

ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI

Tabiatshunoslik va geografiya fakulteti

Kimyo yo'nalishi 2-kurs „A’’ guruh talabasi

BOQIYEV MIRZOHIDBEKNING

Analitik kimyo fanidan tayyorlagan

REFERATI

Mavzu: Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari

Tekshirdi :

Xojimatov M

Andijon-2015

Mundarija:

I. Kirish.....	3
I.1. Oksidlanish-qaytarilish usullari.....	3
II Asosiy qism.....	4
II.1. Oksredmetrik titrlash egri chiziqlarini tuzish.....	4
II.2. Taxminiy qaytarish hamda oksidlash usullari.....	8
II.3. Oksredmetriyada indikatorlar	9
II.4. Oksredmetriya usullarining sinflanishi.....	13
II.5. Permanganatometriya.	13
II.6. Yodometriya.	15
II.7. Dixromatometriya.....	16
III.Xulosa.....	17
IV. Foydalanilgan adabiyotlar.....	19

I.1 Oksidlanish-qaytarilish usullari

Bu usul (oksredmetriya) oksidlanish - qaytarilish reaksiyalariga asoslangan. Oksredmetriya usullarida ishchi eritmalari sifatida turli xil oksidlovchi va qaytaruvchilarning eritmalari ishlatiladi. Ishchi eritmalarining turlariga ko'ra oksredmetriya usullari oksidlovchilar bilan titrlash (oksidimetriya) va qaytaruvchilar bilan titrlash (reduktometriya) usullariga bo'linadi. Oksidlovchilar eritmalari bilan qaytaruvchilar, qaytaruvchilar eritmalari bilan oksidlovchilar aniqlanadi. Oksidlovchi titrantlar sifatida KMnO_4 , J_2 , KCrO_3 , H_5JO_6 , KJO_4 , KJO_3 , $(\text{NH}_4)_2[\text{Ge}(\text{NO}_3)_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, NH_4NO_3 va boshqalar, qaytaruvchi titrantlar sifatida FeSO_4 , SnCl_4 , TiCl_3 , CrSO_4 , askorbin kislota, gidroksinon, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ishlatiladi. Ko'pchilik qaytaruvchilarning eritmalari saqlash davomida oksidlanadi, shuning uchun qaytaruvchilar eritmalari bilan titrlash noqulay. Shu bois, ko'pincha, oksidlovchilarni qaytarilgan shaklga keltirib, ularning standart eritmalari bilan titrlanadi. Masalan, Fe^{+3} ioni Fe^{+2} ioniga qaytarilib, so'ngra permanganatometrik yoki dixromatometrik usul yordamida aniqlanadi. Bu taxminiy qaytarish usullari deyiladi. Ayrim hollarda, titrant sifatida barqaror bo'lgan qaytaruvchilar ishlatiladi. Bunday titrant yordamida qaytaruvchilarni aniqlash uchun ular oldin oksidlanadi, keyin barqaror qaytaruvchilar eritmalari bilan titrlanadi. Bunday usullar taxminiy oksidlash usullari deb yuritiladi. Oksredmetriya usullari Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida bevosita qatnashmaydigan moddalarni ham aniqlash uchun ishlatilishi mumkin, masalan, kalsiyni aniqlashda, u mo'l oksalat kislota eritmasi ta'siridan kalsiy oksalat shakliga o'tkaziladi. So'ng ortib qolgan oksalat kislota kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi.

Analiz usullari.

Titrlash usullari qo'llaniladigan reaksiyalar, titrlash amalini bajarish tartibi, titrlash uchun namuna olish turlari bo'yicha qator usullarga bo'linadi. Titrimetrik analiz qo'llaniladigan reaksiyalarning turlari bo'yicha:

1) kislota-asosli titrlash, protolitometriya (kislota-asosli reaksiyalar);

2) oksredmetriya: oksidimetriya, redoksmetriya, reduktometriya (oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari);

3) cho'ktirish usullari (cho'ktirish reaksiyalari);

4) kompleksimetriya (komplekslar hosil bo'lish reaksiyalari) usullariga bo'linadi.

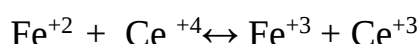
Titrimetrik analizda qo'llaniladigan reaksiyalarga quyidagi talablar qo'yiladi:

- 1) reaksiyaga kirishuvchi moddalar qat'iy stexiometrik nisbatda ta'sirlashishi kerak;
- 2) reaksiya tez va oxirigacha borishi zarur;
- 3) aniqlanuvchi modda tarkibida bo'lgan begona moddalar titrlashga xalaqit bermasligi kerak;
- 4) ekvivalentlik nuqtasi u yoki bu usul yordamida juda aniq topilishi zarur;
- 5) reaksiyalar imkoni boricha xona temperaturasida olib borilishi kerak;
- 6) titrlash davomida raqobat reaksiyalari sodir bo'lmasligi zarur.

