $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ m tenglamani logarifmlasak va logarifm belgilarini ularning teskari ishoralari bilan almashtirsak:

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

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

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

Eritmadagi pH ning qiymati kislotali va ishqoriy eritmalarda rangi turlicha bo'ladigan maxsus reaktivlar — indikatorlar yordamida aniqlanadi.

Har xil masalalarni yechishda $[\text{H}^+]$ ni pH ga va aksincha, pH ni $[\text{H}^+]$ ga aylantirib hisoblashga to'g'ri keladi. Xuddi shunga

o'xshash ba'zan biror kislota yoki asosning pH qiymatini hisoblashga to'g'ri keladi va hokazo.

Bunday hisoblashlar bilan bir necha misolda tanishib chiqamiz.

1-misol. Eritmada $[H^+]$ ionlarining konsentratsiyasi $5 \cdot 10^{-4}$ ga teng. Eritmaning pH va pOH ni aniqlang.

Yechish:

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

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

2-misol. (H^+) qiymati $4,5 \cdot 10^{-11}$ ga teng bo'lgan eritma uchun pH va pOH ni toping.

Yechish:

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

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

3-misol. $pH=4,87$ bo'lgan eritmada $[N^+]$ va $[ON^-]$ ionlarining konsentratsiyasi nechaga teng?

Yechish:

$$\lg [H^+] = -pH = -4,87 = -(5 - 0,13) = 5 + 0,13$$

$$\text{Bundan } [H^+] = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

4-misol. HCl ning 0,003 n eritmasida pH qanchaga teng?

Yechish: Ma'lumki, NS1 to'liq ionlanadi. Uning har bir molekulasi ionlanganda bitta vodorod ionini beradi, shu sababli $[H^+] = 3 \cdot 10^{-3}$.

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

5-misol. NaOH ning 0,05 n eritmasida pH qanchaga teng?

Yechish:

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

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

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

1.9. Bufer eritmalar

Kimyoviy analiz vaqtida cho'ktirish, eritish, rangli birikmalar hosil qilish kabi jarayonlarda eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi (pH) ni zaruriy qiymatda saqlab turish kerak. Buning uchun analitik reaksiyalarni bufer eritmali muhitda olib borish tavsiya etiladi. Buferli eritmalarining pH qiymati eritma

suyultirilganda yoki konsentratsiyasi oshirilganda, aralashmaga kislota yoki ishqor qo'shilganda nihoyatda kam o'zgaradi.

Ko'pchilik analitik reaksiyalarda ionlarni ajratishda suvli eritmada muhitni o'zgartirmasdan olib boriladi. Masalan:

1. I, II guruh kationlarini cho'ktirish uchun $\text{pH}=9,2$ bo'lishi shart.
2. Ba^{2+} ionlarini $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bilan cho'ktirish uchun $\text{pH}=4\div5$ bo'lishi kerak.

3. Ko'pchilik kationlarning organik reaktivlar bilan birikmalari ma'lum bir pH da hosil bo'ladi. Eritmaning pH ini deyarli doimiy o'zgartirmay ushlab turish uchun bufer eritmalar ishlatiladi.

Toza suvga kuchli kislota yoki kuchli ishqordan oz miqdorda qo'shilsa, eritmaning pH i keskin o'zgaradi. Kuchsiz asos va uning tuz aralashmasiga oz miqdorda kuchli kislota yoki ishqor qo'shilsa, eritma pH ining o'zgarishi butunlay boshqacha bo'ladi. Shunday qilib, eritmada bunday (bufer) aralashmaning bo'lishi eritma pH ini o'zgartiradigan har qanday omillarning ta'sirini kamaytirib, undagi H^+ va OH^- ionlarning konsentratsiyasini ma'lum miqdorda saqlab turadi. Ana shunday eritmalar, aralashmalar, rostlovchilar (regulyator) **bufer sistemalar** deyiladi.

Bufer sistemalar bir vaqtning o'zida biror kuchsiz kislota va uning tuzidan, kuchsiz asos va uning tuzidan yoki o'rta kuchsiz kislota va shunga muvofiq keladigan tuz aralashmasidan tayyorlanadi.

Bufer ta'sirining mohiyati quyidagicha: bufer aralashma tarkibiga kirgan birikmalardan bittasi vodorod ionini va boshqasi gidroksil ionini bog'lab, kuchsiz elektrolitning (kislota, suv yoki asos) molekulasini hosil qiladi.

Agar bir litr suvda 0,01 mol HCl eritilsa xlorid kislotaaning 0,01 n eritmasi hosil bo'lib, bu eritmada H^+ ionlarining konsentratsiyasi 10^{-2} bo'ladi. Demak, bunda eritmaning pH i 7 dan ≈ 2 gacha kamayadi. Bir litr toza suvda 0,01 mol o'yuvchi natriy eritilsa, eritmaning pH i 14 dan ≈ 12 gacha kamayishini hisoblab to'pish mumkin: $\text{pOH}=2$; $\text{pH}=14-2=12$.

Kuchli kislota va ishqorlarning juda suyultirilgan eritmalariga yoki kuchsiz kislota va asoslarning konsentrlangan eritmalariga oz miqdorda kuchli kislota yoki ishqor qo'shilsa, pH keskin o'zgaradi.

Masalan, pH i 5 ga teng bo'lgan $1 / 10^{-5}$ M HCl eritmasiga 0,01 M HCl qo'shilsa, eritmadagi kislotaaning umumiy konsentra-

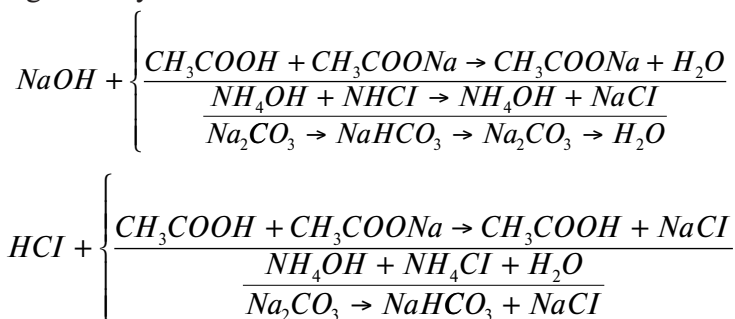
tsiyasi $10^{-5} + 10^{-2} = 10^{-3}$ g-ion/mol bo'ladi va eritmaning pH i 5 dan 3 gacha o'zgaradi, ya'ni ikki birlikka kamayadi. 1 l 10^{-5} M HCl eritmasiga 0,01 mol NaOH qo'shilganda NaOH ning eritmadagi konsentratsiyasi $10^{-2} + 10^{-5} \approx 10^{-3}$ M ga teng bo'ladi. Natijada bu eritmaning pOH i 2 ga teng bo'lib, pH=12 bo'ladi. Demak, o'yuvchi natriy qo'shilishi natijasida eritmaning pH i 7 birlikka o'zgaradi.

Kuchsiz kislota va uning tuzi aralashmasiga oz miqdorda kuchli kislota yoki ishqor qo'shilsa, pH ning o'zgarishi butunlay boshqacha bo'ladi. Haqiqatan ham konsentratsiyalari 0,1 M bo'lgan CH_3COOH va CH_3COONa aralashmasining bir litrga 0,01 mol HCl qo'shilsa, eritmadagi N^+ ionlarining konsentratsiyasi yuqorida ko'rganimiz kabi ko'p ortmaydi, chunki bu ionlar erkin holatda qolmasdan, darhol tuzning CH_3COO^- ionlari bilan bog'lanib, ionlangan molekulaga aylanadi.

Shunday qilib, eritmada kuchsiz kislota va uning tuzi bo'lishi eritmaning pH ini o'zgartiradigan har qanday omillarning ta'sirini kamaytirib, undagi H^+ ionlarining konsentratsiyasini ma'lum miqdorda saqlab turadi. Bunday aralashmalar **regulyator** yoki **bufer aralashmalar** deyiladi. Masalan:

$$\begin{array}{ccccc}
 1-2 & 3-4 & 4-5 & 5-6 & 9-10 \\
 pH \left\{ \frac{HCl}{KCl} \left\{ \frac{HCOOH}{HCOONa} \left\{ \frac{CH_3COOH}{CH_3COONa} \left\{ \frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4} \left\{ \frac{NH_4OH}{NH_4Cl} \right. \right. \right. \right. \right.
 \end{array}$$

Har qanday bufer eritma aralashmasiga faqat aniq miqdorda kislota yoki asosni qo'shib, eritmaning pH ini doimiy (juda kam o'zgaradigan) saqlash mumkin. Masalan, bufer aralashmalarga xlorid kislota yoki natriy gidroksidning oz miqdorini qo'shganda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi.



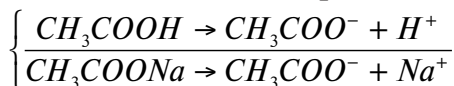
Eritmaga kiruvchi H^+ yoki ON^- ionlari dissotsilanish darajasi kam bo'lgan sirka kislota molekullari holida bog'lanadi yoki dissotsilanmagan suv molekulasiga bog'lanadi. Biroq bu ionlarning kamayishi sirka kislota molekulasining dissotsilanishi hisobiga to'ldirib turiladi. Shunday qilib, eritmaning pH i kislota yoki ishqor qo'shilgandan keyin amalda o'zgarmaydi.

Bufer sistemalar ikkita parametrlar, ya'ni hosil qilingan pH qiymati va bufer sig'imi bilan ta'riflanadi. Bufer sistemaning pH qiymati haqida va uning ta'rifi yuqorida aytib o'tildi. Endi bufer sig'imi haqida to'xtalib o'tamiz. Bufer sig'imi eritmalar aralashmasining buferligi o'lchovidir. Bufer eritmaning bufer sig'imi qancha katta bo'lsa, u shuncha ko'p miqdordagi kislota yoki ishqor ta'siridan o'zining pH qiymatini o'zgartirmay saqlay oladi.

1 litr bufer eritmaga qo'shilganida eritma pH ini bir kattalikka o'zgartirish uchun sarflanishi kerak bo'lgan kuchli kislota yoki asosning g-ekvivalentlar soni ayni eritmaning **bufer sig'imi** deb ataladi.

1.9.1. Bufer aralashmaning pH ini hisoblash

Ushbu bufer aralashmani ko'rib chiqamiz:



CH_3COOH kuchsiz kislota bo'lganligi uchun eritmada deyarli ionlanmagan molekullar holida bo'ladi. Bundan tashqari kislotaning ionlanishi bir xil ionli tuz ishtirokida yana ham kamayadi. Shuning uchun kislotaning ionlanmagan molekullari konsentratsiyasi uning eritmada umumiy konsentratsiyasiga teng, ya'ni $[CH_3COOH] \approx C_{kisl}$ deb qabul qilish mumkin.

Biroq CH_3COONa tuzi to'liq dissotsilangan, CH_3COONa juda kam dissotsilangan, demak eritmada deyarli hamma CH_3COO^- anionlari tuzning dissotsilanishidan hosil bo'ladi. Tuzning har bir dissotsilangan molekulasiga bittadan CH_3COO^- ion bergani uchun quyidagicha yozamiz:

$$[CH_3COO]^- \approx C_{tuz}$$

Bularning hammasini hisobga olib, sirka kislotaning ionlanish konstantasi tenglamasidan H^+ ning qiymatini aniqlaymiz:

$$K_g = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

yoki

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Bu tenglamani logarifmlab, ishoralarini teskarisiga almashtir-sak:

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

yoki

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

Bu yerda $pH - \lg[H^+]$, $pK_{kisl} = -\lg K_{kisl}$ kislota kuchi ko'rsatki-chi. Endi kuchsiz asoslar bilan ular tuzlarining aralashmasini ko'rib chiqamiz. Masalan, $NH_4OH + NH_4Cl$. Bunda NH_4OH ning ionlanish konstantasi tenglamasi quyidagicha:

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

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

$$[OH^-] = K_{NH_4OH} \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_{ASOS} \frac{C_{asos}}{C_{tuz}}; \quad [OH^-] = K_{asos} \frac{C_{asos}}{C_{tuz}}$$

Bu tenglamani ham logarifmlab, ishoralarini teskariga al-mashtirsak:

$$-\lg[OH^-] = -\lg K_{asos} - \lg \frac{C_{asos}}{C_{tuz}}$$

yoki

$$pOH = pK_{asos} - \lg \frac{C_{asos}}{C_{tuz}}$$

Lekin $pH + pOH = 14$ bo'lgani uchun $pH = 14 - pOH$ yoki

$$pH = 14 - pK_{asos} - \lg \frac{C_{asos}}{C_{tuz}}$$

Tenglamadagi nisbat yoki C_{kisl}/C_{tuz} yoki C_{asos}/C_{tuz} lar 1/10 yoki 10/1 ga teng bo'lishi mumkin. Unda $pH = pK_{kisl} \pm 1$ yoki $pON = 14 - pK_{kisl} \pm 1$ bo'ladi.

Bufer ta'siri yuqori bo'lishi uchun bufer aralashmadagi kislota va uning tuzi yoki asos va uning tuzining konsentratsiyalari yuqori bo'lishi kerak (1 M gacha).

Shu formulalar bilan hisoblashga bir necha misollar ko'rib chiqaylik.

1-misol. $CH_3COOH + CH_3COONa$ bufer aralashmada har bir moddadan 0,1 moldan bor, shu aralashmaning pH ini hisoblang. Bu pH 1 / aralashmaga: a) 0,01 mol HCl ; b) 0,01 mol $NaOH$ qo'shilganda va aralashmani suv bilan 100 marta suyultirilganda qanday o'zgarishini ko'rsating.

Yechish. Sirka kislota uchun $pK_{kisl} = 4,76$ ekan, bunday holda:

$$pH = pK_{CH_3COOH} - \lg \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}$$

$$\text{yoki } pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

Agar bu aralashmaning 1 litrga 0,01 mol HCl qo'shilsa, u holda 0,01 mol CH_3COONa shuncha mol miqdordagi CH_3COOH ga aylanadi. Demak, 1 / 0,1 M CH_3COOH eritmasiga 0,01 mol $NaOH$ qo'shilsa, H^+ ionlarining konsentratsiyasi $0,1 - 0,01 = 0,09$ g-ion/l gacha kamayadi.

Agar 1 / 0,1 M CH_3COONa eritmasiga 0,01 mol $NaOH$ qo'shilsa, $0,1 : 0,01 = 0,11$ g-ion/l; bundan

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

II bob. MIQDORIY ANALIZ

2.1. Miqdoriy analizning mohiyati va usullari

Miqdoriy analizning vazifasi modda tarkibiga kirgan ayrim element yoki birikmalarning shu moddadagi miqdorini aniqlashdan iborat.

Kimyoviy analiz, xususan, miqdoriy analiz fanda va ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega. Ishlab chiqarish jarayonining hamma bosqichlarida injener-texnolog ishlab chiqarilayotgan mahsulotlarning sifat va miqdoriy tarkibini bilishi zarur. Bunga kimyoviy analiz yordam beradi.

Texnolog analiz natijasiga qarab xomashyodan samarali foydalanishi, texnologik jarayonda yuz bergan kamchiliklarni yo'qotishi, shu bilan birga yaroqsiz mahsulotlar chiqishiga yo'l qo'ymasligi kerak.

Miqdoriy analiz natijalari, odatda, foiz bilan ifodalanadi. Masalan, kalsiy karbonat analiz qilinganda uning tarkibida necha foiz kalsiy, necha foiz uglerod va necha foiz kislorod borligi ko'rsatiladi.

Miqdoriy analiz usullari, umuman, ikki guruhga bo'linadi: kimyoviy analiz va fizik-kimyoviy analiz.

Kimyoviy analiz tekshiriladigan namuna bilan maxsus tanlangan va tayyorlangan reaktivlar orasidagi kimyoviy reaksiya natijasida ro'y beruvchi hodisalarni va hosil bo'luvchi moddalar xos-sasini kuzatishga asoslangan.

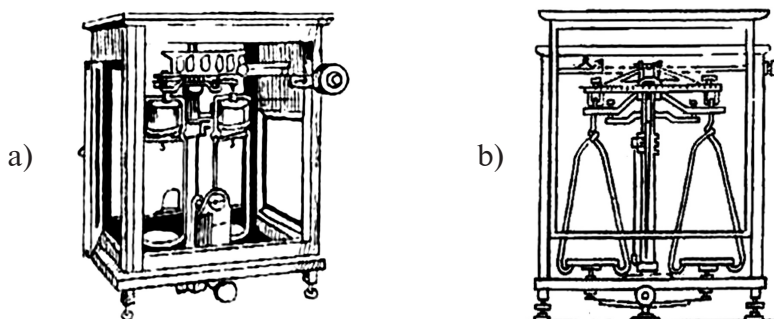
Fizik-kimyoviy va fizik-texnik asbobiy (instrumental) usullar namunaning fizikaviy xossalarini (elektronlar potentsiali, tok kuchi, spektrlarning yutilishi, sochilishi, chiqarilishi va boshqalarni) alohida asboblardan yordamida o'lchashga asoslangan.

2.2. Analitik tarozilar

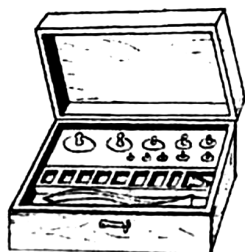
Tarozilar kimyoviy analizda ishlatiladigan asosiy asboblardan biri hisoblanadi. Analiz qaysi usul bilan bajarilmasin, uning natijasi tekshirilayotgan moddaning ma'lum miqdoriga keltirilishi, masalan, uning og'irligiga nisbatan foizlarda ifodalanishi kerak. Shuning uchun analizni boshlashdan oldin moddaning tekshirish uchun kerakli miqdori tarozida tartib olinadi.

Miqdoriy analizning boshqa operatsiyalarida ham, masalan, choʻkmaning ogʻirligini topishda, konsentratsiyasi aniq boʻlgan eritmalar tayyorlashda ham tarozidan foydalanishga toʻgʻri keladi.

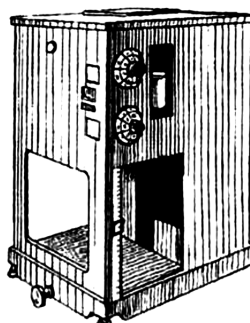
Hozirgi vaqtda turli konstruksiyadagi analitik tarozilar ishlab chiqarilgan. Ulardan eng koʻp qoʻllaniladiganlari BJT 200, ADV-200 tipidagi tarozilardir (1–4-rasmlar).



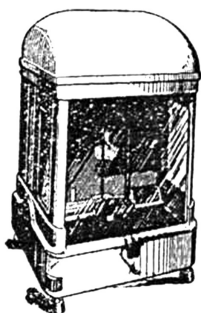
1-rasm. Analitik tarozi (a) va ADV-200 tipidagi dempfer tarozi (b).



2-rasm. Analitik tarozi toshlari.



3-rasm. BA-200 tipidagi tarozi.



4-rasm. A-200 tipidagi tarozi.



6-rasm. Byuks.

Analitik tarozi BA–200 ning (*1-rasm*) asosiy qismi — shayin (teng yelkali richag) bo‘lib, vertikal strelka bilan ta‘minlangan, tarozi pallalari tebranganda strelkaning pastki uchi kolonkaning pastki qismiga o‘rnatilgan darajalarga bo‘lingan shkala bo‘ylab harakat qiladi. Shayinning ikki uchida, markaziy prizmadan bir xil masofada qirralari yuqoriga qaragan ikkita boshqa prizma o‘rnatilgan. Tarozi pallalari ilgaklar yordamida shayinga osilib turadi, ishlamagan holatida maxsus moslama — arretir orqali qo‘zg‘almas holatda ushlab turiladi. Bu moslama dastasi soat strelkasiga teskari buralganda, moslama pastga tushadi, tarozi ishlash holatida bo‘ladi.

Bu tarozilarda tortish mumkin bo‘lgan maksimal og‘irlik 200 g. Analitik tarozi toshlari maxsus qutichaga solib qo‘yiladi (*2-rasm*). Qutichada 50, 20, 10, 5, 2, 1 g massali tarozi toshchalari bilan bir qatorda 10 mg dan 990 mg gacha mayda toshchalar ham bo‘ladi. Mayda toshlarni pallaga qo‘yish uchun tarozida avtomatik asbob bor. Bu tarozi qutisining o‘ng tomoni tashqarisiga o‘rnatilgan dumaloq dasta orqali har ikki tomonga buraladigan ikkita tashqi va ichki diskdan iborat moslamadir. Tarozi 100 mg dan 900 mg gacha bo‘lgan toshchalar plastinka shaklida va 10 mg dan 90 mg gachasi halqachalar shaklida bo‘ladi.

Strelkaning shkaladagi holatini ko‘rsatuvchi veytograf asbobi — tarozi strelkasiga mahkamlangan mikroshkalaning kattalashtirilgan tasvirini yorug‘ ekranda ko‘rsatuvchi optik moslama yordamida milligramm va uning ulushlari hisoblab topiladi.

Moddani to‘g‘ridan to‘g‘ri tarozi pallasiga qo‘yish aslo yaramaydi, chunki bunda tarozi buziladi. Shuningdek, moddani qog‘oz varag‘iga solib tortish ham yaramaydi; tortiladigan modda byuks deb ataladigan va qopqog‘i silliqlangan stakanchaga (byuksga) yoki soat oynasiga (*5–6-rasmlar*), tigelga, probirkaga va boshqa idishlarga solib tortiladi.

Tortish natijalari to‘g‘ri bo‘lishi uchun tortilayotgan buyumning harorati tarozi harorati bilan bir xil bo‘lishi lozim. Tortiladigan buyumning harorati tarozi haroratiga kelishi uchun buyumni tarozi yoniga kamida 20 minut qo‘yib qo‘yish kerak. Qo‘yib qo‘yilgan buyum havodan sezilarli miqdorda suv bug‘ini o‘ziga shimib olmasligi va natijada og‘irligi oshmasligi uchun u eksikatorga qo‘yiladi.



7-rasm. Eksikator.

Kimyo laboratoriyasida oddiy va BA-200 analitik tarozilardan tashqari ADV-200 dempferli tarozilar ham ishlatiladi. Bu xil tarozilar tuzilishining eng asosiy xususiyati shundan iboratki, ularda tarozi strelkasining tebranishini tez to'xtatuvchi havoli tinchlatgich (dempfer)lar bo'ladi. Bu tarozilarda mayda toshlarni qo'yish uchun avtomatik asbob va strelkaning shkaldagi holatini ko'rsatuvchi maxsus moslama ham bor. Dempferlar aluminiydan yasalgan ichi kovak silindrlar bo'lib, usti qopqoq bilan yopilgan, past tomoni esa ochiq bo'ladi. Bu silindrlar ilmoqlar yordamida osib qo'yiladi va tarozi pallalarining tepasida turadi. Dempfer silindrlar diametri unga qaraganda kattaroq bo'lgan usti ochiq va pasti berk ikkita aluminiy silindrning ichiga kirib turadi. Tashqi silindrlar tarozi kolonkasiga (ustuniga) qo'zg'almaydigan qilib mahkamlangan bo'ladi. Arretir tushirilganda tarozi shayini va pallalari bilan birlikda dempfer silindrlar ham harakatlanib, tashqi silindrning ichiga kiradi yoki tashqi silindrdan chiqadi. Buning natijasida havo tormozlanishi hosil bo'lib, tarozi pallalarining tebranishi tezda to'xtaydi. Bu vaqtda tarozining strelkasi nolinchi nuqtaga (tarozi pallasida yuk bo'lsa muvozanat nuqtasiga) to'g'ri keluvchi biror holatda to'xtab qoladi.

Shayinning o'ng tomonidagi halqaga shayinga perpendikular qilib gorizontall plank o'rnatilgan. Og'irligi 10 mg dan 990 mg gacha bo'lgan halqa shaklidagi mayda toshlar bu plank ustiga ilib qo'yiladi. Mayda toshlar plank ustiga tarozi shkafining o'ng tomoni tashqarisiga o'rnatilgan diskli dastani burab osiladi. Disk-

li dasta har ikki tomonga buraladigan ikkita diskdan iborat bo‘lib, bu disklarga raqamlar yozilgan bo‘ladi. Tashqi diskni burash bilan plankaga 100, 200, 300, ... 900 mg toshlarni osib qo‘yish mumkin. Bu esa tarozining o‘ng pallasiga 0,1, 0,2, 0,3 ... 0,9 g og‘irlikdagi toshni qo‘yish bilan baravar. Xuddi shu yo‘l bilan kichik diskni burab plankaga 10, 20, 30, ... 90 mg li toshlar osib qo‘yiladi, ya‘ni tarozining o‘ng pallasiga grammning yuzdan bir ulushlari qo‘yiladi.

Analitik tarozida og‘irlikni o‘lchash uchun yangi modeldagi BAO–200, A–200 tipdagi elektromagnit avtotarozilar ham tatbiq qilinadi. Ularning tortish aniqligi 200 g yuk qo‘yilganda 0,1 mg gacha, 100 g gacha yuk qo‘yilganda 0,01 mg gacha va 20 g gacha yuk qo‘yilganda 0,001 g gacha bo‘ladi va h.k. (*3–4-rasm-lar*).

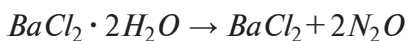
O‘lchash operatsiyasi juda sodda va 15 sekunddan ortiq vaqtni egallamaydi. O‘lchanadigan predmet (narsa) tarozi idishiga solinib, eshigi yopiladi, tarozi ishga tushiriladi va 10–15 sekunddan keyin tarozi shkalasida hamma og‘irlikni ko‘rsatadigan son paydo bo‘ladi.

Bunday tarozilarda o‘lchashda o‘lchash xatosi yuqorida ko‘rsatilgan tarozilardagidan katta bo‘lmaydi.

2.3. Gravimetrik analiz

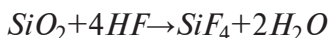
2.3.1. Gravimetrik (tortma) analiz usulining umumiy tavsifi

Gravimetrik (tortma) analizda aniqlanuvchi modda biror uchuvchan birikma ko‘rinishida haydaladi (haydash usuli) yoki eritmadan qiyin eruvchan birikma ko‘rinishida cho‘ktiriladi (cho‘ktirish usuli). Haydash usuli bilan, masalan, kristall gidratlardagi kristall suv miqdori aniqlanadi. Qizdirish vaqtida birikma parchalanmay, faqatgina suvni ajratib, boshqa kimyoviy o‘zgarishlarga uchramasa, kristall gidratdagi kristallizatsiya suvining miqdori haydash usuli bilan aniqlanadi. Masalan:



Kimyoviy reaksiya natijasida uchuvchan birikma hosil qiladigan modda yoki birikma miqdorini aniqlashda ham haydash usu-

li qo'llaniladi. Masalan, ko'pincha SiO_2 miqdorini aniqlash uchun uning ftorid kislota bilan reaksiyasidan foydalaniladi. Kimyoviy reaksiya natijasida uchuvchan SiF_4 hosil bo'ladi:



Ba'zi moddalar ta'sir ettirilganda reaksiya mahsulotlaridan biri uchuvchan birikma bo'ladigan karbonatlar, nitratlar va boshqalarni aniqlashda ham shu usul qo'llaniladi. Analiz qilina-yotgan komponent miqdori qizdirish natijasida modda massasi-ning o'zgarishi (ko'pincha kamayishi) yoki reaksiyada hosil bo'ladigan gaz mahsulotning biror moddaga yutilishi natijasida shu modda massasining ortishiga qarab aniqlanadi.

Bunda tekshirilayotgan moddaning tarozida tortib olingan qis-mi biror usul bilan eritmaga o'tkaziladi, so'ngra aniqlanayotgan element eritmadan qiyin eriydigan birikma (kristall yoki amorf cho'kmalar) tarzida cho'ktiriladi. Hosil qilingan cho'kma filtrlab ajratiladi, yaxshilab yuviladi, quritiladi, doimiy massaga kelgun-cha qizdiriladi va analitik tarozida tortiladi. Cho'kmaning massa-siga va formulasiga qarab moddaning miqdori hisoblab topiladi va bu miqdor moddaning analiz uchun tortib olingan qismiga nis-batan foizlarda ifodalanadi.

Gravimetrik analiz tekshirilayotgan namunadan biror kompo-nentni aniq modda holida to'liq (miqdoriy) ajratishga va uning massasini aniq o'lchashga asoslangan analiz usulidir.

Gravimetriya usulida ishlatiluvchi asosiy asbob moddaning og'irligini 0,0002 g (0,2 mg) gacha aniqlik bilan tortishga imkon beruvchi analitik tarozidir.

Bu usul bilan moddalarning uchuvchan tarkibiy qismlarini (CO_2 , gigroskopik suv, kristallanish suvi va h.k.) aniqlashda isitish yoki qizdirib haydash usulidan foydalaniladi. Bunda aniq-lanayotgan modda miqdori dastlabki modda massasining kama-yishiga yoki yutuvchi modda massasining ortishiga qarab topi-ladi.

Gravimetrik analizda cho'ktirish usuli muhim ahamiyatga ega. Bu usul kimyoviy reaksiya natijasida elementni biror qiyin eruv-chan aniq tarkibli birikma tarzida cho'ktirib, hosil bo'lgan cho'kma massasini aniq tortishga asoslangan.

Kimyoviy usullardan tashqari fizik-kimyoiy analiz usullari – elektrogravimetriya va termogravimetriya ham keng qo'llaniladi. Elektrogravimetriya usuli aniqlanayotgan elementli modda eritmasini elektroliz qilish natijasida elektrod yuzasida ajralib chiqqan metallning massasini tortishga asoslangan. Bunda elektrod yuzasi tozalanib, massasi o'lchanadi, so'ng tekshirilayogan eritmaga tushiriladi. Elektrodlar o'zgarmas tokka ulanadi. Elektroliz tugagandan so'ng elektrodning massasi yana aniqlanadi. Elektrod massasining elektrolizdan oldingi va keyingi qiymatidagi farqdan foydalanib eritmadagi element (yoki modda) miqdori to'g'risida xulosa chiqariladi. Bu usuldan deyarli faqat metallarni (masalan, Cu, Cd, Ag, Ni, Co va b.) aniqlashda foydalaniladi.

2.3.2. Gravimetriyada bajariladigan ishlar

Moddani miqdoriy analizga tayyorlash. Miqdoriy analizda ko'pincha ko'p jinsli moddaning avval kimyoviy tarkibini aniqlashga to'g'ri keladi. Texnika mahsulotlari har xil agregat holatlarda (suyuq, gaz yoki qattiq holatlarda) bo'lishi mumkin. Suyuq va gaz holatlarda namuna bir jinsli bo'lgani uchun analizga olish unchalik qiyinchilik tug'dirmaydi, lekin qattiq namunalar geterogen aralashmalardan iborat bo'lib, bunday moddani analizga tayyorlashda o'rtacha namuna olish kerak bo'ladi. O'rtacha namuna olish moddaning fizikaviy holatiga, uning tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Tekshiriladigan moddaning tarkibini analizdan oldin aniq bilish lozim, aks holda analiz natijasi xato bo'lishi mumkin.

O'rtacha namuna olishda modda maydalanadi va aralashtiriladi. Modda maxsus mexanizmlar (maydalagich, tegirmon va b.) yordamida maydalanadi. O'rtacha namuna olish uchun kvadratlash yoki boshqd usuldan foydalaniladi. Buning uchun modda qog'oz sirtiga kvadrat yoki doira shaklida bir tekis yoyiladi. So'ngra bu kvadrat diagonallar bo'yicha to'rt qismga bo'linadi va ikkita qarama-qarshi tomondagi modda tashlab yuboriladi, qolgan ikkita esa bir-biriga qo'shiladi. Kvadratlash namuna massasi 3 g qolguncha bir necha marta takrorlanadi. So'ngra analiz qilinadigan modda zarrachalari chinni yoki agat hovonchada yana maydalaniladi va byuksga solinadi. Shu tariqa hosil qilingan materialdan analiz uchun namuna tortib olinadi.

Tortim miqdorini tanlash. Analiz uchun kerakli modda miqdorini tanlash analiz usullari (makro-, yarimmikro- yoki mikro-analiz), cho‘kmaning turi (kristall yoki amorf), ba‘zan esa cho‘kmaning eritish natijasida yo‘qolishi bilan aniqlanadi.

Amalda mikroanalizda hosil bo‘ladigan kristall cho‘kmaning massasi 0,5 grammga yaqin, amorf cho‘kmalarning massasi 0,1–0,3 g atrofida bo‘lishi kerak. Ana shuning uchun ham hosil bo‘ladigan cho‘kmaning va aniqlanayotgan elementning taxmini miqdorini hisobga olgan holda tortim massasi avvaldan belgilab olinadi.

2.3.3. Gravimetrik analiz natijalarini hisoblash

Agar bariy xloriddan hosil bo‘lgan m massali gravimetrik shakl, masalan, bariy sulfatning analizi natijasida tarkibidagi oltingugurt S ning massasini aniqlash talab qilinsa, u holda uni oddiy proporsiya bo‘yicha hisoblash mumkin. Bariy sulfatning molyar massasi m_{BaSO} oltingugurtnikini M_s deb ifodalab, proporsiya tuzamiz:

$m_{BaSO_4} BaSO_4$ dan $- M_s$ olinsa,

$m_{BaSO_4} BaSO_4$ dan $- x$ olinadi.

Bundan $x = m_{BaSO_4} \frac{M_s}{M_{BaSO_4}}$ hosil bo‘ladi.

Aniqlanayotgan komponent molyar massasining gravimetrik shaklning molyar massasiga nisbati qayta hisoblash faktor yoki gravimetrik faktor (ko‘paytma) yoki **to‘g‘ridan to‘g‘ri faktor** deb ataladi va F harfi bilan belgilanadi:

$$F = \frac{M_s}{M_{BaSO_4}}$$

Buni tenglama (1) ga qo‘ysak, quyidagicha yozish mumkin:

$$x = m \cdot F$$

Gravimetrik shaklni hisoblashda aniqlanuvchi moddaning kimyoviy formulasidagi stexiometrik koeffitsientni hisobga olish shart. Masalan, $Mg_2P_2O_7$ tarkibidagi Mg ni qayta hisoblash faktori quyidagiga teng bo‘ladi:

$$F = \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}$$

2.3.4. Cho'ktirish asoslari

Miqdori aniqlanadigan element yoki birikmani qiyin eriydigan modda holida cho'ktirish gravimetrik analizda eng muhim ish hisoblanadi. Cho'ktirishni to'g'ri amalga oshirish uchun cho'ktiruvchini to'g'ri tanlash, uni kerakli miqdorda olish, cho'ktirish qoidalariga to'liq rioya qilish, cho'kish to'liq amalga oshganligiga ishonch hosil qilish kerak. Cho'ktiruvchi reagent hosil bo'luvchi cho'kmaga qo'yiladigan talablarga qarab tanlanadi. Ma'lumki, cho'kmaga qo'yiladigan asosiy talab moddaning to'liq cho'kishidir. Masalan, Ba^{2+} ioni bir qator bir tipdagi kam eruvchan birikmalarni hosil qiladi:

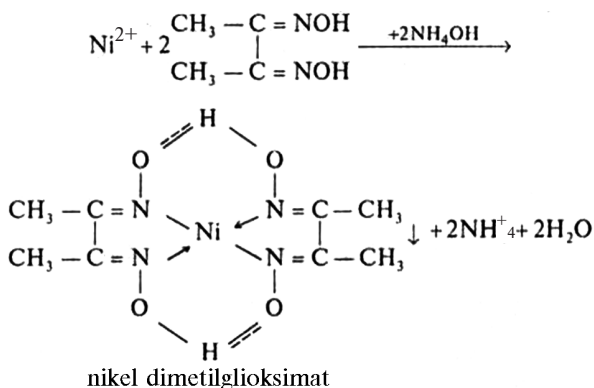
$$EK_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}, \quad EK_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$EK_{\text{BaCO}_3} = 8,1 \cdot 10^{-9}, \quad EK_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

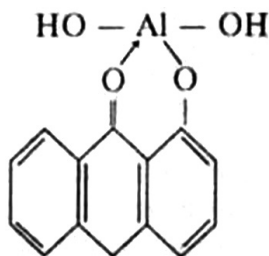
Demak, eruvchanlik ko'paytmasining qiymati eng kichik bo'lgani sababli gravimetrik analizda bariy ionini aniqlash uchun BaSO_4 tarzida cho'ktirish maqsadga muvofiqdir. Bundan tashqari cho'ktiruvchi reagent uchuvchan modda bo'lishi kerak. Cho'ktiruvchining miqdori aniqlanadigan element yoki birikmani qiyin eriydigan modda holida cho'ktirish gravimetrik analizda eng muhim ish hisoblanadi. Cho'ktirishni to'g'ri amalga oshirish uchun cho'ktiruvchini to'g'ri tanlash, uni kerakli miqdorda olish, cho'ktirish qoidalariga to'liq rioya qilish, cho'kish to'liq amalga oshganligiga ishonch hosil qilish kerak. Cho'ktiruvchi reagent hosil bo'luvchi cho'kmaga qo'yiladigan talablarga qarab tanlanadi. Ma'lumki, cho'kmaga qo'yiladigan asosiy talab moddaning to'liq cho'kishidir. Masalan, Ba^{2+} ioni bir qator bir tipdagi kam eruvchan birikmalarni hosil qiladi: qolgan qismi cho'kma qizdirilganda va cho'kmalarni yuvish vaqtida uchib ketishi lozim.

Sulfatlar holida cho'ktirish uchun, odatda, sulfat kislotadan H_2SO_4 foydalaniladi, uning tuzlari cho'ktiruvchi sifatida qo'llanilmaydi, chunki K^+ va Na^+ ionlari cho'kmaga tushmaydi. Cho'ktiruvchi reagentni cho'ktiriladigan ion bilan tanlab ta'sirlanishiga ham alohida e'tibor berish kerak. Aks holda xalal

Hozir miqdoriy analizda, ayniqsa, rangli va og‘ir metallarning analizida cho‘ktiruvchi reagentlar sifatida organik reagentlardan keng foydalanilmoqda. Masalan, Al^{3+} , Mg^{2+} ionlari 8– oksixinolin, Ni^{2+} ionlari, dimetilglikosim, So^{2+} , γ – nitroza, β – naftol; siyrak elementlardan tantal, niobiy, titan va boshqalar tannin, pirogallol va boshqalar ta’sirida cho‘ktiriladi. Ni^{2+} ionlarining dimetilglioksim bilan reaksiyasi tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:



Alizarin aluminiy gidroksid bilan «aluminiy laki» deb ataladigan to‘q qizil rangli qiyin eruvchan cho‘kma hosil qiladi. Uning formulasi quyidagicha:



2.3.5. Cho'ktiriladigan shaklga qo'yiladigan talablar

Cho'ktiriladigan shakl nihoyatda kam eriydigan bo'lishi, ya'ni cho'ktirish yetarli darajada to'liq amalga oshishi kerak, aks holda aniqlanayotgan ion (element)ni amalda to'la cho'ktirib bo'lmaydi. Ma'lumki, qiyin eriydigan elektrolitlarning eruvchan-

ligi ularning eruvchanlik ko'paytmalarining (EK) qiymati bilan belgilanadi. Gravimetrik analizda $EK > 10^{-8}$ dan katta bo'lmashligi kerak.

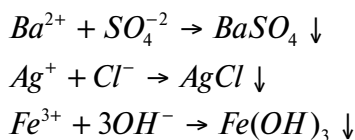
Cho'kma kam eruvchanligi sababli cho'ktirish reaksiyasi juda seziluvchan va hosil bo'lgan birikmalarning molekular massalari katta bo'lishi kerak.

Cho'ktiriladigan shakl oson filtrlanadigan va yaxshi yuviladigan bo'lishi lozim, bularga misol qilib yirik kristall holdagi cho'kmalarni olishimiz mumkin.

Cho'ktiriladigan shakl qizdirilganda tortiladigan shaklga oson va to'liq o'tadigan bo'lishi zarur.

Shu qo'yilgan talablarning hammasiga organik cho'ktiruvchilar to'liq javob beradi. Analizni o'tkazishda organik reaktivlarning cho'ktiruvchi sifatida tobora ko'proq ishlatilishi sababi shunda.

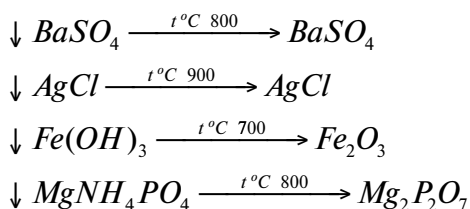
Va^{2+} ionini aniqlashda cho'ktiriladigan shakl $BaSO_4$, Ag^+ ionini aniqlashda $AgCl$, temir (III) Fe^{3+} ionini aniqlashda $Fe(OH)_3$ bo'ladi:



Cho'kma filtrlanib, yuvilgandan keyin quritiladi, og'irligi o'zgarmay qolguncha yuqori haroratda qizdiriladi. Cho'kma qizdirilganda ma'lum o'zgarishga uchrashi mumkin. Qizdirish natijasida hosil bo'lgan modda **gravimetrik (tortiladigan) shakl** deyiladi.

Cho'ktiriladigan shakl $\rightarrow$ gravimetrik shakl

Gravimetrik shakl cho'ktiriladigan shakldan tarkibi bilan farqlanishi mumkin. Ko'pincha cho'ktiriladigan va gravimetrik shakllar bir xil bo'ladi. Masalan:



Cho'ktiriladigan shaklni og'irligi o'zgarmay qolguncha qizdirib, gravimetrik shaklga keltirishda uchuvchan qoldiq yo'qoladi va cho'kma tortiladigan shaklga o'tadi. Organik cho'ktiruvchilar (8-oksixinolin, alizarin, dimetilglioksim va b.) bilan hosil qilingan cho'kmalar, odatda, quritiladi. Anorganik birikmadan hosil qilingan cho'kma esa, odatda, yuqori haroratda qizdiriladi.

Gravimetrik shakl massasi ancha katta bo'lishi va unda aniqlanuvchi element miqdori mumkin qadar oz bo'lishi maqsadga muvofiq. Analiz qilinadigan cho'kma tarkibida aniqlanuvchi element qancha oz bo'lsa, analizda xato shuncha kamayadi.

2.3.6. Gravimetrik shaklga qo'yiladigan talablar

Gravimetrik shakl quyidagi talablarga javob berishi zarur:

1. Cho'kma tarkibi aniq kimyoviy formulaga mos bo'lishi kerak. Agar tortiladigan cho'kma ma'lum bir formulaga to'la mos keladigan kimyoviy alohida modda bo'lmasa, u holda analiz natijasini hisoblab bo'lmaydi.

2. Havoda kimyoviy tarkibi o'zgarmaydigan, havodagi gaz va namlikni yutmaydigan, yuqori haroratda parchalanmaydigan bo'lishi kerak.

Hech qaysi cho'kma bu shartlarni to'liq qanoatlantira olmaydi.

Cho'kmalarning to'liq hosil bo'lishi va xossalariga quyidagilar kuchli ta'sir ko'rsatadi: 1. Cho'ktiruvchining konsentratsiyasi (miqdori). 2. Harorat. 3. Begona tuzlarning konsentratsiyasi.

2.3.7. Cho'ktiruvchi miqdorining cho'ktirishga ta'siri

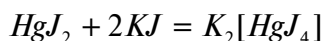
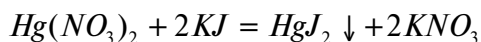
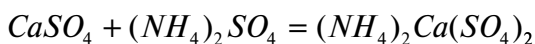
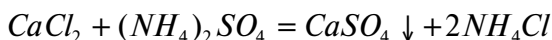
Tekshirilayotgan moddani to'liq cho'ktirish uchun cho'ktiruvchining miqdori katta ahamiyatga ega. Qiyin eriydigan elektrolit eritmasida ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmalari ayni haroratda o'zgarmas va eruvchanlik ko'paytmasi (EK)ga teng bo'ladi. Masalan, bariy sulfatning 25°C da to'yingan eritmasi uchun:

$$EKBaSO_4 = [Ba_{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Eruvchanlik ko'paytmasi juda kichik son $1,1 \cdot 10^{-10}$ bo'lishiga qaramay bariy ionlari qandaydir miqdorda eritmada qoladi. Ionlarning konsentratsiyasi to'yingan eritmada $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ g-ion/l ga teng bo'ladi. Nazariya va tajriba shuni ko'rsatadiki,

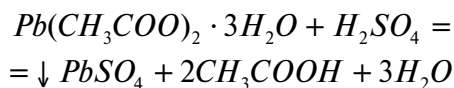
cho'ktiruvchi reagentdan 1,5 marta ortiqcha miqdorda qo'shilganda cho'ktiriladigan shakl nisbatan to'liq cho'kish yoki xatolik tarozi aniqligidan kichik bo'lishi mumkin.

Shuni esda saqlash kerakki, cho'kmaning eruvchanligini kamaytirishda har bir holatda sharoitni bilib tanlash kerak bo'ladi. Cho'kma ustidagi eritmada elektrolitlar bo'lsa, ular cho'kmaning eruvchanligini oshirib yuboradi. Bu hodisa **tuz effekti** deyiladi. Ko'pchilik hollarda bir ismli ionlar ishtirokida kompleks birikma va nordon tuzlar hosil bo'lishi yoki amfoterligi natijasida cho'kma erib ketishi mumkin:

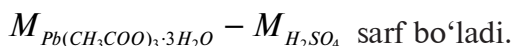


Zaruriy ionni to'liq cho'ktirishga erishish uchun cho'ktiruvchi ortiqcha miqdorda bo'lishi va tarkibida begona elektrolit moddalar bo'lmasligi kerak. Biroq cho'ktiruvchi miqdorining juda ko'p bo'lishi ham nomaqbuldir, chunki bunda kompleks birikmalar va tuz effekti hosil bo'lishi hisobiga cho'kma qisman erishi mumkin. Bundan tashqari cho'ktiruvchi reagent miqdori ko'p bo'lsa, birgalashib cho'kish hisobiga cho'kmaga begona modda aralashib qoladi.

Amalda cho'ktiruvchi miqdori analitik miqdorga nisbatan biroz ortiqcha olinadi. Cho'ktiruvchidan qanday miqdorda olish kerakligini reaksiya tenglamasidan taxminan hisoblab topish mumkin. Masalan, qo'rg'oshin atsetat $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ dagi qo'rg'oshinning miqdorini Pb^{2+} ionini sulfat kislotaga ta'sirida cho'ktirish yo'li bilan aniqlaymiz:



Agar $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ning analiz uchun tortib olingan miqdori 0,6525 g bo'lsa, u vaqtda shunday yozish mumkin:



0,6525 g $Rb(CH_3COO)_2$ ga $-x$ g H_2SO_4 sarf bo'ladi.

$$x = \frac{0,6525 \cdot 98}{380} = 0,2 \text{ g}$$

Cho'ktiruvchining konsentratsiyasi, odatda, ma'lum bo'ladi, masalan, H_2SO_4 ning 10% li eritmasi. Bu holda uning kerak bo'lgan hajmini quyidagi proporsiyadan topamiz:

100 ml eritmada 10 g H_2SO_4 bor.

x ml eritmada 0,2 g H_2SO_4 bor.

$$x = \frac{100 \cdot 0,2}{10} = 2 \text{ ml}$$

Demak, $Pb(CH_3COO)_2$ dagi Pb^{2+} ionini to'la cho'ktirish uchun $\sim 2 \cdot 1,5 = 3$ ml 10% li H_2SO_4 olish kerak. (1,5 – hamma cho'ktiruvchilar uchun nazariya bo'yicha chiqarilgan koeffitsient).

2.3.8. Cho'kmani filtrlash va yuvish

Hosil qilingan cho'kma filtrlash va yuvish yo'li bilan eritmadan ajratiladi. Bunda cho'kma tarkibidagi boshqa eruvchan qo'shimchalar ham yuvilib ketadi.

Cho'kma kulsiz filtrlarda filtrlanadi. Bunday filtrlar qizdirilganda juda oz kul hosil bo'ladi, uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Bunday filtr tayyorlashda ularga HCl va HF bilan ishlov beriladi, ko'pchilik mineral moddalar bu kislotalarda erib, filtrdan chiqib ketadi. Filtr kulining massasi filtr o'ralgan qog'ozga yozib qo'yilgan bo'ladi. Agar kulning massasi 0,0002 g dan ortiq bo'lsa, u filtr bilan o'rab qizdirilgan cho'kma massasidan ayirib tashlanadi.

Sanoatda diametri 6, 7, 9 va 11 sm, zichligi ham turlicha bo'lgan kulsiz filtr qog'ozlar ishlab chiqarilmoqda. Filtrlar zichligini farqlash uchun ular zichligiga mos ravishda turli rangdagi qog'ozlar bilan o'ralgan bo'ladi.

Qora (yoki qizil) lenta bilan o'ralgan filtrlarning zichligi eng kam, shuning uchun cho'kmali eritma tez filtrlanadi. Amorf cho'kmalar, masalan, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ va boshqa gidroksidlarning cho'kmalari ana shunday filtrlar yordamida ajratiladi.

Oq lenta bilan o'ralgan filtrlar o'rtacha zichlikka ega. Ular kristall cho'kmalar uchun mo'ljallangan.

Ko'k lenta bilan o'ralgan filtrlar eng zich bo'lib, ular mayda kristallardan iborat cho'kmalarni, masalan, BaSO_4 , CaC_2O_4 va boshqalarni filtrlash uchun qo'llaniladi.

Filtrlashni boshlashdan oldin cho'kma filtrning ko'pi bilan yarmini to'ldiradigan o'lchamdagi va tegishli zichlikdagi filtr tanlanadi. Filtr buklanadi va burchagi 60°C bo'lgan shisha voronkaga solinadi. Filtr bilan voronka devorlari orasida havo qolmasligi kerak. Filtr voronka chetidan 5 mm pastda turishi lozim.

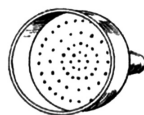
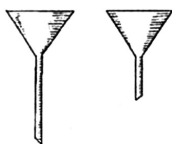
Filtrlanayotganda filtrning teshikchalari cho'kma zarrachalari bilan tez bekilib qolmasligi uchun dastlab suyuqlik dekantatsiya qilinadi, ya'ni cho'kmani mumkin qadar chayqatmasdan turib, ustidagi suyuqlik filtrdan o'tkazib olinadi.

Suyuqlik sachrab ketmasligi uchun uni filtrga 8-rasmda ko'rsatilgandek, faqat shisha tayoqcha yordamida quyish lozim. Tayoqchanning pastki uchini filtrning o'rtasida, uch qavatli tomoniga yaqinlashtirib, lekin unga tegizmasdan ushlab turish kerak. Filtrga suyuqlik to'lgan sari shisha tayoqchani suyuqlikka tegmasin uchun asta-sekin ko'tara borish lozim. Filtrni suyuqlik bilan limmo-lim to'ldirish yaramaydi. Suyuqlik filtrning og'zidan 5 mm pastda bo'lishi kerak. Ba'zan shisha voronka o'rniga chinnidan yasalgan va ichiga qog'oz filtr joylashtiriladigan Byuxner voronkasidan (9-rasm) foydalaniladi.

Cho'kma ustidan suyuqlikning qariyb hammasi quyilgandan so'ng stakanda qolgan cho'kmy dekantatsiya yo'li bilan yuviladi. Buning uchun cho'kmaga yuvgichdan ozroq miqdorda suyuqlik quyiladi, cho'kmani tayoqcha bilan chayqatib loyqalantiriladi va yana tindirish uchun qoldiriladi. So'ngra cho'kma ustidagi tindirilgan suyuqlik ehtiyotkorlik bilan qaytadan filtrga quyiladi.



8-rasm. Filtrlash:
a) filtrlash qurilmasi;
b) shisha voronkalari.



9-rasm. Bryuxner voronkasi.

Choʻkma suvda sezilarli darajada eruvchan boʻlsa, uning eruvchanligini kamaytirish uchun yuvgichdagi suyuqlikka choʻktiruvchi ionli eritmadan ozroq qoʻshiladi. Soʻngra choʻkma yuviladi. Yuvilgan choʻkma filtrga oʻtkaziladi. Buning uchun choʻkmani ozroq miqdor chayindi suyuqlik bilan aralashtirib loyqalantiriladi va shisha tayoqcha yordamida asta-sekin filtrga oʻtkaziladi. Stakan devorlarida qolgan zarrachalar yuvgich va shisha tayoqcha yordamida yuvib tushiriladi.

Choʻkma toza suv bilan yuvilganda kolloid eritmalar hosil boʻlishi yoki gidroliz tufayli uning bir qismi yoʻqolishi mumkin. Bu choʻkmaning eruvchanligini kamaytirish va, demak, kolloid eritma hosil boʻlishining oldini olish maqsadida choʻkma tarkibida choʻktiruvchi ion boʻlgan elektrolit — koagulyator qoʻshilgan suv bilan yuviladi. Masalan, CaC_2O_4 choʻkmasi suvda sezilarli darajada eriydi, shuning uchun choʻkmani yuvishda choʻktiruvchi reaktiv $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning suyultirilgan eritmasidan foydalaniladi.

