

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
СОЎЛИҚНИ САЎЛАШ ВАЗИРЛИГИ

ТОШКЕНТ ФАРМАЦЕВТИКА ИНСТИТУТИ

Анорганик, аналитик, физик ва коллоид
кимё кафедраси

Фармацевтика факультети 2 курс

талабалари учун

АНАЛИТИК КИМЁДАН МАЪРУЗАЛАР

МАТНИ

Б и р и н ч и қ и с м

Тузувчилар: доцент С.Д.НАСИРДИНОВ,
профессор

А.А.ШАБИЛАЛОВ

Тошкент – 2007 йил

Кафедра мажлисида
тасдиқланди
баённома № 1
“ 6 “ сентябр 2006 й.

1-маъруза

Аналитик кимё ва кимёвий таҳлил. Кимёвий сифат таҳлилнинг асосий тушунчалари, вазифаси, усуллари. Аналитик реакция ва унинг сезгирлиги. Катионларни кислота-асос таснифи

Режа: 1. Кириш

2. Аналитик реакция ва реагент ҳақида тушунча
3. Таҳлил турларининг таснифи
4. Аналитик реакциянинг сезгирлиги
5. Аналитик реакциянинг самарасига таъсир этувчи омиллар
6. Ионлар таснифи

1. Кириш

Анализ сўзининг луғавий маъноси—мураккаб тизимни таркибий қисмларга ажратиб, ўрганиш яъни таҳлил этиш маъносини англатади.

Аналитик кимё – кимё ва физика қонунлари асосида моддаларни атом, молекуляр, фазовий тузилишини ўрганувчи, сифат ва миқдорий таҳлил усул ва услубларини ишлаб чиқувчи, кимё фанининг алоҳида бўлиmidир.

Фаннинг мақсади – модда ва ашёларни сифат ва миқдорий таҳлил этиш, вазифаси – мавжуд таҳлил усуллари тақомиллаштириш ва таҳлилни янги усуллари қашф этишдан иборатдир.

Аналитик кимёни фан сифатида шаклланиши узоқ таърихга эга бўлиб, унга қадимда Ломоносов М.В., Менделеев Д.И., Ўрта Осиё омилларида Ар.Розий, Ҳазиний каби олимлар билан бир қаторда Алексеев В.И., Алимарин А.П., Золотов Ю.А., Харитонов Ю.Я. каби рус олимлари билан бир қаторда Толипов Ш.Т., Азизов М.А., Парпиев Н.А. ва бошқа қатор ўзбек олимлари ҳам ўз хиссаларини қўшганлар. Сифат таҳлилга инглиз олими Бойл, миқдорий таҳлилга М.В. Ломоносов асос олган.

Модданинг таҳлили – деганда турли (кимёвий, физикавий) усуллар ёрдамида модданинг кимёвий таркибига доир маълумотларни тўплаб таҳлил этиш тушунилади.

Таҳлил асосини ташкил этувчи тамоиллар: баёни **таҳлил усулини** ташкил этади.

Таҳлилнинг бажарилиш тартиби – реакция шароити, харорати каби омиллари баёни, **таҳлил услуби** дейилади.

Аналитик кимё фармацевтик, токсикологик фармакогнозия ва дори воситалари технологияси каби мутахассислик фанларга замин тайёрлайди.

Аналитик кимё 3 таркибий қисми:

Сифат, миқдорий ва ускунавий таҳлил усулларидан иборат бўлиб, ускунавий усул дастлабки иккала усулда ҳам қўлланади.

1. Кимёвий сифат таҳлилнинг мақсади – модда таркибидаги элемент, ион, атомлар гуруҳи, молекулаларни *очиш* – яъни мавжудлигини исботлаш.
2. Кимёвий миқдорий таҳлилнинг мақсади – модданинг миқдорий таркиби, яъни ундаги элемент (ашёдаги моддалар) миқдорий нисбатларини *аниқлашдан* иборат.
3. Ускунавий усулларда модданинг сифат ва миқдорий таркиби физик асбоблар воситасида модда (ашё) физик-кимёвий хассаларини ўрганиш асосида бажарилади.

2. Аналитик реакция ва реагент ҳақида тушунча

Бирор ташқи белги – чўкма ёки газ ажралиши, чўкмани эриши, ранг ўзгариши каби ташқи самара билан борадиган реакциялар аналитик реакция дейилади.

Эритмадан изланувчи ионни очиш учун ишлатиладиган реактив – реагент деб аталади. Реагентлар (реакциялар) уч турга бўлинади:

- а) *Специфик* (махсус) *реагент* мураккаб аралашмадаги *фақат битта ионгагина* хос ташқи самара беради – $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\uparrow$
- б) *Селектив реагент* (ёки реакция) ташқи белгиси, ҳалақит берувчи ионлар бўлмаганда, айрим ионларгагина хос бўлади
 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{3-} \rightarrow 2\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$ тўқсарик (Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{+2} лар) учун сарик чўкма
- в) *Гуруҳ реагенти* (реакция)нинг ташқи белгиси ионлар гуруҳи учун бир хил бўлади. Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} катионлар гуруҳи хлорид ионлар билан бир хил оқ рангли чўкма ҳосил қилади.

Тозалигига кўра реагентлар 6 турга бўлинган жадвал

№	Реагент	Белгиси	Ифлосликни фоиз миқдори
1.	Техник	техн.	1
2.	Тозаланган	“о”	0,1
3.	Тоза	“ч”	0,01
4.	Таҳлил учун тоза	“ч.д.а”	0,001
5.	Кимёвий тоза	“х.ч”	0,001
6.	Жуда тоза	“особо чист”	$10^{-4} - 10^{-5}$

3. Таҳлил турларининг таснифи

- I. Аналитик кимёда мақсадга кўра моддаларни элемент, функционал, молекуляр ва фазовий ҳолатлари таҳлил этилади:

Элемент таҳлилда – модданинг таркибида қанақа элементлар ва қандай нисбатларда борлиги аниқланади.

Функционал таҳлилда – турли функционал гуруҳлар аминo–NH₂, нитрито–NO₂⁻, карбонил C=O, карбоксил COOH, гидроксил OH ва бошқа гуруҳлар борлига аниқланади.

Молекуляр таҳлилда – мураккаб модда (ашё)нинг молекуляр таркиби аниқланади.

Фазовий таҳлилда – таҳлил этилаётган тизимни фазовий таркиби (қаттиқ, суюқ, газ, кристал, аморф) қисмлари очилади ва аниқланади.

Фармацевтик таҳлилда дори воситалари сифат ва миқдорий таркиби; *фармакопея усуллари* яъни Давлат томонидан тасдиқланган **Фармакопея мақолалари** – умумдават стандартлар тўпламида келтирилган аналитик реакциялар васитасида, назорат этилади. Фармакопея мақоласи ишлаб чиқилмаган бирор дори ишлаб чиқоришга тавсия этилмайди.

II. Таҳлил учун олинган намуна массаси (эритма ҳажми)га кўра таҳлилни қуйидаги турлари мавжуд

№	Таҳлил усули	Масса, г	Ҳажми мл
1.	Грамм (макро-усул)	1 – 10	10 – 100
2.	Детци-санти грамм (ярим-микро)	0,05 – 0,5	1 – 10
3.	Милли микрограмм (микро усул)	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴
4.	Микро-нонограмм таҳлил (ультрамикро усул)	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁹	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶

III. Аналитик реакцияни бажариш услубига кўра:

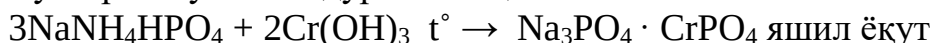
1.Қуруқ усул: – қуруқ тузларда бажарилади

а) Алангани бўйлиш реакцияси: Na⁺ – сарик, Sr²⁺ – қизил, K⁺ – бинафша рангларга алангани бўййди.

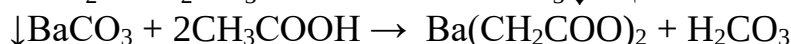
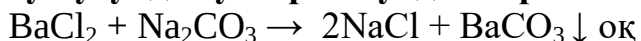
б) Қуруқ тузларни туйиш (эзиш)



в) Тузларни чўғлатиб дур ҳосил қилиш



2.Хўл усулда тузларни сувдаги эритмалари ўзаро таъсир этилади:



оч хаворанг $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ равшан кўк

Таҳлилни томчи, микрокристаллоскопик ва бошқа усуллари ҳам мавжуд.

IV. Реакцияларни бажариш тартибига кўра:

- 1) **Тизимли таҳлилда** – гуруҳ реагенти таъсирида мураккаб аралашма ионларнинг айрим гуруҳларига ажратиб, сўнгра *маълум изчиллик*, тартибда очилади.
- 2) **Карсли таҳлилда** – изланаётган ион эритманинг айрим бир улуши (қисмидан) махсус ёки селектив реагент воситасида исталган тартибда очилади.

4. Аналитик реакциянинг сезгирлиги

Реагент аналитик самара бериши учун кифоя этадиган *очилувчи ионнинг минимал* (энг кичик) *концентрацияси аналитик реакциянинг сезгирлиги дейилади.*

Масалан: 1г K^+ ионни 13000мл (13л) сувдаги эритмаси 2-3 томчисига 1 томчи натрий гексанитрокобальтат томизилса сариқ чўкма ҳосил бўлади (1 : 13000)

$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$ сариқ
бунданда суюлтирилган эритмада аналитик самара кузатилмайди.

K^+ ионини узум кислотасининг нордан тузи эритмаси билан очиш K^+ ионини концентрацияси 13 баровар кўп яъни 1000мл сувда 1г K^+ мавжуд бўлганда ҳам, аналитик самара, оқ чўкма ҳосил бўлади, ундан кичик концентрацияда аналитик самара кузатилмайди



Бинобарин биринчи реакция иккинчисига нисбатан 13 марта сезгир.

Аналитик реакциянинг сезгирлиги узвий боғланган тўрт ўлчамларда ифодаланади.

1. **Очиш минимум** – m (мкг) чегаравий суюлтирилган эритманинг минимал ҳажмида очилиши мумкин бўлган модда (ион)нинг микрограмма ифодаланган минимал массаси ($1\text{мкг} = 10^{-6}\text{г}$).
2. **Минимал ҳажм** $V_{\min}$ – чегаравий суюлтирилган эритманинг аналитик самара кузатилишига кифоя этадиган энг кичик ҳажми.
3. **Чегаравий концентрация**, $C_{\lim}$ – айна реакция билан очилиши мумкин бўлган ионнинг г/см³ бирликда ифодаланган энг кичик концентрацияси.
4. **Суюлтириш чегараси**, W тартибда бир грамм очилувчи ион тутган, чегаравий суюлтирилган, эритманинг максимал ҳажми, см³/г бирликда ифодаланади $C_{\lim} = 1/W$.

Аналитик реакциянинг тўртта ўлчами ўзаро қуйидагича боғланган

$$m = C_{\lim} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = V_{\min} \cdot 10^6 / W$$

Масала: Аммоний NH_4^+ катионини специфик реакцияси таркибида $2,5 \cdot 10^{-3}$ мкг NH_4^+ бўлган бир томчи, яъни 0,05 мл, эритмада аналитик самара беради (ишқор таъсири этилса аммиак ажралади). Реакцияни чегаравий $C_{\lim}$ концентрациясини ва суюлтириш чегараси W ҳисобланг.

Ечиш: $C_{\lim} = m / V_{\min} \cdot 10^6 = 2,5 \cdot 10^{-3} / 0,05 \cdot 10^6 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^3$

$$W = 1 / C_{\lim} = 1 / 5 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^3 = 1 : 2.000.000 \text{ мл}$$

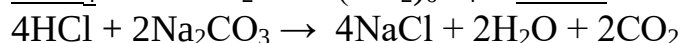
Ёки $W = 1\text{г} (NH_4^+) : 2000 \text{ литрда}$

5. Аналитик реакциянинг самарасига таъсир этувчи омиллар

Аналитик реакция самарасига харорат, муҳит, ҳалақит берувчи ионни ниқобловчи моддалар таъсир этади.

Мисол: 1) $K^+ + HC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$ реакциясида, нейтрал муҳитда, пробирка деворларини ички томонидан шиша таёқча билан ишқалаб, совутилгандагина тегишли самара, оқ кристалл чўкма, ҳосил бўлади.

2) K^+ катионини натрий кобалтинитрит билан очишда, ўхшаш самара бергани сабабли, ҳалақит берувчи NH_4^+ катионини ниқоблаш формалин таъсирида ҳосил бўлган кислотани сода билан нейтраллаб бажарилади



6. Катионлар таснифи

Катион ва анионларнинг таҳлили уларнинг таснифига кўра бажарилади. *Аналитик кимёдан дастлабки дарсликни ёзган проф. Менишуткин* таклиф этган, мумтоз – сульфидли, классификация катионларни сульфид иони билан ҳосил қилган сульфидлари хоссаларини фарқи асосланган. Бу таснифда гуруҳ реагенти сифатида захарли H_2S эритмаси қўлланиши сабабли ҳозирги вақтда сифат таҳлил, катионларни кислота-асос хоссаларига кўра тузилган тасниф асосида бажарилади.

Катионларнинг кислота-асос таснифи

Гу- руҳ	Катионлар	Гуруҳ реагенти	Гуруҳ номи	Чўкма хоссалари
I	$Na^+ \quad K^+ \quad NH_4^+$	йўқ	—	—
II	$Aq^+ \quad Pb^{2+} \quad Hq_2$	HCl	Хлоридлар	Хлоридлари сувда эримайди
III	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} \quad (Pb^{2+})$	2н H_2SO_4	Сулфатлар	Сулфатлари сувда эримайди
IV	$Al^{3+} \quad Zn^{2+} \quad Cr^{3+}$	2н $NaOH + H_2O_2$	Амфолитлар	Гидроксидлари сувда эримайди, лекин ишқорнинг мўл микдорида эрийди
V	$Mq^{2+} \quad Mn^{2+} \quad Fe^{2+} \quad Fe^{3+} \quad Bi^{3+}$	NaOH ёки NH_4OH	Гидроксидлар	Гидроксидлари сувда ва ишқорнинг мўл микдорида ҳам эримайди
VI	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} \quad Cd^{2+}, Hq^{2+}$	Концентриқ аммиак	Аммиакатлар	Гидроксидлари концентрланган

				аммиакда эрийди
--	--	--	--	--------------------

Адабиётлар

Асосий:

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. А.Қодирий нашриёти, Тошкент, 2003.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Ўзбекистон, 2000.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. В 2 частях, М. ВШ. 2003.

Қўшимча:

1. Алексеев В.Н. “Яриммикрометод билан қилинадиган сифат анализ қилиш ўқитувчи”. 1976.
2. Пономарёв В.Д. “Аналитическая химия”. 2 ч. М.ВШ. 1982.

Таянч иборалар

1. *Таҳлил усули* – таҳлил асосини ташкил этувчи тамоил.
2. *Таҳлил услуги* – таҳлилни бажарилиш тартиби.
3. *Специфик реагент* – мураккаб аралашмадаги фақат битта ионгагина хос реагент (реакция).
4. *Селектив реагент* – ҳалақит берувчи ионлар бўлмаганда айрим ионларга танлаб таъсир этувчи реагент.
5. *Гуруҳ реагенти* – ионлар гуруҳи билан бир хил аналитик самара берувчи реагент.
6. *Таҳлил турлари*: элемент, функционал, молекуляр, фазовий ва фармацевтик таҳлил.
7. *Намуна массасига кўра* – макро, ярим-микро, микро, ультрамикро усуллар.
8. *Бажарилиш услугига кўра* – қуруқ ва ҳўл усуллар.
9. *Бажарилиш тартибига кўра* – тизимли (систематик) ва қарсели усул.
10. *Аналитик реакция сезирлиги* – очилиши мумкин бўлган ионнинг минимал концентрация.

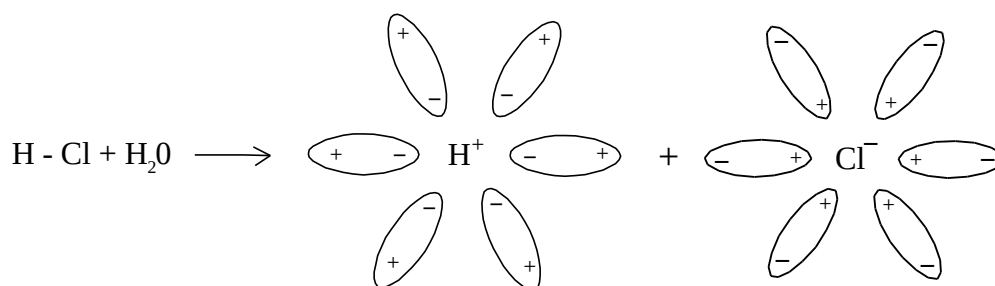
2-маъруза

Электролит эритмалари назарияси ва массалар таъсирий қонунини аналитик кимёда қўлланиши

- Режа:* 1. Эритма-аналитик реакция ўтказиладиган муҳит. Эритувчиларнинг таснифи.
2. Массалар таъсири қонуни ва уни аналитик кимёда қўлланиши
3. Кучли электролитлар назариясининг асосий тушунчилари. Умумий ва фаол концентрация
4. Эритманинг ион кучи, ионларнинг фаъоллик коэффициенти
5. Сувнинг ион қўпайтмаси, эритмаларнинг pH қиймати

Аксарият, (кўпчилик) аналитик реакциялар эритмаларда яъни ҳўл усулида бажарилади.

Эритма – мураккаб тизимли аралашма бўлиб, унинг таркибий қисмлари, эритувчи ва эриган модда молекулалари, орасида турли таъсирлар вужудга келади. Бу таъсиротлар эритувчининг табиатига кўра эртилган модданинг аналитик хоссасига турлича таъсир этади. Эриш жараёни эртилаётган модданинг кимёвий боғини ковалентлик даражасига боғлиқ. Эртилаётган модда-молекуласининг кимёвий боғи қутбли бўлса эриш жараёнида у ион боғланишгача янада қутбланади.

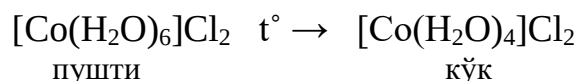


Бундай бирикмалар сувда эртилганда электролитга айланади ва электр токини ўтказидади.

Эртилаётган модда молекуласидаги кимёвий боғ ковалент табиатли бўлса у сувда эртилганда молекулаларга ажралади аммо электр токини ўтказмайди (масалан шакарнинг эритмаси).

Эриш натижасида ҳосил бўлган ионлар, эритувчи молекулалари билан қўралган солват қобиг билан қўпланади ва бу жараён **солватланиш** деб аталади. Эритувчи сифатида сув ишлатилганда бу жараён – **гидратланиш** деб аталади. Бундай ассоцирланиш, (йирикланишда) – комплекс бирикмалардаги

каби донор – акцептор боғланиш хосил бўлгани сабабли уларни солватокомплекслар деб аташ мумкин



1. Эритувчилар таснифи

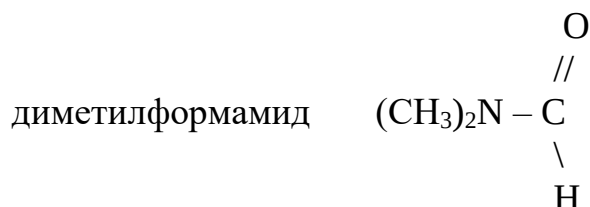
Эритувчилар учта белгисига кўра таснифланади:

- 1) Молекуласининг кутблиги
- 2) Ионлаштирувчи хусусияти
- 3) Кислота-асос хоссалари

1). **Эритувчининг диэлектрик доимийси.** (ϵ) – яъни электрик зарядлар орасидаги тортишув кучини заифлантириш хоссасига кўра:

- а) $\epsilon > 30$ – кутбли эритувчилар: формамид (100), метилформамид – 78
- б) $\epsilon = 10 - 30$, камкутбли: – этанол (24) ва бошқа спиртлар (20)
- в) $\epsilon < 10$, кутбсиз: – хлороформ (4) сирка к-та (0,2), бензол (2,3)

2). **Ионлаштирувчи хусусиятига кўра.** а) молекуласида донор атом бўлган иони ажштирувчи электродонор эритувчилар



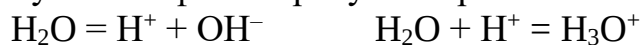
Бундай эритувчида эритилган модда молекуласи ионларга ажралади.

б) *Ионлаштирмайдиган эритувчилар*, – молекуласининг таркибида бўлинмаган, жуфт (донор) электрони бўлмаган эритувчилар: CCl_4 , $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$, бензол.

Бундай эритувчиларда эритилган модда ионларга ажралмайди.

3). **Кислота-асосли хоссаларига кўра:**

- а) *Протоген эритувчи* – ўзидан протон ажратувчи кислотали хоссага эга бўлган протон–донор эритувчилар яъни барча кислоталар.
- б) *Протофил эритувчи* – ўзига протон бириктирувчи, протон акцептор, эритувчилар яъни асослар.
- в) *Амфипрот эритувчи* – протон олиш ва бераолиш хусусиятига эга бўлган амфолит эритувчилар

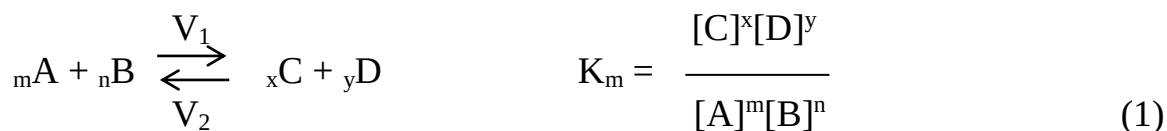


Донор Акцептор

г) *Апротон эритувчи* протон бермайди ва олмайдиган (протонга бефарк CCl_4 , C_6H_6).

2. Массалар таъсирий қонуни (МТҚ) ва унинг аналитик кимёда қўлланиши

Қарама–қаршиликлар бирлиги ва кураши диалектика қонунини тасдиқловчи, кимё фанининг асосий қонунларидан бири, МТҚ реакция мувозанат ҳолатини моддалар концентрацияларига боғлиқлигини ифодалайди



Реакцияни тўғри ва тескари йўналиш тезликлари тенглашганда динамик (харакатчан) мувозанат қарор топади. Ле Шателье қондасига мувофиқ бу мувозанатни чап ёки ўнгга силжитиш мумкин $K > 1$ бўлиши, реакция маҳсулоти кўплиги, бинобарин мувозанат ўнгга силжиганлигини англатади.

$K < 1$ бўлса реакция тескари томон яъни чапга силжиган бўлади. K -қийматлари аналитик маълумотномаларда келтирилади. $K = 1$ бўлган кимёвий реакциялар охиригача бормайди.

Аналитик реакциялар охиригача, тўлиқ, бориши зарур, бунинг учун тенгишли аналитик реакциянинг мувозанат доимийси 10^8 ва ундан катта бўлиши лозим. Айрим ҳолларда реакция охиригача бориши учун, Ле Шателье қондасига мувофиқ, тегишли таъсир воситалари қўлланади.

МТҚ, аналитик кимёда, турли аналитик реакцияларда кенг қўлланади:

1. Чўктириш реакцияларида – чўкма ҳосил бўлишини олдиндан айтиб бериш учун.
2. Кислота-асос мувозанатида эритмалар рН қийматини ва тузларни гидролиз даражасини ҳисоблаш учун.
3. Оксидланиш қайтарилиш реакцияларида мувозанат доимийси, ва реакция унумини ҳисоблаш учун.
4. Комплекс ҳосил бўлиш реакцияларида комплекс ион барқарорлик доимийсини ҳисоблаш ва бошқа кўп мақсадларда ишлатилади.

Аммо юқорида келтирилган кўринишдаги 1-тенглик фақатгина, идеал яъни кучсиз электролит эритмаси ёки кучли электролитнинг ўта суюлтирилган эритмасига оид бўлиб, мувозанат доимийси Оствальднинг суюлтириш қонунига кўра диссоциация даражаси α орқали ҳисобланади

$$K_M = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

Кучли электролит эритмалари бу қонунга, қуйидаги сабобга кўра, итоат этмайди.

3. Кучли электролитлар назариясининг асосий тушунчилари.

Умумий ва фаол концентрация

Кучли электролитларни концентрик эритмаларида ионлар, кўплиги сабабли, бир бирини ҳаракатчанлигини камайтиради. Шунинг учун эритмадаги ҳаракатчан (фаёл) ионлар концентрацияси кучли электролитнинг умумий концентрациясидан доимо кам бўлади.

Кучли электролит эритмасидаги ионларни, фаол яъни, самарали концентрацияси ФАЪОЛЛИК деб аталади ва (a) ҳарфи билан белгиланади

Демак $a < c$

Фаолликни (a) умумий концентрация (c)га нисбати – **фаоллик коэффициенти** деб аталади $f = a/c < 1$.

Ион фаоллигини, ўз электролитидан ташқари, бегона кучли электролит ионлари ҳам пасайтиради. Эритмадаги барча ионларни фаолликга таъсирини ҳисобга олиш учун **ион кучи** тушунчаси киритилган. Эритманинг ион кучи қанча юқори бўлса ундаги ионлар фаоллиги шунчалик паст бўлади.

$$J_k = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

Таъриф: Ионлар концентрацияларини (C_i) улар зарядининг квадрати (Z_i^2) кўпайтмалари йиғиндисининг ($\sum$) ярми ($1/2$) эритманинг ион кучи деб аталади

Мисол: (C) концентрациялик $AlCl_3$ эритмасини J_k ?

$$J_k = \frac{1}{2} (C * 3^2 + 3C * 1^2) = 6C$$

1-Масала: Аралашмадаги концентрациялари 0,02 ва 0,04м бўлган $CaCl_2$ ва KCl эритманинг ион кучи ҳисоблансин

$$\begin{array}{ccccccc} CaCl_2 = Ca^{2+} + 2Cl^- & KCl = K^+ + Cl^- & [Ca^{2+}] = 0,02 & [K^+] = 0,04 \\ 0,02 & 0,02 & 0,02 \cdot 2 & 0,04 & 0,04 & 0,04 & [Cl^-] = 0,04 + 0,04 = 0,08 \end{array}$$

$$J_k = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,02 * 2^2 + 0,04 * 1^2 + 0,08 * 1^2) = 0,2 / 2 = 0,1 \text{ м / л}$$

Эритмани ион кучига унда эриган электролитнинг диссоциация даражаси, концентрацияси, ионлар заряди таъсир этади.

1923й Дебай ва Хюккел томонидан фаоллик коэффициенти (**f**)-ни ион кучи J_k билан боғловчи тенглама ишлаб чиқилган.

1) $J_k = 0,005 - 0,01 \text{ м / л}$ бўлган суюлтирилган эритмаларда учун

$$-\lg f = 0,5 Z^2 \sqrt{J_k}$$

2) $J_k = 0,001 - 0,2$ бўлган концентранган эритмалар учун

$$-\lg f = 0,5 Z^2 \frac{\sqrt{J_k}}{1 + \sqrt{J_k}}$$

2-Масала: Юқорида келтирилган аралашмадаги Ca^{2+} ионини фаоллигини ҳисобланг

$$-\lg f_{Ca} = 0,5 * 2^2 \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,482 \quad f = 10^{-0,482} = 10^{-1} * 10^{+0,518} = 0,33$$

$$a = f * c = 0,33 * 0,02 = 0,0066$$

Демак самарали концентрация (а) умумий концентрация (с)га нисбатан $C_{Ca^{2+}} \cdot a_{Ca^{2+}} = 0,02/0,0066 = 3$ марта камайган.

Кучли электролитларни жуда суюлтирилган эритмалари ёки кучсиз электролит эритмаларида $\alpha < 3\%$ а → с яқинлашади ва $a/c = f \rightarrow 1$. Барча қолган ҳолатларда $f < 1$, $a < c$. Фаёлликларда ифодаланган мувозанат

доимийси $K_M = \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{a_C^x \cdot a_D^y}$ – аниқроқ бўлиб, термодинамик мувозанат доимийси дейилади.

5. Сувнинг ион кўпайтмаси, суви эритмаларнинг рН қиймати

$$\text{Сув ўта кучсиз электролит } K_{\text{дис}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,810^{-16} \quad H_2O = H^+ + OH^-$$

яъни 1 литр сувдаги сув молекулалари умуман диссоциацияланмайди деб қаралса

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000g}{18g} = 55,56 = [H_2O]$$

Дистиланган сувдаги $[H^+]$ ва $[OH^-]$ ионлари концентрацияларини кўпайтмаси **$IK_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$ сувнинг ион кўпайтмаси** деб аталади, унинг қиймати $K_{\text{дис}} (H_2O)$ дан албатта фарқ этади

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 1,810^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Демак сувнинг ион кўпайтмаси доимий сон бўлиб $1 \cdot 10^{-14}$ га тенг. Бу тенгликдан аналитик реакциялар учун ўта муҳим бўлган эритманинг рН қийматини ҳисоблашда фойдаланилади.

Дистиланган сувда $[H^+] = [OH^-]$ бўлгани учун $[H^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$

$$[H^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ муҳит нейтрал}$$

Сувнинг ион кўпайтмасини логарифлаб, барча хадларни (–1)га кўпайтириб:

$$(-1) \cdot \lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14 \cdot (-1); -\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) = 14$$

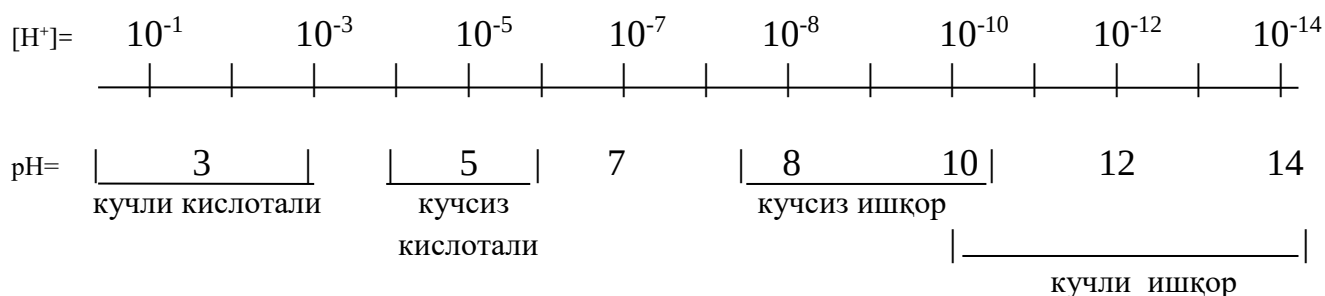
Водород иони концентрациясини манфий логарифми рН деб аталади

$$-\lg[H^+] = \text{pH}$$

Демак сувнинг ион кўпайтмасининг логарифмик кўриниши

$$\text{pOH} + \text{pOH} = 14$$

Суви эритмалар рН қийматлари қуйидаги шкалада тавсифланади



Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., 2003, 70-71.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., Ўзбекистан, 2001, 27-50 бет.
3. Пономарёв В.Д. “Аналитическая химия”. М.ВШ. 1982. 1 ч., с.37-1
4. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 1 ч., 2003, с.54-82.

Таянч иборалар

1. *Солватланиш* эриган модда молекула (ионларини) эритувчи молекулалари билан ўралиши.
2. *Гидратланиш* сувда эриган электролит ионларини сув молекулалари билан қуршалиши (ўралиши).
3. *Қутбли эритувчи* – диэлектрик доимайси ката бўлган эритувчи.
4. *Ионлаштирувчи эритувчи* – электродонор эритувчилар.
5. *Протоген эритувчи* – ўзидан протон ажратуви эритувчи.
6. *Протофил* – ўзига протон қабул қилувчи эритувчи.
7. *Амфипрот* – амфолит протон олувчи ва берувчи эритувчилар.
8. *Апротон* – протонга бефарқ эритувчи.
9. *Массалар таъсирий қонуни* – реакция маҳсулотлари мувозанатдаги концентрацияри кўпайтмасини реакцияга киришаётган моддалар мувозанатдаги концентрациярига нисбати доимий сон бўлиб, реакциянинг мувозанат доимийсини тавсифлайди.
10. *Фаъоллик* – эритмадаги ионнинг самарали концентрацияси.
11. *Ион кучи* – ионлар концентрациярини заряди квадратига кўпайтмалари йиғиндисининг ярми.
12. *pH* – водород иони концентрациясини манфий логарифм.

3-маъруза

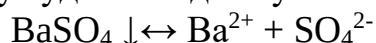
Оз эрувчан электролит чўкмаси ва тўйинган эритмасидан иборат гетероген тизимдаги мувозанат ва уни аналитик кимёда қўлланиши

- Режа:* 1. Моддаларни сувдаги эрувчанлиги. Эрувчанлик кўпайтмаси (K_s константаси).
2. Катионнинг тўлиқ чўкишига таъсир этувчи омиллар (модда, эритувчи ва чўктирувчининг табиати).
 3. Чўкманинг эришига таъсир этувчи омиллар (туз самараси, комп-лекс хосил бўлиш).
 4. Карсли чўктириш.
 5. Кийин эрувчан чўкмани осон эрувчан чўкмага айлантриш.
 6. K_s нинг тахлилдаги ахамияти.

3.1. Моддаларни сувдаги эрувчанлиги. Ион кўпайтма ва эрувчанлик кўпайтмаси K_s

Муайян кароратда ўтатўйинган эритманинг концентрацияси эрувчанлик деб аталади. Эрувчанлик масса бирликда $S_m = m/v$ (г/мл), моляр бирликда $S_M = m/M$ (м/л) каби ифодаланади. Оз эрувчан моддалар эрувчанлиги: $S_M \leq 10^{-2}$ м/л дан ошмайди.

Газ-суюқлик, суюқлик-қаттиқ, сув ва сувда аралашмас органик эритувчи каби *икки хил агрегат фазалардан иборат аралашмалар гетероген тизим* деб аталади. Чўкма хосил бўлиш натижасида суюқ эритувчи ва қаттиқ чўкмадан иборат гетероген тизим вужудга келади. Чўкма хосил бўлиши кайтар жараён



бўлиб унда оз эрувчан туз (электролит) ва унинг эритмадаги ионлари орасида ҳаракатчан (силжувчан) – динамик мувозанат қарор топади. *Икки хил фаза чагарасида қарор топган мувозанат гетероген мувозанат дейилади.*

М.Т.Қни мазкур гетероген мувозанатга тадбиқ этиб аналитик кимёда ғоятда муҳим, **эрувчанлик кўпайтмаси** тушунчасини математик ифодасини чиқарамиз

$$K_M = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{BaSO}_4]$$

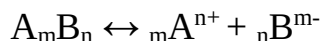
BaSO_4 ғоятда оз эригани сабабли унинг гетероген тизимдаги миқдори $[\text{BaSO}_4] = \text{const}$ ўзгармас. Бу қийматни тенгликнинг чоп томонича ўтказиб, иккита ўзгармас сон кўпайтмасини хосил қиламиз ана шу кўпайтма эрувчанлик кўпайтмаси – K_s ёки солволиз доимийси деб аталади

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

Солволиз доимийси K_s (ёки эрувчанлик кўпайтмаси) факат оз эрувчан электролитларга хос бўлиб уларнинг $t^\circ = 20^\circ\text{C}$ хароратдаги қийматлари аналитик маълумотномада келтирилган, табиийки улар орасидан ош тузи ёки нитратларга

доир маълумотни кидириш мантиқсиз, чунки бу тузлар сувда яхши эрувчан электролитдир.

1-таъриф. Уй хароратида оз эрувчан электролит тўйинган эритмасидаги ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмаси дейилади.