II.1 Oksredmetrik titrlash egri chiziqlari

Titrlash davomida oksidlanish-qaytarilish potentsiali o'zgarib boradi. Agar shu o'zgarish hisobga olib borilsa va hosil bo'lgan qiymatlar koordinata o'qiga qo'yilsa, titrlash egri chiziqlari yuzaga keladi. Titrlash davomida o'zgarayotgan potentsial Nernst tenglamasi yordamida hisoblanadi.

Misol tariqasida Fe^{+2} ionini Ce^{+4} ionini bilan



reaksiya bo'yicha titrlashni ko'rib chiqsak, titrlash davomida o'zgaradigan potentsial qiymati quyidagicha hisoblanadi:

a) Ekvivalentlik nuqtasigacha eritmada faqat Fe^{+3}/Fe^{+2} jufti bo'lib, potentsial

$$E_{old} = E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

formula yordamida hisoblanadi, bunda reaksiya davomida $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ nisbat ortib boradi.

b) Ekvivalentlik nuqtasida eritmada $[Ce^{+3}]/[Fe^{+3}]$ va $[Ce^{+4}]/[Fe^{+2}]$ muvozanat o'rnatiladi. Bu nuqtada

$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = E_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} = E$$

bo'lganligi bois potensialni hisoblash uchun yuqoridagi va

$$E_{\text{э}} = E^o_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} + 0,059 \lg \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]}$$

tenglamalar qo'shiladi, bu tenglamalardagi $E^o_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} + 0,771 \text{ V}$ va $E^o_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} + 1,45 \text{ V}$ bo'lganligi hisobga olinsa,

$$\begin{aligned} 2E &= 1,45 + 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \\ &= 1,45 + 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Ce^{+4}][Fe^{+3}]}{[Ce^{+3}][Fe^{+2}]}, \end{aligned}$$

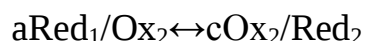
bu yerdagi

$$\lg \frac{[Ce^{+4}][Fe^{+3}]}{[Ce^{+3}][Fe^{+2}]} = 0$$

bo'ladi, chunki o'rnatilgan muvozanatga ko'ra

$$\frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]} = \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

Bundan $2E_e + 1,45 + 0,771$ kelib chiqadi. Demak, ekvivalentlik nuqtasida potensial $E_e + (1,45 + 0,771)/2 + 1,11 \text{ V}$ yoki umumiy holda, ekvivalentlik nuqtasidagi potensial



reaksiya uchun

$$E_3 = \frac{bE_1^o + aE_2^o}{a+b}$$

formula yordamida hisoblanadi (bu erda, a va b - berilgan va qabul qilingan elektronlar soni).

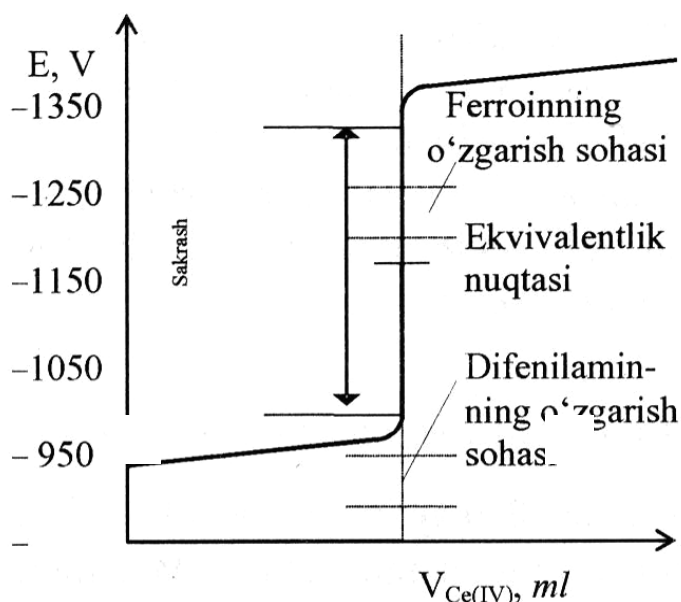
d) Ekvivalentlik nuqtasidan so'ng eritmada faqat $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ juft bo'ladi va potensial formulasi yordamida hisoblanadi. Titrlash davomida hisoblangan potentsiallar 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

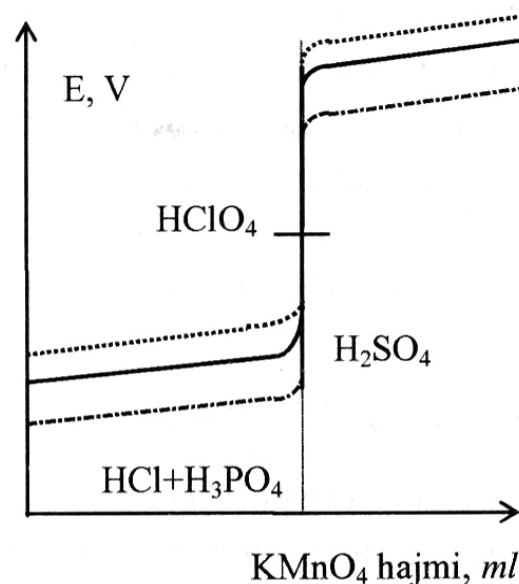
Temir (II) sulfatni Ce(IV) bilan titrlash natijalari