Choʻkmani yuvishdan maqsad uning sirtiga yutilgan begona qoʻshimchalarni va choʻkmaga shimilgan boshqa eritmalarini yoʻqotishdir.

Choʻkmalarni yuvishda qanday suyuqlik bilan yuvish kerakligi muhim ahamiyatga ega. Choʻkmalarning xususiyatiga, ularga suv qanday taʼsir etishiga qarab choʻkmalar quyidagi toʻrt usulning biri bilan yuviladi:

1. Choʻktiruvchining suyultirilgan eritmasi bilan yuvish.
2. Elektrolit eritmasi bilan yuvish.
3. Choʻkmani gidrolizlanishiga yoʻl qoʻymaydigan moddalarning eritmaları bilan yuvish.
4. Distillangan suv bilan yuvish.

2.3.9. Choʻkmani quritish va qizdirish

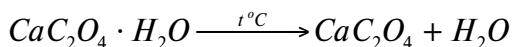
Filtrlangan va yuvilgan choʻkma nam boʻlsa, uni quritish va qizdirish kerak. Ana shundan keyin tarkibi qatʼiy formulaga toʻgʻri keladigan modda olinadi.

Choʻkma yuvilgandan keyin suvning silqib tushishi uchun filtr biroz qoldiriladi. Quritishda filtrga chang tushmasligi uchun voronka ustiga filtr qogʻoz yopib, qogʻozning chetlari voronka atrofiga qayirib qoʻyiladi.

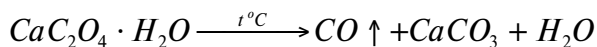
Shundan keyin cho'kmali voronka 20–30 minut davomida quritish shkafga qo'yiladi. Quritish shkafning harorati 95–105°C atrofida saqlanadi. Cho'kmali filtrni quritishni cho'kma bilan filtr biroz namroq bo'lganda tugallash kerak. Filtrni kuydirish keyingi mashg'ulotda bajariladigan bo'lsa, uni (quritish shkafida emas) xona haroratida quritish mumkin. Cho'kma chinni yoki platina tigellarda qizdiriladi. Qizdirishdan oldin bo'sh tigelning og'irligini bilish zarur va uning og'irligi qizdirilganda ham o'zgarmasligiga ishonch hosil qilish kerak. Buning uchun dastlab bo'sh tigel og'irligi o'zgarmay qolguncha qizdiriladi, so'ngra sovitish uchun eksikatorga qo'yiladi. Agar analiz qilinadigan cho'kma mufel pechda qizdirilsa, tigel ham birga qizdiriladi.

Eksikatoridagi tigel xona haroratiga qadar sovigandan so'ng analitik tarozida tortiladi. Shundan so'ng tigel yana qizdiriladi, sovutiladi va massasi aniqlanadi. Bu operatsiya tigelning massasi o'zgarmay qolguncha (oxirgi ikki marta tortish orasidagi farq 0,0002 g dan oshmasligi kerak) takrorlanadi. Tigelni tigel qisqich bilan ushlash kerak (*10-rasm*).

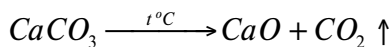
Cho'kmani qizdirish. Quritilgan cho'kma tarkibida kristallizatsiya suvi bo'lishi mumkin. Uni tigelda, gorelka alangasida yoki mufelda cho'kmani qattiq qizdirib chiqarib yuborish kerak. Bundan tashqari modda qattiq qizdirilganda u kimyoviy parchalanishi ham mumkin. Masalan, kalsiy ionlarini ammoniy oksalat yordamida cho'ktirish yo'li bilan hosil qilingan kalsiy oksalat cho'kmasi $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ quritilganda kristallizatsiya suvini yo'qotadi:



U kuchsiz qizdirilganda kalsiy karbonat va uglerod (II) oksidga parchalanadi:



Va, nihoyat, kuchli qizdirilganda CaCO_3 ham parchalanib, kalsiy oksid va karbonat angidrid hosil bo'ladi:



Shu sababli, avvalo, tortiladigan shaklni aniqlab olish kerak. Agar tortiladigan shakl CaO bo'lsa, cho'kmani qattiq qizdirish lo-

zim, tortiladigan shakl $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bo'lganda cho'kmani quritish shkafida quritishning o'zi kifoya qiladi.

Gravimetrik analizga doir masala va misollar

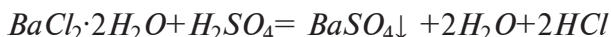
Analiz cho'ktirish usuli bilan olib borilganda, odatda, miqdori aniqlanishi kerak bo'lgan modda emas, balki unga ekvivalent bo'lgan ikkinchi modda — tortiladigan shakl tarozida tortiladi. Masalan, bariy xlorid tarkibidagi bariyning miqdorini aniqlashda elementar bariyni emas, balki analizda olingan uning birikmasi BaSO_4 tortiladi. Xuddi shuningdek, kalsiyni aniqlashda CaO , magniyni aniqlashda $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, xlor ionini aniqlashda AgCl tortiladi va hokazo.

Aniqlash oxirida tortiladigan shaklning topilgan miqdori (og'irligi o'zgaray qolguncha qizdirilgan cho'kmali tigel va bo'sh tigel og'irliklarining farqi) aniqlanayotgan moddaning qancha miqdoriga to'g'ri kelishini hisoblash kerak.

Misollar.

1. Texnik bariy xlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tarkibidagi Ba^{2+} (tortiladigan shakli BaCO_4) miqdorini aniqlang. Tortim miqdori 0,5956 g. Qizdirishdan so'ng olingan BaCO_4 cho'kmasining massasi 0,4646 g.

Yechish. Analiz o'tkazish quyidagi reaksiya tenglamasiga asoslangan:



Analiz paytida hosil qilingan 0,4646 g cho'kmaga mos keluvchi BaSO_4 miqdorini hisoblab topamiz.

1 244,30 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan 233,40 g BaSO_4 hosil bo'ladi.

x g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan 0,4646 g BaSO_4 hosil bo'ladi.

$$x = \frac{244,30 \cdot 0,4646}{233,40} = 0,4862 \text{ g}$$

Analiz uchun olingan texnik bariy xlorid tarkibida sof $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ necha foiz ekanligini aniqlaymiz.

0,5956 g texnik bariy xlorid 100% ni tashkil etadi.

0,4862 g sof $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ x %

$$x = \frac{0,4862 \cdot 100}{0,5956} = 81,83\%$$

Demak, texnik bariy xlorid tarkibida 81,83% sof BaCl_2 bor ekan.

2. 0,1 g CaC_2O_4 choʻkma 200 ml suv bilan yuvilganda choʻkmaning eruvchanligi tufayli yoʻqolgan miqdorini toping.

Yechish. Avvalo, CaC_2O_4 ($EK=2,6 \cdot 10^{-9}$)ning bir litr suvda necha mol erishini hisoblab topamiz. Uni x bilan belgilaymiz:

$$[\text{Ca}^{2+}] = x; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \text{ va } [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x^2 = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

Unda:

$$x = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} \approx 5,1 \cdot 10^{-5} M$$

Demak, 0,1 g choʻkma suv bilan yuvilganda $5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 0,1 \approx 0,0065$ g. CaC_2O_4 erir ekan. Foiz miqdorda esa:

$$0,1 - 100\%$$

$$0,0065 - y$$

$$y = \frac{6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,1} = 6,5 \cdot 10^{-1}$$

3. Agar oldingi misoldagi 0,1 g CaC_2O_4 choʻkmasi suv bilan emas, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning 200 ml 0,01 M eritmasi bilan yuvilsa, choʻkmaning eruvchanligi tufayli yoʻqolgan miqdori qancha boʻladi?

Yechish. CaC_2O_4 ning oldingiga oʻxshash bir litr erigan molyar miqdorini x bilan belgilab, quyidagicha yozamiz:

$$[\text{Ca}^{2+}] = x; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 + x$$

x ning qiymati 0,01 ga qaraganda kichik boʻlganligi uchun uni eʼtiborga olmaslik mumkin. Unda:

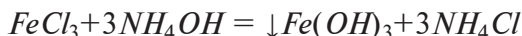
$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \cdot 0,01 = 2,6 \cdot 10^{-9} \cdot x \text{ yoki } x = 2,6 \cdot 10^{-7}$$

Eruvchanlik tufayli choʻkmaning yoʻqolgan qismi

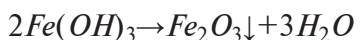
$$2,6 \cdot 10^{-7} \cdot 126 \cdot 0,2 = 0,0000067 \text{ g yoki } \% \text{ da}$$

$$y = 0,0000067 \cdot 100 / 0,1 = 0,0067\%$$

4. Temir (III) xlorid eritmasidagi temirning miqdorini aniqlash. Uch valentli temir tuzlari NH_4OH taʼsirida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tarzida choʻktiriladi:

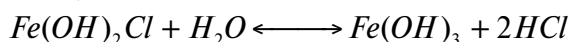
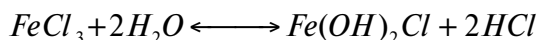


$\text{Fe}(\text{ON})_3$ qizdirilganda suvsiz temir (III) oksidga aylanadi:



tortiladigan shakl

Fe_2O_3 ni ajratib, tarozida tortiladi va undan Fe (III) miqdori topiladi. Temir (III) gidroksid tipik amorf cho'kma bo'lib, osonlik bilan kolloid eritma hosil qilishi mumkin. Buning oldini olish uchun cho'ktirish paytida eritmani isitish va eritmaga elektrolit-kaogulyator qo'shish lozim. Shuni nazarda tutish kerakki, uch valentli temir tuzlari eritmalari isitilganda ular kuchli gidrolizlanib, avval temirning asos tuzlarini va so'ngra $Fe(OH)_3$ hosil qiladi:



Bu vaqtda hosil bo'ladigan cho'kma stakan tubiga va devorlariga yopishib qoladi, uni yuvish va filtrlash juda qiyin bo'ladi. Shuning uchun uning cho'kishiga yo'l qo'ymaslik kerak.

Buning uchun eritmani isitishdan oldin unga ozroq kislota qo'shiladi. Eritmada H^+ ionlarining ko'payishi gidrolizlanishga yo'l bermaydi va cho'kma tushishiga to'sqinlik qiladi. Shundan keyin NH_4OH bilan neytrallanadi, natijada hosil bo'ladigan ammoniyli tuz cho'ktirish vaqtida elektrolit-kaogulyator vazifasini bajaradi.

Aniqlash tartibi. Analiz qilinayotgan (tarkibida temirning miqdori 0,1 g dan ortiq bo'lmagan) eritmaga HNO_3 ning 2 n eritmasidan 3–5 ml qo'shiladi va gorelka alangasida isitiladi, to hidi chiqquncha 10% li NH_4OH eritmasidan tomchilab qo'shiladi, so'ngra shisha tayoqcha bilan stakandagi eritma yaxshilab aralash-tiriladi va adsorblanishini kamaytirish uchun 100 ml distillangan issiq suv qo'shiladi. Yana bir marta yaxshilab aralashtiriladi, tindirish uchun 5 daqiqaga qo'yib qo'yiladi, keyin sekin-asta 1–2 tomchi NH_4OH qo'shib, cho'kish to'la bo'lganligini tekshiriladi va o'sha zahoti cho'kmani filtrlashga kirishiladi.

Cho'kma zichligi o'rtacha (oq lenta) va diametri 9 sm bo'lgan filtrda filtrlanadi. Cho'kma ustidagi tiniq suyuqlikni filtrga quyib, so'ngra cho'kma NH_4NO_3 ning 2% li eritmasi bilan yuviladi.

Yuvilgan cho'kma quritiladi va biroz nam holda filtr bilan birga qizdirilgan va og'irligi o'lchangan tigelga solinadi. Tigel cho'kma bilan birga og'irligi o'zgarmay qolguncha qizdiriladi.

Hisoblash. Cho‘kmaning og‘irligini topib, uning tarkibida qancha temir borligi proporsiya orqali hisoblanadi:

$$\frac{M_{Fe_2O_3} - 2A_{Fe}}{m - x}$$

Bu yerda m — olingan cho‘kmaning og‘irligi (tortiladigan shakl). Bundan:

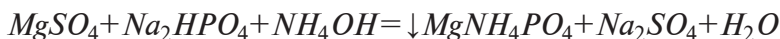
$$x = m \cdot \frac{2A_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} = m \cdot F$$

F — qayta hisoblash faktori.

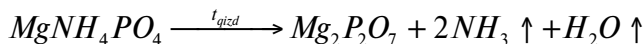
Bu yerda:

$$F = \frac{2 \cdot 55,65}{159,7} = 0,6994$$

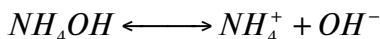
5. Magniy sulfat tarkibidagi magniyni aniqlash. Magniyni aniqlashda berilgan tuz tarkibidagi magniy $MgNH_4PO_4$ holida cho‘ktiriladi. Reaksiya tenglamasi quyidagicha bo‘ladi:



Qizdirilgan vaqtda cho‘kma tarkibidagi ammiak va suv yo‘qolib, u gravimetrik (tortiladigan) shaklga — magniy pirofosfat $Mg_2P_2O_7$ ga aylanadi:



Eritmadagi ammiak kuchsiz elektrolit bo‘lib, qisman ionlarga dissotsilanadi:



Massalar ta’siri qonuni asosida quyidagicha yozish mumkin:

$$Kq = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Magniy gidroksid uchun $EK_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}$

Bundan kelib chiqadiki, eritmada bizga kerakli $MgNH_4PO_4$ bilan bir qatorda $Mg(OH)_2$ cho‘kmasi ham hosil bo‘lib, analiz natijasini buzadi. Bunga yo‘l qo‘ymaslik uchun cho‘ktirish NH_4Cl ishtirokida olib boriladi; NH_4Cl tarkibida NH_4OH bilan bir ismli ion borligi uchun dissotsilanishni kuchli darajada kamaytiradi.

Tuz NH_4Cl qo'shilishi natijasida eritmada NH_4^+ ionlari konsentratsiyasi ko'payadi va ularning OH^- ionlari bilan birikishidan OH^- ionlarining miqdori juda kamayadi, natijada ionlar ko'paytmasi $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \text{ EK}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ qiymatidan kam bo'lib qoladi va magniy gidroksid cho'kmaga tushmaydi.

MgNH_4PO_4 ning yaxshi kristall cho'kmasini olish uchun tarkibida Na_2HPO_4 va NH_4Cl bo'lgan xlorid kislotali eritmaga ammiakning suyultirilgan eritmasi asta-sekin qo'shiladi. Bu vaqtda eng avval HCl neytrallanadi, so'ngra MgNH_4PO_4 cho'kma hosil bo'ladi, bu cho'kma suvda sezilarli darajada eriydi:

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-13}$$

yoki

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-13} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Demak, 1 litr eritmada ionlar tarzida $6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 137 = 0,0086 \text{ g}$ MgNH_4PO_4 bo'ladi. Bu eruvchanlik MgNH_4PO_4 ning yanada gidrolizlanishi natijasida ortib ketadi.

Gidrolizni kamaytirish va MgNH_4PO_4 ning eruvchanligini kamaytirish uchun cho'kma toza suv bilan emas, balki NH_4OH ning suyultirilgan eritmasi bilan yuviladi. MgNH_4PO_4 ni cho'k-tirish uchun o'ta to'yingan eritmalaridan foydalaniladi.

Aniqlash tartibi. Kristall holdagi magniy sulfat — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan 0,7–0,9 g atrofida tarozida aniq tortib olinadi. Bu tortim sig'imi 200–300 ml bo'lgan stakanga solinadi va 50–60 ml suvda eritiladi. Eritmaga NaCl ning 2 n eritmasidan 5 ml, Na_2HPO_4 ning, 7% li eritmasidan 15–20 ml va NH_4Cl ning 2 n eritmasidan 10 ml qo'shiladi. Shundan keyin eritma 40–45°C gacha qizdiriladi, bunda suyuqlik shisha tayoqcha bilan doimo aralashtirib turiladi, so'ngra ammiak hidi kelguncha ammoniy gidroksidning 2,5% li eritmasidan tomchilab qo'shiladi. Bu vaqtda tayoqchani stakan tubiga va devorlariga tegizmaslikka harakat qilib (tayoqcha tekkan joylarda cho'kma stakanga mahkam yopishib qoladi), stakan ichidagi suyuqlik tez-tez aralashtirib turiladi.

Eritma mutlaqo sovigach, gidrolizni yo'qotish va MgNH_4PO_4 ning eruvchanligini kamaytirish uchun ammoniy gidroksidning

10% li eritmasidan yana 25–30 ml qo‘shiladi va 2–4 soatga qo‘yib qo‘yiladi.

Tushgan cho‘kma diametri 9 sm bo‘lgan o‘rtacha zichlikdagi (oq lenta) filtr bilan filtrlanadi. Filtrdagi cho‘kma uch marta yuviladi. Yuvish uchun ammoniy gidroksidning 2,5% li eritmasidan foydalaniladi.

Yuvish tamom bo‘lgandan so‘ng filtrni voronka bilan birgalikda quritish shkafiga qo‘yib, 100°C da quritiladi. So‘ngra cho‘kma yuqori haroratda tigidga kuydiriladi, bunda u $Mg_2P_2O_7$ ga aylanadi; cho‘kmani qizdirish og‘irligi o‘zgarmay qolguncha davom ettiriladi.

Hisoblash. Analiz natijalarini hisoblash uchun proporsiya tuzamiz:

$$\frac{Mg_2P_2O_7 - 2Mg}{m - x}$$

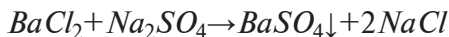
$m - MgP_2O_7$ cho‘kmaning gravimetrik (tortma) shakli.

$$x = m \cdot \frac{2M_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$$

Hisoblab topilgan miqdor bo‘yicha analiz uchun tarozida tortib olingan moddada magniyning foiz miqdori topiladi.

6. Gravimetriya usuli bilan $BaCl_2$ tuzini aniqlashda cho‘ktiliriladigan shakl 0,5 g $BaSO_4$ bo‘lsa, namuna uchun olingan bariy xloridning og‘irligini hisoblang.

Yechish. Reaksiya tenglamasi:



Cho‘ktilirilgan va tortiladigan shakl $BaSO_4$. Cho‘kma kristall holda bo‘lgani uchun tortiladigan shakl $BaSO_4$ 0,5 g ga teng.

Unda:



$$207 \text{ g} - 233 \text{ g}$$

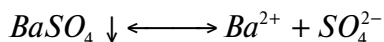
$$q \text{ g} - 0,5 \text{ g}$$

$$q = \frac{207 \cdot 0,5}{233} = 0,444 \text{ g}$$

Analiz uchun $BaCl_2$ dan tarozida 0,444 g tortib olingan.

7. Bariy sulfat choʻkmasini 200 ml suv bilan yuvilgan boʻlsa, yuvish paytida necha gramm BaSO_4 yoʻqolgan? ($E_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

Yechish. BaSO_4 oz darajada boʻlsa ham eriydi:



Eruvchanlik koʻpaytmasi qoidasiga asosan toʻyingan eritmada:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]; \quad EK_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Unda:

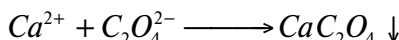
$$EK_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ g ion/l}$$

Demak, BaSO_4 ning eruvchanligi hisobiga choʻkmadan $1 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{ion/l}$ eritmaga oʻtadi. Choʻkma 200 ml suv bilan yuvilganda erish miqdorini hisoblaymiz. BaSO_4 molekular massasi 233 ga teng.

$$E_{\text{BaSO}_4} = \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 200 \cdot 233}{1000} = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

8. Kalsiy oksalat choʻkmasi 250 ml 1% li $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasi bilan yuvilgan. Bunda qancha gramm CaC_2O_4 yoʻqolgan? $E_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9}$; 1% li $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasining zichligi $p = 1,05 \text{ g/ml}$ ga, molekular massasi 124 g ga teng.

Yechish. Reaksiya tenglamasi quyidagicha:



Bir ismli ionlar ishtirokida muvozanatda $[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ boʻladi. Oksalat ionning eritmadagi konsentratsiyasi $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ dagiga teng boʻladi.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{umumiy}} - [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

Shunday qilib, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ dagi qiymati juda kichik, shuning uchun uni eʼtiborga olmasak, unda:

$$E_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{EK_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}} \text{ boʻladi.}$$

9. Oksalat ionning muvozanat konsentratsiyasini hisoblab toping. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1% li eritmasining molyar konsentratsiyasi quyidagiga teng boʻladi: 1 l eritmada 124 g tuz boʻlsa 1 M:

$$x - [C_2O_4^{2-}]$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 0,088 \text{ mol / l} \quad E_{CaC_2O_4} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,088} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol / l}$$

Bunda cho'kmaning yo'qolgan qismi gramm hisobida:

$$q_{CaC_2O_4} - \frac{2,3 \cdot 10^{-8} \cdot 250}{1000} = 5,75 \cdot 10^{-7} \text{ ga teng.}$$

Bu misoldan ko'rinib turibdiki, CaC_2O_4 ning eruvchanligi aksincha 100 marta kamayadi.

10. Ohaktosh namunasi tarkibidagi kalsiy miqdorini aniqlang.

Yechish. Buning uchun berilgan ohaktosh namunasidan analitik tarozida ma'lum miqdor tortib olinadi. U xlorid kislotada eritiladi va filtrlab, erimay qolgan qo'shimchalardan ajratiladi.

Filtratga ammoniy oksalat $(NH_4)_2C_2O_4$ eritmasini qo'shib kalsiy ioni CaC_2O_4 holda cho'ktiriladi va to'la cho'kish uchun biroz vaqt qo'yib qo'yiladi. So'ngra cho'kmani filtrlab, yaxshilab yuviladi. Cho'kma qurigandan keyin mufel pechda qizdiriladi. Bu vaqtda CaC_2O_4 parchalanib, CaO ga aylanadi. Sovigandan keyin cho'kma tarozida tortiladi. Tarozida tortiladigan favimetrik modda CaO bo'ladi.

Faraz qilaylik, ohaktosh namunasidan 0,4454 g tortim olindi. Oxirgi modda (CaO)ning massasi 0,2370 g kelgan bo'lsin. Kalsiyning miqdori quyidagicha topiladi:

56 g CaO da — 40 g Ca bor.

0,2370 g CaO da — x g bo'ladi.

$$x = \frac{0,2370 \cdot 40}{56} = 0,1693 \text{ g.}$$

Yoki:

$$\frac{0,1693}{0,4454} \cdot 100\% = 37,56\%$$

Olingan ohaktosh namunasida 37,56% kalsiy bor.

Endi $CaCO_3$ miqdorini hisoblaymiz:

56 g CaO ga — 100 g $CaSO_3$ muvofiq keladi.

0,2370 g CaO ga — y g $CaCO_3$ muvofiq keladi.

$$y = \frac{0,2370 \cdot 100}{56} = 0,4232 \text{ g } CaCO_3$$

Endi ohaktosh namunasidagi $CaCO_3$ ning miqdorini topamiz:
 0,4454 g namunada – 0,4232 g $CaCO_3$ bor.

100 g namunada – z g $CaCO_3$ bor.

$$z = \frac{0,4232 \cdot 100}{0,4454} = 95,1 \text{ g } CaCO_3$$

11. Tarkibida 2,58% namligi bor bariy xlorid 2,6248 g toshko‘mirdan tegishli ishlash jarayonidan keyin 0,3248 g bariy sulfat $BaSO_4$ olinadi. Toshko‘mir tarkibidagi oltingugurtning foiz (%) ulushini hisoblang.

Yechish. Namuna tarkibidagi namlik 2,58% bo‘lsa, oltingugurt miqdorini quruq moddaga qayta hisoblaymiz:

$$F = \frac{M_s}{M_{BaSO_4}}$$

F – qayta hisoblash faktori.

Agar $BaSO_4$ ning gravimetrik shakli «m» bo‘lsa, u holda oltingugurt massasi x ga teng bo‘ladi:

$$x = F \cdot m = \frac{M_s}{M_{BaSO_4}} \cdot m$$

Agar m_1 , namunada x_2 oltingugurt bo‘lsa, u holda oltingugurtning ulushini (%) topamiz:

$$y = \frac{x}{m_1} \cdot 100 = F \cdot m = \frac{100}{m_2}$$

Qiymatlarni o‘rniga qo‘ysak:

$$y = \frac{32,06}{233,39} \cdot 0,3248 \cdot \frac{100}{2,6248} = 1,75\% S$$

Namunadagi S ning massa (%) ulushi va namlik W ($H_2O\%$)ni bilgan holda quruq moddadagi S ning massa ulushini topamiz:

$$W = \frac{W \cdot 100}{100 - W(H_2O)} = \frac{1,70 \cdot 100}{100 - 2,58} = 1,75\% S$$

O'z-o'zini tekshirish uchun savol va mashqlar

1. Gravimetrik analiz usuli nimaga asoslangan?
2. Gravimetrik analiz usulining titrimetrik usuldan farqi nimada?
3. Gravimetrik analizda qanday asosiy ishlar bajariladi?
4. Ajratish, haydash va cho'ktirish usullari deb nimaga aytiladi?
5. Gravimetrik analiz usulining afzalligi va kamchiligi nimada?
6. Eruvchanlik ko'paytmasi qoidasiga asosan: a) cho'kmaning hosil bo'lishi va b) cho'kmalarning erish sharoitlarini ta'riflab bering.
7. Gravimetrik analiz uchun cho'ktiruvchilarni tanlashni dalillar bilan isbotlab bering.
8. Gravimetrik analizda kalsiy nima uchun $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ta'sir ettirib emas, balki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ta'sirida cho'ktiriladi? Ag^+ ionini NaCl eritmasi bilan cho'ktirish yaxshimi yoki HCl eritmasi bilanmi?
9. Aniqlanadigan moddaning massasiga nisbatan tavsiya qilingan cho'ktiruvchidan qancha miqdorda olinadi?
10. Cho'kmalar hosil bo'lishida qanday omillar ta'sir qiladi?
11. Cho'kmani cho'ktirishda cho'ktiruvchining ortiqcha miqdori qanday ta'sir etadi?
12. Nima uchun cho'ktiruvchini juda ortiqcha miqdorda olish yaramaydi?
13. Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakl deb nimaga aytiladi? Gravimetrik analizda ularga qanday talablar qo'yiladi?
14. Kristall cho'kmalar hosil qilish shart-sharoitlarini aytib bering.
15. Amorf cho'kmalarni cho'ktirishda qanday sharoit bo'lishi kerak?
16. Kristall cho'kmalarga qanday talablar qo'yiladi?
17. Kuchli kislota qoldig'idan hosil bo'lgan tuzlarning cho'kmalarini to'liq cho'ktirish uchun pH ning ta'sirini aytib bering.
18. Kuchsiz kislota qoldig'idan hosil bo'lgan tuzlarning cho'kmalarini to'liq cho'ktirish uchun pH qiymati qanday bo'lgani ma'qul?
19. «Birgalashib cho'kish» nimadan iborat?
20. «Tuz effekti» deganda nima tushuniladi?
21. Birgalashib cho'kishni kamaytirish uchun nima qilish kerak?

22. Ionlarning yutilish va ajralib chiqish hodisasi nimadan iborat? Bu hodisa nimalarga bog'liq?

23. Cho'kmani yuvish uchun ishlatiladigan suyuqlik nimaga asoslanib tanlanadi va uning miqdori qanday bo'lishi kerak?

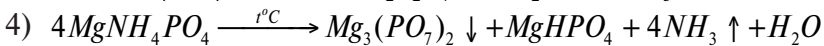
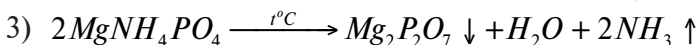
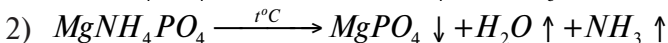
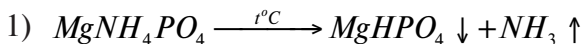
24. Qanday filtrlar kulsiz filtrlar deyiladi? Gravimetrik analizda ularning qanday turlari ishlatiladi?

25. Cho'ktiriladigan shaklni ajratish uchun filtr nimaga asoslanib tanlanadi?

26. Qaysi hollarda cho'kmalar filtr bilan birga va qaysi hollarda alohida qizdiriladi?

27. Cho'ktiriladigan shakl qanday usullar bilan tortiladigan shaklga o'tkaziladi?

28. Magniy ammoniy fosfat cho'kmasi qizdirilganda qanday reaksiya sodir bo'lishini keltirilgan reaksiyalardan ko'rsating:



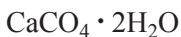
29. Ionlarni ajratishda ishlatiladigan eng muhim anorganik cho'ktiruvchilarga misollar keltiring.

30. Anorganik cho'ktiruvchilarga nisbatan organik cho'ktiruvchilarning afzalliklari nimadan iborat?

31. Ionlarni ichki kompleks tuzlar tarzida cho'ktirib ajratish jarayonining borishiga qanday omillarni o'zgartirish bilan ta'sir etishi mumkin?

32. Gravimetrik aniqlashlar uchun ishlatiladigan organik cho'ktiruvchilarga misollar keltiring. Nikel yoki aluminiyni tegishli organik cho'ktiruvchilar bilan aniqlashda tortiladigan shaklning tarkibi qanaqa bo'ladi?

33. Gravimetriya usulida kalsiy ioni miqdorini aniqlashda quyida keltirilgan tuzlarni qaysi tarzda cho'ktirish yaxshi natija beradi:



$$\text{EK}=6,3 \cdot 10^{-5}$$



$$\text{EK}=2,29 \cdot 10^{-9}$$



$$\text{EK}=1,7 \cdot 10^{-8}$$



$$\text{EK}=6,0 \cdot 10^{-6}$$



$$EK=2,0 \cdot 10^{-6}$$

34. Kalsiyning quyidagi tuzlaridan qaysi biri eng yaxshi cho'ktiruvchi shakl bo'la oladi: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($EK=6,1 \cdot 10^{-5}$); CaCO_3 ($EK=4,8 \cdot 10^{-9}$); $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($EK=2,6 \cdot 10^{-9}$)?

35. Tortma analiz usullarining hajmiy analiz usullaridan qanday afzalliklari bor?

36. Eritmada 0,1 M konsentratsiyali KCl ning bo'lishi CaC_2O_4 ning eruvchanligiga qanday ta'sir qiladi?

37. Qanday sharoitda CaCO_3 eritmasi: a) to'yinmagan; b) to'yingan; d) o'ta to'yingan bo'ladi. To'yinmagan eritmaga qattiq tuz solmasdan turib, qanday qilib uni CaCO_3 ga nisbatan to'yingan va o'ta to'yingan eritmaga aylantirish mumkin?

38. 0,7 g CaCO_3 ni eritishdan hosil bo'lgan eritmadagi Ca^{2+} ni cho'ktirish uchun $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning 0,25 M eritmasidan necha millilitr kerak bo'ladi?

39. BaCl_2 ekvivalent miqdordagi H_2SO_4 ta'sirida cho'ktirilganda 200 ml eritmadan necha gramm BaSO_4 ($EK=1 \cdot 10^{-10}$) cho'kadi? Bu vaqtda cho'kish amalda to'la bo'ldi deb hisoblash mumkinmi?

40. Kristall cho'kma hosil qilish usulini ta'riflab bering.

41. Amorf cho'kma hosil qilish usulini ta'riflab bering.

42. Dekantatsiya deganda nima tushuniladi?

43. CaSO_4 ning eruvchanligi 1,1 g/l. Uning EK qiymatini toping.

44. Qayta hisoblash faktori nimani ko'rsatadi?

45. 0,5 g temirni Fe_2O_3 tarzida aniqlash uchun temir (II) sulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan necha gramm olish kerak? Cho'ktirish va qizdirishda qanday reaksiyalar sodir bo'ladi? Tenglamalarini yozing. Javobi: 0,3475 g.

46. Cho'ktiriladigan shakl kristall cho'kma ZnNH_4PO_4 tarzida bo'lishi e'tiborga olinsa, ruxni $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ holida aniqlash uchun tarkibida taxminan 20 foiz rux bo'lgan qotishmadan necha gramm olish kerak? Javobi: 1 g atrofida.

47. Kalsiy oksalat cho'kmasi 100 ml 2 foizli ammoniy oksalat eritmasi (zichligi 1 g/ml) bilan yuvilganda kalsiy oksalatning qancha grammi yo'qoladi? Javobi: $1,24 \cdot 10^{-2}$ g.

48. BaSO_4 cho'kmasining to'yingan eritmasidan $[\text{Ba}^{2+}]$ ning konsentratsiyani aniqlang. $EK_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Javobi: $8 \cdot 10^{-3}$ g · ion/l³.

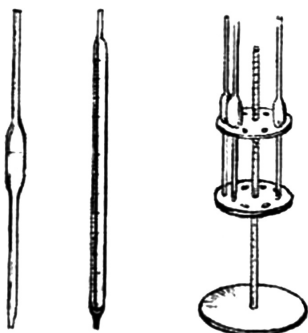
III bob. HAJMIY ANALIZ

3.1. Hajmiy analizning mohiyati

Hajmiy, ya'ni titrimetrik analizda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning aniq hajmi o'lchanadi va ulardan birining ma'lum konsentratsiyasi asosida ikkinchisining noma'lum konsentratsiyasi aniqlanadi. Konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan va uning yordamida boshqa eritmadagi moddaning konsentratsiyasi aniqlanadigan eritma **titrlangan** yoki **standart** ishchi eritma deb ataladi.

1 ml eritmadagi erigan moddaning grammalar soni, odatda, **titr** deb ataladi. Masalan, H_2SO_4 ning titri 0,0049 g/ml ga teng deyilsa, bu sulfat kislota shu eritmasining har bir millilitrida 0,0049 g H_2SO_4 bo'lishini ko'rsatadi. Titr T harfi bilan belgilanadi:

$$T_{H_2SO_4} = 0.0049 \text{ g / ml.}$$



12-rasm. Pipetkalar va pipetkalar qo'yiladigan shtativ.

Titrimetrik analiz bajarilish jihatidan gravimetrik analizga nisbatan birmuncha afzallikka ega. Masalan, hajmiy analizda reaksiya mahsulotini ko'p vaqt oladigan tarozida tortish o'rniga reaktivning aniq konsentratsiyali standart ishchi eritmasi yoki titrlangan eritmasi bilan reaksiyaga sarflangan hajmi aniq o'lchanadi. Ammo titrimetrik analizdagi natijalarning aniqligi gravimetrik

analizdagiga qaraganda birmuncha kam bo'ladi. Har qanday titrimetrik analitik reaksiyani olib borishda titrlangan eritmani byuretkadan (11–13-rasmlar) kolbadagi hajmi aniq o'lchangan tekshiriladigan eritmaga oz-ozdan tomchilab qo'shiladi. Bu jarayon **titrlash** deyiladi. Buni biroz tajribaga ega bo'lgan kishi bir necha minutda bajaradi.

Titrlash jarayonida reaksiyaga kirishayotgan moddalarning miqdorlari aralashmada ekvivalentiga tenglashganini ko'rsatuvchi ekvivalentlik nuqtasi kuzatiladi. Shu nuqqada sarflangan standart ishchi eritmaning hajmi belgilanadi va titrlash to'xtatiladi.

Titrimetrik analizda ekvivalentlik nuqtasini aniq qayd qilish zarur. Ekvivalentlik nuqtasini belgilashga imkon beradigan moddalar indikatorlar, rangli reaktivlar bo'lib, ular reaksiya jarayonida o'z rangini o'zgartiradi.

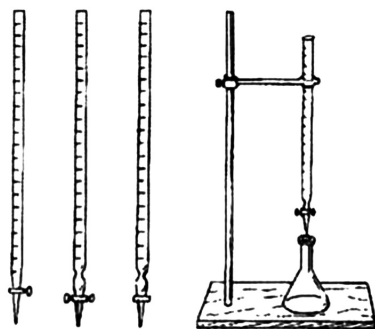
Odatda, rangli yoki loyqa eritmaları indikatorlar bilan titrlab bo'lmaydi, chunki bunda indikator rangining o'zgarishini bilish qiyin bo'ladi. Bunday hollarda ekvivalentlik nuqtasini belgilash uchun titrlashda eritmaning ba'zi fizik xossalari (elektrod potentsiali, elektr o'tkazuvchanligi va b.) o'zgarishidan foydalaniladi.

Hajmiy analizda qo'llaniladigan reaksiyalarga qo'yiladigan talablar. Hajmiy analizning tortma analizdan eng muhim farqi shundaki,

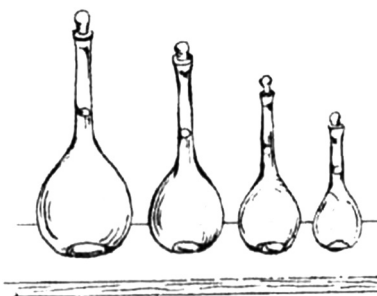
reaktiv ortiqcha miqdorda emas, balki reaksiya tenglamasiga aniq muvofiq keladigan, aniqlanayotgan moddaga kimyoviy jihatdan ekvivalent bo'lgan miqdorda olinadi. Analiz natijalarini hisoblash ham ekvivalentlik qoidasiga asoslanadi.

Titrlash esa ancha tez bajarilishi bilan tortma analizdan farq qiladi. Titrlashda ancha tez boradigan reaksiyalarnigina qo'llash mumkin.

Sekin boradigan reaksiyalarda ekvivalentlik nuqtasini aniq belgilash qiyin, bunda titrlash, albatta, o'tkazib yuboriladi. Bundan tashqari qo'shilayotgan reaktivning titrlangan eritmasi faqat aniqlanayotgan modda bilan reaksiyaga kirishishga sarf bo'lishi, ya'ni titrlashda analiz natijalarini aniq hisoblashga xalaqit beradigan qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmasligi kerak. Eritmada tegishli reaksiyaning borishiga yoki uning ekvivalentlik nuqtasini belgilashga to'sqinlik qiladigan boshqa moddalar bo'lmasligi lozim.



11-rasm. Byuretkalar.



13-rasm. Kolbalar.

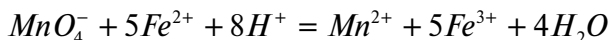
3.2. Titrimetrik (hajmiy) analiz usullarining tasnifi

Titrimetrik analizda turli xil reaksiyalar: kislota-asosli birikish, oksidlanish-qaytarilish cho'ktirish, kompleks hosil bo'lishi va boshqa reaksiyalar qo'llaniladi. Bu reaksiyalar titrimetrik analiz shartlarini qanoatlantirishi kerak. Ayrim titrimetrik usullar asosiy reaksiya turining yoki titrantning nomi bilan ataladi. Argentometriya usulida AgNO_3 titrant, permanganatometriyada KMnO_4 titrant bo'ladi va h.k.

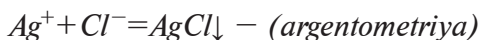
Titrimetrik analizda qo'llaniladigan asosiy reaksiyaga binoan bu analiz quyidagi usullarga bo'linadi:

1. Kislota-asosli titrlash: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

2. Oksidimetriya — oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi asosida titrlash:



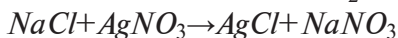
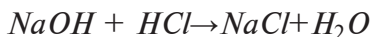
3. Cho'ktirish usuli:



4. Kompleksonometrik usul — koordinatsion (xelat) birikmalar hosil bo'lish reaksiyalaridan foydalaniladi.

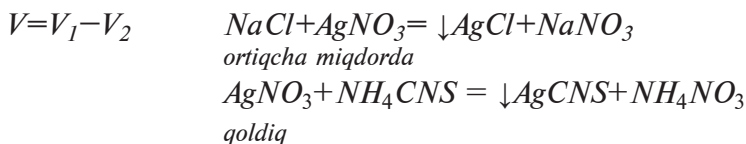
Bu usullarning har qaysisi bilan aniqlashda to'g'ri, teskari titrlash, shuningdek, o'rin almashtirish yo'li bilan titrlash mumkin.

To'g'ri titrlashda aniqlanayotgan modda eritmasiga titrant ozodan qo'shib boriladi. Masalan:

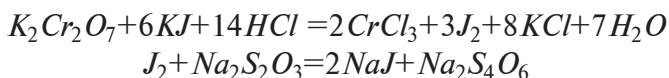


Teskari titrlashda ikkita titrantdan foydalaniladi. Tekshirilayotgan moddaga avval titrant 1 dan ko'proq miqdorda qo'shiladi. Titrant 1 ning reaksiyaga kirishmay, ortib qolgan qismi titrant 2 bilan titrlanadi. Titrant 1 moddasi bilan reaksiyaga kirishish uchun sarf bo'lgan miqdori uning hammasi bo'lib qo'shilgan titrant miqdoridan titrlash uchun sarf bo'lgan miqdorini ayirish orqali topiladi. Masalan, eritmadagi NaCl miqdorini AgNO_3 eritmasi yordamida to'g'ri titrlash yo'li bilan ham, teskari titrlash orqali ham aniqlash mumkin. Teskari titrlash yo'li bilan aniqlashda NaCl eritmasiga ortiqcha miqdorda titrant

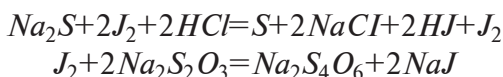
1 AgNO_3 eritmasidan qo‘shiladi va uning reaksiyada ortib qolgan qismi titrant 2 – NH_4CNS eritmasi bilan titrlanadi. NaCl bilan reaksiyaga kirishgan kumush nitrat eritmasining miqdori V uning umumiy qo‘shilgan miqdori V_1 dan NH_4CNS moddasi bilan titrlangan miqdori orasidagi farqdan aniqlanadi:



Berilgan modda miqdorini to‘g‘ri yoki teskari titrlash usullari bilan aniqlash mumkin bo‘lmasa, almashtirib titrlash usulidan foydalaniladi. Bunda aniqlanayotgan moddaga shunday bir modda qo‘shiladiki, u reaksiya natijasida ma‘lum miqdorda mahsulot hosil qiladi. Bu mahsulot mos keladigan titrant yordamida titrlanadi. Masalan, berilgan moddani aniqlashda $\text{K}_2\text{Cr}_7\text{O}_7$, KJ va HCl qo‘shildi, deylik. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida hosil bo‘lgan J_2 ning miqdori $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi bilan titrlab aniqlanadi:

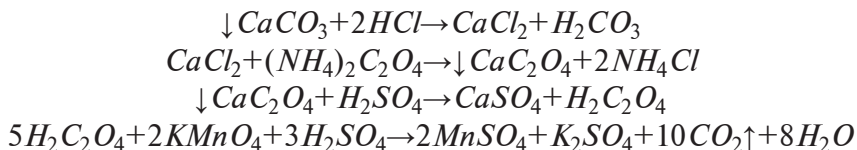


Teskari titrlash sekin boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishlatiladi. Bunda titrlanayotgan aralashmaga titrant 1 dan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi va ma‘lum muddat tindiriladi (reaksiya oxirigacha borishi uchun). Keyin titrant 1 ning ortiqcha miqdori boshqa titrant 2 yordamida titrlanadi. Bu usul, masalan, sulfitlarni aniqlashda ishlatiladi. Natriy sulfit eritmasiga titrant 1 – J_2 eritmasidan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi, uning ortiqcha miqdori titrant 2 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi bilan titrlanadi, reaksiya quyidagicha boradi:



Almashtirib titrlash usulida aniqlanayotgan moddaning biror boshqa modda bilan reaksiyaga kirishishi natijasida hosil bo‘lgan mahsulotga ekvivalent miqdorda ajralib chiqadigan o‘rinbosar moddaning miqdori aniqlanadi. Bu usul yordamida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydigan moddalar titrlanadi.

Masalan, CaCO_3 ni HCl da eritib, analiz qilish mumkin. Eritma neytrallangandan keyin ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ yordamida CaC_2O_4 holida cho‘kmaga tushiriladi. Cho‘kmaga H_2SO_4 ta’sir ettiriladi va hosil bo‘lgan oksalat kislotasi (o‘rinbosar modda) KMnO_4 eritmasi bilan titrlanadi, reaksiyalar quyidagicha sodir bo‘ladi:

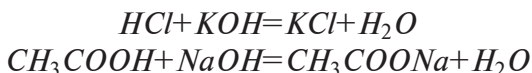


3.3. Titrimetrik analizda hisoblashlar

Hajmiy analizda titrlangan ish eritmalarining konsentratsiyalari ko‘pincha titr bilan ifodalanadi, lekin ularni normallik bilan ifodalash yana ham qulayroq.

Ma’lumki, 1 l eritmada necha gramm-ekivalent erigan modda borligini ko‘rsatadigan son **normallik** deb ataladi. Moddalar doimo bir-biri bilan ekvivalent miqdorida ta’sirlashadi. Hamma hisoblashlarning asosida ana shu qonuniyat yotadi. Titrlash paytida ekvivalentlik nuqtasiga qadar doimo bir xil — ekvivalent miqdorida kislotasi va asos sarflanadi. O‘zaro ta’sirlashuvchi moddalar eritmalarining normalligi bir xil bo‘lsa, tabiiyki, sarflangan eritmalarining hajmlari ham o‘zaro teng bo‘ladi. Masalan, 10 ml 0,1 n konsentratsiyali har qanday kislotasi eritmasini titrlash uchun 0,1 n konsentratsiyali biror ishqor eritmasidan ham o‘shancha, ya’ni 10 ml sarflanadi. Shuning uchun titrimetrik analizda normal konsentratsiyali eritmadan foydalangan ma’qul, chunki normal konsentratsiyasi bir-biriga teng bo‘lgan eritmalar o‘zaro qoldiqsiz reaksiyaga kirishadi.

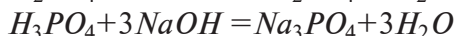
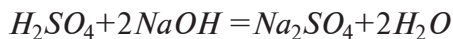
Moddaning ayni reaksiyada bir gramm-atom (yoki gramm-ion) vodorodga kimyoviy jihatdan teng (ekvivalent) keladigan va grammlarda ifodalangan miqdori shu **moddaning gramm-ekvivalenti** deb ataladi. Gramm-ekvivalentni topish uchun reaksiya tenglamasi yoziladi va moddaning bir gramm-atom yoki bir gramm-ion vodorodga to‘g‘ri keladigan miqdori hisoblab chiqiladi. Masalan:



Tenglamada gramm-ekvivalent HCl ning bir gramm molekulasini (36,46 g)ga teng, chunki ko'rsatilgan kislotalarning miqdori reaksiyada bir gramm-iondan vodorod hosil qiladi va u ishqorning gidroksil ionlari bilan reaksiyaga kirishadi:

$$1 \text{ g-ekv } HCl = 1 \text{ mol yoki } 36,5 \text{ g } HCl$$

Shunga o'xshash:

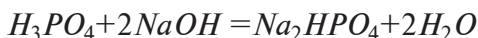


Reaksiyalarda H_2SO_4 va H_3PO_4 ning bir gramm-molekulalari vodorodning ikki (H_2SO_4) va uch (H_3PO_4) gramm-ioniga to'g'ri keladi. Demak:

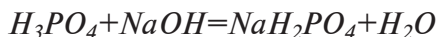
$$1 \text{ g-ekv } H_2SO_4 = 1/2 \text{ mol yoki } 49,0 \text{ g}$$

$$1 \text{ g-ekv } H_3PO_4 = 1/3 \text{ mol yoki } 32,67 \text{ g } H_3PO_4$$

Ma'lumki, ikki va ko'p negizli kislotalarning molekullari reaksiyalarida ion holiga o'ta oladigan vodorod atomlarining hammasi bilan emas, ularning bir qismi bilan qatnashadi. Binobarin, ularning gramm-ekvivalentlari ham bu holda boshqacha bo'lishi kerak. Masalan:

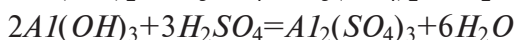
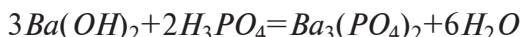
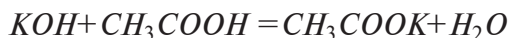


Reaksiyada H_3PO_4 ning har bir molekulasini faqat 2 vodorod ionini bergani uchun uning gramm-ekvivalenti $1/2$ gramm-molekula (49,0 g)ga teng. Shunga o'xshash reaksiyada H_3PO_4 ning gramm-ekvivalenti uning gramm-molekulasiga (98,0 g) teng:



Shunday qilib, gramm-ekvivalent gramm-molekuladan farqli ravishda, doimiy son bo'lmasdan, modda qatnashayotgan reaksiyaga qarab o'zgarib turadi. Shuning uchun gramm-ekvivalentning yuqorida keltirilgan ta'rifidagi ayni reaksiyada degan so'zga alohida e'tibor berish kerak.

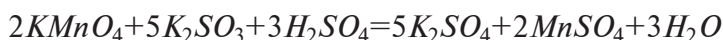
Asoslarning gramm-ekvivalentini topish uchun ularning gramm-molekulasini reaksiyada ishtirok etgan OH^- ionlari soniga bo'linadi.



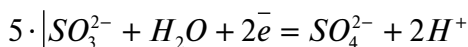
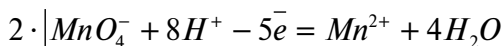
Bu reaksiyalarda asoslarning gramm-ekvivalentlari tegishli-cha KOH ning bir gramm-molekulasiga, Ba(OH)₂ ning 1/2 gramm-molekulasiga, Al(OH)₃ ning 1/3 gramm-molekulasiga teng.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida gramm-ekvivalent miqdori oksidlovchi yoki qaytaruvchi molekular massasining shu reaksiyada qaytaruvchi bergan yoki oksidlovchi olgan elektronlari soniga bo'lish yo'li bilan topiladi.

1-misol. Kaliy permanganat va kaliy sulfatning gramm-ekvivalent miqdorlari quyidagi reaksiya bo'yicha aniqlansin:



Yechish. Gramm-ekvivalentni topish uchun ionli elektron tenglama tuziladi:



Reaksiyadan ko'rinib turibdiki, MnO₄ beshta elektron qabul qiladi, kaliy sulfit esa ikkita elektron beradi. Demak:

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,60 \text{ g}$$

$$E_{K_2SO_3} = \frac{M_{K_2SO_3}}{2} = \frac{158,26}{2} = 79,13 \text{ g ga teng.}$$

Har qanday moddaning bir gramm-ekvivalenti boshqa moddaning faqat bir gramm-ekvivalenti bilan reaksiyaga to'la kirishadi. Shunday qilib, kimyoviy reaksiyaning ekvivalentlik nuqtasida bitta reaksiyaga kirishayotgan moddaning gramm-ekvivalent soni (n_A) har doim boshqa moddaning gramm-ekvivalent soniga (n_B) ga teng bo'ladi. Bunga, asosan, quyidagicha yozish mumkin:

$$n_A = n_B$$

Agar bitta moddaning gramm-ekvivalent sonini bilsak, boshlang'ich modda bilan reaksiyaga kirishgan boshqa moddaning grammlar sonini osonlik bilan aniqlash mumkin.

2-misol. 0,2000 g CaCO₃ bilan reaksiyaga kiritish uchun HCl dan qancha gramm kerak bo'ladi?

Yechish. Reaksiya tenglamasini yozamiz:



Bu reaksiyadan CaCO_3 ning gramm-ekivalent sonini hisoblaymiz:

$$E_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{2} = \frac{100,09}{2} = 50,04 \text{ g}$$

E_{CaCO_3} – kalsiy karbonatining gramm-ekivalenti, g.

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{E_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,20}{50,0450} = 0,003968 \text{ g} \cdot \text{ekv}$$

Bu yerda m – kalsiy karbonat namunasining miqdori, g;

Reaksiya uchun shuncha gramm-ekivalent HCl kerak bo'ladi. HCl ning gramm sonini hisoblash uchun topilgan gramm-ekivalent soni HCl ning gramm-ekivalentiga ko'paytiriladi:

$$q_{\text{HCl}} = n_{\text{CaCO}_3} \cdot E_{\text{HCl}} = 0,003968 \cdot 36,461 = 0,1447 \text{ g}$$

Ekvivalentlik qoidasi va gramm-ekivalent tushunchasi kimyoviy analizda katta ahamiyatga ega bo'lib, gramm-ekivalent asosiy son hisoblanadi va ulardan titrimetrik analiz natijasini hisoblashda, normal konsentratsiyali eritmalar tayyorlashda va sifat analizining optimal sharoitlarini tanlashda foydalaniladi.