A_mB_n таркибли чўкма учун $K_S = [A]^m \cdot [B]^n$ квадрат кавсларда оз эрувчан электролитнинг гетероген мувозанатдаги концентрациялари келтирилган

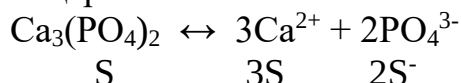
Масалан: $Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$ учун $K_S = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$

Концентрация фаъллик орқали берилса ифода қуйидагича бўлади

$$K_S = a_A^m \cdot a_B^n$$

K_S нинг мукамал таърифи: Оз эрувчан электролит ионларининг – гетероген мувозанатда стехиометрик коэффициент даражасидаги фаълликлар (ёки концентрациялари) кўпайтмасининг хона хароратидаги қиймати эрувчанлик кўпайтмаси ёки солволиз доимийси деб аталади

Э.К. қиймадидан моляр эрувчанликни ҳисоблаш формуласини келтириб чиқарамиз



$$K_S = [3S]^3 \cdot [2S]^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108S^5$$

$$K_S = 3^3 \cdot 2^2 \cdot S^{3+2} \quad S = \sqrt[3+2]{K_S / 3^3 \cdot 2^2} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ м / л}$$

Умумий ҳолда A_mB_n таркибли чўкманинг эрувчанлиги

$$S_{AmBn} = \sqrt[m+n]{K_S / m^n \cdot n^m}$$

$K_S = [A]^m \cdot [B]^n$ – тенгламасидан, K_S қиймати гетероген мувозанатдаги эриган электролит ионлари концентрациясига тўғри мутаносиблиги қўриниб турибди.

Қоида: Ухшаш таркибли оз эрувчан электролитларнинг K_S қиймати кичик бўлса унинг эрувчанлиги камлигидан далолат беради

Мисол:

	BaSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄
K_S	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Эрувчанлик ўнгдан чапга томон камаяборади.

Аммо бундай солиштириш таркиби ўхшаш бўлмаган чўкмаларга жоиз эмас

Мисол:

	K_S	S
$AqCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$
Aq_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-5}$

3.2. Катионнинг тўлиқ чўкишига таъсир этувчи омиллар

Таҳлилда очилувчи иони тўлиқ чўкиши муҳим аҳамиятга эга, бунга қуйидаги омиллар таъсир этади

3.2.1. Модданинг табиати. Яъни катион ва анион орасидаги кимёвий, ион боғнинг мустаҳкамлиги, бу эса ионлар радиуси ва қутбланувчанлигига боғлиқ ҳолда, эрувчанлик таъсир этади

Мисол:

	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
Катион радиуси н.м	0,104	0,120	0,138
Қутбланувчанлик ортабаради $\rightarrow$			
K_S	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Эрувчанлик S м/л	$5 \cdot 10^{-3}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$

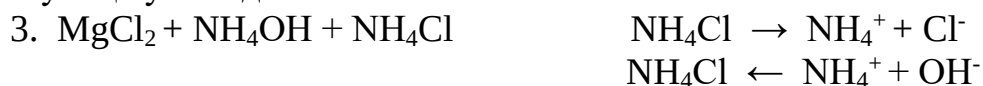
3.2.2. Эритувчи ва чўктирувчининг табиати

а) Диэлектрик доимийси катта бўлган қутбли эритувчиларда оз эрувчан электролит нисбатан кўпроқ эритди.

б) Очилувчи ионни тўлиқ чўкиши чўктирувчи электролитнинг диссоциация даражасига боғлиқ.

Масалан: $1. MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + Mg(OH)_2 \downarrow$
чўктирувчи электролит – ишқорда OH^- ионлари кўплиги сабабли Mg^{2+} тўлиқ чўкади

$2. MgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow 2NH_4Cl + Mg(OH)_2 \downarrow$
чўктирувчи кучсиз асос, (OH^-) ионларини концентрацияси кам шунинг учун Mg^{2+} тўлиқ чўкмайди



NH_4Cl тузи NH_4OH диссоциациясини камайтиргани сабабли (OH^-) шунгалик камайиб кетади-ки, чўкма ҳосил бўлмайди.

3.2.3. Харорат. Одатда харорат пасайганда яъни эритма совутилганда эрувчанлик камайиши ҳисобига, катион тўлиқроқ чўкади. Жадвалларда K_S ҳона харорати $20^\circ C$ учун берилган.

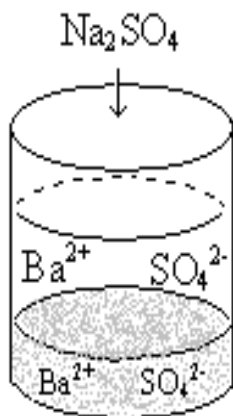
3.2.4. Чўктирувчининг концентрацияси. Чўкма гетероген тизимдаги ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси (ИК) эрувчанлик кўпайтмаси (K_S) қийматига тенг келган ҳолатдагина бошланади.

Бинобарин а) $ИК \cong K_S$ ($C_A \cdot C_B = ИК < K_S = [A] \cdot [B]$) чўкма ҳосил бўлмайди.

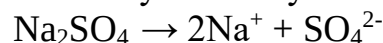
б) $ИК = K_S$ ($C_A \cdot C_B = [A] \cdot [B]$) чўкма ҳосил бўла бошлайди.

в) $IK > K_S$ ($C_A \cdot C_B > A \cdot [B]$) бўлганда гетероген тизимдаги ионлар концентрацияси электролитнинг моляр эрувчанлигидан катта бўгани учун тизим гетероген ҳолатда, яъни чўкма албатта бўлади.

3.2.5. Оз эрувчан электролитни тўлиқ чўкишига бир исмли ионли яхши эрувчан электролитнинг таъсири.



$BaSO_4$ чўкмасининг устидаги тўйинган эритмасига, чўкмадаги анионга бир исмли иони бўлган, Na_2SO_4 эритмасидан кўшилганда гетероген мувозанат чапга силжиб, тиниқ эритма лойқаланиши яъни кўшимча $BaSO_4$ ҳосил бўлишини кузатиш мумкин.



Демак чўкмадаги ион билан бир исмли бўлган ион концентрацияси ортганда ге-тероген мовозанат чўкма ҳосил бўлиш томонига силжигани сабабли тўлиқ чўкиш содир бўлади, яъни мувозанат ҳолатида чўкма устидаги эритмада, бир исмли ион бўлмаган дастлабки ҳолатдагига нисбатан, чўктириклувчи (Ba^{2+}) ионларининг концентрацияси камаяди.

Шундай қилиб, *гетероген мовозанатдаги тўйинган эритмага бир исмли, яхши эрувчан электролит эритмаси қўшилганда, оз эрувчан электролитнинг эрувчанлиги янада пасаяди.* Демак, чўктирувчининг ортиқча миқдори қўшилганда тўлиқ чўктиршига эришилади.

3.3. Чўкманинг эришига таъсир этувчи омиллар

3.3.1. Ҳароратни ортиши чўкмани эрувчанлиги оширади.

3.3.2. Туз самараси. Бегона электролитлар қўшилганда чўкмани эрувчанлиги ортади. Эритманинг ион кучи ортиши билан изохланадиган бундай ҳолат **туз самараси** деб аталади.

$BaSO_4$ чўкмаси бўлган гетероген тизимга бегона (NH_4Cl , $NaNO_3$ ва бошқа) электролитлар қўшилганда $J_K = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ эритманинг ион кучи ортади бу эса эритмадаги, чўктирилувчи ионлар фаъоллигини камайтиради.

Эрувчанлик кўпайтмаси ифодасига ионлар фаъоллиги қўйиб, термодинамик ифода ҳисобланса:

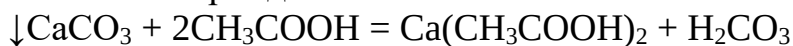
$$K_S = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = f_{Ba^{2+}} \cdot [Ba^{2+}] \cdot f_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{S(BaSO_4)} / f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}$$

Фаъоллик коэффициенти $f = a/c$ доимо бирдан кичик бўлгани сабабли $f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} \ll 1$ янги гетероген мовозанатдаги ионлар кўпайтмаси $[Ba^{2+}] \cdot [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > K_S$ кийматидан ортиқ бўлишига, бошқача қилиб айтганда чўкмани қисман эришига олиб келади. Гетероген мовозанатдаги эритмада бегона ионларни кўпайиши эритмадаги чўктирилувчи ионлар фаъоллигини камайтириб, янги гетероген мовозанат қарор топиши учун чўктирилувчи ионларнинг кўпроқ концентрацияси талаб этилади. Шундай қилиб *чўкма-*

эритма гетероген тизимида бегона исмли, яхши эрувчан, электролит қўшилганда эрувчанликни қисман ортиси туз самараси деб аталади.

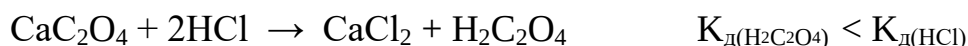
3.3.3. Чўкма эриганда ҳосил бўладиган маҳсулотлар диссоциация доимийсини чўкманинг эрувчанлигига таъсири. Эриш маҳсулоти диссоциация доимийси эритувчининг диссоциация доимийсидан кичик бўлганда чўкма албатта эрийди



$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_d = 4 \cdot 10^{-7}$$

$K_{d(\text{CH}_3\text{COOH})} > K_{d(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ бўлгани сабабли карбонатлар чўкмаси кучсиз сирка кислотада ҳам эрийди аммо CaC_2O_4 хлорид кислотада эригани холда, сирка кислотада эрмайди



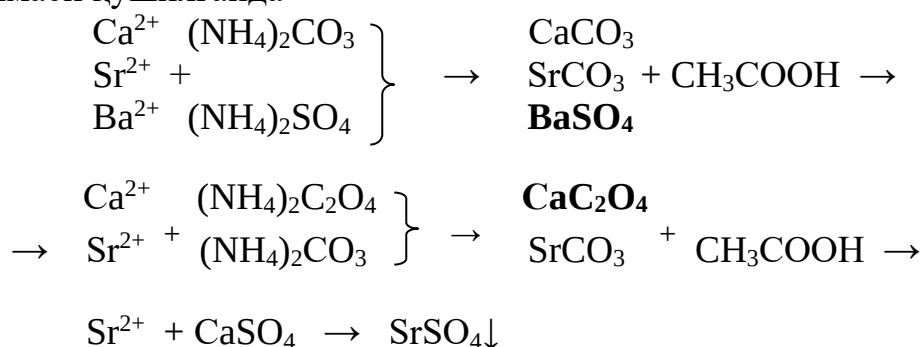
3.4. Карсли чўктириш

Чўкмаларни K_s қийматларининг фарқида кўра кетма-кет чўктириш қасрли чўктириш деб аталади. Масалан III гуруҳ катионлар аралашмасини қасрли (Петерсон усули)да чўктариш қуйидагича бажарилади

K_s қийматлари

	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Ba^{2+}	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Sr^{2+}	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Ca^{2+}	$6 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

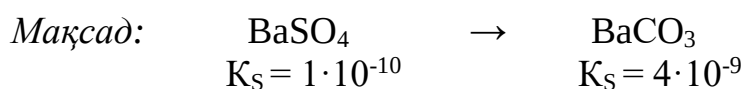
1) III гуруҳ катионларининг карбонатлари ажратиб олинадиган ва сирка кислотада эритилади сўнгра $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ва $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ чўктирувчилар аралашмаси қўшилганда



Хулоса. K_s қийматларига кўра аввал BaSO_4 сўнгра CaC_2O_4 чўктириб, ажратиб ташлангач охирида Sr^{2+} гипсли сув билан очилади.

3.5. Қийин эрувчан чўкмани осон эрувчан чўкмага айлантириш

Бу масала амалий аҳамиятга эга бўлиб, “содали сўрим” деб аталувчи усулда сульфатларни карбонатларга айлантиришда ишлатилади.



Бунинг учун сулфатлар чўкмасига Na_2CO_3 тўйинган эритмасидан қўшиб, аралаштириб сув хаммомида иситилади. Содали сўрим 4-5 марта такрорланиб, хар гал центрифугат ташлаб юборилади.

Туз самараси натижасида BaSO_4 эрувчанлиги қисман ортиб Ba^{2+} ионлари BaCO_3 чўкмасини ҳосил қилади.

Бу жараён CO_3^{2-} ионлари SO_4^{2-} ионларига нисбатан бирнеча баробар кўп бўлгандагина содир бўлади

$$\begin{array}{ll} [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_S(\text{BaSO}_4) & [\text{Ba}^{2+}] = K_S(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] \text{ бўлган холда} \\ [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_S(\text{BaCO}_3) & [\text{Ba}^{2+}] > K_S(\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] \text{ бўлиши учун} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} K_S(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] > K_S(\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] \text{ тенгсизликдан} \\ [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] > K_S(\text{BaCO}_3) / K_S(\text{BaSO}_4) = 4 \cdot 10^{-10} / 1 \cdot 10^{-10} = 4 \text{ марта} \end{array}$$

Яъни “Содали сўрим” жараёнида хар гал $[\text{CO}_3^{2-}]$ концентрацияси $[\text{SO}_4^{2-}]$ концентрациясидан 4 марта кўп бўлиши зарур

$$\begin{array}{l} \text{А}_{\text{ММО}} \text{ АqI} \rightarrow \text{АqCl} \text{ айлантириш учун} \\ [\text{Cl}^-] / [\text{I}^-] > K_S(\text{АqCl}) / K_S(\text{АqI}) = 10^{-10} / 10^{-16} = 10^6 \end{array}$$

I ионлари концентрациясини миллион марта ортиқ бўлиши керак. Бундай шароитни амалга ошириб бўлмайди шу сабабдан қийин эрувчан АqI чўкмасини осон эрувчан АqCl га айлантириб бўлмайди.

3.6. K_S таҳлилдаги аҳамияти

1. Жадвалда келтирилган K_S қийматига кўра чўкма ҳосил бўлиши учун етарли бўлган минимал концентрация ҳисобланади.
2. Чўкмаларнинг K_S қийматларини билган холда уларни бир турини бошқасига айлантириш шароитлари топилади.
3. K_S қиймати асосида чўкманинг эрувчанлиги, яъни чўкма устидаги тўйинган эритмада, ионларнинг мувозанатдаги концентрациясини ҳисоблаш мумкин.
4. Чўктиришга таъсир этувчи омилларни билган холда таҳлил этилувчи ионни тўлиқ чўктириш чораларини топилади.
5. Чўкма эрувчанлигига таъсир этувчи омилларни билган холда моддани тўлиқ эритиш чоралари топилади.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., 2003, 115-125 б.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., Ўзбекистан, 2002, 34-44 б.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. Книга 1, М.ВШ., 2003, с.84-108.

Таянч иборалар

1. *Эрувчанлик* – муайян хароратда ўта тўинган эритманинг концентрацияси (г/л, м/л).
2. *Гетероген тизим* – икки хил агрегат фазадан иборат аралашма.
3. *Гетероген мувозанат* – икки хил фаза чегарасида қарор топган кимёвий мувозанат.
4. *Эрувчанлик кўпайтмаси* – оз эрувчан электролит ионларининг гетероген мувозанатда стехиометрик коэффициент даражалардаги фаъл концентрациялар кўпайтмасининг хона хароратидаги қиймати.
5. *Катионни тўлиқ чўкишига* – модданинг табиати (катион радиуси, эритувчининг диссоциация доимийси, концентрацияси ва харорат таъсир этади.
6. *Чўкмани эришига*, харорат, туз самараси, эриш маҳасулоти диссоциация доимийси, таъсир этади.
7. *Туз самараси* ÷ чўкма-эритма гетероген тизимига бегона исмли яхши эрувчан электролит қўшилганда эрувчанлик ортади.
8. *Карсли чўктириши* – чўкмаларни K_s қийматларининг фарқига кўра кетма-кет чўктириш.
9. *Қийин эрувчан чўкмани* осон эрувчан чўкмага айлантириш, эрувчанлик кўпайтмалар нисбати 8-10 дан ошмаган ҳолдагина амалга оширилиши мумкин.

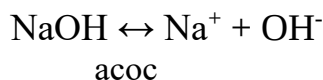
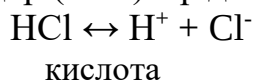
4-маъруза

Кислота-асос тизимидаги мувозанатларга массалар таъсирий қонунини қўлланиши ва аналитик кимёдаги аҳамияти

- Режа:* 1. Кислота ва асосларнинг протолитик назарияси.
2. Кислота-асос реакцияларидаги мувозанат.
3. Кучли ва кучсиз электролит эритмалар рН қийматини ҳисоблаш.
4. Ионланиш доимийсини аналитик кимёда қўлланиши.

4.1. Кислота ва асосларни протолитик назарияси

Кислота ва асослар ҳақидаги мумтоз тушунчалар С.Аррениуснинг электролитик диссоциация назариясига асосланган бўлиб, бу назарияга биноан сувли эритмаларда диссоциацияланиб ўздан водород катионини ажратувчи барча электролитлар кислота, гидроксил анионини ажратувчи электролитлар ишқор (асос)лар деб аталган

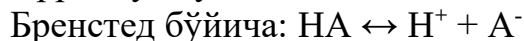
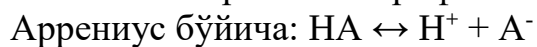


Аммо бу назария деярли барча органик бирикмаларнинг кислота ва асосли хоссаларини тушунтириб бераолмади. Масалан Аррениус назарияси аминларни асосли хоссаларини ва сувсиз эритувчида эритилган моддаларни кислота, асосли хоссаларини тушунтириб бераолмади.

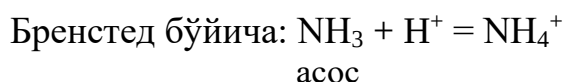
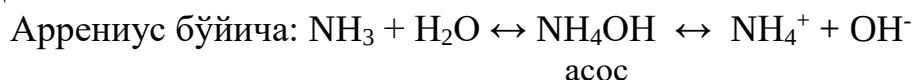
1923 йилда Даниялик олимлар Бренстед ва Лоури томонидан кислота-асосларини кенгроқ қамровли “протолитик назария”си ишлаб чиқилди.

Протолитик назарияга мувофиқ ионланиш вақтида ўздан протон (водород катиони) ажратувчи моддалар кислоталар, ўзига протон бириктирувчи моддалар асослар деб аталади.

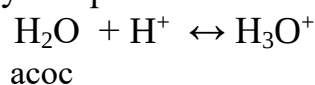
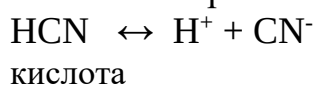
Кислотача берилган таъриф икки хил назарияда ҳам бир хил:



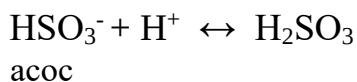
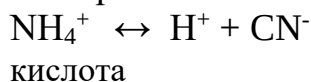
Асосларга берилган таъриф эса мумтоз ва замонавий назарияларда фарқ этади.



Протолитик назарияга биноан молекулалар –

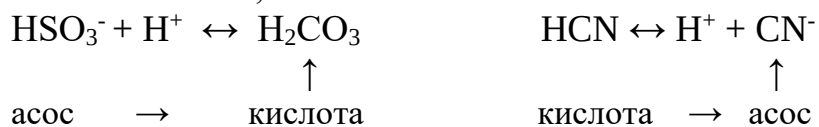


ёки ионлар



хам кислота ва асос хоссаларини намоён этаолади.

Протолитик назарияга биноан мувозанатдаги кислота ва асослар узвий боғлангани сабабли,

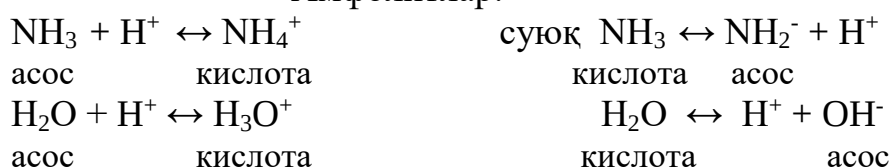


узвий боғланган кислота ва асос тушунчаси жорий этилган. Бу тушунчага биноан:

Узвий боғланган асоснинг заряди унинг кислотасига насбатан бир манфий бирликга ортиқ бўлади.

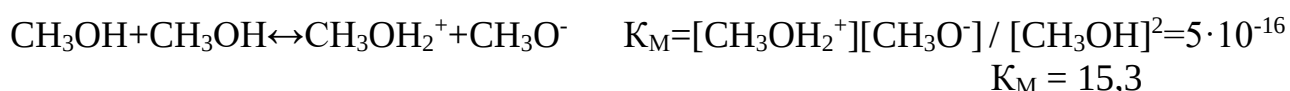
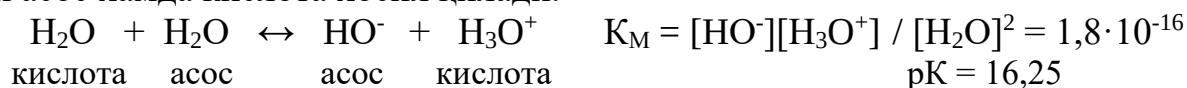
Протон бириктириш ёки уни ўзидан ажратиш чиқариш қобилиятига эга бўлган моддалар **амфолитлар** деб аталади.

Амфолитлар:



Протон кўчиши билан борадиган реакциялар **протолитик**, тегишли мувозанатлар эса **протолитик мувозанат** дейилади.

Протолитик назарияда, эритувчи молекулалари орасида ўзаро протон алмашинув жараёни **автопротолиз** дейилади. Бу эритувчининг протолитик хусусиятини тушунишга имкон берувчи муҳим жараён бўлиб, иккита бир хил молекуланинг бири кислота иккинчиси асос вазифасини (ўтайди) бажаради ва янги асос ҳамда кислота ҳосил қилади.

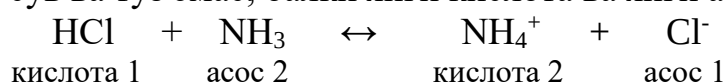


Кислота ва асослар бундай амфолит эритувчиларда эритилганда улар орасида протолитик реакция боради.

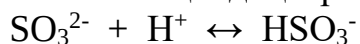


Сувсиз эритувчиларда бажариладиган реакцияларда бундай мувозанат мавжудлигини назарда тутиш керак.

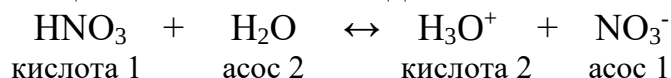
Протолитик назарияга мувофиқ кислота асосга таъсир этилганда, Аррениус таълимоти каби сув ва туз эмас, балки янги кислота ва янги асос ҳосил бўлади



Мазкур назарияга муофиқ барча кислота қолдиқлари асос вазифасини бажарди



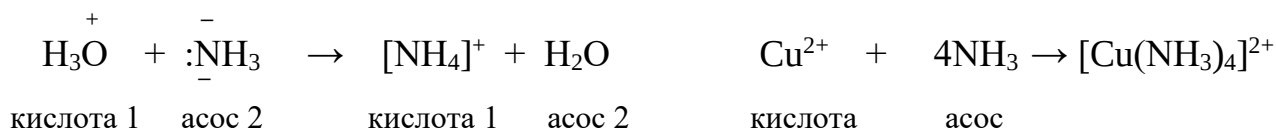
Кислотанинг сувда эриши (ионланиши) мазкур назарияга биноан нейтралланиш реакцияси каби изохланади



Протолитик назарияга асосан *катионлар* – **лионий** H_3O^+ , NH_4^+ *анионлар* – **лиат** CO_3^{2-} , CH_3COO^- деб аталади нитрат, CH_3COO^- ацетат.

Протолитик назариянинг камчилиги: Бу назария, протонлар билан таъсирлашмайдиган, ёки протон кўчиши содир бўлмайдиган, комплекс ҳосил бўлиш реакциялардаги, кислота – асос хоссаларини тушунтира олмайди. Шу сабабли **Льюис** томонидан кенг қамровли кислота ва асосларни **электрон назарияси** ишлаб чиқилган.

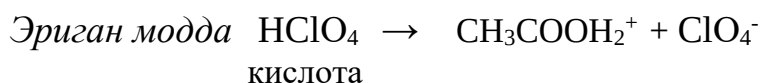
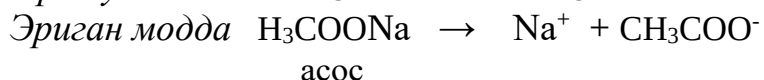
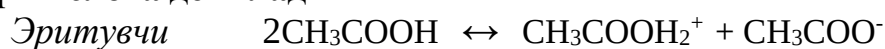
Льюиснинг электрон назариясига биноан – **электрон жуфтини қабул қилувчи** (акцептор) моддалар – **кислоталар**, **электрон жуфтни берадиган** (донор) моддалар – **асослар** дейилади. Мазкур назарияга муофиқ донор-акцептор боғини вужудга келиши **нейтралланиши** реакциясини натижа-сидир



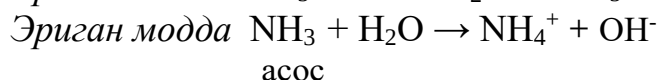
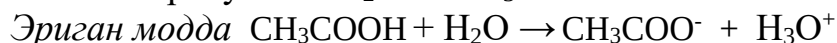
Льюис назариясининг камчилиги шундан иборат-ки унда кислота – асос тушунчалари ғоят кенг шархланган бўлиб, унга кўра комплекс ҳосил бўлиш ва баъзи оксидланиш қайтарилиш реакциялари кам кислота – асос муносабати каби талқин этилади.

М.Н.Усановичнинг **солвотизимлар назариясига** кўра:

Эритувчининг **лионий** иони билан **бир исмли катион** ҳосил қилувчи моддалар **кислота** дейилади



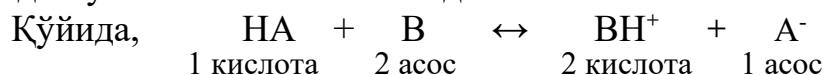
Эритувчининг **лиат** иони билан **бир исмли анион** ҳосил қилувчи моддалар **асослар** дейилади.



4.2. Кислота-асос реакцияларидаги мувозанат (протонланиш доимийси)

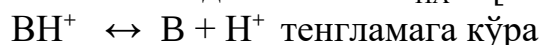
Кислота-асос тизимидаги реакциялар аналитик кимёда жуда кенг қўлланади. Масалан катионлар кислота ва асослар таъсирига бўлган муносабатларига кўра 6 хил аналитик гуруҳга таснифланган. Нейтралланиш ҳамда кислота ва асослар ҳосил бўладиган гидролиз реакцияларида ҳам

кислота-асос таъсиротлари вужудга келади, буларнинг борчаси аналитик кимёда муҳим аҳамият касб этади.



Кислота-асос реакциясининг мувозанат доимийсини ҳисоблаш формуласини келтириб чиқарамиз $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ тенгламага кўра

$$\text{кислоталик доимийси } K_{\text{HA}} = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$$



$$\text{Кислота (2)нинг доимийси } K_{\text{BH}^+} = [\text{B}][\text{H}^+] / [\text{BH}^+]$$

М.Т.Қ. асосида кислота (HA) ва асос (B) орасидаги кимёвий мувозанат доимийси қўйидагича ёзилади

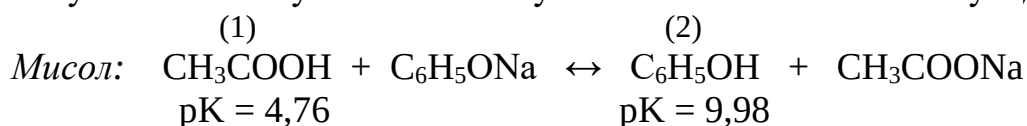
$$K_{\text{M}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{B}][\text{H}^+][\text{HA}]} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{BH}^+}}$$

$$K_{\text{M}} = K_{\text{HA}} / K_{\text{BH}^+}$$

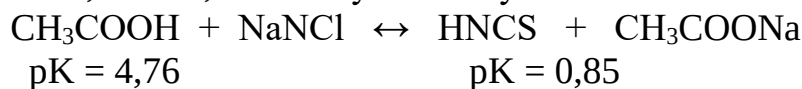
Таъриф: Мувозанатдаги биринчи кислотанинг кислоталик доимийсини, ҳосил бўлган иккинчи кислота доимийсига нисбати кислота-асос реакциясининг мувозанат доимийси дейилади

Юқоридаги ифода ёки унинг логарифланган $\text{p}K_{\text{M}} = \text{p}K_{\text{HA}} - \text{p}K_{\text{BH}^+}$ ифодасидан қўйидаги хулоса чиқади. *Кислота-асос мувозанатнинг йўналиши реакцияда қатнашаётган кислоталар кучларининг рақобатига боғлиқ.*

Масалан $K_{\text{HA}} > K_{\text{BH}^+}$ яъни $\text{p}K_{\text{A}} < \text{p}K_{\text{BH}^+}$ бўлганда, ҳосил бўлаётган (BH^+) кислота (HA)га нисбатан кучсиз бўлгани сабабли $K_{\text{M}} > 1$ яъни ($\text{p}K < 0$) бўлиб мувозанат маҳсулотни ҳосил бўлиш томонига силжиган бўлади



$$\text{p}K_{\text{M}} = 4,76 - 9,98 = -5,23 < 0 \text{ мувозанат ўнгга силжиган}$$

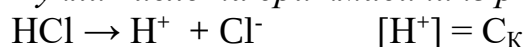


$$\text{p}K_{\text{M}} = 4,76 - 0,85 = 3,9 > 0 \quad K_{\text{M}} \ll 1 \text{ мувозанат чапга силжиган}$$

Хулоса: Кислота-асос мувозанати кучсиз кислота (асос) ҳосил бўлиш томонига солжсиди.

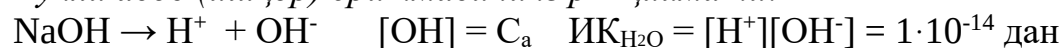
4.3. Кучли ва кучсиз электролит эритмаларининг pH қийматини ҳисоблаш

1. *Кучли кислота эритмасининг pH қиймати:*



$$\text{pH} = \lg C_{\text{K}} = \text{p}C_{\text{K}}$$

2. *Кучли асос (ишқор) эритмасининг pH қиймати:*



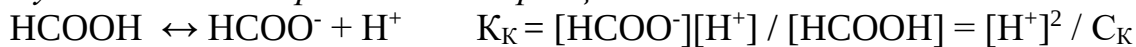
$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = K_w / C_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}C_a$$

Масала 0,1 NaOH эритмасининг pH?

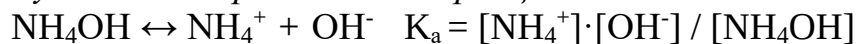
$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 0,1 = 1 \cdot 10^{-13} \quad \text{pH} = 13$$

3. *Кучсиз кислота эритмасининг pH қийматини хисоблаш:*



$$[\text{H}^+]^2 = K_K \cdot C_K \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_K \cdot C_K} \quad \text{pH} = (\text{p}K_K + \text{p}C_K) / 2$$

4. *Кучсиз асос эритмасининг pH қийматини хисоблаш:*



$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]; \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = C_a \quad \text{бўлгани учун}$$

$$K_a = [\text{OH}^-]^2 / C_a, \quad [\text{OH}^-]^2 = K_a \cdot C_a \quad \text{ИК}_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad K_w^2 / [\text{H}^+]^2 = K_a \cdot C_a \quad [\text{H}^+]^2 = K_w^2 / K_a \cdot C_a$$

$$[\text{H}^+] = K_w / \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad \text{ёки манфий логарифм кўринишида}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - (\text{p}K_a + \text{p}C_a) / 2$$

Масала 0,1м NH₄OH pH?

$$\text{pH} = 14 - (4,76 + 1) / 2 = 14 - 2,88 = 11,12$$

Хулоса: *Ионланиш доимийси бирикмани мустахкамлигини белгиси бўлиб кимёвий бирикма қончали мустахкам бўлса унинг ионланиш доимийси ҳам шунчалик кичик бўлади.*

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., 2003, 78-85 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., Ўзбекистан, 2001, 44-47 бет.
3. Пономарёв В.Д. “Аналитическая химия”. М.ВШ. 1982. 1 ч., с.37-54
4. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 1 ч., 2003, с.110-126.

Таянч иборалар

1. *Протолитик назария:* асослар – протофил моддалар, кислоталар – протоген моддалар. Лионий иони - катионлар, лиат иони – анионлар.
2. *Протолитик мувозанат:* реакцияга киришувчи моддалар орасида протон алмашинув мувозанати.
3. *Льюис назарияси:* **кислота** – жуфт электрон **акцептори**, **асос** – жуфт электрон берувчи **донор**.
4. *Кислота-асос мувозанатнинг доимийсини* – биринчи реакцияга кирувчи кислота ионланиш доимийсини, иккинчи асос билан узвий боғланиб, ҳосил бўлган иккинчи кислотанинг ионланиш доимийсига нисбати $K_M = K_{\text{HA}} / K_{\text{BH}^+}$
5. *Ионланиш доимийси* – бирикмадаги кимёвий боғ барқарорлиги (мустахкамлигини) товсивловчи катталиқ.
6. *pH* – водород ионлари концентрациясини манфий логарифми.
7. *pK_д* – ионланиш доимийсини (ёки мувозанат доимийси) манфий логарифми.

5-маъруза
Тузларни гидролизи. Гидролитик мувозанат.
Буфер тизим (эритмалар). Амфотерлик ва уни тахлилда
қўлланиши

Режа: 1. Гидролитик мувозанат. Гидролиз доимийси ва даражаси.
2. Гидролизга таъсир этувчи омиллар.
3. Буфер тизимлар ва улардаги протолитик мувозанат.
4. Амфотерлик ва уни тахлилда қўлланиши.

5.1. Гидролитик мувозанат. Гидролиз доимийси ва даражаси

Гидролизнинг луғавий маъноси – сув таъсирида парчаланиш (диссоциация деб тушунилмасин) демакдир. Анорганик кимё курсидан сизларга маълум-ки кучсиз кислота ёки асос ионларидан таркиб топган тузлар сувли эритмаларда гидролизланиб, тегишли, кучсиз кислота ёки асослар ҳосил қилади.

Гидролиз реакциясида қарор топадиган мувозанат – гидролитик мувозанат дейилади.

Гидролиз реакциясининг миқдорий тавсифи сифатида **гидролиз доимийси** ва **гидролиз даражаси** тушунчалари киритилган.

Гидролиз реакциясига массалар таъсирий қонуни(М.Т.К.)ни қўллаб чиқарилган гидролитик мувозанат доимийси – **гидролиз доимийси** дейилади.

Туз эритмасида гидролизланган ионлар сонини (n_h) ионларнинг умумий сони (n)га нисбати **гидролиз даражаси (h)** дейилади.

$$h = n_h / n \text{ ёки соддароқ холда } h = C_r / C_t$$

C_r – гидролизланган, C_t – тузни умумий концентрацияси

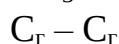
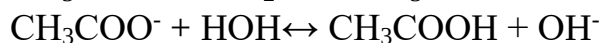
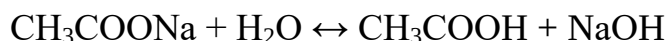
Гидролиз даражаси фоизларда ёки бирнинг улушларида ифодаланади. Унинг қиймати эритма концентрациясини камайиши, ҳароратни ортиши билан ортади.

Одатда, диссоциацияланиш жараёнида ҳосил бўлаётган ионларнинг жуда оз қисмигина гидролизланади. Шунинг учун гидролиз даражаси доимо $h \ll 1$ кичик бўлади.