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N, ml	Fe^{2+} qoldig'i, %	Konsentratsiyalar nisbati	E, V	$\Delta E/\Delta s$
0,001	100	0,001/100	0,476	-
0,1	99,9	0,1/99,9	0,594	1,18
1	99	1/99	0,653	0,0065
10	90	10/90	0,712	0,006
50	50	50/50	0,771	0,0015
90	10	90/10	0,83	0,0015
99	1	99/1	0,889	0,0065
99,9	0,1	99,9/0,1	0,948	0,065
100	0		1,11	1,62
100,1	0,1% Ce^{4+}	0,1/100	1,273	1,63
101	1 % Ce^{4+}	1/100	1,332	0,065
110	10% Ce^{4+}	10/100	1,391	0,0065

Agar jadvaldagi qiymatlar asosida ordinata o'qiga potensial, absissa o'qiga titrant hajmi qo'yilsa, titrlash egri chizig'i paydo bo'ladi (1-chizma). Qaytaruvchilarni oksidlovchilar bilan titrlashda potensial ko'tariladi, oksidlovchilarni qaytaruvchilar bilan titrlashda esa pasayadi.

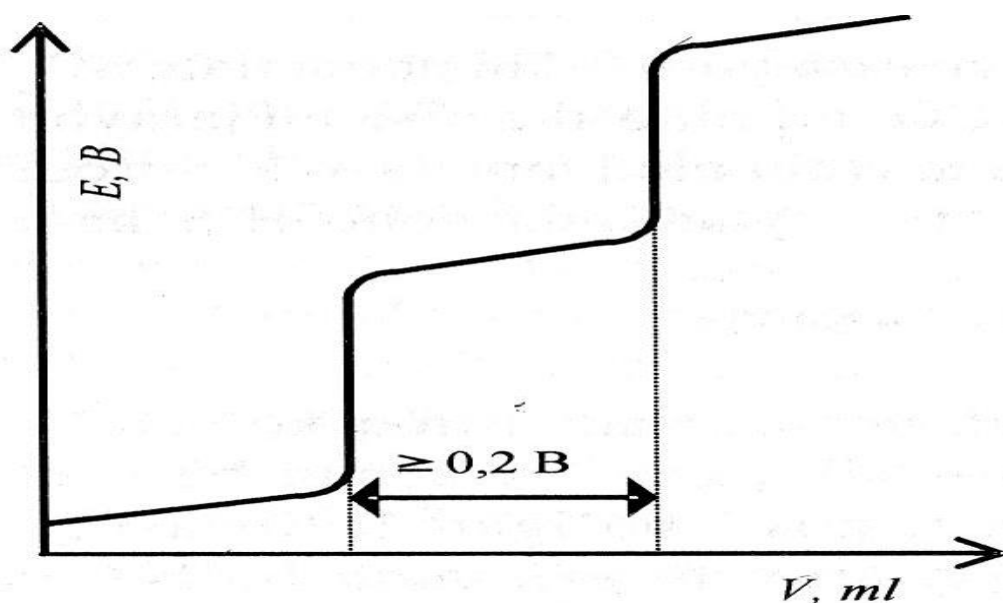


16.1-chizma. FeSO_4 ni $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ bilan titrlash egri chizig'i



16.2-chizma. FeSO_4 ni KMnO_4 bilan titrlash egri chizig'iga kislota tabiati ta'siri

Oksredmetrik titrlash egri chiziqlari va ulardagi sakrash protolitometrik titrlash egri chiziqlaridan farqli ravishda tarkibiy qismlarning konsentratsiyalariga bog'liq emas. Oksredmetrik titrlash egri chiziqlarining shakli tarkibiy qismlar normal potenciallari, harorat, komplekslanish, cho'kish va eritmaning pH qiymatiga, hatto qo'llaniladigan kislota tabiatiga (2-chizma) ham bog'liq.



16.3-chizma.
Ikki moddani titrlash

Agar sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali katta bo'lsa, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari oxirigacha boradi va bunday holda bevosita titrlashni qo'llash mumkin. Aks holda, bilvosita titrlashdan foydalanishga to'g'ri keladi.

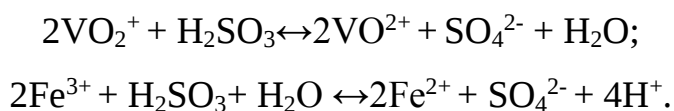
Titrlash egri chiziqlari simmetrik va nosimmetrik bo'ladi. Egri chiziqning simmetrik yoki nosimmetrik bo'lishi qaytaruvchi beradigan va oksidlovchi qabul qiladigan elektronlar soniga, oksidlovchi va qaytaruvchilarning normal oksred potentsiallari qiymatiga va boshqalarga bog'liq. Masalan, temir (II) ni seriy (IV) bilan titrlash egri chizigi simmetrik, temir (II) ni kislotali muhitda permanganat bilan titrlash egri chizig'i esa nosimmetrikdir

Eritmada ikki yoki undan ortiq qaytaruvchi (oksidlovchi) bo'lsa ularning normal potentsiallari orasidagi farq $\sim 0,2$ V bo'lganda aralashmadagi tarkibiy qismlar tabaqalanib titrlanadi (3-chizma).