3.4. Eritma konsentratsiyasi va uni ifodalash usullari

Eritmaning konsentratsiyasi foiz hisobida (C%) yoki 100 g eritmadagi erigan modda miqdori bilan ifodalanadi. Foiz hisobida ifodalash:

$$C\% = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \cdot 100 = \frac{a_1}{q} \cdot 100$$

a_1 – erigan modda miqdori, g;

a_2 – erituvchi miqdori, g;

q – eritmaning massasi $a_1 + a_2$ ga teng.

1-misol. 25 g Na_2CO_3 250 ml suvda erishi ma'lum bo'lsa, Na_2CO_3 eritmasi konsentratsiyasini foizlarda hisoblang.

Yechish. $a_1 = 25 \text{ g}$, $a_2 = V_1 \cdot \rho$, V – hajm, ρ – erituvning zichligi, g/sm^3 .

Analiz qilinayotgan moddada aniqlanishi kerak bo'lgan komponentning foiz miqdori ekvivalentlik qoidasi bo'yicha hisoblab topiladi.

Kimyoviy elementlar yoki ularning birikmalari kimyoviy reaksiyaga aniq og'irlik miqdorlarida kirishadi (tegishli kimyoviy modda gramm-ekvivalentlarida). Boshqacha qilib aytganda, bir moddaning bir gramm-ekvivalenti ikkinchi moddaning bir gramm-ekvivalenti bilan reaksiyaga kirishadi.

Ekvivalent qoidasiga binoan:

$$n_A = n_B$$

$$\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{a}{E} = \frac{T \cdot V}{E}$$

n_A, n_B — erigan A va B moddalarning gramm-ekvivalenti;

N — eritma normalligi, g-ekv/l;

V — eritma hajmi, ml;

a — erigan modda miqdori, g;

E — erigan modda ekvivalenti;

T — titr, g/ml.

Avvalo, B reagentning qancha gramm-ekvivalenti aniqlanayotgan A modda bilan reaksiyaga kirishganini aniqlash kerak. B reaktivning 1000 ml (1 l) standart (titrlangan) eritmasida N_B gramm-ekvivalent modda bor va uning hajmini V_B ml desak:

$$\frac{N_B \cdot V_B}{1000} = n_B$$

B moddaning qancha gramm-ekvivalenti A modda bilan reaksiyaga kirishganini bilgan holda aniqlanayotgan A moddaning gramm-ekvivalentini oson topish mumkin:

$$E_A = E_V$$

$$n_A = \frac{N_B \cdot V_B}{1000}$$

n_A — aniqlanayotgan A moddaning gramm-ekvivalent soni.

A moddaning (gramm) miqdorini hisoblash uchun uning gramm-ekvivalent sonini erigan moddaning ekvivalent qiymatiga ko'paytirish kerak:

$$q_A = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

Yoki foiz hisobida:

$$x = \frac{q_A \cdot 100}{a} = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{100}{a}$$

a — analiz qilinayotgan moddaning tarozida tortib olingan miqdori, g.

Formuladan foydalanib, aniqlanayotgan moddaning gramm yoki foiz miqdorini B reaktivning standart (titrlangan) eritmasining normalligi orqali hisoblab topish mumkin.

Eritma konsentratsiyasini aniqlashda ekvivalentlik nuqtasida reaksiyaga kirishayotgan eritmalarining hajmi (ml) va normalligi bir-biriga teng, deb faraz qilinadi:

$$N_B \cdot V_B = N_A \cdot V_A$$

Boshqacha aytganda, ekvivalentlik nuqtasida reaksiyaga kirishgn reaktiv va aniqlanayotgan modda eritmalarining hajmlari normalliklariga teskari proporsional bo'ladi:

$$\frac{N_B}{V_A} = \frac{N_A}{V_B}$$

Bu qoida **ekvivalentlar qoidasi** deyiladi. Masalan, analiz uchun suvda erigan A modda ishlatilgan, eritma V_k hajmdagi kolbaning belgisiga qadar quyilgan. A moddani titrlash uchun B reaktivning V_B ml N_B normal eritmasi kerak.

A moddaning umumiy miqdori (q_A), titri (T_A) va eritmaning normalligi (N_A)ni aniqlaymiz.

Ekvivalentlar qoidasi tenglamasidan A moddaning normalligini topamiz:

$$N_A = \frac{V_B \cdot N_B}{V_A}$$

Avval keltirilgan formulaga asosan A moddaning titri:

$$T_A = \frac{N_A \cdot E_A}{V_A} \text{ g / ml}$$

Aniqlanayotgan A moddaning umumiy miqdori (V_k hajmda, ml), $T_A \cdot V_A$ ga teng:

$$q_A = \frac{N_A \cdot E_A \cdot V_k}{1000}$$

$$N_A = \frac{V_B \cdot N_B}{V_A}; \text{ unda } q_A = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B \cdot V_k}{1000 \cdot V_A}$$

Normalligi bir xil eritmalar bir-biri bilan teng hajmlarda reaksiyaga kirishadi yoki teng hajmdagi eritmalar ta'sirlashganda ularning normalligi bir xil bo'ladi:

Agar $N_B = N_A$ bo'lsa, u holda $V_B = V_A$

Namunaviy misollar

1-misol. Texnik bura namunasidagi natriy tetraboratning $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ foiz miqdorini hisoblang, 0,2298 g burani titrlash uchun 10,60 ml, 0,1060 n HCl eritmasi sarflangan.

Yechish. Avvalo, 10,60 ml 0,1060 n HCl eritmasini titrlash uchun sarflangan kislota eritmasida qancha gramm-ekvivalent HCl borligini EHCl hisoblab topamiz.

1000 ml HCl eritmasida 0,1060 g/ekv HCl bor. 10,60 ml HCl eritmasida n g/ekv HCl bor.

$$n_{\text{HCl}} = \frac{0,1060 \cdot 10,60}{1000} \text{ g / ekv}$$

Ekvivalentlik qoidasiga ko'ra buraning titrlangan eritmasida shuncha gramm-ekvivalent bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bor. Shuncha gramm-ekvivalentga necha gramm bura to'g'ri kelishini aniqlash uchun uni 190,69 ga ko'paytirish kerak:

$$q_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{190,09 \cdot 0,1060 \cdot 10,60}{1000} = 0,2143 \text{ g}$$

Yoki foiz hisobida ifodalasak:

$$x = \frac{190,09 \cdot 0,1060 \cdot 10,60}{1000} \cdot \frac{100}{0,2298} = 93,24\%$$

2-misol. Noma'lum konsentratsiyali texnik soda eritmasi suv bilan aralashtirilgan va 250 ml li kolbaning belgisigacha keltirilgan. Hosil bo'lgan eritmaning 25 ml ini metiloranj indikatorini yordami-

da titrlash uchun 22,45 ml standart (titrlangan) 0,1095 n HCl eritmasi ishlatilgan. Dastlabki soda eritmasida qancha gramm Na, CO₃ borligini aniqlang.

Yechish. Proporsionallik qoidasiga binoan:

$$V_{HCl} \cdot N_{HCl} = V_{Na_2CO_3} \cdot N_{Na_2CO_3}$$

N – eritmaning normalligi.

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{V_{Na_2CO_3}} = \frac{22,45 \cdot 0,1090}{25} = 0,09835$$

1000 ml titrlanayotgan eritmada 0,0963 g-ekv Na₂CO₃ bor. Demak, 250 ml eritmada x ml bor.

3-misol. NCl ning 50 ml 2 n eritmasini 0,3 n ga aylantirish uchun qanday hajmgacha suyultirish kerak?

Yechish. Eritma hajmining uning normalligiga ko'paytmasi eritmaning shu hajmidagi tegishli moddaning milligramm-ekvivalentlar sonini ko'rsatadi. Agar eritma suyultirilsa, uning hajmi va normalligi o'zgaradi, lekin undagi erigan moddaning umumiy milligramm-ekvivalentlar miqdori o'zgarmasdan qoladi:

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

Misolga tatbiq etsak:

$$V \cdot 0,3 = 50,0 \cdot 2$$

Bundan:

$$V = 50,0 \cdot 0,2 / 0,3 = 333 \text{ ml}$$

Shunday qilib, HCl ning 2 n 50 ml eritmasini 0,3 n li eritmaga aylantirish uchun eritmaning hajmi 333 ml ga yetguncha suv bilan suyultirish kerak.

4-misol. 30 ml 0,2 n eritmada erigan modda 1 n eritmaning qancha hajmida bo'ladi?

Yechish. Ikkala eritmada ham erigan moddaning miqdori bir xil bo'lgani uchun ular hajmining normalliklariga ko'paytmasining qiymati ham bir xil bo'lishi kerak:

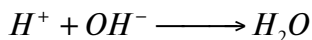
$$V \cdot 1 = 30 \cdot 0,2; \quad V = 6 \text{ ml}$$

Normalligi ma'lum bo'lgan berilgan eritma 1 n eritmaning qanchasiga ekvivalent ekanligini topish uchun berilgan eritmaning hajmini uning normalligiga ko'paytirish kerak.

3.5. Neytrallash usuli

3.5.1. Neytrallash usulining mohiyati

Bu usul eritmalarda kislota va asoslarning o'zaro ta'siri reaksiyasiga asoslangan va bunda kuchsiz dissotsilanadigan suv molekullari hosil bo'ladi:



Bu usul bilan to'g'ri titrlashda elementlarning miqdorini yoki kislota va asoslarning konsentratsiyasini aniqlash mumkin. Teskari yoki o'rin almashtirish bilan titrlash, asosan, tuzlar, kuchsiz kislota va asoslar miqdorini topishda qo'llaniladi. Kislota-asosli reaksiyalar vodorod ionining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan bo'radi, shu sababli vodorod ionining konsentratsiyasini $[H^+]$ aniqlash kislota-asosli titrlashda muhim ahamiyatga ega.

Neytrallash usulida neytrallash reaksiyasi bilan bog'liq bo'lgan boshqa hajmiy aniqlashlar ham o'tkaziladi. Masalan, gidrolizlanishi natijasida kuchli ishqoriy muhit hosil qiladigan va shuning uchun ham kislotalar bilan titrlanadigan Na_2CO_3 va $Na_2B_4O_7$ ga o'xshash ba'zi tuzlarni, suvning qattiqligini, ammoniyli tuzlarni, organik birikmalar tarkibidagi azot va h.k. shunday aniqlanadi.

Neytrallash usulining asosiy ish eritmaları kislota (HCl yoki H_2SO_4) va ishqor (NaOH yoki KOH) eritmalaridir.

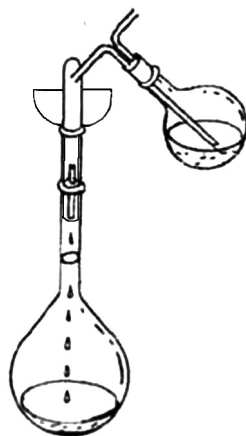
Sanoatda sulfat va xlorid kislotalar, o'yuvchi ishqorlar (natriy va kaliy gidroksid) eritmalarining, quruq holdagi kaliy permanganat, natriy karbonat, natriy oksalat va boshqa tuzlarning fiksanalari chiqarilmoqda. Fiksannallar joylashtirilgan idish (ampula) sir-tiga ularning yaroqlilik muddati ham yozib qo'yilgan bo'ladi.

Standart ish eritmaları to'g'ri saqlanganda bir necha oy ishlatish uchun yaroqli bo'ladi, bunda ularning konsentratsiyasi o'zgarmasdan turadi.

Kimyoviy analiz laboratoriyasida ishlatiladigan titrlangan eritmalar ko'pincha fiksannalardan tayyorlanadi. Fiksannallar 1 / aniq 0,1 n yoki 0,01 n eritma tayyorlash uchun kerakli moddadan aniq tortib olingan miqdori yoki o'lchab olingan hajmi solingan va og'zi kavsharlangan shisha ampulalardir.

Fiksanaldan eritma tayyorlash uchun ampula sirti dastlab oddiy suv, so'ngra distillangan suv bilan yaxshilab yuviladi. Shundan so'ng ampula ochiladi va uning ichidagi moddani to'kmasdan juda ehtiyotlik bilan o'lchov kolbasiga batamom o'tkaziladi. Buning uchun 1000 ml li o'lchov kolbasiga oddiy voronka qo'yiladi. So'ngra voronkaga bo'yni yo'g'on, uchi ingichka urgich (boyok — urgich, sindirgich) qo'yiladi.

Ampulaning bir tomonini pastga qaratib, uning chuqurcha joyi o'rtasiga sekin uriladi. Ampulani voronka ichida ushlagan holda urgichdan foydalanib, ampulaning ikkinchi (ya'ni yuqori) tomonidagi chuqurchasi ham teshiladi. So'ngra moddaning yoki eritmaning hammasi kolbaga yuvgichdagi distillangan suv bilan yaxshilab yuvib tushiriladi. Ampula ichidagi modda erigandan so'ng kolbadagi suyuqlik hajmi distillangan suv qo'shib, kolbaning belgisigacha yetkaziladi, so'ngra kolbaning og'zi tiqin bilan berkitiladi va eritma yaxshilab chayqatiladi (*14-rasm*).



14-rasm. Fiksanaldan eritma tayyorlash.

Kislota-asosli titrlashda ekvivalentlik nuqtasi aniqlanadi. Ma'lumki, neytrallash reaksiyasidagi o'zgarishlarni ko'z bilan ko'rib bo'lmaydi. Shuning uchun ekvivalentlik nuqtasini topishda titrlanayotgan eritmaga mos keladigan biror indikator qo'shishga to'g'ri keladi. Eritmaning pH qiymati o'zgarishi bilan o'z rangini o'zgartirish xossasiga ega bo'lgan moddalar **indikatorlar** deyiladi. Indikatorlarning rangi keskin o'zgaradigan vaqt **titrlash nuqtasining oxiri** deyiladi. U qancha aniq topilsa, analiz natijasi shuncha to'g'ri chiqadi.

3.5.2. Titrlash egri chiziqlari

Kislota-asosli titrlashda indikatorlar nazariyasi bilan tanishib chiqdik. Titrlashda ekvivalentlik nuqtasidagi pH ning qiymati reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga bog'liq. Aksari hollarda titrlash jarayonida hosil bo'ladigan tuzning gidrolizlanishiga bog'liq ravishda ekvivalentlik

nuqtasi kislotali yoki ishqoriy muhitda ham bo‘ladi. Shuning uchun har qaysi holda shu titrlashning ekvivalentlik nuqtasi yaqinidagi yoki ekvivalentlik nuqtasining o‘zidagi pH qiymatida o‘z rangini o‘zgartiradigan indikator tanlash muhim ahamiyat kasb etadi.

Kislota-asosli titrlash jarayoni grafik shaklda ifodalanadi. Bu egri chiziq neytrallashning turli holatlarida, titrlanadigan modda eritmasiga kislota yoki asosning standart ishchi eritmasini qo‘shish jarayonida uning pH qiymati o‘zgarishini ifodalaydi va **titrlash egri chiziqlari** deb ataladi.

Titrlash egri chiziqlari titrlashning turli holatlarida eritmaning pH qiymati o‘zgarishini, neytrallash jarayoniga haroratning, o‘zaro ta’sir etuvchi moddalar konsentratsiyasining ta’sirini, titrlashning oxirgi nuqtasini ko‘rsatib, titrlash uchun indikator tanlashga imkon beradi.

Titrlashda egri chiziqning shakli titrlanadigan va standart ishchi eritmaning o‘zaro ta’sir xususiyati bilan aniqlanadi. Kislota-asosli titrlash turli xil Efi chiziqlar bilan ifodalanishi mumkin.

Titrlash egri chiziqlarida ekvivalentlik nuqtasida va titrlash oxirida pH ning g‘oyat keskin o‘zgarishi («sakrash») kuzatiladi. Bunday keskin o‘zgarishda eritmaning rangi ham o‘zgaradi.

Titrlash egri chizig‘ining titrlashdan oldingi, ekvivalentlik nuqtasigacha, ekvivalentlik nuqtasidagi va ekvivalentlik nuqtasidan keyingi nuqtalari asosiy nuqtalar hisoblanadi.

Titrlashdan oldin titrlanadigan eritmaning pH qiymati uning konsentratsiyasiga, dissotsilanish konstantasiga yoki gidrolizlanish konstantasiga bog‘liq bo‘ladi.

Kuchli kislota yoki asos eritmalarining pH qiymati ularning konsentratsiyasiga deyarli teng bo‘ladi, chunki ular ionga to‘liq dissotsilangan. Titrlangandan keyin $[H^+]$ faqat titrlanmasdan qolgan kislota yoki asosning konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi, chunki hosil bo‘lgan tuz gidrolizlanmaydi va pH qiymatiga ta’sir qilmaydi.

Kuchsiz kislota yoki asos eritmasining pH qiymati eritmaning konsentratsiyasidan tashqari uning dissotsilanish konstantasiga va gidrolizlanadigan tuzlar eritmalarining gidrolizlanish darajasiga bog‘liq bo‘ladi. Ekvivalentlik nuqtasida eritmaning muhiti pH hosil bo‘lgan tuzlarning xossasiga va ekvivalentlik nuqtasidan keyin qo‘shilgan reaktivning ortiqchasiga bog‘liq bo‘ladi.

3.5.3. Kuchli kislotalarni kuchli ishqor bilan titrlash egri chiziqlari

Titrlash chizig'ini tuzish usulini kuchli kislotalarni kuchli ishqorlar bilan titrlash misolida ko'rib chiqamiz. Masalan, HCl ning 100 ml 0,1 n eritmasi NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlanadi, deylik. Avvalo, titrlashning turli paytidagi eritmaning pH ini hisoblab topamiz. Kuchli kislota yoki ishqorlar eritmasining pH ini hisoblashda (ular hozirgi tushunchalarga binoan eritmada amalda to'la dissotsilangan bo'ladi) H^+ yoki OH^- ionlarining konsentratsiyasini kislota (yoki ishqorning) umumiy konsentratsiyasiga tenglash mumkin.

Titrlashdan oldin HCl ning 0,1 n eritmasi berilgan bo'lib, uning pH i 1 ga teng:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HCl} = -\lg \cdot 10^{-1} = 1$$

Endi HCl ning 100 ml 0,1 n eritmasiga NaOH ning 0,1 n eritmasidan 50, 90, 99, 99,1 ml qo'shamiz. 50 ml 0,1 n NaOH eritmasidan qo'shilganda neytrallanmagan 50% HCl qoladi; 90 ml NaOH qo'shilganda — 10% HCl; 99 ml NaOH qo'shilganda 0,1% HCl qoladi. Titrlash uchun olingan 100 ml HCl ning hajmi qo'shilgan NaOH eritmasi hisobiga o'zgaradi: 50 ml NaOH qo'shilganda 150 ml gacha, 90 ml NaOH qo'shilganda 190 ml gacha, 99 ml NaOH qo'shilganda 199 ml gacha, 99,9 ml NaOH qo'shilganda 199,9 ml gacha ortadi. Hosil bo'lgan eritmaning H^+ ionlari konsentratsiyasi va pH i ham o'zgaradi.

Aniqlanadigan moddaning konsentratsiyasi C_{HCl} ni titrlash jarayonida aniqlash uchun quyidagi formuladan foydalanamiz:

$$C_{HCl} = \frac{V_{HCl} - V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \cdot N_{HCl}$$

Bu yerda V_{HCl} titrlanadigan moddaning hajmi, ml; N_{HCl} — uning normalligi; N_{NaOH} — titrlangan (standart) eritmaning aniqlanadigan eritmaga qo'shilgan hajmi, ml.

HCl ning yarmini neytrallashda xlorid kislota konsentratsiyasi 50 bilan 150 orasidagi nisbatga teng miqdorda o'zgaradi, ya'ni:

$$C_{HCl} = [H^+] = \frac{50}{100} \cdot 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol / l}$$

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg[H^+] = 2 - \lg 3,3 = 1,5$$

pH ekvivalentlik nuqtasidan biroz oldingi, boshqa holatlar uchun quyidagicha ifodalanadi:

$$C_{HCl} = [H^+] = \frac{10}{190} \cdot 0,1 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg[H^+] = 3 - \lg 5,3 = 2,3$$

$$C_{HCl} = [H^+] = \frac{1}{199} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$$

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg[H^+] = 4 - \lg 5 = 3,3$$

$$C_{HCl} = [H^+] = \frac{0,1}{199,9} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l}$$

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg[H^+] = 5 - \lg 5 = 4,3$$

Titrlashga olingan 100 ml HCl ga shu normallikdagi NaOH eritmasidan 100 ml qo'shilganda eritmadagi kislotaga ekvivalent miqdorda ishqor qo'shilgan bo'ladi, ya'ni ekvivalentlik nuqtasiga erishiladi. Bu paytda eritmada faqat reaksiya natijasida hosil bo'lgan tuz NaCl bo'ladi. Bu tuz gidrolizlanmagani uchun eritmaning pH i 7 ga teng bo'ladi. Xuddi shu paytda titrlashni tamomlash lozim. Lekin kislotani ishqor bilan titrlashda pH ning o'zgarishini kuzatib borish uchun hisoblashni ortiqcha NaOH qo'shilguncha davom ettiramiz.

Ishqor ekvivalentlik nuqtasidan keyin 0,1 ml ortiqcha, ya'ni 100,1 ml qo'shilgan bo'lsin; NaOH ning konsentratsiyasi HCl ni ki kabi bo'lgani uchun ortiqcha qo'shilgan (0,1 ml) ishqor OH⁻ ionlarini hosil qiladi.

Unda:

$$C_{NaOH} = [OH^-] = \frac{0,1}{200,1} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l}$$

$$pOH = 5 - \lg 5 = 4,3 \quad pH = 14 - pOH = 14 - 4,3 = 9,7$$

101 va 110 ml NaOH eritmasidan qo'shilganda:

$$C_{NaOH} = [OH^-] = \frac{0,1}{201} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$$

$$pOH = 4 - \lg 5 = 3,3 \quad pH = 14 - 3,3 = 10,7$$

$$C_{NaOH} = [OH^-] = \frac{10}{210} \cdot 0,1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

$$pOH = 3 - \lg 4,8 = 2,3 \quad pH = 14 - 2,3 = 11,7$$

Olingan natijalar 1-jadvalda taqqoslangan hamda 2.15-rasmda egri chiziq shaklida ifodalangan.

1-jadval

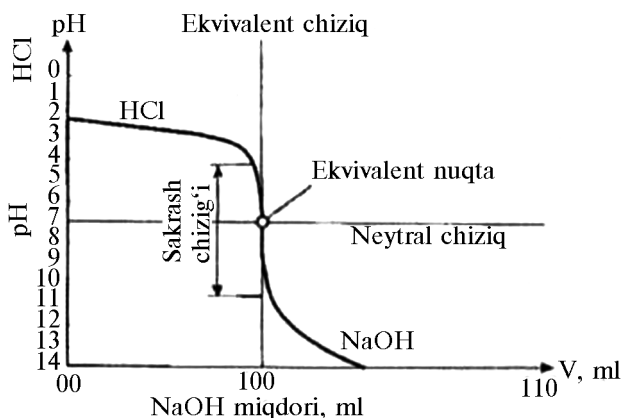
HNCl ning 100 ml 0,1 n eritmasini NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan yoki (aksincha) titrlashda pH ning o'zgarish tartibi

Qo'shilgan NaOH ning miqdori, ml	Qolgan HCl miqdori, ml	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	$\Delta pH/\Delta C$
0	100	10^{-1}	1	10^{-13}	1	—
50	50	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,5	$3,0 \cdot 10^{-13}$	12,5	$0,5/50=0,01$
90	10	$5,3 \cdot 10^{-3}$	2,3	$1,9 \cdot 10^{-12}$	11,7	$0,8/40=0,02$
99	1	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	$1/9=0,11$
99,9	0,1	$5 \cdot 10^{-5}$	4,3	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7	$1/0,9=1,1$
100	0	10^{-7}	7	$1 \cdot 10^{-7}$	7	$27/0,1=2,7$
100,1	0,1 ortiqcha NaOH	$5 \cdot 10^{-5}$	9,7	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,3	$2,7/0,1=2,7$
101	1,0 ortiqcha NaOH	$5 \cdot 10^{-4}$	10,7	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3	$1/0,9=1,1$
110	10 ortiqcha NaOH	$4,8 \cdot 10^{-3}$	/11,7	$4,8 \cdot 10^{-3}$	2,3	$1/9=0,11$

Titrlash egri chizig'ini yasash uchun absissalar o'qiga ishchi eritma NaOH ning qo'shilgan ml hisobidagi miqdori, ordinatalar o'qiga esa pH ning qiymatlari qo'yiladi.

15-rasmdan ko'rinib turibdiki, titrlashning boshida 90 ml NaOH eritmasi xlorid kislotaga qo'shilganda pH qiymati juda kam o'zgaradi; qolgan 10 ml NaOH eritmasi qo'shilganda, ya'ni ekvivalentlik nuqtasiga yaqinlashgan sari pH qiymati keskinroq ortadi. Bu vaqtda egri chiziq keskin pasayadi, bu hol xlorid kislo-

taning hammasi neytrallanib bo'lganini ko'rsatadi. Shundan keyin NaOH eritmasi qo'shilganda pH qiymati avval keskin, so'ngra sekin o'zgaradi.



15-rasm. HCl ning 100 ml 0,1 n eritmasini NaOH ning 9,1 n eritmasi bilan titrlash egri chizig'i.

Rasmdan HCl va NaOH eritmalarining konsentratsiyasi 0,1 n bo'lganda pH qiymati ekvivalentlik nuqtasida 4,6 dan 10,0 gacha o'zgarishi ko'rinib turibdi. Titrlash jarayonida pH qiymatining o'zgarishiga ko'ra rang o'zgarish sohasida (pH 4,0 dan 10,0 gacha) metiloranj, metil qizil, lakmus va fenolftalein kabi indikatorlardan foydalanish mumkin. Ulardan foydalanilganda titrlashdagi xato 0,3% dan oshmaydi, ya'ni analizda yo'l qo'yiladigan xatolar uncha katta bo'lmaydi.

Titrlashda pH ning qanday o'zgarishini ko'rsatadigan shunga o'xshash egri chiziqlar **titrlash egri chiziqlari** deb ataladi.

3.5.4. Kislota-asosli titrlash uchun standart ishchi eritmalarini tayyorlash

Tekshiriladigan modda sifatida kimyoviy aniq tarkibdagi har xil birikmalar ishlatiladi. Kislota yoki asos bir-biri bilan aniq stexiometrik nisbatda reaksiyaga kirishadi. Turli kislotalar eritmalarini aniqlash uchun kislota-asosli titrlashda asosiy eritmani, masalan, ishqorlarning titrlangan eritmasini tayyorlash kerak. Buning uchun standart ishchi eritma sifatida oksalat kislota $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan foydalaniladi. Bu kislota qattiq kristall modda bo'lib, aniq

formulaga ega, suvdagi eritmasini uzoq saqlash mumkin. Kerakli normallikdagi eritma tayyorlashda qattiq kislota analitik tarozida tortib olinadi va o'lchov kolbasida eritiladi.

3.5.5. Standart moddalar (ishchi eritmalar)ga qo'yiladigan talablar

Bu talablar quyidagilardan iborat:

1. Modda kimyoviy toza bo'lishi, ya'ni tarkibida begona qo'shimchalar (0,05–0,10% gacha) bo'lmasligi kerak.

2. Moddaning tarkibi uning formulasiga to'la mos kelishi lozim. Masalan, kristall gidratlarning formulasida qancha suv ko'rsatilgan bo'lsa, ularning tarkibida ham shuncha suv bo'lishi kerak.

3. Modda quruq holda saqlanganda ham, eritma holida saqlanganda ham barqaror bo'lishi zarur.

4. Moddaning gramm-ekvivalent qiymati mumkin qadar katta bo'lgani yaxshi, chunki bu eritmaning normalligini aniq topishga imkon beradi.

Ko'rsatilgan talablarga javob beradigan moddalar **boshlang'ich (standart) moddalar** deb ataladi.

Standart ishchi eritmani tayyorlashni oksalat kislota misolida ko'rib chiqamiz.

Dastlab 250 ml hajmda oksalat kislotaning 0,1 n eritmasini tayyorlash uchun qancha miqdor kislota olinishi kerakligini aniqlaymiz:

$$\frac{m}{E} = \frac{V \cdot N}{1000}; \quad m = \frac{V \cdot N \cdot E}{1000}$$

Bu yerda oksalat kislotaning gramm-ekvivalenti quyidagicha bo'ladi:

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ g}$$
$$m = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 63,04}{1000} = 1,575 \text{ g}$$

Shuncha miqdor kislota analitik tarozida aniq tortib olinadi va voronka orqali 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga solib, kolbaning yarmigacha distillangan suv qo'shiladi va aylanma harakat bilan erib ketguncha chayqatiladi. So'ngra kolba belgisini ko'z bilan bir

xil balandlikda ushlab turib, suyuqlik meniskining pastki qismi kolbaning belgisiga tekkuncha suv tomchilatib qoʻshiladi. Kolbani chayqatish yoʻli bilan uning ichidagi suyuqlik aralashtiriladi. Shunday qilib, olingan tortimdan ($\approx 1,5757$ g) 250 ml hajmli oʻlchov kolbasida $H_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ eritmasi tayyorlanadi.

Tayyorlangan oksalat kislotaning titrini aniqlaymiz:

$$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{1000}$$

Bundan:

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot 1000}{E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}$$

$$q_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{q_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{V_{H_2O}}$$

$q_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ — oksalat kislotaning olingan tortimi, g;

V_{H_2O} — olingan tortim eritilgan suvning hajmi, ml.

3.5.6. Oʻyuvchi natriyning (NaOH) titrlangan ishchi eritmasini tayyorlash

Turli eritmadagi kislotalarning miqdorini aniqlash maqsadida NaOH ning titrlangan ishchi eritmasi tayyorlanadi. Qattiq ishqorlar gigroskopik moddalar boʻlib, havodan oʻziga namni tortadi. Bundan tashqari ular havodagi karbonat angidrid bilan ham reaksiyaga kirishib, oʻz kristallari sirtida metall karbonat hosil qiladi. Shu sababli natriy gidroksiddan olingan tortim boʻyicha titrlangan eritmalar tayyorlab boʻlmaydi. Avval taxminiy konsentratsiyadagi eritma tayyorlanadi, soʻngra aniq konsentratsiyali dastlabki modda — fiksandalan tayyorlangan aniq konsentratsiyali oksalat kislota yoki xlorid (sulfat) kislota eritmasi boʻyicha aniqlanadi.

NaOH ning taxminiy (0,1 n) konsentratsiyali eritmasini tayyorlash. Eritmada karbonatli ishqorlarning ishtirok etishi, ayniqsa, indikator sifatida fenolftalein qoʻllanilganda titrlash natijalarining notoʻgʻri boʻlishiga olib keladi. Shunga koʻra ishqor eritmasini tayyorlash uchun ishlatiladigan distillangan suvni 30–40 minut davomida qaynatish yoʻli bilan undan CO_2 yoʻqotiladi, soʻngra kolba ogʻzi namlikni hamda CO_2 ni yutish uchun natron ohakli

naycha o'rnatilgan tiqin bilan berkitiladi va xona haroratiga qadar sovutiladi.

NaOH bo'laklari chinni hovonchada maydalanadi (bunda himoya ko'zoynagini taqish kerak, u ishqorning ko'zga sachrashidan muhofaza qiladi). Zich yopiladigan qopqoqli stakanda hisoblangan miqdordan 10% ko'p ishqor tortib olinadi. Ishqor sirtidan natriy karbonatni yo'qotish uchun ishqor bo'lakchalari distillangan suv bilan yuviladi. Buning uchun massasi aniq ishqorni stakanchaga solib, unga ozroq iliq distillangan suv solinadi va tezda to'kib tashlanadi. Bunda karbonatlar eriydi va ishqor ulardan tozalanadi. So'ngra ishqor kolbaga solinadi va karbonat angidrididan tozalangan distillangan suvda eritiladi.

Tayyorlangan eritma solingan idish og'zi tiqin bilan mahkam berkitib qo'yiladi. So'ngra ishqor eritmasining aniq konsentratsiyasi dastlabki modda yoki titrlangan kislota eritmasi bo'yicha titrlash yo'li bilan topiladi.

Ishqorning ishchi eritmasini tayyorlashda ishqorning oldindan tayyorlangan yuqori konsentratsiyali eritmasidan ham foydalanish mumkin. Dastlab uning zichligi areometr yordamida aniqlanadi, bunda $d = 1,39 \text{ g/sm}^3$ chiqdi, deb faraz qilaylik. Spravochnik jadvaldan ushbu zichlikka to'g'ri keladigan foiz hisobidagi konsentratsiya topiladi, u 36% ga teng, ya'ni 100 ml eritmada 36 g erigan modda NaOH bor.

NaOH ning ekvivalenti 40,01 g, 250 ml 0,1 n eritma tayyorlash uchun necha gramm NaOH olish kerak?

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 40,01}{1000} = 1,0003 \text{ g}$$

Endi 36% li eritmasi hisobga olinsa, 0,1 n eritma tayyorlash uchun shuncha foizli eritmada necha ml kerakligini hisoblaymiz.

36 g NaOH 100 g ishqor eritmasida bo'ladi.

1,0003 g NaOH x g ishqor eritmasida bo'ladi.

$$x = \frac{1,0003 \cdot 100}{36} = 2,78 \text{ ml}$$

Menzurka yordamida 2,78 ml eritma o'lchab olinadi, 250 ml gacha distillangan suv bilan suyultiriladi va yaxshilab aralashtiriladi. Hosil qilingan eritma zich tiqinli shisha idishda saqlanadi.

3.5.7. NaOH eritmasining normalligini shavel kislotasining standart eritmasi bo'yicha aniqlash

Yaxshilab yuvilgan byuretka titri aniqlanishi lozim bo'lgan ishqor eritmasi bilan chayiladi va shu eritma bilan to'ldiriladi. Suyuqlikning meniski byuretkaning nol darajasiga keltiriladi.

Pipetka oksalat kislotaning standart eritmasi bilan chayiladi, so'ngra eritmadan pipetka bilan 10,00 ml olinib konussimon kolbaga solinadi va unga 1 tomchi fenoltalein qo'shib aralashtiriladi. So'ngra 1 minut davomida chayqatilganda yo'qolmaydigan push-ti rang (qizil) paydo bo'lguncha ishqor eritmasi bilan titrlanadi. 4–5 marta titrlashdan keyin o'rtacha arifmetik qiymati olinadi va o'yuvchi natriy eritmasining normalligi hisoblab topiladi.

3.6 Oksidlanish-qaytarilish usullari

3.6.1 Oksidlanish-qaytarilish potentsiali

Oksidlanish potentsiali tushunchasi haqida sifat analizi kursida o'tgan va uning katta ahamiyati borligini aytib o'tgan edik. Miqdoriy analizda oksidlanish potentsiali yanada katta ahamiyatga ega.

Ma'lumki, oksidlovchi elektronlar biriktirib olib qaytariladi, qaytaruvchi esa elektronlar berib oksidlanadi. Oksidlanayotgan atom yoki ionlarning valentligi ortadi, qaytarilayotgan atom yoki ionlarning valentligi esa kamayadi.

Oksidlovchi va qaytaruvchilar bir-biridan xossalariga va kuchiga qarab farqlanadi. Kuchli oksidlovchilarda elektronlarni biriktirib olish xossasi kuchli bo'ladi. Shuning uchun ular ko'pchilik qaytaruvchilar elektronlarini, shu jumladan, kuchsiz, ya'ni o'z elektronlarini qiyinchilik bilan beradigan qaytaruvchilar elektronlarini ham tortib oladi. Aksincha, kuchsiz oksidlovchilarning elektron biriktirish xossasi juda kuchsiz bo'ladi. Shu sababli ular faqat kuchli (ya'ni elektronlarini osongina beradigan) qaytaruvchilarnigina oksidlaydi.

Oksidlash potentsiallariga qarab oksidlovchi va qaytaruvchilarning kuchi haqida fikr yuritish mumkin. Eritmaga botirilgan elektrodning eng yuqori potentsiali oksidlash aktivligining o'lchovi bo'ladi va u **eritmaning oksidlash potentsiali** deyiladi.

Haqiqatan ham hech qachon mutlaqo toza oksidlochi yoki mutlaqo toza qaytaruvchi bo'lmaydi. Eritmada ular o'zlarining

oksidlanish yoki qaytarilish mahsulotlari bilan aralash holda uchraydi. Masalan, qaytaruvchi Fe^{++} ionlari bo'lgan eritmada hamma vaqt uning oksidlanish mahsuloti — Fe^{+++} ionlari bo'ladi. Shuningdek, Cl_2 MnO_4^- va oksidlovchilar ham toza bo'lmaydi, ularning tarkibida doimo oz miqdorda bo'lsa ham qaytarilish mahsulotlari, ya'ni Cl^- , Mn^{++} ionlari bo'ladi.

Demak, ayrim oksidlovchi yoki ayrim qaytaruvchining oksidlash potentsiali haqida emas, balki $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$, $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}$ va shular kabi oksidlanish-qaytarilish juftlarining oksidlanish-qaytarilish potentsiallari to'g'risida gapirish to'g'ri bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari kuchini bilish uchun oksidlovchi va qaytaruvchilar juftining normal oksidlanish-qaytarilish potentsialini aniqlash kerak.

Oksidlanish-qaytarilish potentsiali E ning konsentratsiya va haroratga bog'liqligi Nernst tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Bu yerda E — birorta juftning potentsiali; B , E° — standart potentsial, B , R — gaz doimiysi, 8,314 Dj/grad, molga teng; T — absolyut harorat; °K, F — Faradey soni, 96500 kulonga teng; n — reaksiyada olinayotgan yoki berilayotgan elektronlar soni; a, b — oksidlovchi va qaytaruvchilar uchun stexiometrik koeffitsientlar $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ — oksidlovchi va qaytaruvchining konsentratsiyasi.

Agar konstantalarning son qiymatlarini tenglamaga qo'yib, natural logarifmni o'nlik logarifmga aylantirsak (25°C uchun), quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

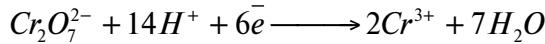
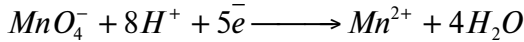
Bu tenglamadagi oksidlangan shakl konsentratsiyasining qaytarilgan shakl konsentratsiyasiga nisbati qancha katta bo'lsa, oksidlanish-qaytarilish potentsiali E ham shuncha katta bo'ladi.

Oksidlovchi potentsialining qiymatiga elektrolitlar konsentratsiyasidan tashqari vodorod ionlarining konsentratsiyasi ham sezilarli ta'sir etadi. Bu hisobga olinsa, Nernst tenglamasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]^a [H^+]^q}{[Red]^b}$$

Bu yerda q – vodorod ioni uchun koeffitsient.

Bu tenglamadan ko‘rinib turibdiki, haqiqiy potensial qiymati haroratning, oksidlovchi va qaytaruvchilar konsentratsiyasi nisbatining oshishi alohida hollar uchun H^+ ionining konsentratsiyasi ko‘payishi bilan ortadi. Masalan, haqiqiy potensialni quyidagi reaksiya uchun ko‘rib chiqaylik:



Agar $MnO_4^- = 0,01$; $[Mn^{2+}] = 0,01$ va $[H^+] = 0,01$ mol/l bo‘lsa, u holda:

$$\begin{aligned} E_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} &= E_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}}^\circ + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-]^a [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = \\ &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{10^{-2} (10^{-2})^8}{10^{-4}} = 1,345 \text{ v ga teng.} \end{aligned}$$

Agar $MnO_4^- = 0,01$; $[Mn^{2+}] = 10^{-4}$ va $[H^+] = 10^{-1}$ mol/l bo‘lsa, u holda:

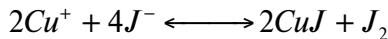
$$E_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{1(10^{-1})^8}{10^{-4}} = 1,463 \text{ v}$$

va

$$E_{\frac{Cr_2O_7^{2-}}{Cr^{3+}}} = E^\circ + \frac{0,058}{6} \cdot \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]^a [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \text{ ga binoan}$$

reaksiya potentsiali oshadi.

Ko‘pchilik hollarda H^+ ioni konsentratsiyasining, oksidlovchi va qaytaruvchi konsentratsiyasining o‘zgarishi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining yo‘nalishini o‘zgartirib, teskari tomonga siljishi mumkin.



reaksiyasida oksidlanish potentsialining qiymatiga binoan bu reaksiya teskari yo‘nalishda borishi kerak edi. Haqiqatda bu jarayon sodir bo‘ladi va miqdoriy analizda misni aniqlash uchun qo‘llaniladi. Reaksiyaning borishiga sabab shundaki, CuJ kam eruvchan bo‘lgani

uchun Cu^{2+} ionlarining konsentratsiyasi kamayadi va natijada $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ juftining oksidlanish potentsiali anchagina o'zgaradi.

Agar J^- ionlarining eritmadagi konsentratsiyasini 10^{-1} mol/l deb qabul qilsak, CuJ eruvchanlik ko'paytmasi $3K_{\text{CuJ}} = 10^{-12}$ li-gini nazarda tutib, $[\text{Cu}^+]$ ni hisoblash oson:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ mol / l}$$

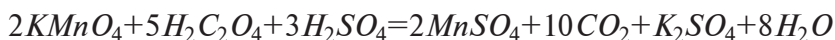
Bu qiymat $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ uchun yozilgan tenglamaga qo'yilsa, hisoblashlardan keyin quyidagini olamiz:

$$E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}}^\circ = 0,903 + 0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

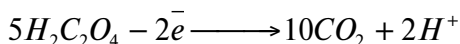
3.6.2. Permanganatometriya

Permanganatometriya usuli permanganat ioni bilan oksidlanish reaksiyalariga asoslangan. Oksidlanishni kislotali muhitda ham, ishqoriy (yoki neytral) muhitda ham olib borish mumkin.

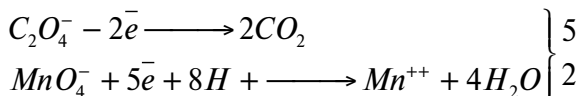
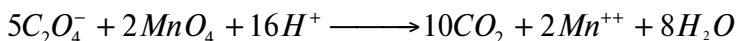
Oksidlanish kislotali muhitda olib borilsa, KMnO_4 tarkibidagi yetti valentli marganes qaytarilib, Mn^{++} kationini hosil qiladi va natijada reaksiya uchun olingan kislotalarning ikki valentli marganesli tuzi hosil bo'ladi. Masalan, qaytaruvchi sifatida $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oksalat kislota olinsa va oksidlanish sulfat kislotali muhitda olib borilsa, quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Oksalat kislota ikkita elektronini beradi:



Bu reaksiyaning ionli tenglamasi:



Shu sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali quyidagiga teng bo'ladi:

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{++}}} = E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{++}}}^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]}$$

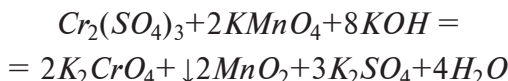
$$E^{\circ}_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{++}}} = +1,52 \text{ B}$$

Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, $E^{\circ}_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{++}}}$ – vodorod ionlari konsentratsiyasiga bog‘liq. $[H^+]^8$ vodorod ionlari konsentratsiyasining o‘zgarishi sakkizinchi darajada.

Kaliy permanganatning gramm-ekvivalenti:

$$E_{KMnO_4} = \frac{M \cdot m \cdot K_{MnO_4}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ g}$$

n – elektron soni. Agar oksidlanish ishqoriy yoki neytral muhitda olib borilsa, yetti valentli marganes to‘rt valentli marganesga qaytariladi va qo‘ng‘ir cho‘kma-marganes (IV) oksid MnO_2 hosil bo‘ladi:



MnO_4^- quyidagicha o‘zgaradi:



$$E_{\frac{MnO_4^-}{MnO_2}} = E^{\circ}_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{++}}} + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]}{[MnO_2]}$$

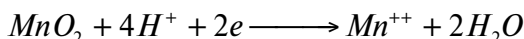
$$E^{\circ}_{\frac{MnO_4^-}{MnO_2}} = -0,57 \text{ B}$$

Demak, $E^{\circ}_{\frac{MnO_4^-}{MnO_2}}$ ning qiymati $[OH^-]$ ga bog‘liq.

$KMnO_4$ ning bu yerdagi gramm-ekvivalenti kislotali muhitdagi qaraganda boshqacharoq bo‘ladi:

$$E_{KMnO_4} = \frac{M \cdot m \cdot KMnO_4}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ g}$$

Reaksiyaning kislotali va ishqoriy muhitda turlicha borishining sababi shundaki, Mn^{++} ion bilan marganes (IV) oksid MnO quyidagi sxemaga muvofiq bir-biriga aylanib turadi:

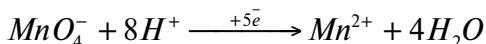
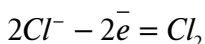
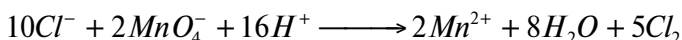


Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, eritmadagi H^+ ionlarining konsentratsiyasi ortishi bilan MnO_2 va Mn^{++} orasidagi muvozanat Mn^{++} ionlari hosil bo‘lish tomoniga siljiydi. Shuning uchun, agar biror modda kislotali muhitda permanganat ta’siridan oksidlanib, dastlab MnO_2 hosil qilgan bo‘lsa ham, eritmada H^+ ionlarining konsentratsiyasi yuqori bo‘lgani uchun MnO_2 darhol Mn^{++} ionlariga qaytariladi.

Aksincha, H^+ ionlarining konsentratsiyasi kichik bo‘lsa, (1) reaksiyaning muvozanati chap tomonga ko‘p siljiydi. Demak, bu sharoitda MnO_2 – manganes (IV) oksid barqaror. Shuning uchun ham reaksiya ishqoriy yoki neytral muhitda olib borilganda MnO_2 hosil bo‘ladi.

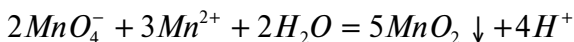
Shuni aytib o‘tish kerakki, titrlash kislota ishtirokida boshlanadi, lekin uning miqdori reaksiya uchun yetarli bo‘lmagan hollarda ham MnO_2 hosil bo‘ladi.

Bundan tashqari kaliy permanganat kuchli oksidlovchi bo‘lgani uchun oraliq mahsulotlarni hosil qilishi natijasida qo‘shimcha oksidlanish reaksiyalari sodir bo‘lishi mumkin. Ba’zi hollarda aniqlanayotgan modda bilan kaliy permanganat eritmasi o‘rtasida reaksiya ketmaydi. Kislotali muhit hosil qilish uchun H_2SO_4 qo‘llaniladi, Cl , HNO_3 kislotalar ishlatilmaydi, chunki ular $KMnO_4$ bilan qo‘shimcha reaksiyani keltirib chiqaradi:



Ana shunday oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari **qo‘shimcha reaksiyalar** deyiladi. Bularning borishiga sabab oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida bir necha oraliq bosqichlar mavjudligidir.

Qo‘shilgan kislota kislotali muhitni hosil qilishdan tashqari reaksiyada ham ishtirok etadi. Shuning uchun kislotalarning miqdori ortiqcha olinadi. Kislotalarning miqdori kam bo‘lsa, reaksiya oxirida Mn^{2+} ionlari o‘rniga MnO_2 cho‘kmasi hosil bo‘ladi:



Bu analizda xatolikka olib keladi va ekvivalentlik nuqtasini aniqlash qiyin bo‘ladi. $KMnO_4$ bilan titrlashda indikator ishlatil-

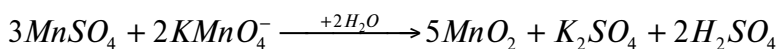
maydi, chunki eritma bir tomchi ortiqcha permanganat eritmasi ta'sirida och pushti rangga kiradi. Bu esa titrlash oxirini ko'rsatadi. Ko'pchilik oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yetarli darajada katta tezlik bilan bormaydi. Ma'lumki, sekin boradigan reaksiyadan titrlash uchun foydalanib bo'lmaydi, chunki bu holda titrlash cho'zilib ketishi bilan birga aniq bajarilmaydi.

Sekin boradigan reaksiyalarning tezligi turli yo'llar bilan oshiriladi: eritma haroratini, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasini oshirish, katalizatorlar ishlatish va hokazo. Masalan, oksalat kislotaning kaliy permanganat bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rib chiqaylik:

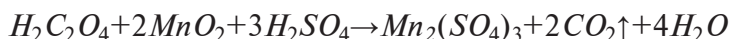


Bu reaksiya 70–80°C haroratda olib boriladi. Bunday murakkab reaksiyalar doimo bir necha oraliq bosqichlardan o'tadi. Shuning uchun bunday reaksiyalarning tenglamalari jarayonning haqiqiy borishini emas, balki barcha bosqichlarning umumiy yig'indisinigina ko'rsatadi. Jarayonning umumiy tezligi ayrim oraliq bosqichlarning tezliklariga bog'liq bo'ladi.

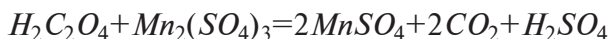
Haroratni oshirishdan tashqari eritmaga katalizator qo'shish bilan ham reaksiya tezligini oshirish mumkin. Yuqorida keltirilgan reaksiyaga $MnSO_4$ qo'shilganda reaksiya tezlashadi. Katalizatorning roli quyidagilardan iborat bo'ladi. Qo'shilgan $MnSO_4$ eng avval permanganat ta'sirida oksidlanadi:



Hosil bo'lgan MnO_2 darhol $H_2C_2O_4$ ni oksidlab, o'zi uch zarvadli marganes tuzigacha qaytariladi:

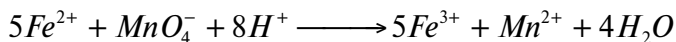
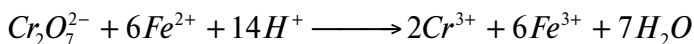


Nihoyat, $Mn_2(SO_4)_3$ oksalat kislotasi bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, dastlabki birikma $MnSO_4$ ga qadar qaytariladi:

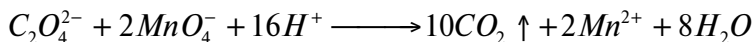
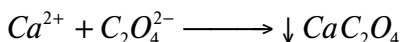


Demak, eritmaga qo'shilgan $MnSO_4$ qaytadan o'z asliga keladi va reaksiyaga sarf bo'lmaydi, lekin reaksiya tezlashadi, chunki yuqorida keltirilgan oraliq bosqichlar (qizdirish bilan) juda tez boradi. Bunday reaksiyalar **avtokatalitik reaksiyalar** deyiladi. Agar

oksalat kislota eritmasiga avval MnSO_4 qo'shilmasa, qaynoq oksalat kislota eritmasini permanganat bilan titrlashda permanganatning dastlabki tomchilari juda sekin rangsizlanadi. Lekin ozgina Mn^{2+} ionlari hosil bo'lishi bilan oq $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ juda tez, ya'ni bir lahzada rangsizlanadi. Shunday qilib, to'g'ri titrlash usuli bilan oksalat kislota va uning tuzlari, H_2O_2 , HJ , H_2SO_3 , H_2S , HNO_3 kislotalar hamda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, rodanid ioni, ko'pchilik metall ionlari aniqlanadi. Teskari (qoldiqli) titrlash usulida oksidlovchilarni hamda oksidlash xossasiga ega bo'lgan moddalarni aniqlash mumkin. Masalan, kaliy dixromat eritmasidan xromni aniqlashda Fe^{2+} ionlarining oksidlanishidan foydalaniladi. Uning reaksiyadan ortib qolgan qismi permanganat bilan titrlanadi:



Kalsiy ionini aniqlashda (CaC_2O_4 cho'kmasini hosil qilib) reaksiyaga kirishmasdan qolgan, ya'ni kalsiy bilan bog'lanmagan oksalat ioni KMnO_4 eritmasi bilan titrlanadi:

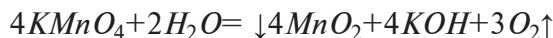


3.6.3. KMnO_4 ning ishchi eritmasini tayyorlash

Shuni nazarda tutish kerakki, permanganat toza bo'lmaydi, uning tarkibida har doim qaytarilish mahsulotlari, masalan, MnO_2 bo'ladi. Bundan tashqari permanganat chang bilan birga suvga tushadigan qaytaruvchilar (ammiak, organik moddalar va b.) ta'siridan oson parchalanadi. Buning natijasida KMnO_4 eritmasi tayyorlanib bo'lgandan keyin uning konsentratsiyasi biroz kamayadi.

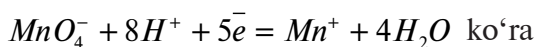
Demak, KMnO_4 dan aniq miqdorda tortib olish yo'li bilan permanganatning titrlangan eritmasini tayyorlab bo'lmaydi. Tayyorlab qo'yilgan permanganat eritmasining titrini 7–10 kundan keyin aniqlash kerak.