Гидролиз баъзи катионларни (Bi^{+3} , Sb^{+3}) очишда фойдаланилса-да аксарият ҳолларда, аналитик самаранинг кузатилишига салбий таъсир этади. Масалан $Fe^{+3} + NCS^- \rightarrow [FeNCS]^{2+}$ -да қизилранг $Fe^{+3} + 3HOH \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3H^+$ гидролиз натижасида сезилмаслиги мумкин. Аналитик реакция – самарали бўлиши учун гидролиз жараёнини бошқара билиш зарур.

5.1.1. Кучсиз кислота анионини гидролизи

Таркибида кучсиз кислотанинг аниони бўлган тузнинг гидролитик мувозанатига доир мисолни кўриб чиқамиз



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

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \text{Суръат ва махражини } [\text{H}^+] \text{ кўпайтириб}$$

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

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\kappa}$$

Икки тегизли кучсиз кислота тузлари учун

$$\text{Мисол: } K_2\text{S} \quad K_{\Gamma}' = K_w / K_{\kappa}'' \quad K_{\Gamma}'' = K_w / K_{\kappa}'$$

Гидролиз даражасини хисоблаш формуласи $h = C_{\Gamma} / C_{\Gamma} \quad C_{\Gamma} = C_{\Gamma} h$

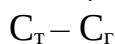
$$K_{\Gamma} = C_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma} / C_{\Gamma} - C_{\Gamma} = h \cdot C_{\Gamma} h / (1 - h) = C_{\Gamma} h^2 / (1 - h) \quad h \ll 1 \text{ бўлгани учун } K_{\Gamma} = C_{\Gamma} h^2$$

$$h = \sqrt{K_{\Gamma} / C_{\Gamma}} = \sqrt{K_w / K_{\kappa} \cdot C_{\Gamma}} \quad \text{ёки } h = (K_w / K_{\kappa} \cdot C_{\Gamma})^{1/2}$$

2 негизли кучсиз кислота тузлари учун

$$h' = \sqrt{K_w / K_{\kappa}''} C_{\Gamma} \quad h'' = \sqrt{K_w / K_{\kappa}'} C_{\Gamma}$$

5.1.2. Кучсиз асос катионининг гидролизи



Гидролитик мувозанат доимийсининг сурат ва махражини $[\text{OH}^-]$ га кўпайтириб:

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

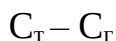
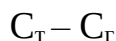
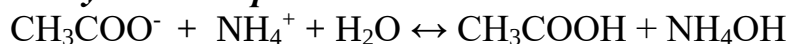
$$K_{\Gamma} = K_w / K_a'$$

2 негизли кучсиз асос учун $K_{\Gamma}' = K_w / K_a'' \quad K_{\Gamma}'' = K_w / K_a'$

$$K_{\Gamma} = C_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma} / C_{\Gamma} - C_{\Gamma} = C_{\Gamma} h \cdot C_{\Gamma} h / C_{\Gamma} (1 - h) = C_{\Gamma} h^2 / (1 - h) = C_{\Gamma} h^2 / 1 - h \quad h \ll 1 \text{ бўлгани учун}$$

$$K_{\Gamma} = C_{\Gamma} h^2 \quad h = \sqrt{K_{\Gamma} / C_{\Gamma}} = \sqrt{K_w / K_a \cdot C_{\Gamma}}$$

5.1.3. Кучсиз асос катиони ва кучсиз кислота анионларидан ҳосил бўлган тузнинг гидролизи



$$C_{\Gamma} \gg C_{\Gamma}$$

Гидролитик мувозанат доимийсини суръат ва махражини сувнинг ион кўпаймасига K_w кўпайтириб

$$K_r = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+]} \cdot \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_w}{K_k \cdot K_a}$$

$$K_r = K_w / K_k \cdot K_a$$

Кучсиз кислота аниони ва кучсиз асос катионидан ҳосил бўлган тузлар деярли тўлиқ гидролизланади

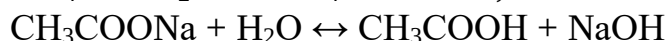
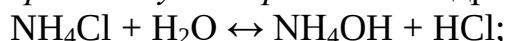
$$h \cong 1 \quad K_r = C_r \cdot C_r / (C_T - C_r)^2 = C_T^2 h^2 / C_T^2 (1-h)^2 = h^2 / (1-h)^2 \quad \text{яъни } h^2 / 1-h = \sqrt{K_r}$$

$$h = (1-h) \sqrt{K_r} = \sqrt{K_r} - h\sqrt{K_r} \quad h + h\sqrt{K_r} = \sqrt{K_r} \quad h(1+\sqrt{K_r}) = \sqrt{K_r}$$

$$h = \sqrt{K_r} / 1 + \sqrt{K_r}$$

5.2. Гидролизга таъсир этувчи омиллар

1) *Эритма суюлтирилганда* гидролитик мувозанат



гидролизланаётган тузнинг таркибидан қатъий назар ўнгга силжийди яъни, суюлтирилганда доимо гидролиз даражаси ортади.

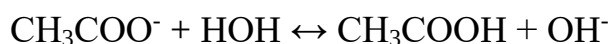
2) *Харорат* ошганда гидролизланиш даражаси ортади.

3) *Гидролизга ишқор ва кислотанинг таъсири.*

а) *Кучсиз асос катионининг гидролизи ишқорий мухитда ортади, кислотали мухитда камаяди* $NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$

Мазкур мувозанат, ишқор таъсирида реакция маҳсулоти, водород ионларини ишқор гидроксиди билан сув ҳосил қалгани сабабли, ўнгга силжийди ва гидролиз кучайиб, гидролитик реакция охиригача боради. *Кислотали мухитда* бу мувозанат чапга силжийди ва гидролиз тўхтайд.

б) *Кучсиз кислота анионининг гидролизи*



Кислотали мухитда ортади ва ишқорий мухитда камаяди. Бунга сабаб: мазкур гидролитик мувозанатга кучли кислота қўшилганда реакция маҳсулоти гидроксил (OH^-) ионлари қўшилган кислота протонлари билан боғланиши хисобига, мувозанат гидролизни кучайиш томонига, яъни ўнгга силжийди.

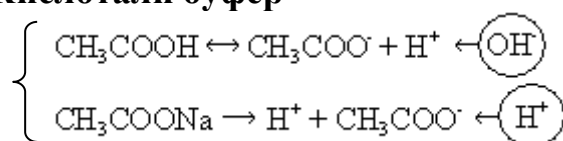
Аксинча системага ишқор қўшилганда реакция маҳсулоти (OH^-) анионларини кўпайгани учун мувозанат чапга, яъни гидролизни камайиши (тўхташ) томонига силжийди.

5.3. Буфер тизимлардаги протолитик мувозанат. Буфер тизим турлари ва уларнинг таснифи

Таъриф: Суюлтирилганда, кучли кислота ёки ишқор эритмасининг оз миқдори қўшилганда рН қиймати ўзгармайдиган эритмалар буфер тизимлар дейилади.

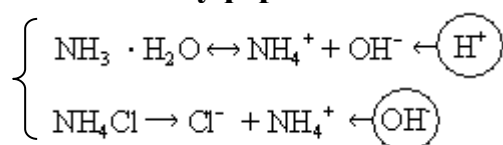
Тартибига кўра буфер тизимларни кислота ва асосли турлари мавжуд Кучсиз кислота ва унинг тузидан иборат –

Кислотали буфер



Кучсиз асос ва унинг тузидан иборат –

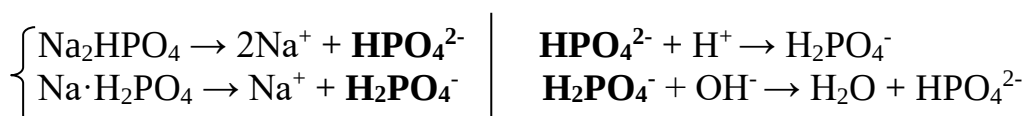
Асосли буфер



Буфер – сўзини луғавий маъноси – зарбани юмшатувчи маъносини англатади. Бундай тизимларга озрок, кучли кислота қўшилганда унинг протонлари кислота буферидаги кучсиз кислота анионига ёки асосли буферидаги OH^- ионларига боғланиб қолади ва рН ўзгармайди.

Буфер тизимга озрок ишқор эритмаси қўшилганда ҳам, OH^- ионлар кислотали буфердаги водород ионлари ёки асосли буфердаги кучсиз асос катионига боғланиб, кучсиз электролит ҳосил қилиши ҳисобига, буфер тизимнинг рН қиймати ўзгармайди.

Нордон тузлар эритмалари аралашмаси ҳам буфер хусусиятга эга.

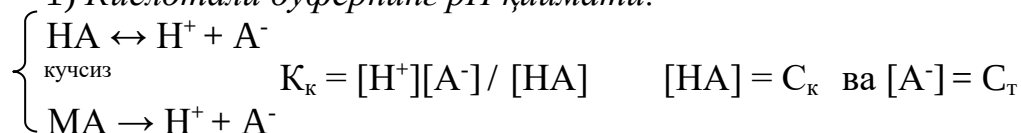


Буфер тизимлар икки хил кўрсаткичига кўра тавсифланади:

I) Буфер эритма таъминлай оладиган мухитнинг рН қиймати.

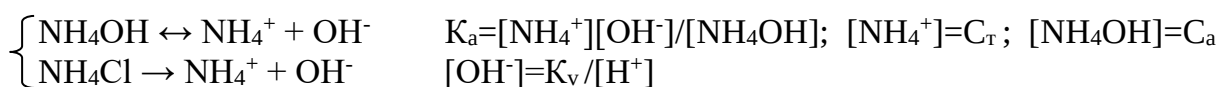
II) Буфер сиғим:

1) Кислотали буфернинг рН қиймати:



эканини ҳисобга олиб: $K_K = [\text{H}^+] C_T / C_K$ $[\text{H}^+] = K_K \cdot C_K / C_T$ $\text{pH} = \text{p}K_K - \lg C_K / C_T$

2) Асосли буфер тизимнинг рН қиймати:



эканини хисобга олиб: $K_a = C_T K_w / C_a [H^+]$ $[H^+] = K_w C_T / K_a C_a$ ёки
логорифланса $pH = pK_w - pK_o - \lg C_T / C_a$

Бир дм³ буфер эритма рН қийматини бир бирликга ўзгартираоладиган кучли кислота ёки ишқорнинг моль миқдори буфер тизимнинг сиғими (буфер сиғим) деб аталади.

Буфер тизим таркибий қисмларининг концентрациялари ортганда буфер сиғим ортади ва суюлтирилганда камаяди.

Таркибий қисм концентрациялари ўзаро тенг ($C_k = C_a$) бўлганда буфер сиғим максимал қийматга эга бўлиб буфер системанинг рН қиймати жуда барқарор бўлади.

Буфер тизимлар табиатда жуда кенг тарқалган. Масалан қонимизнинг рН қийматининг ($pH_{кон}=7.4$) турғунлиги ундаги махсус буфер тизим туфайли амалга ошади.

Сифат ва миқдорий таҳлилда *эритманинг муйаян ва барқарор мухитини таъминлаш* учун буфер эритмалар қулланади. Масалан Ba^{2+} катионини Ca^{2+} ва Sr^{2+} катионларидан ажратиш ацетатли буфер мухитида бажарилади.

5.4. Амфотерлик ва уни таҳлилда қўлланиши. Амфолитлар рН қийматини хисоблаш

Эритмада *кислота ва асос хоссаларини намоён этувчи нейтрал молекула* (H_2O , CH_3OH , $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ ёки ионлар (HCO_3^- , $H_2PO_4^-$) амфолитлар дейилади.

Амфотерлик диалектикани қарама-қаршиликлар бирлиги ва кураши қонунини ёрқин ифодаси бўлиб, бир моддада икки қарама-қарши хусусият жамлангананини кўрсатади. Амфолитлар шароитга кўра кислота ёки асосли хоссани намоён этишини 4-маърузада кўриб чиқилди.

Амфолитлар – кучсиз электролитларга мансуб бўлиб, кучсиз кислота-асос хоссаларига эга.

Амфолитнинг кислота ва асос шакллари орасидаги мувозанат ҳолати **изоэлектрик нуқта** деб аталади. Амфолитнинг изоэлектрик нуқтасидаги рН қиймати қуйидача хисобланади

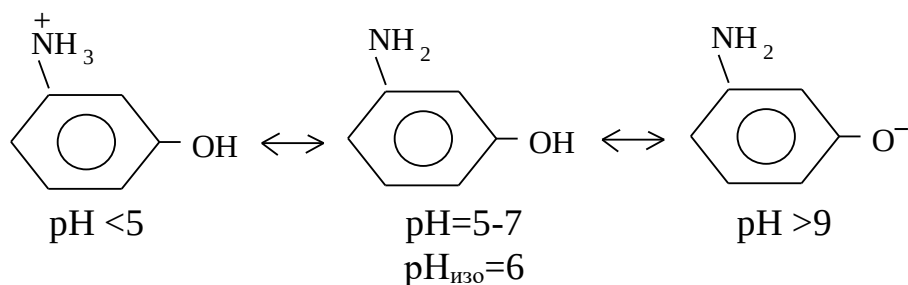
$$[H^+]_{изо} = \sqrt{K_k K_w / K_a} \quad pH_{изо} = \frac{1}{2} (pK_k + pK_w - pK_o)$$

5.4.1. Амфотерликни таҳлилда қўлланиши.

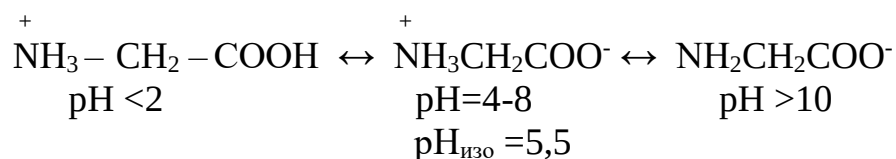
Амфотерлик таҳлилда кенг қўлланади масалан. IV гуруҳ катионлари бошқа гуруҳ катионларидан амфотерлик хоссалари асосида ажратилади. Эритманинг рН қиймати ошира борилса аввал $Al(OH)_3$ ($pH=3-5$) кейин $Zn(OH)_2$ ($pH=6-8$) чўкади ва сўнггра ортиқча ишқорда барча амфотер гидроксидлар эриб, тегишли амфотер катионлар чўкмадан эритмага ўтади.

Тиббиёт ва фармацевтада органик амфолитлар муҳим аҳамиятга эга.

Мисол:



Амфолит аминокислоталар



Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., 2003, 86-94 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., 2001, 50-54 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 2003, с.126-146.

Таянч иборалар

1. *Гидролитик мувозанат* – гидролиз реакциясида қарор топган мувозанат.
2. *Гидролиз доимийси (K_L)* – гидролитик мувозанатга МТК тадбик этиб топилган мувозанат доимийси.
3. *Гидролиз даражаси (h)* тузнинг гидролизланган миқдорини умумий эриган миқдорига нисбати.
4. *Гидролизга таъсир этувчи омиллар* – ҳарорат, суюлтириш, кучли кислота ва ишқорлар.
5. *Буфер тизим* – суюлтирилганда, кучли кислота ёки ишқор эритмасининг оз миқдори қўшилганда, pH қиймати ўзгармайдиган эритмалар.
6. *Буфер сизим* – бир литр буфер эритманинг pH қиймати бир бирликга ўзгартириш учун сарфланган кучли кислота ёки ишқорнинг (моль) миқдори.
7. *Амфолит* – эритмада ҳам кислота, ҳам асос хоссаларини намоён этувчи ионлар ёки нейтрал молекулалар.

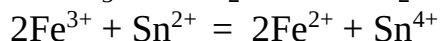
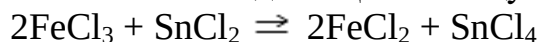
6-маъруза

Оксидланиш-қайтарилиш мувозанатлари ва уларни аналитик кимёдаги аҳамияти

- Режа:* 1. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари (О.Қ.Р.).
2. Редокс жуфтининг стандарт потенциали ва О.Қ.Р. йўналиши.
3. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг электр юритувчи кучи.
4. О.Қ.Р. – мувозанат доимийси.
5. О.Қ.Р. – йўналишига таъсир этувчи омиллар.
6. О.Қ.Р. –ларни кимёвий таҳлилда қўлланиши.

6.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари

Аналитик кимёда О.Қ.Р. кенг қўлланади, улардан бирини кўриб чиқамиз



Электрон баланс тенгламасига мувофиқ



Оксидловчи темир (III) иони электрон қабул қилиб ўзининг қайтарилган шакли темир (II)гача қайтарилди. Қайтарувчи қалай (II) иони эса иккита электрон бериб қалай (IV) оксидланган шаклигача оксидланди.

Муайян модда (элемент, ион)нинг оксидланган (электрон берган) ва қайтарилган (электрон қабул қилган) шаклларида иборат жуфтлик “**Редокс жуфт**” деб аталади. Хар қандай О.Қ.Р. –да икки хил редокс жуфт иштирок этади, мазкур реакцияда темир ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ва қалай ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) редокс жуфтлари иштирок этмоқда.

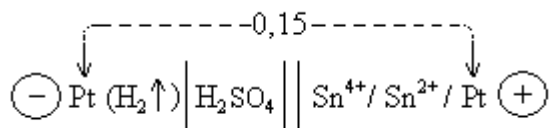
Кислота-асослик мувозанатларда кўриб ўтилганидек, О.Қ.Р. –да кучли оксидловчи темир (III) ва қайтарувчи қалай (II)дан, нисбатан кучсиз қайтарувчи темир (II) ва оксидловчи қалай (IV) ҳосил бўлмоқда.

О.Қ.Р. йўналиши редокс жуфтларнинг фаъоллиги яъни уларни стандарт (нормал) потенциалларига боғлиқ.

6.2. Редокс жуфтининг стандарт потенциали

Муайян редокс жуфтининг, стандарт водород электродга нисбатан, ўлчанган потенциали **редокс жуфтининг стандарт ёки нормал потенциали** деб аталади ва вольт бирлигида ифодаланади.

Масалан қалай редокс жуфти потенциалини ўлчаш учун Sn^{4+} ва Sn^{2+} ионлари аралашмасидан иборат эритмага туширилган платина ва стандарт водород электроди орасидаги потенциал милливольтметрда ўлчанади



$$E^0 \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ вольт}$$

Аналитик маълумотномаларда редокс жуфтларни стандарт потен-циаллари (E^0) келтирилган бўлиб, унинг алгебрик қиймати ошган сари редокс жуфтнинг оксидловчилик хоссаси ортаборади.

Редокс жуфтларни оксидловчилик (қайтарувчи) қувватини кузатиш мақсадида қуйидаги жадвалда келтирилган тажриба натижаларини кўриб чиқамиз

	Қайтарувчилар $E^0 \rightarrow$		KJ	KBr	KCl
			0,54	1,09	1,36
Оксидловчилар $\downarrow E^0$					
1	KMnO ₄	1,51	J ₂	Br ₂	Cl ₂
2	K ₂ CrO ₇	1,33	J ₂	Br ₂	—
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,77	J ₂	—	—

Келтирилган $E^0_{\text{KMnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 > E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 > E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$ қийматларга кўра $\text{Fe}^{3+} < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{MnO}_4^-$ қаторида **оксидловчилик хоссаси ортаборади.**

$E^0_{\text{J}_2/2\text{J}} = 0,54 < E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,09 < E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$ қийматларга кўра $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$ қаторида **қайтарувчилик хоссаси камая боради.** Шунинг учун KJ эритмаси қўшилганда уччала пробиркада J₂ ажратилиши кузатилса, KBr қушилганда дастлабки икки, KCl қушилганда эса фақат биринчи пробиркада KMnO₄ пушти ранги ўчиб Cl₂ газ ажратилиши кузатилади.

Келтирилган мисолдан икки хил редокс жуфт орасидаги О.Қ.Р. қандай йўналишда боришини белгилаб берувчи муҳим қоида келиб чиқади.

Қоида: Стандарт потенциали катта редокс-жуфтнинг оксидланган шакли стандарт потенциали кичик редокс жуфт қайтарилган шаклини оксидлайди.

Мисол: $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54 > E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$

аммо $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 < E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$ шу сабабдан Fe^{3+} хлорид ионини оксидлай олмайди балки Cl₂ гази Fe²⁺ ни Fe³⁺ гача оксидлай олади.

6.3. Оксидланиш қайтарилиш реакциясининг электр юритувчи кучи (Э.Ю.К.)

О.Қ.Р.-да қатнашаётган оксидловчи ва қайтарувчи редокс жуфтлар стандарт потенциаллар қийматларининг фарқи О.Қ.Р.-нинг электр юритувчи кучи деб аталади

$$\text{Э.Ю.К.} = E^0_{\text{оксидловчи}} - E^0_{\text{қайтарувчи}}$$

Э.Ю.К. нолдан катта бўлса реакция тўғри ва нолдан кичик бўлган ҳолда тескари йўналишда кетади $2\text{Fe}^{+3} + \text{Sn}^{+2} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ реакцияси учун

$$\Delta_{\text{Ю.К.}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ вольт}$$

Жадвалларда келтирилган **стандарт потенциал** –

- 1) Редокс жуфтнинг оксидланган ва қайтарилган шакллари концентрациялари ўзаро тенг. $[\text{ox}] = [\text{red}]$
- 2) Водород ионлари фаъоллиги 1 мол/дм^3 яъни $\text{pH}=0$ бўлган ҳолатда ўлчанган бўлиб, бундай **стандарт шароитдан ташқари бошқа ҳолатларда ўлчанган потенциал – мувозанат потенциали дейилади.**

Мувозанат потенциали **Нернст тенгламаси** асосида ҳисобланади

$E_{\text{м}} = E^0 \pm RT/nF \cdot a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$ $R = 8,3 \text{ жоул/мол}$; $F = 96500 \text{ кулон}$ a_{ox} , a_{red} оксидланган ва қайтарилган шакл фаъолликлари. 20° – учун, натурал логарифмни ўнли логарифмга айлантирилса Нернст тенглашмаси қуйидаги қулай кўринишга келади.

$$E_{\text{м}} = E^0 + 0,059/n \cdot \lg a_{\text{ox}}/a_{\text{red}} \quad \begin{array}{l} n - \text{электронлар сони} \\ a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} \text{ бўлганда} \\ E_{\text{м}} = E^0 \text{ бўлади} \end{array}$$

$\Delta_{\text{Ю.К.}}$ алгебрик ишораси асосида реакция йўналишини башорат қилиш мумкин, $\Delta_{\text{Ю.К.}}$ қиймат $0,4$ вольтдан катта бўлган реакциялар тез ва охиригача боради.

6.4. О.Қ.Р. – мувозанат доимийси

О.Қ.Р. йўналиши $\Delta_{\text{Ю.К.}}$ ишорасидан боғлиқ бўлса, реакциянинг унуми, (қанчалик тўлиқ, охиригача бориши) кимёвий мувозанат доимийсига боғлиқ.

Барқарор мувозанат ҳолатда, мувозанат доимийси (K) стандарт потенциал (E^0) билан қуйидагича боғланган

$$\ln K = nF/RT \cdot E^0_{\Delta_{\text{Ю.К.}}} \cdot (E^0 = E_1^0 - E_2^0) \quad (n - \text{тенглашган электронлар сони})$$

$$E^0_{\Delta_{\text{Ю.К.}}} = RT/nF \cdot \ln K \quad \lg K = n/0,059 \cdot E^0_{\Delta_{\text{Ю.К.}}} \text{ ва } E^0_{\Delta_{\text{Ю.К.}}} = 0,059/n \cdot \lg K$$

Хулоса. Реакцияни охиригача бориши яъни мувозанат доимийси (K) қийматини катта бўлиши О.Қ.Р.да қатнашаётган редокс жуфтлар стандарт потенциалларининг айирмаси ($\Delta_{\text{Ю.К.}}$)га боғлиқ

Мисол: а) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ ($n=1$) $E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,77$ $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$ учун уй хароратида $\Delta_{\text{Ю.К.}}$ $E = 1,00$ вольт бўлса K -ҳисобланг.

$$\lg K = (n/0,059) E^0_{\Delta_{\text{Ю.К.}}} = 1,0/0,059 = 16,95 \quad K = 10^{+16,95} = 8,9 \cdot 10^{16}$$

яъни мувозанат реакция маҳсулоти томон тўлиқ силжиган.

$$\text{б) } \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \quad (n=2)$$

$$\text{уй хароратида } \Delta_{\text{Ю.К.}} \quad E^0 = 0,62; \quad \lg K = (n/0,059) E^0 = -(2/0,059) \cdot 0,62 = -21,02 \quad K = 10^{-21}$$

яъни мувозанат батамам чапга силжиган.

6.5. О.Қ.Р. – йўналишига таъсир этувчи омиллар

1. Концентрация:

$$\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \quad E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 > E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136$$

$$E^0_{\Delta_{\text{Ю.К.}}} = -0,126 - (-0,136) = 0,016$$

$\Delta_{\text{Ю.К.}}$ қиймати кичик бўлгани сабабли О.Қ.Р. охиригача бормайди ва Pb^{2+} концентрацияси камайтирилса реакция тескари йўналишда боради. Масалан $[\text{Pb}^{2+}]$ 10 марта камайтирилганда мувозанат потенциали камаяди

$$E_M = E^0 + 0,059/n \cdot \lg Pb^{+2}/Pb = -0,126 + 0,059/2 \cdot \lg 1/10 = -0,15 \text{ в}$$

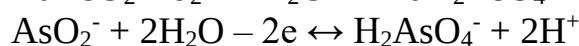
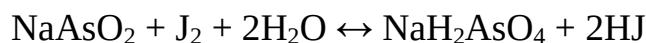
$$E^0_{\text{Э.Ю.К}} = -0,15 - (-0,13) = -0,02 \text{ в}$$

Э.Ю.К. ишорасини ўзгариши реакция тескари йўналишида боришига далолат беради.

2. Мухит рН қийматини О.Қ.Р. йўналишига таъсири.

О.Қ.Р.да, H^+ ионлари иштирок этган ҳолатларда, реакция мухити, рН-қийматини ўзгартириб унинг йўналишини ўзгартириш мумкин.

Масалан:



$$E^0_{H_2AsO_4^-/AsO_4^{3-}} = 0,56 \quad E^0_{J_2/2J^-} = 0,54$$

$$E^0_{\text{Э.Ю.К}} = 0,54 - 0,56 = -0,02 \quad \lg K = 2/0,059 \cdot (-0,02) = -0,67 \quad K = 4,67$$

Э.Ю.К. ишораси манфий, демак бу реакция тескари йўналишида яъни дигидроарсенат анионини арсенитгача қайтарилиш томонига боради. Мувозанат қиймати кичик, реакция ($\eta = (4,67/5,67) \cdot 100 = 82$) унуми 82% дан ортмайди бинобарин охиригача бормайди. Реакцияни керакли томонга яъни ўнгга силжитиш мақсадида H^+ ионларини боғлаш учун $NaHCO_3$ эритмаси қўшилса (рН=8) мухитнинг рН қиймати ортади бу эса арсенат/арсенит стандарт потенциал қийматини камайтиради. $[H_2AsO_4^-] = [AsO_2^-]$

$$E_M = 0,56 + 0,059/2 \lg [H_2AsO_4^-] [H^+]^2 / [AsO_2^-] = 0,56 + 0,03 \lg [1 \cdot 10^{-8}]^2 = 0,056 - 16 \cdot 0,03 = 0,09$$

$$pH=8 \text{ бўлган мухитда } E_M = 0,09 \ll E^0_{H_2AsO_4^-/AsO_2^-}$$

Э.Ю.К.нинг янги қиймати

$$E^0_{\text{Э.Ю.К}} = 0,56 - 0,09 = 0,47 \text{ вольт}$$

$$\lg K = 2 \cdot 0,047/0,059 = 15,7 \quad K = 5 \cdot 10^{+15} \text{ демак кучсиз}$$

ишқорий мухитда (рН=8) мазкур реакция арсенит ионини гидроарсенатгача оксидланиш томонига тўлиқ боради.

6.6. Оксидланиш қайтарилиш реакцияларини кимёвий таҳлилда қўлланиши

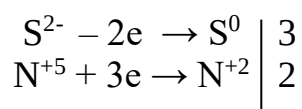
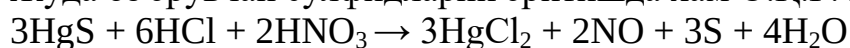
Кимёвий таҳлилда О.Қ.Р. металллар ва қатишмаларни эритиш, эритмалар турғунлигини ошириш, ионларни очиш мақсадларида ва яна миқдорий таҳлилда ҳам қўлланади.

1. Қотишма таҳлилдан аввал эритилади.



сўнгра эритмадан Al^{3+} катиони очилди.

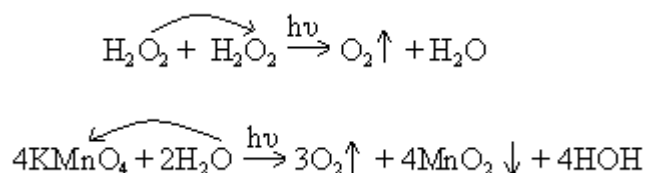
Жуда оз эрувчан сульфидларни эритишда ҳам О.Қ.Р. қўлланади



2. Хаводаги кислород таъсирида оксидланиб, таркиби ўзгариб, қолувчи баъзи эритмалар турғунлигини таъминлаш учун ҳам О.Қ.Р. қўлланади.

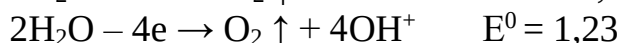
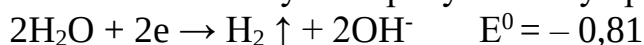
Масалан симоб (1) нитрат эритмаси турғун бўлиши учун унга симоб метали қўшилади $\text{Hg}_2^{2+} - 2e \rightarrow 2\text{Hg}^{2+}$ тўхтатиш учун $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$

Баъзи кучли оксидловчиларнинг эритмалари, фотохимёвий қайтарилиш реакцияси кетмаслиги учун қўнғир ёки қора идишда сақланади. Масалан:



Шунинг учун H_2O_2 ва KMnO_4 эритмаларини қўнғир идишда сақлаш тавсия этилади.

3. Табиатнинг энг муҳим эритувчиси сув редоксамфотер хусусиятга эга

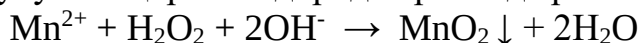


$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = +2,81$ бўлган кучли F_2 газини сувдаги эритмаси мавжуд эмас $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$ $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$ шундай сабабга қўра хлорни, Co(III) ҳам суви эритмасини тайёрлаб бўлмайди.

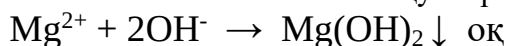
Хулоса: Редокс потенциаллари кескин фарқ қилган моддалар эритмада бирга мавжуд бўлаолмайди.

4. Катионларни ажратиш ва ниқоблаш учун:

а) Магний ва марганц гидроксидларини эрувчанлигини фарқи кам бўлиб иккаласи қон HCl ва NH_4Cl эритмаларида эригани сабабли уларни бир биридан ажратиш учун ишқор ва водород пероксид аралашмаси қўшилади

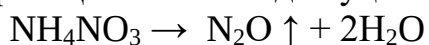


қўнғир



чўкмалар аралашмасига NH_4Cl эритмаси таъсир этилса Mg(OH)_2 эриб центрофугатга ўтади.

б) K^+ катионини очишга холақит берувчи NH_4^+ катионини ички молекуляр О.Қ.Р. воситасида йўқотиш мумкин



5. О.Қ.Р. ионларни очишда қўллаш муҳим аҳамиятга эга: Мисоллар. Симоб катионларини мис пластинка ёрдамида, марганец (II) – оксидловчи висмутат иони, хром (III) ионини ишқор мухитида H_2O_2 билан очиш ва бошқа катор мисолларни келтириш мумкин.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., 2003, 103-115 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., Ўзбекистан, 2001, 137-141 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. ВШ. М., 2003, с.146-179.

Таянч иборалар

1. *Редокс жуфт* – муайян мода (ион)нинг оксидланган ва қайтарилган шаклларида иборат жуфтлиги.
2. *Стандарт (нормал) потенциал* – $[H^+] = 1$ мол/л, $[Ox] = [Red]$ бўлган ҳолатда, ҳона ҳароратида, водород электродига нисбатан ўлчанган потенциал. $E^0_{ox/red}$
3. *Мувозанат потенциали*: стандарт бўлмаган яъни редокс жуфтнинг оксидланган ва қайтарилган шакллари концентрациялари ўзаро тенг бўлмаган ҳолатда, Нернс тенгламаси билан ҳисобланган потенциал.
4. *О.Қ.Р. йўналишини белгиловчи қоида*. Стандарт потенциали катта редокс жуфтнинг оксидланган шакли (Ox), потенциали кичик редокс жуфт қайтарилган (red), шаклини оксидлайди.
5. *О.Қ.Р. мувозанат доимийси* – $\lg K = \frac{E^0_{ox} - E^0_{red}}{0,059/n}$
6. *О.Қ.Р.га таъсир этувчи омиллар*: Нисбий концентрация, муҳитнинг pH қиймати.
7. *О.Қ.Р. таҳлилда қўлланиши*.
 - a. Метал ва қотишмаларни эритиш.
 - b. Эритма турғунлигини таъминлаш.
 - c. Катионларни ажратиш ва очиш.
 - d. Микдорий таҳлилда.
8. *О.Қ.Р.нинг электр юритувчи кучи*: – Системада икки редокс жуфтлар стандарт потенциаллар айрмаси $E^0_{Э.Ю.К.} = E^0_{ox} - E^0_{red}$ О.Қ.Р.нинг электр юритувчи кучи деб аталади.

7-маъруза

Комплекс ҳосил бўлиш мувозанатлари ва уларни аналитик кимёдаги аҳамияти

- Режа:* 1. Координацион ва молекуляр комплекслар.
2. Комплекс бирикмаларнинг таснифи.
3. Комплекс бирикма эритмаларидаги мувозанат. Комплексларни барқарорлик ва қарорсизлик доимийси.
4. Лиганднинг фаъол улуши. Комплекс ҳосил бўлишига таъсир этувчи омиллар. Органик реагентлар билан ҳосил бўлган комплекслар.
5. Хелат самараси.
6. Комплекс бирикмаларни кимёвий таҳлилда қўлланиши.

7.1. Координацион ва молекуляр комплекс бирикмалар

Комплекс (координацион) бирикмалар табиатда кенг тарқалган бўлиб, саноатда, қишлоқ хўжайлиги, тиббиётда кўп қўлланади. Масалан хлорофилл – магнийни, гемоглобин эса темирни порфирин ҳолқаси билан ҳосил қилган комплексиدير.

Кўпчилик дориларнинг фармакологик фаъол қисми метал комплексларидан иборатдаир. Масалан: Инсулин-рухнинг комплекси, В₁₂-витамини кобальтнинг комплексиدير.

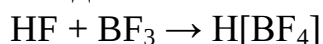
Аскарият ҳолларда, фармакологик фаъол комплекслар асосида олинган дориларда, лиганд (комплекс ҳосил қилувчи марказий ионга боғланган молекула ёки ионлар) ва метал ионини захарли хусусиятлари камайиши кузатилади. Масалан ўта захарли цианид ионии ферроцианид $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионида захарли хусусиятини йўқатади.

Координацион ва молекуляр комплекс бирикмаларни фарқлай билиш лозим.

Таркибида метал иони бўлмаган нейтрал молекулаларни ўзаро бирикувидан ҳосил бўлган мураккаб бирикмалар молекуляр комплекслар деб аталади. Йодни крахмал, хинонни гидрохинон билан ҳосил қилган комплекслари молекуляр комплексга мисол бўлади.

Координацион комплекслар марказий металл иони ва унинг атрофида координацион боғланган лигандлардан таркиб топган бўлади.