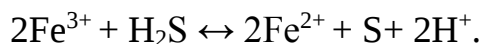
Titrlash egri chizig'ida tarkibiy qismlar soniga teng sakrashlar hosil bo'ladi. Olingan misolda aralashmada ikkita tarkibiy qism bo'lib ularning har biriga alohida sakrash mos keladi.

II.2 Taxminiy qaytarish hamda oksidlash usullari

Biz yuqorida bu usullardan foydalanishni aytib o'tgan edik. Ularni qo'llaganda ham ayrim qiyinchiliklar yuzaga keladi. Masalan aniqlanadigan moddani ma'lum oksidlanish darajasiga o'tkazish kerak bo'lsin. Qaytarishni to'la o'tkazish uchun, odatda, qaytaruvchidan ortiqcha miqdor qo'shiladi. Ortgan qaytaruvchini esa qaytarish tugagandan so'ng to'liq ajratish mumkin bo'lishi kerak. Bu esa qaytaruvchi tanlashni juda chigallashtiradi. Shu bois qaytaruvchilarning xossalarini aniq bilish talab etiladi. Binobarin ayrim muhim qaytaruvchilarni qisqacha ko'rib chiqamiz. Uchuvchan qaytaruvchilar sifatida SO_2 gazi, H_2SO_3 yoki sulfit tuzlarining eritmaları ishlatilishi mumkin. Masalan, vanadiy(V) ni vanadiy(IV) gacha, Fe^{+3} ni Fe^{+2} gacha yoki boshqa moddalarni qaytarish uchun H_2SO_3 dan foydalanish mumkin:



Ortiqcha H_2SO_3 esa eritmadan qaynatish yo'li bilan parchalab SO_2 uchirib yuboriladi. Agar eritmadan CO_2 oqimi o'tkazilsa bu jarayon tezlashadi, shu bilan birga CO_2 aniqlanuvchi moddani havo kislorodi bilan oksidlanishdan saqlaydi. Fe^{+3} ni qaytarishda goho H_2S ham ishlatiladi:



Ortiqcha H_2S eritmani qaynatganda uchib ketadi. Biroq. ko'pchilik elementlar H_2S ta'siridan cho'kma hosil qilganligi uchun bu usul chegaralangandir. Bundan tashqari, hosil bo'lgan S titrlashga birmuncha xalaqit beradi. Agar qaytaruvchi eritmada bo'lsa u shunday mo'tadil bo'lishi kerakki, faqat aniqlanadigan moddanigina qaytarsin va titrant bilan ta'sirlashmasin.

II.3 Ekvivalent nuqta.Indikatorlar

Oksidlanish-qaytarilish usullarida ekvivalent nuqta qator hollarda titrlanuvchi modda yoki titrant rangining titrlash davomida o'zgarishiga qarab aniqlanadi.

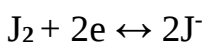
Permanganometriyada ekvivalentlik nuqtasigacha eritma rangsiz bo'ladi. Eritmada qaytaruvchi tugagandan so'ng qo'shilgan dastlabki tomchi kaliy permanganat eritmani pushti rangga bo'yaydi. Shu payt titrlash to'xtatiladi. Yod eritmasi bilan yoki yod hosil bo'lishiga asoslangan titrlashda ekvivalentlik nuqtasi kraxmal yordamida (rangsiz eritma yorqin ko'k tusga kiradi, qaytaruvchilar ta'sirida ko'k rang yo'qoladi) aniqlanadi. Titrlashning ayrim hollarida (titanometriya) ekvivalentlik nuqtasi qaytaruvchilar ishtirokida temir (III) rodanidning qonsimon qizil rangi yo'qolishi asosida aniqlanadi. Shuni ta'kidlash kerakki, rangning yo'qolishi yoki rang intensivligining kamayishi asosida oxirgi nuqtani topish aniqligi ancha past. Yuqorida keltirilgan moddalar: kraxmal, temir (III) rodanid spetsifik reaktivlar (indikatorlar) qatoriga kiradi. Biroq, ularni hamma oksidlanish-qaytarilish usullariga ham tatbiq etib bo'lmaydi. Bu moddalar rangining o'zgarishi eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali o'zgarishiga

bog'liq emas. Hozirgi vaqtda o'z rangini eritmaning oksred potentsiali o'zgarishi bilan o'zgartiradigan oksred indikatorlar ko'p ishlatiladi.