Kaliy permanganat eritmasini qorong'i joyda yoki qoramtir shisha idishlarda saqlash zarur, chunki uning parchalanish reaksiyasi yorug'lik nuri ta'sirida tezlashadi:



10% $KMnO_4$ tayyorlash kaliy permanganatning eritmasidan 250 ml hajmdagi 0,1 n li eritmasini tayyorlash.

Ushbu reaksiyaga:



$$E_{KMnO_4} = 31,61 \text{ g}$$

Proporsiya tuzamiz:

1 n $KMnO_4$ eritmasida 31,61 g $KMnO_4$ bor.

0,1 n $KMnO_4$ eritmasida x g $KMnO_4$ bor.

$$x = \frac{0,1 \cdot 31,61}{1} = 3,161 \text{ g.}$$

1000 ml eritmada 3,161 g $KMnO_4$ erigan.

250 ml eritmada x g $KMnO_4$ erigan.

$$x = \frac{250 \cdot 31,61}{1000} = 0,79 \text{ g.}$$

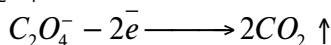
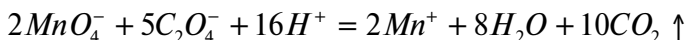
10 g $KMnO_4$ 100 ml eritmada erigan.

0,79 g $KMnO_4$ x ml eritmada erigan.

$$x = \frac{0,79 \cdot 100}{10} = 7,9 \text{ ml.}$$

Demak, 0,1 n eritma tayyorlash uchun 10% li $KMnO_4$ eritmasidan taxminan 8,0 ml olib, 250 ml li o'ldov kolbasiga solinadi va belgisiga qadar distillangan suv qo'shib suyultiriladi.

Oksalat kislotaning standart eritmasini tayyorlash. Reaksiyaning ionli tenglamasi:



Oksalat anion ikkita elektron berib, CO_2 gacha oksidlanadi. Binobarin, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ning gramm-ekvivalenti quyidagicha bo'ladi:

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ g}$$

Dastlabki moddaning 0,1 n eritmasi ham 250 ml miqdorda tayyorlanadi. Buning uchun quyidagi miqdorda modda tortib olib, kolbada suvda eritiladi:

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 63,04}{1000} = 1,5757 \text{ g}$$

Ya'ni 1,5757 grammga yaqin $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ni tarozida aniq tortib olib, 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga solinadi; dastlab distillangan sovuq suvda eritiladi. So'ngra kolbaning belgisiga qadar suv qo'shib suyultiriladi va yaxshilab aralashtiriladi.

Endi tayyorlangan eritmaning titri va normalligini aniqlaymiz. Misol uchun, oksalat kislotaning o'lchab olingan tortimi massasi 1,5757 g. Eritmaning titri:

$$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{1,5757}{250}$$

$$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,0063156 \text{ g/ml}$$

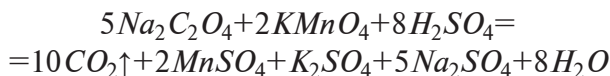
Eritmaning normalligi:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E} = \frac{T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot 1000}{E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}$$

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,1001 \text{ n.}$$

3.6.4. Tayyorlangan kaliy permanganat eritmasining titrini oksalat kislotaning standart eritmasi bo'yicha aniqlash

KMnO₄ eritmasining titrini aniqlash uchun turli dastlabki moddalar, masalan, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, Na₂C₂O₄, As₂O₃, K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O, temir metalli va boshqalardan foydalanish mumkin. Bular ichida eng qulayi $H_2C_2O_4 \cdot 2N_2O$ dir.



Toza yuvilgan jo'mrakli byuretkani avval permanganat eritmasi bilan chayib, so'ngra unga eritma to'ldiriladi va titrlash uchun tayyorlanadi. Pipetka oksalat kislota eritmasi bilan chayiladi va unda 15,00 ml standart eritmadan o'lchab olib, konussimon kolbaga solinadi, ustiga 2 n sulfat kislota eritmasidan 15 ml qo'shib, aralashma 75–80°C gacha qizdiriladi (eritma qaynab ketishiga yo'l qo'ymaslik kerak, aks holda oksalat kislota parchalanib ketadi). Issiq eritma byuretkadagi kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi.

KMnO₄ eritmasi dastlab issiq eritmani ohista chayqatib turgan holda tomchilatib qo‘shiladi (titrlanadi). Har bir tomchi KMnO₄ ning rangi o‘chgandan so‘ng keyingi tomchini qo‘shish mumkin. KMnO₄ eritmasining birinchi qo‘shilgan tomchilari asta-sekin rangsizlanadi. Lekin ayni reaksiya uchun katalizator vazifasini bajaradigan Mn⁺ kationlari eritmada hosil bo‘lishi bilan KMnO₄ eritmasi tomchilarining rangi juda tez o‘cha boshlaydi. Bir tomchi permanganat ta‘siridan 1–2 minut ichida yo‘qolmaydigan och pushti rang hosil bo‘lguncha titrlash davom ettiriladi.

Kamida uch marta aniq titrlanadi va bir-biriga yaqin (ya‘ni bir-biridan OD–0,2 ml dan ortiq farq qilmaydigan) natijalarning o‘rtacha qiymati olinadi. Olingan qiymatdan kaliy permanganat eritmasining normalligini aniqlashda foydalaniladi.

Masalan, 15,00 ml 0,1001 n konsentratsiyali oksalat kislota eritmasini titrlash uchun o‘rtacha 14,89 ml kaliy permanganat eritmasi sarflangan bo‘lsin. Unda KMnO₄ eritmasining normalligi quyidagiga teng bo‘ladi:

$$N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = N_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}$$

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}} = \frac{15 \cdot 0,1001}{14,89} = 0,1501$$

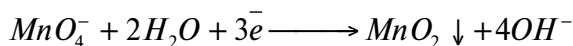
Namunaviy misollar

1-misol. Titri 0,006320 g/ml ga teng bo‘lgan KMnO₄ eritmasi kislotali va neytral muhitda tegishli Mn²⁺ va MnO₂↓ gacha qaytarilgan. Eritmaning normalligini hisoblang.

Yechish. Eritmaning konsentratsiyasini quyidagicha hisoblash mumkin:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E}; \quad N_{KMnO_4} = \frac{T_{H_2C_2O_4}}{E_{KMnO_4}}$$

Neytral muhitdagi yarim reaksiya tenglamasi:

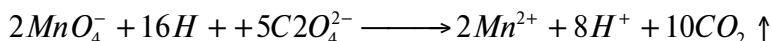
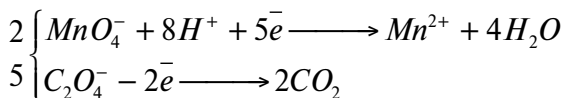
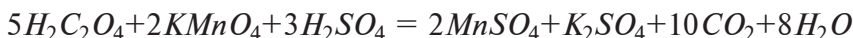


$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,66 \text{ g}$$

MnO₄[–] kislotali muhitda MnO₂ gacha qaytariladi.

2-misol. Agar 0,1035 g oksalat kislota eritmasini titrlash uchun 25 sm^3 KMnO_4 eritmasi sarflansa, kaliy permanganat eritmasining titri va normalligi qancha bo'ladi?

Eritmaning konsentratsiyasini oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi asosida hisoblash uchun reaksiya tenglamasini tuzamiz:



Bundan:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,61 \text{ g}$$

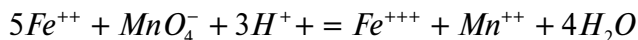
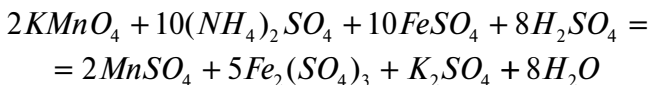
$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{126,17}{2} = 63,03 \text{ g}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1035 \cdot 1000}{63} = 0,06570 \text{ n}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,06570 \cdot 31,61}{25} = 0,002070 \text{ g / ml}$$

3.6.5. Ikki valentli temirning miqdorini aniqlash

Permanganatometrik muhim analizlardan biri Fe^{2+} ionining eritmadagi miqdorini aniqlashdir. Misol tariqasida Mor tuzi $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tarkibida Fe^{++} ioni miqdorini aniqlashni ko'rib chiqamiz. Bu aniqlash temir (II) tuzini KMnO_4 eritmasi bilan titrlashda FeSO_4 ning oksidlanib, temir (III) tuziga aylanishiga asoslangan:



Ma'lum hajm Mor tuzi eritmasini titrlash uchun qancha permanganat eritmasi sarf bo'lganligi aniqlangandan so'ng KMnO_4

eritmasining normalligidan foydalanib, tekshirilayotgan eritmada qancha Fe^{2+} ioni borligini topish mumkin.

Aniqlash tartibi. Mor tuzining ekvivalent massasi uning molekular massasiga tengligini hisobga olgan holda undan 250 ml sig‘imli o‘lchov kolbasida eritganda 0,1 n konsentratsiyali eritma hosil bo‘ladigan miqdorda tortib olinadi.

Tortib olingan Mor tuzini eritish uchun uni 250 ml li kolbaga o‘tkazib, kolbaning yarmiga qadar 2 n sulfat kislota eritmasidan qo‘shiladi. Aralashmani yaxshilab chayqatib, tuzning to‘liq erishiga erishiladi. So‘ngra kolbaning belgisigacha distillangan suv quyiladi, bunda eritma yaxshilab aralashtirib turiladi. Shundan so‘ng titrlash boshlanadi. Titrlash oksalat kislota titrlashdagi kabi issiq eritmada emas, balki xona haroratidagi eritmada olib boriladi, chunki qizdirilganda Fe^{++} ioni havo kislorodi ta‘sirida oksidlanadi.

Boshqa kolbada Mor tuzi eritmasidan pipetka yordamida 15,00 ml o‘lchab olib, KMnO_4 ning ishchi eritmasi bilan titrlanadi. Oxirgi bir tomchi permanganat ta‘siridan eritma och pushti rangga o‘tguncha titrlash davom ettiriladi. Aniq titrlash yana 1–2 marta takrorlanadi va bir-biriga mos keladigan natijalarning o‘rtacha qiymati olinadi.

Masalan, 15,00 ml Mor tuzi eritmasini (Fe^{++} ionini) titrlash uchun kaliy permanganatning 0,1001 n konsentratsiyali eritmasidan o‘rtacha 14,95 ml sarflangan bo‘lsin, u holda Mor tuzi eritmasining normal konsentratsiyasi:

$$N_{\text{Mor tuzi}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Mor tuzi}}} = \frac{0,1001 \cdot 14,95}{15}$$

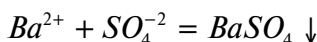
$$N_{\text{Mor tuzi}} = 0,14955 \text{ n}$$

Fe^{++} ioni reaksiyada bitta elektron yo‘qotganligi sababli uning gramm-ekvivalenti gramm-atomiga, ya‘ni 55,85 g ga teng bo‘ladi. Eritmaning normal konsentratsiyasi temirning ekvivalent massasi 55,85 g ga ko‘paytirilsa, 1 litr eritma tarkibidagi temir miqdori kelib chiqadi. Ammo analiz uchun tayyorlangan eritmaning hajmi 250 ml bo‘lgani sababli undagi temirning miqdori quyidagiga teng bo‘ladi:

$$q_{\text{Fe}^{++}} = \frac{0,1495 \cdot 55,85 \cdot 250}{1000} = 2,0874 \text{ g}$$

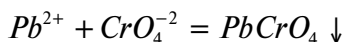
3.7. Cho'ktirishga va kompleks hosil qilish reaksiyalariga asoslangan usullar

Cho'ktirish usulida titrlash jarayonida ayrim qiyin eriydigan birikmalar hosil bo'ladigan reaksiyalardan foydalaniladi. Hajmiy analizda bunday reaksiyalarning ba'zilaridagina foydalanish mumkin va ular bir qator shartlarni qanoatlantirishi kerak: a) cho'kma amalda erimaydigan bo'lishi zarur; b) cho'kma yetarli darajada tez hosil bo'lishi kerak; d) birgalashib cho'kish singari omillar analiz natijasiga ta'sir etmasligi lozim; e) titrlash vaqtida ekvivalentlik nuqtasini belgilash uchun imkoniyat bo'lishi kerak. Masalan: Ba^{2+} ionini ushbu reaksiya yordamida aniqlashda:



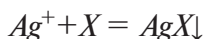
ekvivalentlik nuqtasini topish uchun natriy rodizonat ishlatiladi, u Ba^{2+} ionini bilan qizil rang beradi, ekvivalentlik nuqtasida esa qizil rang yo'qoladi.

Pb^{2+} ionini xromat anioni bilan titrlashda:



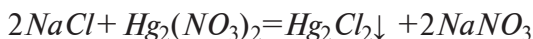
ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda rangli cho'kma hosil bo'lishidan foydalaniladi: ortiqcha qo'shilgan CrO_4^{-2} ionini argentum ionini bilan qizil rangli cho'kma Ag_2CrO_4 hosil qiladi.

Galogenlarni aniqlash ham kumushning qiyin eriydigan tuzlari hosil bo'lishiga asoslangan:

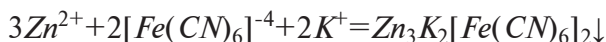


Bu yerda X^- bilan Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , CN^- va boshqa anionlar ko'rsatilgan.

Bu reaksiyaga asoslangan usullar hajmiy analizning argentometriya bo'limini tashkil etadi. Shu bilan birga galogenlar qiyin eruvchan simob (I) xlorid Hg_2Cl_2 va simob (I) yodid Hg_2I_2 orqali ham aniqlanadi. Bu usul **merkurometriya** deb ataladi:



Cho'ktirishda boshqa reaksiyalardan ham foydalaniladi, masalan, Zn^{2+} ionini kompleks tuz – gektsatsianoferrat (II) bilan titrlash quyidagi reaksiyaga asoslangan:

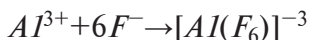
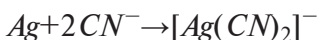


Ekvivalentlik nuqtasida uranil nitrat ortiqcha $K_4[Fe(CN)_6]$ ta'sirida qizil-qo'ng'ir cho'kma hosil qiladi.

Cho'ktirish usullari kumush, bariy, magniy, simob, qo'rg'oshin, rux va boshqa kationlar ta'sirida cho'ktiriladigan anionlarni miqdoriy aniqlash imkonini beradi. Masalan, shu usullar bilan xloridlar, bromidlar, yodidlar, sianidlar, rodanidlar, sulfatlar, xromatlar, fosfatlar, ferrotsianidlar, shuningdek, yuqorida ta'kidlab o'tilgan anionlar bilan kam eruvchan birikmalar hosil qiluvchi kationlarni miqdoriy aniqlash mumkin.

Keyingi vaqtlarda titrimetrik analizda kompleksonlar deb ataluvchi organik reaktivlar bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiladigan reaksiyalardan ko'p foydalanilmoqda.

Kompleks hosil qilish usullari. Kompleks hosil qilish usullari kompleks hosil bo'lish reaksiyalariga asoslangan. Masalan:



Kompleks hosil qilish usullaridan foydalanib kompleks hosil bo'lish reaksiyalariga kirishishga moyil bo'lgan turli xil kationlar: Ag^+ , Hg^+ , Al^{3+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} va CN^- , J^- , Cl^- kabi anionlarni miqdoriy aniqlash mumkin. Kompleks hosil bo'lishi usullari orasida **kompleksonometriya** (kompleksonometrik titrlash) deb ataluvchi usul alohida o'rinni egallaydi. Bu usul ko'pgina kationlar bilan kompleks birikmalar hosil qiluvchi amino-polikarbon kislotalar bilan mustahkam kompleks birikmalar hosil qilish reaksiyalarini qo'llashga asoslangan.

Cho'ktirish hamda kompleks hosil bo'lishi usullari orasidagi bog'liqlik. Cho'ktirish usullari kompleks hosil qilish usullari bilan uzviy bog'liq, chunki ko'pgina cho'ktirish reaksiyalari kompleks hosil bo'lishi bilan boradi, kompleks hosil bo'lishi esa kam eruvchan birikmalarning cho'kmaga tushishi bilan boradi. Masalan: $AgCl$ – cho'kma, $[AgCl_2]^-$ – ortiqcha Cl^- ta'sirida $AgCl$ hosil bo'ladigan kompleks ion.

$AgCN$ – cho'kma, $[Ag(CN)_2]^-$ – ortiqcha CN^- ta'sirida hosil bo'ladigan kompleks ion.

$AgCNS$ – cho'kma, $[Ag(CNS)_2]^-$ – ortiqcha CNS^- ta'sirida hosil bo'ladigan kompleks ion.

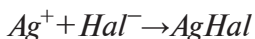
Kompleks hosil bo'lgan reaksiyalar o'z navbatida kam dissot-silanuvchi tuzlarning hosil bo'lish reaksiyalariga yaqinlashadi. Shuning uchun cho'ktirish usullari kompleks hosil bo'lish ham-da kuchli elektrolitlar hosil bo'lish usullari bilan birgalikda qaraladi.

3.7.1. Cho'ktirish va kompleks hosil qilish usullarining tasnifi

Cho'ktirish va kompleks hosil qilish usullari quyidagicha tas-niflanadi:

Argentometriya — standart kumush nitrat eritmasining qo'llani-lishiga asoslangan hajmiy analiz usullari. Argentometriya o'z nav-batida quyidagi usullarga bo'linadi:

a) Gey-Lyussak usuli kumush ionlari hamda galogen ionlari (Hal^-) orasida boradigan va indikator bo'lmagan holda bajariladi-gan reaksiyalarga asoslangan:



Bu usulda, masalan, bromidlarni titrlash quyidagicha boradi: tarkibida Br^- bo'lgan analiz qilinayotgan eritmaga byuretkadan oz-ozdan $AgNO_3$ ning standart eritmasi quyiladi. Natijada suz-masimon $AgBr$ cho'kmasi hosil bo'ladi va eritma loyqalanib qola-di. Kumush nitratning keyingi qismlari cho'kma ustidagi eritma sal tiniqlashgandan keyingina qo'shiladi.

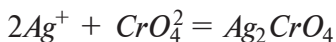
$AgNO_3$ eritmasining keyingi qo'shilgani yana $AgBr$ cho'kmasi hosil qilmasa, u holda byuretkadan standart eritma quyish to'xtatiladi. Bu paytda titrlanayotgan eritma batamom tiniqlasha-di va ekvivalentlik nuqtasida $AgBr$ ning koagullanishi natijasida ti-niq holga keladi. Bu usul **tiniqlashtirish usuli** deb ham ataladi. Hozirgi paytda amaliyotda qo'llanilmaydi;

b) Mor usuli Ag^+ va Cl^- orasida boradigan reaksiyalarga asos-langan bo'lib, indikator — kaliy xromat eritmasi ishtirokida baja-riladi.

Tajriba quyidagicha olib boriladi: tarkibida Cl^- bo'lgan tek-shirilayotgan eritmaga byuretkadan tomchilab $AgNO_3$ ning stan-dart eritmasi qo'shiladi. Bunda $AgCl$ cho'kmasi hosil bo'ladi.

$AgNO_3$ eritmasi analiz qilinayotgan eritmadagi Cl^- miqdori-ga ekvivalent nisbatda yetarli miqdorda qo'shilguncha $AgCl$

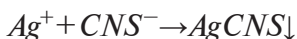
hosil bo'lishi davom etaveradi. Ekvivalentlik nuqtasiga erishilgandan so'ng qo'shilgan AgNO_3 eritmasining ortiqcha bir tomchisi Ag^+ ionining indikator ionlari bilan o'zaro ta'siri oqibatida hosil bo'luvchi qizil cho'kma — Ag_2CrO_4 tushishiga olib keladi:



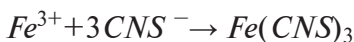
Shunday qilib, Mor usulida ekvivalentlik nuqtasi Ag_2CrO_4 ta'sirida eritmaning qizil tusga kirishi orqali aniqlanadi;

d) Folgard usuli Ag^+ va CNS^- orasida boradigan reaksiyalarga asoslangan hamda temir (III) ionlari — indikator ishtirokida bajariladi.

Tajriba quyidagicha olib boriladi: tarkibida Ag^+ bo'lgan analiz qilinayotgan eritmaga byuretkadan tomchilab NH_4CNS standart eritmasi quyiladi. Bunda AgCNS ning kam eruvchan cho'kmasi hosil bo'ladi:

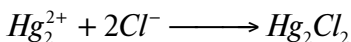


Analiz qilinayotgan eritmadagi Ag^+ ioniga titrlangan, konsentratsiyasi aniq NH_4CNS eritmasi yetarli miqdorda qo'shilmaguncha AgCNS hosil bo'lishi davom etadi. Ekvivalentlik nuqtasiga erishilgandan so'ng qo'shilgan NH_4CNS eritmasining ortiqcha tomchisi CNS^- ionlarining indikator ionlari bilan o'zaro ta'siri natijasida to'q qizil rangga kiradi:

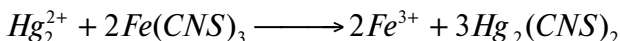


Bu usulda ekvivalentlik temir rodanid hosil bo'lishi natijasida eritmaning qizil rangga kirishidan bilib olinadi.

Merkurometriya — simobning erimaydigan birikmalari hosil bo'lishiga asoslangan teskari analiz usuli:

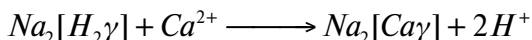


Merkurometriyada indikator sifatida temir rodanidning to'q qizil eritmasi ishlatiladi, temir rodanidning rangi ortiqcha miqdor Hg_2Cl_2 ishtirokida rangsizlanadi:



Indikator sifatida $[\text{Hg}_2]^{2+}$ bilan ko'k rangdagi cho'kma hosil qiluvchi difenilkarbazon ham qo'llaniladi.

Kompleksonometriya — kompleksonlar yordamida kompleks hosil qilish reaksiyalaridan foydalanishga asoslangan:



Bu yerda γ — komplekson anioni.

Bu usulda indikator sifatida mureksid qo'llaniladi.

3.7.2. Cho'ktirish usullarining titrlash egri chiziqlari

Tarkibida xlor ioni bo'lgan eritmani kumush nitratning standart eritmasi yordamida titrlaganda AgCl cho'kmasi hosil bo'ladi. Eruvchanlik ko'paytmasi hamda titrlanuvchi (Cl^-) va standart Ag^+ eritmalar ionlari konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, titrlash jarayonining istalgan daqiqasida $[\text{Ag}^+]$ va $[\text{Cl}^-]$ ionlari o'zgarishini oson hisoblab topish mumkin.

Faraz qilaylik, NaCl ning 100 ml 0,1 n eritmasi AgNO_3 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlanayotgan bo'lsin. Dastlabki paytda (eritmaga AgNO_3 qo'shmasdan avval) Cl^- ionlarning eritmadagi konsentratsiyasi NaCl ning umumiy konsentratsiyasiga (10^{-1} M ga) teng bo'ladi:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}} - 0,1 \cdot 10^{-1}$$

Cl^- ionlari konsentratsiyasining manfiy logarifmani $p\text{Cl}$ bilan belgilab, shunday yozish mumkin:

$$p\text{Cl} = -\lg C_{\text{NaCl}} = -\lg 10^{-1} = 1$$

NaCl ning 0,1 n eritmasiga AgNO_3 ning 0,1 n eritmasidan 50, 90, 99, 99,9 ml qo'shib, borgan sari Cl^- ionining konsentratsiyasi kamayib boradi, $p\text{Cl}$ ortib boradi.

50 ml 0,1 n AgNO_3 eritmasi qo'shilganda 50% NaCl cho'kmaga tushmaydi, ya'ni $[\text{Cl}^-]$ ko'rsatkichi 2 marta kichrayadi.

$$[\text{Cl}^-] = 50/100 \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/l.}$$

$$p\text{Cl} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 \lg 10 - \lg 5 = 1,3$$

Eritmaga AgNO_3 ning 0,1 n eritmasidan 90 ml qo'shilganda (ya'ni NaCl ning 10% i titrlanmagan) xlor ionlarining 10% i cho'k-tirilmagan holda qoladi va $[\text{Cl}^-]$ qiymati o'n marta kamayadi:

$$[Cl^-] = 10/100 \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{ion/l}$$

Shu taxlitda fikr yuritib, $[Cl^-]$ ioni qiymatini titrlashning boshqa hollari uchun ham hisoblash mumkin.

Eritmaga $AgNO_3$ eritmasidan 99 ml qo'shilganda:

$$[Cl^-] = 1/100 \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{ion/l}$$

$$pCl = 3 \cdot \lg 10 = 3$$

0,1 n $AgNO_3$ eritmasidan 99,9 ml qo'shilganda:

$$[Cl^-] = 0,1/100 \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ion/l}$$

$$pCl = 4 \cdot \lg 10 = 4$$

$AgCl$ uchun $EK_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ ligini bilib:

$$EK_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$\lg[Ag^+] + \lg[Cl^-] = \lg 1,7 \cdot 10^{-10} \cdot (-1)$$

$$pAg + pCl = 10 - \lg 1,7 = 9,77$$

Nihoyat, arap $NaCl$ ning 100 ml 0,1 n eritmasiga $AgNO_3$ ning 0,1 n eritmasidan ekvivalent miqdorda, ya'ni 100 ml qo'shilsa $AgCl$ ning to'yingan eritmasi hosil bo'ladi; bu eritmada Ag^+ va Cl^- ionlarining konsentratsiyalari o'zaro teng bo'ladi. Binobarin, ekvivalentlik nuqtasida:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{EK_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5}$$

$$pCl = pAg = 5 - \lg 1,303 = 4,885$$

yoki umumiy yozganda:

$$pKt = pAn = -1/2 \lg EK_{KtAn}$$

Ekvivalentlik nuqtasidan keyingi titrlashda eritmada ortiqcha miqdorda Ag^+ ionlari yig'iladi, shuning uchun $AgCl$ cho'kmaning eruvchanligi kamayadi.

$AgNO_3$ ning 0,1 n eritmasidan ortiqcha 0,1 ml qo'shilganda quyidagi natijalarni olamiz:

$$[Ag^+] = 0,1/100 \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ion/l}$$

$$pAg = 4; [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{ion/l}; pCl = 5,77;$$

0,1 n $AgNO_3$ ning 1 ml eritmasi qo'shilsa:

$$[Ag^+] = 1/100 \cdot 0,1 = 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{ion/l}$$

$pAg = 3$; $pCl = 6,77$; $[Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l}$ 0,1 n
 $AgNO_3$ ning 10 ml eritmasi qo'shilsa:

$$[Ag^+] = 10/100 \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ g-ion/l}$$

$$pAg = 2; pCl = 7,77; [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l}$$

Shunday qilib, $AgNO_3$ ni ortiqcha miqdorda qo'shishdan $AgCl$ cho'kmasi seziladi va keskin kamayadi.

0,1 n $AgNO_3$ eritmasidan 0,1 ml qo' shilganda ekvivalentlik nuqtasiga erishilgandan so'ng xlor ionlarining konsentratsiyasi kamayadi:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion/l}$$

$$[Cl^-] = \frac{EK_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\frac{0,1}{100} \cdot 0,1} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ g ion/l}$$

ya'ni:

$$\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-6}} \approx 7,7 \text{ marta.}$$

Ortiqcha 10 ml 0,1 n $AgNO_3$ qo'shilganda, xloridning konsentratsiyasi:

$$\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-8}} \approx 770 \text{ marta kamayadi.}$$

2-jadval

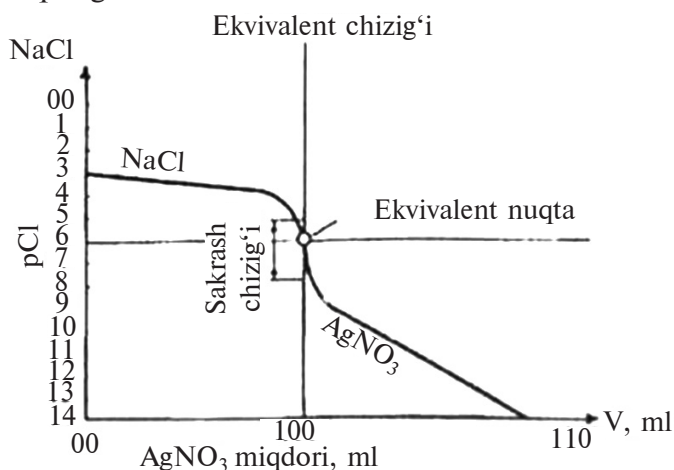
**NaCl ning 100 ml 0,1 n eritmasini $AgNO_3$ ning
 0,1 n eritmasi bilan titrlash**

Qo'shilgan 0,1 n $AgNO_3$ ml	Qolgan NaCl, C, %	$[Cl^-]$	pCl^-	$[Ag^+]$	pAg	$\Delta pCl/\Delta C$
0	100	10^{-1}	1	—	—	—
50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	$3,4 \cdot 10^{-8}$	8,47	$0,3/50=0,006$
90	10	10^{-2}	2	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	$0,7/40=0,00018$
99	1	10^{-3}	3	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	$1/9=0,11$
99,9	0,1	10^{-4}	4	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	$1/9=0,11$

100	0	$1,303 \cdot 10^{-5}$	4,885	$1,303 \cdot 10^{-5}$	4,885	$0,885/0,1=0,85$
100,1	0,1 ortiqcha AgNO_3	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	10^{-4}	4	$0,885/0,1=0,85$
101	1 ortiqcha AgNO_3	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	10^{-3}	3	$1/9=0,11$
110	10 ortiqcha AgNO_3	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	10^{-2}	2	$1/9=0,11$

15-rasmdan va 2-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, ayni ekvivalentlik nuqtasi 4,885 pCl dan (4 dan 6 gacha) va pAg (6 dan 4) ga qadar keskin o‘zgaradi.

NaCl ni AgNO_3 eritmasi bilan titrlash egri chizig‘i ekvivalentlik nuqtasiga nisbatan simmetrikdir.



16-rasm. NaCl ning 0,1 n eritmasini AgNO_3 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlash egri chizig‘i.

Bu egri chiziq pCl hamda pAg o‘zgarishini titrlash jarayoni-ning turli daqiqalarida kuzatib borish imkonini beradi. Titrlashning dastlabki paytida eritmada pCl asta-sekin, ekvivalentlik nuqtasi yaqinida esa juda tez (sakrab) o‘zgaradi.

NaCl va AgNO_3 eritmalarining konsentratsiyalari kamaysa, titrlash egri chizig‘ining keskin o‘zgarish chegarasi juda qisqaradi va hatto yo‘qolib ketishi mumkin.

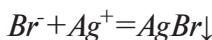
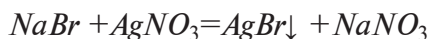
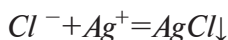
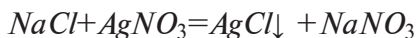
Titrlash egri chizig'idagi keskin o'zgarish reaksiyaga kirishuvchi moddalar eritmalarining konsentratsiyalaridan tashqari cho'kmaning EK qiymatiga ham bog'liq. Masalan, KJ ning 0,1 n eritmasini AgNO_3 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlaganda hosil bo'ladigan AgJ cho'kmasining EK qiymati $1 \cdot 10^{-16}$ ga teng, ya'ni EK ga qaraganda taxminan 1 million marta kichik bo'ladi. Shunga muvofiq bu holda ekvivalentlik nuqtasida:

$$[J^-] = [Ag^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-16}} = 10^{-8} \text{ g ion/l},$$

ya'ni $pJ = pAg = 8$ bo'ladi; pJ ning keskin o'zgarishi $pJ = 4$ da boshlanib, $pJ = 12$ da tugaydi, ya'ni 8 birlikka o'zgaradi. Demak, titrlash vaqtida hosil bo'ladigan birikmaning eruvchanligi qancha kichik bo'lsa, titrlash egri chizig'idagi keskin o'zgarish sohasi shuncha katta bo'ladi. Aksincha, cho'kmaning eruvchanligi qancha katta bo'lsa, keskin o'zgarish sohasi shuncha kichik bo'ladi va hatto yo'qolib ketishi mumkin. Masalan, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ning 0,1 n eritmasini Na_2SO_4 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlashda hosil bo'ladigan cho'kma uchun $EK_{\text{PbSO}_4} = 1 \cdot 10^{-8}$ bo'lib, pPb ning keskin o'zgarishi atigi 0,4 birlikka teng; CaSO_4 ni cho'ktirishda $EK_{\text{CaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-8}$ esa keskin o'zgarish mutlaqo bo'lmaydi.

3.7.3. Argentometriya

Argentometriya usuli xlorid va bromid ionlarini kumush ionlari ta'sirida cho'ktirish reaksiyalariga asoslangan bo'lib, bunda qiyin eriydigan kumush galogenidlari hosil bo'ladi:

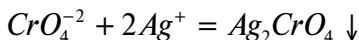


Bu usulda ishchi eritma sifatida AgNO_3 eritmasi ishlatiladi. Agar biror modda tarkibidagi kumush ionni miqdori aniqlanayotgan bo'lsa, ishchi eritma sifatida NaCl yoki KCl ning titrlangan eritmasi ishlatiladi.

Cho'ktirish usulida ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda indikatordan foydalaniladi. Masalan, xlorni argentometriya usulida

aniqlashda titrlash oxiri indikator – kaliy xromat K_2CrO_4 yordamida aniqlanadi (Mor usuli).

Kaliy xromatning indikator sifatida ishlatilishi uning kumush ionlari bilan qizil-g'isht rangli kumush xromat Ag_2CrO_4 cho'kmasi hosil qilishga asoslangan:



Kumush xromatning eruvchanligi ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) kumush xloridning ($1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l) yoki kumush bromidning ($7,94 \cdot 10^{-4}$ mol/l) eruvchanligidan ancha katta. Shuning uchun tarkibida Cl^- yoki Br^- ionlari bo'lgan eritmalar kumush nitrat eritmasi bilan titrlanganda avval $AgCl$ yoki $AgBr$ cho'kmasi hosil bo'ladi. Hamma galogenidlar cho'kib bo'lgandan so'ng Cr_4^{2-} ionlari bilan Ag^+ ionlari o'rtasida reaksiya boshlanib, rangli cho'kma hosil bo'ladi. Limon-sariq rangning (H_2CrO_4 ga xos rang) ekvivalentlik nuqtasiga erishilganlikni ko'rsatuvchi och pushti rangga aylanganligi aniq sezilgan zahoti titrlashni to'xtatish zarur. Rang o'zgarishini aniq sezib olish uchun guvoh eritmadan foydalanish yana ham yaxshi. Argentometriya usulining qo'llanilish sohasi biroz chegaralangan. Uni faqat neytral va kuchsiz ishqoriy muhitda $pH=7,0$ dan $10,0$ gacha bo'lganda qo'llash mumkin. Kislotali eritmalarda Ag_2CrO_4 cho'kmasi eriydi, kuchli ishqoriy muhitda esa Ag^+ ionlari OH^- ionlari bilan $AgOH$ hosil qiladi, u esa parchalanib erimaydigan Ag_2O va suvga aylanadi:



Ushbu usulni tarkibida NH_3 ionlari mavjud bo'lgan eritmalar ishtirokida qo'llab bo'lmaydi, chunki $AgCl$ va Ag_2CrO_4 cho'kmalari kompleks tuz hosil qilib eriydi:



Argentometriya usulini K_2CrO_4 bilan cho'kma hosil qiladigan Ba^{2+} , Pb^{2+} , Br^{3+} va boshqa ionlar ishtirokida, shuningdek, tarkibida rang o'zgarishini aniqlashga xalal beradigan rangli birikmalar bo'ladigan eritmalarda ham qo'llab bo'lmaydi. Agar Cl^- va Br^- ionlari bo'lgan eritmalar tiniq va rangsiz bo'lsa, argentometriya analiz uchun qo'llanilishi mumkin bo'lgan eng qulay usul hisoblanadi.

Shuni unutmaslik kerakki, tarkibida kumush ionlari bo'lgan eritmalarni rakovinaga to'kmaslik kerak, ular maxsus idishga yig'iladi, chunki foydalanilgan eritmalaridan kumush qayta ajratib olinadi.

3.7.4. AgNO_3 ning ishchi eritmasini tayyorlash

AgNO_3 ning ishchi eritmasini tayyorlashda dastlab uning taxminiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanadi, so'ngra uning normalligi va titri kimyoviy toza NaCl (yoki KCl) yordamida aniqlanadi.

AgNO_3 ning 100 ml taxminan 0,01 n konsentratsiyali eritmasini tayyorlash. Kumush nitrat qimmat reaktivlardan bo'lgani uchun, odatda, uning 0,05 n dan yuqori bo'lmagan konsentratsiyali eritmasidan foydalaniladi. Argentometriyada esa uning 0,01 n eritmasi ko'p ishlatiladi.

Argentometrik titrlashda AgNO_3 ning gramm-ekvivalenti uning molekulyar massasiga, ya'ni 169,9 ga teng. Shuning uchun 100 ml 0,1 n eritmada mavjud AgNO_3 ning miqdori $169,9 \cdot 0,01 \cdot 0,1 = 0,1699$ g ga teng bo'ladi. Kumush nitrat tarkibida ba'zi qo'shimchalar bo'lgani uchun undan aniq tortim olib, eritma tayyorlash maqsadga muvofiq emas. Texnik-kimyoviy tarozida taxminan 0,17–0,18 g kumush nitrat tortib olinadi va sig'imi 100 ml li o'lchov kolbasiga solinadi. So'ngra kolbaning $\frac{3}{4}$ qismiga qadar distillangan suv quyib, to'liq eritiladi. Tuz erigandan keyin kolba belgisigacha distillangan suv bilan to'ldiriladi. Eritma qoramtir to'q rangli shisha idishda (yoki qora qog'oz bilan o'ralgan kolbada) saqlanadi, chunki kumush nitrat yorug'lik ta'sirida parchalanib, erkin kumush hosil qiladi.

NaCl ning 100 ml standart 0,01 n eritmasini tayyorlash. Eritma tayyorlash uchun kimyoviy toza NaCl (yoki KCl) tuzidan foydalanish mumkin. NaCl ning ekvivalenti uning molekulyar massasiga (58,45 g)ga teng. 100 ml (0,1 l) 0,01 n konsentratsiyali eritma tayyorlash uchun kerak bo'ladigan NaCl ning miqdori $58,45 \cdot 0,1 \cdot 0,01 = 0,05845$ g keladi.

Tarozida taxminan tortib olingan 0,06 g atrofidagi tortim 100 ml li o'lchov kolbasiga solinadi, distillangan suvda eritiladi va kolba belgisiga qadar distillangan suv bilan to'ldiriladi. Tayyorlangan standart eritmaning titri va normalligi hisoblab topiladi.

Aytaylik, natriy xlorid tuzidan tarozida tortib olingan tortim massasi 0,0618 g bo'lsin. Unda:

$$T_{NaCl} = 0,0618 / 100 = 0,000618 \text{ g/ml}$$

$$N_{NaCl} = \frac{T \cdot 1000}{E_{NaCl}} = \frac{0,000618 \cdot 1000}{58,45} = 0,01057 \text{ n bo'ladi.}$$

Kumush nitrat eritmasining konsentratsiyasini natriy xloridning titrlangan eritmasi bo'yicha aniqlash. Tozalab yuvilgan byuretkka kumush nitrat eritmasi bilan chayqib tashlanadi, shundan so'ng unga $AgNO_3$ eritmasi to'ldiriladi va byuretkka titrlash uchun tayyorlanadi. Sig'imi 10 ml bo'lgan toza pipetka natriy xlorid eritmasi bilan chayqab tashlanadi va NaCl eritmasidan 10,00 ml o'lchab olib konussimon kolbaga solinadi, so'ngra 1–2 tomchi indikator (to'yingan yoki 1 ml 5% li) K_2CrO_4 eritmasi qo'shiladi. Ana shundan keyin aralashmaning sariq rangi kumush nitratning ortiqcha bir tomchisidan qizg'ish rangga o'tguncha titrlanadi. $AgNO_3$ eritmasining oxirgi tomchilari sekin, suyuqlikni qattiq chayqatib turgan holda qo'shiladi. 2–3 marta titrlash natijalari bo'yicha kumush nitrat ishchi eritmasining konsentratsiyasi hisoblab chiqiladi.

Masalan, konsentratsiyasi 0,01057 n bo'lgan 10,00 ml natriy xlorid eritmasini titrlash uchun o'rtacha 10,2 ml kumush nitrat eritmasidan sarflangan bo'lsin. Unda:

$$N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} = N_{NaCl} \cdot V_{NaCl}$$

$$N_{AgNO_3} = \frac{0,01057 \cdot 10,00}{10,26} = 0,01030 \text{ n}$$

$AgNO_3$ eritmasining normalligini odatdagi usulda topib, u $AgNO_3$ ning xlor bo'yicha titriga aylantirilsa, namuna tarkibidagi xlorning miqdorini hisoblash ancha osonlashadi. Masalan, kumush nitrat eritmasining xlorga nisbatan normalligi 0,01030 bo'lsa, u holda:

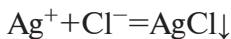
$$T_{AgNO_3 / NaCl} = \frac{0,01030 \cdot 35,46}{1000} = 0,0003653 \text{ g/ml ga teng.}$$

Bu qiymat titrlash uchun sarf bo'lgan $AgNO_3$ eritmasining millilitrlar soniga ko'paytirilsa, titrlanayotgan eritmaning sarflangan hajmida necha gramm Cl^- ioni borligi kelib chiqadi.

3.7.5. Texnik natriy xloriddagi xlor ionlari miqdorini

Mor usuli bo'yicha aniqlash

Eriydigan xloriddagi xlor ionini aniqlash analiz qilinayotgan modda tortimi yoki uning eritmasini AgNO_3 ning standart eritmasi bilan indikator – kaliy xromat ishtirokida to'g'ridan to'g'ri titrlashga asoslangan:

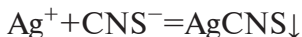
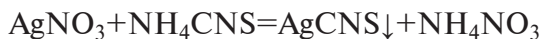


Hisoblab chiqilgan texnik natriy xlorid tortimi yoki uning eritmasi o'lchov kolbasiga solinadi, belgisigacha distillangan suv quyiladi va yaxshilab aralashtiriladi. Hosil bo'lgan eritmada pipetka yordamida 10,00 ml miqdorda olinadi va AgNO_3 ning titri ma'lum eritmasi bilan K_2CrO_4 ishtirokida titrlanadi.

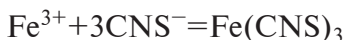
Agar analiz uchun kristall holatdagi modda olingan bo'lsa, u holda NaCl yoki Cl^- ionlarining namunadagi miqdori foiz hisobida aniqlanadi. Agar analiz uchun NaCl eritmasi berilgan bo'lsa, u holda undagi Cl^- ionlari miqdori grammlarda hisoblanadi.

3.7.6. Rodanometriya

Hajmiy analizning rodanometrik usuli (Folgard usuli) cho'k-tiruvchi sifatida molekulasida CNS^- ionlar bor titri ma'lum bo'lgan NH_4CNS eritma ishlatishga asoslangan:



Standart eritmalar sifatida quyidagilardan foydalaniladi: Ag^+ ionlarini aniqlash uchun ammoniy rodanid; galogenidlar hamda boshqa anionlarni aniqlash uchun kumush nitrat va kumush qotishmalaridagi kumush. Bu usulda indikator vazifasini Fe^{3+} ionlari bajaradi, chunki u eritmada orte qcha NH_4CNS bilan reaksiyaga kirishib, suvda eriydigan qizil tusli modda – temir rodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ni hosil qiladi:



Amalda indikator sifatida temir-ammoniyli achchiqtosh $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ning to'yingan eritmasi ishlatiladi. Faqat unga gidrolizni susaytirish va eritmaning gidrolizi tufayli paydo bo'ladigan qo'ng'ir tusini yo'qotish uchun ozgina konsentrlangan

HNO_3 qo'shilgan bo'lishi kerak. Bu usulda Mor usulidan farqli ravishda eritmada kislotaning ishtirok etishi titrlashga zarar yetkazmaydi, balki aniqroq natijalar olishga yordam beradi.

Rodanometrik analizning qator afzalliklari bor:

1. Rodanometrik analizni xloridlar, bromidlar, yodidlar va kumush ionlarini aniqlashda qo'llasa bo'ladi.

2. Usuldan kislotali eritmalarini titrlash uchun foydalanish mumkin, chunki AgCNS cho'kmasi kislotalarda erimaydi. Usulning bu xususiyati kislotalarda eriydigan kumush qotishmalarini analiz qilishda hamda kuchli kislotali muhitda galogenidlarni miqdoriy aniqlashda qulaylik tug'diradi, chunki galogenidlarni kislotali muhitda Mor usuli bo'yicha titrlab bo'lmaydi.

3. Boshqa ionlar Ba^{2+} , Pb^{2+} Mor usuli bo'yicha aniqlashga to'sqinlik qilsalar-da, ko'p hollarda Folgrad usuli bo'yicha aniqlashga xalal bermaydi.

Bu usul bilan titrlashga faqat simob tuzlari va oksidlovchilar xalal beradi, chunki simob tuzlari CNS^- ionini cho'ktiradi, oksidlovchilar esa uni oksidlaydi.

Ammoniy rodanid NH_4CNS ning titrlangan ish eritmasini tayyorlash. Ammoniy rodanid NH_4CNS ning ish eritmasi 0,05 n va kuchliroq qilib tayyorlanadi. Kichik konsentratsiyali eritmaning rangi nihoyatda och bo'ladi va ekvivalentlik nuqtasini aniqlash qiyinlashadi. Tortim bo'yicha ammoniy (yoki kaliy) rodanidning aniq konsentratsiyali (titrlangan) eritmasini tayyorlab bo'lmaydi, chunki bu tuzlar gigroskopikdir. Shuning uchun rodanidning taxminiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanadi-da, uning aniq konsentratsiyasini belgilashda kumush nitratning titrlangan (standart) eritmasidan foydalaniladi. Ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda indikator sifatida temir (III) tuzining eritmasi ishlatiladi.

100 ml 0,05 n konsentratsiyali ammoniy rodanid eritmasini tayyorlash. NH_4CNS ning ekvivalent massasi uning molekular massasiga teng, ya'ni 76,12 g. Shuning uchun taxminiy konsentratsiyasi 0,05 n bo'lgan 0,1 litr eritma tayyorlash uchun zarur bo'lgan ammoniy rodanid tuzi miqdori $76,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$ g bo'lishi kerak.

Analitik tarozida ammoniy rodaniddan 0,3–0,4 g atrofida tortim o'lchab olinadi va sig'imi 100 ml li o'lchov kolbasiga solinadi,

distillangan suvda eritiladi, eritmaning hajmini kolba belgisiga qadar yetkazib, eritma yaxshilab chayqatiladi.

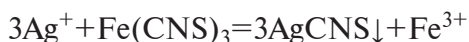
Tayyorlangan ammoniy rodanid eritmasining normalligini aniqlash. Byuretkani yuvib tozalab, ammoniy rodanid eritmasi bilan chayib, taxminiy konsentratsiyali NH_4CNS ning eritmasi to'ldiriladi. Pipetka kumush nitratning standart eritmasi bilan chayiladi va uning yordamida AgNO_3 eritmasidan 10,00 ml o'lchab, konussimon kolbaga quyiladi. Unga 1 ml temir ammoniyli achchiqtosh (indikator) eritmasi va 3 ml 6 n HNO_3 (nitrat kislotasi) eritmasi solinadi. Sekin, ammo to'xtovsiz chayqatib turgan holda byuretkadagi rodanid eritmasi bilan titrlanadi. Qattiq chayqatilganda ham yo'qolmaydigan qizg'ish-pushti rang paydo bo'lgandan so'ng titrlash to'xtatiladi.

Titrlash 2–3 marta takrorlanadi, o'xshash natijalardan o'rtacha qiymat chiqariladi va ammoniy rodanid eritmasining normalligi hisoblab chiqiladi.

Masalan, 10,00 ml 0,0103 n kumush nitrat eritmasini titrlash uchun o'rtacha 2,06 ml ammoniy rodanid eritmasi sarflangan. U holda:

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{CNS}} = N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$$
$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{0,1030 \cdot 10,00}{2,06} = 0,0500 \text{ n}$$

Xlor ionlarining miqdorni rodanometrik usulda aniqlash (Folgard usuli). Eritma tarkibidagi galogenlar miqdorini Folgard usuli bilan aniqlashda kumush nitratning galogenlar bilan ta'sirlashuvidan ortib qolgan miqdori ammoniy (yoki kaliy) rodanid eritmasi bilan titrlanadi. Bunda kumush xlorid bilan ortiqcha temir rodanid (indikator) orasida quyidagicha qo'shimcha reaksiya boradi:



Indikatorning hosil bo'layotgan to'q qizil rangi asta-sekin yo'qola boradi. Shu sababli bunday titrlashdan olingan natijaning xatosi katta bo'ladi.

Agar eritmadagi ortiqcha kumush nitratni rodanid eritmasi bilan titrlashdan oldin hosil bo'lgan AgCl cho'kmasi filtrlab ajratil-

sa, yoʻl qoʻyilishi mumkin boʻlgan xato kamayadi. Baʼzan esa eritmaga suv bilan aralashmaydigan organik erituvchi (masalan, CHCl_3 — xloroform yoki CCl_4 — uglerod (IV) xlorid) qoʻshib, AgCl choʻkmasi bilan eritma orasida inert qavat hosil qilinadi.

Aniqlash tartibi. Galogenning biror tuzi, masalan, NaCl dan analitik tarozida shunday miqdorda tortib olinadiki, u 100 ml hajmli oʻlchov kolbasiga solib eritilganda eritmaning konsentratsiyasi taxminan 0,05 n dan ortib ketmasin.

Konussimon kolbaga pipetka yordamida tekshirilayotgan eritmadan 10,00 ml, 6 n nitrat kislotadan 3 ml solib, unga byuretkadagi AgNO_3 ning titrlangan eritmasidan ortiqcha miqdorda (masalan, 18,00 ml) qoʻshiladi. Kolbadagi aralashma yaxshilab aralashtiriladi va hosil boʻlgan AgCl choʻkmasi filtrlab ajratiladi, choʻkma distillangan suv bilan 2–3 marta yuviladi va asosiy filtratga qoʻshiladi. Filtratni tozalab yuvilgan konussimon kolbaga solib, sekin, ammo toʻxtovsiz chayqatib turgan holda byuretkadagi rodanid eritmasi bilan titrlanadi. Qattiq chayqatilganda ham yoʻqolmaydigan qizgʻish-pushti rang paydo boʻlgandan soʻng titrlash toʻxtatiladi. Aniqlashni 2–3 marta takrorlab, oʻrtacha qiymati olinadi.

Masalan, namunadan 0,1130 g tortim olingan boʻlsin. Tortim distillangan suvda eritiladi, soʻngra uning 10,0 ml ga 0,01030 n konsentratsiyali AgNO_3 eritmasidan 18,00 ml qoʻshiladi. Ortib qolgan AgNO_3 ni titrlash uchun 0,0500 n ammoniy rodanid eritmasidan 2,86 ml sarflangan boʻlsin. Avvalo, 0,0600 n konsentratsiyali ammoniy rodanidning 2,86 ml eritmasiga toʻgʻri keluvchi 0,01030 n kumush nitrat eritmasining hajmini topamiz:

$$V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{CNS}}$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{2,86 \cdot 0,0500}{0,01030} = 13,88 \text{ ml}$$

Demak, tekshirilayotgan eritmadagi Cl^- ionlarini toʻliq choʻktirish uchun sarflangan, konsentratsiyasi 0,01030 n boʻlgan kumush nitrat eritmasining hajmi $18,00 - 13,88 = 4,12$ ml boʻladi. Bundan foydalanib natriy xlorid eritmasining normalligini hisoblab chiqamiz:

$$V_{NaCl} \cdot N_{NaCl} = V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3}$$

$$N_{NaCl} = \frac{0,01030 \cdot 4,12}{10,00} = 0,004243 \text{ } n$$

Xlorning ekvivalent massasi uning atom massasiga teng, ya'ni 35,46 g, olingan natriy xlorid tortimida xlorning miqdori quyidagicha bo'ladi:

$$q = 0,004243 \cdot 35,46 \cdot 0,1 = 0,0150 \text{ g}$$

Namuna tarkibidagi xlorning miqdorini foiz hisobida ifodalaymiz:

0,1134 g namuna – 100%.

0,0150 g xlor – x.

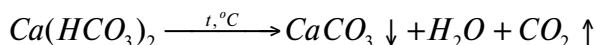
$$x = \frac{0,0150 \cdot 100}{0,1134} = 13,23\%$$

3.7.7. Suvning qattiqligini kompleksometrik usulda aniqlash

Suvning qattiqligi kalsiy va magniyning 1 litr suvdagi milligramm-ekvivalent miqdori bilan ifodalanadi.