Донор-акцептор боғланишга асосланган координацион назариянинг асосчиси Швециялик олим Алфред Вернер 1919 йил Нобел мухофотига сазовар бўлган эди.



Лигандни марказий ион атрофида эгаллайоладиган координацион ўринлар сони – лиганднинг дентатлиги дейилади.

Мисол:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – 2та монодентатлик лиганд

$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ – 3та бидентат лиганд

Академик Гринберг таърифига муофиқ – қаттиқ ва эриган ҳолда ҳам таркиби ўзгармас мураккаб бирикмалар **комплекслар** деб аталади. Китобларда бошқа таърифлар ҳам учрайди.

7.2. Комплекс бирикмаларнинг таснифи

I комплекс ион зарядига кўра.

1. Нейтрал, $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 2. Катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 3. Анион $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$

II лиганд турига кўра: Ацидокомплекслар $[\text{HgJ}_4]^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Гидроксо комплекслар $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ рангсиз

Акво комплекслар $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ пушти; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ кўк

Амин комплекслар $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ оч кўк; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ёркин кўк

Аралаш лигандли комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

III лиганднинг металга боғловчи (координацияловчи) атомларига кўра.

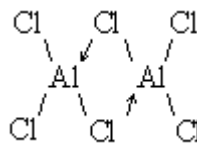
O – лигандлик $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

N – лигандлик $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

IV комплекс ҳосил қилувчи марказий металл ионларини сонига кўра.

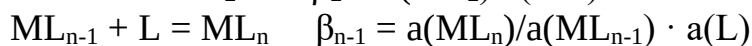
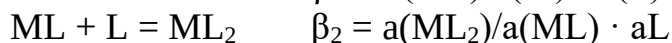
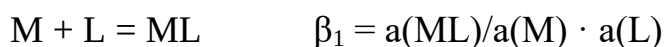
Моноядролик $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$

Биядролик Al_2Cl_6



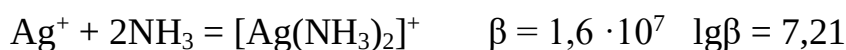
7.3. Комплекс бирикма эритмаларидаги мувозанат. Комплексларни барқарорлик ва қарорсизлик доимийси

Бир неча босқичда борадиган комплекс ҳосил бўлиш мувозанатини кўриб чиқамиз



Умумий ҳолда $\text{M} + n\text{L} = \text{ML}_n \quad f=1 \quad c=a \quad \text{бўлса} \quad \beta = [\text{ML}_n]/[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n$

Таъриф. Мувозанатда ҳосил бўлган комплекс моляр концентрациясини марказий металл иони ва лиганднинг, тегишли даражадаги, концентрациялари кўпайтмасига нисбати барқарорлик доимийси дейилади.



Барқарорлик доимийси катта бўлган комплекс турғун ва мустаҳкам бўлади.

Мис ва кадмийнинг тетра амминлик комплексларининг барқарорлик

$\beta_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 1,1 \cdot 10^{12}$ $\lg \beta = 12,4$; $\beta_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]} = 3,6 \cdot 10^6$ $\lg \beta = 5,2$
доимийлари солиштириб, барқарор комплексни кўрсатинг.

Қарорсизлик доимийси K_K

Комплекс ионнинг диссоциациясини тавсифловчи, катталиқ қарорсизлик доимийси (яъни барқарорлик доимийсини тескари қиймати) дейилади.



$$K_K [\text{Aq}(\text{NH}_3)_2] = 7,2 \cdot 10^{-8} \quad pK_K = 7,21$$

$$K_K [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] = 2 \cdot 10^{-13} \quad pK = 12,7; \quad K_K = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] = 10^{-7} \quad pK = 7$$

Қарорсизлик доимийси энг катта бўлган комплекс бошқаларига нисбатан беқарор яъни қарорсиз хисобланади.

7.4. Лиганднинг фаъл улуши. Комплекс ҳосил бўлишига таъсир этувчи омиллар

7.4.1. Марказий ионига координацияланаолувчи депротонланган лиганд (анион) миқдорини унинг умумий концентрациясига нисбати лиганднинг фаъл улуши дейилади ва (α) харфи билан белгиланади.

Лиганднинг фаъл улуши унинг диссоциация доимийсига ва муҳитнинг pH қийматига боғлиқ.

Лиганднинг фаъл улуши $\alpha = [L]/C_L$; $[L] = C_L \alpha$ орқали ифодаланган барқарорлик доимийси $\beta^1 = [\text{ML}_n]/[\text{M}] \cdot [C_L]^n \cdot \alpha^n$ комплекснинг шартли барқарорлик доимийси бўлиб у амалий ҳисобларда қўлланади.

7.4.2. Комплекснинг барқарорлигига таъсир этувчи омиллар.

1-муҳитнинг pH қиймати – pH ортганда лиганд $\text{HL} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{L}'$ диссоциацияси ортгани сабабли комплекс ҳосил бўлиш мувозанати ҳам ўнгга силжийди.

2-марказий ион ва лиганд концентрациясини ортиши ҳамда комплекс ион диссоциациясини камайтирадиган эритувчилар комплекс ҳосил бўлишига ижобий таъсир этади ва аналитик самарани яққол кўринишига имкон беради.

Мисол: $\text{Co}^{2+} + 4\text{NCS}^- + (\text{изоамил спирти}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (кўк халқа)

7.5. Металл ионларини органик реагентлар билан комплекс ҳосил қилиши

Таркибида металл ионига координацияланувчи O, N, S каби донор атомлари бўлган органик молекулалар органик лигандлар дейилади. Органик лиганднинг металл иони билан рангли комплекслар ҳосил қилувчи гуруҳи **функционал аналитик гуруҳ (ФАГ)** деб аталади. Карбоксил –COOH, карбонил =CO, гидроксо –OH, азогуруҳ N=N, нитрозо –N=O, тион –S–H гуруҳлар (ФАГ)лар қаторига киради.

Аналитик самарани яққол ва сезилари бўлиши органик реагент таркибида **аналитик фаъл гуруҳлар (АФГ)** бўлишига боғлиқ уларга:

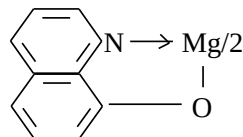
а) рангни кучайтирувчи Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^-

б) эрувчанликни оширувчи – SO_3^{2-} , – CO_3^- каби гуруҳлар мисол бўлади.

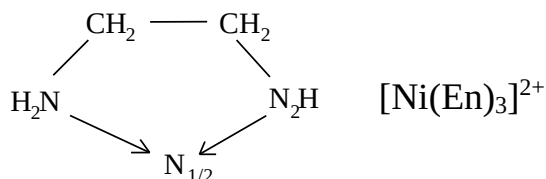
Хелат комплекслар

Бидентат лиганд марказий ионга омбир каби туташиб, таркибида металл иони бўлган халқа хосил қилган, омбирсимон комплекслар **хелат бирикмалар дейилади.**

Мисол: Магний оксихинолинати



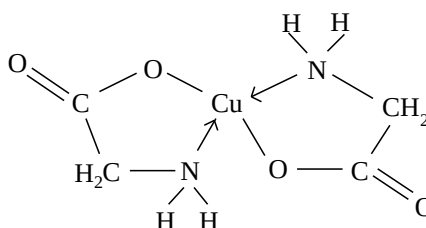
никел этилендиаминати



Ички молекуляр комплекслар (ИМК)

Ташқи сфера иони бўлмаган ишорасиз (нейтрал) хелат комплекс бирикмалар **ичкимолекуляр комплекслар** деб аталади.

Мис глицинати



Хелат самараси. *Чугаевнинг халқа қондаси.* Хелат комплекс хосил бўлиш жараёнида марказий металл иони бидентат лиганд хосил қилган халқага боғланиши – метални бидентат лиганд билан **хелатланиши (халқаланиши)** деб аталади.

Хелат комплекс бирикмалар монодентат лигандли комплексларга нисбатан ғоятда барқарор бўлишини биринчи бор рус олиш М.А.Чугаев кўрсатиб берган. *Хелатланиш натижасида комплекс барқарорлигини кескин ортиши хелат самараси* дейилади.

Масалан: монодентат лигандли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\lg\beta = 8,6$

бидентат лигандли $[\text{Ni}(\text{En})_3]$ $\lg\beta = 18,2$

(En) – $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ этилендиамин – бидентат лиганд

М.А.Чугаевнинг “халқа” қондасига биноан *хелат халқаларнинг 5 ва 6 қирралик халқалар энг барқарор хисобланади.*

7.6. Комплекс бирикмаларни кимёвий таҳлилда қўлланиши

1. Катион гурухларини бир биридан ажратишда IV амфолит гурухининг катионлари V ва VI гурух катионларидан гидроксикомплекс холида

центрифугатга ўтказиб, ажратиб олинади. VI гуруҳ комплекслари бошқа гуруҳлардан аммиакатли комплекслар ҳолида ажратиб олинади (центрифугатда).

2. Мис, никель, темир (II), темир (III), аммоний, кобальт (II) катионларини очишда комплекс ҳосил бўлишдан фойдаланилади.
3. Халақит берувчи ионни ниқоблаш мақсадида
$$\text{Fe} + 6\text{NCS}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-} \quad \beta = 1,7 \cdot 10^3$$
$$[\text{Fe}(\text{NCS})_6] + 6\text{F}^- \rightarrow 6\text{NCS}^- + [\text{FeF}_6]^{3-} \quad \beta = 6,2 \cdot 10^{16}$$
$$\text{Co}^{2+} + 4\text{NCS}^- + \text{изоамилспирти} \rightarrow [\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-} \quad \text{кўк халқа}$$
4. Комплексларни барқарорлик (β) ва қарорсизлик (K_K) доимийларини ҳисоблаш, комплекс ҳосил бўлиш ёки уни парчаланиб кетишини олдиндан башорат этиш мумкин.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 94-193 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 130-137 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 2003, с.174-224.

Таянч иборалар

1. *Молекуляр комплекслар* – таркибида металл иони бўлмаган нейтрал (ишорасиз) молекулаларни ўзаро бирикувидан ҳосил бўлган мураккаб бирикмалар.
2. *Координацион комплекслар* – марказий металл иони ва унинг атрофида координацион боғ воситасида боғланган лигандлардан таркиб топган мураккаб ишорали ёки ишорасиз бирикмалар.
3. *Лиганд-комплекс* ҳосил қилувчи марказий ионга боғланувчи молекула ёки ионлар.
4. *Лиганднинг дентатлиги* – лиганднинг марказий ион атрофида эгаллаган координацион ўринлар сони.
5. *Комплекснинг барқарорлик доимийси (β)* – мувозанатдаги комплекс бирикма (ион) моляр концентрациясини марказий металл иони ва лиганднинг, тегишли даражадаги, концентрациялари кўпайтмасига нисбати.
6. *Комплекс ионнинг қарорсизлик доимийси (K_K)* – комплекс ион диссоциациясини тавсифловчи, катталиқ (барқарорлик доимийсини тескари қиймати).
7. *Лиганднинг фаъл улуши* – марказий ионга координацияланувчи депротонланган лиганд (анион) миқдорини унинг умумий концентрациясига нисбати $\alpha = [\text{L}^-]/C_L$
8. *Органик лигандлар* таркибида металл ионига координацияланувчи О, N, S каби донор атомлари бўлган органик молекулалар.

9. *Функционал аналитик гурух (ФАГ)* – органик лигандни металл иони билан рангли комплекслар хосил қилувчи гурухи (OH , $\text{N} = \text{N}$, $-\text{N} = \text{O}$, $-\text{COOH}$, $= \text{CO}$, $-\text{S}-\text{N}$).
10. *Аналитик фаъол гурухлар* – комплекс рангини кучайтирувчи (Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^-) ва эрувчанлигини оширувчи ($-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$) каби гурухлар.
11. *Хелат комплекслар* металл ионга бидентат лигандни амбарсимон бирикувидан хосил бўлган комплекслар.
12. *Ичкимолекуляр комплекс* – ташқи сфера иони бўлмаган ишорасиз барқарор хелат комплекслар.
13. *Хелатланиш* – метални бидентат лиганд билан халқа хосил қилиши.
14. *Хелат самараси* – хелатланиш натижасида комплекс барқарорлигини кескин ортиши.

8-маъруза

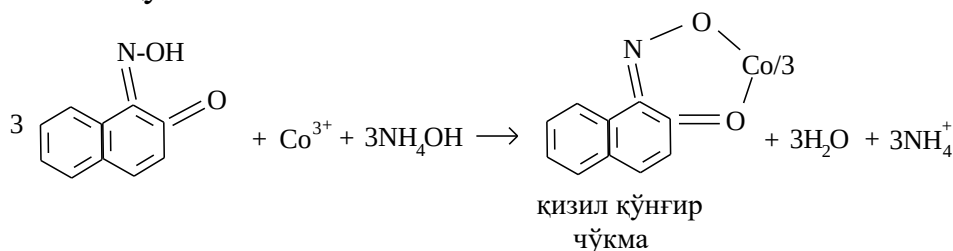
Органик реагентларни сифат таҳлилда қўлланиши. Моддаларни ажратиш ва концентрлаш усуллари

- Режа:* 1. Органик реагентларнинг афзаллиги ва ишлатилиш соҳалари.
2. Органик реагентларни таҳлилда қўлланиши.
3. Органик реагентларни индикатор хусусияти.
4. Моддаларни ажратиш ва концентрлашни асосий тушунчалари ва таснифи.
5. Чўктириш ва биргалашиб чўкиш.

8.1. Органик реагентларнинг афзаллиги ва ишлатилиш соҳалари

Қатор органик бирикмалар муайян, органик ёки анорганик моддалар билан реакцияга киришганда аналитик самара зоҳир бўлади. Аналитик самара намоён этувчи органик бирикмалар **органик реагентлар дейилади**.

Органик реагентларни аналитик кимёда қўлланиши, биринчи бор, 1885 й. рус олими М.А.Ильинский, Co^{3+} ионини очиш учун, α -нитрозо, β -нафтол реагентини қўллаш билан бошланган



Органик реагентларни анорганик ионларга таъсири қонуниятларини И.И.Чугаев ишлаб чиқган, шу сабабдан бу икки рус олимлари органик реагентларни таҳлилда қўллаш асосчилари ҳисобланади.

Фаннинг мазкур соҳасини ривожлантириш учун И.П.Алимарин, А.К.Бабко, Ю.А.Золотовлар билан бир қаторда ўзбек олимлари Ш.Т.Толипов, Ш.Т.Ғаниев, К.Рахматуллаевлар ҳам ҳисса қўшганлар.

Органик реагентлар кимёвий таҳлилни турли соҳаларида таҳлил усуллари оsonлаштириш, тезлатиш, сезгирлигини ошириш мақсадларида қўлланади. Улар анорганик реагентларга нисбатан қатор афзалликларга эга:

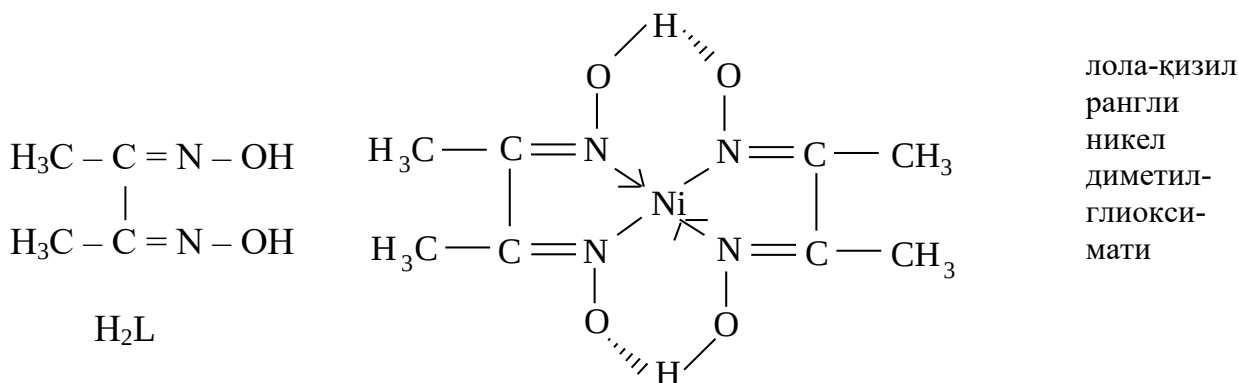
- 1) сезгирлиги юқори бўлгани учун, бошқа усулларда очиб бўлмайдиган ионни очиш имконини беради,
- 2) аксарият органик реагентлар ўта селектив ва специфик хоссага эга,
- 3) органик реагентлар, эритма рН қийматига кўра ўз рангини ўзгартириши индикатор сифатида ката аҳамиятга эга.

Кўрсатилган афзалликлар сабабли органик реагентлар аналитик кимёда кенг қўлланади.

8.2. Органик реагентларни тахлилда қўлланиши

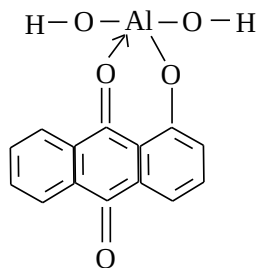
Кўпчилик катион ва анионлар комплекс ҳосил қилувчи органик реагент ёрдамида очилади. Мисоллар:

Диметилглиоксим билан Ni(II) катиони лола-қизил рангли чўкма ҳоил қилиши асосида очилади



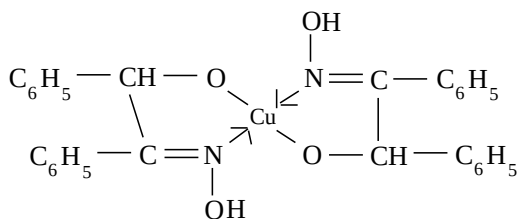
Бу реакция юқори сезгирликга эга $W=1:300000$ т/мл, $m=0,17$ мкг.

Ализарин Al^{3+} катиони билан филтр қоғозда қизил доғ — алюминий ализаринати ҳосил қилади

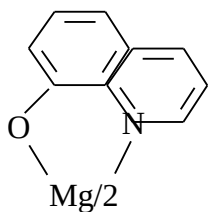


$m=0,5$ мкг $W=1:100000$

Купрон мис (II) иони билан ивиқ яшил чўкма мис купронат ҳосил қилади

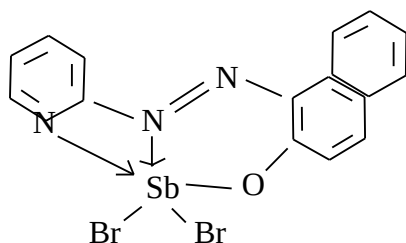


Оксихинолин магний иони билан сарғиш яшил магний оксихинолят чўкмасини хосил қилади



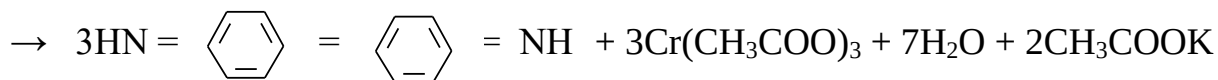
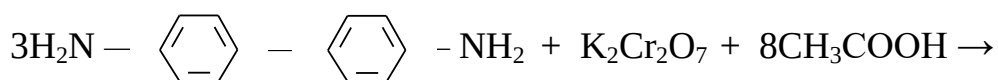
$m=0,25 \text{ мкг}$ $W=1:200000 \text{ см}^3$

Пиридилазонафтол (К.Рахматуллаев) реагенти Sb(III) билан қизил рангли комплекс хосил қилади



$m=0,5 \text{ мкг}$

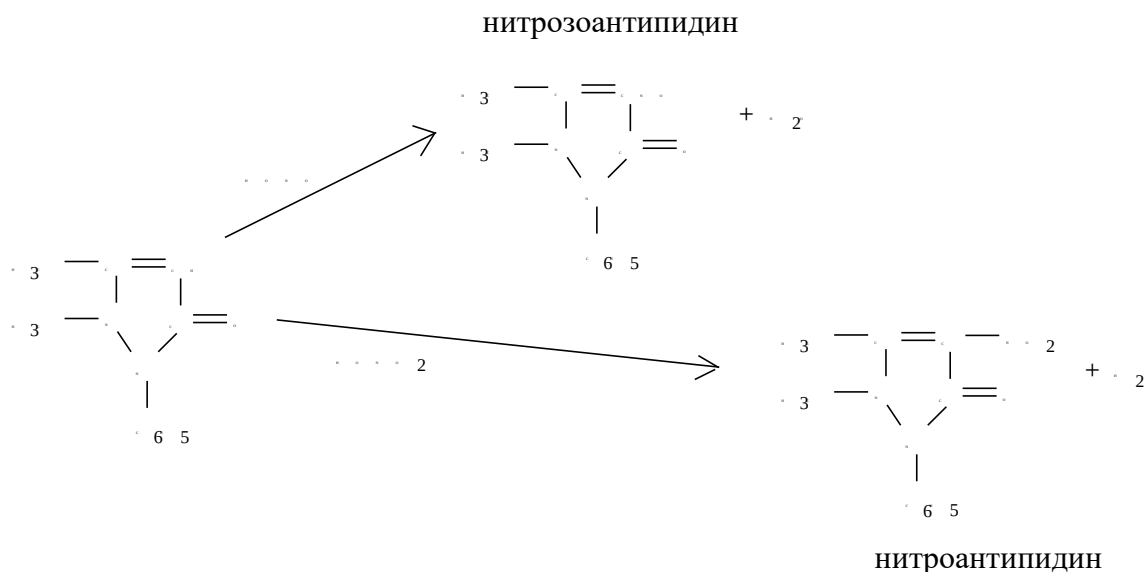
Бензидин хромат (CrO_4^{2-}) ва дихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) анионлари билан бензидин кўкини хосил қилади



бензидин кўки

$m=0,25 \text{ мкг}$ $W=1:200000 \text{ см}^3$

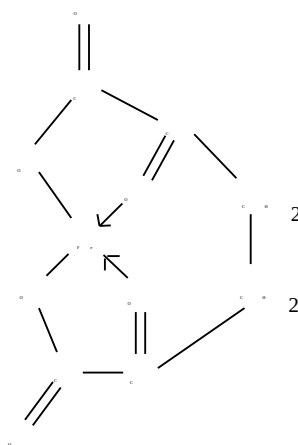
Антипирин нитрит (NO_2^-) аниони билан яшил, нитрат (NO_3^-) аниони билан қизил ранг хосил қилади



Таҳлилда қўлланадиган органик реагентларга қўйилган талаблар.
Органик реагентлар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак.

- 1) Оз эрувчан комплекс бирикма хосил қилиши.
- 2) Хосил бўладиган комплекснинг барқарорлик доимийси катта бўлиши керак $\beta \leq 10^{+8}$
- 3) Органик реагент сувда эрувчан бўлиши керак.

Органик реагентлар ионларни очишдагина эмас балки халақит берувчи ионларни ниқоблашда ҳам ишлатилади. Масалан Ni^{2+} катионини очишга халақит берадиган Co^{2+} ва Fe^{2+} катионлари узумкислотасининг тузлари билан барқарор тартарат комплексига боғланади

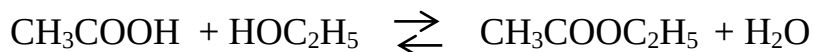


Тартарат аниони билан ниқобланган Co^{2+} ва Fe^{2+} катионлари Ni^{2+} очилишига халақит бермайди.

Органик реагентларни баъзи специфик хоссалари

1. Эритмада ацетат аниони борлиги унга кислота қўшилганда сирка хидини пайдо бўлиши асосида;

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ сирканинг хиди ёки спирт қўшилганда эфир пайдо бўлиши билан исботланади

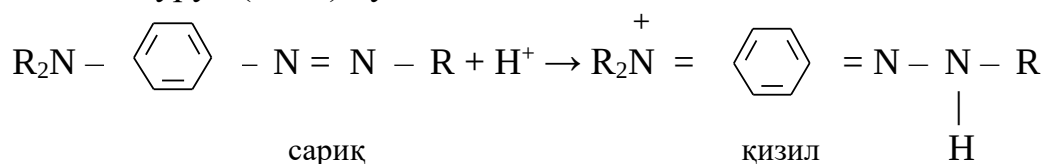


Борат иони – борат кислотасининг этил эфирини яшил аланга билан ёниши асосида;

$$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \dots \text{исботланади}$$

Органик реагентларни индикаторлик хоссалари. *pH* ўзгариши, оксидловчи, қайтарувчи ёки айрим металл ионлари таъсирида ўз рангини кескин ўзгартирадиган органик реагентлар индикаторлар дейилади.

Максадга кўра индикаторларни кислота-асос, оксидланиш-қайтарилиш ва металлохром турлари мавжуд. Индикатор рангини ўзгариши унинг молекуласи тузилишини ўзгариши натижасида содир бўлади. Масалан: кислота-асос индикаторларининг таркибида водород ионии таъсирида ўзгарувчи функционал аналитик гуруҳ (ФАГ) бўлади



8.4. Моддаларни ажратиш ва концентрлашни асосий тушунчалари ва таснифи

Таҳлил жараёнида кўпинча моддани жуда оз миқдорини (изини) очишга тўғри келади. Кўпчилик аналитик реакцияларни очиш минимуми $m=10^{-3} - 10^{-4}$ мкг бўлгани ҳолда баъзан, янада кам, $10^{-7} - 10^{-8}$ мкг миқдордаги моддаларни очиш зарур бўлади.

Бундай оз миқдордаги моддани очишдан аввал уни аналитик реакция имқониятидаги очиш минимуми қийматигача концентрлаш (концентрациясини ортдириш) керак.

Концентрлаш ва ажратиш тушунчалари:

Дастлабки аралашма таркибий қисмларини бир биридан ажратиш учун бажарилган **амал-ажратиш**, аралашмадаги микро-таркибий қисмни концентрациясини макро-таркибий қисмга нисбатан ортдириш амали **концентрлаш** деб аталади. *Нисбий ва абсолют концентрлаш* усуллари мавжуд.

Абсолют концентрлаш — жараёнида катта хажм (масса)даги микро таркибий қисм кичик хажм (масса)да йиғилиб қолади. Масалан ош тузини жуда суюлтирилган эритмаси битамом буғлатилса, таркибидаги микро микдордаги туз кичик хажмли (масса) эритмада йиғилиб қолади.

Нисбий концентрлашда – микро таркибий ва унинг очилишига холақит берувчи макро таркибий қисм микдорларининг нисбати ўзгаради. Нисбий

концентрлаш концентрлаш усулини хусусий холи бўлиб унинг натижаси **концентрлаш омили ёки коэффиценти (F)** билан тавсифланади

$$F = \frac{Q_1}{Q_2} : \frac{Q_1^0}{Q_2^0} = \frac{Q_1 \cdot Q_2^0}{Q_1^0 \cdot Q_2}$$

бу ерда (1) микро ва (2) макро миқдорли моддалар-ни

концентрлашдан аввал Q_1^0 , Q_2^0 ва кейинги Q_1 , Q_2 концентрациялари.

Мисол: Бир литр эритмада 10^{-4} г модда бўлган эритмани хажми 10 мл гача бўғлатилди

$$Q_1 = Q_1^0 = 10^{-4} \text{ г}$$

$$Q_1^0 = 1000 \quad Q_2 = 10 \text{ г}$$

$$F = \frac{10^{-4} \cdot 1000}{10^{-4} \cdot 10} = 100$$

Концентрлаш коэффиценти эритма неча марта концентрланганини англатади.

Ажратиш усуллари таснифи макро- ва микро таркибий қисмларнинг физик ва кимёвий хоссаларини фарқи асосланган.

Моддаларни ажратиш усуллари куйидаги турлари мавжуд.

1. *Бўғлатиш* (хайдаш, бўғлатиш, сублиматлаш) (абсолют концентрлаш).
2. *Куйдириб чўғлатиш* – аорганик модда қолдиғи металл оксидларини аниқлашда қўлланади (абсолют концентрлаш).
3. *Чўктириш* ва биргалашиб чўкиш (нисбий концентрлаш).
4. *Кристаллаш* (абсолют концентрлаш).
5. *Экстракция* моддани иккита ўзаро аралашмайдиган (фаза) қатламни биридан иккинчисига ўтказиш (нисбий концентрлаш).
6. *Селектив адсорбция* – танлаб шимилиш (нисбий концентрлаш).
7. *Электрокимёвий ажратиш* (электролиз) (абсолют концентрлаш).
8. *Хроматография усуллари* – моддани кўзгалувчан фаза ва кўзгалмас фазага бўлган мойлик фарқи кўра бажарилади (нисбий концентрлаш).

Чўктириш ва биргалашиб чўкиш

Макротаркибий қисмни чўктириш жараёнида гетероген тизимдаги эрувчан микро таркибий қисм (макро- компонента чўкмасини ичига кириб бирга чўкади ва бу ходиса **биргалашиб чўкиш дейилади**.

Биргалашиб чўкишининг сабаби иккита:

1) Макро таркибий қисм чўкмасига бегона **ионларини механик қўшилиб** қолиши.

2) **Окклюзия** яъни макро таркибий қисмнинг чўкмаси ҳосил бўлиш жараёнида радиуси чўктирилувчи катионга яқин бошқа катионларни кристалл ичидаги бўшлиқга қириб **аралаш чўкма ҳосил бўлиш** ходисаси.

Биргалашиб чўкиш жараёнида аралашмада миқдори жуда оз бўлган ионни ўзида тўплаб чўкувчи макро компонентанинг чўкмаси – **коллектор** (яъни тўпловчи, жамловчи) **дейилади**. Масалан, аралашмада жуда оз Ra^{2+} ва Pb^{2+} катионлари $BaSO_4$ билан бир хил тузилиш ва таркибга эга чўкма ҳосил қилади.

Мис (II) катиони учун HgS , рух (II) катионига $\text{MnO}(\text{OH})_2$ чўкмаси коллектор вазифасини бажаради.

Биргалашиб чўкишни сиртқи ва ички турлари мавжуд.

Бегона ионларни **чўкма сиртига** адсорбцияланиб чўкиши – **биргалашиб чўкишнинг сиртқи турига** мансуб.

Микротаркибий қисм коллекторнинг **бутун хажми бўйича** биргалашиб чўкиши – **биргалашиб чўкишни ички турига** мансубдир.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 126-130 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2000, 81-96 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 2003, с.233-262.

Таянч иборалар

1. *Органик реагент* – кимёвий реакцияда аналитик самара берувчи органик бирикма.
2. *Индикатор* – рН ўзгариши, оксидловчи, қайтарувчи ёки айрим металл ионлари таъсирида ўз рангини кескин ўзгартирувчи органик реагент.
3. *Ажратиш* – аралашманинг таркибий қисмларини бир биридан ажратувчи амал.
4. *Концентрлаш* – аралашмадаги жуда оз, микро таркибий қисм концентрациясини макро таркибий қисмга нисбатан ортдириш амали.
5. *Абсолют концентрлаш* – катта хажм (масса)даги микро таркибий қисмни кичик хажм (масса)да тўпланиши.
6. *Нисбий концентрлаш* – микро- ва макро- таркибий қисм нисбатини ортиши.
7. *Биргалашиб чўкиш* – макро таркибий қисмни чўктириш жараёнида унинг таркибига микро таркибий қисмни қўшилиб чўкиши.
8. *Окклюзия* – чўктирилувчи ион радиусига яқин бўлган бегона ионларни макро таркиб чўкмаси ичига кириб бирга чўкиши.

9-маъруза

Экстракция ва уни аналитик кимёда қўлланиши. Экстракцион мувозанат ва унга таъсир этувчи омиллар

- Режа:* 1. Экстракцияни аналитик кимёда қўлланиши.
2. Суюқлик экстракциясини баъзи асосий тушунчилари.
3. Экстракцион тақсимот Нерст-Шилов қонуни.
4. Тақсимланиш коэффициенти.
5. Ажратиш олиш омилли.
6. Экстракцияга таъсир этувчи омиллар.

9.1. Экстракцияни аналитик кимёда қўлланиши

Ўзаро аралашмас икки (қатлам) фазалардан бирининг таркибидаги моддани иккинчи фазага ўтказиш экстракция деб аталади. Масалан, чой дамланганда ёки шифобахш ўсимликдан дахлама тайёрланганда улар таркибидиги шифобахш моддалар қайноқ сув қатламича ўтади. Келтирилган мисол қаттиқ қатламдан – суюқ қатламга экстракциялашга доир бўлиб кимёвий таҳлилда суюқлик экстракцияси кўпроқ қўлланади.

Таъриф. **Моддани ўзаро аралашмас икки хил суюқлик орасида турлича тақсимланишига асосланган ажратиш ва концентрлаш усули суюқлик экстракцияси деб аталади.**

Таҳлил жараёнида кўпинча, сувда оз эриган моддани сув билан аралашмас органик эритувчига ўтказилади. Масалан, сувда жуда оз эрувчан молекуляр йод(J_2)ни концентрлаб, очиш учун уни органик эритувчи бензол ёки хлороформга экстракциянади. Таҳлил этилувчи моддани сувга нисбатан органик эритувчида кўпроқ эриши, уни сувли эритманинг катта хажмидаги жуда оз, микро-миқдорини кичик хажмли органик эритувчи қатламга концентрлаш ионини беради.

Хар бир такрорий экстракцияда янги экстракцион мувозанат ўрнатилгани сабабли органик қатламида йиғилаётган, модданинг озгина қисми сувли фазада қолиши муқаррар, бинобарин экстракция усулида абсолют концентрлашга эришиб бўлмайди.

Шундай бўлсада экстракция усули содда, қулай, селектив ва арзон бўлгани сабабли таҳлилда кенг қўлланади. Бугунги кунда, илмий адабиётларда Даврий жадвалдаги деярли барча элементларни экстракцион ажратиш усуллари ишлаб чиқилган.

9.2. Суюқлик экстракциясининг баъзи асосий тушунчилари

Экстрагент – таҳлил этилувчи моддани, бир фазадан иккинчисига, экстракцияловчи органик эритувчи ёки реагентнинг эритмаси.

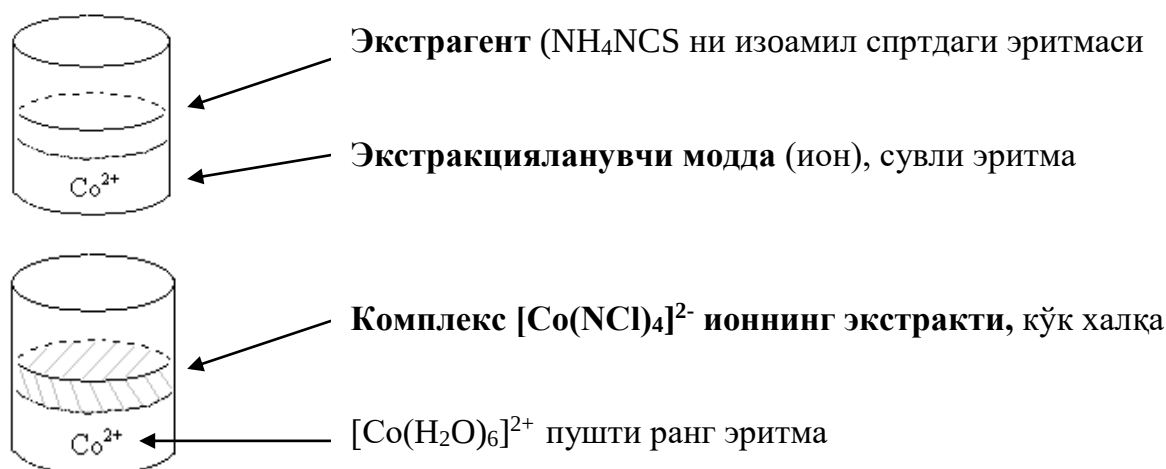
Мисол Al^{3+} 8-Оксихинолинни хлороформдаги эритмаси билан яхши экстракцияланади.