Oksred (red-oks) indikatorlar organik birikmalar bo'lib, ularning oksidlangan va qaytarilgan shakllari turli rangga ega. Bu moddalar eritmalarining ranglari oksidlanish-qaytarilish potentsialining tegishli qiymatlarida o'zgartiradi. Boshqacha qilib aytganda redoks indikatorlar o'z ranglarini ma'lum pH qiymatida o'zgartiruvchi kislota-asosli indikatorlarni eslatadi. Shuni nazarda tutish kerakki, potentsial titrlanuvchi eritmaning pH qiymatiga ham bog'liq bo'ladi. Shu bois ishlatilayotgan redoks-indikator o'z rangini pH ning ekvivalentlik nuqtasiga to'g'ri kelmaydigan, boshqa qiymatida o'zgartirishi ham mumkun. Eritmada ortiqcha miqdor oksidlovchining paydo bo'lishi indikatorning oksidlanishiga olib keladi, bunda uning rangi boshqa tusga o'tadi. Ortiqcha miqdor qaytaruvchi esa indikatorni qaytaradi. Oksred indikatorlar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

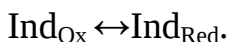
- sezgir bo'lishi;
- faqat ekvivalent nuqtadagina reaksiyaga kirishishi;
- oksidlangan va qaytarilgan shakllarda ranglari keskin farq qilishi-ozgina qism indikator ishlatilganda ham uning rangi o'zgarishi sezilarli bo'lishi;
- indikator rangining o'zgarish sohasi kichik bo'lishi;
- ya'ni uning rangi potentsialning kichik oralig'ida o'zgarishi va u titrlash sakrashi bilan mos kelishi;
- indikator kislorod, uglerod (IV)-oksid va yorug'lik ta'siriga chidamli, barqaror bo'lishi lozim.

Odatda, titrlashda eritmaga indikatorlardan kam miqdorda (bir-ikki tomchi) qo'shiladi. Eritma potentsialining o'zgarishiga qarab redoks indikatorlarning muvozanat holati o'zgaradi. Misol tariqasida,



sistemasini olsak, erkin yod qo'ng'ir rangli, yodid ion esa rangsiz. Yodid ion sistemaning oksred potentsialidan katta potentsialli moddalar ta'siridan yodgacha oksidlanadi, sistema oksred potentsialidan kichik potentsialli moddalar ishtirokida esa yod yodid ioniga qaytariladi. Yodid-yod indikator sistemasining ta'siri

titrlanuvchi sistema va indikatorning oksred potentsiallari nisbatiga asoslangan. Redoks indikator rangining paydo bo'lishi yoki yo'qolishi, uning har ikkala shakli orasidagi muvozanatga bog'liq:



Bunday oksred sistema uchun:

$$E = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]},$$

bu erda, E —indikator sistemasi oksred potentsiali, E_{Ind}° —indikator sistemasi normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali, n — yo'qotiluvchi yoki qabul qilinuvchi elektronlar soni. Indikatorning muayyan rangli shaklini hosil qilish uchun sistema ma'lum oksred potentsialiga ega bo'lishi kerak. Indikatorning rangi va yorqinligi $[\text{Ind}_{\text{Ox}}] / [\text{Ind}_{\text{Red}}]$ nisbatga bog'liq.

Yuqoridagidan:

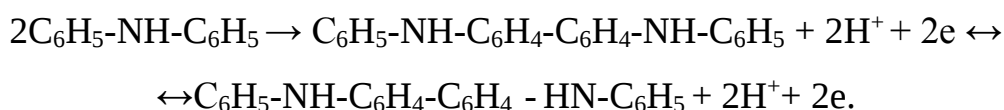
$$\frac{n(E - E_{\text{Ind}}^{\circ})}{0,059} = \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} = \lg K$$

ekanligi ma'lum. Indikator rangining paydo bo'lishi oksidlanish-qaytarilish potentsialining ma'lum sohasiga bog'liq, bu soha indikatorning o'zgarish sohasi deyiladi. U quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$E = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,059}{n}$$

Ayrim indikatorlarning o'zgarish sohalari va ularni qo'llash sharoitlari 2-jadvalda keltirilgan. 2-jadvalda keltirilgan oksred indikatorlar orasida temir (II) bilan 1,10-fenantrolinning hosil qilgan kompleksi - ferroin va difenilarnin, ularning turli hosilalari muhim bo'lib, oksredmetriyada keng qo'llaniladi.

Difenilarnin $\text{pH}=0$ bo'lganda oksidlanib, oldin rangsiz difenilbenzidinga, keyin esa binafsha difenilbenzidinga aylanadi:



Ayrim oks-red indikatorlarning o'zgarish sohalari

Indikator	Oksidlan- gan shakli	Qaytaril- gan shakli	O'zgarish sohasi, V	Sharoit
Temir (II) 5-nitrozo- 1,10-fenantrolinat	Och havorang	Qizil- binafsha	+1,25	1 M H_2SO_4
2,3''-Difenilamin dikarbon kislota	Ko'k- binafsha	Rangsiz	+1,12	7-10 M H_2SO_4
Temir (II) 1,10- fenantrolinat	Och havorang	Qizil	+1,11	1 M H_2SO_4
Erioglyutsin A	Qizil	Sariq- yashil	+0,98	0,5 M H_2SO_4
Difenilaminosul- fokislota	Qizil- binafsha	Rangsiz	+0,85	Suyultirilgan kislota
Difenilamin	Binafsha	Rangsiz	+0,76	Sulfat kislota, kons.
n-Etoksizrizoidin	Sariq	Qizil	+0,76	Suyultirilgan kislota
Metilen ko'ki	Ko'k	Rangsiz	+0,53	1 M kislota
Indigotetrasulfonat	Ko'k	Rangsiz	+0,36	1 M kislota
Fenosafranin	Qizil	Rangsiz	+0,28	1 M kislota