Umumiy qattqlik qora erioxrom T ishtirokida komplekson III eritmasi bilan titrlash orqali aniqlanadi. Kalsiy va magniyning miqdorini alohida-alohida aniqlash zaruriyati tug'ilganda dastlab ularning umumiy miqdori aniqlanadi, so'ngra alohida namuna kalsiy oksalat ko'rinishida cho'ktiriladi va magniy ionlari titrlanadi.

Suvning qattiqligini kompleksometrik titrlash yo'li bilan aniqlash texnik analizlarda ko'p qo'llaniladi. Suvning qattiqligi muvaqqat (vaqtinchalik) va doimiy qattqlikka bo'linadi; muvaqqat qattqlikni tekshirishda magniy va kalsiy bikarbonatlari aniqlanadi. Ular qaynatilganda karbonatlar holida cho'kmaga tushadi:

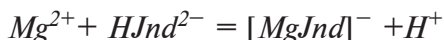
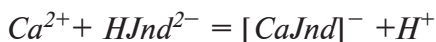


Doimiy qattqlik magniy va kalsiy sulfatlari hamda xloridlari borligining natijasidir. Kalsiy va magniy tuzlarining umumiy miqdori suvning umumiy qattiqligini ifodalaydi.

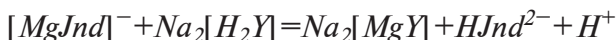
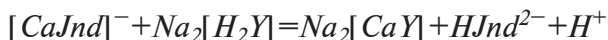
Tabiiy suvning (vodoprovod suvining) qattiqligi 1 litr suvdagi kalsiy va magniy ionlarining milligramm-ekvivalentlari soni yig'indisiga teng.

Analiz vaqtida tekshirilayotgan suvga ammoniyli bufer eritma qo'shish bilan uning muhiti $pH=10$ ga yetkaziladi. Indikator sifatida qora erioxrom T qo'shilganda, u Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari bilan to'q qizil rangli suvda eriydigan komplekslar hosil qiladi va eritma to'q qizil tusga kiradi.

Aniqlanadigan aralashmadagi (ammoniyli bufer eritma, indikator – qora erioxrom T ishtirokida) Ca^{2+} va Mg^{2+} ning umumiy miqdori komplekson III bilan titrlab aniqlanadi. Reaksiya quyidagicha boradi:



Hosil bo'lgan beqaror rangli komplekslar komplekson III ta'sirida parchalanadi va ancha barqaror rangsiz komplekslar hosil bo'ladi:



Ekvivalentlik nuqtasida eritmaning to'q qizil rangi indikator anionlarining to'planishi natijasida ko'k tusga o'zgaradi.

Ayrim qo'shimchalar ishtirokida analizning borishi o'zgaradi. Masalan, mis va rux ionlari suvning qattiqligini kompleksonometrik aniqlashga xalal beradi. Shu sababli bu ionlar sulfid ko'rinishiga o'tkaziladi, marganes oksidlanib qolmasligi uchun esa gidroksilamin qo'shiladi.

Suvda Cl^{-} , SO^{-2} va NSO^{-3} ionlarining bo'lishi umumiy qattiqligini aniqlashda xalaqit bermaydi, chunki $EK_{CaCO_3} < K_{komp} \cdot Ca^{2+}$.

Kalsiy karbonat cho'kmasi erib ketadi va kalsiy komplekson III bilan to'liq titrlanadi. Hisoblashda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$K_{H_2O} = \frac{0,05 \cdot V \cdot 1000}{V_{H_2O}} \cdot \frac{mg / ekv}{l}$$

Bunda:

K_{H_2O} – suvning mg. ekv/l hisobidagi qattiqligi;

V – komplekson III eritmasining berilgan suvni titrlash uchun sarflangan hajmi, ml;

V_{H_2O} – suvning titrlash uchun olingan hajmi, ml;

0,05 – komplekson III eritmasining normal konsentratsiyasi.

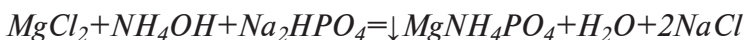
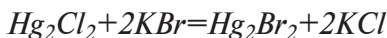
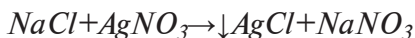
Kompleks hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan titrimetrik usullarning ichida katta ahamiyatga ega bo'lgani bu kompleksonlardan foydalanish usulidir. Deyarli barcha kationlar kompleksonlar bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiladi. Shuning uchun kompleksonometrik titrlash usullari universal bo'lib, ular-dan turli xil obyektlarni analiz qilish uchun foydalanish mumkin. Titrlashda ekvivalentlik nuqtasini aniqlash uchun rangli indikatorlar ishlab chiqilgan. Kompleksonometrik titrlashning usullari to'xtovsiz ravishda takomillashmoqda. Yuqori selektivlikka (tanlab ta'sir etishga) ega bo'lgan yangi turdagi kompleksonlar va yangi indikatorlar sintez qilinmoqda. Shu bilan bir qatorda kompleksonometrik usullarini qo'llashning yangi sohalari bugungi kunda kengayib bormoqda.

O'z-o'zini tekshirish uchun savol va masalalar

1. Titrimetrik analizda cho'ktirish reaksiyalarini qo'llash uchun qanday sharoitlar yaratish talab qilinadi?

2. Ushbu $AgCl$, $Fe(OH)_3$, $CaSO_4$, $PbCl_2$, $AgBr$, $Al(ON)_3$ cho'kmalarining qaysilaridan cho'ktirish usulida foydalaniladi?

3. Quyidagi reaksiyalarda dastlab hosil bo'ladigan moddalar-ning gramm-ekvivalentini hisoblang:



4. Cho'ktirish usulida titrlashdagi «sakrash»ning qiymati eruvchanlik ko'paytmasiga, eritmaning konsentratsiyasiga qanday bog'liq bo'ladi?

5. Cl^- , Br^- , J^- ionlari bo'lgan aralashmani argentometrik aniqlashda ular qanday tartibda cho'kmaga tushadi? Titrlash egri chizig'ining ko'rinishi qanday bo'ladi?

6. Mor usulining mohiyati nimadan iborat?
7. Folgard usulining mohiyati va qo'llanish shartlari nimalardan iborat?
8. Galogenlarni aniqlashda ekvivalentlik nuqtasi qanday usul bilan aniqlanadi?
9. Galogenlarni argentometrik titrlashda qo'llaniladigan indikatorlarni aytib bering.
10. Galogenlarni aniqlashda: a) Mor, b) Folgard usullarining mohiyati nimadan iborat? Standart ishchi eritmasining asosiy reaksiyasi tenglamasini yozing.
11. AgNO_3 ning standart ishchi eritmasi qanday tayyorlanadi va uning normalligi qanday aniqlanadi? Bu eritma qanday saqlanadi?
12. Galogenlarni rodanometrik titrlashda temirli achchiqtosh indikatorning ta'sir etish mexanizmi qanday?
13. Galogenlarni aniqlashdagi Mor va Folgard usullarining afzalliklari va kamchiliklarini solishtiring.
14. Ag^+ va Cl^- ionlarining konsentratsiyasi rodanometrik usulda qanday aniqlanadi? Hisoblash formulasini keltiring.
15. 0,025 n li AgNO_3 eritmasi berilgan. Uning titrini: a) xlorid-ion bo'yicha; b) NaCl bo'yicha hisoblang. Javobi: a) $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = 0,0008875 \text{ g/ml}$;
b) $T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = 0,001463 \text{ g/ml}$.
16. 25 ml NaCl eritmasini titrlashga 26,45 ml 0,05000 n AgNO_3 eritmasi sarf bo'lgan. 250 ml eritmada necha gramm NaCl bor? Javobi: 0,07200 g.
17. Tarkibida 86% Ag bo'lgan qotishmadan analiz uchun 0,5000 g tortib olib eritilgan. Namuna eritmasini titrlash uchun 50 ml KSCN eritmasi sarflangan. Kaliy rodanid eritmasining normalligini hisoblang. Javobi: 0,1091 n.
18. 112 ml eritma tarkibida 6,5 g KCl bor. Shu eritmani titrlash uchun 0,100 n AgNO_3 dan qancha hajmda olish kerak? Javobi: 10,46 ml.
19. Suyultirilgan HCl eritmasi 250 ml li o'lchov kolbasida eritilgan va distillangan suv qo'shib, kolbaning belgisiga qadar keltirilgan. Ana shu eritmada 20 ml olib, cho'ktirish uchun 0,9850 n AgNO_3 dan 24,37 ml sarflangan; HCl ning 1 litr tekshiriladigan eritmasida qancha gramm HCl bor? Javobi: 0,43761 g.

20. Kaliy xlorid namunasidan 0,9000 g tortib olib, 200 ml li o'lchov kolbasida eritilgan va suv qo'shib, kolba belgisigacha to'ldirilgan. Shu eritmaning 25 ml ni titrlash uchun 0,05000 n AgNO_3 eritmasidan 30 ml sarflangan. Berilgan namunada necha foiz HCl borligini hisoblang. Javobi: 99,33%.

21. Kompleksonometrik titrlashning mohiyati nimadan iborat?

22. Qanday organik reaktivlar komplekslar deyiladi? Kompleksonlardagi qaysi guruhlar kislotalilik xossasini belgilaydi va kompleks hosil qilish qobiliyatiga ega?

23. Kompleksonometrik titrlashda ekvivalentlik nuqtasi qanday aniqlanadi?

24. Kompleksonometrik bevosita titrlashda kalsiy, magniy, rux kationlari bilan reaksiya tenglamasini yozing, reaksiyaning sharoiti, indikatorlarini aytib bering.

25. Kompleksonometrik teskari titrlash usuli bilan aliminiyini aniqlashda sodir bo'ladigan reaksiya sharoitini, foydalaniladigan indikatorlarni va reaksiya tenglamasini yozing.

26. Kompleksonometrik titrlashda azobo'yoq, erioxrom qora T ni indikator sifatida ishlatish nimaga asoslangan? Ishqoriy muhitda indikatorning rangi qanaqa bo'ladi? Kislotali muhitda-chi? Ammiakli muhitda metall ionlari Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} indikator bilan hosil qilgan birikmalar qanday rangga ega bo'ladi?

27. Kompleksonometrik titrlash uchun qanday indikatorlardan foydalaniladi va ularning ta'siri nimaga asoslangan?

28. Metall ionlari bo'lgan eritmani kompleks III bilan titrlashdan oldin bufer eritma qo'shishning sababi nima?

29. Kalsiy ionini kompleks III bilan titrlashda qanday bufer eritma ishlatiladi?

30. Komplekson III ning normalligini aniqlash uchun qanday moddalar qo'llaniladi?

31. Etilendiamintetraasetat ikki natriyli tuzining standart ishchi eritmasi qanday tayyorlanadi?

32. Kompleksonometrik titrlash usullari haqida batafsil so'zlab bering.

33. Tabiiy suvning qattiqligi kompleksometrik usulda qanday aniqlanadi? Suvning qattiqligi qanday o'lchov birligi bilan ifodalanadi?

34. Kompleksonometriya usulining mohiyatini aytib bering.
35. Kompleksonometriyada qanday indikatorlar ishlatiladi?
36. Suvning umumiy qattiqligini kompleksometrik titrlash usuli bilan aniqlang.
37. Komplekson III ning Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari bilan kompleks hosil qilish sxemasini yozing.
38. Indikator – qora erioxrom T ikki valentli kalsiy va magniy tuzlari bilan qanday kompleks birikma hosil qiladi?
39. Agar 25 ml hajmdagi eritmani titrlashga 25 ml 0,1 n li ZnSO_4 eritmasi sarflangan bo'lsa, kompleksometrik titrini hisoblang.
40. 0,4025 g texnik ammoniy fosfatning eritmasiga 25 ml 0,1 n MgSO_4 eritmasi qo'shilgan va cho'kma filtrlab olingan. Filtratni titrlash uchun 0,1 n kompleksometrik eritmasidan 5 ml sarf bo'lgan. Aniqlanayotgan namunada necha foiz $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bor?
- $M_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = 132$. Javobi: 32,87%.
41. Aluminium tuzining 1,802 g tortimidan 250 ml eritma tayyorlangan. Shu eritmaga 0,1 n kompleksometrik eritma tegishli sharoitda ta'sir ettirilgan. Teskari titrlash uchun 0,1 n rux sulfat eritmasidan 15 ml sarf bo'lgan. Namunada qancha foiz aluminium bor? $A_{\text{Al}}=27\%$. Javobi: 7,5%.
42. 3,0340 g shisha namunasi tegishli ishlovdan so'ng eritildi va eritma hajmi 100 ml ga yetkazildi. Shu eritmaning 20 ml ini titrlash uchun kompleksometrik eritmasidan 7,06 ml sarflanadi. Shisha tarkibidagi Ca ning foiz miqdorini hisoblang. Javobi: 0,32%.

IV bob. FIZIK-KIMYOVIY ANALIZ USULLARI

4.1. Fizik-kimyoviy analiz usullarining ahamiyati

Texnikaning jadal rivojlanishi moddani tekshirish usullariga tobora yangi talablar qo'yimoqda. Keyingi vaqtlarda atom materialari sanoatining paydo bo'lishi va jadal rivojlanishi, shuningdek, qattiq, olovbardoshli va boshqa maxsus po'lat hamda qotishmalar ishlab chiqarishning o'sishi analitik usullar sezgirligini 10^{-5} – $10^{-8}\%$ gacha oshirishni taqozo etmoqda.

Nihoyatda toza moddalar ishlab chiqarish va ishlatishda moddaning asosiy massasini tashkil qiluvchi katta miqdordagi elementlar ishtirokida ayrim elementlarning ultramikromiqdolarini aniqlashga to'g'ri keladi. Masalan, yarimo'tkazgichli elektron asboblari tayyorlash uchun ishlatiladigan germaniy tarkibida qo'shimchalar miqdori $10^{-7}\%$ dan oshmasligi kerak.

Fizik-kimyoviy analiz usullarida aniqlanuvchi komponentlarni moddaning boshqa tarkibiy qismlaridan ajratishga ko'pincha ehtiyoj bo'lmaydi, shuningdek, indikatorlar ham ishlatilmaydi. Bu usullarning yana bir afzalligi — ularning tezkorligi, nihoyatda sezuvchanligi va tanlovchanligidir. Bularning hammasi ishlab chiqarishni jadallashtirish, ish unumdorligini oshirish, mahsulot sifatini yaxshilash, texnologik jarayonlarni to'g'ri boshqarishda katta ahamiyatga ega.

Keyingi vaqtlarda yarimo'tkazgichlar sanoatining rivojlanishi munosabati bilan moddalarning tozalik darajasiga va analiz usullarining sezgirligiga tobora katta talablar qo'yilmoqda.

Ma'lumki, kimyoviy jarayonlarni boshqarish, avvalo, qayta ishlanuvchi moddalar va reaksiya mahsulotlarining konsentratsiyalarini o'lchash hamda rostdash orqali amalga oshiriladi. Neftni qayta ishlash zavodlarida, polietilen, sintetik spirt ishlab chiqaruvchi zavodlarda, boshqa kimyoviy korxonalarda analizatorlarning signallari elektron hisoblash mashinalariga yo'naltiriladi, ular berilgan dastur bo'yicha barcha ishlab chiqarish jarayonlarini boshqaradi. Kimyoviy analiz amaliyotida avtomatlashtirilgan xromatograflar, spektrometrlar va boshqa analizatorlar mustahkam o'rin olgan. Chet ellarda avtomatik ravishda ishlaydigan yangi atom-adsorb-

sion va rentgen spektrometrlari, shuningdek, robot-laborantlar yaratilgan. Keyingi vaqtlarda namuna va reagentni suyuqlashuvchi oqimga kiritib, ingichka naylar orqali detektorga uzatadigan asboblari yaratildi. Bular **oqim-injektsion analizatorlar (ONA)** deb ataladi. Yaqin vaqtlarga qadar texnik mahsulotlar tarkibida 10^{-4} – $10^{-5}\%$ miqdorida bo'ladigan qo'shimchalar e'tiborga olmasa ham bo'ladigan «asari» sifatida qaralar va begona moddalarning bunday miqdorlari sanoatda hamda ko'pchilik ilmiy-tadqiqot ishlarida asosiy moddani ishlatishga xalaqit bermas edi. Hozirgi texnika uchun esa anchagina toza moddalarni ishlatish talab etiladi. Masalan, polietilen olish uchun foydalanuvchi etilenda qo'shimchalar (suv, kislorod) miqdori $10^{-4}\%$ dan oshmasligi zarur, aks holda polietilenning unumi keskin pasayib ketadi.

Neft va gazni geokimyoviy qidirishlarda havodagi uglevodrodlarning $10^{-5}\%$ gacha miqdorlari aniqlanadi. Polimetall konlarini gidrokimyoviy izlash tabiiy suvning 1 litrida bor-yo'g'i bir necha mikrogramm, ya'ni $10^{-7}\%$ konsentratsiyada mis, qo'rg'oshinlar borligini aniqlashga asoslangan.

Ba'zi fizik-kimyoviy usullarda tekshiriluvchi namunani parchalamay turib analiz qilinadi (parchalamay tekshirish), bu esa sanoatning ayrim tarmoqlarida, tibbiyot, kriminalistikada va b. katta ahamiyatga ega. Parchalamay tekshirishni analizning rentgenoflyuoresent, radioaktivatsion va boshqa usullari yordamida bajarish mumkin.

Ko'pincha aniqlanuvchi modda tekshiriladigan namunaning hajmida emas, balki uning yuzasida qanday joylashganligini aniqlash katta amaliy ahamiyatga ega bo'ladi. Namunaning biror nuqtasidagi element aniqlanadigan bo'lsa, bunday usul **element analiz** yoki **lokal analiz** deb ataladi. Lokal analiz metallshunoslik, mineralogiya, kriminalistika, arxeologiya va boshqa sohalarida ahamiyatga ega. Lokal analiz rentgenspektral, shuningdek, lazer mikrospektroskopiya usullari yordamida amalga oshiriladi.

Fizik-kimyoviy analiz usullarining xatoligi klassik usullarnikiga nisbatan kattaroq bo'lib, 2–5% ni tashkil qiladi. Ammo shuni e'tiborga olish kerakki, klassik usullarda fizik-kimyoviy usullariga nisbatan modda katta konsentratsiyalarda bo'lishi talab etiladi. Aniqlanuvchi komponentning miqdori kam bo'lganida ($10^{-3}\%$ va

kamroq) analizning klassik usullaridan umuman foydalanib bo'lmaydi. Shunga qaramay analizning kimyoviy usullari o'z ahamiyatini yo'qotmagan. Xususan, modda miqdori ko'p bo'lganida, tekshirish yuqori aniqlikni talab etganda hamda vaqt bemalol bo'lganda (masalan, tayyor mahsulotlar analizida, etalonlar tayyorlashda) kimyoviy analiz usullari beqiyosdir.

Fizik-kimyoviy analiz usullarining muhim kamchiligi ularda etalonlar va standart eritmalarining (namunalarning) zarurligidir. Analizlarning to'g'ri chiqishi ularning sifatiga, tarkibi qay darajada ma'lumligiga va ular tarkibi jihatidan tekshiriluvchi namunaga naqadar yaqinligiga to'la bog'liq bo'ladi.

Sanoat, fan va xalq xo'jalik tarmoqlarining rivojlanishi kimyoviy analizning takomillashgan analiz usullarini topishni talab qiladi. Modda tarkibidagi 10^{-6} – $10^{-7}\%$ va undan ham oz bo'lgan qoldiqlarning miqdorini aniqlab berish ba'zan muhim ahamiyat kasb etadi. Masalan, raketa texnikasida materiallar tarkibidagi taqiqlangan deb ataluvchi qo'shilmalar (Cd, Pb va boshqalar) $10^{-5}\%$ dan ko'p bo'lmasligi, atom texnikasida qurilma material sifatida ishlatiladigan sirkoniy tarkibida gafniy miqdori 0,01% dan kam bo'lishi, yarim o'tkazgich materiallari esa $10^{-11}\%$ ortiq bo'lishi kerak.

Sirkoniy sanoatda foydali material sifatida yaroqsiz deb hisoblangan, chunki uning o'zi tezgina radioaktivlanib qoladi; keyinchalik nurlangan sirkoniy emas, balki oddiy sirkoniyning yo'ldoshi gafniy ekanligi aniqlandi. Hozirgi vaqtda gafniy qo'shilmagan sirkoniy ajratib olish usullari topildi va atom sanoatida samarali qo'llanilmoqda.

Ko'pgina sanoat tarmoqlarida qo'shilmalarning $10^{-6}\%$ va undan oz miqdorini aniqlash oddiy ish bo'lib qoldi. Chunki shu miqdordagi qo'shilmalarning bo'lishi ham mahsulotning sifat darajasini ko'rsatadi. Keyingi vaqtlarda bunday vazifalar atom-absorbsion spektroskopiya va rezonans, kinetik analiz va bir qator boshqa usullar bilan hal qilinmoqda. Hozir kimyoviy analiz ancha tezkor, aniq, avtomatlashgan, moddani parchalamay va ajratmay analiz qila oladigan fan tarmog'iga aylanib qoldi.

Fizik-kimyoviy analiz usullarining yana bir muhim afzalligi analizni masofadan o'tkazish imkoni borligida. Misol tarzida Oy tuprog'ini lunoxod ichiga o'rnatilgan rentgenoflyuoressent mosla-

ma vositasida bevosita tekshirishni, Venera (Zuhra) atmosferasini tekshirishni keltirish mumkin. Yer sharoitida yuqori radioaktivlikka ega bo'lgan zaharli moddalarni, shuningdek, katta chuqurlikdagi suvlarni tekshirishda hamda shunga o'xshash masalalarni yechishda masofadan analiz o'tkazish amaliy ahamiyatga ega.

Fizik-kimyoviy analiz usullaridan ishlab chiqarishni nazorat qilishda, ishlab chiqarish jarayonlarini boshqarishda va ilmiy-tadqiqot ishlarini bajarishda keng foydalaniladi. Fizik-kimyoviy analiz usullarida ishlatiluvchi ko'pchilik asboblari analiz jarayonini yoki uning bosqichlarini avtomatlashtirish imkonini beradi. Bu usullarda tekshiriluvchi obyektlarning tarkibi haqidagi ma'lumotlarni EHM tomonidan qabul qilinuvchi elektr yoki optik signallar tarzida olish mumkin. Avtomatik gaz analizatorlari shaxtalardagi havo tarkibini nazorat qilib turadi. Metallurgiya sanoatida yuqori darajada avtomatlashtirilgan optik va rentgen kvantomerlari keng qo'llaniladi.

3-jadval

Asosiy fizik-kimyoviy analiz usullari

Analiz usullari	Usul qanday hodisaga asoslangan	O'lchaniladigan qiymat (xossalari)
1	2	3
Elektr-kimyoviy:	Sistemalarda elektr parametrlarning o'zgarishi	
Elektr-grafimetriya	Elektrolizda moddalarning elektrodda ajralishi	Ajralib chiqqan moddaning massasi
Potensiometriya	Kimyoviy reaksiya natijasida sistemada elektrod potensialining o'zgarishi	Elektrod potentsiali
Konduktometriya	Kimyoviy reaksiya jarayonida eritma elektr o'tkazuvchanligining o'zgarishi	Elektr o'tkazuvchanligi, elektr qarshiligi
Polyarografiya	Elektrodning qutblanishi	Tok kuchi, kuchlanish
Optik usullar:	Moddaning o'zaro ta'sirida elektromagnit nurlanishi	
Emission spektral analiz	Yuqori harorat ta'sirida spektr nurlarining chiqishi	Spektr chizig'ining holati va intensivligi

Lyumimssent analiz	Moddaning ultrabinafsha nur ta'sirida nurlanishi	Nurlanish intensivligi
Rentgen spektroskopiya	Rentgen nuri ta'sirida atomdan rentgen spektrining chiqishi	Spektr chizig'ining intensivligi va holati
Atom-absorbsion spektroskopiya	Qo'zg'altirish manbayidagi monoxromatik nurlanishning atomda yutilishi	Yutilish intensivligi
Absorbsion spektrofotometriya, fotometriya, kolorimetriya, fotokolorimetriya	Eritmada bo'lgan ion va molekulalar roli va monoxromatik nurlanishni yutishi	Eritmaning optik zichligi
Turbidimetriya	Gomogen bo'lmagan muhitda nur oqimining yutilishi va tarqalishi	Muhitning optik zichligi
Nefelometriya	Gomogen bo'lmagan muhitda nur oqimining tarqalishi va qaytarilishi	Muhitning optik zichligi
Refraktometriya	Nurning moddada sinishi	Sinish koeffitsienti
Radiometrik usullar		
Radioaktivatsion	Moddani yadro zarrachasi bilan nurlantirishda elementning turg'un izotopi radioaktivligining o'zgarishi	Radioaktivligi
Izotop bilan suyultirish	Nishonli radioaktiv izotop ta'sirida birikma solishtirma aktivligining o'zgarishi	Radioaktivligi
Massa-spektral analiz	Elektr va magnit maydonning qo'shma ta'sirida atom, molekula, ionlar ionlanishi natijasida massa spektrining paydo bo'lishi	Spektr signali va intensivligining holati
Yadro-magnit rezonans (YMR) usuli	Yadro magnetizm ta'sirida doimiy magnit maydonda moddalarning elektro-magnit nurlanishining rezonans yutishi	YMR spektr chizig'ining intensivlik signali, holati

Hozirgi kimyoviy analizni koordinatsiyalangan birikmalarni o'rganish, kvant kimyosi usullari va modda tuzilishi nazariyalari, kinetik reaksiyalarsiz tasavvur etish mumkin emas.

Bu fanlarning yutuqlaridan foydalanish kimyoviy analizni boyitdi, uning imkoniyatlarini kengaytirdi. Shu bilan birga kimyoviy analiz bu fanlarning rivojlanishiga, xalq xo'jaligining butun sohalarini kengaytirishga o'zining yangidan yangi yutuqlari bilan ulkan hissa qo'shdi. Kimyoviy analiz usullaridan foydalanib fizika va qattiq jismlar kimyosi, metallurgiya katalizatorlarini o'rganish sohalarida katta yutuqlarga erishildi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, analitik sintez va analiz bir-biri bilan mustahkam bog'langan. Kimyoviy analizda, ko'pincha, sintez qilingan moddaning rangiga, eruvchanligiga, kristallarning o'ziga xos shakliga qarab ham xulosa chiqariladi.

Sintez natijalari har doim analiz bilan tekshirib borilishida ham analiz va sintez birligi ko'rinadi.

Elektr kimyoviy analiz usullari. Elektr-tortma analiz — elektrolit eritmalaridan o'zgaras tok o'tkazilganida elektrodalarda cho'kma tarzida ajraluvchi moddalarni (metallar yoki oksidlarni) ajratib olib, analitik tarozida tortish va cho'kma massasi bo'yicha tekshiriluvchi eritmada moddaning miqdorini aniqlashga asoslangan. Hozirgi vaqtda bu usul kam qo'llaniladi.

Elektr-kimyoviy analiz usullari elektrodalarda yoki elektrodlar orasidagi fazada o'tayotgan jarayonlarga asoslangan. Elektrod jarayoni tashqi elektr toki bo'lmaganda doimiy kuchlanish berish bilan sodir bo'lishi mumkin. Elektrometrik usullar moddalarning elektrometrik xususiyatlarini (elektr o'tkazuvchanlik, potensial, tok kuchi va b.) tekshirishga asoslangan.

4.2. Potensiometrik analiz

Potensiometrik analiz usulida eritmaga tushirilgan elektrod bilan eritma orasida hosil bo'lgan potensial o'rganiladi va uning noma'lum moddaning konsentratsiyasiga bog'liqligi ko'rib chiqiladi.

Potensiometrik analiz potensiali aniqlanadigan eritmada komponentning aktivligi, elektrodning potensialini o'lchashga va uning qiymati orasidagi bog'lanishni topishga asoslangan.

Potensiometrik analiz usullari bevosita potensiometriya (ionometriya) va potensiometrik titrlash turlariga boʻlinali. Bevosita potensiometriya usullari elektrod reaksiyasida ishtirok etuvchi moddaning aktivligi yoki konsentratsiyasini zanjirning tajribada oʻlchangan EYKi yoki tegishli elektrodning potentsiali orqali Nernst tenglamasidan foydalanib topishga asoslangan. Potensiometrik titrlashda ekvivalentlik nuqtasi shu nuqta yaqinida potentsialning keskin oʻzgarishi (sakarashi) orqali aniqlanadi.

Potensiometrik analiz usuli qaytar galvanik elementlarda tekshiriluvchi eritmaga botirilgan har xil ishorali elektrodlar orasida yuzaga keluvchi potentsiallar ayirmasini oʻlchashga asoslangan. Potensiometriyada, odatda, ikki elektroddan iborat galvanik element ishlatiladi. Bunda elektrodlar bitta eritmaning oʻziga botirilishi (ionlar koʻchmaydigan) yoki tarkibi har xil va oralarida suyuqlik kontakti boʻlgan ikkita eritmaga botirilishi (ion koʻchadigan zanjir) mumkin.

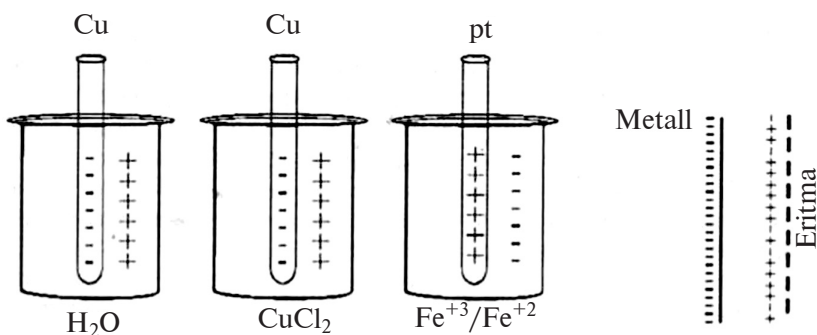
Potentsiali eritmadagi aniqlanuvchi ionlar aktivligiga (konsentratsiyasiga) bogʻliq boʻlgan elektrod **indikator elektrod** deyiladi. Indikator elektrodning potentsialini oʻlchash uchun eritmaga potentsiali aniqlanuvchi ionlar konsentratsiyasiga bogʻliq boʻlmagan ikkinchi elektrod tushiriladi. Bunday elektrod **taqqoslash elektrod** yoki **standart elektrod** deb ataladi. Indikator elektrodning potentsiali shu elektrodga nisbatan aniqlanadi. Indikator va standart elektrodning bir necha turlari ishlatiladi.

Potensiometriyada indikator elektrodning ikki asosiy turidan foydalaniladi: 1. Fazalari orasidagi chegaralarda elektronlar ishtirok etuvchi reaksiyalar sodir boʻladigan elektrodlar. Bular **elektron almashuvchi elektrodlar** deb ataladi. 2. Fazalari orasidagi chegaralarda ion almashinish reaksiyalari sodir boʻluvchi elektrodlar. Bular **membranali** yoki **ion almashuvchi, ion-selektiv elektrodlar** deb ataladi.

Potentsialning hosil boʻlishi. Agar bir idishga suv solib, unga mis plastinkasini tushirsak (*17-rasm*), undagi suv molekularining manfiy qutbi bilan mis plastinkasi orasida elektr-kimyoviy bogʻlanish hosil boʻladi. Suv molekulari manfiy qutbi bilan mis plastinkasining kristall panjaralaridagi mis ionlarini tortib oladi va suvda mis ionlarining gidratlari hosil boʻladi. Bu jarayon **misning**

suvda erish jarayoni deyiladi va juda sekin boradi. Bunda metall sirtida elektronlar ortiqcha bo'lib qolgani uchun metall sirti manfiy zaryadlanadi va o'zining ionlarini yanada kuchliroq tortadi. Natijada energiyasi yuqori bo'lgan suv molekullari ionli plastinkadan uzoqlashishi yoki, aksincha, unga yaqinlashishi ham mumkin. Bunda plastinkadan ajralib chiqqan musbat ionlar bilan plastinkaga yaqinlashayotgan manfiy ionlar dinamik muvozanat holatga yetib, manfiy va musbat (qo'sh) elektr qavat hosil qiladi va potensial vujudga keladi. Mis plastinkadan mis ionlarining eritmaga o'tishi 17-rasmda tasvirlangan.

Bu yerda mis plastinkadan mis ionlarining chiqishiga eritmadagi mis ionlari to'sqinlik qiladi va nisbatan kam ionlar chiqadi, hosil bo'lgan potensial qiymati ham nisbatan kichik bo'ladi. Bu hol potensial konsentratsiyaga bevosita bog'liq ekanligini ko'rsatadi. Hosil bo'ladigan potensial konsentratsiyadan tashqari boshqa omillarga ham bog'liq.



17-rasm. Qo'sh elektr qavatning tuzilishi.

Masalan, mis plastinkasi (elektrod) osh tuzi $CuCl_2$ eritmasiga botirilgan bo'lsa, mis plastinkasidan mis ionlarining eritmaga chiqishiga eritmadagi mis ionlari to'sqinlik qiladi va eritmaga mis ionlari nisbatan kam chiqadi. Bunda hosil bo'lgan potensial qiymati dastlabkisidan farqlanadi, ya'ni kamayadi. Demak, hosil bo'lgan potensial qiymati konsentratsiyaga bog'liq ekan. Potensialning konsentratsiyadan boshqa omillarga ham bog'liqligi Nernst tenglamasida berilgan.

Agar noaktiv metallar, masalan, platina plastinkasi o'z tuzining qaytarilgan va oksidlangan eritmasiga tushirilsa, platina erit-

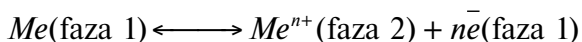
madan elektron qabul qilib manfiy zaryadlanadi, eritma qavati musbat yoki, aksincha, platina elektron berib musbat zaryadlanadi. Uning sirtiga yaqin eritma esa manfiy zaryadlanadi va qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi.

Demak, agar biror metall plastinka o'z tuzi eritmasiga yoki suvga botirilsa, metall yuzasida ma'lum jarayonlar sodir bo'lib, qo'sh elektr qavati hosil bo'ladi. Bunda metallning kristall panjarasidagi metall ionlari eritmadagi tuz molekulalari ta'sirida metall yuzasidan ajralib suvga o'tadi. Metall yuzasi o'zida qolgan ortiqcha elektronlar hisobiga manfiy zaryadlanadi, suv qavati esa eritmaga o'tgan ionlar hisobiga musbat zaryadlanadi. Eritmaga o'tgan metall ionlari eritmaning hajmi bo'ylab tarqalib ketmaydi, balki metall sirtiga tortilib turadi. Shunday qilib, metall yuzasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan potensial **E real potensial** deyiladi va uning qiymati taqqoslash elektrodi (potensial nolga teng yoki o'zgarmas va past qiymatga ega) orqali potensiometr yordamida aniqlanadi. Sirtida qo'sh elektr qavat hosil bo'lgan metall plastinkasi **indikator elektrod** deyiladi. Hozirgi tushunchalarga ko'ra qo'sh elektr qavatni bitta yoki bir qancha parallel ulangan kondensatorlar sifatida tasavvur etish mumkin.

Elektronlar fazalar chegarasidan o'tishida potensiallar ayirmasi paydo bo'ladi. Uning qiymati metall elektrodning tabiatiga bog'liq.

Elektrodlarning elektronlarni berish yoki biriktirib olish jarayoni **elektrod reaksiyasi** deyiladi. Elektr-kimyoviy reaksiyani sxema tarzida quyidagicha ifodalash mumkin:



Elektrod reaksiyasi o'z-o'zidan (galvanik elementlar) yoki tashqi tok energiyasi berilganda sodir bo'lishi mumkin. Bunda har bir elektrodda yangi kimyoviy modda hosil bo'ladi.

Ikkita elektrodning reaksiyasi kimyoviy reaksiyaning yig'indisini tashkil qiladi. Bittasida elektronlar beriladi, ikkinchisida biriktirib olinadi. Shunday qilib, bitta elektrodda (anod) oksidlanish reaksiyasi va boshqasida (katod) qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi. Har qanday elektrodning potensial (E) metall-

ning tabiatidan tashqari eritmaning konsentratsiyasiga ham bog‘liq. Elektrodlar muvozanat potensialining eritma konsentratsiyasiga bog‘liqligi Nernst tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$E_{muv} = E^o + \frac{2,3RT}{nF} \ln a$$

Bu yerda E^o – redoks sistemaning standart potentsiali, u elektr-kimyoviy reaksiyada ishtirok qilayotgan hamma komponentlarning aktivligi birga teng bo‘lganda E ga teng bo‘ladi;

R – gaz doimiy, $8,813 \text{ dj} \cdot \text{grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

T – absolut harorat, $^{\circ}\text{K}$;

F – Faradey soni = 96500 k ;

a – ishtirok etayotgan hamma komponentlarning aktivligi (eritmada ionlarning konsentratsiyasi).

Natural logarifmdan o‘nli logarifmga o‘tsak va tenglamadagi hamma doimiy qiymatlarni birlashtirsak, 25°C uchun:

$$E_{muv} = E^o + \frac{0,059}{n} \ln a$$

Yakka elektrodning potentsialini amalda o‘lchab bo‘lmaydi, shuning uchun galvanik element (elektrolitik yacheyka) tuzish kerak. Ikkita elektrod eritmaga tushirilsa, galvanik element hosil bo‘ladi. Bu elektrodning potentsiali (EYK) taqqoslash elektrodi bilan tekshirilayotgan elektrod potentsiallarining algebraik ayirmasiga teng. Bunda elektr yurituvchi kuch:

$$E_{YK} = E = E^o - E_T$$

Bu yerda E_T – taqqoslash elektrodning potentsiali;

E^o – tekshiriladigan elektrodning potentsiali.

Bunda bitta elektrodning potentsiali oldindan aniqlangan va doimiy bo‘lgan indikator elektrodning potentsialiga nisbatan aniqlanadi. Bu elektrod **taqqoslash elektrodi** yoki **solishtirma elektrod** deyiladi. Standart taqqoslash elektrodi sifatida standart (normal) vodorod elektrod qabul qilingan, uning potentsiali har qanday haroratda shartli ravishda nolga teng deb olinadi:

$$E^o_{2H^+ / H_2} = 0$$

4.2.1. Elektrodlar

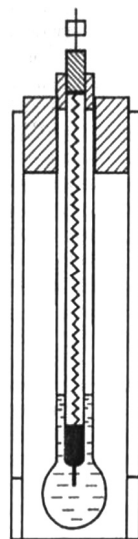
Elektrodlar. Elektrodlar, asosan, metall sim yoki metall plastinkadan iborat bo'ladi, ular aniqlanadigan eritmaga tushirilganda elektrod yuzasida elektr-kimyoviy reaksiya sodir bo'lgani va ikkilamchi qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi uchun elektrod yuzasi, albatta, qandaydir potensial qiymatiga ega bo'ladi. Ma'lumki, elektrodlar turli xil bo'ladi.

Indikator elektrod. Elektr-kimyoviy reaksiya natijasida potensialning o'zgarishi aniqlanadigan eritmaga tushirilgan indikator elektrod bilan aniqlanadi. Eritmadagi ionlarning konsentratsiyasi o'zgarishi bilan potensial ham o'zgaradi. Reaksiya turiga qarab har xil indikator elektrodlar ishlatiladi. Masalan, neytrallash reaksiyasida — shisha elektrod, cho'ktirish reaksiyasida — kumush xloridli elektrod va h.k.

Indikator elektrod potensiali Nernst tenglamasiga binoan aniqlanuvchi ionning konsentratsiyasiga (aktivligiga) bog'liq. Indikator elektrod quyidagi talablarga javob berishi kerak: uning potensiali barqaror bo'lishi va qayta o'lchanganda ham o'xshash natijalar berishi lozim, ba'zan o'z tuzi eritmasiga botirilgan metall elektrod — potensiali tekshirilayotgan indikator elektrod qaytar bo'lishi lozim. Elektrod ma'lum darajada kimyoviy barqaror bo'lishi va tekshiriluvchi eritmadagi boshqa komponentlar bilan reaksiyaga kirishmasligi kerak.

Shisha elektrod. Shisha elektrod nazariyasi akademik B.P. Nikolskiy tomonidan ishlab chiqilgan. Shisha elektrod izolyatsiyalangan shishadan yasalgan kichikroq idish bo'lib, uning pastki qismiga sezilarli darajada elektr o'tkazuvchan maxsus shishadan (membrana) yasalgan soqqacha kavsharlangan (*18-rasm*). Idish ichiga standart eritma quyiladi. Shisha elektrodda ichki standart eritma sifatida xlorid kislotaning 0,1 n eritmasidan foydalaniladi.

Xloridlar yoki bromidlar qo'shilgan biror bufer eritmadan ham foydalanishi mumkin (agar elek-



18-rasm.

Shisha elektrod.

trod ionselektiv tarzida foylalanilsa, eritmaga natriy xlorid yoki kaliy xlorid ham qo'shiladi).

Bu elektrodni ishlatish elektrolit eritmasi bilan membrana chegarasida ion almashinish reaksiyasi sodir bo'lishiga asoslangan. Bunda ikki faza chegarasida yupqa, maxsus tarkibdagi (60–70%) SiO_2 , 20–30 Na_2O , 8–10% CaO) membrana shisha qatlam bilan eritma orasida potentsiallar ayirmasi vujudga keladi (bu holda elektrod potentsialining hosil bo'lish mexanizmi elektr-kimyoviy emas).

Tokni o'tkazib yuboruvchi tarzida kumush xlorid bilan qoplangan kumush simdan iborat kumush xloridli elektrod ishlatiladi. Tok o'tkazuvchiga to'silgan (izolyatsiyalangan) o'tkazgich kavscharlanadi. Shisha elektrod, odatda, kumush xloridli taqqoslash elektrodi bilan birgalikda ishlatiladi. Bunda elektr-kimyoviy zanjirni quyidagicha ifodalash mumkin:

Ag , AgCl/HCl (0,1M) (shisha) tekshiriluvchi eritma KCl/AgCl ,
shisha elektrod *kumush xloridli elektrod*

Shishadagi ishqoriy metallarning ionlari elektrodning yupqa devorida (membranasida) adsorбилangan H^+ ionlari bilan almashina oladi. Shisha soqqa devorlarining qalinligi 0,0006–0,1 mm bo'ladi. Agar shisha elektrod pH qiymati elektrod ichidagi eritmaning pH idan farqlanuvchi eritmaga tushirilsa, shisha membranada membrana potentsiali hosil bo'ladi.

Shisha membrananing tashqi yuzasi bilan ion almashinishda ishtirok etuvchi H^+ ionlar konsentratsiyasining o'zgarishi adsorбилangan H^+ ionlar miqdorining o'zgarishiga olib keladi. Bunda shishaning tashqi gidratlangan yuzasi ma'lum zaryadga ega bo'lib qoladi, uning qiymati membrananing ichki tomonidagi zaryaddan farq qiladi. Shisha elektrod tekshiriluvchi eritmaga tushirilgan taqqoslash elektrodi (odatda, to'yingan kumush xloridli elektrod ishlatiladi) bilan elektr-kimyoviy yacheykani hosil qiladi. Bu yacheykada shisha katta qarshilikka ega bo'lgan elektrolit ko'prigi bo'lib xizmat qiladi. Bunday yacheykada EYK qiymati membrananing ikkala tomonidagi aktivliklar nisbati $a'_{\text{H}^+} / a''_{\text{H}^+}$ bilan aniqlanadi va shisha elektrod ichida a'_{H^+} ga bog'liq bo'ladi:

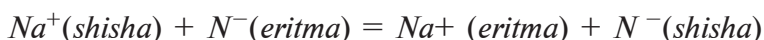
$$E = K - 0,059 a'_{H^+} = K + 0,059 pH$$

Bunda K – o'zgarmas kattalik bo'lib, uning qiymati shisha membrananing notekisligi (assimetriyasi) va ichki kumush xloridli elektrod bilan taqqoslash elektrodning potentsiallari teng emasligiga bogliq. Shunday qilib, shisha elektrodlar muhit pH ning o'zgarishiga sezgir bo'ladi va uni o'lchash uchun keng ko'lamda qo'llaniladi. Shisha elektrod H^+ ionlariga nisbatan ma'lum darajada tanlovchan bo'lib, ularni har qanday ion ishtirokida ham aniqlashga imkon beradi. Shisha elektrodlar suvda yoki KCl eritmasida saqlanadi. Elektrod qurib qolsa, uning bir me'yorda ishlashi buziladi va uzoq vaqt (sutkalab) bo'ktirib qo'yishni talab qiladi. Shisha soqqachani mutlaqo artib bo'lmaydi, chunki bunda elektrodning gel qoplamasi buzilishi mumkin. Shisha elektrod yuzasini o'tkir narsalar bilan tirnash mutlaqo mumkin emas, chunki shisha soqqachaning qalinligi millimetrning yuzdan bir ulushlarini tashkil etgani uchun elementning sezgirligi yo'qoladi.

Ionsektiv elektrodlardagi membranalar turlicha bo'lishi mumkin. Shishalarning Na^+ , K^+ va Li ionlar bilan ion almashina oladigan maxsus navlari ulardan ko'rsatilgan ionlarning faqat bit-tasiga sezgir bo'lgan elektrodlar yaratishga imkon berdi. Ularning tuzilishi va ishlashi shisha pH elektrodlariniki kabi bo'ladi. Eng muhim farq membrana yasalgan shishaning tarkibi boshqachaligidadir. Shisha tarkibiga Al_2O_3 kiritish membrananing H^+ ionlariga emas, balki metall ionlariga nisbatan tanlovchanligiga ijobiy ta'sir etadi. Masalan, natriy funksiyali selektiv elektrod eritmada-gi natriy ionlari bilan muvozanatda bo'lali:



Kislotali eritmada vodorod ionlari bilan reaksiyaga kirishish tufayli muvozanat murakkablashadi:



Shuning uchun kislotali eritmalarda bunday elektrod yorda-mida to'g'ri ma'lumot olib bo'lmaydi.

PbS , CuS , Ag_2S kabi ba'zi tuzlarning kukunlarini presslab, F^- , S^{2-} va boshqalarga nisbatan ionsektiv elektrodlar olingan. Erimay-

digan AgBr, AgCl, AgI turdagi tuzlarni plastmassalar (kauchuklar, polietilen, polistirol) bilan aralashtirib, Br^- , Cl^- , I^- larni eritmalaridan tanlab adsorbilaydigan ionselektiv elektrodlar yaratildi.

Ionselektiv shisha elektrodlar turli biologik namunalarda — qonda, qon plazmasida, zardobida va boshqalarda; atrof-muhit obyektlarida: suvda, oʻsimliklarda, turli ekstraktlarda ishqoriy metall kationlarini aniqlash uchun keng koʻlamda qoʻllaniladi.

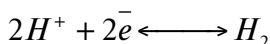
Ionselektiv elektrodning muhim xossasi uning selektivlik koeffitsientidir. Bu kattalik ushbu elektrodning begona, xalaqit beruvchi ionlarga nisbatan aniqlanuvchi ionlarga necha marta sezgirroqligini koʻrsatadi. Masalan, agar natriy elektrodining kaliy ionlariga nisbatan selektivlik koeffitsienti 1000 ga teng, yaʼni $K_{\text{Na}^+/\text{K}^+}=10^3$ boʻlsa, bu elektrodning kaliy ionlariga nisbatan natriy ionlariga 1000 marta sezgirroq ekanligini koʻrsatadi. Boshqacha aytganda, agar natriy ionlari konsentratsiyasi 10^{-3} mol/l boʻlganda elektrod potentsiali E boʻlsa, ushbu potentsialga erishish uchun kaliy ionlarining konsentratsiyasi 1000 marta koʻproq, yaʼni — 1 mmol/l boʻlishi kerak demakdir.

Taqqoslash elektrodi. Qaytar galvanik elementlarning EKJini oʻlchashda potentsiali oldindan maʼlum, oʻzgarmas va tekshiriluvchi eritma tarkibiga bogʻliq boʻlmagan yarim element zarur. Bunday talablarni qanoatlantiradigan elektrod **taqqoslash elektrodi** deyiladi. Taqqoslash elektrodi tuzilishi jihatidan oddiy va oʻrtacha toklar oʻtganida potentsiali oʻzgarmaydigan boʻlishi kerak.

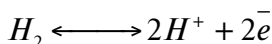
Taqqoslash elektrodining potentsialini oʻzgarmas holda saqlab turish uchun u tegib turadigan ichki eritmada reaksiyaga kirishadigan moddalar konsentratsiyasi bir xilda saqlab turiladi. Taqqoslash elektrodleri vaqt oʻtishi bilan oʻzgarmaydigan, takror oʻlchanganda ham bir xil natijalar beruvchi va tok oʻtganida oʻzgarmaydigan potentsiallarga ega boʻlishi kerak. Koʻpincha taqqoslash elektrodleri sifatida kumush xloridli va kalomel elektrodlar ishlatiladi.

Vodorod elektrod. Vodorod elektrod potensimetriya usullarida keng ishlatiladi (*19-rasm*). Vodorodning oʻzi elektr oʻtkazish xossasiga ega emas. Shu sababdan vodorod elektrod sifatida vodorodga toʻyintirilgan platina ishqori (konsentrlangan sulfat kislo-

tada suyuqlantirilgan platina kukuni)dan foydalaniladi. Bu holda eritmani to'yintirgan vodorod va metall vodorod ionlari bilan birga redoks (oksidlanish-qaytarilish) sistemani hosil qiladi:



Vodorod elektrodning tuzilishi. Tarkibida vodorod ionining konsentratsiyasi 1 g-ion/l ga teng bo'lgan eritmaga platina platinasi (yuzasiga platina qavati qoplangan) tushiriladi va 760 mm simob ustunida vodorod gazi bilan to'yintiriladi. Eritma orqali o'tkazilgan vodorod platinata yutilib, uning sirtida joylashadi va natijada platina tayoqcha «vodorod tayoqcha»ga aylanadi. Bu holda bunday elektrod reaksiyasi sodir bo'ladi:



Oksidlanish-qaytarilish potentsiali uchun shunday yozish mumkin:

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^o + \frac{2,3RT}{2F} \lg(a_{H^+} / P_{H_2})$$

Bu yerda a_{H^+} – vodorod ionining aktivligi, P_{H_2} – vodorodning potentsial bosimi. Vodorod elektrodning standart potentsiali E_{2H^+/H_2}^o . Har qanday haroratda shartli ravishda nolga teng deb qabul qilinganini e'tiborga olib, tenglama (1)ni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{RT}{F} \lg P_{H_2} = \frac{RT}{E} pH$$

pH = $-\lg[H^+]$ ligini bilgan holda vodorodning standart bosimi R=1 atom bo'lganida:

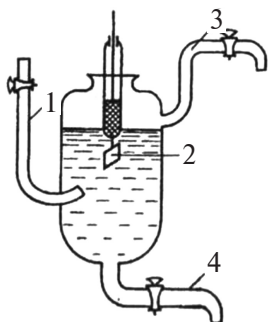
$$E = -\frac{RT}{F} pH = -0,058 pH$$

ya'ni vodorod elektrodning potentsiali eritma pH i bilan chiziqli bog'lanishda bo'ladi. Elektrodning potentsial qiymati elektrod reaksiyasi tenglamasidan aniqlanadi:

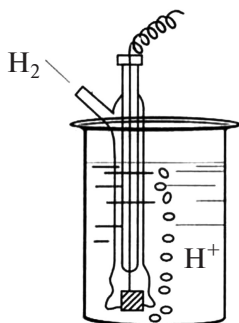
$$E = E^o + 0,059 \lg[H^+] \text{ yoki } pH = -\lg[H^+]; E = -0,059 pH$$

Vodorod elektrod kimyoviy analiz amaliyotida ancha noqulay bo'lganiga qaramay termodinamika jihatidan muhim, chunki u

standart elektrod bo'lganligi sababli boshqa elektrodning potentsiallari, odatda, shunga nisbatan aniqlanadi.



19-rasm. Vodorod elektrod:
1, 3, 4 – naychalar;
2 – elektrod.



20-rasm. Vodorod elektrod.

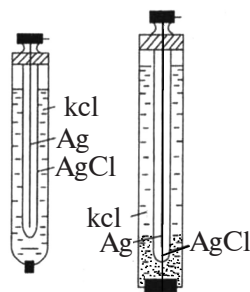
19-rasmda noksimon vodorod elektrod tasvirlangan. Bu elektrodga naycha (7) orqali vodorod yuboriladi, u eritmani va platinani (elektrod (2)ni) to'yintiradi. Vodorodning ortiqchasi naycha orqali chiqib ketadi. O'lchash vaqtida elektrod tekshirilayotgan eritma bilan naycha (4) orqali suyuqlik ko'priklari vositasida tutashtiriladi. U shunday vodorod elektrodga nayning bir tirsagiga kichkina pufakcha shaklidagi vodorod kiritiladi. Elektrodni aylantirish bilan vodorod pufakchasi naycha orqali ko'p marta haydaladi va, nihoyat, u nayning boshqa tirsagidagi platina elektrod yaqinida qoldiriladi. Nayning platina elektrod joylashtirilgan tirsagi orqali suyuqlik ko'priklari vositasida elektrod o'lchash olib boriladigan idish bilan tutashtiriladi. 19–20-rasmlarda vodorod elektrodlar tasvirlangan.