Экстракцион реагент – ажратилувчи модда билан бирикиб экстракцияланувчи бирикма ҳосил қиладиган, экстрагентнинг таркибий қисми.

Мисол Co^{+2} катионини очишда экстрагент, аммоний тиоционатни изоамил спиртдаги эритмаси, таркибидаги экстракцион яъни экстракцияловчи реагент NH_4NCS – аммоний тиоционат, Co^{+2} катиони билан органик фазага экстракцияланувчи $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^-$ $\beta = 0,5$ литр/моль беқарор комплекс ҳосил қилади.

Экстракт – экстракцияланган маҳсулотни, яъни ажратилаётган моддани, экстрагентдаги эритмаси.

Мисол чой ва бошқа дамламалар – сувли экстракт. Юқоридаги мисолда экстрагент таркибига ўтган кобальт (II) тетратиоционат комплекссини кўк рангли эритмаси – экстракт бўлади.

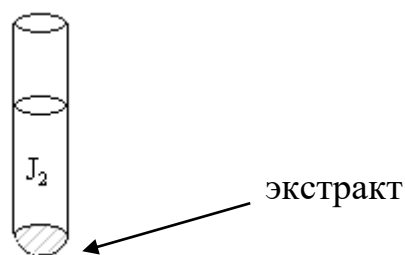


Резэкстракция – (қайта экстракциялаш) – органик фазага экстракцияланган моддани сув қатламига ўтказиш, яъни ажратилувчи ионни аввал органик фазага экстракциялаб, сўнгра уни сувли эритмасини ҳосил қилиш *резэкстракция дейилади*.

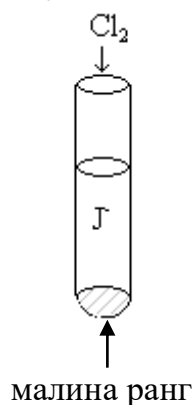
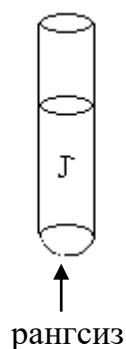
Резэкстракт – органик экстракт таркибидаги моддани сувли фазага ажратиб олинган эритмаси.

Резэкстрагент – моддани органик экстрактдан ажратиб олиш учун ишла-тилган реагентнинг сувдаги эритмаси.

Тажрибалар:

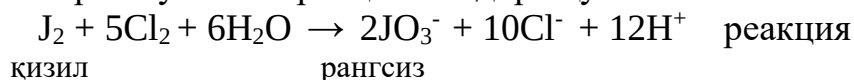


- 1). Молекуляр J_2 сувли эритмасига озроқ хлороформ қўшилса пробирканинг тубида малина ранг - J_2 нинг хлороформдаги экстракти кўринади.
- 2). Калий йодиднинг рангсиз эритмасига озроқ хлороформ қўшилганда остки органик қатламнинг ранги ўзгармайди мазкур аралашмага



Хлорли сув қўшилганда $2J^- + Cl_2 \rightarrow J_2 + 2Cl^-$ реакция натижасида хлороформ қатламида малина ранг пайдо бўлади.

Хлорли сувнинг ортиқча миқдори қўшилса:



натижасида экстрактнинг малина ранги ўчиб кетади.

Бу икки реакцияларнинг мохияти стандарт потенциалларни қийслаш билан асосланади

$$E_{JO_3^- / J_2}^0 = 1,2 < E_{Cl_2 / 2Cl^-}^0 = 1,36 > E_{J_2 / 2J^-}^0 = 0,54$$

Биринчи (J^- ни J_2 гача оксидланиш) реакциясининг Э.Ю.К. = $1,36 - 0,54 = 0,82$ вольт, иккинчи реакциянинг Э.Ю.К. = $1,36 - 1,2 = 0,16$ вольт.

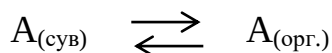
Бромид ионини хлорли сув билан оксидланиши натижасида ҳосил бўлган молекуляр бромнинг сариқ ранги эса ортиқча (Cl_2) хлор таъсирида қуйидаги сабабга кўра рангсизланмайди

$$E_{Br_2 / 2Br^-}^0 = 1,07 < E_{Cl_2 / 2Cl^-}^0 = 1,36 < E_{2BrO_3^- / 2Br^-}^0 = 1,44$$

Яъни Br^- бромид ионини оксидлаган хлорли сув бром молекуласини бромат ионигача оксидлай олмайди. Мазкур фарқли хусусиятдан J^- ва Br^- ионлар аралашмасини таҳлил этишда фойдаланилади.

9.3. Экстракцион мувозанат. Нерст-Шиловнинг тақсимланиш қонуни

Ўзгармас ҳароратда, таҳлил этилаётган модда (А) сув ва органик қатламларга тақсимланиб қуйидаги динамик мувозанатни ҳосил қилади



Таъриф. Экстракцияланувчи моддани экстракт (органик қатлам)даги концентрациясини сув қатламдаги кон-центрациясига нисбати ўзгармас ҳароратда ўзгармас сон бўлиб. Тақсимланиш доимийси дейилади.

$$K = \frac{a_{A(\text{орг.})}}{a_{A(\text{сув})}}$$

Бу қонуни 1890 йил Шилов кашф этган ва 1891 й. Нернст томонидан асослангани учун Нернст-Шилов қонуни деб аталади. Модданинг органик ва сув қатламлардаги табиати бирхил бўлган ҳолатда $fA_{(\text{орг.})} = fA_{(\text{сув})}$ бўлгани учун бу ифодани $K = CA_{(\text{орг.})} / CA_{(\text{сув})}$ кўринишда ёзиш мумкин. Тақсимланиш доимийси қийматига экстракцияланувчи модда ва экстрагент табиати ҳарорат ва бегона моддалар мавжудлиги таъсир этади.

9.4. Тақсимланиш коэффиценти (D)

Экстракцияланувчи модданинг сув ва органик қатламдаги табиатни бир хил бўлмаслигига ҳам мумкин.

Масалан: сувда – $C_6H_5COOH + H_2O \leftrightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$

Органик фазада – $2C_6H_5COOH \leftrightarrow (C_6H_5COOH)_2$ димер холида мавжуд бўлади.

Таъриф. Экстракцияланувчи модданинг органик қатламдаги турли шакл концентрациялари йигиндисини сувли фазадаги турли шакл концентрациялари йигиндисига нисбати тақсимланиш коэффиценти дейилади.

$$D = \frac{[C_6H_5COOH]_0 + [(C_6H_5COOH)_2]_0}{[C_6H_5COOH]_c + [C_6H_5COO^-]_c} \quad \text{ёки умумий}$$

ҳолда $A_{\text{сув}} \leftrightarrow A_{\text{орг.}}$ $D = \sum A_{[\text{орг.}]} / \sum A_{[\text{сув}]} \approx CA_{(\text{орг.})} / CA_{(\text{сув})}$

Тақсимланиш доимийси (K) дан фарқли равишда тақсимланиш коэффиценти (D) ифодасида моддани икки фазадаги табиатининг фарқи ҳисобга олинган.

Ажратиб олиш даражаси ва ажралиш омилли

Органик фазага экстракцияланган модда миқдорини иккала фазадаги модданинг умумий миқдорига нисбати ажратиб олиш даражаси дейилади ва қуйидагига ҳисобланади

$$R = \frac{n_{\text{орг.}}}{n_{\text{орг.}} + n_{\text{сув}}} = \frac{C_{\text{орг.}} \cdot V_{\text{орг.}}}{C_{\text{орг.}} \cdot V_{\text{орг.}} + C_{\text{сув}} \cdot V_{\text{сув}}} \cdot 100$$

Экстракцияни ажратиб олиш самараси R-харфи билан белгиланиб фоизларда ифодаланади

$R > 99,9\%$ бўлса экстракция самарали ва тўлиқ хисобланади.

$R < 99$ бўлганда экстракция жараёни такрорланади.

Хулоса. Экстракция самарасини ўлчами бўлган ажратиб олиш даражаси R тақсимланиш коэффиценти (D) қийматиға мутаносиб равишда моддани органик қатламға бўлган моиллигига боғлиқ.

$$R = D \cdot 100 / (D + V_{\text{сув}} / V_{\text{орг.}})$$

Ажралиш омили (S) икки хил моддани ўзаро ажралиш имкониятини белгилайди.

Таъриф. Икки хил (A ва B) моддаларнинг тақсимланиш коэффицентларини нисбати ажралиши омили дейилади.

$$S_{A/B} = D_A / D_B$$

Икки модда бир биридан тўлиқ ажралиши учун уларнинг тақсимланиш коэффицентлари кескин фарқ қилмоғи керак.

Моддаларни ажралишни 2 шарти бўлиб иккала шарт ҳам бажарилган ҳолда ажралиш самарали бўлади.

$$1 \text{ шарт: } S_{A/B} \geq 10^4 \quad 2 \text{ шарт: } D_A \cdot D_B \leq 1$$

$$1\text{-мисол. } 1). D_A = 10^{-4} \quad D_B = 10^{-1} \text{ бўлса унда } S = 10^4 / 10^{-1} = 10^5 \geq 10^4$$

яъни биринчи шарт бажарилди.

2). $D_A \cdot D_B = 10^4 \cdot 10^{-1} = 10^{+3} > 1$ иккинчи шарт бажарилмади бинобарбин мазкур ҳолда A ни B дан ажратиб бўлмайди.

$$2\text{-мисол. } D_A = 10^2 \quad D_B = 10^{-3} \text{ бўлса унда } S = 10^2 / 10^{-3} = 10^{+5} \geq 10^4$$

яъни биринчи шарт бажарилди.

$D_A \cdot D_B = 10^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-1} < 1$ иккинчи шарт ҳам бажарилди бинобарбин ажратиб олиш омили

$$R_A = D_{(A)} \cdot 100 / (D_{(A)} + V_{\text{сув}} / V_{\text{орг.}}) = 10^2 \cdot 100\% / (10^2 + 1) \approx 99$$

$$R_B = D_{(B)} \cdot 100\% / (D_{(B)} + V_{\text{сув}} / V_{\text{орг.}}) = 10^{-3} \cdot 100\% / (10^{-3} + 1) = 0,1\%$$

9.6. Экстракцияға таъсир этувчи омиллар

Ажратиб олиш даражаси R экстракцияни такрорлаш сони (n) билан қуйидагича боғланган

$$R = \left[1 - \frac{1}{(1 + D V_{\text{орг.}} / V_{\text{сув}})^n} \right] \cdot 100$$

Бу ерда D-тақсимланиш коэффиценти. Ифодадан чиқарилган хулосалар:

1. Экстракцияни такрорлаш сони (n) ортган сари ажратиб олиш даражаси R-ортаборади.
2. Органик фаза ҳажмини сувли фаза ҳажмиға нисбати $V_{\text{орг.}} / V_{\text{сув}}$ ортган сари R-ортаборади.

3. Ажратиб олиш даражасига, экстрагент хажми ($V_{\text{орг.}}$) дан кўра такрорий экстракция сони (n) ортдириш кўпроқ таъсир этади. Одатда экстракцияни 5-6 марта такрорлаш яхши самара беради.
4. Эритманинг рН қиймати тақсимланиш коэффициентига кучли таъсир этади бинобарин рН ни меърий қийматини таъминлаш муҳим аҳамият касб этади.

Амалда эритмани рН қийматини ўзгартириб ундаги катионларни касрли усулда ажратиб олиш мумкин масалан экстракцион реагент дитизонни хлороформдаги эритмаси (экстрагент) воситасида рН қиймати 1-2 да Hg (II), 2-3 да Sn (II), 5-6 да Cd (II), 7-9 да Fe (II) катионларини босқичма босқич ажратиб олиш мумкин.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 132-137 бет.
2. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 2003, с.240-259.

Таянч иборалар

1. *Экстракция* – ўзаро аралашмас икки фазалардан бирининг таркибидаги моддани иккинчи фазага ўтказиш амали.
2. *Суюклик экстракцияси* – ўзаро аралашмас икки хил суюклик орасида моддани турлича тақсимланишига асосланган ажратиш ва концентрлаш усули.
3. *Экстрагент* – таҳлил этилувчи моддани бир фазадан иккинчисига экстракцияловчи (олиб ўтувчи) органик эритувчи ёки эритма.
4. *Экстракцион реагент* – ажратилувчи модда билан бирикиб, экстракцияланувчи бирикма ҳосил қиладиган экстрагентнинг таркибий қисми.
5. *Экстракт* – экстракция маҳсулоти яъни ажратилаётган моддани экстрагентдаги эритмаси.
6. *Реэкстракция* – органик фазага экстракцияланган моддани сувли фазага ўтказиш.
7. *Реэкстракт* – органик экстракт таркибидаги моддани сувли фазага ўтказилган эритмаси.
8. *Тақсимланиш доимийси (K)* – ажратилувчи моддани органик қатламдаги фаёллигини сув қатламидаги фаёллигича нисбати доимий сон.
9. *Тақсимланиш коэффициенти (D)* – ажратилувчи моддани органик фазадаги турли шакл концентрациялари йиғиндисини сув фазасидаги турли шакл концентрациялари йиғиндисига нисбати.
10. *Ажратиб олиш даражаси R* – органик фазага экстракцияланган модда миқдорини икала фазадаги модданинг умумий миқдорига нисбати.
11. *Ажратилиш омили* – ажратилувчи А ва В моддалар тақсимланиш коэффициентларини нисбати $S_{A/B} = D_A / D_B$.

10-маъруза

Таҳлилни хроматографик усуллари, таснифи ва сифат таҳлилда қўлланиши

- Режа:* 1. Хроматографик таҳлилнинг туб моҳияти.
2. Ажралиш механизмига (тамоилига) кўра тасниф.
3. Тажрибани бажарилиш услубига кўра тасниф.
4. Харакатчан ва қўзғалмас фазаларнинг агрегат ҳолатига кўра тасниф.
5. Юзавий хроматография.

10.1. Хроматографик таҳлилнинг туб моҳияти

Хроматография таҳлилни замонавий физик-кимёвий усули бўлиб, дори воситалари ва биофаёл моддаларнинг таҳлилида кенг қўлланади.

Хроматографик таҳлил – аралашмадаги **моддаларни** қаттиқ ёки суюқ **адсорбентга** (шимувчи модда) танлаб шимилишига-**адсорбцияланишига асосланган**. Моддани адсорбентга шимилиш даражаси *шимилувчи-сорбатни* шимиб олувчи **адсорбентга** бўлган моиллигига боғлиқ.

Барча *хроматографик таҳлилларнинг туб моҳияти*: таҳлил этилувчи аралашма ҳаракатланувчи (суюқ, газ) фаза таркибида стационар яъни қўзғалмас сорбент фазаси бўйлаб ҳаракатланганда, унинг таркибий қисмлари, қўзғалмас ва ҳаракатчан фазаларга бўлган моилликлари фарқ этгани сабабли, турли тезликда ҳаракатланиб, ўзаро ажралади.

Хроматографик таҳлилнинг турлари кўп бўлиб, дори воситасини сифат ва миқдорий таркибини аниқлаш мақсадига кўра, улардан баъзиларини танлаб қўллаш, учун бу усулларнинг таснифи ва бир биридан фарқини билиш лозим.

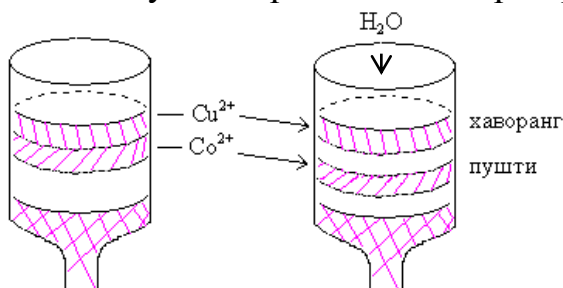
Хроматографик таҳлил 3 хил хусусиятига кўра:

1. Ажралиш механизми. 2. Тажриба тамоили. 3. Ҳаракатчан ва қўзғалмас фазаларнинг агрегат ҳолатига кўра таснифланади.

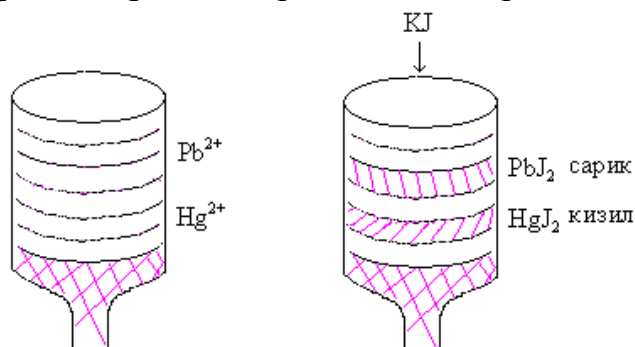
10.2. Ажралиш механизми (тамоили)га кўра тасниф

1) Адсорбцион хроматография. Ажратилувчи моддаларни турли адсорбцион (шимилиш) хусусиятига асосланган.

Мисол. Силикагель (адсорбент) тўлғазилган шиша най (колонка) орқали Cu^{2+} ва Co^{2+} ионлар аралашмаси ўтказилса колонкани устки хаворанг қатлами остида пушти ранг қатлам кузатилади. Мазкур тажрибадан пушти рангли Co^{2+} катионига нисбатан Cu^{2+} катиони кучли оқ шимилишини англаш мумкин. Колонка сув билан ювилганда бу 2 хил рангли соҳалар бир биридан ажралади.



2 мисол: симоб (II) ва кўргошин (II) катионлар аралашмаси билан шундай тажриба ўтказилса Pb (II) сорбцион хусусияти кўпроқ бўлгани сабабли у Hg (II) дан ажралади аммо бу икала ион рангсиз бўлгани учун ажралиш сезилмайди. Бундай ҳолларда хроматографик колонкадан махсус “очувчи” реагентлар ўтказилиб, ажралган ионларга тегишли рангли сохалар аниқланади. Мазкур ҳолда колонкадан очувчи реагент сифатида KJ нинг суви эритмаси ўтказилса юқорида PbJ₂ сариқ қуйироқда HgJ₂ қизил рангли сохалар пайдо бўлади.



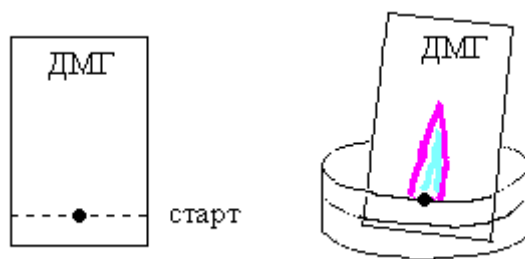
2) **Тақсимланиш хроматографияси** аралашмадаги. *A* ва *B* моддаларни икки хил фазада тақсимланиш коэффициентларининг фарқига мувофиқ ажралишига асосланган.

$$K_A = \frac{C_A \text{ (ҳаракатчан фаза)}}{C_B \text{ (қўзғалмас фаза)}} = 9,0 \quad K_B = \frac{C_B \text{ (ҳаракатчан фаза)}}{C_B \text{ (қўзғалмас фаза)}} = 0,1$$

Тақсимланиш коэффициентига кўра *A* модданинг ҳаракатчан фазага моиллиги 9 марта кўп *B* модданинг моиллиги эса қўзғалмас фазага 10 марта ортиқ. *A*-модда ҳаракатчан фазага ўтиб тезроқ ҳаракатланади *B* модда эса тақсимланиш коэффициенти кичиклиги сабабли қўзғалмас фазада ушланиб қолади. Тақсимланиш хроматографиясида қўзғалмас стационар фаза сифатида қайнаш ҳарорати юқори бўлган суюқлик шимдирилган, қаттиқ сорбент; ҳаракатчан фаза сифатида газлар ёки қўзғалмас фаза билан аралашмайдиган суюқлик ишлатилади. Хроматографияни газ суюқлик, суюқлик-суюқлик каби замонавий турлари ажралишни тақсимланиш тамоилига асосланган.

3) **Чўктириш хроматографияси** – аралашмадаги ионлар ҳосил қилган чўкмалар эрувчанлигининг фарқига мувофиқ бир биридан аралашига асосланган. Қоғозда бажариладиган чўктириш хроматографиясини лаборатория машғулотида бажарасизлар.

4) **Чўққи хроматографияси** – қоғозда бажариладиган чўктириш хроматографиясини бир тури бўлиб, бунда қўзғалувчан (элюент) фаза вертикал йўналишида силжигани сабабли қоғозда, аниқланувчи ион миқдорига кўра, чўққисимон рангли доғ ҳосил бўлади. Масалан: чўктирувчи – диметилглиоксим шимдирилган ва қуритилган филтр қоғозни старт чизиғига Ni^{2+} эритмасидан томизиб, Петри идишидаги сувга тик ҳолда туши-



рилса, элюент (сув) ни юқори томон ҳаракатланиши ҳисобига Ni^{2+} иони қоғозни янги соҳаларига силжиб чўққисимон қизил. Доғ ҳосил қилади доғнинг юзаси томчидаги Ni^{2+} ионларининг миқдорига боғлиқ.

5) **Гель хроматографияси** – *аралашмадаги молекулаларни ўлчамларига кўра ажралишига асосланган*. Бўктирилган (желатина) гели тўлдирилган колонка орқали Ю.М.Б.нинг кичик ўлчамдаги молекулалари гель ғовакларда ушланиб, йирик молекулалар колонкадан аввалроқ чиқади. Бу усул **молекуляр элак усули** деб аталади ва биополимерларни моляр массасига кўра ажратиш учун ишлатилади.

6) **Ионалмашиниш хроматографияси** – таҳлил этилаётган аралаш-мадаги ионларни сорбентнинг ионоген гуруҳидаги (H^+) ёки (OH^-) ионларига алмашинувига асосланган.

Ўзидаги *ҳаракатчан (H^+ ёки OH^-) ионни, электролит ионига алмаштирувчи сорбентлар* – **ионитлар дейилади**. Алмашинувчи ионнинг табиатига кўра ионитлар **катионит** ва **анионитларга** бўлинади. Катионитларда ионитнинг протони (H^+) электролит катионига, анионитларда эса ионитнинг (OH^-) группаси электролит анионига алмашади.

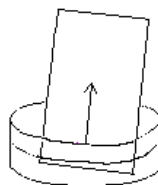
10.3. Тажрибани бажарилиш услубига кўра тасниф

Колонка усули – сорбент тўлғазилган шиша ёки пўлат найлар (колонкалар)да бажарилади.

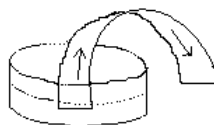
Юзавий усул – фильтр ёки хроматографик қоғозда бажариласа – **қоғоз хроматографияси дейилади**. Юзавий усул **сорбентнинг юпқа қатламида** ҳам бажарилиши мумкин (Ю.Қ.Х) – **юпқа қобат хроматографияси**.

Элюентнинг сорбент қатлам бўйлаб йўналишига кўра юзавий хроматографияни **вертикал, куйи ва радиал йўналишлик турлари** мавжуд.

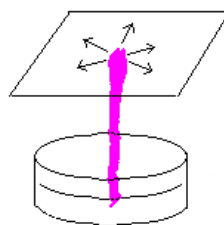
- 1) Элюентни вертикал йўналиши



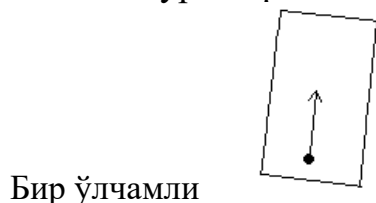
- 2) Элюентни куйи йўналиши



3) Радиал хроматография

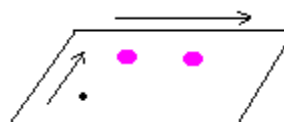


Юпқа қаватда бажариладиган хроматография усуллари элюентнинг йўналишига кўра бир ёки икки ўлчамли бўлади.



Бир ўлчамли

Икки ўлчамли



Икки ўлчамли хроматограммалар мураккаб аралашмалар таҳлилида ишлатилади.

10.4. Харакатчан (элюент) ва қўзғалмас фазаларнинг агрегат ҳолатига кўра тасниф

Харакатчан (элюент) ва қўзғалмас фазаларнинг агрегат ҳолатига кўра хроматографияни тўрт тури мавжуд.

Қўзғалмас фаза	Харакатчан (элюент) фазаси		Ажратиш тамоили
	газ	суюқлик	
Қаттиқ модда	① Газ-адсорбцион хроматография ГАХ	② Суюқлик-адсорбцион хроматография САХ	Адсорбцион
Суюқлик	③ Газ-суюқлик хроматография ГСХ	④ Суюқлик-суюқлик хроматография ССХ	Тақсимланиш

1 ва 3 яъни ГАХ ва ГСХ мураккаб, стационар ўлчов воситаларида бажарилади.

Юпқа қабат хроматографияси, ион алмашилиш, чўктириш хроматографияларида аралашманинг таркибий қисмлари харакатчан суюқлик-элюент фазасидан қўзғалмас каттиқ сорбент фазасига адсорбциялангани сабабли улар САХ усулларига мисол бўлади.

САХ стационар ўлчов воситаларида, аралашма, суюқ элюент окимиға киритилади ва унинг таркибида қўзғалмас сорбент бўйлаб харакатланганда, таркибий қисмлар, тақсимланиш коэффицентлари қийматига мувофиқ, элюент ва қўзғалмас фазаларда турлича тақсимланади. Натижада аралашмадаги

моддалар колонкада ажралиб, элюентга моил қисми аввал, сорбентга моил қисми кейинроқ, колонкадан чиқади.

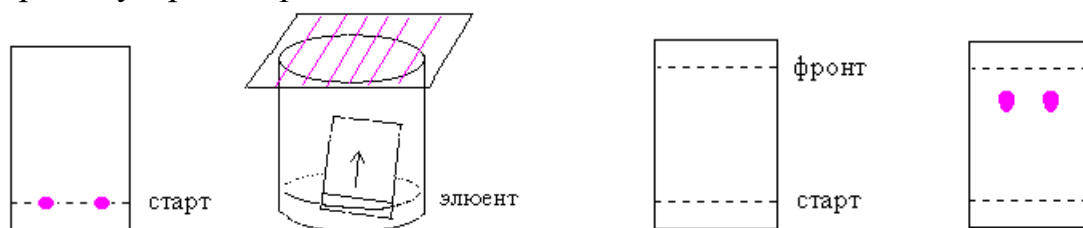
Суюқлик-суюқлик хроматографияси экстракция ходисасига асосланган. Унинг моҳияти қуйидагича: қаттиқ-ғовак сорбентга юқори ҳароратда қайновчи, элюент билан аралашмайдиган, суюқлик шимдирилади. Бундай сорбент тўлдирилган колонка бўйлаб, суюқ элюент таркибидаги (А+В) аралашманинг эритмаси, босим остида, ўтказилади. Колонкадан аввал элюентга моил (В) модда сўргра сорбентга моил (А) модда ажралиб чиқади. Бу усул биофаол моддаларни ажратиш ва очишда қўл келади.

10.5. Сорбентнинг юпқа қаватда бажариладиган юзавий хроматография

Хроматографик усулларни муҳим афзаллиги тезқорлигида яъни экспресс усул ҳисобланади кимёвий таҳлилда кўпроқ юзавий хроматографияни қоғозда ёки сорбентнинг юпқа қатламида бажариладиган турлари ишлатилади.

Таъриф: *Юпқа қават хроматографияси – аралашмадаги моддаларни ҳаракатчан элюент (эритувчилар аралашмаси) ва пластинкага бир текис ёпиштирилган сорбентнинг юпқа қаватида турлича тақсимланиш сабабли ўзаро ажралишига асосланган.*

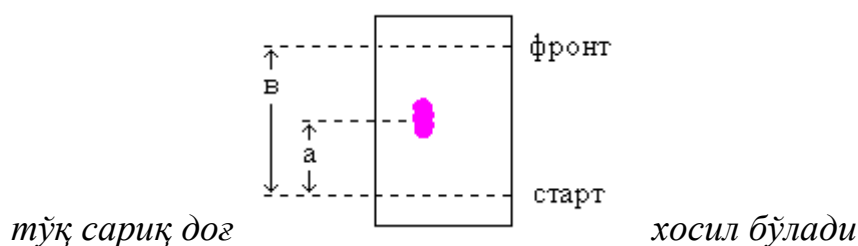
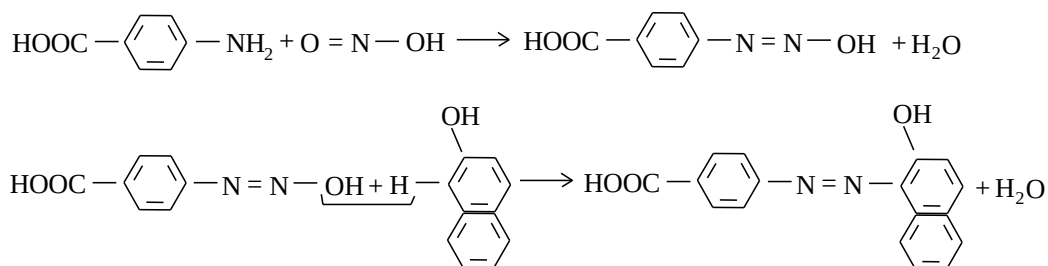
Хроматографияни сорбентнинг юпқа қаватида бажариш учун шиша ёки фольга пластинка сиртига сорбентни гипслик аралашмаси махсус мослама ёрдамида бир текис ёйилади, қурилади. Пластинкани остки четидан 1,5 см масофада, юмшоқ қалам билан, старт чизиғи чизилади. Ингичка каппиляр воситасида, старт чизиғи 1,0 – 1,5 см оралиғида текширилувчи эритма ва аниқланувчи модданинг стандарт эритмасидан, кичик томчи туширилади. Пластинка, тубида 1 см қалинликда элюент-суюқлик бўлган стакан (колонкага) тик холда жойланиб, стакан оғзи ёпилади. Элюент сорбентни намлаб юқорига ҳаракатланиш жараёнида старт чизиғига туширилган моддаларни ўзида эритиб юқорига кўтарилаборади.



Элюент сорбент бўйича ~ 10 сантиметрга кўтарилгач пластинка колонкадан чиқарилиб, қурилади ва махсус очувчи реагент эритмаси билан, пуркагич воситасида, пуркалади. Эллипс шаклида ҳосил бўлган рангли доғни пластинкадаги старт чизигига нисбатан ҳолатини белгиловчи R_f қийматига кўра сифат таҳлил бажарилади.

Масалан. Орта, мета ва пара аминобензой кислоталар сифат таҳлилинини бажариш учун уларни стандарт эритмалари томизилган пластинка 1:8 нисбатдаги сирка кислота ва хлороформ аралашмаси қуйилган колонкада

(элюирланади) элюент шимдорилогач, куригитб ранг хосил қилувчи реагентлар HNO_2 ва β -нафтол эритмалари билан пуркалади. Куйидаги реакция хисобига



Юпка қабат хроматографиясида сифат таҳлил стартдан доғ марказигача бўлган (а) масафани стартдан фронт чизигигача бўлган (в) масафага нисбати билан ифодаланадиган R_f киймати асосида бажарилади $R_f = a/b$.

Келтирилган мисол учун $R_f^{\text{орто}} < R_f^{\text{мета}} < R_f^{\text{пара}}$.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 138-145 бет.
2. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 2003, ч.1, с.264-288.

Таянч иборалар

1. *Хроматографик таҳлил* – аралашмадаги моддаларни қаттиқ ёки суюқ адсорбентга танлаб шимилишига – адсорбцияланишига асосланган.
2. *Шимилиш даражаси* – сорбатни сорбентга моиллигига боғлиқ.
3. *Хроматографик таҳлилнинг туб моҳияти* – ажратилувчи моддаларни ҳаракатчан (элюент) ва қўзғалмас фазаларга бўлган моилликлари фарқига кўра турли тезликда ҳаракатланиб ўзаро ажралишидан иборат.
4. *Адсорбцион хроматография* – ажратилувчи моддаларни адсорбцион хусусиятини фарқига кўра ажралиши.
5. *Тақсимланиш хроматографияси* – аралашмадаги моддаларни икки хил ўзаро аралашмас фазада тақсимланиш коэффициентлари фарқига кўра ажралиш.

6. *Чўктириш хроматографияси* – ажратилувчи моддалар хосил қилган чўкмаларини эрувчанлигини фарқиға кўра ажралиш.
7. *Чўққи хроматографияси*. Чўктирувчи шимдирилган хроматографик қоғозда аникланувчи ионни элюент тарқибида вертикал йўналишда силжиши натижасида чўққисимон рангли доғ хосил бўлиши.
8. *Гель хроматография*. Бўктирилган гель тўлдирилган колонкадан юқори молекуляр модда эритмаси ўтказилганда уларни молекула массаси (ўлчами) га кўра сараланиши.
9. *Ионалмашиниш хроматографияси*. Тарқибида ионоген гуруҳи бўлган юқори молекуляр бирикма (ионит) нинг ҳаракатчан ионларини ундан ўтаётган электролит ионларига алмашинуви.
10. *Юзовий хроматография* – сорбент юзасида бажариладиган хроматография.
11. *Юпқа қават хроматографияси* – аралашмадаги моддаларни ҳаракатчан элюент (эритувчилар аралашмаси) ва пластинкага бир текис ётиштирилган **сорбентнинг юпқа қаватида** турлича тақсимланиши яъни R_f қийматига кўра ажралиши.
12. R_f – сифат таҳлил учун юпқа қават хроматограммасидан олинадиган ўлчам яъни стартдан доғ марказигача бўлган (а) масофани стартдан фронтгача бўлган (в) масофага нисбати.

11-маъруза

Микдорий таҳлил. Тасниф Гравиметрик таҳлил. Таҳлил учун намуна олиш. Гравиметриянинг асосий амаллари

- Режа:* 1. Микдорий таҳлилнинг мақсад ва вазифалари.
2. Микдорий таҳлил тамоиллари ва таснифи.
3. Микдорий таҳлилни бажариш шарт-шароитлари.
4. Гравиметрик таҳлил.
1) Моҳияти ва таснифи.
2) Гравиметрик таҳлил асослари.
3) Гравиметрик таҳлил амаллари.
4) Гравиметрияни афзаллиги ва камчилиги.
5. Гравиметрияни кимё ва тиббиётда қўлланиши.

11.1. Микдорий таҳлилнинг мақсад ва вазифалари

Аналитик кимё модда ва ашёларни сифат ва микдорий таркибини ўрганувчи фан.

Микдорий таҳлилнинг мақсади – моддани микдорий таркибини аниқлаб, уни эталон (стандарт) намунага мувофиқлигини исботлашдан ҳамда кимёвий-махсулот, дори хом ашёси, дори воситалари ва бошқа ашёлар тозаллигини тавсифлашдан иборат.

Микдорий таҳлилнинг вазифаси – таҳлилнинг мавжуд усулларни такомиллаштириш ва янада тезкор ва самарали усулларни ишлаб чиқишдан иборат.

Дори воситасини амалда қўлланиши унинг микдорий таркибига боғлиқ. Масалан, қонни суюлтирувчи ош тизини 0,9% физиологик эритма концентрациясини жуда оз ўзгариши ҳам беморнинг ҳолатига салбий таъсир этади. Камфара – дори воситаси 178,4°C да суюқланади, суюқланиш ҳароратини оз бўлсада ўзгариши унинг ифлослигидан дарак беради.

Хулоса: **Микдорий таҳлил модда ва ашёлар сифатини белгиловчи, микдорий таркибни аниқловчи асосий воситадир.**

Микдорий таҳлил асосчи – массалар сақланиш қонунини кашф этган М.В. Ломоносовдир, Д.И. Менделеев, Меншуткин, Курконов, Алимарин, Хлопин ва бошқа олимларнинг ишлари микдорий таҳлил усулларини шаклланиши ва такомилланишига хизмат қилган.