Ekvivalentlik nuqtasini indikatorlar, rangli eritmalar rangining o'zgarishi (vizual usullar) va turli asboblarda (instrumental usullar) yordamida aniqlanadi. Quyida ekvivalentlik nuqtasini aniqlash usullari sanab o'tilgan:

- 1) vizual (ko'z bilan kuzatish) usullar (indikatorli va indicatorsiz);
- 2) konduktometriya — elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi;
- 3) potensiometriya — elektrod potensialining o'zgarishi;
- 4) amperometriya — diffuzion tokning o'zgarishi;
- 5) fotometriya — optik zichlikning o'zgarishi;
- 6) radiometriya — radioaktivlikning o'zgarishi va boshqalar.

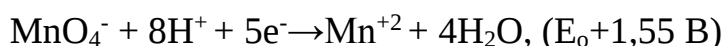
II.4 Oksredmetriya usullarining sinflanishi

Oksidlovchi va qaytaruvchiga qarab oksredmetrik analiz bir necha usullarga bo'linadi. Ularga permanganatometriya, yodometriya, dixromometriya, xromometriya, serimetriya, bromometriya va boshqa usullarga bo'linadi.

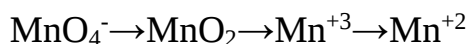
Bu usullarning barchasi birdek keng tarqalgan bo'lib, oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlashda ishlatiladi.

II.5 Permanganatometriyada ishchi eritma sifatida KMnO_4 ning 0,02 yoki 0,05 N (ayrim hollarda, 0,1 N) eritmaları ishlatiladi.

Titrlash kislotali, neytral va ishqoriy muhitlarda o'tkaziladi. Kislotali muhitda titrlaganda MnO_4^- ion Mn^{+2} iongacha qaytariladi.

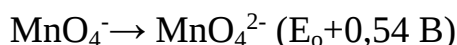


Ushbu reaksiya davomida marganetsning qaytarilishi

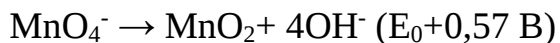


bosqichlar orqali o'tadi.

Ishqoriy muhitda oldin



va keyin

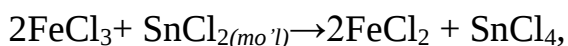


reaksiyalar sodir bo'ladi. Ekvivalentlik nuqtasigacha permanganat eritmasining rangsizlanishi kuzatilib, oxirgi nuqtada eritma permanganatning pushti rangiga bo'yaladi.

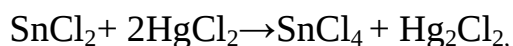
Kislotali muhitda permanganat ta'siridan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 , H_3AsO_4 , HJ , H_2SO_3 , H_2S , HNO_3 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , Fe^{+2} , V^{+2} , Ti^{+3} , Ge^{+3} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , TI^{+} va boshqalar, ishqoriy muhitda formiat, yodid, yodat, sianid, rodanid va qator organik birikmalar oson oksidlanadi. Permanganat kuchli oksidlovchidir, shuning

uchun eritmada xlorid ion bo'lsa, xloridning oksidlanishi tufayli xato yuzaga keladi. Shu bois bu usul tarkibida xlorid bo'lgan moddalarni aniqlashda qo'llanilmaydi. Permanganatometriya usulidan oksidlovchilarni aniqlash uchun ham foydalaniladi. Bu holda oksidlovchi biror qaytaruvchi ta'sirida qaytarilgan shaklga keltirilishi kerak.

Masalan,



ortiqcha miqdor SnCl_2 simob (II) xlorid yordamida oksidlanadi:

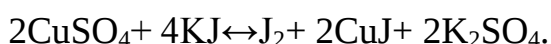


Hosil bo'lgan kalomel (Hg_2Cl_2) titrlashga deyarli ta'sir etmaydi. Dixromatni aniqlash uchun eritmaga Mor tuzi eritmasidan mo'l miqdor qo'shib, ortgan temir (II) ion permanganat bilan titrlanadi va hk.

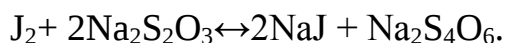
Kaliy permanganat dastlabki moddalarga qo'yiladigan talablarga javob bermaganligi uchun uning aniq tortimini olib eritma tayyorlab bo'lmaydi. Shu bois uning taxminiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanib, tayyorlangan eritmaning titri o'rnatiladi. 250 ml 0,05 N eritma tayyorlash uchun kaliy permanganat tuzidan taxminan 0,8 g modda massasi ma'lum bo'lgan byuksda tortib olinadi. Olingannamuna kolbaga voronka yordamida o'tkazilib, kolbaga o'tkazilgan modda distillangan suvda eritiladi va qorong'i joyda bi'r haftaga qoldiriladi. Bunda suvda bo'lgan organik moddalar to'liq oksidlanib, kaliy permanganat eritmasi ancha barqarorlashadi. Kolba tubiga tushgan cho'kma ajratilgandan so'ng tiniq eritma 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga o'tkaziladi va kolbaning belgisigacha distillangan suv bilan suyultiriladi. Astoydil aralashtirilgan eritma ishga tayyor hisoblanadi.