Ishlatilayotgan vodorod elektrod qanday tuzilganligidan qat'i nazar, eritma bilan chegaradosh platina vodorod bilan to'la to'yinganida potentsial hosil qiladi, uning qiymati eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

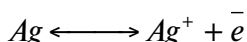
Ko'pchilik potentsiometrik o'lchashlar uchun taqqoslash elektrod potentsialining aniq qiymati talab qilinmaydi, balki potentsial qiymatining o'zgarmasligi juda muhim. Lekin EYKdan tashqari indikator elektrodning potentsialini ham aniqlash zarur bo'lgan o'lchashlarda taqqoslash elektrodning potentsial qiymatlarini bilish lozim bo'ladi. Indikator elektrodning potentsiali, odatda, standart vodorod elektrodga nisbatan hisoblab chiqiladi

va bu qiymat tanlangan taqqoslash elektrodiga mutlaqo bog'liq bo'lmaydi.

Kumush xloridli taqqoslash elektrod (21-rasm) (Ag/AgCl/KCl) kumush sim sirtiga elektroliz vositasida kumush xlorid qoplash orqali tayyorlanadi. Elektrod tuz ko'prikchasi orqali tekshiriluvchi eritma bilan tutashtirilgan idishdagi kaliy xlorid eritmasiga botiriladi. Xloridlarning konsentrlangan eritmalarida kumush xlorid komplekslar hosil qilib erigani sababli kaliy xloridning eritmaları ularga elektrodlar botirilishidan avval kumush xlorid bilan to'yintiriladi. Bunda quyidagicha elektr-kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



21-rasm. Kumush xloridli elektrod.



Hosil bo'lgan potensial $\downarrow AgCl$ tuzining eruvchanlik ko'paytmasiga va Cl^- ionining konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi:

$$EK_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] \text{ bundan } [Ag^+] = \frac{EK_{AgCl}}{[Cl^-]}$$

Elektrod potentsiali:

$$E = E^o + 0,0591 \lg [Ag^+]$$

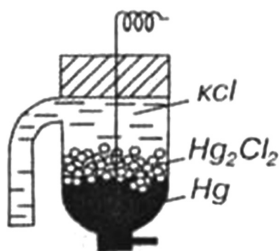
$$E = \underbrace{E^o + 0,0591 \lg EK_{AgCl}}_{E^o_{Ag/Ag^+}} - 0,0591 \lg [Cl^-]$$

To'yingan kumush xlorid elektrodining potentsiali to'yingan kaliy xlorid eritmasida doimiy qiymatga ega bo'lib, uning potentsiali standart vodorod elektrolitga nisbatan o'lchanganda quyidagicha bo'ladi:

$$E = +0,220 \text{ V.}$$

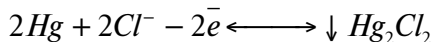
Kalomel elektrod. Kalomel elektrod tubiga simob quyilgan, uning ustiga kalomel Hg_2Cl_2 pastasi, so'ngra KCl eritmasi solingan shisha idishdan iborat ($Hg(Hg_2Cl_2)KCl$).

Simobga asbob bilan tutashtirish uchun platina sim tushirilgan. KCl eritmasi tekshiriladigan eritma bilan elektrolitik ko'prikcha —



22-rasm. Kalomel elektrod.

«agar-agar»li KCl eritmasi to'ldirilgan nay orqali tutashtirilgan (22-rasm.) Bu elektrodda quyidagi elektr-kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



Kalomel elektrodning potentsiali xlorid ionlarining aktivligiga ham bog'liq bo'ladi:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E^o_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Bunda:

$$E^o_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln EK_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

1 n KCl eritmasida kalomel elektrodning potentsiali +0,281 V ga, to'yingan KCl eritmasida esa $E = +0,224$ V ga teng bo'ladi.

Kumush xloridli, kalomel va boshqa qator taqqoslash elektrodlarining potentsiallari turli konsentratsiyalarda va haroratlarda o'rganilgan hamda ularning standart vodorod elektrodga nisbatan qiymatlari aniqlangan. Kumush xloridli elektrodning turli haroratlardagi standart potentsialini quyidagi tenglama vositasida hisoblab topish mumkin:

$$E^o_{\text{Ag}^+ / \text{AgCl}} = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

Kalomel elektrod uchun bu tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$E^o_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25)$$

To'yingan kalomel va kumush xloridli elektrodning potentsiallari barqaror saqlanib turadi va ular taqqoslash elektrodning sifatida indikator elektrodning potentsialini o'lchash uchun ishlatiladi.

Potensiometrik usullar, odatda, ikki xil bo'ladi:

1. To'g'ri potensiometrik usul.

2. Teskari potensiometrik usul — potensiometrik titrlash. To'g'ri potensiometrik usul indikator elektrodning aniq potentsialini o'lchashga asoslangan usul. Bu usul orqali ionlarning aktivligi, masalan, vodorod ionlarning aktivligi a_{H^+} yoki eritmaning pH i ($pH = -\lg a_{\text{H}}$) aniqlanadi.

Ikkinchi usulda, ya'ni teskari potensiometrlik titrlash usulida aniqlanadigan modda (reagent) standart (titri, konsentratsiyasi aniq) eritma bilan titrlanadi.

Titrlash jarayonida yacheykaga indikator elektrod va taqqoslash elektrod tushiriladi va elektr-kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'lgan indikator elektrodning potentsiali o'lchanadi.

4.2.2. Potensiometrlik titrlash

Potensiometrlik titrlash sof amaliy maqsadga — eritmadagi aniqlanuvchi modda miqdorini tegishli reagentning standart eritmasi bilan titrlab topishga asoslangan. Titrlashda tekshiriluvchi eritmaga indikator elektrod tushiriladi. Unda potentsial hosil bo'lishi aniqlanuvchi moddaga bevosita (agar u elektr faol bo'lsa) yoki bilvosita (agar u elektronofaol bo'lsa) bog'liq. Potentsial shu moddaning eritmadagi potentsialini belgilovchi boshqa komponent bilan kimyoviy o'zaro ta'sirlanishi natijasida vujudga keladi. Titrlash jarayonidagi kimyoviy reaksiyada aniqlanuvchi modda konsentratsiyasining o'zgarishi indikator elektrod potentsialining o'zgarishi orqali kuzatiladi.

Potensiometrlik titrlash potensiometrlik o'lchashlar natijasiga qarab ekvivalentlik nuqtasini aniqlashga asoslangan. Ekvivalentlik nuqtasi yaqinida indikator elektrod potentsiali keskin o'zgaradi (sakraydi). Potensiometrlik titrlashni shisha elektroddan foydalanib kislota-asosli o'zaro ta'sir usulida, kumush xloridli elektroddan foydalanib xloridlarni aniqlashda cho'ktirish usulida o'tkazish mumkin va h.k. Bunda oddiy titrimetrlik analiz usulida ishlatiluvchi standart eritmalarining deyarli barchasidan foydalansa bo'ladi.

Usulning umumiy tavsifi. Potensiometrlik usulning asosiy afzalliklari uning yuqori aniqligi, nihoyatda sezgirliigi, o'lchashlarning oddiyligi va tez bajarilishidir. Indikator elektrodlar muvozanat potentsialining qisqa vaqt ichida qaror topishi reaksiyalar kinetikasini o'rganishda va texnologik jarayonlarni avtomatik nazorat qilishda qulaylik yaratadi. Indikatorli vizual usullardan farqli ravishda potensiometrlik titrlash vositasida ancha suyultirilgan eritmalarini ham tekshirish mumkin. Bundan tashqari ushbu usulda eritmadagi bir nechta modda aralashmasini oldindan bir-biridan ajratmay turib aniqlash, shuningdek, loyqa va rangli muhitlarda ham titrlash

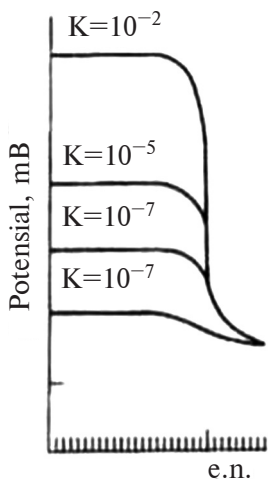
mumkin. Suvsiz erituvchilardan foydalanilganda potensiomertik titrlashdan foydalanish sohasi anchagina kengayadi. Masalan, bunda suvdagi eritmalarda alohida-alohida titrlab bo'lmaydigan komponentlar miqdorini aniqlash, suvda erimaydigan yoki suv ta'sirida parchalanadigan moddalarni analiz qilish ham mumkin.

Potensiometriyaning afzalliklaridan yana biri titrlash jarayoni-ni avtomatlashtirish imkonidadir. Sanoatda potensiomertik dat-chiklardan foydalaniladigan avtotitratorlarning bir nechta turi ish-lab chiqariladi.

Bevosita potensiomertik aniqlashdagi xatolik 2–10% ni tashkil etadi. Potensiomertik usulda turli tabiiy va sanoat obyektlaridagi komponentlarni (tarkibiy qismlarni) aniqlash oralg'i shisha elek-trodlar uchun pH ning 0 dan 14 gacha oralg'ida va boshqa ion-selektiv elektrodlar uchun aniqlanuvchi ionning 10^{-2} dan 10^{-5} (10^{-7}) M konsentratsiyalari oralg'ida bo'ladi.

Potensiomertik titrlashning kamchiliklariga titrlash davomida ko'p sonli o'lchashlarni bajarish zarurligi kiradi.

4.2.3. Potensiomertik titrlashning turlari



23-rasm. Turli kuchlilik-ka ega bo'lgan kis-lotalarni kuchli ishqor bilan potensiomertik titrlash egri chiziqlari.

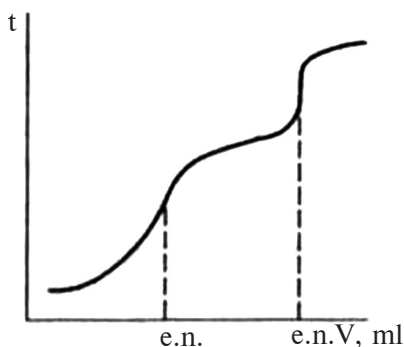
Kislota asosli titrlashda indikator elek-trod sifatida, odatda, sanoatda ko'plab ishlab chiqariladigan pH-metrlar tarkibi-ga kiruvchi shisha elektroddan foydalani-ladi, ikkinchi elektrod taqqoslash elektro-di bo'ladi. Shisha elektrod muhit pHining o'zgarishiga sezgir bo'lgani uchun poten-siometrda titrlash jarayonida muhit pH-ining o'zgarishi qayd etiladi. Potensio-mertik titrlash natijasida titrlash egri chiziqlari olinadi. Neytrallash usulida titrlash egri chizig'ining yo'nalishi titr-lanuvchi eritmaning konsentratsiyasiga va kislota hamda ishqorning dissotsilanish konstantalariga bog'liq bo'ladi. Neytral-lash usulida titrlanuvchi kislota yoki asos-ning konsentratsiyasi va ularning dissotsi-lanish konstantalari qancha katta bo'lsa,

potensialning sakrashi ham shuncha keskin bo'lad. 23-rasmda turlicha kuchdagi kislotalarni kuchli asoslar bilan titrlash egri chiziqlari keltirilgan.

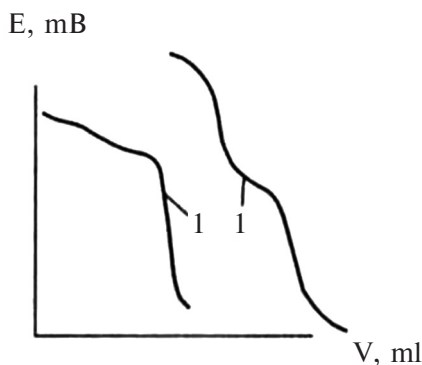
Rasmdan ko'rinib turibdiki, kuchsiz kislotalarni kuchli asoslar bilan titrlash yaxshi natija bermaydi va ekvivalentlik nuqtasini aniqlash qiyin bo'lad. Ko'p negizli kislotalarni yoki ko'p kislotali asoslarni titrlashda titrlash egri chizig'ida bir nechta bukilish hosil bo'lad. 24-rasmda $\text{Me}(\text{OH})_2$ turdagi asosni titrlash egri chizig'i keltirilgan, unda ikkita bukilish (sakrash) yaqqol ko'rinadi.

Potensiometrik titrlash egri chizig'ida bir nechta bukilish hosil bo'lishi uchun birinchi va ikkinchi pog'ona bo'yicha dissotsilanish konstantalari bir-biridan katta farqlanishi kerak. Agar dissotsilanish konstantasi 10^{-6} dan kam bo'lmasa, titrlash egri chiziqlari juda aniq chiqadi. Bu xromat, selenit kabi kislotalarda kuzatiladi.

Neytrallash usulida potensiometrik titrlashdan suvsiz erituvchilarda titrlashda foydalaniladi. Suvsiz erituvchilarda titrlashning o'ziga xos xususiyati kislotaga bilan titrlash bu muhitlarda dissotsilanish konstantasining o'zgarib turishidir. Potensiometrik titrlashni suvli eritmalarda olib borish qiyin bo'lganida yoki iloji bo'lmaganida suvsiz erituvchilardan foydalaniladi. Misol tariqasida 25-rasmda xlorid va monoxlorsirka kislotalar aralashmasini o'yuvchi natriy bilan suv, atseton muhitida u ml potensiometrik titrlash egri chiziqlarida keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, suvli eritmani titrlashda egri chiziqdagi birinchi va ikkinchi kislotaga



24-rasm. $\text{Me}(\text{OH})_2$ turidagi asoslar bilan kislotaga titrlash egri chizig'i.



25-rasm. Turli muhitda titrlash egri chizig'i.

xos bukilish zo'rg'a aniqlanadi. Ayni vaqtda atsetonda titrlashda egri chiziqda ikkita keskin ifodalangan bukilish hosil bo'ladi.

Cho'ktirish usulida titrlashda cho'ktirish reaksiyalaridan foydalaniladi va aniqlanuvchi yoki cho'ktiruvchi (titrant) ionlariga sezgir bo'lgan metall yoki membrana elektrodlar ishlatiladi. Cho'ktirish usuli vositasida amalda kumush, simob, rux, qo'rg'oshin kationlari, xlor, brom, yod va ba'zi boshqa anionlarni aniqlash mumkin.

Kompleksonometrik titrlash. Kationlarni komplekson III (EDTA) bilan potensiomertik titrlashda indikator elektrod sifatida tegishli metallardan foydalanish mumkin. Masalan, mis tuzlarini mis elektrod, rux tuzlarini rux elektrod yordamida yoki mos keluvchi ionselektiv elektrod yordamida titrlash mumkin. Lekin ko'pchilik metall indikator elektrodlar qaytmas ta'sirlanadi, ionselektiv elektrodlar soni esa unchalik ko'p emas.

Amalda qo'llanilishi. Eritma pH ini shisha va boshqa elektrodlardan foydalanib potensiomertik aniqlash usullari, shuningdek, ion-selektiv elektrodlar vositasida ionlar konsentratsiyasini (aktivligini) bevosita potensiomertik aniqlash usullari (ionometriya) amalda keng qo'llaniladi. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , S^{2-} va boshqa ionlarga sezgir ionselektiv elektrodlar yaratilib, ular turli texnologik eritmalarini, atrof-muhit obyektlarini va b. analiz qilishda muvaffaqiyatli ishlatilmoqda. Ion-selektiv elektrodlar asosida yasalgan potensiomertik datchiklar texnologik jarayonlarning borishini kuzatish imkonini beradi.

Kalsiyli ion-selektiv elektroddan ko'p sohalarida amalda foydalaniladi. Suv va turli eritmalarining odatdagi analizidan tashqari kalsiyli elektroddan tibbiy-biologik tadqiqotlarda, klinik tibbiyotda va b. keng foydalaniladi, chunki kalsiy ionlarining konsentratsiyasi (aktivligi) ko'pchilik hayot faoliyati jarayonlariga va fiziologik jarayonlarga (asab faoliyati, fermentlarning ishlashi va b.) ta'sir ko'rsatadi. Suvning qattiqligini aniqlashga imkon beruvchi membranali ion-selektiv elektrod yaratilgan, uning suvdagi Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlariga sezgirliги bir xil bo'ladi.

Potensiomertik usullar qo'llaniladigan yana bir muhim soha kislotalar, asoslar, tuzlar va b. moddalarni ion-selektiv elektrodlardan foydalanib potensiomertik titrlashdir. Potensiomertik usullar

loyqa va rangli eritmalarni tekshirishda hamda suvsiz va aralash eruvchilar asosidagi eritmalar analizida muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda.

O'z-o'zini tekshirish uchun savollar

1. Metall va uning tuzi eritmasi orasida potentsiallar ayirmasi vujudga kelish mexanizmini tushuntirib bering.

2. Nernst tenglamasini yozib, unga kiruvchi kattaliklarning ma'nosini tushuntirib bering.

3. Indikator elektrod va taqqoslash elektrodi nimaligini aytib bering. Ularga qanday talablar qo'yiladi?

4. Shisha elektrod, uning ishlash prinsipi va uning qaysi hol-larda ishlatilishini aytib bering.

5. Ion-selektiv elektrodlar, ularning asosiy turlari, tuzilishi va xususiyatlarini tavsiflab bering.

6. Bilvosita potentsiometriya, uning afzalliklari, kamchiliklari va ishlatilish sohalarini bayon qiling.

7. Potentsiometrik o'lchashlar uchun ishlatiladigan qurilma-ni sxemasini aytib bering.

8. Bilvosita potentsiometriya, potentsiometrik titrlash, uning mohiyati, bevosita potentsiometriyaga nisbatan afzallik va kam-chiliklarini tushuntiring.

9. Ekvivalentlik nuqtasini aniqlashning qanday usullari bor?

10. Potentsiometrik titrlash egri chiziqlari qanday koordinata-larda yasaladi?

11. Potentsiometriya usuli nima va qanday xossalarga asos-langani? Bu usulning afzalligi va kamchiligi nimadan iborat?

12. Real potentsial normaldan qanday farqlanadi?

13. To'g'ri potentsiometrik usulning mohiyatini aytib bering.

14. Potentsiometrik titrlash nimaga asoslangan?

15. To'g'ri potentsiometriya potentsiometrik titrlash usulidan qanday farq qiladi?

16. Potentsiometrik titrlash egri chizig'i deb nimaga aytiladi?

17. Potentsiometrik titrlash usulida foydalaniladigan reaksi-yalarga qanday talablar qo'yiladi?

18. Potentsiometrik titrlash usuli nimaga asoslanib tasniflana-di?

19. Kislota-asosli, oksidlanish-qaytarilish, kompleks hosil qilish va cho'ktirish usullarida titrlashda qanday indikator elektrodlar qo'llaniladi?

20. Potensiometrik titrlashda qo'llaniladigan reaksiyalarga misollar keltiring.

21. Potensiometrik titrlash usulida ekvivalentlik nuqtasi qanday usullar bilan qayd qilinadi?

22. Vodorod indikator elektrodining potentsiali nimaga teng?

23. Qanday elektrod taqqoslash elektrodi deyiladi va uning potentsiali nimaga bog'liq?

24. Shisha elektrodning potensiometrik usulda qo'llanilishini aytib bering.

25. Qanday elektrod ion-selektiv elektrod deyiladi?

26. Normal vodorod elektrodning tuzilish sxemasini aytib bering.

27. Shisha va kumush xloridli elektrodning tuzilish sxemalarini keltiring.

28. Potensiometriyada qanday asboblari ishlatiladi? Ularning qismlarini aytib bering.

29. Kompensatsiya qilinmaydigan usul bilan potentsiallarni o'lchash asbobining sxemasini chizing.

30. Potensiometrik titrlash asbobining prinsipial sxemasini keltiring.

31. pH-metr, pH-340 asbobida ishlash texnikasini aytib bering.

32. Potensiometrik usulda eritma pH ini aniqlash nimaga asoslangan? Aniqlash usulini aytib bering.

33. Qanday hollarda ionlar aralashmasini cho'ktirish usulida titrlash mumkin?

34. Standart, real potentsiallar nima va ularning qiymatlari qanday omillarga bog'liq bo'ladi?

35. Tegishli elektrod juftlarining nomini ayting va ularning quyidagi reaksiyalardan foydalanib potensiometrik titrlash uchun ishlatilishiga misollar keltiring:

- a) kislota-asosli titrlash reaksiyalari;
- b) cho'ktirish reaksiyalari;
- d) kompleks hosil qilish reaksiyalari;
- e) oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

36. Suvsiz muhitda potensiometrlik titrlashning mohiyati, afzallik va kamchiliklari nimalardan iborat?

4.3. Konduktometriya

Usulning mohiyati va tasnifi. Konduktometrik analiz usuli tekshiriladigan eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan. Elektrolit eritmasida musbat va manfiy zaryadlangan ionlar bo'lishi sababli eritma elektr tokini o'tkazadi. Elektrolizning oldini olish uchun eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashda o'zgaruvchan tok qo'llaniladi. Elektr o'tkazuvchanlik modda tabiatiga, erituvchining konsentratsiyasiga va b. omillarga bog'liq bo'ladi. Shu sababli elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash yo'li bilan tekshiriladigan eritmada har xil modda va birikmalar miqdorini aniqlash mumkin.

Elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash prinsipiga ko'ra konduktometriya quyidagi turlarga bo'linadi:

1. Bevosita konduktometriya — tekshiriladigan alohida modda eritmasining elektr o'tkazuvchanligini bevosita o'lchashga asoslangan.

2. Konduktometrik titrlash titrant bilan aniqlanadigan moddaning o'zaro ta'sirlanish jarayonida elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishini o'lchashga asoslangan. Bunda moddaning miqdori haqida titrlash egri chizig'ining burilishiga qarab fikr yuritiladi. Egri chiziq solishtirma elektr o'tkazuvchanlik — qo'shiladigan elektrolitning miqdori koordinatalar sistemasida yasaladi.

3. Xronokonduktometrik titrlash moddaning miqdorini titrlash vaqti bo'yicha aniqlashga asoslangan. Titrlash egri chizig'i registrator vositasida diagramma qog'ozida avtomatik qayd qilinadi.

Konduktometriya usulida reaksiyalar turiga qarab analiz usullari turlicha bo'ladi: a) kislota-asosli (neytrallashtirish) usuli, b) cho'kirtirish usuli; d) kompleks hosil qilish usul; e) oksidlanish-qaytarish usuli va boshqalar.

Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik. Har bir elektrolit eritmasining aniq muayyan qarshiligi bo'ladi. Qarshilikning teskari qiymati **elektr o'tkazuvchanlik** deyiladi:

$$W = \frac{1}{R}$$

Bu yerda R – eritma qarshiligi, Om ; W – eritmaning elektr o'tkazuvchanligi, Om^{-1} .

Eritmaning qarshiligi eritmaga botirilgan elektrodlar orasidagi masofaga to'g'ri va ularning sathi S ga teskari mutanosibdir:

$$R = \rho \frac{1}{S}$$

Bunda ρ – proporsionallik koeffitsienti, solishtirma qarshilik deyiladi. Agar $l=1 \text{ sm}$, $S=1 \text{ sm}^2$ bo'lsa, unda $\rho=R$, ya'ni elektrodlar orasidagi masofa 1 sm va ularning sathi 1 sm^2 bo'lganda eritmaning solishtirma qarshiligi uning qarshiligiga teng.

Eritmaning elektr o'tkazuvchanligi solishtirma yoki ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bilan ham belgilanadi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik H^{-} solishtirma qarshilikka teskari qiymat:

$$H = \frac{1}{\rho}$$

H ning o'lchov birligi SI sistemasida simens $\text{sm} \cdot \text{m}^{-1}$ yoki $(\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1})$ bilan ifodalanadi.

Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligini erigan moddaning gramm-ekvivalent soni bilan hisoblash qulay, shuning uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tushunchasi kiritilgan. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ tarkibida 1 kg-ekv modda bo'lgan eritmani ikkita parallel elektrodlar 1 m masofa oralig'ida joylashtirilgandagi elektr o'tkazuvchanlikka teng bo'ladi. Uning birligi SI sistemasida $\text{sm} \cdot \text{sm}^2/\text{kg-ekv}^{-1}$ yoki $\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{ekv}^{-1}$.

Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklar o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$\lambda = (1000/C) \cdot H$$

Bu yerda C – eritmaning konsentratsiyasi, kg/ekv/m^{-3} , g-ekv/l . Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi λ eritmadagi ionlar miqdoriga va ularning harakatchanligiga bog'liq.

Ionning miqdori modda molekulasining ionlanish darajasi bilan aniqlanadi. Ionning harakatchanligi eritmadagi musbat va manfiy ionlarning yig'indisidan iborat.

Bu bog'lanish tenglama orqali ifodalansa:

$$\lambda^{\circ} = \lambda_{(+)}^{\circ} + \lambda_{(-)}^{\circ}$$

Bu yerda λ° – elektrolitning cheksiz suyultirilgandagi ($\alpha=1$) ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi:

$$\lambda = \lambda^{\circ} - \alpha\sqrt{c}$$

Suvdagi eritmada ionlarning harakatchanlik qiymati xona haroratida $3,0-7,0 \text{ sm} \cdot \text{m}^2/\text{kg-ekv}^{-1}$ orasida bo'ladi, lekin H^{+} va OH^{-} ionlarining qiymati bularga qaraganda ko'proq: $\lambda^{\circ}(\text{H}^{+}) = 35,0 : \lambda^{\circ}(\text{OH}^{-}) = 19,9 \text{ sm} \cdot \text{m}^2/\text{kg-ekv}^{-1}$

Yuqoridagi tenglamadan foydalanib eritmaning konsentratsiyasini aniqlash mumkin. Odatda, ionlarning harakatchanlik qiymati bir-biriga yaqin bo'lgani uchun konduktometrik ma'lumot – eritmada ionlarning umumiy konsentratsiyasi haqida ma'lumot beradi. Konduktometrik analiz kimyoviy analizda muhim qiymatlar: elektrolitlarning dissotsilanish konstantasini, kompleks birikmalarining tarkibi va barqarorlik konstantasini, qiyin eriydigan elektrolitlarning eruvchanlik ko'paytmasi qiymatlarini aniqlash uchun qo'llaniladi.

4.4. Fizik-kimyoviy analizning optik usullari

4.4.1. Spektral analiz

Spektral analiz usuli tekshiriladigan moddaning atomi yoki molekulasi elektromagnit nurni chiqarish hodisasidan foydalanishga yoki bu nurning ular bilan o'zaro ta'sirlanishiga (ko'proq nurning yutilishiga) asoslangan.

Analizning spektral usullari guruhiga quyidagilar kiradi: emission spektral analiz – tekshiriluvchi modda nurlarining emission spektrlarini (nur tarqatish yoki nurlanish spektrlarini) o'rganishga asoslangan fizikaviy usullar. Bu nurlar kuchli qo'zg'atuvchi manbalar (elektr yoyi, yuqori voltli uchqun) ta'sirida hosil bo'lali. Bu usul moddaning element tarkibini – ayni modda tarkibiga qanday elementlar kirganligini aniqlashga imkon beradi.

Alanga spektrofotometriyasi yoki **alanga fotometriyasi** emission spektral analizning bir turi bo'lib, tekshirilayotgan modda elementlarining zaifroq qo'zg'atish manbalari ta'sirida hosil bo'luvchi emission spektrlarini tekshirishga asoslangan. Bu usul tekshiriluv-

chi namunada, asosan, ishqoriy va ishqoriy — yer metallar, shuningdek, galliy, indiy, talliy, qoʻrgʻoshin, marganes, mis singari metallarning miqdori haqida fikr yuritishga imkon beradi.

Atom-adsorbsion spektrofotometrik analiz usuli alanga gazlarida metall erkin atomlarining shu elementga xos toʻlqin uzunligidagi yorugʻlik energiyasini yutishiga asoslangan. Bu usulda emission alanga fotometriyasi usulida aniqlab boʻlmaydigan surma, vismut, selen, rux, simob kabi elementlarni aniqlash mumkin.

Adsorbsion spektroskopiya moddalarning har biriga xos boʻlgan yutish spektrlarini oʻrganishga asoslangan. U quyidagi usullarga boʻlinadi:

Spektrofotometrik usul spektrning ultrabinafsha, koʻrinuvchi va infraqizil sohalarida muayyan toʻlqin uzunlikda yorugʻlik yutilishini oʻlchashga asoslangan.

Fotokolorimetrik usul spektrning koʻrinuvchi sohasida nur yutilishini yoki yutilish spektrini aniqlashga asoslangan. Analizning lyuminessent yoki fluoressent usulida moddalar ultrabinafsha nurlar bilan nurlantirilganda ulardan tarqaluvchi koʻrinuvchi nurlarning intensivligi (fluoressensiya) aniqlanadi.

Turbodimetriya rangsiz suspenziyaning qattiq zarrachalariga yutiladigan nurning intensivligini oʻlchashga asoslangan.

Nefelometriya suspenziyaning qattiq zarrachalari tomonidan qaytarilgan yoki sochilgan nurning intensivligini oʻlchashga asoslangan.

Sindirish koeffitsientini oʻlchashga asoslangan **refraktometrik usul**, qutblanish tekisligining aylanishini oʻrganishga asoslangan **polyarometrik usullar** ham optik analiz usullariga kiradi.

4.4.2. Molekular-absorbsion spektroskopiya

Analizning molekular-absorbsion spektroskopiya usullari elektromagnit nurlanishning optik qismini moddalarning molekularlari (yoki ionlari) tomonidan yutilishini oʻlchashga asoslangan.

Kvant nur — $h\nu$ ning yutilishida zarrachalar juda yuqori energetik holatga oʻtadi. Agar emission spektroskopiyada atom yoki ionlar qoʻzgalgandagi nurlanishga eʼtibor berilgan boʻlsa, absorbsion spektroskopiya usulida kvant nurni tanlab yutish jarayoniga eʼtibor beriladi.

Optik diapazon sohasiga, o'lchash usuliga, o'lchanuvchi nurlanish dastasining kengligiga qarab molekular-absorbsion usullar quyidagilarga bo'linadi: kolorimetriya, fotokolorimetriya, spektrofotometriya va boshqalar.

Kolorimetriya so'zi ikkita lotin so'zidan kelib chiqqan bo'lib, *color* — rang, *metreo* — o'lchash, ya'ni rang intensivligini o'lchash ma'nosini bildiradi. Kolorimetrik analiz usulida aniqlanishi zarur bo'lgan komponent biror reaktiv bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida eritmada rangli birikmaga aylanadi. Hosil bo'lgan rangning intensivligi (och-to'qligi)dan foydalanib aniqlanayotgan komponentlarning miqdori to'g'risida xulosa qilinadi. Bu usul tekshirilayotgan modda tomonidan to'lqin uzunligi qat'iy aniq biror songa teng bo'lgan nurlarning yutilishiga asoslanadi.

Har xil turdagi nurlanishning to'lqin uzunligi ham har xil bo'ladi. Agar nurlanish faqat bir to'lqin uzunligida xarakterlansa, u **monoxromatik nurlanish** deb ataladi. Bir qancha to'lqin uzunligidan iborat nurlanish **polixromatik** deyilib, u hosil qiluvchi nurlarga ajralishi mumkin.

Kolorimetrik analiz usuli tekshirilayotgan eritma rangining intensivligini ma'lum konsentratsiyali standart eritma rangining intensivligi bilan vizual taqqoslashga asoslangan; (**rotokolorimetriya** tekshirilayotgan rangli eritma rangining intensivligini rangli standart eritma rangining intensivligi bilan fotoelektrik usulda taqqoslashga asoslangan; **spektrofotometriya** yutish spektrlarini aniqlashga yoki tekshirilayotgan modda yutish egri chizig'ining maksimumiga mos keladigan qat'iy aniq to'lqin uzunligidagi yorug'likning yutilishini o'lchashga asoslangan usul. To'lqin uzunligiga bog'liq ravishda spektrofotometriya spektrning ultrabinafsha (UB), ko'rinuvchi (K) va infraqizil (IQ) sohalaridagi spektrofotometriyaga bo'linadi.

Molekular yutish spektrlarining kelib chiqishi. Emission spektrlar modda molekullari alohida atomlar va ionlarga parchalanadigan yuqori haroratlarda olinadi. Nurlanish spektrlarida parchalanmagan zarrachalarning molekular dastalari kam bo'lishiga qaramay, bu spektrlar, asosan, atom va ionlarning spektrlaridir hamda namunaning elementar tarkibini aniqlash uchun foydalaniladi.

Yutish spektrini olish uchun moddani yorug'lik manbayiga kiritish kerak emas, bu yerda u yuqori harorat ta'sirida parcha-

lanib ketishi mumkin. Spektrdagi chiziqlarning dastalari modda molekulalarining odatdagi sharoitda bo'ladigan quyi darajalaridan qo'zg'atilgan holatga o'tishiga mos keladi. Shu sababli emission spektrlardan farq qilib, yutish spektrlari moddaning molekular tuzilishi orqali aniqlanadi va absorbsion analiz, asosan, molekular analiz hisoblanadi. Lekin keyingi vaqtlarda yutish spektrlaridan atom analizi uchun foydalanish usuli paydo bo'ldi. (Atom-emission analizga qarang.)

Molekulyar spektrlar atom spektrlariga nisbatan ancha murakkabroq va turli-tuman bo'ladi, chunki molekulalarning tuzilishi atom tuzilishiga qaraganda ancha murakkabroqdir. Molekular spektrlarning hosil bo'lishi va tuzilishini tushunib olish uchun molekulalar ortiqcha energiya yutganda qanday ichki o'zgarishlar sodir bo'lishi mumkinligini aniqlab olish zarur. Atomlar qo'zg'atilganda qo'shimcha energiya elektronlar harakatini o'zgartirish uchun sarflanadi. Xuddi shuningdek, molekulalarda ham elektron energetik darajalar bo'ladi. Bu darajalar tashqi elektronlarning qo'zg'atilganda yadrodan uzoqroq orbitalarga o'tishi bilan bog'liq. Ular tabiati jihatidan atomlarning energetik darajalaridan farq qilmaydi.

Agar ma'lum to'lqin uzunligidagi nurlanish moddadan yutilmay o'tsa, bunda modda molekulalarining energetik holatlari o'zgarmay qolaveradi. Ammo agar nurlanish, ya'ni nur energiyasi yutilsa, bu energiya faqat ichki harakat uchun sarflanadi, bunda atom yoki molekulaning og'irlik markazi harakatsiz qoladi. Atomlarda faqat elektronlarga ichki harakatda bo'ladi. Molekulalarda esa bundan tashqari alohida atomlarning muvozanat holati yaqinida tebranishi va butun molekula o'z o'qi atrofida aylanishi mumkin.

Barcha bu harakatlar energiyaning elektron, tebranma, aylanma darajalari hosil bo'lishiga olib keladi. Zarrachaning massasi qancha katta bo'lsa, unga bog'liq bo'lgan to'lqin shuncha qisqa va ikkita qo'shni darajalarning energiyalari orasidagi farq kichkina bo'ladi. Demak, aylanma harakatlanish darajalari bir-biriga juda yaqin bo'lib, ularning bir-biriga o'tishi uchun kam energiya talab qilinadi. Tebranma harakatlanish darajalari oralarida energiya farqi anchagina katta bo'ladi, chunki bunday harakatlanishda alohida atomlar yoki molekulalari eng kichik qismlari ishtirok etadi.

Molekulalarda elektron darajalarning biridan ikkinchisiga o'tish uchun atomlardagi singari ko'p energiya talab qilinadi.

Molekulaning aylanma holatini o'zgartirish uchun juda oz energiya zarur bo'ladi va u bir vaqtning o'zida tebranma harakatni, ayniqsa, elektron o'tishini ta'minlash uchun mutlaqo ozlik qiladi. Shu sababli faqat aylanish spektrlarini, ya'ni molekulalar aylanish tezligining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan spektrlarnigina olish mumkin. Sof tebranish spektrlarini olishning iloji bo'lmaydi, chunki tebranish darajalarini qo'zg'atish vaqtida molekulalarning aylanish tezliklari ham o'zgarib qoladi. Shu sababli amalda tebranish-aylanish spektrlari bilan ish yuritiladi.

Sof elektron spektrlarni mutlaqo olib bo'lmaydi. Elektronlar bir pog'onadan ikkinchisiga o'tishida molekulaning tebranma va aylanma holatlari o'zgaradi va uchala harakat turining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan spektrlar kuzatiladi.

Demak, nur kvantlari yutilganida zarrachaning ichki energiyasi ko'payadi, bu energiya zarrachaning aylanish energiyasi, atomlarning tebranish energiyalari va elektronlar harakatining energiyalaridan tashkil topadi:

$$E = E_{ay} + E_{tebr} + E_{el}$$

Bunda E_{ay} — aylanish energiyasi, E_{tebr} — tebranish energiyasi, E_{el} — elektron energiyasi.

Molekula ichki energiyasining har bir turi kvant xossasiga ega va ma'lum energetik holatlarning yig'indisi tarzida yoki tegishli kvant sonlari orqali tavsiflanishi mumkin.

Aylanish spektrlari. Molekulaning aylanish tezligi ortishi bilan uning ichki energiyasi ortadi va darajalar orasidagi masofa ham ko'payadi. Molekulani birinchi daraja E_1 dan ikkinchisiga o'tkazish uchun E_1 ga nisbatan ikki baravar ko'proq energiya talab etiladi. Ikkinchi darajadan uchinchisiga o'tkazish uchun esa E_1 ga nisbatan uch baravar ko'proq energiya talab etiladi va h.k. Shunday qilib, qo'shni darajalar orasidagi energiya farqi aylanish kvant sonining ortishi bilan tezda ortib boradi:

$$E_0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2(2E_1) \rightarrow E_3(3E_1) \rightarrow E_4(4E_1)$$

Aylanish darajalari orasidagi energiya farqi juda kichkina bo'ladi, shuning uchun hatto xona haroratida ham molekulalar

bir-biri bilan to'qnashganidagi kinetik energiya ularning aylanish darajalarini qo'zg'atishga kifoya qiladi. Shunday qilib, oddiy haroratda ko'pchilik molekulalar turlicha tezlikda aylanma harakat qiladi. Molekulaning pastroq aylanish darajalarga o'z-o'zidan o'tishi va fotonlar ajratishi kamdan kam sodir bo'ladi va nurlanish spektrlarini olishning imkoniyati bo'lmaydi. Molekulalarning aylanish tezligi, odatda, ular to'qnashganidagina o'zgaradi. Ammo molekula foton yutib, yuqoriroq aylanish darajasiga o'tishi mumkin. Buning uchun foton energiyasi ikki aylanish darajalari energiyalarining farqiga teng bo'lishi lozim.

Aylanish spektrlarini gaz holatdagi moddalarda kuzatish mumkin. Suyuq va qattiq jismlarda molekulalararo bog'lanish mavjudligi tufayli molekulalar mutlaqo aylanmaydi yoki aylanishi juda kamaygan bo'ladi. Aylanish darajalari bir-biridan katta farq qilib, aniq spektr olishning iloji bo'lmaydi.

Tekshiriluvchi modda molekulasini parchalamay gazzimon holatga o'tkazish va spektrning uzoq infraqizil sohasida ishlash qiyinligi aylanma spektrlardan foydalanishni juda cheklab qo'yadi. Keyingi vaqtlarda mikroto'lqinlar sohasida aylanma spektrlarni radiotexnik usullar bilan olish imkoniyati (radiospektroskopiya) paydo bo'lganligi munosabati bilan ulardan foydalanish birmuncha kengaydi.

Tebranma spektrlar. Qo'zg'atilmagan molekulada barcha atomlar bir-biriga nisbatan ma'lum holatni egallab turadi va bu holat sistemaning eng kichik potensial energiyasiga mos keladi. Ikki atomli molekulada oddiy holatda energiya eng kam bo'ladi. Agar molekulaga uning kimyoviy bog'lanish energiyasi E_{kim} dan kamroq qo'shimcha energiya berilsa, uning atomlari muvozanat holati atrofida tebranadi. Bunda molekulaga qancha ko'p qo'shimcha energiya berilgan bo'lsa, tebranish amplitudasi shuncha katta bo'ladi.

Molekulani qo'zg'atilmagan holatdan eng yaqin tebranish darajasiga va birinchi darajadan ikkinchisiga o'tkazish uchun taxminan bir xil energiya talab etiladi. Hatto eng yaqin tebranma harakatlarni qo'zg'atish uchun zaruriy energiya ham molekulalarning xona haroratidagi kinetik energiyasidan ancha katta bo'ladi. Shuning uchun oddiy sharoitlarda ko'pchilik molekulalar eng past tebranish darajasida bo'ladi.

Dipol momentiga ega bo'lgan molekula fotonni yutib, yuqoriroq tebranish darajasiga o'tishi mumkin. Tebranish darajalarida o'tish qoidasi kvant soni faqat bir birlikka o'zgarishini talab qiladi, ya'ni faqat eng yaqin qo'zg'algan darajaga o'tishi mumkin. Tebranish spektrlarini olish ham ancha qiyin.

Shuni ta'kidlash kerakki, barcha molekularlar ham tebranish infraqizil spektrlariga ega bo'lavermaydi. Tebranganida dipol momentlari o'zgaradigan molekulalardagina bunday spektrlar bo'ladi. Masalan, IQ spektrlari HCl, HBr kabi molekularlar hosil qiladi. Ammo bir xil atomlardan tashkil topgan H_2 , O_2 singari molekularlarda tebranishning IQ spektrlari hosil bo'lmaydi.

Ikki atomli molekularlarda tebranish yoki tebranish-aylanish spektrlarining nisbatan sodda bo'lishiga sabab shuki, ular faqat yadrolarni biriktiruvchi chiziq bo'ylab tebranadi. Bunday molekularlarda tebranishning faqat bir turi — valentli tebranish bo'lishi mumkin, bunda kovalent bog'lanishli atomlar orasidagi masofa o'zgaradi.

Ko'p atomli molekulada atomlarning hammasi tebranadi. N ta atomlardan tashkil topgan chiziqsiz molekulada tebranish erkinlik darajalarining soni $3N - 6$ ga teng bo'ladi, chiziqlisida esa $3N - 5$ ga teng, chunki ularda bitta tebranish erkinlik darajasi yetishmaydi.

Tebranishlar, odatda, **valentli tebranish** hamda **valentsiz tebranishga**, ya'ni **deformatsion tebranishga** ajratiladi. Murakkab molekularlarda atomlarning faqat kichik guruhdari ishtirokidagi tebranishlarni ham ko'rsatish mumkin. Bunday tebranishlarning chiziqlari ma'lum guruhlariga xos bo'lib, molekulaning shu turdagi tebranishlarda ishtirok etmaydigan asosiy qismining tuzilishi o'zgarganida ham tebranish chastotalari kam o'zgaradi. Masalan, murakkab molekularlarda uglerod, kislorod yoki azot bilan bog'langan yengil vodorod atomining valentli va deformatsion tebranishlari og'irroq atomlarning holatiga kam ta'sir ko'rsatadi. Shu vodorod atomi bilan valentli bog'lanmagan uzoqroqdagi atomlar uning tebranishiga yana ham kamroq ta'sir etadi. Shu sababdan kimyoviy birikmalarning yutish spektrlarida C—H, O—H, H—H bog'lari mavjudligini ularning valentli yoki deformatsion tebranish chiziqlariga qarab aniqlash va ularni bir-biridan

farqlash oson. Ularning massalari va vodorod atomi bilan bog'lanish kuchlari har xil bo'lgani sababli chastotalari ham turlicha bo'ladi. Bundan tashqari chastotalarining ozgina siljiganiga qarab uglerod, kislorod va azot boshqa qanday atomlar bilan bog'langanligini ham aniqlash mumkin.

Tebranish spektrlaridagi yutilish chiziqlarining intensivligi, asosan, bog'lanishning dipol momentiga bog'liq. Masalan, faqat kichik dipol momentli C—C va C—H bog'lanishlari bo'ladigan to'yingan uglevodorodlar uchun ko'pchilik chiziqlarning intensivligi katta bo'lmaydi.

Elektron spektrlar. Atomlardagi singari molekulalarda ham tashqi elektronlar yuqoriroq energetik pog'onalarga o'tishi mumkin. Molekulalarning spektrlari atomlarnikidan ikkita muhim jihatdan farqlanadi. Birinchidan, molekulalarda elektronlar atomlardagiga qaraganda boshqacha holatda bo'ladi, chunki ayni shu elektronlar kimyoviy bog'lanishni hosil qilishda ishtirok etadi. Ikkinchidan, har bir elektron pog'ona ko'p sonli oddiy pog'onachalarga parchalanadi. Oddiy pog'onachalar guruhiga bir xil elektron holati, ammo molekula tebranma va aylanma harakatining turlicha energiyasi mos keladi. Elektronning o'tishi ikkita oddiy pog'onachalar orasida sodir bo'ladi. Bu esa tebranish spektrlaridagi kabi chiziqlar hosil bo'lishiga olib keladi. Elektron spektrlardagi chiziqlar murakkabroq, tebranma va aylanma tuzilishga ega bo'ladi, xolos.

Tebranish spektrlari singari elektron spektrlarni ham har qanday agregat holatdagi moddalar uchun olish mumkin. Gazsimon moddalar bilan ishlanganda, odatda, tebranma va aylanma tuzilishdagi chiziqlar yaqqol ko'rinadi.

Suyuq va qattiq moddalar bilan ishlanganda elektron chiziqlarning aylanma tuzilishi yo'qoladi, tebranma tuzilishi esa qisman saqlanib qoladi. Elektronlar o'tishida molekula saqlanib qolgan hollarda aniq ifodalangan tuzilishli yutish chiziqlari hosil bo'ladi.

Molekuladagi tashqi elektronlar faqat ikkita atom bilan bog'langan bo'lib, ularning orasida kimyoviy bog'lanish hosil qiladi. Bunday elektronlar bilan bog'langan atomlarning har bir jufti muayyan yutish spektriga ega bo'ladi. Bu spektr tarkibi ushbu atomlar jufti kiradigan va ularning bog'lanish xususiyati hamda kuchi o'zgaraydigan barcha birikmalarda saqlanib qoladi.

Ikkita bir xil yoki turlicha atom guruhleri o'zaro kuchli ta'sirlashganida har bir guruhning darajalari o'zgaradi va ularga o'z darajalariga ega bo'lgan yangi murakkab guruh tarzida qarash kerak.

Alohida atom guruhlarining o'zaro ta'siri ularning kimyoviy xossalari o'zgarishiga olib keladi. Ayni moddadagi alohida atom guruhlarining kimyoviy xossalari qancha kuchli o'zgargan bo'lsa, ularning odatdagi spektrlari ham shuncha kuchli o'zgargan bo'ladi.

O'zgarmas spektrli oddiy va murakkab atom guruhleri, ayniqsa, ularning yutish chiziqlari ko'rinuvchi sohada bo'lib, modda turli rangga kirigadigan bo'lsa, bunday atomlar guruhleri **xromoforlar** deb ataladi.

Xromoforlar spektrlaridagi chiziqlarning holati va intensivligi o'zaro ta'sir bo'lmaganidagina doimiyligicha qoladi. Bu jihatdan elektron spektrlar ma'lum atom guruhlarini aniqlash uchun tebranma spektrlarga nisbatan noqulayroqdir. Elektron yutish chiziqlarining intensivligi, odatda, tebranmalarnikiga nisbatan ancha katta bo'ladi.

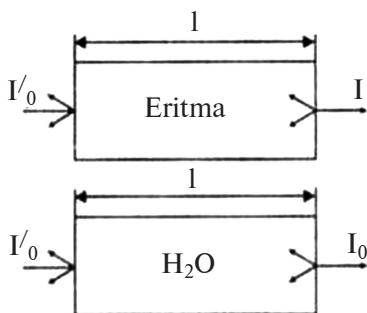
Yutish chiziqlarining intensivligi. Analitik maqsadlar uchun moddalarning ultrabinafsha, ko'rinuvchi va yaqin infraqizil sohalaridagi yutish spektrlaridan keng foydalaniladi. Bu spektrlarning paydo bo'lishi elektron va tebranma o'tishlar bilan bog'liq bo'ladi. Odatda, yutish spektrlari xona haroratida — barcha molekularlar qo'zg'atilmagan tebranma va elektron holatda bo'ladigan haroratda olinadi. Shuning uchun fotonni yutish va qo'zg'atilgan holatga o'tish ehtimoli faqat molekulaning xossalari — dipol momentining qiymatlariga va tanlash qoidalariga rioya qilinishiga bog'liq bo'ladi. Bunday o'tish qancha ko'p sodir bo'lsa, ayni to'lqin uzunligidagi nur shuncha kuchliroq yutiladi va yutilish intensivligi kattaroq bo'ladi.

Nur dastasining intensivligi odatdagidek katta bo'lmaganida fotonlarni yutgan va qo'zg'atilgan holatdagi molekularlar soni juda kam bo'ladi. Shu sababli namunadagi qo'zg'atilmagan molekularlar soni o'zgarmay qoladi, deyish mumkin. Bu faqat moddaning konsentratsiyasiga bog'liq. Demak, yutish spektrlarida chiziqlarning intensivligi bilan analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik nurlanish spektridagi chiziqlar intensivligining konsentratsiyaga bog'liqligiga qaraganda ancha

yaxshi ifodalangan va barqaror bo'ladi, chunki yorug'likni yutuvchi qo'zg'atilmagan molekulalar soni faqat boshlang'ich namunadagi moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

4.4.3. Nur yutishning asosiy qonuni (Buger—Lambert—Ber qonuni)

Atom, ion yoki molekula nur kvantini yutib, yuqoriroq energetik holatga o'tadi. Odatda, bu asosiy, qo'zg'atilmagan pog'onadan yuqoriroq pog'onalardan biriga, ko'pincha birinchi qo'zg'atilish pog'onasiga o'tishdir. Nurning modda qatlamidan o'tishida yutishi natijasida nurlanish intensivligi kamayadi va nur yutuvchi moddaning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, intensivlik shuncha kamayadi.



29-rasm. Yorug'lik nurining rangli eritma va erituvchi orqali o'tishi.

Buger—Lambert—Ber qonuni nur yutuvchi moddaning qatlamidan o'tgan yorug'lik intensivligining kamayishi bilan modda konsentratsiyasi va qatlamning qalinligi orasidagi bog'liqlikni ifodalaydi. Nurning aks etishi va tarqalishi hisobiga isrof bo'lishini e'tiborga olish uchun tekshiriluvchi eritma va toza erituvchidan o'tgan yorug'lik intensivligi taqqoslanadi (29-rasm).

Bir xil materialdan tayyorlangan kyuvetalarda bir xil erituvchinig o'zi bir xil qalinlikda bo'lganda nurning aks etishi va sochilishidagi isroflar deyarli bir xil bo'ladi. Bunda ikkala dastada yorug'lik intensivligining kamayishi modda konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Eritmadan o'tgan yorug'lik intensivligining kamayishi **o'tkazish koeffitsienti** (yoki to'g'ridan to'g'ri o'tkazish) deyiladi va T bilan belgilanadi:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Bu yerda I , I_0 — eritmaga tushayotgan va eritmadan o'tgan yorug'lik intensivligi.

Eritma rangining intensivligi bilan undagi rangli ion (yoki modda) miqdori orasidagi bog‘lanish Buger–Lambert–Ber qonuni bilan ifodalanadi. Bu qonunning tenglamasi quyidagicha:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

ε – yorug‘likning yutilish koeffitsienti, o‘zgarmas kattalik;

c – tekshirilayotgan eritmaning molyar konsentratsiyasi;

l – yorug‘likni yutuvchi eritma qatlamining qalinligi, sm.

Buger–Lambert–Ber qonunining fizik ma’nosi quyidagicha:

Eritmalarning rangi bir xil bo‘lsa va ularning konsentratsiyalari hamda qavatlarining qalinliklari o‘zaro teng bo‘lsa, ikkala eritmaga tushayotgan yorug‘likning teng qismlari yutiladi, ya’ni yorug‘lik yutilishi bir xil bo‘ladi.