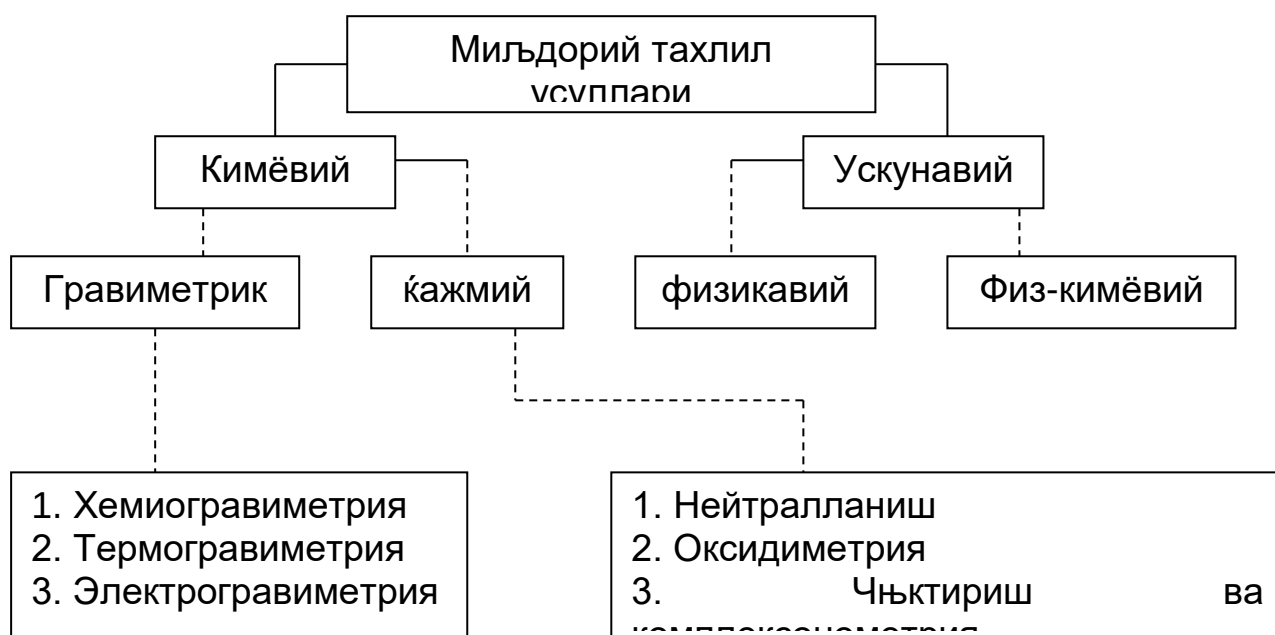
11.2. Микдорий таҳлил тамоиллари ва таснифи.

Ўрганадиган масса, ҳажм ёки физик хоссасига кўра микдорий таҳлил 3 тамоили мавжуд.

I *Реакция махсулоти миқдорини* (махсулот массаси ёки ажралган газни ҳажмини) ўлчаш. Эвивалент қонунига мувофиқ, махсулотнинг аниқ массасига кўра аниқланувчи модда миқдори ҳисобланади (Гравиметрик усул).

II *Реакцияга сарфланган реагент ҳажмини* ўлчаш. Аниқланувчи модда эритмасига реагент эритмасидан оз-оздан, эквивалент нукта намоён бўлгунча, аралаштириб, қўшаборилади. Реагент эритмасининг концентрацияси ва сарфланган ҳажмини билган ҳолда, эквивалент қонуни асосида, аниқланувчи модданинг миқдори ҳисобланади. (**Ҳажмий усул**).

III *Физик хоссаларни ўлчаш*. Аниқланувчи модда ёки унинг махсулотини электр ўтказувчанлиги, оптик зичлиги ва бошқа физик хоссанинг қиймати аниқланаётган модданинг концентрациясига боғлиқ.



Миқдорий таҳлил усуллари **кимёвий ва ускунавий турлари мавжуд**. Кимёвий усуллар ўз навбатида иккига бўлинади кимёвий реакция *махсулоти массасини ўлчашига асосланган усул Гравиметрия*, аниқланувчи модда билан боридаган реакция учун *сарфланган реагент ҳажмини ўлчашига асосланган усул вальюмометрия* (яъни ҳажмий усул) деб аталади.

11.3. Миқдорий таҳлилни бажариш шароитлари. Миқдорий таҳлилда қўлланадиган реакцияларга қўйилган талаблар

Миқдорий таҳлил натижалари аниқ ва тўғри бўлиши учун **қуйидаги шароитлар бажарилиши шарт**.

1. Модданинг сезгир аналитик реакция ёки физик хоссаси танланади.
2. Барча аналитик амаллар тўғри бажарилиши лозим.
3. Таҳлил натижаларини ўлчашнинг ишончли усулари танланади.

Миқдорий таҳлилда **қўлланадиган реакциялар қуйидаги талабларга жавоб бериши шарт**.

1. Реакция стехиометрик нисбатда, тўлиқ, охиригача бориши шарт. Мисол K^+ ионини гидротартарат ионини билан чўктириш, чўкмани эрувчанлиги (3,4 г/л) сезиларли бўлгани учун талабга жавоб бермайди,

Ba^{+2} катионини SO_4^{2-} билан чўктириш $E_{\text{BaSO}_4}=1\cdot 10^{-5}$ м/л ёки $2,3 \cdot 10^{-3}$ г/л деярли тўлиқ бўлади.

2. Қулланаётган реакция, сезиларли ва турғун аналитик самарага эга бўлиши керак.
3. Реакцияни тугалланиш нуқтаси аниқ ва осон аниқланмоғи керак (масалан нейтралланиш реакцияси $\text{pH}=7$ тугалланади уни индикатор билан аниқлаш мумкин).
4. Эритмалар концентрацияси аниқ бўлиши шарт. Бунинг учун:
 - а). Тортишда хато кам бўлиши мақсадида моляр массаси каттароқ моддадан эритма тайёрланади.
 - б). Эритмаси тайёрланадиган модда формуласига мос бўлиб сақлаш, қурутиш ва тортиш жараёнларида таркиби турғун бўлиши керак.
 - в). Осон кристалланувчи.
 - г). Оксидланиш ва хаводан намлик, CO_2 газини ўзига ютмаслиги керак.
1. Барча амаллар юксак тартиб ва аниқликда бажарилади. Кичик бир заррани йўқолиши ҳам натижа аниқлигига салбий таъсир этади.
2. Ўлчов идишлари ва барга аналитик асбобларнинг аниқлиги ишлатишдан олдин текширилади (калибрланади).
3. Ускунавий усуллар учун модданинг ўта кучли физик хоссаси танланади.
4. Таҳлил натижасини тўғрилиги ва тарорийлиги риёзиёт (математик) статистика усулида аниқланади.

Микдорий таҳлилдаги хатолик турлари.

1. **Тасодиқий хато** – таҳлил амалларини қўпол бажарилиши натижасида келиб чиқади. Тасодиқий хатони йўқотиш учун натижа уч тўрт марта такрорланиб ўртача арифметик қиймат аниқланади.
2. (Систематик) Тизимли хато – ўлчов воситаси, идишлар ёки аналитик тарози аниқ ўлчамаслигидан келиб чиқади такрорланувчан хато тизимли хатони йўқотиш учун “пуч” “контрол” тажриба ўтказилади яъни тоза эритувчи учун (пуч) ва аниқланувчи модданинг стандарт эритмаси учун (контрол) ўлчовлар ўтказилади.

11.4. Гравиметрик таҳлил

11.4.1. Гравиметрик таҳлил таснифи ва моҳияти.

Реакция маҳсулотини ҳосил қилиш услубига кўра гравиметрик усулни қуйидаги турлари мавжуд:

- 1). **Химеогравиметрия** – кимёвий реакция маҳсулотини массасини аниқ тортиш (чўктириш ва хайдаш усуллари).
- 2). **Электрогравиметрия** – электролиз натижасида электрод массасини ортишини тарозида тортиш.
- 3). **Термогравиметрия** – термик қиздириш натижасида намуна массасини камайиши аниқ тортилади.

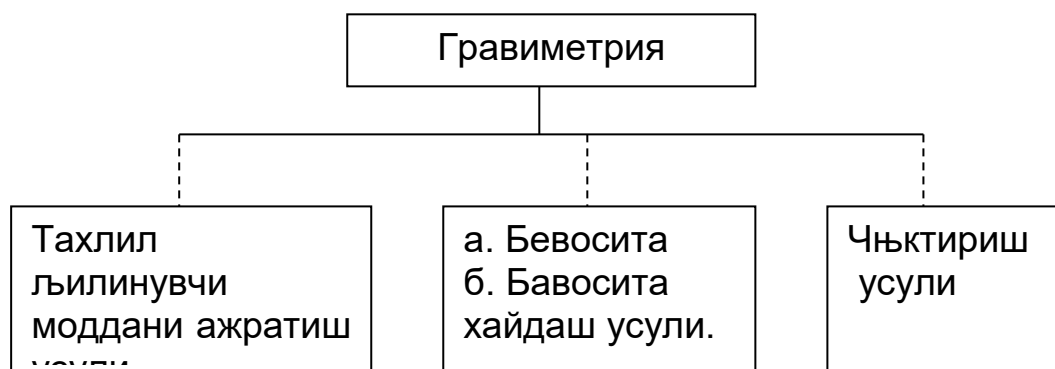
Гравиметриянинг асосий амали-аналитик тарозида $\pm 0,0002$ г. аниқликда тортишдан иборат.

Хулоса: Гравиметрик таҳлилнинг тўб моҳияти реакция муҳсулотини аниқ тортиш ва унинг асосида аниқланувчи модда миқдорини ҳисоблашдан иборат.

11.4.2. Гравиметрик таҳлил асослари

Усулнинг номи латинча гравитас – (марказга тортилиш) иборасидан олинган бўлиб, аниқланувчи модданинг тортимидан олинган қолдиқ ёки чўкмани массаси аниқ тортилади.

Барча аналитик амалларни бажариш учун *намунадан*, $\pm 0,0002\text{г.}$ Аниқликда, тортиб олинган кичик масса **тортим дейилади**. Бажарилиш услубига кўра гравиметрия уч турга бўлинади.



1. **Ажратиш олиш усулида** – аниқланувчи модда (масалан ўсимликнинг кули) таҳлил этилувчи (доривор ўсимлик) дан миқдоран яъни тўлиқ ажратиш олиб аниқ тортилади. Тортимнинг қолган таркибий қисмлари куйдириб, чўғлатиб хайдалади. Натижа қуйидагича ҳисобланади.

2. **Хайдаш усули**

$$\text{кулнинг } \% = \frac{m_{\text{кул}} \cdot 100}{m_{\text{торти}}}$$

3. **Бевосита хайдаш усулида** намунадан хайдалга маҳсулот тутқига ютдирилиб, тутқич массасини ортишига кўра аниқланувчи модданинг миқдори ҳисобланади. Масалан углеводород таркибидаги С ва Н миқдорини аниқлаш учун, намуна ёндирилади ҳосил бўлган H_2O буғи ва CO_2 газни кальций хлорид ва ўювчи натрий тўлдирилган тутқичларга ютдириб тортилади.

Натижа қуйидагича ҳисобланади.

$$\% \text{ H} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})} M_{\text{H}} \cdot 100}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a}$$

$$m_{(\text{H}_2\text{O})} = m_2 - m_1$$

$$\% \text{ C} = \frac{m_{\text{CO}_2} M_{\text{C}} \cdot 100}{M_{\text{CO}_2} \cdot a}$$

$$m_{\text{CO}_2} = m_2 - m_1$$

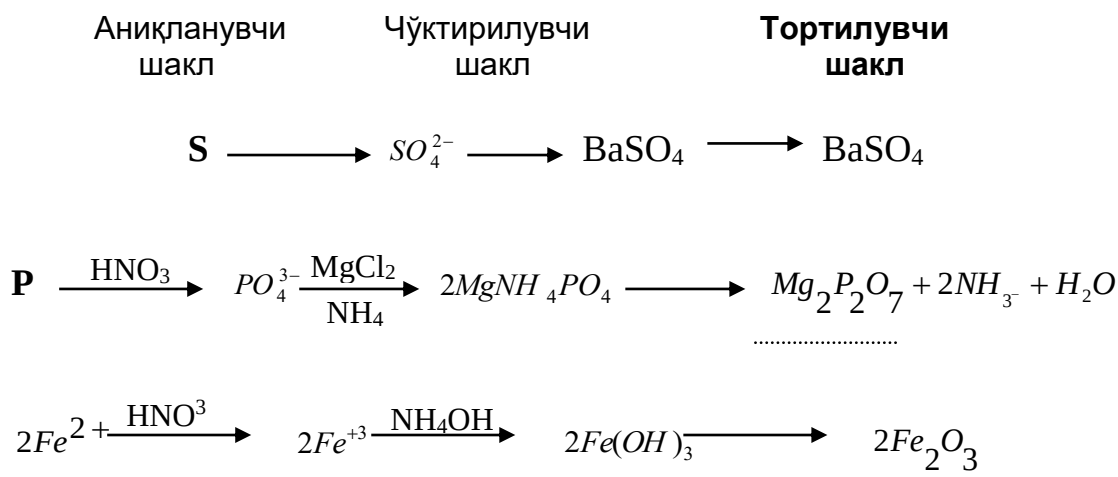
a – тортимнинг массаси; m_1 ва m_2 тутқичнинг аввалги ва кейинги массаси.

б) **Бавосита хайдаш усулида** – аниқланувчи модда масалан кристаллизацион сув (ёки намлик) тортимдан батамом хайдалгач унинг қуруқ қолдиғи тортилади. Натижа қуйидагича ҳисобланади.

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{a}$$

Ажратиб олиш ва хайдаш усуллари нисбатан содда аммо кўпинча аниқланувчи моддадаги S, P, Fe элементларни хайдаш усули билан соф ҳолда ажратиб бўлмайди, бундай ҳолларда гравиметрик таҳлилни мураккаброқ учинчи яъни чўктириш усули қўлланади.

Бу усулга мувофиқ аниқланувчи элемент чўктирилади ва тортилувчи шаклга ўтказиб, тортилади мисоллар:



Чўктириш усулида. Намунадаги аниқланувчи элемент кимёвий реакциялар воситасида турғун таркибли кимёвий бирикма – тортилувчи шаклга ўтказиб, тортилади.

Чўктириш усулида бажариладиган гравиметрик таҳлил қуйидаги амаллардан иборат.

I Ўртача намуна олиш. Намуна ўртача кўрсаткичлик бўлиши учун унда аниқланувчи объектнинг турли қисмлари акс этиши керак, бунинг учун доривор ўсимликни турли қисмлари акс этган 400-600г массадаги бош намуна бир квадрат метр сатҳга бир текис ёйиб тўртдан икки қисми олинади ва яна квадрат холида ёйилади. Квартанлаш (чораклаш) деб аталадиган бу амал бош намунанинг массаси 2-2,5 грамни ташкил этгунча яъни лаборатория намунаси ҳосил бўлгунча давом эдирилади.

II Тажриба учун керакли тортим массаси $a = \frac{B \cdot F}{M_A}$ формула асосида **хисобланади.** Бу ерда a – тортим массаси в-тортиладиган шакл массаси (кристалл чўкмалар учун 0,5 г, аморф чўкма учун 0,1 г); F аналитик омил – тортилувчи шаклдаги аниқланувчи элемент атом массаси (M_A)ни индексига кўпайтмасини тортилувчи шакл моляр массаси (M_{AmBn})га нисбати

$$F_{\text{AmBn}} = \frac{m M_A}{M_{(\text{AmBn})}} \quad \text{мисол } F_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot 56}{160}$$

Намунада аниқланувчи (А) элементнинг тақрибий фоиз миқдори (%А) маълум бўлса тортиш (а)

$$a = b \cdot F \cdot 100 / \%A$$

формула асосида ҳисобланади.

III Тортиш эритиш учун учувчан эритувчи танланади ва унинг керакли хажми моддани эриш кимёвий тенгламасига кўра қуйидагича ҳисобланади.

$$V_3 = 1,5 \cdot a \cdot mM_3 \cdot 100 / nM_A \cdot \rho \cdot \%$$

а – тортиш, M_3 – эритувчининг моляр массаси, m эриш тенгламасидаги коэффициенти, M_A – эритилаётган (А) модданинг моляр массаси; n – тенгламадаги коэффициенти ρ ва % эритувчининг зичлиги ва фоиз концентрацияси 1,5 – бир ярим баровар ортиқ олинмиш коэффициенти.

IV Чўктириш учун ҳам учувчан чўктирувчи танланади чўктирувчининг хажми ҳам юқоридаги каби формула асосида ҳисобланади

$$V_r = 1,5 \cdot a \cdot mM_r \cdot 100 / nM_A \cdot \rho \cdot \%$$

а). Чўктирувчи қуйидаги талабларга жавоб бермоғи керак.

1. Чўктирувчини – ЭК қиймати энг кичик чўкма ҳосил қилувчи тури танланади. Масалан Pb^{+2} тулиқ чўктириш учун $ЭК_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $ЭК_{PbJ_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$; $ЭК_{PbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$ H_2S ёки $(NH_4)_2S$ эритмаси танланади.

2. Чўктирувчи чўкма сиртидан осон ва тўлиқ ювилмоғи шарт.

3. Учувчан эритувчиларни ишлатиши мақсадга мувофиқ.

б). Чўкма қуйидаги талабларга жавоб бериши шарт.

1. Чўкманинг ЭК қиймати $\leq 10^{-8}$ бўлиши.

2. Чўкма йирик кристалл шаклида бўлгани мақсадга мувофиқ.

3. Чўкма тортилувчи шаклга осон ўтмоғи керак.

в). Тортилувчи (гравиметрик) шакл қуйидаги талабларига жавоб бериши керак.

1. Таркиби формуласига мос бўлиши.

2. Атмосфера таъсири, юқори ҳароратли иситишга чидамли бўлиши керак.

V Чўкмани филтраш ва ювиш.

Филтраш учун кулсиз филтр ишлатилади филтраш жараёнини тезлатиш мақсадида филтрдан аввал чўкманинг устидаги суюқлик ўтказилади, чўкма 3 марта чайилади ва чайинди билан филтрга туширилади чўкмани 3 марта ювилганда унинг сиртида қолган ифлослик аналитик тарозида сезилмас даражада камаяди.

VI Қуриш, қуйдириш, чўғлатиш.

100-200°C қуриш шкафида чўкма қуритилгач, филтр чинни косачага жойланади ва газ горелкасини паст алангасида секин қуйдирилади, сўнгра 600-700°C муфель печда массаси ўзгармас бўлгунча чўғлатилади ва эксикаторда совутиб тортилади.

VII Тортиш.

Тортиладиган ашёнинг тақрибий массаси техник тарозида аниқлангач аналитик тарозида $\pm 0,0002$ г аниқликда тортилади.

VIII Натижани ҳисоблаш.

Тортилувчи шаклдаги А элементнинг массаси $m_A = b \cdot F$ ва (а) тортимдаги аниқланувчи элемент фоиз миқдори – $\%A = b \cdot F \cdot 100/a$ ҳисобланади.

Гравиметрик таҳлилнинг афзаллиги ва камчилиги

Гравиметрик таҳлилнинг аниқлиги 0,01-0,005% бўлиб кимёвий таҳлил усуллари ичида ғоятда юқори аниқлига эга. Шунинг учун гравиметрия баъзи мунозарали ҳолатларда **“арбитраж”** яъни муаммони тўғри ёчимини бераоладиган-хакам усули сифатида ишлатилади.

Асосий камчилиги шундаки кўп меҳнат талаб этилади. Қатор моддалар ва фармацевтик препаратларнинг миқдорий таҳлимида қўлланади. Учувчан моддалар ва хомашёнинг намлигини ундаги қолдиқ кул миқдорини аниқлашда, нисбатан кўпроқ қўлланади.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 157-166 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 235-259 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. ч. II, 2003, с.38-68.

Таянч иборалар

1. *Миқдорий таҳлилнинг*
 - а. **мақсади** – модда ва ашёлар миқдорий таркибини аниқлаш ва стандартлаш,
 - б. **вазифаси** – таҳлил усуллари тақомиллаштириш ва янада тезкор, самарали усулларни ишлаб чиқиш.
2. *Гравиметрик усул* – реакция маҳсулоти массасини ўлчаш.
3. *Хажмий усул* – реакция учун сарфланган реагент хажминини ўлчаш.
4. *Ускунавий усул* – модда ёки унинг маҳсулоти физик хоссаларини ўлчов воситасида ўлчаш.
5. *Тасодиқий хато* – таҳлил амалларини қўпол бажариш натижасида содир бўладиган хато.
6. *Тизимли хато* – ўлчов воситаси, идишларда хажминини ўлчашда такрорланувчи хато.
7. *Хемиогравиметрия* – кимёвий реакция маҳсулоти массасини аниқ тортиш.
8. *Электрогравиметрия* – электролиз натижасида электрод массасини ориши аниқ тортилади.

9. *Термогравиметрия* – термик қиздириш натижасида намуна массасини камайиши аниқ тортилади.
10. *Ажратиб олиш усули* – аниқланувчи модда (масалан ўсимликнинг кули) ажратиб олиб аниқ тортилади.
11. *Бевосита хайдаш усули* – намунадан хайдалган махсулот тутқичга юттириб аниқ тортилади.
12. *Бавосита хайдаш* – аниқланувчи модда батамом хайдалгач қолдиқ аниқ тортилади.
13. *Чўктириш усули* – аниқланувчи элемент кимёвий реакция воситасида турғун таркибли кимёвий бирикма – тортилувчи шаклга ўтказиб, аниқ тортилади.
14. *Квартанлаш* (чораклаш) ~ 500г бош намуна массасини лаборатория намунаси (2,5г) гача камайтириш учун квадрат сатга ёйиб 2/4 қисмини яна ёйиб камайтириш.

12-маъруза

Чўкмани ҳосил бўлиш назарияси. Биргалашиб чўкиш ва унинг турлари. Коллоид эритмаларни кимёвий таҳлилдаги аҳамияти. Чўкмалар коагуляцияси ва пептизацияси

Режа:

1. Чўкмалар ва уларнинг ҳоссалари (кристал ва аморф чўкмалар).
2. Чўкма тузилишини унинг хусусий ҳоссалари (эрувчанлик, молекулани қутбланувчанлиги) ва чўктириш шароити (чўктирилиувчи ва чўктирувчи ион концентрациясига, эритмани ион кучи, рН қиймати ва ҳарорати)га боғлиқлиги.
3. Кристал ва аморф чўкмаларни ҳосил бўлиш шароитлари.
4. Биргалашиб чўкиш турлари, чўкмани етилиши, чўкмани ифлосланиш сабаблари: Бир вақтда ва кетма–кет чўкиш, биргалашиб чўкиш (адсорбция, окклюзия, изоморфизм).
5. Коллоид эритмаларни кимёвий таҳлилдаги аҳамияти.
6. Коагуляция ва пептизация.

12.1.Чўкмалар ва уларнинг хоссалари. Кристал ва аморф чўкмалар.

Аналитик реакцияларнинг асосий белгиларидан бири чўкма ҳосил бўлишидир. Чўкма ҳосил бўлиши, айниқса у рангли бўлганда, дарҳол сезиладиган омилдир.

Ионларни мураккаб аралашмадан ажратиш аксарият ҳолда чўктириш амали билан бажарилади. Микдорий таҳлилда ҳам чўктириш усулидан фойдаланилади. Чўкмаларни ана шу хусусиятлари асосида моддаларни ажратиш ва аниқлаш учун қатор таҳлил усуллари ихтиро этилган. Чўкмалар икки гуруҳга таснифланади:

1. Тўйинган иссиқ эритма секин совитилганда ҳосил бўладиган кристал чўкмалар.
2. Ўта тўйинган эритмаларни кескин совитиш натижасида ҳосил бўладиган ивиқ – аморф чўкмалар.

12.2. Чўкма тузилишини унинг хусусий ҳоссаларига ва чўктириш шароитига боғлиқлиги

Моддани эрувчанлиги кам бўлиб чўкмага тушиши чўкма таркибига кирган элементларни ҳоссаларига боғлиқ. Қуйида бирикма эрувчанлиги билан уни ташкил этувчи ионлар хусусиятлари орасидаги боғланиш қонуниятларини кўриб чиқамиз.

Бир хил ишоралик ионлар бирикмаларнинг қаторида эрувчанлик ион радиуси ортиши ва электроманфийлик камайиши (ядро заряди квадратини атом

радиусига нисбати) билан камая боради. Бу ҳол, ионлар қутбланувчанлигини ва кимёвий боғ ковалентлигини ортиши билан изоҳланади. Масалан, кальций, стронций, барий сульфатлари қаторида катион радиусини ортиши ва $Z^{2/r}$ нисбатини камайиши билан эрувчанлик камая боради.

Сульфатлар	Ca SO ₄	Sr SO ₄	Ba SO ₄
Ион радиуси, нанометрда	0,104	0,120	0,138
$Z^{2/r}$	38,5	33,8	29
Эрувчанлик м/л	$4 - 10^{-3}$	$7 - 10^{-4}$	$1 - 10^{-5}$

Бундай қонуният қатор бирикмалар гуруҳида: сульфидлар, галогенитлар, селенитлар ва бошқа, ион электрон конфигурацияси ўхшаш, тузларда кузатилади. Элементни оксидланиш даражаси ортган сари, ҳосил қилган бирикмалар эрувчанлиги одатда камаяди. Масалан, бундай қонуниятни темир гидроксидларида кузатиш мумкун.

$$\Theta_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{дм}^3$$

$$\Theta_{Fe(OH)_3} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль} / \text{дм}^3$$

Айни вақтда, қатор ҳолларда ионларнинг кимёвий ҳоссалари ўзгариши натижасида оксидланиш даражасини ортиши эрувчанликни ортишига олиб келган ҳоллар ҳам кузатилади. Катионни катта радиусли ва осон қутбланувчи анион билан чўкма ҳосил қилиш эҳтимоли кўпроқ. Фикримизни исботи сифатида таркибида Р-элемент бўлган кислота қолдиқларини йирик анионлари: карбонат, фосфат, силикат ва арсенатлар ҳам чўкма ҳосил қилишини айтиш кифоя. Анион электрон булутини қутбланувчанлиги кимёвий боғ ковалентлигига боғлиқ. Чўкмалар заррасининг, ўлчами ва шаклига кўра кристалл ва аморф турларга бўлинсада улар орасида кескин фарқ йўқ, чунки аморф чўкма зарраларини микроскоп остида кузатилганда уни таркибида кристалл заррачаларни кўриш мумкин. Чўкмани ҳоссаси унинг таркиби ва гранулометрик (донадорлик) тавсифи, яъни ўлчами ва шаклига боғлиқ. Чўкмани ҳосил бўлиш тезлиги, етилиши, филтрланиш тезлиги каби ҳоссалар ана шу донадорлик ўлчамларига боғлиқ. Таҳлилни гравиметрик усуллари кўпчилиги-чўкма ҳосил қилиш, уни микдоран, тўлиқ ажратиб олишга асослангани учун чўкмани 3 хил хусусияти, яъни таркиби, заррасини ўлчами ва шакли муҳим аҳамиятга эга. Таҳлил тез ва аниқ бажарилиши учун аниқланувчи модда тўлиқ ва йирик кристалл ёки зич аморф чўкма ҳолида чўктирилиши керак, ана шундагина чўкма тез филтрланиб осон ювиладиган бўлади. Агар чўкма жуда майда кристаллар ҳолида ёки аморф (ивиқ) ҳолда бўлса секин чўқади, филтр тешикларини қоплаб олиши оқибатида секин филтрланади. Модданинг эрувчанлиги унинг ва эритувчи молекулаларининг қутблигига боғлиқ. Қутбли молекулали моддалар диэлектрик доимийси катта, қутбли, эритувчиларда яхши эрийди ва аксинча молекуласи қутбсиз бўлган моддалар, масалан, углеводородлар, ёғлар қутбсиз эритувчиларда, масалан, бензол, тўрт хлорли углерод каби эритувчиларда яхши эрийди.

12.3. Кристалл ва аморф чўкмаларни ҳосил бўлиш шароитлари

Кристалл чўкма ҳосил бўлиши икки жараёни ўз ичига олади:

1. Кристалл марказларни ҳосил бўлиши ва уларнинг кристалланиш ҳисобига йириклашуви. Кристалланиш бошланиши учун эритмадан чўкиши керак бўлган модда зарраларидан кристалланиш маркази сифатида қўшилади ёки идиш деворлари шиша таёқча билан ишқаланади. (идиш деворлари эритмага туширилган таёқча билан ишқаланганда, тўйинган эритмадаги солватланган ионлар десолватланиб, яъни бирикиб ассоциат, яъни кристалланиш марказини ҳосил қилади. Ҳосил бўлаётган кристалл ўлчами, тўйинган эритмадаги кристалланиш марказлари сонига боғлиқ. Агар кристалланиш марказлари кўп бўлса кристалллар майда, камроқ бўлса йирик кристалллар ҳосил бўлади. Эритмадаги кристалланиш марказларининг сони эса, эритмани ўта тўйинганлик ҳолатига боғлиқ. Эритма хаддан ташқари тўйинган бўлса, қисқа вақтда кўп кристалланиш марказлари вужудга келгани учун улардан майда кристалллар ҳосил бўлади.

Чўкмани ҳосил бўлиш жараёнига қуйидаги омиллар таъсир этади:

- Ҳарорат ортганда эрувчанлик ортади.
- Кичик кристаллларни эриши ҳисобига эритма ўта тўйинган ҳолатга ўтади, бу эса бошқа кристаллларни йириклашувига олиб келади. Шунинг учун иситилган, тўйинган эритма секин-аста совитилганда кристалллар массаси секин орта боради ва йириклашади. Кристалл чўкма ҳосил бўлиши учун, чўкма ҳосил қилувчи ионлар концентрациялари жуда катта ёки кичик бўлмаслиги керак. Эрувчанлиги яхши бўлган моддалар, масалан кальций сульфати, йирик кристалллар ҳосил қилади, чунки бундай модда эритмаларини (метастабиллик) барқарорлик оралиғи кенгрок, яъни тўйинган ва ўта тўйинган эритмаларни концентрацияларини фарқи каттарок бўлади. Чўктирувчи эритмани қўшиш тезлиги ҳам зарралар ўлчамига таъсир этади. Чўктирувчи эритма тез қўшилганда концентрация (метастабиллик) ўта тўйиниши чегарасида ортиб кетиб, майда кристалллар ҳосил бўлади. Чўктирувчи секин-аста, аралаштириб қўшилганда йирик, кристаллик, чўкма ҳосил бўлади.

2. Чўкмани шаклланиш вақти-чўкма етилиши деб аталади. Эритма иситилганда майда кристалллар йирикларига кўра осонроқ эрийди. Қайта, секин совитилганда йирикроқ кристалллар сиртига қопланиб, кристаллни йириклашуви, етилишига сабаб бўлади.

Аморф чўкмаларни олиш тартиби тубдан фарқ этиб, коллоид зарралар ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Коллоид эритма ҳосил бўлиб қолмаслиги учун, аморф чўкмалар ўта тўйинган эритмалардан тез чўктирилади ва тиндирмасдан филтрланади.

12.4. Биргалашиб чўкиш ва унинг турлари

Тўққизинчи маърузада биргалашиб чўкиш концентирлаш усуллари билан бири сифатида кўриб чиқилган эди. Биргалашиб чўкишни кетма-кет, яъни касрли чўкишдан фарқини билиш лозим. Касрли чўкишда турли ионлар бир-

хил чўктирувчи таъсирида, эрувчанлик кўпайтмаларининг қийматига кўра чўкади. Масалан: барий, стронций, кальций сульфатлари. Биргалашиб чўкиш натижасида чўкма ифлосланади. Биргалишиб чўкишни икки тури мавжуд бўлиб, бири адсорбцион чўкиш – яъни чўкманинг сиртига адсорбцияланиш натижасида чўкиш бўлса, иккинчиси окклюзия ходисаси – яъни кристалл ҳосил бўлиш жараёнида уни ички (дефект) бўшлиқларига, радиуси чўктирилувчи ионга тенг бўлган, бегона ионни кириб биргалашиб чўкишидир.

Окклюзиянинг яна бир сабаби

Изоморфизм ходисаси бўлиб: Чўктирилаётган модда кристалл панжарасининг тугунларидаги ионни, ўлчами яқин бўлган бегона ионга алмашилиб, кристалл ҳосил бўлишидир. Биргалашиб чўкиш ходисаси, чўкмани ифлосланиши оқибатида микдорий таҳлил натижаларига салбий таъсир этади, яъни хатоликларга сабаб бўлади.

Биргалашиб чўкишни бартараф қилиш йўллари:

1. Чўктирувчи билан чўкма ювилганда чўкма сиртидаги адсорбцион ифлосликлар тозаланади.
2. Окклюзион ифлосланишдан қутилиш учун чўкма қайта кристалланади.
3. Биргалашиб чўкиш катта сиртга эга бўлган аморф чўкмаларда кўпроқ кузатилади, шунинг учун кристалл чўкма ҳосил қилиш мақсадга мувофиқдир.

12.5. Коллоид эритмаларни кимёвий таҳлилдаги аҳамияти.

Коагуляция ва пептизация

Коллоид ҳосил бўлган ҳолларда моддани чўктириш қийин бўлиб қолади. Масалан сульфидлар, ёмон эрийдиган моддаларнинг коллоид заррачалари тўйинган эритмада муаллақ ҳолда мавжудлиги сабабли уларни на филтёр ва на центрифугада ажратиб бўлмайди. Бундай ҳолларда коллоид ҳосил бўлмаслик чоралари ёки коллоид заррачаларини бузиш чоралари кўрилади.

Коллоид заррачанинг моҳияти

Бирор моддани жуда майда заррачаларини бошқа бир модда молекулалари орасида бир текис тарқалишидан ҳосил бўлган система дисперс система деб аталади. Бир текис тарқалган заррачалар дисперсфаза, тарқалган эритувчи молекулалари – дисперс муҳит дейилади. Дисперс системалар (тизимлар) бир-биридан дисперслик (яъни зарраларни майинлиги) даражаси билан фарқланади. Дисперс фазани ташкил этувчи заррачалар ўлчами қанча кичик бўлса дисперслик даражаси шунчалик юқори ҳисобланади.

Дисперслик даражасига кўра эритмалар қуйидаги турларга бўлинади.

Дисперс фаза заррасини ўлчами нанометрда

1	Чин эритма	1 НМ
2	Коллоид эритма	1 НМ – 100 НМ
3	Суспензия (лойқа сув)	100 НМ-дан катта
4	Эмульсия	100 НМ-дан катта

Чин эритмаларда дисперс зарра эриган моддани алоҳида молекулаларидан иборат бўлади, табиийки уларни ўлчами жуда кичик бўлгани учун микроскоп остида ҳам кўринмайди. Шунинг учун чин эритмалар бир жинслидир. Аксинча суспензия ва эмульсиялар бир жинсли эмас, яъни тиниқ эмас, микроскоп остида дисперс фаза заррачаларни кузатиш мумкун. Фильтр тешикларидан суспензия зарралари йириклиги сабабли ўта олмайди, аммо коллоид заррачалар ўтиб кетади. Шунинг учун коллоид эритма дисперс фазасини дисперс муҳитидан (системасидан) филтрлаш йўли билан ажратиш бўлмайди.