Kaliy permanganat sekin eriganligi va suvda organik moddalar bo'lganligi uchun yaxshisi uning ma'lum konsentratsiyali eritmasi oldindan tayyorlab qo'yiladi. 250 ml 0,05 N eritma tayyorlash uchun 250 ml 10% -li eritma (ishni boshlashdan bir hafta burun tayyorlab qo'yilgan bo'lishi kerak) o'lchab olinadi va unga 250- V ml distillangan suv solinadi. Hosil bo'lgan eritma distillangan suvdagi organik moddalarni oksidlash uchun 2-3 daqiqa qaynatiladi. Tayyorlangan eritmani qaynatish o'rniga 2-3 kun qorong'i joyda qoldirish mumkin.

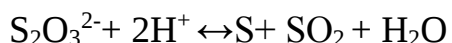
II.6 Yodometriyada ish eritmalari sifatida J^- ning KJ dagi 0,1 N va $Na_2S_2O_3$, ning 0,1; 0,05 N eritmalari ishlatiladi. Yod bilan kislotali, neytral yoki kuchsiz asosli muhitlarda ham titrlash mumkin. Kuchli ishqoriy muhitda yodometrik titrlashning imkoni yo'q, chunki yod ishqor bilan ta'sirlashib, gipoyodit hosil qiladi. Yodometriyada titrlashning oxirgi nuqtasi kraxmal yordamida topiladi. Kraxmal yod bilan rangli birikma hosil qilishi ma'lum, gipoyodit bilan esa rangli birikma hosil bo'lmaydi. Bu usulda oksidlovchilarni aniqlash uchun eritmaga kaliy yodidning 10-15 % li eritmasi qo'shiladi, natijada erkin yod ajralib chiqadi:



Reaksiyada ajralib chiqqan yod natriy tiosulfatning standart eritmasi yordamida kraxmal ishtirokida titrlanadi:



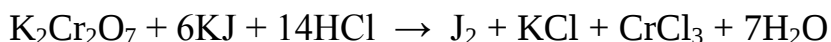
Shuning uchun ham, ko'pincha, natriy tiosulfat eritmasi ish eritma hisoblanadi. Mazkur reaksiyalarda sistemaning potentsiali pH ga bog'liq emas. Shu bois, natriy tiosulfat kuchli kislotali muhitdan to $pH=9$ bo'lgan qiymatgacha qo'llanilishi mumkin. Natriy tiosulfat eritmasi ancha barqaror (erigan kislorod uni sekin oksidlaydi) bo'lib, bu modda kuchli qaytaruvchi sanaladi. Biroq, natriy tiosulfatni kuchli mineral kislotalar



va ayrim bakteriyalar parchalaydi. Kraxmal sovuq suvda yomon eriganligi uchun uni suvda qizdirganda, kolloid eritma hosil bo'ladi. Kraxmalning sezuvchanligi uncha yuqori bo'lmasa-da, sezuvchanlikni kaliy yodid ishtirokida oshirish mumkin. Yod molekulasini kraxmaldan hosil bo'ladigan dekstrinlarning ichida «qolib ketadi» va molekuladagi yod atomlari orasidagi masofa 2,66 Å o'rniga 3,06 Å bo'ladi, oqibatda bu «yodli kraxmal» nurni 340°C da hosil bo'ladigan yod bug'laridan ko'ra bir necha ming marta ortiq yutadi, natijada, rang paydo bo'ladi.

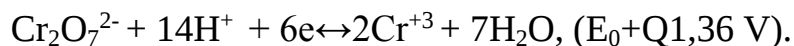
Kraxmal ayrim oksidlovchilarni qaytarishi ham mumkin, shu bois, u titrlashning oxirida solinadi. Issiq eritmalarida kraxmalning sezuvchanligi past bo'lganligi uchun titrlash sovuq eritmalarida o'tkaziladi.

Yodometriya usuli yordamida oksidlovchilarni ham, qaytaruvchilarni ham aniqlash mumkin. Bunda oksidlovchilar yodid ionni yodgacha oksidlaydi, qaytaruvchilar yodni yodid iongacha qaytaradi. Oksidlovchi kislotali muhitda ortiqcha kaliy yodid bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan,



Bu reaksiyada aniqlanadigan oksidlovchi ekvivalentining mollar soni ajralib chiqqan yod ekvivalentining mollar soniga teng bo'ladi. Ajralib chiqqan yod natriy tiosulfatning standart eritmasi bilan titrlanadi. Natriy tiosulfatning titrini aniqlashda kaliy dixromat birlamchi standart modda bo'lib xizmat qiladi.