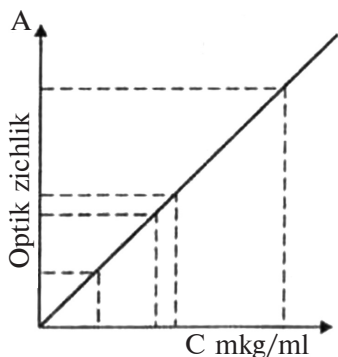
Yuqoridagi tenglama logarifmlansa va uning ishorasi teskarisiga o‘zgartirilsa, quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = -\varepsilon \cdot c \cdot l \text{ yoki } \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Keyingi formulaning chap tomonidagi $\lg \frac{I}{I_0}$ ifoda **eritmaning**

optik zichligi deyiladi, A harfi bilan belgilanadi. Demak, eritmaning optik zichligi uning konsentratsiyasiga va qatlam qalinligiga to‘g‘ri mutanosib bo‘ladi, ya’ni ushbu modda eritmasi qatlami qalinligi bir xil bo‘lganda eritmada rangli moddaning miqdori qancha ko‘p bo‘lsa, uning optik zichligi shuncha katta bo‘ladi. Aksincha, rangli moddaning konsentratsiyasi bir xil bo‘lganida eritmaning optik zichligi uning qatlamining qalinligiga bog‘liq bo‘ladi. Bundan quyidagi xulosaga kelish mumkin: **agar bitta rangli modda ikkita eritmasining konsentratsiyasi turlicha bo‘lsa, ularning qatlamlari qalinliklarini eritmalarning konsentratsiyalariga teskari mutanosib ravishda o‘zgartirish natijasida bu eritmalar rangining bir xil intensivligiga erishiladi.** Shunday qilib, rangli eritmaning konsentratsiyasi c ni aniqlash uchun uning optik zichligi A ni o‘lchash kerak ekan. Optik zichlikni o‘lchash uchun esa yorug‘lik oqimining intensivligini aniqlash kerak.

Absorbsion spektroskopiyada modda konsentratsiyasi, odatda, bir litrdagi mollar soni bilan (molyar konsentratsiya), qatlam qa-



30-rasm. Optik zichlikning modda konsentratsiyasiga bog'liqligi.

linligi esa santimetrlarda o'lchana-di. e – molyar yutish koeffitsienti; uning qiymati har bir yutish chizig'i uchun doimiy bo'lib, faqat mod-daning tabiatiga bog'liq bo'ladi va reaksiyaning sezgirlikini tavsiflaydi; $Hl = 1$ sm va c mol/l bo'lganida $A = \varepsilon$ bo'ladi. Demak, molyar yutish koeffitsienti qatlam qalinligi 1 sm bo'lganida bir molyar erit-maning optik zichligiga teng.

Buger—Lambert—Ber qonunidan foydalanish shartlari va cheklanishlar.

$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ tenglamaga binoan optik zichlikning konsentratsiyaga bog'liqligi grafik jihatdan koordinata boshidan boshlanuvchi to'g'ri chiziq shaklida ifodalanadi (30-rasm).

Buger—Lambert—Ber qonuni faqat suyultirilgan eritmalar uchun ma'lum sharoitda mutlaq to'g'ri keladi. Bu shartlar qu-yidagilardan iborat:

1. Bu qonun monoxromatik nurdan foydalanilganda to'g'ri nati-jalar beradi. Bunda (1) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

Bu yerdagi λ , A va ε ning qiymatlari to'liq uzunligi λ bo'lgan monoxromatik nurlanishga daxldorligini ko'rsatadi.

2. Eritmada begona elektrolitlarning bo'lishi tekshirilayotgan eritmadagi molekullarning deformatsiyalanishini yuzaga keltiri-shi mumkin. Natijada ushbu birikmalarning yorug'lik yutishi o'zgaradi.

3. Yorug'lik yutilishiga gidroliz, kompleks hosil bo'lishi, oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi, molekullarning tautomer o'zgarish-lari, solvatlanish kabi omillar ta'sir ko'rsatadi. Bu hodisalarning barchasi eritmaning pH iga bog'liq ravishda sodir bo'ladi.

4. O'lchashlar vaqtida harorat juda bo'lmaganida bir necha gradus chegarasida doimiy saqlanib qolishi kerak.

Buger—Lambert—Ber qonunidan chetlanish asboblarga, te-gishli omillarga ham bog'liq bo'ladi. Ular yorug'lik oqimining

yetarli darajada monoxromatik bo'lmisligi bilan bog'liq bo'lib, ko'pincha fotoelektrokolorimetrlarda ishlanganda kuzatiladi. Bunday asboblarda monoxromatlashga yordam beradigan yorug'lik filtrlari muayyan to'liq uzunliklari oralig'idagi nurlanishni o'tkazadi. To'liq uzunligining anchagina keng oraliqlarida nurlanishni o'tkazuvchi odatdagi yorug'lik filtrlari ishlatilganida o'lchash natijasi integrat yutishga taalluqli bo'ladi. Yutuvchi moddaning konsentratsiyasi ortib borgan sari yutish chizig'ining konturi yoki spektr ma'lum qismining konturi o'zgarishi mumkin. Shuning uchun ayni qismga mos keluvchi to'liq uzunligi oralig'ida o'lchangan yutilish konsentratsiya ortishiga to'la mutanosib bo'lmaydi. Bunday hodisalar ko'pincha sariq rangli eritmalarida va eski turdagi asboblarda ishlatilganda sodir bo'ladi.

4.4.4. Fotometrik reaksiyalarga qo'yiladigan talablar

Fotometriyada rangli birikmalar olish uchun qo'llaniladigan kimyoviy reaksiyalar qator talablarga javob berishi kerak:

1. Reaksiya natijasida rangli mahsulot hosil bo'lishi lozim. Bunga kompleks hosil qilishdan foydalanish, xromofor guruhlarni kiritish; oralab keluvchi π bog'lar miqdorini oshirish va boshqa usullar bilan erishiladi.

2. Fotometrik reaksiya mahsulotining tarkibi o'zgarmas bo'lishi kerak. Masalan, kompleks birikmalarning tarkibini barqaror etish uchun muhitning sharoiti, mo'l reagent, reaksiyani o'tkazishning optimal vaqti tanlanadi.

3. Fotometrik reaksiya mahsulotining rangi juda intensiv bo'lishi kerak. Fotometrik reaksiyalar uchun molyar yutish koefitsientlari 5000–10000 dan kam bo'lmagan mahsulotlar hosil qiladigan reaksiyalar yaroqlidir. Bu holda reaksiya nihoyatda sezgir bo'ladi.

4. Barcha fotometrik o'lchashlar mutlaqo bir xil sharoitlarda o'tkaziladi: zaruriy reagentlar tekshiriluvchi eritmaga ham, taqqoslash eritmasiga ham qo'shiladi va pH, harorat hamda eritmalar hajmi tenglashtirib turiladi.

5. Fotometrik reaksiyalar doimo kerakli yo'nalishda o'tishi kerak.

6. Fotometrik reaksiya tanlovchan va faqat muayyan komponent bilangina sodir bo'lishi lozim.

Fotometrik reaksiyalardan anorganik moddalar analizida ham, organik moddalarni tekshirishda ham keng ko‘lamda foydalaniladi.

Fotomefik analizning har qanday turida ham analitik shaklga yutilish spektrofotometrda ishlanganda optimal to‘lqin uzunligida va elektrokolorimetrda ishlanganda to‘lqin uzunliklarining optimal oralig‘ida aniqlanadi.

Amalda ishlatilishi. Analizning fotometrik va spektrofotometrik usullari D.I. Mendeleevning davriy jadvalidagi 50 dan ortiq elementni, asosan, metallarni aniqlashda ishlatiladi. Absorbsion spektroskopiya usullarida rudalar, minerallar va boshqa tabiiy obyektlar, boyituvchi va gidrometallurgiya korxonalarining qayta ishlash mahsulotlari analiz qilinadi. Bu usullardan sanoatning metallurgiya, elektronika, kimyo va boshqa tarmoqlarida, tibbiyotda, biologiyada juda samarali foydalaniladi. Ular atrof-muhitning ifloslanganlik darajasini nazorat qilishda ham katta ahamiyatga ega.

Absorbsion spektroskopiya usullari nihoyatda sezgir, tanlovchan va yetarli darajada aniqligi tufayli kam miqdordagi moddalarni analiz qilishda, ayniqsa, 10^{-5} – $10^{-6}\%$ miqdordagi qo‘shimchalarni aniqlashda ahamiyati katta. Murakkab namunalarni kimyoviy yo‘l bilan tarkibiy qismlarga oldindan ajratmay turib elementlarni aniqlashga imkon beruvchi ko‘pchilik fotometrik usullar tanlovchanligi tufayli ham muhim ahamiyatga ega. Bunda bitta elementni 15–20 ta begona elementlar ishtirokida aniqlash mumkin. Shuningdek, bitta aralashma tarkibidagi uch-to‘rtta elementni bitta reaktiv ta’sirida aniqlasa ham bo‘ladi (masalan, galogenlar aralashmasini kumush nitrat ta’sirida).

Oddiy, tezkor, aniq fotometrik analiz usullaridan ishlab chiqarishni nazorat qilishda, zavod va ilmiy-tadqiqot laboratoriyalarida keng foydalaniladi.

4.4.5. Amaliy mashg‘ulotlarga doir nazariy ma’lumotlar

Yorug‘lik filtrlari. Fotokolorimetrik analiz usulida sezgirlikni oshirish va aniq natija olish uchun fotometrlanayotgan rangli eritmaga yutilayotgan nurning eng katta qiymatini ishlatish maqsadga muvofiqdir. Ko‘zga ko‘rinadigan spektrlar sohasidan ma’lum bir to‘lqin uzunlikdagi nurlarni ajratib olish uchun nur yutuvchi

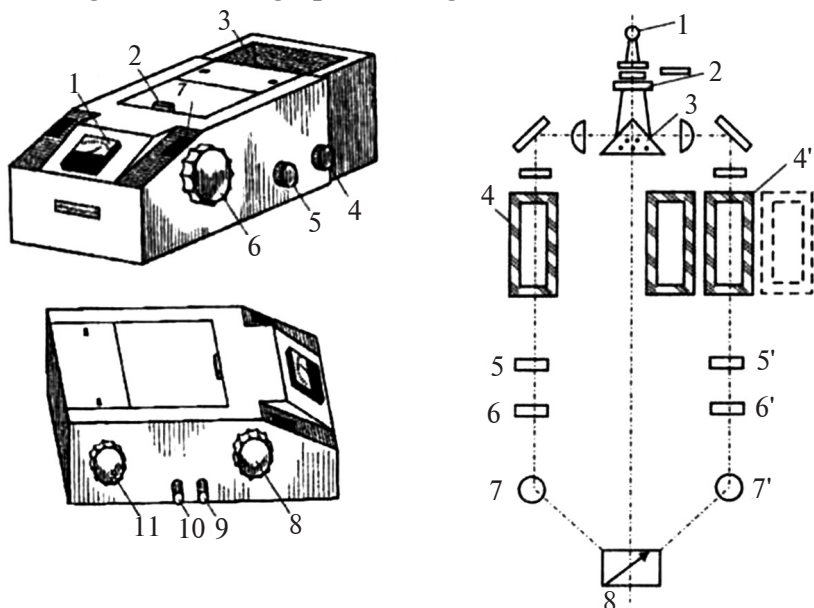
eritmalar oldiga yorug'lik oqimi yo'liga nur yutgichlar, ya'ni yorug'lik filtrlari o'rnatiladi. Nur filtrlari sifatida rangli shishalar va plyonkalar, rangli suyuqliklar va interferension nur filtrlari ishlatiladi.

Fotoelektrokolorimetrik analiz. Fotoelektrokolorimetrik aniqlash ishlarida fotoelementning nur yoyuvchi sirti yoritilishi natijasida paydo bo'ladigan va zanjirdagi galvanomer yordamida yozib olinadigan fototok kuchiga qarab rangli eritmada o'tgan nur intensivligi haqida fikr yuritiladi. Aniqlash ishlari maxsus asboblari — fotokolorimetrlarda olib boriladi. Eng ko'p tarqalgan fotokolorimetrlar ikki yelkali yoki differensial fotokolorimetrlardir.

31-rasmda fotoelektrometrning ishlash sxemasi keltirilgan. Nur manbai — cho'g'lanuvchi lampa (1)dan nur oqimi uni ikki oqimga bo'luvchi va yassi ko'zgular (4)ga yo'naltiruvchi prizma (3)ga tushadi. Ko'zgular nurni ikki parallel oqimlar ko'rinishida qaytaradi. Nurning parallel oqimlari nur filtrlagich (5)dan o'tadi va eritma solingan kyuvetalarga tushadi. 6-kyuvetaga erituvchi, 7-kyuvetaga esa tekshiriladigan eritma solinadi. Nur kyuvetalardan o'tganda qisman yutiladi. Kyuvetalardan o'tgan nur oqimlari suriluvchi diafragma (8)dan o'tib, ko'zgular (4)dan qaytadi va orqasida fotoelement (9) bo'lgan oq rangli shisha (12)ga tushadi. Suriluvchi diafragma ularga biriktirilgan hisob barabanlari aylanganda tirqish kengligini o'zgartiradi va fotoelementga tushayotgan nur oqimining intensivligini o'zgartiradi. Fotoelementda nur oqimiga mutanosib bo'lgan tok vujudga keladi. Ikkala fotoelement mikroampermetr (10) bilan ulangan.

Fotoelektrokolorimetr ФЭК-56M ning tashqi ko'rinishi 31-rasmda tasvirlangan. Cho'g'lanuvchi lampa asbobning orqa qismida joylashgan. Yorug'lik nurini fotoelementga faqat aniqlash vaqtida qo'shishini ta'minlash uchun nur oqimini berkitadigan parda bor. Parda tutqich (7) yordamida ochiladi. Har xil rangdagi nur filtrlagichlari asbobning orqa tomoniga mahkamlangan diskka o'rnatilgan. Nur filtrlagich tutqich (8) yordamida yopiladi. Tutqichda nur filtrlagichlarning soni ko'rsatilgan. Tajribani boshlashda asbonga kyuvetalar to'plami (3 ta kyuveta) o'rnatiladi. Yorug'lik nuri eritma solingan kyuvetadan o'tib, fotoelementga

tushadi. Har bir fotoelementning yoritilganlik darajasi diafragma yordamida sozlanadi, diafragma tirqishining kengligi hisobga olinuvchi barabanlar (5) yordamida to'siladi. Har bir baraban (5) ga ikkita shkala chizilgan. Qora shkala — yorug'lik o'tkazish shkalanisi, yorug'lik o'tkazish koeffitsientini ko'rsatadi. Qizil shkala tekshiriladigan eritmaning optik zichligini ko'rsatadi.



31-rasm. ФЭК-56M fotoelektrokolorimetri va uning sxemasi.

ФЭК-56M asbobida cho'g'lanuvchi lampa PH-35 (8 V, 3 Vt) va simob-kvarsli lampa ДПК-120 ishlatiladi. Ular 314–630 nm diapazonda ishlash imkonini yaratadi.

ФЭК-56M asbobida ishlash texnikasi:

1. Asbob ish boshlashdan 25–30 minut oldin stabilizator orqali ЦИ-98 holatga keltiriladi. Bu paytda parda (5) yopiq bo'lishi kerak.

2. Hisobga oluvchi ikkala baraban (6) qizil shkala bo'yicha nolga qo'yiladi, diafragmalar to'liq ochiladi. Tutqich (7)ni burab, milliampermetr mili 0 ga olib kelinadi.

3. Bir xil uzunlikdagi 3 ta kyuveta olinadi; ulardan ikkitasi ishchi erituvchi bilan, bittasi esa tekshiriladigan eritma bilan to'ldiriladi. Chapdagi kyuveta tutqichiga erituvchi solingan kyuve-

ta, o'ngdasisiga avval tekshiriladigan eritma solingan kyuveta, so'ngra erituvchi solingan kyuveta qo'yiladi.

4. Parda (3) ochiladi, bunda mikroampermetr mili noldan chetlashadi, chapdagi hisob barabani (6)ni oldinga qarab burab mikroampermetr mili nolga keltiriladi.

5. Parda bekitiladi.

6. Tutqich (4)ni burab, yorug'lik nuri yo'liga eritma solingan kyuveta joylashtiriladi.

7. Parda ochiladi. Mikroampermetr mili yana nol holatdan chetlashadi.

8. O'ngdagi hisob barabanini oldinga burab, mikroampermetr mili nolga keltiriladi.

9. Parda yopiladi. O'ngdagi hisob barabanining qizil shkalasi bo'yicha optik zichlik 0 ko'rsatmasi yozib olinadi.

10. Darajalovchi egri chiziqli ko'rsatkich yoki jadval bo'yicha aniqlanayotgan modda miqdori topiladi.

4.4.6. Fotokolorimetrik analizda tajriba o'tkazishga doir umumiy ko'rsatmalar

Tajriba ishlarini boshlashdan oldin quyidagi ko'rsatmalar bilan tanishib chiqish zarur:

1. Berilgan topshiriqni sinchiklab o'qib chiqish kerak.

2. Eritmalar tayyorlash usuliga qat'iy rioya qilish lozim.

3. Etalon eritma tayyorlash uchun standart eritmalarini byuretka yoki pipetka yordamida eng yuqori aniqlikda o'lchab olish zarur.

4. Kyuvetalarni distillangan suv bilan yuvib, qog'oz filtr ustiga to'nkarib qo'yish kerak.

5. Kyuvetalarni eritma bilan shunday to'ldirish kerakki, undan nur faqat eritma qavatidan o'tsin.

6. Asbob ish boshlashdan 25–30 minut oldin ishga tushiriladi, chunki ish paytida ko'rsatish doimiy bo'lishi uchun sistema qizigan bo'lishi kerak.

7. Bir xil natijalar olish uchun asbob shkalasi bo'yicha ulashni bir necha marta takrorlash lozim.

8. Ish tugagandan so'ng asbob o'chiriladi, kyuvetalar yuviladi va laborantga topshiriladi. Ish joyi tartibga keltiriladi.

9. Ish jurnaliga quyidagi tartibda yoziladi:

- a) bajariladigan ishning nomi;
- b) fotokolorimetrik reaksiyaning sxemasi va uning mohiyati;
- d) eritma tayyorlash usulining qisqacha matni;
- e) har bir aniq ishga berilgan ko'rsatmaga muvofiq olingan ma'lumotlar.

Tajriba ishlari quyidagi tartibda bajariladi:

1. Tarkibida aniqlanadigan element bo'lgan standart eritma va boshqa reaktivlar tayyorlab qo'yiladi. Standart eritmalar tiniq bo'lishi kerak, chunki ozgina loyqa bo'lsa ham olinadigan natijalar to'g'ri bo'lmaydi.

2. Konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan 5–6 ta standart rangli eritma tayyorlanadi.

3. Yorug'lik filtri va kyuvetalar tanlanadi (millimetrli qog'ozda A ning λ ga bog'liqlik jadvali chiziladi va $\lambda_{\max}$ topiladi).

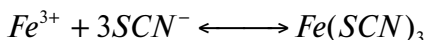
4. Hamma rangli standart eritmalar va aniqlanadigan eritmaning optik zichligi o'lchanadi.

5. Olingan ma'lumotlar asosida A ning C ga bog'liqlik grafigi (jadvali) chizilib, undan noma'lum konsentratsiyali modda miqdori topiladi.

Amaliy mashg'ulotlar

1-ish. Temir (III)ni rodanid ko'rinishda fotometrik aniqlash.

Bu tajriba kuchsiz kislotali muhitda temir (III) rodanid ioni bilan o'zaro ta'sirlashib, qizil-qon rangli temir rodanid kompleksini hosil qilishga asoslangan:



Bu soddalashtirilgan tenglama, aslida esa bu yerda rang intensivligi har xil qator temir rodanidli komplekslar hosil bo'ladi. Rodanid komplekslar barqaror emas, eritmaning rangi reaktivning ortiqchasiga, haroratga va muhit pH iga bog'liq. Rangli birikmaning nurni maksimal yutish sohasi 450–500 nm da.

Asbob va reaktivlar. ФЭК–56M asbobi, o'lchov kolbasi, yorug'lik filtri, analitik tarozi, temir-ammoniyli achchiqtosh, nitrat kislota, kaliy rodanid yoki ammoniy rodanid eritmasi.

Ishni bajarish tartibi. k.t. markali temir-ammoniyli achchiqtoshdan $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ tarozida 0,8640 g tortib olib,

1000 ml sig‘imli o‘lchov kolbasiga solinadi, ustidan 25 ml konsentrlangan nitrat kislota quyib, hosil bo‘lgan eritmaning hajmini 100 ml gacha suyultiriladi. Bunday eritmaning 1 ml ida 0,1 mg temir bo‘ladi, ya’ni konsentratsiyasi $0,1 \text{ mg} \cdot 10^{-3}$ ga teng nitrat kislota (1:1); 10% li kaliy yoki ammoniy rodanid eritmasi. Analizga tayyorlanishda yuqoridagi ko‘rsatmaga qarang.

Standart va tekshiriladigan rangli temir (III) rodanid eritmasi-ni tayyorlash. 50 ml sig‘imli 5 ta o‘lchov kolbasiga temir tuzining standart ish eritmasidan 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 va 6-o‘lchov kolbaga tekshiriladigan eritmadan solib, so‘ngra har bir kolbaga 1 ml dan (1:1) HNO_3 , 5 ml dan 10% li kaliy yoki ammoniy rodanid eritmasidan qo‘shiladi, kolbaning belgisigacha distillangan suv to‘ldiriladi va yaxshilab aralashtiriladi.

Yorug‘lik filtrini tanlash. Buning uchun intensivligi eng katta bo‘lgan temir (III) rodanidining kompleks eritmasidan qalinligi 1 sm qilib kyuvetaga solib, ketma-ket yorug‘lik filtrlari kiritiladi, optik zichligini taqqoslash erigmasi-suvga nisbatan (masalan, $\Phi\text{ЭК}-56\text{M}$ da 3 dan to 9 gacha raqam 400–630 nm) o‘lchanadi. Olingan ma’lumotlar jadvalga yoziladi va jadvaldagi qiymatlarga asosan A–S koordinatalar sistemada darajalovchi grafik tuziladi, shunga ko‘ra maksimumga to‘g‘ri keladigan yorug‘lik filtri tanlanadi.

Yorug‘lik filtrining raqami	1	2	3	4	5	6	7	8	9
O‘tkazuvchanligi, x , nm	315	364	400	440	490	540	582	610	630
Optik zichligi, A									

Darajalash grafigini tuzish. Tanlangan yorug‘lik filtri bilan hamma standart rangli (kichikdan katta konsentratsiya sari tartibida) va tekshiriladigan eritmalarni distillangan suvga nisbatan solishtirib, optik zichliklari aniqlanadi. Olingan ma’lumotlar jadval shaklida yoziladi.

Jadvaldagi qiymatlarga asosan darajalovchi grafik chizib, bunda, asosan, temirning mg/m^3 miqdori aniqlanadi. Temir (III)ning umumiy miqdorini tekshiriladigan eritmadan topish uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

Standart eritmaning raqami	1	2	3	4	5	Tekshiriladigan eritma
Ionning miqdori, m kg						
Optik zichligi A_1 A_2 A_3 $A_{o'it}$						

$$G_{Fe^{+3}} = \frac{C_X \cdot V_A \cdot V_K \cdot 10^{-3}}{V_n}$$

Bu yerda C_X – tekshiriladigan eritmaning konsentratsiyasi, mg (grafikdan topilgan);

V_A – tekshiriladigan rangli eritmaning hajmi, ml;

V_K – tekshiriladigan eritmaning umumiy hajmi, ml;

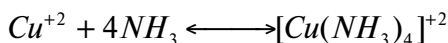
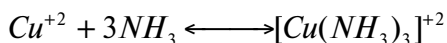
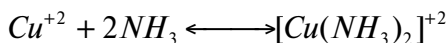
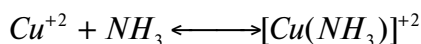
V_n – tekshiriladigan eritmaning rangli eritma tayyorlash uchun olingan qismi, ml;

10^{-3} – mg dan grammga o'tish uchun ko'paytma.

2-ish. Fotometrik usul bilan mis ionini ammiakat ko'rinishida aniqlash.

Usulning mohiyati. Ammiak bilan mis (II) zangori (ko'k) rangli kompleks birikma hosil qiladi.

Mis bilan ammiakning o'zaro ta'sirlanish jarayoni bosqichli xarakterga ega:



Asboblari: ФЭК–56М tipdagi fotoelektrokolorimetr.

Reaktivlar: misning standart ish eritmasi, 5% li ammiakli eritma, ammoniy gidroksid.

Ishni bajarish tartibi. Standart ish eritmasi tayyorlash uchun X.Ch. markali $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzidan 3,9310 g torgib olinadi va

1 litr sig'imli o'lchov kolbasida eritiladi. Hidrolizning ketishiga yo'l qo'ymaslik uchun 2 n sulfat kislota eritmasidan 25 ml qo'shiladi. Kolbaning belgisigacha distillangan suv quyib, yaxshilab aralashtiriladi. Tayyorlangan eritmaning 1 ml da 1 mg Cu^{2+} ioni bo'ladi.

5% li ammiak eritmasi ham olinib, analizga tayyorlanadi. Analizga tayyorlashni yuqoridagi ko'rsatmaga qarang.

Misni aniqlash:

1. Standart va tekshiriladigan rangdor ammiakli mis eritmasini tayyorlash uchun 5 ta 50 ml sig'imli o'lchov kolbasi olib, mis tuzinig standart eritmasidan ketma-ket 2, 6, 10, 14, 18 ml va 6-kolbaga tekshiriladigan eritma solinadi. So'ngra barcha kolbalarga 5% li ammoniy gidroksid eritmasidan 10 ml dan quyiladi va kolbalarining belgisigacha distillangan suv bilan to'ldiriladi, so'ngra eritmalar yaxshilab aralashtiriladi. 10 minutdan so'ng o'lchashga o'tiladi.

2. Misning ammiakli rangli eritmasining spektrini olish uchun yorug'lik filtri tanlanadi. Buning uchun intensivligi ko'p (ya'ni konsentratsiyasi yuqori) bo'lgan mis-ammiakli eritmaga ketma-ket yorug'lik filrlarini kiritish bilan taqqoslash eritmasiga nisbatan optik zichliklari o'lchanadi. Rangdor eritmaning optik zichligi 2 sm qalinlikdagi kyuvetada 6 mg mis eritmasiga nisbatan solishtirib o'lchanadi. Olingan ma'lumotlar jadvalga yoziladi va ular asosida darajalovchi grafik yasaladi. So'ngra maksimumga to'g'ri keladigan yorug'lik filtri tanlanadi.

3. Darajalash grafiklarini tuzish. Tayyorlangan standart eritmalarining optik zichligi tanlangan yorug'lik filtri bilan 6 m Cu^{2+} eritmasiga nisbatan solishtirib o'lchanadi. Buning uchun avval standart eritmaning konsentratsiyasi kichik bo'lgan eritmasi bilan kyuveta chayib tashlanadi, so'ngra kyuvetaga o'sha eritma to'ldiriladi va optik zichligi o'lchanadi. Qolgan eritmalarining optik zichliklari ham shu tartibda o'lchanadi. Shu tarzda barcha eritmalarining optik zichliklari o'lchab bo'lingandan keyin olingan ma'lumotlarni jadval shaklida yozib, shular asosida darajalash grafigi chiziladi.

Tekshiriladigan eritmada Cu^{2+} ionning miqdori ilgari ko'rib o'tilgan formula yordamida hisoblanib aniqlanadi.

3-ish. Nikel (II)ni oksidlovchi ishtirokida dimetilglioksim bilan aniqlash.

Nikel (II) dimetilglioksim bilan ishqoriy muhitda oksidlovchi ishtirokida o‘zaro ta’sirlashib, qizil-qo‘ng‘ir rangli eritma hosil qiladi va uning optik zichligi o‘lchanadi.

Oksidlovchi sifatida yod, brom, ammoniy persulfat, vodorod peroksidni ishlatish mumkin.

Reaksiyani olib borish sharoitida nikel Ni^{+2} gacha oksidlanish ehtimoli bor. Aniqlanadigan birikmaning tarkibi $Ni:DMG=1:2$ nisbatda bo‘ladi.

Maksimal yutilishi $\lambda_{\text{mak}}=470$ nm da kuzatiladi, $\epsilon=1,3 \cdot 10^4$. Aniqlashga ishqoriy muhitda gidroksid bilan cho‘kma beradigan rangli kationlar xalaqit beradi. Ko‘rsatilgan reaksiyada kobalt, vanadiy, molibden ishtirokida nikelni aniqlash mumkin.

Asboblar: ФЕК–56M fotokolorimetri, o‘lchov kolbalari.

Reaktivlar: nikel (II) tuzining standart eritmasida 0,05 M yod eritmasi; 20% li ishqor eritmasi; 1% li dimetilglioksim eritmasi; 2 n NCl eritmasi.

Ishni bajarish tartibi:

1. Standart va tekshiriladigan rangli nikel dimetilglioksimat eritmasini tayyorlash. 5 ta 50 ml sig‘imli o‘lchov kolbasi olib, nikelning standart ish eritmasidan tegishli 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 mg, 6-o‘lchov kolbasiga tekshiriladigan eritmadan solinadi. Barcha kolbalarga 2–3 tomchidan 2 n NCl eritmasidan, 0,5 ml 0,05 M yod eritmasidan quyiladi, so‘ngra eritmaning hajmi distillangan suv bilan kolbaning belgisigacha yetkaziladi va aralashtiriladi.

2. Yorug‘lik filtrini tanlash. Buning uchun intensivligi katta bo‘lgan rangli eritmaning optik zichligi ketma-ket yorug‘lik filtrlari kiritish bilan o‘lchanadi.

Rangdor eritmaning optik zichligi kyuvetada 1 sm qalinlikdagi distillangan suvga nisbatan solishtirib o‘lchanadi. Olingan qiymatlar jadvalga yoziladi va darajalash grafigi chiziladi.

3. Darajalash grafigini tuzish. Tanlangan yorug‘lik filtri bilan hamma standart rangli eritmalarni distillangan suvga nisbatan solishtirib optik zichliklar o‘lchanadi, so‘ngra jadvalga yoziladi va darajalash grafigi tuziladi.

Darajalash grafigiga asosan tekshiriladigan eritmaning tajribaga olingan qismidagi nikel miqdori topiladi. Tekshiruv eritmadagi nikelning umumiy miqdori formuladan aniqlanadi.

O‘z-o‘zini tekshirish uchun savollar

1. Absorbsion spektroskopiyaning analiz usullari: kolorimetriya, fotokolorimetriya va spektrofotometriya nimaga asoslangan?

2. Nur yutilishining asosiy qonunini ta’riflab bering. U qanday tenglama bilan ifodalanadi?

3. Yutilish spektri deb nimaga aytiladi va uni qanday koordinatlarda ifodalash mumkin?

4. Yutilish spektri balandligining maksimumi nima bilan xarakterlanadi?

5. O‘tkazuvchanlik koeffitsienti va optik zichlik deb nimaga aytiladi?

6. Molyar yutilish koeffitsientiga qanday omillar ta’sir qiladi?

7. Spektrofotometriya qanday xususiyatlarga ega?

8. To‘lqin uzunligi va yorug‘lik filtri qanday tanlanadi?

9. Fotoelementlarning asosiy xususiyatlarini aytib bering.

10. Stoletov qonunini ta’riflab bering.

11. Bekitiladigan qavatli fotoelementning ishlash prinsipini ta’riflab bering.

12. Spektrning: a) ko‘zga ko‘rinadigan sohasida; b) ultrabi-nafsha sohasida ishlaydigan fotometrik asboblarni ayting.

13. Qanday spektr oralig‘ida nur manbayi sifatida nikol prizmasi, vodorod lampasi, simob lampasidan foydalaniladi?

14. Quyidagi monoxromatorlarning afzalliklari va kamchiliklarini bir-biriga solishtiring: yorug‘lik filtri, prizma, difraksion panjara.

15. Absorbsion spektroskopiya asboblarning optik detallari qanday materialdan tayyorlanadi?

16. Nol eritma yoki taqqoslash eritmasi deganda nimani tushunasiz?

17. Fotometrik analizda moddalarning konsentratsiyasini qanday usullar bilan aniqlash mumkin?

18. Fotometrik usulda bitta standart eritma yordamida modda-ning konsentratsiyasi qanday aniqlanadi?

19. Darajalash grafigi usulining mohiyati va xususiyati qanday?

20. Qo'shish usulining mohiyati qanday? Bu usul bilan moddalarning konsentratsiyasini aniqlashda foydalaniladigan hisoblash formulasini keltirib chiqaring.

21. Differensial spektroskopiya usulidan qanday hollarda foydalaniladi va u qanday xususiyatga ega?

22. Rangdor aralashma moddalarni ajratmasdan fotometrik aniqlash nimaga asoslangan?

23. Fotometrik analiz uchun rangdor eritmalar olishda qanday tipdagi kimyoviy reaksiyalardan foydalaniladi?

24. Fotoelektrokolorimetr va spektrofotometrning ishlash prinsipi nimaga asoslangan?

25. Ko'zga ko'rinadigan, ultrabinafsha va infraqizil sohadagi spektrlar uchun fotometrik asboblarni ayting.

26. Fotoelektrokolorimetr $\Phi\Theta K-56M$ ning prinsipial sxemasini chizing.

27. Fotoelektrokolorimetr $\Phi\Theta K-56M$ ni ishga tayyorlash nimanidan iborat va u qanday tartibda ishlatiladi?

28. Fotometrik usullar qayerda qo'llaniladi?

4.5. Nefelometriya va turbidimetriya

Nefelometrik va turbidimetrik analiz usullari suspenziyalar, emulsiyalar, turli muallaq zarrachali suyuqliklar (osmalar) va boshqa loyqa muhitlarni analiz qilishda ishlatiladi. Bunday muhitdan o'tgan yorug'lik dastasining intensivligi nurning muallaq holdagi zarrachalar bilan to'qnashuvi natijasida sochilishi va boshqa jarayonlar tufayli kamayadi.

Analizning **nefelometrik usuli** suspenziyalarning eritmadagi zarrachalari tarqatgan yorug'lik intensivligini o'lchashga asoslangan. **Turbidimetrik analiz usuli** esa shu muhitdan o'tgan yorug'lik intensivligini o'lchashga asoslangan.

Turbidimetrik va nefelometrik analiz usullarini amalga oshirish uchun aniqlanuvchi element yoki aniqlanuvchi modda ionlari kam eriydigan birikma holiga o'tkaziladi. Bu birikma cho'kma hosil bo'lishining boshlang'ich davrida nisbiy barqaror dispers sistema hosil qilishi kerak. Bu shartlarga SO_4^{2-} bilan Ba^{2+} , Cl^- bilan Ag^+ , $Ca_2O_4^{2-}$ bilan Ca^{2+} orasidagi va boshqa reaksiyalar javob beradi. Boshlang'ich eritma yangi qattiq fazaga nisbatan o'ta

to'yingan bo'lib qolganida, ya'ni quyidagi tenglamadagi shart bajarilganda cho'kma hosil bo'ladi:

$$[M^+]\cdot[A^-] > EK_{MA}$$

Bu yerda $[M^+]$ va $[A^-]$ – eritmadagi ionlar konsentratsiyalari, EK_{MA} – birikmaning eruvchanlik ko'paytmasi.

Analitik maqsadlar uchun suvda eng kam eruvchi cho'kmalar qulay. Miqdoriy aniqlash uchun qulay bo'lgan cho'kmaning hosil bo'lishi ko'p jihatdan uni cho'ktirish sharoitiga – haroratga, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalariga, pH ga, reaktivni qo'shish tezligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi.

Kristallanish jarayonlarida induksion davr bo'ladi – bu reagentlar aralashtirilishidan to ko'zga ko'rinuvchi kristall cho'kma hosil bo'lishigacha o'tgan vaqtdir. Induksion davrni reagentlarning boshlang'ich konsentratsiyalari bilan bog'lovchi empirik (tajriba yo'li bilan topilgan) tenglama bor:

$$t_i C_0^n = K$$

Bu yerda t_i – induksion davr;

C_0^n – aralashtirib bo'lingan paytdagi boshlang'ich konsentratsiya;

n va K – empirik konstantalar.

Ma'lumki, kristallanishda sistemada avval yangi qattiq faza juda mayda zarrachalarining kurtaklari paydo bo'ladi, so'ngra kristallar o'sa boradi. Kristall kurtaklari hosil bo'lishining hozirgi termodinamika nazariyasiga binoan atrofda ajratilgan sistema holatining har qanday pirovard o'zgarishi (energiyasi o'zgarmaganida) uning entropiyasini o'zgartirmasa, bunday sistema mutlaq barqaror bo'ladi. Agar holatning ba'zi pirovard o'zgarishlari natijasida entropiya ortsa, sistema nisbiy barqaror (metastabil) bo'ladi. Metastabil sistemaga o'ta to'yingan eritma misol bo'la oladi, chunki kristallanishda uning entropiyasi pirovard qiymatga oshadi.

Turbidimetriyada dispers sistema agregativ barqaror bo'lishi zarur. Dispers sistemaning barqarorligi deyilganda uning xossalari rining vaqt o'tishi bilan o'zgarmasligi tushuniladi. Bunga birinchi navbatda dispersligi va zarrachalarning hajmda taqsimlanishi o'zgarmasligi, eritma cho'kmadan ajralmasligi, zarrachalararo ta'sirlanishga barqarorligi kiradi.

Real (amaliy) sharoitlarda sistemaning agregativ barqarorligi termodinamik omillargagina emas, shuningdek, kinetik sabablarga ham bog'liq bo'ladi. Bularga zarrachalarning to'qnashishi, difuziya, elektrostatik o'zaro ta'sir, fazalar chegarasida qo'sh elektr qavati hosil bo'lishi va boshqalar kiradi. Amaliyotda fazalararo ta'sir boshlang'ich eritmaga kuchli elektrolitlar qo'shish orqali bartaraf etiladi, koagulyatsiya tezligi esa muhit qovushqoqligini oshirish evaziga pasaytiriladi.

Kam eruvchan moddaning hosil bo'lish paytidagi muallaq zarrachali eritmasidan iborat bo'lgan geterogen dispers sistemadan yorug'lik o'tganida uning dispers faza zarrachalari tomonidan yoyilishi va yutilishi natijasida yorug'lik oqimining intensivligi pasayadi:

$$I_o = I_{yut} + I_{yoy} + I$$

Bu yerda I_o , I_{yut} , I_{yoy} , I — tegishli tushuvchi, yutiluvchi, yoyiluvchi va o'tuvchi yorug'lik oqimlarining intensivligi. Yoyilgan nur intensivligi I_{yoy} zarrachalarning o'lchamlariga va soniga yoki modda miqdoriga mutanosib bo'ladi:

$$I_{yoy} = R \cdot C$$

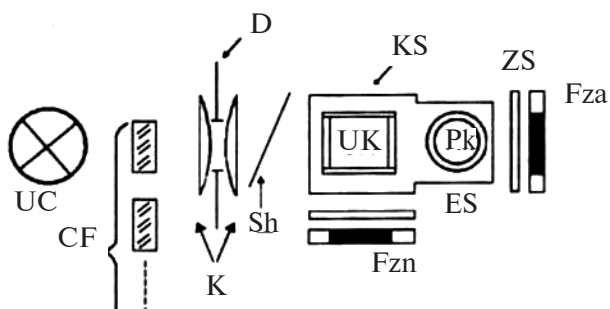
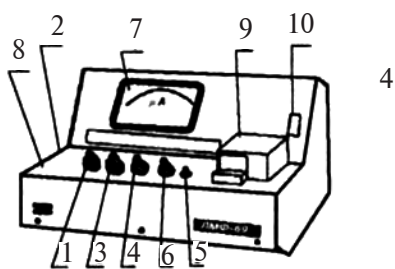
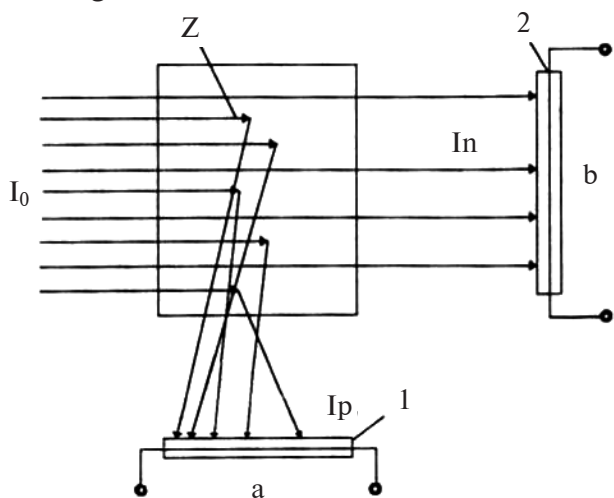
Bunda C — konsentratsiya; R — empirik konstanta. Nefelometriya yordamida suvda erimaydigan, lekin barqaror suspenziyalar hosil qiluvchi moddalarning konsentratsiyalari o'lchanadi. Nefelometrik o'lchashlar uchun nefelometrlardan foydalaniladi. Ulardan eng ko'p ishlatiladigani $H\Phi M$ va $JIM\Phi-69$ (32-rasm). Eritmalarning loyqaligini o'lchash, suspenziya va aerozollarni analiz qilish uchun ishlatiladigan maxsus $\Phi\Theta H-90$, $LM-110$, $AS-103$ rusumli nefelometrlar ham ishlab chiqilgan.

Suspenziya zarrachalari tomonidan yoyilgan yorug'lik intensivligi Reley tenglamasiga bo'ysunadi:

$$I_o = I_o \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{N v^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right]$$

Bunda n_1 va n_2 — tegishli zarrachalar va muhitning nurni sindirish ko'rsatkichi, N — nurni yoyuvchi zarrachalarning umumiy soni, v — ayni zarrachaning hajmi, λ — tushuvchi yorug'likning to'lqin uzunligi, r — manbadan yoyilgan nurni qabul

qiluvchi moslamagacha bo'lgan masofa, β – tushuvchi va tarqaluvchi nurlar orasidagi burchak.



32-rasm. Nefelometrik va turbidimetrik analiz asboblari sxemasi:
 a – nefelometrik o'lchashlar; b – turbidimetrik o'lchashlar;
 1, 2 – fotoelementlar; 3 – kyuveta; 4 – JIMΦ-69 asbobning umumiy ko'rinishi.

Diametri o'nlab nanometrlarda o'lchanuvchi yirik zarrachalar ishtirokida Reley qonuniga bo'ysunish buziladi. Ammo bu zarrachalar ishlashda qiyinchilik tug'dirmaydi, chunki intensivlikning konsentratsiyaga bog'liqligi darajalash grafigi yordamida aniqlanadi. Berilgan sistemani tekshirishda sindirish ko'rsatkichlari n_1 va n_2 o'zgarmas kattalik bo'lib qolaveradi, r va β qiymatlari esa asbobning tuzilishiga bog'liq bo'ladi va ular ham o'zgarmaydi. Bu holda Reley tenglamasi quyidagicha o'zgaradi:

$$I_o = KI_o \frac{Nv^2}{\lambda^4}$$

Bunda K – mutanosiblik koeffitsienti.

Ushbu tenglamadan yoyilgan nur oqimining intensivligi dispers zarrachalar miqdoriga, ya'ni aniqlanuvchi modda konsentratsiyasiga mutanosib, degan xulosa kelib chiqadi. Yoyilgan nur oqimining intensivligiga zarrachalarning miqdoridan tashqari ularning o'lchamlari ham ta'sir ko'rsatadi. I/λ^4 yoyilgan yorug'lik intensivligi to'lqin uzunligining qisqarishi natijasida tez ortib borishini ko'rsatadi. Agar tekshirilayotgan suspenziyaga oq nur tushirilsa, qisqa to'lqinlar ancha ko'proq tarqalishi natijasida tarqalgan yorug'lik zangori bo'lib ko'rinadi, o'tuvchi yorug'lik esa qizg'ish tusga ega bo'ladi.

Turbidimetriya dispers sistemadan o'tgan yorug'lik oqimining intensivligini o'lchashga asoslangan. Turbidimetrik aniqlashlarda o'tuvchi yorug'lik oqimining intensivligini quyidagi tenglama yordamida topish mumkin:

$$\lg \frac{I_o}{I} = K$$

Bunda I_o , I – tegishli suspenziyaga tushuvchi va undan o'tuvchi yorug'lik oqimining intensivliklari.

Agar suspenziyadagi yutuvchi zarrachalar konsentratsiyasini C , zarrachalarning o'rtacha diametrini d , suspenziyaning tabiatiga va o'lchash usuliga bog'liq konstantalarni K hamda α , to'lqin uzunligini λ bilan belgilasak, d , λ , K va α kattaliklar o'zgarmas bo'lganda quyidagini olamiz:

$$\lg \frac{I}{I_o} = Kl \cdot C$$

Shunday qilib, turbidimetriya asosiy tenglamasining ko‘rinishi Buger–Lambert–Ber tenglamasiga o‘xshash bo‘ladi:

$$I = I_0 \cdot 10^{-K/C}$$

K – molyar loyqalik koeffitsienti.

Tushuvchi yorug‘lik intensivligining tarqalgan yorug‘lik intensivligiga nisbati muallaq zarrachalarning konsentratsiyasiga mutanosib bo‘ladi. $I/I_0 = K/C$ ni logarifmlagandan keyin:

$$\lg I/I_0 = \lg K + \lg C,$$

yoki:

$$A_{\text{ko'r}} = -\lg C - \lg K.$$

$I/I_0 - C$ ning funksiyasi koordinatalaridagi darajalash grafigi to‘g‘ri chiziqli bo‘ladi.

Ko‘rinma optik zichlik konsentratsiya ortishi bilan kamayadi, chunki konsentratsiya ortishi bilan yorug‘likni tarqatuvchi zarrachalar soni va tarqalgan yorug‘lik intensivligi ortadi.

Fogonefelometrik va fototurbidimetrik aniqlashlarning natijalari bo‘yicha darajalash grafigi tuziladi, so‘ngra tekshiriluvchi eritma analiz qilinadi va modda konsentratsiyasi grafik bo‘yicha topiladi. Olinuvchi suspenziyalarni barqarorlashtirish uchun himoyalovchi kolloid – kraxmal, jelatina va boshqalarning eritmaları qo‘shiladi.

Nefelometriya va turbidimetriya usullari nihoyatda sezgir, bu usullar elementlar yoki ionlarning rangli reaksiyalari bo‘lmaganida qo‘llaniladi. Masalan, xlorid va sulfatlarni tabiiy suvda va shunga o‘xshash obyektlarda aniqlash uchun shu usullardan foydalaniladi.

Nefelometriya va turbidimetriya usullari aniqligi jihatidan absorbsion spektroskopiya usullaridan keyin turadi, lekin hozirgi vaqtda fototurbidimetrik va fotonefelometrik titrlash usullari keng qo‘llanilmoqda. Agar titrlanadigan modda titrant bilan juda kam eriydigan birikma hosil qilsa, titrant qo‘shilganda har gal cho‘kma hosil bo‘ladi, buning natijasida eritmaning loyqaligi ortadi va ekvivalentlik nuqtasida maksimumga ega bo‘ladi. Keyingi qo‘shilgan titrant ta‘sirida loyqalanish darajasi o‘zgarmay qolsa, maksimal loyqalanish va nurning maksimal yutilishi ekvivalentlik nuqtasiga to‘g‘ri keladi.

Shunday qilib, fotometrik titrlash aniqlanadigan moddaning titrant qo'shilganda yutish darajasi o'zgarishini qayd qilishga asoslangan.

Bu o'lchashlar natijasida $A=f(v_B)$ koordinat sistemasida (bu yerda v_B – qo'shiladigan titrantning hajmi) moddalarning optik zichlik xossasiga ko'ra har xil tipdagi titrlash egri chiziqlari tuziladi.

Amaliy mashg'ulotlar

1-ish. JIMΦ–69 nefelometrda ishlash tartibi bilan tanishish.

JIMΦ–69 nefelometrning oldingi paneliga quyidagi boshqarish dastalari o'rnatilgan:

1. Asbobni ulovchi tumbler. 2. Nolni o'rnatish dastasi. 3. O'lchash oralig'i dastasi. 4. Ish turlari dastasi. 5. Aralashtirgichni ishga tushiradigan tumbler. 6. Aralashtirgichning bir me'yorda aylanishini ta'minlovchi dasta. 7. O'lchash asbobi. 8. Planka. 9. Kyuveta bloki. 10. Baraban-to'sqich (32-*rasm*).

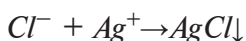
So'ngra signal hisoblash mikroampermetri (mA)ga o'tadi. Qarshilik ko'prigi (KM) fotoelement bilan parallel biriktirilgan asbobni nolga keltirish uchun xizmat qiladi. Stabilizator (ST) elektr ta'minlash bloki orqali ulanadi.

Asbobda ishlash tartibi: 1. Asbob 220 V li elektr manbayiga ulanadi. 2. Baraban-to'sqich (10)ning yopiq holatda turganligi tekshiriladi. 3. Asbob ishga tushirilib, Tumbler (1) «Tarmoq ulangan» holatiga qo'yiladi. 4. (4) «Ish turi», «Nefelometr» holatiga qo'yiladi. 5. Stakanga distillangan suv solib, dasta (2) «nolni o'rnatish» yordamida mikroampermetrning ko'rsatkichi nol holatga qo'yiladi. 6. Stakanga tayyorlangan eng yuqori konsentratsiyali standart eritmadan solib, baraban-to'sqich (10) aylantiriladi va «ochiq» holatida mikroampermetrning ko'rsatkichi «100»ga keltiriladi. 7. Stakanga suyultirilgan standart suspenziyadan solib, konsentratsiyasi ortib borishi tartibida yorug'likning tarqalishi o'lchanadi, mikroampermetrning ko'rsatishi yoziladi. Har bir o'lchash uch marta takrorlanadi. 8. Yorug'lik tarqalishi qiymatining optik zichligiga fonogramma planka (8) yordamida o'tkaziladi.

Olingan ma'lumotlarga asosan hamma standart eritmalar uchun «konsentratsiya (mg) – shkala darajasining foizi (yoki optik zichligi)» koordinatalarida diagramma yasaladi.

Eslatma. Kyuveta yoki stakanda ehtiyot bo‘lib ishlash, uning silindr yuzasini toza tutish lozim. Tashqi devori filtr qog‘ozi bilan quruq qilib artiladi. Ishni bajarib bo‘lgandan keyin stakan yoki kyuveta va o‘lchov kolbasini tozalab yuvish kerak.

2-ish. Xlorid ionning konsentratsiyasini nefelometrik aniqlash. Ish negizida nihoyatda kam eriydigan kumush xlorid zarrachalari hosil bo‘lishi bilan boradigan dispers sistemalarda xloridlarni kumush nitrat bilan cho‘ktirish reaksiyasi yotadi ($EK_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$):



Laboratoriya ishi JIMΦ-69 asbobida olib boriladi. JIMΦ-69 asbobining ishlash tartibi yuqorida yozilgan.

Reaktivlar: kadiy xlorid tuzi, kumush nitrat, nitrat kislota (0,005 n), 0,5 foizli jelatin eritmasi.

Ishni bajarish tartibi. Xloridning standart eritmasini tayyorlash uchun 0,2103 g KCl 1 litr sig‘imli o‘lchov kolbasiga solib, ozroq suvda eritiladi va so‘ngra kolba belgisigacha suv bilan to‘ldiriladi. Eritma konsentratsiyasi 1 ml da 0,1 mg Cl. Uni suyultirish (0,01 mg/ml) orqali standart ish eritmasi tayyorlanadi. 0,005 n li kumush nitrat eritmasini tayyorlash uchun 0,850 g $AgNO_3$ 1 litrda eritiladi. Beshta 100 ml sig‘imli o‘lchov kolbasiga 2,5; 10; 15; 20 ml kaliy xloridning standart ish eritmasidan solib (xlorid ioni 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 mg ga to‘g‘ri keladi), oltinchi kolbaga aniqlanadigan eritmadan solinadi. Har qaysi kolbaga 10 ml dan 0,1 n HNO_3 ; 2 ml dan 0,5 foizli jelatina solib, suyultirish uchun taxminan 80 ml suv qo‘shiladi. So‘ngra 0,005 n kumush nitrat eritmasidan 10 ml dan qo‘shiladi. Kolbani belgisigacha distillangan suv bilan to‘ldirib, yaxshilab aralashtiriladi va qorong‘i joyga 20 minutga qo‘yiladi. Nefelometrik stakanga tayyorlangan suspenziyadan konsentratsiyasi ortib borishi tartibida solib, suspenziya eritmasining nurni yoyishi JIMΦ-69 asbobida o‘lchanadi. O‘lchash natijalari jadvalga yoziladi:

Standart eritmaning raqami	1	2	3	4	5	Aniqlanadigan eritma
SCl^- mg hisobida	0,02	0,05	0,1	0,15	0,20	C_X
Nurni yoyishi						

Jadvaldagi qiymatlarga asosan darajalash grafigi tuziladi. Grafikdan foydalanib aniqlanadigan eritmadagi xlorid ioni miqdori topiladi.