Коллоид заррача – зарядли (ишорали) заррачалар ҳосил бўлиши сабабли вужудга келади. Масалан: $\{Aql \cdot nl (n-x) K^+\}^{x-} + XK^+$

Бу мисолда Aql - ядро, nl - адсорбцион қават: $(n-x) K^+$ - диффузион қават, $\{Aql \cdot nl (n-x) K^+\}^{x-}$ эса мицелла ёки коллоид заррача деб аталади. Агар коллоид эритмага кучли электролит эритмасидан бир оз қўшилса, эритмани ион кучи ортиб, диффузион қават сиқилиши натижасида мицелла ёки золь-зарраси зарядсизланиши, ўзаро қўшилиб йириклашуви КОАГУЛЯЦИЯ деб аталади: йириклашган зарраларни чўкмага чўкиши седиментация деб аталади. Бундай чўкмалар дистилланган сув билан ювилса, диффузион қатламдаги ионлар ювилиб кетади, натижада заррачалар яна зарядланиб, ўзаро итарилиб, эритма яна коллоид ҳолга ўтади. Чўкмани коллоид эритма ҳосил қилиб эриш жараёни пептизация дейилади. Коллоид эритмалардаги чўкмани тўлиқ ажратиш олиш мушкул бўлгани учун таҳлил вақтида коллоид эритма ҳосил бўлмаслик чоралари кўринади.

Улар қуйдагилардан иборат:

1. Температуранинг ошириш.
2. Электролит (масалан NH_4Cl) эритмасидан қўшиш.

Электролит эритма коллоид эритмани коагуляцияси (йириклашиб чўкиш) га сабаб бўлади.

Пептизация ходисасини бартараф этиш учун филтрдаги чўкма дистилланган сув билан эмас, балки электролит (аммоний хлорид ёки хлорид кислота) эритмаси билан ювилади.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 157-166 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 235-259 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. ч. II, 2003, с.38-68.

Таянч иборалар

1. *Кристалл чўкма* – метастабил ҳолатдаги яъни тўйинган ва ўта тўйинган концентрациядаги иссиқ эритмаси чўктирувчи оз-оз қўшиб, аралаштириб, секин совутиш жараёнида ҳосил бўладиган зич ва йирик, қиррали шаклдаги зарралар.

2. *Аморф чўкма* – ўта тўинган эритмага чўктирувчини тез қўшиб, тез совутиш жараёнида хосил бўладиган жуда майда, поға-паға ёки ивиқ чаррачалар.
3. *Чўкмани етилиш* – тўинган эритмани секин совутиш жараёнида майда кристалларни йиклашуви.
4. *Коллоид зарра (золь)* – чўкманинг сиртига чўктирувчи ионни адсорбцияланиши натижасида хосил бўлган зарядли (ишарали) зарра.
5. *Коагуляция* – коллоид заррани зарядсизланиб йириклашуви.
6. *Седиментация* – зарядсизланган коллоид заррани йириклашиб чўкмага тушиш ходиссаси.
7. *Пептизация* – коллоид зарралар хосил бўлиши натижасида чўкмани коллоид эритмага айланиб қолиши.

13-маъруза
Микдорий таҳлил натижаларини математик
усулда ишлаб чиқиш. Ўртача
қийматни ишонч чегарасини ҳисоблаш

Режа:

1. Микдорий таҳлил хатоликлари.
2. Натижани тўғрилиги ва такрорийлиги.
3. Абсолют ва нисбий хатоликлар.
4. Микдорий таҳлил хатоликларининг сабаблари ва уларни
а. йўқотиш чоралари.
5. Таҳлил натижаларини ўртача қийматдан четланишларини ҳисобга
олиш.
6. Ўртача қиймат ишонч чегарасини ҳисоблаш.

Микдорий таҳлил натижаларининг аниқлиги – массани (аналитик тарозида 0,0002 г аниқликда), ҳажмни (бюреткада, бир томчининг ҳажми 0,05 см³ аниқлигида) ва бошқа физик ҳоссаларини тегишли асбобларда ўлчаш аниқлигига боғлиқ. Кимёвий таҳлил натижалари модда микдорий таркибини тўғри акс этиши учун, субъектив ёки объектив сабабларига кўра ўлчанган (ҳисобланган) натижани ўртача қийматдан четланиш эҳтимоли борлигини назарда тутмоқ керак. Шу сабабли таҳлил натижалари тўғрилиқ ва такрорийлиқ хусусиятлари билан тавсифланади. Натижа тўғрилиги таҳлил натижасини моддани ҳақиқий таркибига мос келишини англатади. Натижаларни ўртача қиймати ҳақиқий қийматга яқин бўлсада, ҳеч вақтда унга айнан мос келмайди. Ўртача натижа қийматни ҳақиқий қийматдан фарқи тўғрилигининг мезонидир. Мисол: Fe(II) массасини аниқлашда ҳақиқий натижа 0,0416 г бўлган ҳолда 4 хил натижа олинди. 1. 0,0408, 2. 0,0386, 3. 0,0478, 4. 0,0092 ўртача 0,0448 г натижа тўғрилиги $0,0448 - 0,0416 = 0,0032$.

Демак натижанинг тўғрилиги ўртача арифметик қийматни ҳақиқий қийматдан орттирмасига тенг.

Натижа тўғрилиги = ҳақиқий қиймат – ўртача қиймат.

Натижа тўғрилигини кўрсатувчи ушбу катталиқ абсолют ёки систематик (тизимли) хатолик ҳам дейилади. Ўлчовидиши ёки асбобини ноаниқлиги сабабли бўладиган бундай хатоликлар кўп ҳолда мавжуд бўлиб, уларни йўқотиш, ҳисобга олиш учун ўлчов ас боби ёки ўлчов идиш аниқлиги эталон

намуна ёки стандарт эритма воситасида текширилади (калибрланади – қадокланади).

Такрорийлик – айрим натижани ўртача қийматдан четланишини кўрсатади. Мисол:

	Fe(II)	Такрорийлик
1	0,0408	- 0,0080
2	0,0386	- 0,0030
3	0,0478 0,0416	+ 0,0062
4	0,0392	- 0,0024
5	0,0280	- 0,00136

Бу четланишлар айрим тасодифлар туфайли юзага келгани сабабли такрорийлик, кўпинча тасодифий хатолик деб аталади. Ўртача қийматдан бошқаларига нисбатан кескин фарқ қилган натижа кўпол хато сифатида ўртача қийматни ҳисоблаганда эътибордан четда қолдирилади.

Абсолют ва нисбий хатолик. Назарий ва амалий натижалар фарқини абсолют қиймати абсолют хатолик дейилади. Абсолют хатолик олинган натижа тўғрилигини кўрсатувчи катталиқдир.

Абсолют хатолик = назарий қиймат – амалий қиймат

Абсолют хатоликни назорат намунаси натижасига нисбатан ҳисобланган фоиз миқдори нисбий хатолик дейилади.

$$\text{Нисбий хато} = \frac{\text{Абсолют хато} \cdot 100}{\text{Ҳақиқий қиймат}}$$

Мисол: 0,2030 г. Темир (II) сульфат намунаси миқдорий тахлили натижасида ўртача 0,2000 г. темир (II) сульфат топилган. Нисбий хатолик

$$0,2030_{\text{г}} - 100\%$$

$$0,0030_{\text{г}} - x$$

$$x = \frac{0,0030 \cdot 100}{0,2030} = 14,7\%$$

13.1. Миқдорий тахлил хатолиги сабаблари ва уларни йўқотиш чоралари

Хатоликлар, уларни келтириб чиқарган сабабларга кўра уч турга бўлинади.

Ўлчаш хатолари. Ҳар қандай ўлчов асбоби ўзига хос аниқликга эга. Масалан, аналитик тарозида масса 0,0002 г. аниқликда тортилса, пипетка, бюретка, цилиндр ва ўлчов колбалар аниқлиги 0,1 см³ дан 0,01 см³ гача бўлиши мумкин. Шунинг учун иш аввалида қўлланаётган ўлчов воситаси аниқлиги қафолатланган бўлиши керак. Бундан ташқари хатоликни нисбий қиймати

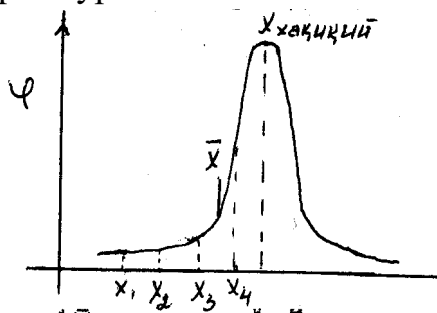
ўлчанаётган масса ёки ҳажм миқдорига ҳам боғлиқ. Масалан аналитик тарозида тортиладиган намуна массаси 0,1 г дан кам бўлса, тарози аниқлигидан келиб чиққан хатолик сезиларли бўлади. Эритма ҳажм бюреткада ўлчанганда унинг аниқлиги 1 томчи эритма ҳажми 0,04 см³ билан белгиланишини ёдда тутмоқлик керак.

Кимёвий хатолик – кимёвий реакцияни сўнгигача тўлиқ бормаслиги сабабли келиб чиқади. Хусусан индикаторлар нотўғри танланиши оқибатида бўладиган хатолар ана шу туркумга киради. Шунинг учун миқдорий таҳлил учун танланган реакция охиригача бормоғи ва индикатор эквивалент нуқтани аниқ кўрсатмоғи лозим. Турли хатоликларни камайтириш мақсадида ўлчов уч бор такрорланади ва стандарт эритма билан бир хил шароитда ўлчаб солиштирилади. Хатоликни йўқотишни яна бир йўли назорат ўлчови билан бирга қаторда пуч тажриба ўтказишдир. Масалан: эриган моддага нурни ютилиш миқдори (оптик зичликни) ўлчаш учун фотоколориметр асбобига эритма қуйилган кювета (стаканча)ни айнан иккинчисига, пуч тажриба сифатида, эритувчи қуйилиб эритмани оптик зичлиги эритувчиникига нисбатан ўлчанади.

13.2. Натижаларни ўртача қийматдан статистик четланишларини ҳисобга олиш

X_1 дан X_i гача ўлчаш натижалари юқорида кўрсатилган сабабларга кўра ўртача $\bar{X}$ қийматдан фарқ этади. Олинган натижаларни $X_1 - X_i$ абцисса ўқиға ва бу натижаларни такрорланиш сони (такрорланиш эҳтимоллиги) ордината ўқиға қўйиб нуқталар бирлаштирилса, натижаларни ҳақиқий қиймат атрофида тарқалиш Гаусс чизиғи ҳосил бўлади.

Риёзиёт фанидан сизларга маълумки, такрорий ўлчамлар сони қанча кўпайтирилса ўртача қийматни ҳақиқий қийматга яқинлашиш эҳтимоли ортади, тасвирга кўра.



$$\bar{X} = \frac{X_1 + 2X_2 + 4X_3 + 6X_4}{13}$$

13 – такрорий ўлчашдан чиқарилган ўртача қиймат 6 марта такрорланган қийматга яқин бўлсада ҳақиқий қийматдан анча фарқ қилади. Ҳақиқий қийматга мос келувчи абсолют аниқ қийматга эришиш учун ўлчовлар сонини кўпайтириш керак, бунга эса амалда эришиб бўлмайди. Шунинг учун тақрибан 10 та ўлчашдан, кескин фарқланувчи 3-4 натижа қўпол хатолик сифатида ташлаб юборилади ва қолган 6-7 натижаларни ўртача қийматдан четланиши қуйидаги алгоритм бўйича ишлаб чиқилади. Бу ҳисоблардан мақсад, олинган натижаларни ўртача қийматга мувофиқлигини, ишонч чегарасини кафолатлашдан иборатдир. Миқдорий таҳлилдан олинган бир-бирига яқинроқ

натижаларнинг олтитасида 98,08 дан 98,24 % гача қийматлар бўлиб, улар қуйидаги жадвалда кўрсатилган тартибда математик статистика усулида ишлаб чиқилади.

N	X_i	$\bar{X}$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$t_1 \cdot S_x$	$t_2 S_x \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	98,10%	$\frac{588,89}{6}$ $=98,15$	-0,05	0,00025	$\frac{0,0229}{6-1}$ $=0,0676$	$\frac{6,7610^{-2}}{6}$ $=0,0276$	0,071	0,072
2	98,15		-0,00	0,0000				
3	98,22		+0,07	0,0049				
4	98,08		-0,07	0,0049				
5	98,10		-0,05	0,0025				
6	98,24		-0,081	0,0081				
Жами	588,89		0,0229	0,0676				

Жадвал мазмуни:

1 – паралел тажрибалар сони

2 – ҳар тажрибадан олинган натижа

3 – ўртача арифметик қиймат

4 – ўртача арифметик қийматдан четланиш

5 – четланиш квадратлари

6 – стандарт четланиш $S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$

Суратда четланишлар квадратларининг йиғиндиси n – паралел тажрибалар сони.

7 – ўртача қийматни стандарт четланиши $S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$

8 – ҳисобланган ўртача қийматни ишонч чегарасини топиш учун охириги қиймат В.Д.Пономарёв “Аналитик кимё” китобининг II қисми 34 бетида келтирилган Стъудент жадвалидан 0,95 устунида келтирилган тегишли коэффицентга кўпайтирилади.

Хулоса: Топилган ўртача қиймат 0,071 ораликда яъни (98,15 – 0,071) дан (98,15 + 0,071) гача тўғрилиги кафолатланади.

9 – ишонч чегарасини % ифодаси нисбий хатолик (четланиш)

98,15 – 100%

0,071 – $x\%$

$X\% = \frac{0,071}{98,15} = 0,072\%$

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., 2003, 27-46 бет.
2. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. 2003, с.7-34.

14-маъруза
Титриметрик таҳлил. Титриметрик таҳлилнинг асосий
тушунчалари ва таснифи. Кислота-асос бўйича титрлаш

Режа:

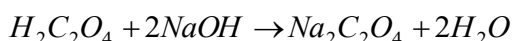
1. Титриметрик таҳлил моҳияти. (титрлаш, эквивалент нукта,
2. усулнинг ютуқ ва камчиликлари, сезгирлиги ва аниқлиги).
3. Таснифи.
4. Титриметрияда қўлланадиган реакцияларга қўйилган талаблар.
5. Титрантларни (ишчи эритмаларни) тайёрлаш ва уларни
стандартлаш (стандарт моддаларга қўйилган талаблар).
6. Кислота – асос бўйича титрлаш.

Кимёвий таҳлил усуллари орасида гравиметрик (тортма) таҳлил усули энг аниқ усулдир. Лекин бу усулнинг камчилиги модда ва идишларни тортишга кўп вақт кетишидадир. Таҳлилни бундай Секин бажарилиши амалий иш талабларига кўпинча жавоб бераолмайди. Масалан, бирор технологик жараёни (домна ёки мартен процессларини) кимёвий назорат қилишда, бракни олдини олиб, жараёни керакли томонга йўналтириш учун таҳлил натижалари тез тайёр бўлиши керак. Ўз вақтида олинмаган натижалар, аниқ бўлса ҳам, кераксиз бўлиб қолади. Хажмий таҳлил тезлик жиҳатидан гравиметрик таҳлилга нисбатан катта афзалликларга эга. Масалан, мор тузи таркибидаги темир (II) микдорини тортма таҳлил усули билан аниқлашга кўп вақт талаб этилади, қачонки бу ишни титриметрик усулда бир неча дақиқа ичида бажариш мумкин.



Ўлчов идиш – бюреткадан сарф бўлган аниқ концентрацияли реагент эритмаси хажмини аниқлаб, аниқланувчи модда эритмасининг хажмини билган ҳолда, эквивалентлар қонуни бўйича, таҳлил қилинувчи эритманинг концентрациясини, ҳамда аниқланувчи модда миқдорини топиш мумкин. Титриметрик ёки хажмий таҳлил – миқдорий таҳлил усули бўлиб, унда ўзаро таъсирланувчи моддалар эритмаларининг хажмини аниқ ўлчашга асосланган. Усулнинг номи “**титр**” сўзидан олинган бўлиб, у 1 см³ эритмадаги эриган модданинг граммлар сонини англатади ва Т – харфи билан белгиланади. $T = \frac{E}{N/1000}$ г/см³. Масалан, H₂SO₄ нинг титри 0,0049 г/см³ га тенг дейилса, шу эритманинг ҳар бир мл-да (см³) 0,0049 г H₂SO₄ бўлишини кўрсатади. Титри аниқ бўлган эритмалар титрланган эритма (титрант)лар дейилади.

Титрланган эритмалар бюреткага солиниб текширилувчи эритмага оз – оздан кўшилади. Бу жараён титрлаш деб аталади. Титрлаш эквивалент нуктага етгунча олиб борилади. Титрлаш давомида титрланувчи эритмага кўшилган титрантни эквивалент, тенг кучли миқдори (яъни Титрант эритмасини хажми) – **титрлашни эквивалент нуктаси** дейилади. Эквивалент нукта турли усуллар билан, кўпинча индикатор эритмаси рангининг ўзгариши билан аниқланади. Масалан, аниқ концентрацияли оксалат кислотаси билан фенолфталеин индикатори иштирокида ишқорнинг концентрациясини аниқлаш мумкин.



Стандарт
эритма

Титр-чи
эритма

$$N_{NaOH} = \frac{N \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH}} \frac{2-экв}{литр}$$

Фенолфталеин ранги титрлаш колбасида оз миқдорда кислота бўлганда ҳам рангсизлигича қолади. Кислотанинг ҳаммаси ишқор билан таъсирлашиб бўлгандан сўнг (ишқорнинг 1 томчи ортиқча миқдори эритма рН ини ўзгартириши натижасида) фенолфталеин пушти рангга кириб эквивалент нуктага етилганлигини билдиради.

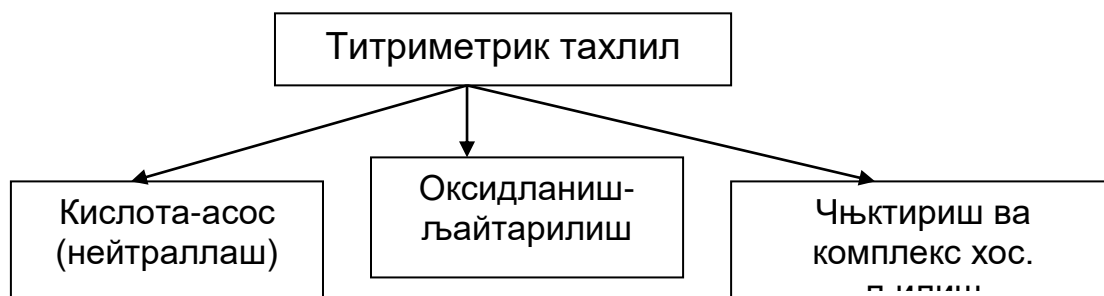
14.1. Усулнинг сезгирлиги ва аниқлиги

Титриметрик таҳлил аниқланувчи модда миқдори 1% дан ортиқ бўлган ҳоллардагина бажарилади. Титриметрик таҳлил усулининг аниқлиги гравиметрик усулга нисбатан пастроқ бўлиб, 0,2% ни ташкил этади. Лекин, тартиб билан ишлаганда иккала усулда олинган иш натижаларнинг фарқи оз бўлади. Хажмий таҳлил усулининг соддалиги ва тезкорлиги сабабли таҳлилда кўп қўлланади. Гравиметрик ва титриметрик таҳлил усуллариининг 3 асосий фарқи бор.

	Титриметрияда	Гравиметрияда
Миқдорий анализ	Сарфланган титрант хажми бўйича бажарилади	Олинган чўкманинг аниқ оғирлиги бўйича бажарилади
Аниқланувчи моддага	Титрант эквивалент миқдорда кўшилади	Реагент 1,5 баробар ортиқча кўшилади
Қўлланиладиган реагент турлари	Нейтралланиш, оксидланиш – қайтарилиш, чўктириш ва бошқалар	Фақат чўктириш

14.2. Титриметрик тахлил таснифи

Қўлланадиган реакция турига қараб титриметрик тахлил 3 гуруҳга бўлинади.



Таснифдан, тахлил усулида кимёвий реакциянинг ҳар хил турларидан фойдаланилиши кўриниб турибди. Лекин, у ёки бу аниқ бир реакциялардан тахлилнинг асоси сифатида фойдаланиш учун улар қатор талабларга жавоб беришлари зарур.

14.3. Титриметрияда қўлланадиган реакцияларга қўйиладиган талаблар

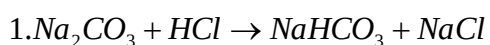
1. Аниқланувчи модда билан титрант ўртасида реакция тез бориши;
2. Реакция чапдан ўнгга 100% бориши, яъни мувозанат доимийсининг қиймати 10^8 дан кам бўлмаслиги;
3. Ҳар хил қўшимча реакциялар бормаслиги;
4. Қўйиладиган реактив фақат аниқланувчи модда билан таъсирланиши;
5. Эквивалент нуқтани аниқлаш учун тегишли индикатор бўлиши керак.

14.4. Титрантларнинг ишчи эритмаларини тайёрлаш ва стандартлаш.

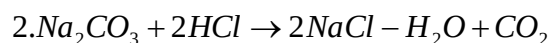
Аналитик кимёда титрант эритмаларининг концентрациялари нормалда ифодаланади. Нормал концентрация – 1 литр эритмадаги эриган модданинг грамм – эквивалент миқдори.

Грамм эквивалент. Модданинг 1 грамм водород ионига ёки бир валентли бошқа ионга тенг кучли бўлган, оксидланиш – қайтарилиш реакцияларида эса, олинган ёки берилган электронларни биттасига тўғри келган миқдори унинг грамм эквиваленти дейилади. Бир модданинг грамм – эквиваленти турли реакцияларда турлича бўлади:

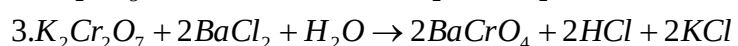
F(э) – эквивалент омили



$$(1) \quad \mathcal{E}Na_2CO_3 = M / 1 = 106$$

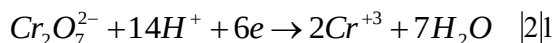
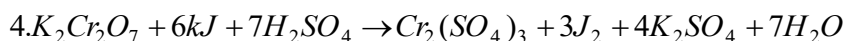


$$(1/2) \quad \mathcal{E}Na_2CO_3 = M / 2 = 53$$



$$(1/4) \quad \mathcal{E}K_2Cr_2O_7 = M / 4 = 7,356$$

Калий дихроматнинг бир молекуласи 4 та бир зарядли хлор ионига эквивалент.



$$F_{\mathcal{E}(K_2Cr_2O_7)} = 1/6 \quad F_{\mathcal{E}(I_2)} = \frac{1}{2}$$

Шундай қилиб, грамм – эквивалент ўзгармас катталик бўлмай, реакция характериға боғлиқ равишда ўзгариб туради. **Ишчи эритмалар** – тахлилланувчи эритмаларни титрлаб, уларни концентрациясини аниқлаш учун ишлатиладиган эритмалар – **титрант** ёки **ишчи эритма** дейилади. Ишчи эритманинг титри стандарт эритмаларнинг титри бўйича топилади.

Стандарт эритмалар – бошланғич моддани аналитик тарозида тортиб, ўлчов колбасида эритиб, эритманинг хажми колбанинг белгисига (мениск чизиғи) сув билан суюлтириб тайёрланади.

1. **Эритманинг титри қуйидаги формула билан ҳисобланади.**

$$T = \frac{a}{W} \text{ г/см}^3$$

a - эритилган модданинг массаси, г.

W - ўлчов колбасининг хажми, (мл ёки см^3).

2. **Ишчи ёки стандарт эритма тайёрлаш учун тортим миқдорини ҳисоблаш.**
$$a = \frac{\mathcal{E} \cdot N \cdot W}{1000}$$

a - модда массаси, г.

N - эритма нормаллиги, (г экв/л).

W - эритма хажми, (см^3).

$\mathcal{E}$ - грамм - эквивалент.

3. **Тортим бўйича эритманинг нормаллиги:**
$$N = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot W} \quad \text{г} \cdot \text{экв}$$

4. **Нормаллик бўйича титрни ҳисоблаш:**
$$T = \frac{\mathcal{E} \cdot N}{1000} \quad \text{г/см}^3$$

5. **Тузатиш коэффиценти:**
$$K = \frac{N_{\text{амал}}}{N_{\text{назар}}} \quad N_{\text{амал}} = K \cdot N_{\text{назар}} = K \cdot 0,1$$

Стандарт ва ишчи эритмалар – титри аниқ эритмалардир. Стандарт эритмалар бошланғич (стандарт) моддалардан тайёрланади. Стандарт моддаларга қўйилган талаблар:

1. Кимёвий тоза бўлиши керак.
2. Модданинг таркиби унинг формуласига тўла мос келиши лозим.
3. Модда куруқ ҳамда эритма ҳолда барқарор бўлиши.
4. Модданинг грамм - эквивалент қиймати мумкин қадар катта бўлиши лозим.

Эритмаларни тайёрлаш, стандартлаш. Тортимни ҳисоблаш формула сини келтириб чиқариш.

Оксалат кислотасининг 200см^3 $C_2 = 0,1$ н стандарт эритмасини тайёрлаш учун тортимни ҳисоблаш.

$$M_{H_2C_2O_4} \cdot 2H_2O = 126 \quad F_3 = \frac{1}{2} \quad \vartheta = \frac{M}{2} = 63$$

$$0,1 - 1000 \text{ см}^3 \text{ эритмада} \rightarrow 0,1 \cdot 63 \text{ г } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

$$200\text{см}^3 \rightarrow a \cdot \text{г}$$

$$a = \frac{\vartheta \cdot W \cdot N}{1000} = \frac{63 \cdot 200 \cdot 0,1}{1000} = 1,26 \text{ г}$$

Техник тарозида тортиб олинган 1,26 г кислота аналитик тарозида аниқ тортилиб, миқдоран 200 см^3 хажмли ўлчов колбасига ўтказилади. Тортим оз миқдордаги сув билан эритилиб, сўнг сувнинг хажми ўлчов колбасининг белгисигача етказилади. Кўпинча аниқ концентрацияли эритмалар тайёрлаш учун фиксоналлардан фойдаланилади. Фиксонал – модданинг миқдори аниқ бўлган кавшарланган ампуладан иборат. Ампуладаги модда 1 литрли ўлчов колбасига миқдоран ўтказилиб, эритилса фиксонал этикеткасида кўрсатилган концентрацияли эритмалар ҳосил бўлади. Стандарт модда талабларига жавоб бермайдиган моддалардан ишчи эритмалар тайёрланганда улардан аввал тахминий концентрацияли эритмалар тайёрланиб, стандарт эритма бўйича концентрацияси аниқланади.

14.5. Кислота – асос усулида титрлаш

Кислота асос усулида титрлаш нейтралланиш реакциясига асослангандир.



Кислота – асос усулида титрлаш ишлатилаётган титрант турига кўра 2 га бўлинади:

1. **Ацидиметрия** – титрант, кислота эритмалари (HCl , H_2SO_4).

2. **Алкалиметрия** – титрант, ишқор эритмалари (KOH , $NaOH$).

Кислота эритмалари бошланғич моддага қўйилган талабларга жавоб бермайди. Шунинг учун, ацидиметрияда кислоталарни $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ эритмалари бўйича стандартланади.

Алкалиметрия усулида ҳам ишқордан аниқ тортим бўйича эритма тайёрлаб бўлмайди, чунки ишқор ўзига атмосферадан намликни, карбонат ангидридни ютади. Шунинг учун ишқордан аввал тахминий концентрацияли эритмалар тайёрланиб, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ бўйича стандартланади.

Кислота – асос усулида титрлашнинг титрант, стандарт ва индикаторлари.

	Титрантлар	Стандартлар	Индикатор
Алкалиметрия	Ишқор эритмалари	Оксалат кислотаси ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)	Метилоранж фенолфталеин
Ацидиметрия	Кислота эритмалари	Сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Метилоранж, фенолфталеин

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 167-174 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 259-284 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. ч. II, 2003, с.68-137.

Таянч иборалар

1. *Титр* – бир миллилитр эритмадаги эриган модданинг массаси г/мл.
2. *Титрлаш* – эквивалент нукта намоён бўлгунча титрантни титрланувчи эритмага оз-оздан, аралаштириб қўшиб бориш амали.
3. *Эквивалент нукта* – титрланувчи эритмага титрантнинг эквивалент миқдори қўшилган лаҳзаси.
4. *Титрант* – миқдорий таҳлил учун ишлатиладиган аниқ концентрацияли ишчи эритма.
5. *Эквивалент моляр (эквимоляр)* – концентрация, (нормаллик) – Бир литр эритмадаги эриган моддани грамм эквивалент миқдори.
6. *Грамм эквивалент* – моддани бир грамм ион бир зарядли ионга, оксидланиш қайтарилиш реакцияларида эса олинган ёки берилган электронларнинг биттасига тенг кучли массаси.
7. *Эквивалент омили* – бир мол модда неча мол бир зарядли ионга (ёки электронга) тенг кучли эканлигини англатувчи нисбат ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \frac{1}{2}$; $\text{KMnO}_4 - \frac{1}{5}$).
8. *Стандарт* – аниқ концентрацияли эритма тайёрлашда ишлатиладиган, муайян талабларга жавоб берувчи, турғун таркибли, тоза модда.
9. *Стандартлаш* – стандарт эритма воситасида ишчи (титрант) эритма титри ёки нормаллигини аниқлаш.

15-маъруза
Индикаторлар. Кислота-асос титрлаши.
Титрлаш эгрилигини чизиш ва таҳлил қилиш

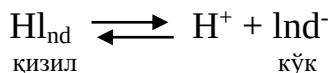
Режа:

1. Индикаторлар.
2. Индикаторларни ион, хромофор ва ион-хромофор назариялари.
3. Индикаторларни ранг ўзгартириш оралиғи.
4. Титрлаш эгриликлари.

15.1. Индикаторлар

Сизларга маълумки, нейтралланиш реакцияларида эритма рангида ўзгариш кузатилмайди. Эквивалент нуқтани аниқлаш учун индикаторлар ишлатилади.

Кислота – асос титрлаш индикаторлари деб, эритма рН нинг тор доирасида, ўз рангини ўзгартирувчи моддаларга айтилади. Буларга лакмус, фенолфталеин, метилоранж ва бошқалар киради. Ранг ўзгартириш рН оралиғи реакцияга киришувчи моддалар табиатига боғлиқ бўлади. Нейтралланиш усули индикаторлари кучсиз органик кислота ёки асос хоссасига эга бўлган, протонлашган (ионлашмаган) ва депротонлашган (ионлашган) ҳолатида турли рангга эга бўлган моддалардир. Лакмусни ионлашмагани қизил, ионлашгани кўк рангга бўлади.

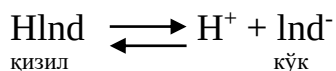


Иккала ҳолатда ҳам рангли индикаторлар икки рангли дейилади. Агар бир ҳолатдагина рангли бўлса, бундай индикаторларни бир рангли дейилади. Мисол учун фенолфталеин-кислотали муҳитда рангсиз, ишқорий муҳитда қизил рангга эга бўлади.

15.2. Индикатор ранги ўзгартиришини тушунтирувчи назариялар

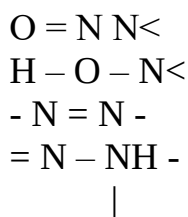
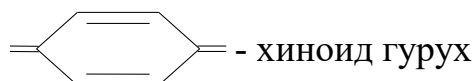
Индикаторларни рангини ўзгаришини тушунтирувчи, бир-бирини тўлдирадиган 2 та назария мавжуд.

1) Ион назариясига асосан ионлашган ва ионлашмаган ҳолатда индикатор ранги турлича бўлади.



2) Хромофор назарияси бўйича муҳитни, рН ни ўзгариши билан хромофор гуруҳини ҳосил бўлиши ёки ўзгариши ҳисобига индикатор молекуласи қурлишида ўзгариш юз беради.

Хромофорлар
(ранг ҳосил қилувчилар)



- N окси гуруҳ
 - гидроксам гуруҳ
 - азо гуруҳ
 - гидроазо гуруҳ

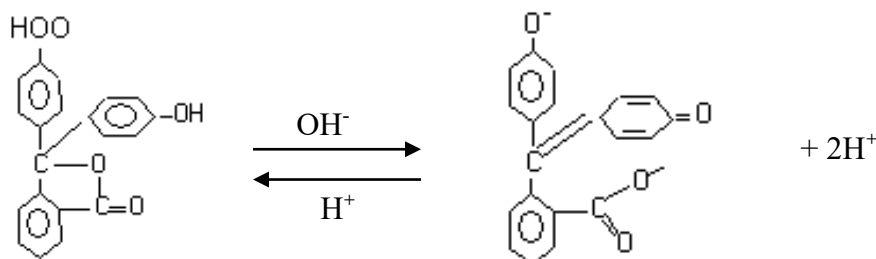
Ауксохромлар
(рангни кучайтирувчилар)

- NH_2 , - NR_3 гуруҳ

- OCH_3 ва бошқалар

Ҳозирги вақтда бу икки назария битта ион-хромофор назариясига бирлашган ва индикаторларни ранг ўзгариши, протолитик назарияси орқали тушунтирилади. Нейтралланиш усулида кўп ишлатиладиган иккита индикатор ҳақида батафсил тўхтаймиз.

1) Фенолфталеин 3-фенилметан индикаторлари туркумини вакилидир.

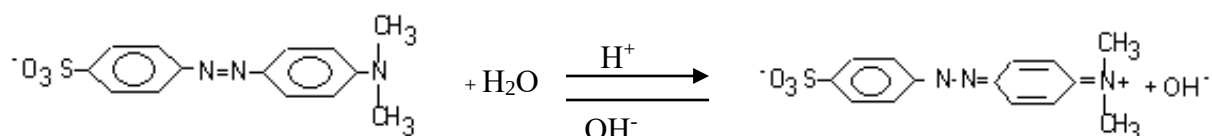


H_2Ind рангсиз $pH < 8$

Ind^{2-} кизил $pH > 9$

Фенолфталеин оқ кукун модда бўлиб, индикатор сифатида уни 50% спиртдаги 0,1% эритмаси ишлатилади.

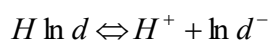
2). Метилоранж аъзо гуруҳи тутган индикаторлар туркумини вакилидир.



Ind^- сарик $pH > 4,4$

$HInd$ қизил $pH < 3,4$

Нейтрал, $pH > 4,4$ ва ишқорий муҳитда метилоранж протон йўқотган (депротонлашган) - шаклда, сарик рангда бўлади. Кислотали муҳитда метилоранж протонлашади ва хиноид шаклидаги хромофор гуриҳини ҳисобига қизил ранг ҳосил қилади. Эритмадаги водород ионлари концентрацияси ўзгариши билан мувозанат ўнгга ёки чапга силжийди.



15.3. Индикаторларни ранг ўзгартириш рН оралиғи

Индикатор рангини ўзгартиришига тўғри келадиган рН оралиқни, индикаторни ранг ўзгартиш оралиғи дейилади. Ҳар бир индикатор ўз рангини

ўзгартириш pH оралиғига эга ва у диссоциация (ионланиш катталиги) константасига боғлиқ.

$$H \ln d \rightleftharpoons H^+ + \ln d^-$$

$$K = \frac{[H^+][\ln d^-]}{[H \ln d]} \quad [H^+] = K \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \quad \text{тенгликни логарифмлаймиз}$$

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \quad \text{икки томонни } -1 \text{ га кўпайтирсак}$$

$$-\lg[H^+] = -\lg K - \lg \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \quad \text{ёки } pH = pK - \lg \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \quad \text{бўлади.}$$

Эквивалент нуктага яқин, муҳит кучсиз кислотали бўлади. Ионлашмаган ($H \ln d$) -90% ионлашгани ($\ln d^-$) -10% . Демак индикаторни ионлашмаган ҳолати $pH = pK - \lg \frac{90}{10} = pK - \lg 10 = pK - 1$ гача бўлади.