II.7 Dixromatometriya yoki xromatometriyada ish eritmasi sifatida $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning 0,05 va 0,1 N eritmaları ishlatiladi. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2 marta qayta kristallangandan so'ng birlamchi standart bo'la oladi. Dixromat bilan biror qaytaruvchi titrlanayotgan bo'lsa, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion xrom (II) iongacha qaytariladi:



Bu reaksiyada hosil bo'lgan yashil (sharoitga mos ravishda binafshagacha) rangli xrom (III) ion ham, dixromat ion ham oxirgi nuqtani aniqlashga imkon bermaydi. Shuning uchun ham indikator sifatida difenilamin yoki fenilantranil kislota eritmaları ishlatiladi. Difenilamin indikatorini dixromat ta'siridan 0,76 V potensialda oksidlanadi, uning oksidlanish potentsiali aniqlanadigan moddaning potentsialiga yaqin bo'lishi kerak. Shunda aniqlik yuqori bo'ladi. Xromatometriya usuli, amalda, permanganat singari keng qo'llaniladigan usuldir.

Bu usullardan tashqari serimetriya (ish eritmasi $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 0,1 N), bromatometriya (ish eritmasi KBrO_3 ning 0,1 N eritmasi) va boshqalar ishlatiladi

III. Xulosa

Oksidlanish-qaytarilish usuli (oksredmetriya) oksidlanish - qaytarilish reaksiyalariga asoslangan. Oksredmetriya usullarida ishchi eritmalari sifatida turli xil oksidlovchi va qaytaruvchilarning eritmalari ishlatiladi. Ishchi eritmalarining turlariga ko'ra oksredmetriya usullari oksidlovchilar bilan titrlash (oksidimetriya) va qaytaruvchilar bilan titrlash (reduktometriya) usullariga bo'linadi. Oksidlovchilar eritmalari bilan qaytaruvchilar, qaytaruvchilar eritmalari bilan oksidlovchilar aniqlanadi.

Oksredmetrik titrlash egri chiziqlari va ulardagi sakrash protolitometrik titrlash egri chiziqlaridan farqli ravishda tarkibiy qismlarning konsentratsiyalariga bog'liq emas. Oksredmetrik titrlash egri chiziqlarining shakli tarkibiy qismlar normal potentsiallari, harorat, komplekslanish, cho'kish va eritmaning pH qiymatiga, hatto qo'llaniladigan kislotaning tabiatiga (2-chizma) ham bog'liq.

Oksidlanish-qaytarilish usullarida ekvivalent nuqta qator hollarda titrlanuvchi modda yoki titrant rangining titrlash davomida o'zgarishiga qarab aniqlanadi.

Permanganatometriyada ekvivalentlik nuqtasigacha eritma rangsiz bo'ladi. Eritmada qaytaruvchi tugagandan so'ng qo'shilgan dastlabki tomchi kaliy permanganat eritmani pushti rangga bo'yaydi. Shu payt titrlash to'xtatiladi. Yod eritmasi bilan yoki yod hosil bo'lishiga asoslangan titrlashda ekvivalentlik nuqtasi kraxmal yordamida (rangsiz eritma yorqin ko'k tusga kiradi, qaytaruvchilar ta'sirida ko'k rang yo'qoladi) aniqlanadi. Titrlashning ayrim hollarida (titanometriya) ekvivalentlik nuqtasi qaytaruvchilar ishtirokida temir (III) rodanidning qonsimon qizil rangi yo'qolishi asosida aniqlanadi. Shuni ta'kidlash kerakki, rangning yo'qolishi yoki rang intensivligining kamayishi asosida oxirgi nuqtani topish aniqligi ancha past. Yuqorida keltirilgan moddalar: kraxmal, temir (III) rodanid spetsifik reaktivlar (indikatorlar) qatoriga kiradi. Biroq, ularni hamma oksidlanish-qaytarilish usullariga ham tatbiq etib bo'lmaydi. Bu moddalar rangining o'zgarishi eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali o'zgarishiga

bog'liq emas. Hozirgi vaqtda o'z rangini eritmaning oksred potentsiali o'zgarishi bilan o'zgartiradigan oksred indikatorlar ko'p ishlatiladi.

Oksidlovchi va qaytaruvchiga qarab oksredmetrik analiz bir necha usullarga bo'linadi. Ularga permanganometriya, yodometriya, dixromometriya, xromometriya, serimetriya, bromometriya va boshqa usullarga bo'linadi.

Bu usullarning barchasi birdek keng tarqalgan bo'lib, oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlashda ishlatiladi.

IV. Adabiyotlar

- 1.K.R.Rasulov “Analitik kimyo” Toshkent-2004y.
- 2.O.Fayzullayev“Analitik kimyo” Toshkent-2006
- 3.SH.H. Abdullayev “Analitik kimyodan ma’ruza matnlari” Andijon-2013y.
- 4.M.S.Mirkomilova “Analitik kimyo” Toshkent-2003y.
- 5.N.Turopov, N.Boboyev”Analitik kimyo” Ma’ruzalar matni. Toshkent-2000 y.
- 6.www.ziyonet.uz
- 7.www.arxiv.uz