Tekshiriladigan eritmadagi xlorid ionining umumiy miqdori ushbu formuladan hisoblab topiladi:

$$g = \frac{C_x \cdot V_T}{V_A}$$

bu yerda $C_x - Cl^-$ – ionining konsentratsiyasi grafikdan topiladi, K – tekshiriladigan eritmaning hajmi, ml; V_a – tekshiriladigan eritma qo‘shilgan qismining hajmi, ml.

3-ish. Eritmada sulfatlarni aniqlash. Ish kislotali eritmada kam eriydigan ($EK_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) bariy sulfat dispers sistemasining hosil bo‘lishiga asoslangan.

Asboblari: fotoelektrokolorimetr FEK – 56 M yoki LFM–69.

Reaktivlar: 10% li $BaCl_2$ eritmasi. Elektrolit eritmasi $NaCl + HCl$. Bu eritmani tayyorlash uchun 240 g x.t. $NaCl + 20,5$ ml, zichligi $1,17 \text{ g/sm}^3$ bo‘lgan x.t. HCl .

Natriy sulfat standart ish eritmasidagi SO^{-2} ionning konsentratsiyasi 0,2 mg (0,8872 g suvsiz x.t. Na_2SO_4 1000 ml suvda eritiladi. Bu eritmani 20 marta suyultirish bilan standart ish eritmasi tayyorlanadi).

Asboblarda ishlash tartibi yuqorida yozilgan.

Aniqlash tartibi. Darajalash grafigini tuzish va eritmadagi sulfat ioni miqdorini aniqlash uchun 100 ml sig‘imli o‘lchov kolbaga 2; 4; 8; 12; 20 ml natriy sulfatning standart ish eritmasidan solinadi. Ularda sulfat-ion miqdori 20; 40; 80; 120; 200 mkg ga to‘g‘ri keladi. Xuddi shunday sig‘imli (100 ml) o‘lchov kolbasiga tekshiriladigan eritmadan solinadi. So‘ngra har qaysi kolbaga 20 ml elektrolit eritmasidan va distillangan suvdan tegishli 38, 36, 32, 28, 20 ml qo‘shiladi. Shundan keyin 15 ml bariy xlorid eritmasidan solib aralashtiriladi. 5 minutdan keyin standart ish eritmasining taqqoslash eritmasiga nisbatan konsentratsiyasi kamayish tartibida fotometrlanadi va qalinligi 50 mm li kyuvetada ko‘k yorug‘lik filtrida optik zichligi o‘lchanadi. Taqqoslash eritmasi standart ish eritmasi kabi 100 ml sig‘imli kolbada tarkibida natriy sulfati bo‘lmagan holda tayyorlanadi.

O'lashda olingan natijalarga asosan darajalash grafigi $A = f(C_{SO_4^{2-}})$ tuziladi. Tekshiriladigan eritmadagi SO_4^{2-} ionning konsentratsiyasi grafikka asosan topiladi.

O'z-o'zini tekshirish uchun savollar

1. Nefelometrik usul qanday prinsipga asoslangan?
2. Reley tenglamasi qanday bayon etiladi?
3. Turbidimetrik usulni ta'riflab bering?
4. Turbidimetriya qonunining matematik ifodasini yozing.
5. Nefelometrik va turbidimetrik aniqlashlar uchun qanday shartlar bajarilishi lozim?
6. Turbidimetrik va nefelometrik aniqlashlarda tajribaning xatosi va aniqlashning sezgirligi qanaqa?
7. Nefelometrik va turbidimetrik usullar yordamida qanday moddalarning konsentratsiyasi aniqlanadi?
8. Nefelometriya va turbidimetriyada qo'llaniladigan asbob qanday qismlardan tuzilgan?
9. LMF-69 asbobining prinsipial sxemasini chizing.
10. LMF-69 asbobida qanday tartibda ishlanadi?
11. Xlorid ionni nefelometrik aniqlash qanday reaksiyaga asoslangan? Aniqlash usulini ayting.
12. Turbidimetrik usulda sulfat ionini bariy xlorid bilan aniqlash usulini ayting.
13. Nefelometriya va turbidimetriyada moddalar miqdorini aniqlash uchun qanday usullardan foydalaniladi?
14. Nefelometrik va turbidimetrik usullarning qanday afzalliklari va kamchiliklari bor?
15. Fotonefelometrik va fototurbidimetrik titrlash usulining mohiyati nima?
16. Nefelometrik va turbidimetrik titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi qanaqa?
17. Fotonefelometrik va turbidimetrik titrlash usulining qanday afzalliklari bor?

4.6. Xromatografik analiz usullari

Kimyoviy birikmalarni ajratish, analiz qilish va xossalarini tekshirishning kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy usullari orasida xromatografik analiz usullari muhim o'rinni egallaydi.

Xromatografik analiz usullari soddaligi, samaradorligi, tanlovchanligi, tezkorligi, shuningdek, uni boshqa fizik-kimyoviy usullar bilan birgalikda avtomatlashtirish mumkinligi tufayli keng tarqalgan.

Xromatografiya usullarining o'ziga xos xususiyati ularning universalligida bo'lib, turli konsentratsiyalarda olingan anorganik va organik qattiq, suyuq hamda gazsimon moddalarni ajratish va aniqlashga imkon beradi. Bu usullarning yana bir muhim tomoni shundaki, xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan birikmalarni ular yordamida tarkibiy qismlarga to'la va oson ajratish mumkin.

Xromatografiya tekshiriluvchi obyektlarni sifat va miqdoriy analiz qilishga, moddalarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganishga, texnologik jarayonlarni nazorat qilish va avtomatik boshqarishga imkon beradi. Keyingi vaqtlarda xromatografiya atrof-muhitni nazorat qilishning asosiy usullaridan biri bo'lib qoldi.

Xromatografiyaga rus botanik olimi M.S. Svetning tadqiqotlari asos soldi va uni 1903-yilda bosib chiqarilgan «Adsorbsion hodisalarning yangi kategoriyasi va ularning biokimyoviy analizda qo'llanilishi» nomli maqolasida bayon etdi.

O'zi taklif etgan usulning asoslarini Svet quyidagicha ta'riflaydi: «Aralash eritma adsorbent ustuni orqali filtrlanganda pigmentlar turli rangdagi alohida hududlarga ajraladi. Murakkab pigmentning turli tarkibiy qismlari spektrdagi yorug'lik nurlari singari adsorbent ustunida ma'lum qonuniyat asosida bir-biridan har xil rangli qavatma-qavat bo'lib ajraladi va ularni sifat jihatdan aniqlash imkoni tug'iladi. Bunday rang-barang preparatni men xromatogramma, tegishli usulni esa xromatografik usul deb atadim».

Moddalarni xromatografik ajratish usullari sorbsiya jarayonlariga asoslangan. Gaz, bug' yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilarga (sorbentlar) yutilishi **sorbsiya** deyiladi. Teskari jarayon **desorbsiya** deyiladi. Sorbsiya **adsorbsiya** (fazaning yutuvchi sirtiga yutilishi) va **absorbsiya** (fazaning yutuvchi hajmiga yutilishi)dan iborat.

Sorbsiyani ikki yo'l bilan: statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. **Statik sorbsiya** — ikkala fazaning nisbiy harakatsiz holatida ro'y beruvchi sorbsion jarayon bo'lib, moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakun-

lanadi. **Dinamik sorbsiya** harakatchan faza harakatsiz fazaga nisbatan bir yoʻnalishda siljiydigan sorbsion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatofafik ajratish usuli **dinamik sorbsiya** jarayoniga asoslangan. Barcha xromatografik usullarning mohiyati shundaki, tarkibiy qismlarga ajratiladigan modda harakatchan faza (suyuq yoki gazsimon) bilan birgalikda harakatsiz sorbent (harakatsiz faza) qatlami orqali oʻtadi, yutilishi turlicha boʻlgani uchun ularning sorbent orqali oʻtish tezligi turlicha boʻladi. Aralashmalarni ajratishning baʼzi turlaridan farqli ravishda xromatografik usullarning oʻziga xos xususiyati sorbsiya va desorbsiya jarayonlarining sorbentning yangi qatlamlarida koʻp marta takrorlanishidadir. Bu esa ajratishning juda samarali boʻlishini taʼmilaydi. Demak, xromatografiya aralashmalarni ajratishning dinamik, sorbsion usuli boʻlib, u moddalarning ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan (fazalardan biri hapakatchan boʻlib, ikkinchisi qoʻzgʻalmas).

Xromatofafik usullarni tasniflashning turli yoʻllari bor:

1. Qoʻzgʻalmas va harakatchan fazalarning fizikaviy tabiatiga qarab suyuqlik xromatografiyasi (harakatchan faza suyuq boʻlganida) va gaz xromatografiyasi (harakatchan faza gaz boʻlganida) boʻladi. Suyuqlik xromatografiyasini oʻz navbatida qoʻzgʻalmas fazaning agregat holatiga qarab qattiq-suyuq fazali xromatografiyaga (QSX) (qoʻzgʻalmas faza qattiq modda) va suyuq-suyuq fazali xromatografiyaga (SSX) (qoʻzgʻalmas fazasi suyuqlik) ajratish mumkin. «Suyuqlik-suyuqlik» xromatografiyasi (SSX) koʻpincha **taqsimlovchi xromatografiya** deb yuritiladi.

Gaz xromatofafiyasi qoʻzgʻalmas fazaning agregat holatiga qarab «gaz-adsorbsion» (GAX) va «gaz-suyuqlik» xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatofagriyaga boʻlinadi.

2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya **molekular** va **xemosorbsion xromatografiya** boʻlinadi. Molekular xromatografiyada qoʻzgʻalmas faza (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidagi oʻzaro taʼsir kuchlari tabiati boʻyicha molekulalararo Van—Der—Vaals kuchlaridir. Xemosorbsion xromatografiyaga ion almashinish, choʻktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish), oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemosorbsion xromatografiyada tegishli kimyoviy reaksiyalar sorbsiyaga sabab boʻladi.

3. Xromatografiyalash usullari bo'yicha frontal ochiltirish (el-yuent) va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo'linadi. Kimyoviy analizda ko'pincha ochiltirish xromatografiyasi qo'llaniladi.

4. Bajarish texnikasi bo'yicha kolonkali (nayli) xromatografiya (qo'zg'almas faza nayda joylashtirilgan) va qog'ozdagi xromatografiya, yupqa qatlamli xromatografiyalarga (qo'zg'almas faza sorbent qog'oz varag'iga yoki shisha va metall plastinkaga yupqa qatlam qilib joylashtirilgan) ajratiladi.

Xromatografik analizning mohiyati quyidagilardan iborat: kolonkaga (sorbentning yupqa qatlamiga yoki qog'oz lentaga) ajratiladigan aralashmadan ozgina solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida (tekis yuzadagi xromatografiyada esa namuna solingan joyda) yutila boshlaydi. Bunda yaxshi yutilmaydigan komponent kolonka bo'ylab keyingi qatlamlarga (qog'ozda dog'ning chekkalari tomon) yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o'tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo'ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to'liq ajralmagan bo'ladi.

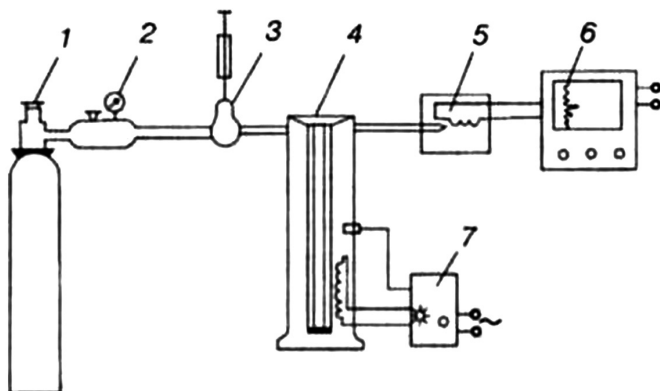
4.6.1. Gaz xromatografiyasi

Hozirgi paytda eng muhim xromatografiya usullari gaz-qattiq modda xromatografiyasi, gaz-adsorbsion xromatografiya (GAX, bunda qo'zg'almas faza sifatida qattiq adsorbent ishlatiladi) va gaz-suyuqlik xromatografiyasidir (GSX qattiq sorbent donachalari yuzasidagi suyuqlik pardasi qo'zg'almas faza bo'ladi).

Gaz xromatografiyasida tekshiriluvchi aralashmaning tarkibiy qismlari (komponentlari) gaz faza bilan qattiq yoki suyuq fazalar orasida taqsimlanadi. Gaz xromatografiyasida harakatchan fazani gaz yoki bug' tashkil qiladi.

Gaz xromatografiyasini o'tkazishda ma'lum haroratgacha qizdirilgan tashuvchi gaz oqimiga analiz qilinadigan namuna kiritiladi. Namuna tarkibidagi moddalar tashuvchi gaz oqimida bug'lanib, termostatlangan, qo'zg'almas fazali (adsorbentli) kolonkaga kiradi. Kolonkadagi adsorbentda gazsimon moddalar aralashmasining ko'p marta takrorlanuvchi adsorbsiya va desorbsiya (yoki suyuqlik pardasida erish va ajralib chiqish) jarayonlari sodir bo'ladi. Bunda murakkab aralashmaning tarkibiy qismlarga

ajratilishi tekshiriluvchi moddalarning fazalar orasida taqsimlanish koeffitsienti yoki adsorbsilanish koeffitsienti bilan aniqlanadi. Kolonkadan chiqishda aralashma alohida moddalarga ajralib, gaz oqimi bilan birga detektorga kiradi.



33-rasm. Gaz xromatografi sxemasi.

Har qanday xromatografik kolonka (33-rasm) tashuvchi gazning doimiy oqim manbayi (1), gaz oqim rostlagichi (2), tekshiriluvchi namuna miqdorini o'lchab kiritish uchun dozalovchi moslama (dozator) (3), termostatlangan xromatografiya kolonkasi (4), detektor (5), o'ziyozar moslama (6), kolonkani isitish bloki (7) va ba'zi hollarda aralashma komponentlarini ajratilgandan keyin tutib qoluvchi moslamalardan tashkil topgan bo'ladi.

Tashuvchi gaz ballondan reduktor orqali beriladi. Tashuvchi gazning sarfi maxsus sarf o'lchagich — rotamerlar yordamida aniqlanadi. Gazni namlik va boshqa aralashmalardan tozalash uchun kalsiy xlorid yoki silikagel to'ldirilgan shisha idishlar yoki U simon naylardan foydalaniladi. Ular dozatoridan oldin joylashtiriladi. Namuna xromatografga maxsus dozatorlarda o'lchab kiritiladi. Laboratoriya amaliyotida bu maqsadda maxsus shprislardan foydalaniladi. Katta hajmdagi gaz namunasini kiritish uchun ajratuvchi byuretkalar ishlatiladi. Xromatografda kiritilgan namunani tashuvchi gaz bilan aralashtirish yoki uni bug'latishga mo'ljallangan moslamalar bo'ladi. Tashuvchi gaz oqimi namuna bilan birga kolonkaga kiradi. Gaz xromatografiyasida termostatlangan to'g'ri, U simon va spiral shaklidagi kolonkalar ishlatiladi. Xromatografiyani to'g'ri o'tkazish uchun

kolonkani adsorbent bilan bir me'yorda yaxshi to'ldirish hamda haroratini o'zgarmas holda tutib turish juda katta ahamiyatga ega va shuning uchun xromatografik kolonka termostatlanadi.

Detektor gaz xromatografining eng muhim qismi bo'lib, u chiqish paytida gaz tarkibining o'zgarishini sezadi va ma'lumotlarni qayd etuvchi asbobga uzatadi. Integral detektorning signali gaz oqimidagi moddaning umumiy massasiga mutanosib bo'ladi. Detektordan aralashma komponentlari o'tganda o'ziyozar moslamaning perosi siljib, pog'onalar chiziladi. Shunday qilib, integral detektor yordamida olingan xromatogramma pog'onalardan iborat bo'ladi va pog'onalarining balandligi ushbu pog'onaga to'g'ri keluvchi komponentning massasiga to'g'ri mutanosib bo'ladi.

Katarometrda gaz oqimiga o'rnatilgan qizdirilgan simning elektr qarshiligi o'lchanadi. Simning harorati va qarshiligi gaz oqimidagi ajralgan modda konsentratsiyasiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Katarometr universal asbob bo'lishiga qaramay, unchalik sezgir emas.

1952-yilda gaz-suyuqlik xromatografiyasi kashf etilgandan keyin gaz fazadagi aralashmani xromatografik usulda tarkibiy qismlarga ajratish imkoni anchagina oshdi. Bu usul bilan analiz qilishda tekshiriluvchi gaz aralashmasi yuzasiga yupqa suyuqlik pardasi qoplangan tashuvchi — qattiq sorbent to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi. Qattiq tashuvchining mikrog'ovakligi kam bo'lishi kerak ($20 \text{ m}^2/\text{g}$ gacha), chunki mikrog'ovaklar suyuqlikning kirishiga xalaqit beradi va natijada aralashmani to'liq ajratish qiyin bo'ladi. Qattiq tashuvchilar sifatida modifikatsiyalangan turli xil qumtuproqlar va gillarni ham ishlatish mumkin.

Shunday qilib, gaz-suyuqlik xromatografiyasida tekshiriluvchi aralashmaning tarkibiy qismlari bilan suyuqlik pardasidagi modda o'zaro ta'sirlashadi. Lekin amalda aralashma komponentlari qattiq sorbent bilan ham qisman o'zaro ta'sirlashadi.

Qattiq adsorbent yuzasida suyuqlik pardasining paydo bo'lishi xromatografik kolonkada sodir bo'ladigan fizik-kimyoviy jarayonlar tabiatining o'zgarishiga sabab bo'ladi. Kolonkada gazning qattiq adsorbentga yutilish jarayoni o'rniga gazning qattiq tashuvchi yuzasidagi suyuqlik pardasiga yutilish (erish) jarayoni sodir bo'la boshlaydi. Aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish samaradorligi

gaz-adsorbsion xromatofafiyadagi kabi adsorbsiya-desorbsiya jarayonlari bilan emas, balki gazning suyuqlik pardasida erishi va uning ajralib chiqish jarayonlari bilan aniqlanadigan bo'ldi. Gazlarning eruvchanliklari orasidagi farq ularning adsorbsion xossalari orasidagi farqqa qaraganda muhimroq bo'lib qoldi. Shuning uchun gaz — suyuqlik xromatografiyasi ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va tekshirishda keng imkoniyatlar yaratdi.

Gaz-suyuqlik xromatografiyasida aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish samaradorligi suyuq fazani to'g'ri tanlashga bog'liq. Suyuq faza aralashma komponentlariga nisbatan inert, ancha tanlovchan, termik barqaror bo'lishi, tashuvchi gazni o'zida eritmasligi, qovushoqligi kichik va bug'lanmaydigan (tajriba sharoitida) bo'lishi kerak.

Gaz-suyuqlik xromatografiyasida suyuq faza sifatida termik jihatdan ancha barqaror bo'lgan vazelin moyi, silikon moylari, ftalatlar (dibutilftalat, dioktilftalat va b.), dimetilformamid va silikon polimerlardan foydalaniladi. Suyuq kristallar, masalan:



tipidagi azooksiefirlar o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Bunday suyuq kristallar chiziqli molekulalarga nisbatan tanlashga moyilligi kuchliroq bo'ladi. Suyuq fazaning miqdori sistemaning xossalriga bog'liq bo'lib, qattiq tashuvchi massasining 1 dan 30—50% ini tashkil etadi. Kizelgur yoki diatomit asosida olingan tashuvchilar eng ko'p ishlatiladi. Shuningdek, shishadan yasalgan mikrosoqqachalar ham ishlatiladi. Ba'zan teflondan foydalaniladi.

Xromatografik jarayonning harorat rejimi turlicha bo'lishi mumkin. Dasturlangan haroratli gaz xromatografiyasida aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish darajasi yuqori bo'ladi. Bunday xromatografiyalashda kolonka harorati sekin-asta oshirib boriladi va kolonka orqali avval eng uchuvchan komponentlar, so'ngra harorat ko'tarilgan sari kamroq uchuvchanlari o'tadi va moddalar ancha to'liq ajratiladi.

Bir necha o'nlab markali turli xil xromatograflar ishlab chiqarilgan. Bulardan laboratoriyalarda «CBET» (CBET — 5, CBET — 6, CBET — 100), LXM (LXM — 4, LXM — 8 MD, Gazoxrom XG) seriyali xromatograflar ko'proq ishlatiladi.

Gaz xromatografiyasining bir turi bo'lgan kapillyar xromatografiyada aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish samaradorligi ancha katta bo'ladi. Bu usulda xromatografik kolonka sifatida diametri 0,1–0,5 mm va uzunligi bir necha o'nlab metr bo'lgan kapillyardan foydalaniladi. Bunda kapillyarlar qattiq tashuvchi vazifasini bajaredi. Ularning ichki devorlari qo'zg'almas suyuq yoki qattiq faza pardasi bilan qoplangan bo'ladi. Kapillyarlar uzunligining kattaligi va diametrining kichikligi aralashmalarning tarkibiy qismlarga yaxshi ajratilishini, xromatografiyalashni katta tezlikda olib borishni va gaz xromatografiyasining juda sezgir bo'lishini ta'minlaydi.

Kapillyar xromatografiyaning asosiy qiyinchiliklari katta uzunlikdagi ingichka kapillyarlarni tayyorlash, ularning devorlarida suyuq yoki qattiq fazaning yupqa qatlamini hosil qilish va namuna komponentlarining mikromiqdorlarini detektorlashdan iborat.

Kapillyarlar misdan, aluminiydan, shishadan, zanglamaydigan po'latdan, plastmassalardan yasaladi. Kimyoviy moddalar ta'siriga barqarorligi, tozaligi va tayyorlash osonligi tufayli shishadan tayyorlangan kapillyar kolonkalar amalda ko'p ishlatiladi. Zaruriy uzunlikda tayyorlangan kapillyar baraban yoki kassetaga o'ralib, ichki yuzasiga qo'zg'almas suyuq faza qoplanadi va gaz xromatografiyaning termoshkafiga joylashtirilib, asbobning gaz zanjiriga ulanadi.

Kapillyar kolonka devorining ichki yuzasiga qoplash uchun dastlab suyuq faza tanlanadi, u devorni yaxshi ho'llaydigan va aralashmaning tarkibiy qismlari yaxshi ajratilishini ta'minlaydigan bo'lishi kerak. Avval kapillyar kolonka harakatchan organik erituvchi bilan bosim ostida yuviladi, so'ngra quruq azot oqimida quritiladi. Kapillyar kolonkaning ichki yuzasini qoplash uchun ishlatiladigan qo'zg'almas faza uchuvchan erituvchida eritiladi va eritmaning ozgina miqdori gaz bosimidan foydalanib kolonka orqali o'tkaziladi. Eritma kapillyarning ichki devorini ho'llaydi va azot oqimi bilan yuvilgandan keyin erituvchi bug'lanib ketgach, kapillyar devori qo'zg'almas suyuq fazaning yupqa qatlami bilan qoplanib qoladi. Suyuq qo'zg'almas fazalar sifatida yuqori haroratlarda qaynaydigan uglevodorodlar — skvalan, oktetatsen, vazelin moyi, kremniy-organik birikmalar — silikon moylari, siloksanlar va boshqalar ishlatiladi.

Kapillyar xromatofafiyada detektorlash sistemalarining sezgirligi yuqori (10^{-10} g/s gacha), ishchi kamerasining hajmi kichik bo'lishi kerak. Ko'pincha alangali – ionizatsion turdagi mikrodetektorlar (sezgirligi 10^{-15} g/c gacha), mikrokatarometrlar (10^{-12} g/s gacha) va elektrokonduktorimetrik mikrodetektorlar (sezgirligi 10^{-12} g/s gacha) ishlatiladi.

Amalda qo'llanilishi. Gaz xromatografiyasining amalda keng qo'llanilishi va katta ahamiyatiga sabab shuki, uning yordamida murakkab gaz aralashmalarining alohida komponentlarini taqqoslab aniqlash va miqdoriy jihatdan aniqlash mumkin. Analizni bajarish ko'p vaqt talab etmaydi va usul yetarli darajada universaldir. Gaz xromatografiyasi preparativ maqsadlarda fizik-kimyoviy tadqiqotlar va boshqa sohalarida qo'llanilganda yaxshi natijalar beradi.

Gaz xromatografiyasi usuli bilan neft gazlari, kon gazlari, havo, asosiy kimyoviy mahsulotlar, organik sintez sanoatining mahsulotlari, neft va uni qayta ishlash mahsulotlari analiz qilindi. Gaz xromatografiyasi usullari ba'zi elementlarning izotoplarini ajratish uchun ham yaroqlidir. Gaz xromatografiyasidan biologiyada, tibbiyotda, yog'ochni qayta ishlash texnologiyasida, oziq-ovqat sanoatida, ba'zi yuqori haroratli jarayonlar texnologiyasida foydalaniladi.

Gaz xromatografiyasidan suyuqliklarni xromatografik kolonkada bug' holiga aylantirib analiz qilish uchun ham foydalanish mumkin. U ishlab chiqarish jarayonlarini avtomatlashtirishda ham qo'llaniladi. Sanoat xromatografi yordamida texnologik jarayonlarning eng muhim parametrlarini (harorat, bosim, xomashyo sarfi va b.) nazorat qilish va rostlab turish mumkin.

Gaz xromatografiyasi, shuningdek, adsorbentlarning turli xossalari (solishtirma sirtini) va adsorbatlar (yutiluvchi gazlar) xossalarning (diffuziya koeffitsienti) hamda adsorbent-adsorbat sistemalar xususiyatlarini (adsorbsiya issiqligi va izotermasi), moddalarning boshqa xossalari, reaksiyalar kinetikasini va boshqalarni aniqlashda keng qo'llaniladi.

Gaz xromatografiyasidan ko'p komponentli murakkab aralashmalarni analiz qilishda, mikroqo'shimchalarni aniqlashda, uchuvchan bo'lmagan birikma (polimerlar) analizida, element analizi va boshqalarda ham foydalaniladi.

Kapilyar xromatografiya usulida juda nozik aralashmalarni ham tarkibiy qismlarga ajratish mumkin. Masalan, kapilyar xromatografiya usuli vositasida 15–20 birikmadan tashkil topgan izomer uglevodorodlar aralashmasini bir necha minutda tarkibiy qismlarga ajratish va miqdoriy aniqlash mumkin.

Kapilyar xromatografiyaning afzalliklaridan yana biri jarayonni amalga oshirish uchun gazdan juda oz hajmda zarur bo'lishidir.

4.6.2. Ion almashinish xromatografiyasi

Ion almashinish xromatografiyasi suyuq harakatchan faza ionlarining qo'zg'almas fazadagi qattiq yoki suyuq moddalarning ionlari bilan qaytar stexiometrik almashinishiga asoslangan. Almashina oladigan harakatchan ionlari bor bunday moddalar — **ionitlar** yoki **ion almashinuvchi smolalar** deb ataladi. Ular qattiq va suyuq moddalar bo'lishi mumkin. Ion almashinish xromatografiyasida ko'pchilik hollarda qattiq ionitlar ishlatiladi. Almashinuvchi ionlarning zaryadiga qarab ionitlar **kagionitlar** (yoki kation almashinuvchilar) va **anionitlarga** (anion almashinuvchilar) ajratiladi. Amfoter ionitlar ham mavjud bo'lib, ular bir vaqtning o'zida ham kationlarini, ham anionlarini almashtira oladi.

Ion almashinuvchi smolalarning turlari. Turli tabiiy va sintetik birikmalarning ko'pchiligi ionitlar xossasiga ega. Ulardan eng muhimlari sintetik polimer smolalar, ko'mirlar va ba'zi mineral ionitlardir. Mineral ionitlar tabiiy birikmalar bo'lib, ulardan kation almashina oladigan kristall silikatlar va seolitlar ionitlar sifatida ishlatiladi. Seolitlar ichki tuzilishi mustahkam bo'lgani sababli yaxshi bukilmaydi, ularning ionlari esa kam harakatchandir. Kationlar va katta o'lchamli molekulalar seolitlar panjarasiga kira olmaydi, shu sababli seolitlar elaksimon xususiyatga ega bo'lib, ion va molekular elaklar sifatida ishlatiladi.

Sintetik anorganik ionitlarga suyuqlantirilgan va gelsimon permutitlar, aktivlangan aluminiy oksid, titan va sirkoniy asosidagi ionitlar kiradi. Aktivlangan aluminiy oksid olinish usuliga qarab kationit ham, anionit ham bo'lishi mumkin. Kationit olish uchun natriy aluminat eritmasiga mo'l uglerod (IV) oksid yuborib, alu-

miniy gidroksid to'la cho'ktiriladi va olingan aluminiy gidroksid qizdiriladi. Bunda kationit olinadi, unga nitrat kislotaning 2 M eritmasi bilan ishlov berib anionit olinadi.

Kationitlardan eng ko'p ishlatiladigani sulfo kislotalar bo'lib, ular stirol bilan divinilbenzolni birga polimerlash orqali olingan mahsulotga sulfoguruhlar kiritish yo'li bilan tayyorlanadi. Sulfokationitlar kimyoviy jihatdan barqaror, mexanik pishiq bo'lib, ularda ionlanish muvozanati tez qaror topadi.

Anionitlarning o'zagida funksional guruhlar to'rtlamchi — RNH_3^+ , uchlamchi — R_2NH_2^+ , ikkilamchi — RNH_3^+ , va birlamchi — $\text{NH}_4^+\text{H}_3\text{NH}^+$, ammoniy, piridin yoki asoslardan iborat bo'lib, harakatchan qarshi ionlar sifatida anionlar xizmat qiladi. Anion almashinuvchi smolalar polimerlash yoki polikondensatlash reaksiyalari vositasida ham olinadi. Bunda turli aminobirikmalardan (fenildiamin, polietilenpoliamin va b.), formaldegiddan foydalaniladi. Shunday yo'l bilan AN-1, AN-2F, amberlit deb atalgan anionitlar olingan. Molekulasida turli xil aminlar (shu jumladan, to'rtlamchilari ham) bo'ladigan polifunksional anionit EDE-10P keng tarqalgan.

Amfoter ionitlar, boshqacha aytganda, amfolitlar bir vaqtning o'zida ham kation, ham anionlarini almashina oladi. Dietilentriamin, fenol va formallegidlardan polikondensatlash usuli bilan olingan ionit bipolyar yoki amfolit bo'ladi, chunki uning tarkibiga aminoguruhlar bilan bir qatorda kuchsiz kislota xossasiga ega bo'lgan fenol guruhlari ham kiradi. Tarkibida kompleksonlar qoldig'i bo'ladigan smolalar, masalan, EDTA amfoter va kompleks hosil qilish xossalariga ega bo'ladi.

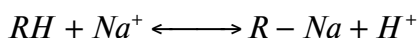
Ionitlarning ion almashinish sig'imi. Ionitlarning eng muhim xossalaridan biri ularning ion almashinish sig'imidir. Bu kattalik ionit o'zagidagi funksional guruhlarning soni va ularning eritmaning ushbu pH da ionlanish darajasi bilan aniqlanadi. Ionitning ion almashinish sig'imini son jihatidan smolaning massa yoki hajm birligiga to'g'ri keladigan qarshi ionlarning mol-ekvivalent soni bilan ifodalash mumkin. Kimyoviy analizda ionitning sig'imi, odatda, 1 g quruq smolaning kationit uchun N^+ shaklidagisiga va anionit uchun Cl^- yoki OH^- shaklidagisiga to'g'ri keladigan almashinuvchi ionning mol-ekvivalentlari soni bilan aniqlanadi.

Odatda, ion almashinish sig‘imi 1 g smolaga bir necha (3 dan 10 gacha) mol-ekv ionga to‘g‘ri keladi. Ayni ionitning to‘la almashinish sig‘imi o‘zgarmas kattalikdir. Ideal sharoitda to‘la almashinish sig‘imi ionitning holatiga va qarshi ionning tabiatiga bog‘liq bo‘lmaydi, faqat ionitning tabiatigagina bog‘liq bo‘ladi.

Odatdagi sharoitda bu sig‘im qator omillarga: haroratga, eritma pH iga bog‘liq. Bundan tashqari statik sharoitda aniqlangan ion almashinish sig‘imi dinamik sharoitda aniqlangan qiymatlardan farqlanadi.

Dinamik almashinish sig‘imining ikki turi bor: ayni ionning kolonkadan o‘tib, oqib chiquvchi eritmada paydo bo‘lishigacha aniqlanuvchi **dinamik almashinish sig‘imi (DAS)** va **to‘la dinamik almashinish sig‘imi (TDAS)** – kolonkadagi ionitning ayni ion bilan butunlay to‘yingunga qadar kuzatiluvchi sig‘imi.

Ion almashinish muvozanati. Ion almashinuvchi smolaning elektrolit eritmasi bilan o‘zaro ta’sirida bir necha murakkab jarayonlar sodir bo‘ladi. Ulardan eng muhimlari ion almashinishning o‘zi, ionlar va molekulalarning smolaga fizik adsorbilanishi va erituvchining yutilishi hamda elektrolitning smola ichiga singishi natijasida smolaning bo‘kishidir. Ion almashinish jarayoni stexiometrik ravishda sodir bo‘ladi. Masalan, agar vodorod shaklidagi RH kationit tarkibida Na^+ ionlari bor eritmaga kiritilsa, sistemada muvozanat qaror topadi. Jarayonni massalar ta’siri qonuni yordamida tavsiflash mumkin. Almashinish reaksiyasi:



shaklida ifodalansa, muvozanat konstantasi quyidagicha bo‘ladi:

$$K_{\text{H}^+ / \text{Na}^+} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{RNa}]}{[\text{Na}^+] \cdot [\text{RH}]}$$

Muvozanat konstantasi orqali ionlarning sorbsiyalanish darajasini aniqlash mumkin. $K > 1$ bo‘lganda siqib chiqaruvchi ionning, $K < 1$ bo‘lganda esa siqib chiqariluvchi ionning sorbsiyasi kuchli bo‘lali.

Turli kationitlarning muvozanat konstantalari turlicha bo‘lgani uchun ion almashinish jarayonidan kationlar aralashmasini ajratishda foydalanish mumkin.

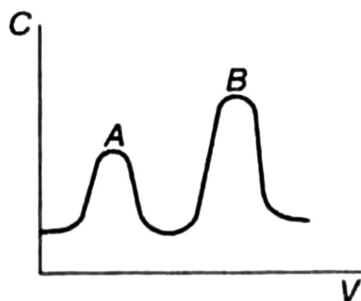
Ion almashinish xromatografiyasining usullari. Elyuent usulida ionlar adsorbilangan ion almashinish kolonkasini siqib chiqaruvchi suyuqlik — elektrolit eritmasi bilan yuvish nazarda tutiladi. Bunda eng kam adsorbiladigan ionlar kolonkadan birinchi bo‘lib siqib chiqariladi, kuchliroq adsorbilangan ionlar keyinroq chiqadi. Kolonkadan chiquvchi elyuent fraksiyalarda alohida ionlar bo‘ladi.

Elyuent usulida siqib chiqaruvchi elektrolit sifatida tarkibida smolaning ionogen guruhlarini ajratib chiqaradigan ionlar bo‘ladigan moddalardan (kation almashuvchilar uchun HCl, anion almashuvchilar uchun esa NaCl dan — Cl^- ajratuvchilardan) foydalaniladi. Ajratish va yuvish tugagandan keyin kolonkada boshlang‘ich shakldagi ionit qoladi va uni qaytadan ishlatish mumkin. Siqib chiqarish usuli elyuant usulining bir turi hisoblanadi. Unda ishlatiladigan siqib chiqaruvchi eritma tarkibida smolaga ajratiluvchi aralashma ionlariga nisbatan yaxshiroq yutiladigan ionlar bo‘ladi.

Ion almashinish xromatografiyasi kolonkalarda o‘tkaziladi, ularga oldindan bo‘ktirilgan ion almashinuvchi smolalar to‘ldiriladi. Kolonkalarining bir me‘yorda to‘lishi uchun smolalarning muallaq zarrachali eritmalari ishlatiladi.

Kolonkadagi smola qatlami yuzasiga yuqoridan ozgina namuna eritmasi tushiriladi, so‘ngra elyuent oqimi yuboriladi. Agar kolonkaning tagiga idishlar qo‘yib turilsa, tarkibida alohida-alohida moddalar bo‘ladigan fraksiyalarni yig‘ib olish mumkin. Aralashma tarkibiy qismlarga ajratilgandan so‘ng komponentlarning miqdorini har qanday mos keluvchi usul bilan aniqlasa bo‘ladi.

Amalda qo‘llanilishi. Aralashmalarni ion almashinish usulida tarkibiy qismlarga ajratishning eng oddiy usuli aralashma tarkibidagi ionlarni smolaga yuttirish va so‘ngra har bir alohida komponentni o‘ziga xos erituvchida eritib ajratib olishdan iborat. Masalan, ishqoriy metallarning kationlarini



34-rasm. Kationitda 0,1 n HCl eritmasi yordamida Na^+ va K^+ ionlarini ajratish egri chizig‘i.

suyultirilgan xlorid kislota (0,1 M HCl) ta'sirida ajratib olish mumkin. 34-rasmdagi chiqish egri chizig'i shunday ajratishning samaradorligini ko'rsatadi.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, 0,1 M HCl bilan elyuirlash Na^+ va K^+ ionlarini oson ajratishga imkon berar ekan.

Ion almashinish xromatografiyasini elyuent sifatida laktat, sitrat, EDTA va b. eritmalaridan foydalanib lantanoidlar aralashmasini analiz qilish uchun tatbiq etish bu elementlarni ajratishning samarali usulini ishlab chiqish imkonini yaratdi. Olingan ma'lumotlar asosida lantanoidlar rudalarini qayta ishlash texnologik sxemasi taklif qilindi va muvaffaqiyat bilan amalga oshirildi. Izotoplarni bir-biridan ajratishning ion almashish usullari ham bor.

Ion almashtirib yutilishga asoslangan usulda yutuvchi tarkibida bo'lgan dastlabki ionlarning o'rniga ekvivalent miqdorda tekshiriluvchi modda ionlari almashinadi. Boshqacha qilib aytganda, ionlar bilan adsorbent zarrachalari sitidagi molekula o'rtasida almashinish reaksiyasi sodir bo'ladi.

Ion almashtirish qobiliyatiga ega bo'lgan yutuvchi moddalar **ionitlar** (ion almashtiruvchilar) deb ataladi. Ionitlar ilgaridan ma'lum bo'lishiga qaramay, ion almashinish jarayonlari ion almashadigan sintetik smolalar yoki ionitlar yaratilgandan keyingina amalda keng qo'llanila boshladi.

Sintetik ion almashtiruvchi moddalar yuqori molekular polimerlardan iborat bo'ladi. Masalan, bunga har xil funksional guruhlar bo'lgan polistirol polimerini misol qilib keltirish mumkin. Sintetik anorganik ionitlar ham ma'lum, masalan, har xil permutitlar, aktivlangan aluminiy oksid, temir yoki sirkoniy gellari va b. Organik ion almashtiruvchi smolalar kengroq ishlatiladi, chunki ularning almashinish hajmi yuqoriroqdir. Har bir ionitning muayyan almashinish hajmi bo'ladi. Bu hajm moddaning 1 gramm quruq smolaga yutilgan milligramm-ekvivalent miqdori bilan o'lchanadi:

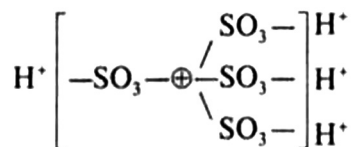
$$g = mg - \text{ekv/g}$$

Ion almashtiruvchi smolalar funksional guruhidagi zaryad belgisiga qarab **kationitlar** va **anionitlarga** bo'linadi.

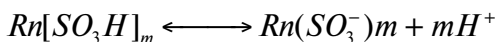
Kationitlarda kislotali funksional guruhlar bo'ladi:



Mavjud kationitlar karkasi manfiy zaryadlangan bo'lib, u musbat zaryad bilan kompensatsiyalanadi:

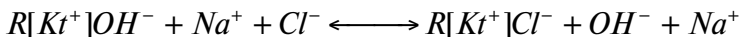
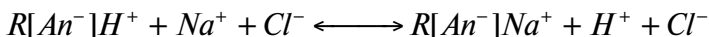


Shunday qilib kationit elektroneytral bo'lib qoladi:



Karkasdagi funksional guruhning musbat ionlari, ya'ni vodorod ionlari harakatchan bo'lib, eritmaga o'tishi mumkin va eritmada ekvivalent miqdorlash tekshiriluvchi ionlar bilan almashinadi.

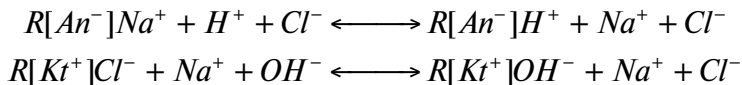
Anionitlarda asosli funksional guruhlar, masalan, uchlamchi — R_3N , ikkilamchi R_2NH^+ , birlamchi — RNH_2^- aminlar, piridin yoki boshqa asos guruhlari bo'ladi. Amin guruhlar eritmada suvning vodorod ionlarini biriktirib olib, harakatchan gidroksil guruhini hosil qiladi, u har xil anionlarga almashinishi mumkin. Kation va anion almashtirish reaksiyasini quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



Bu yerda R — murakkab organik radikal, $[\text{An}^-]$ va $[\text{Kt}^+]$ — radikalga bog'langan anion va kation; H^+ va Na^+ — kation almashuvchi ionlar; OH^- va Cl^- — anion almashuvchi ionlar.

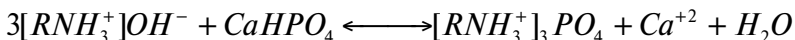
Bulardan tashqari bir vaqtning o'zida ham kation, ham anion almashtirish qobiliyatiga ega bo'lgan ionitlar ham bor, ular **amfotitlar** deyiladi. Ion almashinish reaksiyalari qaytar reaksiyalar bo'lib, massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi. Shuning uchun kationitdan kislota, anionitdan ishqor eritmasi o'tkazilganda ularga yutilgan kation yoki anionlar siqib chiqariladi va ularning o'rnini H^+ yoki OH^- egallaydi. Dastlabki « H^+ — kationit» va « OH^- —

anionit»ning bunday regeneratsiyasi (qayta tiklanishi) quyidagi sxema bilan boradi:



Ionitlar bilan xromatografiya qilinadigan eritmadagi ionlarning yutilish darajasi ularning tabiatiga, tuzilishiga hamda tajriba sharoitiga bogʻliq boʻladi. Hozirgi vaqtda shu hodisani aks ettiruvchi bir qancha empirik qonun va qoidalar yaratilgan. Masalan, ionlarning zaryadi qancha katta va ularning radiusi kichik boʻlsa, smolalargabirikishishunchamustahkamvabu $Na^+ < Ca^{+2} < Al^{+3} < Ti^{+4}$ qatorda ortib boradi. Harorat koʻtarilishi bilan tanlab yutilish bir qadar kamayadi.

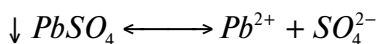
Ion almashinish xromatografiyasi aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish maqsadida ishlatiladi. Ajratilgandan keyin komponentlarning miqdorini biror maqbul usul bilan aniqlash mumkin. Masalan, kationlarni topishda xalaqit beradigan anionlar ($C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} va boshqalar)ni xromatofafik analizni qoʻllash bilan chiqarib yuborish mumkin:



Ion almashinish xromatografiyasi miqdoriy analizda ham qoʻllaniladi. Masalan, klassik analiz usullari bilan namunadagi ishqoriy metallar miqdorini aniqlash juda qiyin boʻlgani holda xromatografik analiz bilan oson aniqlash mumkin.

Ion almashinish jarayonlaridan qiyin eruvchan birikmalarni eritmaga oʻtkazish uchun ham foydalaniladi. Ionitlar faqat elektrolitlar bilangina emas, balki qiyin eriydigan moddalarning (masalan, kalsiy karbonat, qoʻrgʻoshin xlorid, bariy sulfat) choʻkmalari bilan ham maʼlum darajada reaksiyaga kirishishi mumkin. Agar H^+ yoki Na^+ shakllari kationit qoʻrgʻoshin sulfat suspenziyasi bilan birga chayqatilsa, qoʻrgʻoshin sulfat sekin eriydi va, nihoyat, sulfat kislota yoki natriy sulfat hosil boʻladi.

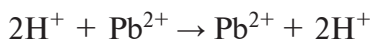
Nitrat ionlar NO^- bilan toʻyintirilgan ionit ham shunga oʻxshash taʼsir koʻrsatadi. Bunda qoʻrgʻoshin sulfat eritmasi ishlatiladi. Qoʻrgʻoshin sulfat $PbSO_4$ choʻkmasi Pb^{2+} va SO^{2-} ionlari bilan muvozanatda boʻladi:



Eruvchanlik ko‘paytmasiga muvofiq ravishda eritmada juda kichik konsentratsiyada bo‘lsa ham qo‘rg‘oshin ionlari bo‘ladi:

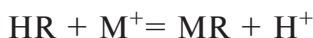
$$EK_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]; EK_{PbSO_4} = CPb_{2+} \cdot C_{SO_4^{2-}}$$

Bunday eritmaga ionit kiritilganda u qo‘rg‘oshin ionlarini eritmadan yutadi va boshqa kationlarga (masalan, vodorod ionlariga) almashtiradi:

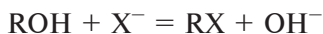


Buning natijasida muvozanat buziladi va qattiq $PbSO_4$ dissotsilanadi. Cho‘kmadan eritmaga qo‘shimcha Pb^{2+} va SO_4^{2-} ionlar o‘tib, eruvchanlik ko‘paytmasining qiymati tiklangunga qadar dissotsilanish davom etadi. Ionitdan yana qo‘shib turish yo‘li bilan cho‘kmani eritish mumkin. Hozirgi vaqtda ionitlar yordamida $BaSO_4$, $AgCl$ va b. cho‘kmalarni eritmaga o‘tkazish usullari topilgan.

Suvni tuzlardan tozalash — deminerallashtirishning ion almashinishiga asoslangan usuli katta amaliy ahamiyatga ega. Uning mohiyati shundan iboratki, tozalashga mo‘ljallangan suvga bir vaqtning o‘zida H^+ shaklidagi kationit va OH^- shakldagi anionit bilan ishlov beriladi. Kationitdagi almashish natijasida eritmada H^+ ionlari paydo bo‘ladi:



Anionitda esa:



bo‘yicha OH^- ionlari hosil bo‘ladi. Ajralib chiqqan H^+ va OH^- ionlari o‘zaro ta’sirlashib suv hosil qiladi:



Natijada toza, deminerallangan suv olinadi. Undan laboratoriyalarda distillangan suv o‘rnida foydalaniladi.

Keyingi vaqtlarda elektr-kimyoviy maqsadlar uchun maxsus ion almashinuvchi membranalar tayyorlanmoqda. Ular ham ion almashinish, ham membrana — yarim o‘tkazgich parda xossalari-

ga ega. Ammo bu ion almashinuvchi membranalarining ion o'tkazish xususiyati tanlovchan bo'ladi.

Shunday qilib, xromatografiya ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va moddalarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish usuli tarzida juda keng qo'llaniladi. Bu usul murakkab tarkibli suyuq va gazsimon aralashmalarni analiz qilishning samarali usulidir. Bu usulda qattiq moddalar suyuq yoki gazsimon holatga o'tkazilgandan keyin analiz qilinadi. Xromatografiya usuli faqat kimyoda va biologiyadagina emas, balki fan va texnikaning boshqa ko'pchilik sohalarida ham muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. Gaz xromatograflari Venera (Zuhra) atmosferasiga tushirilgan asboblarda yaxshi ishlaydi. Demak, analizning xromatografiya usuli ajratish va tekshirish usuli bo'libgina qolmay, u, shuningdek, ilmiy-tadqiqot usuli hamdir, deyish mumkin.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Алексеев В.Н. *Микродорий анализ*, «Ўқитувчи», 1976.
2. Фритц Джс., Шенк Ч. *Количественный анализ*. — М., «Мир», 1978.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. *Задачи и вопросы по аналитической химии*. — М., Изд-во МГУ, 1984.
4. Лейтинен Г.А. Харрис В.Е. *Количественный анализ*. — М., «Химия», 1979.
5. Мусакина А.П., Хранковский А.И., Шайкинд С.П., Эфрос С.М. *Задачник по количественному анализу*. «Химия», 1972.
6. Золотов Ю.А. *Основы аналитической химии*. — М., «Высшая школа», 2000.
7. Mirkomilova M.S. *Analitik kimyo sifat taxlili uslubiy ko'rsatmasi*. — Toshkent, НПО «Конструктор», 1993.
8. Крешков А.П. *Основы аналитической химии*. Т. 1,2,3. «Химия», — М., 1970.
9. Булатов М.И. *Расчеты равновесной аналитической химии*. «Химия», 1984.
10. M.S. Mirkomilova. *Analitik kimyo*. «O'zbekiston», 2001.

MUNDARIJA

SO‘ZBOSHI	3
---------------------	---

KIRISH	4
------------------	---

I bob. SIFAT ANALIZI.	6
--------------------------------------	----------

1.1. Sifat analizining asoslari.	6
1.2. Analitik reaksiyalar	6
1.3. Sifat reaksiyasiga qo‘yiladigan talablar	14
1.4. Kimyoviy analiz laboratoriyasida ishlash tartibi.	17
1.5. Asosiy qonunlar. Massalar ta’siri qonuni	18
1.6. Miqdoriy kimyoviy analiz usullari	23
1.7. Elektrolitik dissotsiylanish nazariyasining asoslari	25
1.8. Suvning ionlanishi. Vodorod ko‘rsatkich.	33
1.9. Bufer eritmalar	37

II bob. MIQDORIY ANALIZ	42
--	-----------

2.1. Miqdoriy analizning mohiyati va usullari	43
2.2. Analitik tarozilar	43
2.3. Gravimetrik analiz.	47
2.3.1. Gravimetrik (tortma) analiz usulining umumiy tavsifi.	47
2.3.2. Gravimetriyada bajariladigan ishlar	49
2.3.3. Gravimetrik analiz natijalarini hisoblash	50
2.3.4. Cho‘ktirish asoslari	51
2.3.5. Cho‘ktiriladigan shaklga qo‘yiladigan talablar.	52
2.3.6. Gravimetrik shaklga qo‘yiladigan talablar.	54
2.3.7. Cho‘ktiruvchi miqdorining cho‘ktirishga ta’siri	54
2.3.8. Cho‘kmani filtrlash va yuvish	56
2.3.9. Cho‘kmani quritish va qizdirish	58

III bob. HAJMIY ANALIZ.	72
--	-----------

3.1. Hajmiy analizning mohiyati	72
3.2. Titrimetrik (hajmiy) analiz usullarining tasnifi.	74
3.3. Titrimetrik analizda hisoblashlar	76
3.4. Eritma konsentratsiyasi va uni ifodalash usullari	79

3.5. Neytrallash usuli	84
3.6 Oksidlanish-qaytarilish usullari.	94
3.7. Cho'ktirishga va kompleks hosil qilish reaksiyalariga asoslangan usullar	107

IV bob. FIZIK-KIMYOVIIY ANALIZ USULLARI129

4.1. Fizik-kimyoviy analiz usullarining ahamiyati	129
4.2. Potensimetrik analiz	134
4.3. Konduktometriya	153
4.4. Fizik-kimyoviy analizning optik usullari.	155
4.5. Nefelometriya va turbidimetriya	178
4.6. Xromatografik analiz usullari	187

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.205

GIYASOV ANVAR SHARIPOVICH,
ZIYAYEVA MAVLYUDA ABDULLAYEVNA,
XODJAYEV SHOVKAT FARXADOVICH

KIMYOVIIY ANALIZ

O'quv qo'llanma

Muharrir: *N. O'rolova*
Dizayner sahifalovchi: *E. Muratov*

«Faylasuflar» nashriyoti.
100029, Toshkent shahri, Matbuotchilar ko'chasi, 32-uy.
Tel.: 236-55-79; Faks: 239-88-61.

Nashriyot litsenziyasi: AI №255, 16.11.2012.
Bosishga ruxsat etildi 13.02.2014. «Uz-Times» garniturası. Ofset
usulida chop etildi. Qog'oz bichimi 60x90 $\frac{1}{16}$. Bosma tabog'i 13,0.
Nashr hisob tabog'i 13,5. Adadi 50 nusxa. Buyurtma №__.

«START-TRACK PRINT» MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent shahri, 8-mart ko'chasi, 57-uy.