Индикатор рангини ионлашганини ионлашмаганидан миқдори 10 баравар кўп бўлганда сезамиз. ($\ln d^-$) 90% дан кўп ва ($H \ln d$) 10% дан кичик. Индикаторни ионлашган ҳолати $pH = pK - \lg \frac{10}{90} = pK - \lg 10^{-1} = pK + 1$ да кузатилади. Шундай қилиб индикатор рангини ўзгартириши $pH = pK \pm 1$ оралиғида бўлади.

Бу формула орқали исталган индикаторни pK си маълум бўлса, ранг ўзгартириш pH оралиғини ҳисоблаш мумкин.

Метил оранж $pK = 4$ $pH = 4 \pm 1$ қизил $3 > pH > 5$ сариқ.

Фенолфталеин $pK = 9$ $pH = 9 \pm 1$ рангсиз $8 > pH > 10$ қизил.

Индикаторни ($H \ln d$) ва ($\ln d^-$) ҳолати тенг бўлганда уни диссоциация константасига тўғри келган pH ни индикаторни титрлаш кўрсаткичи дейилади ва у pT ҳолида белгиланади. Фенолфталеин учун $pT=9$, метилоранж учун $pT=4$ га тенг.

15.4. Титрлаш эгрилиги

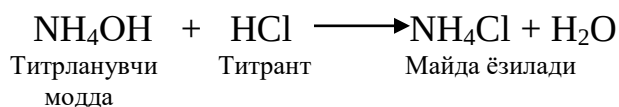
Кислота–асос титрлаш эгрилиги бу эритма pH ни аста-секин қўшилаётган титрант хажмига боғлиқ равишда ўзгариб боришини кўрсатувчи эгриликдир. Титрлаш эгрилигини чизиш, индикаторни тўғри танлаш учун зарур. Титрант ва титрланувчи моддага қараб 3 хил кислота-асос титрлаш турлари бор.

1. Кучли кислотани кучли асос билан титрлаш.

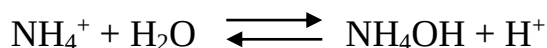
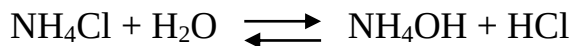


Ҳосил бўлган туз гидролизга учрамайди. Шунинг учун эквивалент нуктада муҳит нейтрал $pH=7$.

2. Кучсиз асосни кучли кислота билан титрлаш.

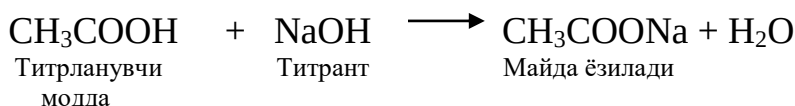


Ҳосил бўлган туз қисман гидролизланади.

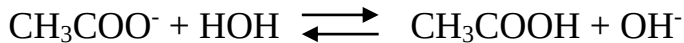
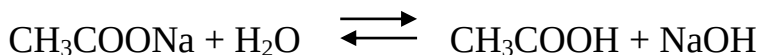


Муҳит кучсиз кислотали. pH еттидан кичик.

3. Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаш.



ҳосил бўлган туз қисман гидролизланади.



Муҳит кучсиз ишкорий. Кислота – асос титрлаш эгрилиги, бу эритма pH ни (ордината) қўшилаётган титрант ҳажмига (абсцисса) боғлиқлиги бўлиб, у иккита саволга жавоб беради:

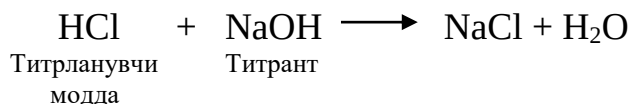
1. Моддани титриметрик таҳлил усулида аниқлаш мумкин ёки мумкин эмаслиги.

2. Агар мумкин бўлса, эквивалент нуктани аниқлаш учун қайси индикаторни қўллаш мумкинлиги.

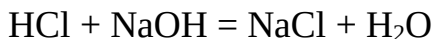
Титрлаш эгрилигини чиқариш учун титрланувчи эритма pH ни, кислота ва асосларни диссоциация константасидан келтириб чиқарилган формулалардан фойдаланилади.

Ҳисоблашларни соддалаштириш учун эритмаларнинг концентрациялари ўзаро тенг 0,1N ва титрлаш охиригача ҳажм доимий 20,00 мл деб қабул қиламиз. Бунда максимум 0,3 pH (lg2) хатолик йўл қўйилиб, уни эътиборга олмаслик мумкин.

1. Кучли кислотани кучли асос билан титрлаш эгрилигини чиқариш.



15.4.1. Кучли кислотани кучли асос билан титрлаш эгриси



0,1н 0,1н

1). Дастлабки ҳолат ишқор қўшилмаган $\text{NaOH} = 0$.

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

$$\text{Эквив нуктагача } C_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1 =$$

2). 50 мл NaOH

$$C_{\text{HCl}} = \frac{100 - 50}{150} \cdot 0,1 = 0,33 = 3,3 \cdot 10^{-2} \quad \text{pH} = 2 - \lg 3,3 = 1,5$$

3). 90 мл NaOH **pH = 2,3**

4). 99,98 мл NaOH **pH = 4,2**

5). Экв. нуктада мухит нейтрал **pH = 7,0**

Экв. нуктададан кейин

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} \cdot 0,1 \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{C_{\text{NaOH}}}$$

6). 100,1 мл NaOH қўшилганда

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{100,1 - 100}{100,1 + 100} = \frac{0,1}{200,1} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5} \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-9}} = 0,2 \cdot 10^{-9} = 0,2 \cdot 10^{-10}$$

ёки **pH = 9,7**

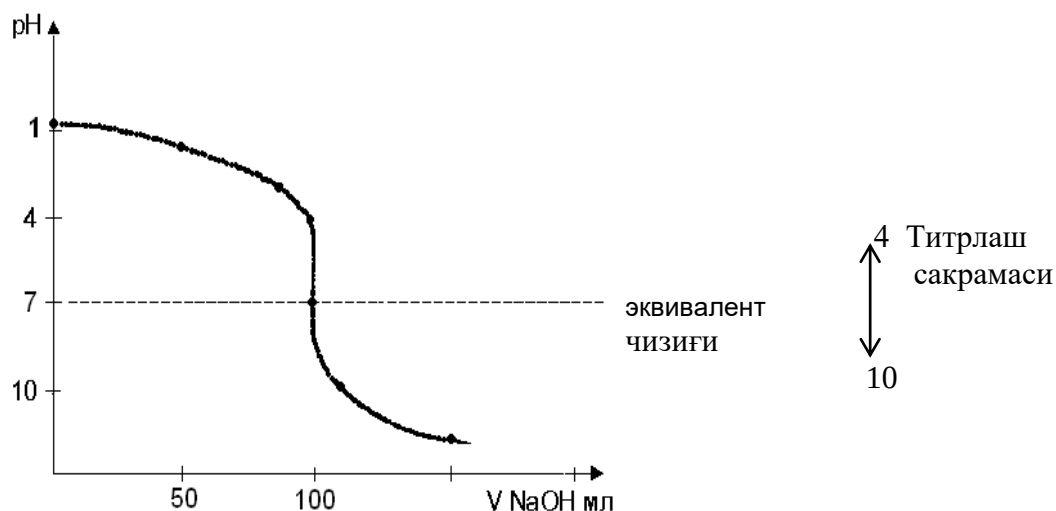
7). 110 мл NaOH қўшилганда

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{110 - 100 \cdot 0,1}{110 + 100} = \frac{10}{210} \cdot 0,1 = 0,047 \cdot 0,1 = 0,047 = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-3}} = 0,2 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 12 - \lg 2,1 = 12 - 0,3 = 11,7$$

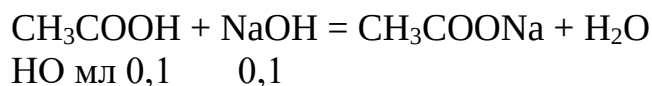
8). 150 мл NaOH қўшилганда **pH = 12,3**



Эквивалент нуктада титрланувчи эритманинг рН қийматини кескин ўзгариши **титрлаш сакрамаси дейилади**.

Кучли кислота кучли асос билан титрланганда титрлаш сакрамаси рН 4-10 орасида содир бўлади. Индикаторни ранг ўзгариш рН оралиғи итрлаш сакрамасига мос келиши шарт. Мазкур ҳолатда МО ва ФФ икксаласини ҳам қўллаш жоиз чунки иккаласи ҳам титрлаш сакрамаси чегарасида ўз рангини ўзгартиради.

15.4.1. Кучсиз кислотани ишқор билан титрлаш



1) Титрлашдан аввал колбада кучсиз кислота

$$pH = \frac{pK_k + pC_k}{2} = \frac{4,75 + 1}{2} = 2,87$$

2) 50, 90, 99, 98 мл NaOH қўшилганда эритмада буфер аралашма ҳосил бўлади. Ацетатли буфер эритманинг рН қиймати

$$pH = pK_k - \lg \frac{C_k}{C_{\text{туз}}} \quad \text{формула асосида ҳисобланади.}$$

50 мл NaOH қўшилганда

$$pH = 4,75 - \lg \frac{50}{50} = 4,75$$

3) 90 мл NaOH қўшилганда

$$pH = 4,75 - \lg \frac{10}{90} = 5,75$$

4) 99,98 мл

$$pH = 4,75 - \lg \frac{0,02}{99,98} = 8,4$$

5) Эквивалент нуктада эритмада 0,1моль CH_3COONa тузи хосил бўлади унинг pH қиймати

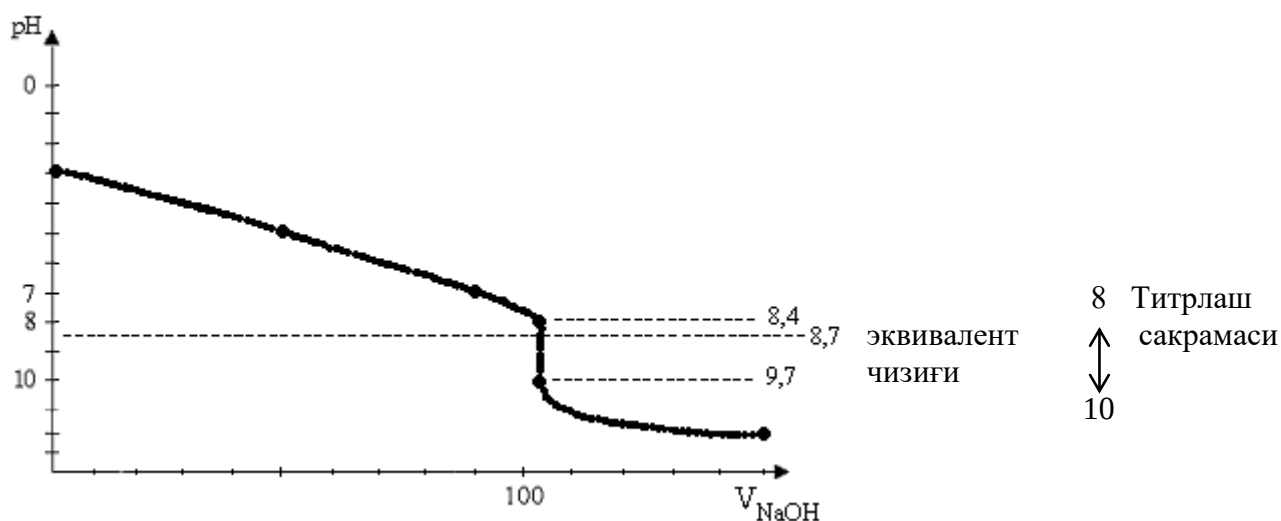
$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_k + \lg C_T) = 7 + \frac{1}{2}(4,75 + \lg 10^{-1}) = 8,87$$

6) Эквивалент нуктадан кейин

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot 0,1$$

7) 100,1 мл NaOH қўшилганда юқоридаги каби pH=9,7

8) 50 мл NaOH қўшилганда pH=12,3



Хулоса. Сирка кислота ишқор билан титрланганда титрлаш сакрамаси кучсиз ишқорий мухитда pH ~ 8-10 оралигида содир бўлади.

Кучсиз асос + кучли кислота билан титрланганда $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$ титрлаш сакрамаси кучсиз кислота мухитида pH 3-5 оралигида содир бўлади.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 174-179 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 299-318 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. ч. II, 2003, с.98-117.

Таянч иборалар

1. *Кислота-асосли титрлаш индикаторлари* – рНнинг тор оралиғида ўз рангини кескин ўзгартирувчи органик кислота ва асослар.
2. *Индикатор рангини* – ўзгаришини 2 сабаби: (ион ва хромофор назариялар).
3. *Индикатор ранги* – ўзгарадиган рН оралик $\Delta \text{pH}_{\text{Jnd}} = \text{pH}_{\text{Jnd}} \pm 1$.
4. *Кислота-асосли титрлаш эгрисини* уч хил тури.
5. *Кислота-асос титрлаш эгриси* – титрланувчи эритма рН қийматини (ординат ўқида) қўшилган титрант хажмидан боғлиқлик эгри чизиғи.
6. *Титрлаш сакрамаси* – титрлаш эгрисидаги рН қийматини эквивалент нукта яқинида кескин ўзгариши.

16-маъруза Индикатор хатолиги

Режа:

1. Титрлаш хатолиги.
2. Индикатор хатолиги турлари.
3. Водород хатолиги.
4. Гидроксил хатолиги.
5. Кислота хатолиги.
6. Асос хатолиги.

Титрлаш хатолигининг икки хил сабаби бор.

1) Эритма хажмини ўлчашдаги хатолик. Бу хатолик титрлашни нисбий хатолиги TX н.х. дейилади ва у бир томчи ортиқча тушган титрант ҳисобига ҳосил бўлади. Титрлашни нисбий хатолиги титрлашга сарф бўлган эритма хажмига ёки титрланувчи модда хажмига боғлиқ бўлади ва у тенг:

$$T.X_{н.х.} = \pm \frac{u \cdot 100}{v}$$

u - бир томчини хажми

v - титрланувчи эритма хажми

10 см³ титрланувчи эритма учун $T.X_{н.х.} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{10} = 0,4\%$ бўлса

20 см³ титрланувчи эритма учун $T.X_{н.х.} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{20} = 0,2\%$ бўлади

Демак титрлашни нисбий хатолигини камайтириш учун титрлашга 20,0 см³ дан кам эритма олмаслик керак.

2) **Индикатор хатолиги**, индикаторни титрлаш кўрсаткичини, эквивалент нуктада эритма рН га мос келмаслиги оқибатида вужудга келади. Натижада эритма кўпроқ титрланиб кетади ёки титрланмасдан қолади. Натижада титрлаш охирида оз миқдорда эркин кислота ёки асос ортиқча бўлиб қолади. Титрлаш охирида индикатор рангини ўзгартиришини, эквивалент нуктага мос келмаслиги натижасида вужудга келадиган хатоликни **индикатор хатолиги дейилади**.

16.2. Индикатор хатолиги турлари

Титрланувчи ва титрантни табиатига қараб индикатор хатолигини 4 хил тури бор. Титрлашни охириги нуктасида титрлаш колбасида:

- ортиқча кучли кислота бўлса, эритмада эркин водород ионлари бўлади. Буни водород ёки протон $TX_{(H^+)}$ хатолиги дейилади.
- ортиқча кучли асос бўлса, гидроксил $TX_{(OH^-)}$ хатолиги дейилади.

- ортиқча кучсиз кислота бўлса, у диссоциланмаган молекула (НА) шаклида бўлади. Буни кислота хатолиги $TX_{(НА)}$ дейилади.
- ортиқча кучсиз асос бўлса, у диссоциланмаган молекула (АОН) шаклида бўлади. Буни асос хатолиги $TX_{асос}$ дейилади.

16.3. Водород (протон) хатолиги

Фараз қилайлик индикаторнинг кўрсаткичи pT титрланаётган кучли кислотанинг нормаллиги N , унинг хажми V_1 мл ва титрлаш охирида эритманинг умумий хажми V_2 мл бўлсин. N нормаллик 1 мл эритма $N/1000$ грамм эквивалент кучли кислота ёки водород ионларини сақлайди. Шунда титрлашга хаммаси бўлиб $NV_1/1000$ грамм эквивалент кислота олинган ва унда шунча грамм ион водород бор. Энди қанча грамм ион водород титрланмай қалганини ҳисоблаймиз. Титрлаш pH қиймати индикаторнинг pT қийматига тенг бўлганда, (масалан метилоранж ишлатилса $pH=4$ да ёки ф-ф ишлатилса $pH=9$ да) тугалланади. Бунда $pH=4$ да $[H^+]=10^{-4}$ ёки $pH=9$ да $[H^+]=10^{-9}$ бўлиб, умумий ҳолда $[H^+]=10^{-pT}$ бўлади. Титрлаш тамом бўлгандан сўнг V_2 мл эритмадаги водород ионларининг грамм ион миқдори $10^{-pT}V_2/1000$ га тенг. Бу миқдор аниқланаётган водород хатолигини ташкил этади. Буни олинган водород ионлари миқдорига нисбатан процентларда ифодалаш мумкин.

$$\frac{N \cdot V_1}{1000} \text{-----} 100\%$$

$$\frac{10^{-pT} \cdot V_2}{1000} \text{-----} TX_{(H^+)}$$

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N \cdot V_1}$$

$TX_{(H^+)}$ - водород хатоси, процент

Индикатор хатолигини ҳисоблаш индикаторни тўғри танлашга ва индикатор хатолигини камайишига олиб келади.

1-масала. 0,1 N HCl ни 0,1 N NaOH билан метил оранж иштирокида титрлашдаги индикатор хатолиги қанча бўлади?

Ечиш: Мисолда индикатор хатолигини қайси турини ҳисоблашимиз кераклигини аниқлаб оламиз. Бу мисолда эквивалент нуқта $pH=7$ га тўғри келади. Метил оранж индикатори қўлланилганда титрлаш $pH=4$ да тугайди. Демак, титрлаш тугаганда эритмада ортиқча кучли кислота бўлади. Кислота кучли бўлгани учун у водород хатолигини келтириб чиқаради. Иккала эритмани нормаллиги бир хил бўлгани учун реакцияга бир хил хажмдаги эритма сарф бўлади. Демак, титрлаш охирида колбадаги эритма хажми икки баравар ошади. $V_2 = 2V_1$

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = -0,2\%$$

Бу ерда текширилаётган кислота эритаси тўла титрлашмагани учун минус белгиси қўйилади.

Бу хатолик, титриметрик таҳлил хатолигидан катта эмас аммо, титрлаш кўрсаткичи эквивалент нуктага яқин бўлган, масалан, метил қизил $pT=5$ индикаторини қўллаш титрлаш хатолигини 10 марта камайтиради.

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-5} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 2 \cdot 100}{0,1} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{+1} = 2 \cdot 10^{-2} = -0,02\%$$

16.4. Гидроксил хатолиги

V_1 хажм, N нормал кучли ишқорни кучли кислота билан титрлаш охирида эритма хажми V_2 бўлади.

Титрлаш учун $\frac{N \cdot V_1}{1000}$ грамм эквивалент кучли ишқор олинди, Титрлаш $pH=pT$ бўлганда, $pOH=14-pT$ да тугайди. Демак, титрлаш тугаганда титрланмасдан қолган гидроксил ионлари концентрацияси $(OH^-)=10^{-(14-pT)}$ ва V_2 хажмдаги OH^- ионларини грамм ион миқдори $\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000}$ га тенг бўлади.

Бошидаги гидроксил ионларини грамм эквивалент миқдори 100% бўлса, титрлаш охирида титрлашни гидроксил хатоси $TX_{[OH]}$ қанча бўлишини қуйидаги формула орқали ҳисоблаймиз.

$$\frac{N \cdot V_1}{1000} - - - - - 100\%$$

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000} - - - - - TX_{[OH]} \quad TX_{(OH)} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N \cdot V_1}$$

2-масала. 0,1 N хлорид кислотани фенолфталеин индикатори иштирокида, 0,1 N NaOH билан титрлашдаги индикатор хатолигини ҳисобланг.

Ечиш: $pT_{фф}=9$ демак, титрлаш охирида эритмада ортиқча гидроксил ионлари бўлади. Шунинг учун гидроксил хатолиги вужудга келади.

$$TX_{(OH^-)} = \frac{10^{-(14-9)} 2V_1 \cdot 100}{0,01 \cdot V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 100 \cdot 2}{10^{-1}} = 2 \cdot 10^{-2} = +0,02\%$$

Хулоса шуки бу титрлаш учун фенолфталеин ишлатиш мумкин.

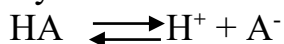
3-масала. 0,01 N хлорид кислотасини метилоранж индикатори иштирокида 0,01 N NaOH билан титрлашдаги индикатор хатолигини ҳисобланг.

$$TX_{[H]} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,01 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = -2\%$$

титрлашни индикатор хатолиги жуда катта. Шунинг учун бу титрлашда метил оранж индикаторини қўллаб бўлмайди.

16.5. Кислота хатоси

Кучсиз кислота НА ни мувозанат константасини ёзамиз.



$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{буни қуйидагича ўзгартсак:}$$

$$\frac{K}{[H^+]} = \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K} \quad \text{бўлади.}$$

НА кучсиз кислота бўлгани учун $[HA] = C_K$ ва $[A^-] = C_{\text{муз}}$ бўлиб, диссоциланмаган молекулалар концентрацияси эркин кислотани умумий концентрациясига тенг. $[A^-]$ - титрлашда ҳосил бўлган тузни концентрациясига тенг. Тузни ҳар бир грамм молекуласи бир грамм молекула кислотани нейтралланиши натижасида ҳосил бўлади. Шунинг учун кислотани, титрланмаган қисмини титрланган қисмига нисбати ҳолида олиб, уни кислота хатолигини ўлчови деб белгилаш мумкин. Эритма рангини ўзгаришидаги водород ионлари концентрацияси индикаторни титрлаш кўрсаткичи орқали белгиланади. $[H^+] = 10^{-pT}$. Кучсиз кислотани диссоциация константа сини $K = 10^{-pK}$ деб ёзиш мумкин.

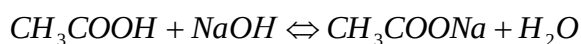
Қийматларни юқоридаги формулага қўйилса:

$$TX_{\text{кислота}} = \frac{(\text{титрланмас дан қолган кислота})}{(\text{титрланган кислота})} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}}$$

$$TX_{\text{кислота}} = 10^{pK - pT}$$

Титрлашни индикатор хатоси 0,1% дан ошмаслиги учун титрланмай қолган кислота миқдори $[HA]$ титрланган кислотани 0,001 қисмидан кам бўлиши керак. $pT > pK + 3$. Индикаторни титрлаш кўрсаткичи, кучсиз кислотани диссоциация константасидан 3 даража катта бўлиши керак. Шундай қилиб, кислота хатоси бўлмаслиги учун индикаторни титрлаш кўрсаткичи pT , кислотани константа кўрсаткичидан уч birlikча кўп бўлиши керак. Масалан: сирка кислота сини pK си 4,73 бўлса, уни тўлиқ титрлаш учун $pT > 4,73 + 3$, $pT > 7,73$ бўлган индикатор танлаш керак. Бунинг учун $pT = 4$ бўлган метил оранж, $pT = 5,5$ метил қизил, $pT = 7$ бўлган лакмус ҳам тўғри келмайди. $pT = 9$ бўлган фенофталеин мос келади.

4-масала. 0,1 N CH_3COOH ни 0,1 N ишқор билан метил оранж индикатори иштирокида титрлашдаги индикатор хатосини ҳисобланг.



Ечиш: Хато ликни турини аниқлаш учун эквивалент нуқтадаги эритма pH ни аниқлаймиз. CH_3COONa тузи ҳосил бўлади ва pH қуйидаги формула билан ҳисобланади.

$$[H^+] = \frac{K_{\text{св}} \cdot K_K}{C_{\text{муз}}} \quad \text{ёки} \quad pH = 7 + \frac{pK_K + \lg C_{\text{муз}}}{2} \quad \text{реакцияда } 0,1 \text{ моль/л } CH_3COONa$$

ҳосил бўлади. Аммо реакция охирига келиб эритма хажми 2 баробар ошади.

$$pH = 7 + \frac{4,73}{2} + \frac{\lg 0,05}{2} = 8,72$$

Метилоранж иштирокида тирлаш, $pH=4$ да тугайди ва эритмада кучсиз кислота бўлиб, у кислота хатолигини вужудга келтиради.

$$TX_{[HA]} = 10^{+4,73-4} = 10^{0,73} \text{ ант } \lg 0,73 = 5,37 = 5,4$$

$$\text{Демак, } TX_{[HA]} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{5,4}{1} \quad 5,4+1=6,4$$

Умумий кислота миқдори 6,4 ----- 100%

Титрланмай қолгани 5,4 ----- X

$$TX_{\text{кислота}} = \frac{5,4 \cdot 100}{6,4} = -84\%$$

(-) белги эритмани 84% титрланмай қолганини кўрсатади. Хулоса сирка кислотасини метилоранж индикатори иштирокида титрлаш мумкин эмас экан. Худди шу хулосага қуйидаги тенгсизлик орқали ҳам келинади:

$pT > pK+3 > 4,73+3=7,73$ демак индикатор pT си 7,73 дан катта бўлиши керак.

5-масала. Олдинги масалани CH_3COOH ни фенолфталеин иштирокида титрланган хол учун ечинг. Эквивалент нуктада $pH=8,72$ бўлиб, фенолфталеин иштирокида титрлаш $pH=9$ да, яъни бир оз ўтказилиб юборилади. Титрант кучли асос бўлгани учун гидроксил хатоси содир бўлади.

$$TX_{(OH^-)} = \frac{10^{-(14-9)} 2V_1 \cdot 100}{0,01V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 2 \cdot 100}{10^{-1}} = 2^{10-3} \cdot 10^{+1} = 2 \cdot 10^{-2} = 0,02\%$$

Хулоса: Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлашда фенолфталеин индикаторини қўллаш мумкин.

16.6. Титрлашни асос хатоси



$$\frac{[OH^-]}{K} = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{\text{титрланмай қолган асос}}{\text{титрланган асос}} = \frac{C_{асос}}{C_{муз}}$$

$$TX_{асос} = \frac{C_{асос}}{C_{муз}} = \frac{[OH^-]}{K_a} = \frac{10^{-(14-pT)}}{K_a} \quad TX_{асос} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK}} = 10^{pK+pT-14}$$

$$TX_{асос} = 10^{pK+pT-14}$$

Танланган индикаторнинг pT қиймати ($11-pK_{ас}$)дан $pT < 11-pK$ индикатор хатолиги минимал қийматда бўлади.

Мисол. NH_4OH титрланганда ($pK=4,75$) қайси индикаторни ишлатиш мақсадга мувофиқ бўлади? Бунинг учун $pT < 11-pK$ формуладан фойдаланиб

$pT < 11 - 4,75 = 6,25$ $pT = 9$ ли фенолфталеин, $pT = 7$ лакмус ҳам мос келмаслигини $pT = 5,5$ бўлган метил қизил ёки $pT = 4$ бўлган метил оранж мос келишини аниқлаймиз.

6-масала. 0,1N NH_4OH ни 0,1 HCl билан титрлашдаги индикатор хатосини ҳисобланг.

а) Фенолфталеин ишлатилганда,

б) Метил оранж ишлатилганда.

Эквивалент нуқтадаги эритма pH ни ҳисоблаймиз.

$$pH = 7 - \frac{1}{2} (pK_{асос} + \lg C_{мьз}) = 7 - \frac{1}{2} (4,75 + \lg 0,05) = 5,28$$

Эквивалент нурта pH 5,28 бўлгани ҳолда фенолфталеин индикатори ишлатилганда титрлаш $pH = 9$ да тугайди ва шунинг учун эритмада кучсиз асос ортиқча бўлади.

$$TX_{(AOH)} = 10^{PK+PT-14} = 10^{4,75+9-14} = 10^{-0,25}$$

$$\lg TX_{(AOH)} = -0,25 = \bar{1},75$$

$$\text{antlg } \bar{1},75 = 0,56$$

$$\text{Демак } TX_{(AOH)} = \frac{C_{асос}}{C_{мьз}} = \frac{0,56}{1} \quad \text{Асоснинг умумий миқдори } 0,56 + 1 = 1,56$$

$$1,56 \text{ ----- } 100\%$$

$$0,56 \text{ ----- } \% \quad TX_{(AOH)} = \frac{0,56 \cdot 100}{1,56} = -36\%$$

Хулоса қилиб шуни айтиш керакки бу титрлаш учун фенолфталеин яроқсиз экан. Бу хулоса қуйидаги тенгсизликдан ҳам чиқади:

$$pT < 11 - pK = 11 - 4,75 = 6,25$$

Демак, титрлаш учун $pT < 6,25$ бўлган индикатор бўлиши шарт.

б) Метилоранж индикатори ($pT = 4$) ишлатилганда эквивалент нуқтада кучли кислота ортиқча бўлади ва водород хатолигига олиб келади. (Ортиқча титрланиб кетади).

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} V_2 \cdot 100}{N_1 V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-1} = +0,2\%$$

Хулоса қилсак, бу индикаторни ишлатиш мумкин.

Индикатор хатолигини ҳисоблаш, у ёки бу индикаторни титрлашда ишлатиш мумкин ёки мумкин эмаслигини аниқлашга хизмат қилади. Шароит бир хил бўлганда эквивалент нуқтага pT си яқин бўлган индикатор танланади.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 179-185 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 296-314 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. ч. II, 2003, с.119-128.

Таянч иборалар

1. *Нисбий хажмий хато* – эквивалент нуқтада отиқча қўшилиб кетган бир томчи титрант ҳисобига содир бўладиган хато.
2. *Индикатор хатолиги* – индикатор ранги ўзгарадиган pT_{Jnd} – қийматини эквивалент нуқта pH қийматига мос келмаслиги натижасида вужудга келадиган хатолик.
3. *Водород (протон) хатолиги* – титрлашни охириги нуқтасида титрланмай қолган, ёки ортиқча қўшилган титрант – **кучли кислота ҳисобига** содир бўлади.
4. *Гидроксил хатолик* – титрлашни охириги нуқтасида титрланмай қолган ёки ортиқча қўшилган **титрант ишқор ҳисобига** содир бўлади.
5. *Кислота хатолиги* – титрлашни охириги нуқтасида титрланмай қолган **кучсиз кислота** ҳисобига келиб чиқади.
6. *Асос хатолиги* – титрлашни охириги нуқтасида титрланмай қолган **кучсиз асос ҳисобига** келиб чиқади.

17-маъруза

Кислота – асосли титрлаш усулининг кимёвий таҳлилда қўлланиши. Алкалиметрия. Ацидометрия

Режа:

Титрлаш сакрамасини титрланувчи электролитнинг диссоция доимийсига боғлиқлиги.

Титрлаш сакрамасини титрланувчи ва титрант эритмалари концентрациясига боғлиқлиги.

Кўпнегизли кислота ва асосларни титрлаш.

Кислота – асос усулида титрлашнинг турлари.

а) Бевосита титрлаш.

б) Қолдикни титрлаш.

в) Махсулотни титрлаш.

17.1,2. Титрлаш сакрамасини титрланувчи модда диссоциация доимийси ва титрант концентрациясига боғлиқлиги

Маълумки (0,1н) кучли кислота ва асосларнинг титрлаш эгрисининг сакрамаси 4 билан 10 оралиғида бўлиб, 6 рН бирлигига ўзгаради. Сирка кислотасини титрлашда эса титрлаш сакрамаси рН 8 дан 10 гача бўлган оралиғида кузатилади. Бу иккала титрлаш сакрамаларини солиштирганда титрлаш сакрамаси катталигига титрланувчи модданинг диссоция константаси таъсири ёққол кўзатилади.

Хулоса: **Титрланувчи модданинг диссоция константаси камайиши билан титрлаш сакрамаси ҳам камайиб боради.**

Титрлаш эгрилигининг кўриниши аниқланувчи модда ва титрант концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади. Титрант билан аниқланувчи модда эритмалари концентрацияларининг тартибини кўрсатувчи катталик – титрлаш даражаси дейилади. Кучли кислота ва асосларни титрлашда, децинормал эритмаларда (0,1 н) титрлаш сакрамаси рН 4 дан 10 гача, миллинормал эритмаларда (0,001 Н) эса титрлаш сакрамаси рН 6,3 дан 7,7 гача ўзгаради. Титрланувчи модда билан титрантнинг концентрациясини камайиши яъни *титрлаш даражасини камайиши, титрлаш сакрамасини қисқаришига олиб келади.* Бу боғланиш титрланувчи эритманинг бошланғич рН қийматига боғлиқ бўлади. Масалан: Олинган НСl эритмасининг концентрацияси: 0,01 н НСl эритмасида рН=2 га тенг бўлади, 0,001 н да эса рН=3 га ва 0,0001н да рН=4 га тенг бўлади. Эритма рН қийматининг ошиб бориши, унга мос келувчи титрантларни қўлланишини тақозо этади. Масалан 100 см³ 0,001 н НСl эритмасини нейтраллаш учун 0,1 Н NaOH эритмаси ишлатилса ундан 1см³ қўшиш кифоя, бундай ҳолда таҳлил аниқлиги кам бўлади. Шунинг учун

титрлашда титрант концентрацияси билан титрланувчи модда концентрацияси тахминан тенг бўлган эритмалари ишлатилади.

Шундай қилиб, титрлаш даражаси камайиши билан титрлаш сақрамаси ҳам камаяди ва бу қўлланадиган индикаторлар диапазонининг қисқаришига олиб келади.

Бу шароитни эквивалент нуқтани аниқлашда ҳисобга олинади. Масалан титрлаш даражаси 0.001 н бўлганда титрлаш сақрамаси 6,3–7,7 оралиғида бўлади. Табиийки, бу ҳол учун $pT=7$ кўрсаткичли индикаторлар мос келади.

17.3. Кўп негизли кислота ва асосларни титрлаш

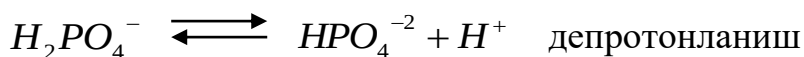
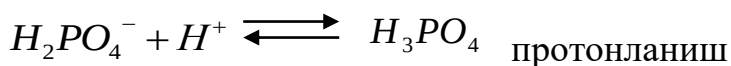
Кўпнегизли кислота ва асослар босқичма-босқич ионларга диссоцияланади. Ҳар бир босқични ионлашган бир негизли кислота ва асослар деб қараш мумкин. Масалан:



Ҳар бир босқич ўзининг ионлашиш доимийсига эга. Титрлаш бошида фосфат кислота бир негизли кислота деб тахмин қилиниб, унинг биринчи босқичидаги доимийси қийматидан келиб чиқиб, титрлаш бошидаги pH қийматини ҳисоблаш учун кучсиз кислота pH ни ҳисоблаш формуласидан фойдаланилади.

$$[H^+] = \sqrt{K_k \cdot C_k} \quad pH = \frac{pK_1 + pC_k}{2}$$

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ титрлашда эритмада дигидрофосфат ва ортофосфат кислоталарни аралашмаси, яъни буфер эритма ҳосил бўлади. Аввал 1 чи босқичда кислота нейтралланади, яъни дигидрофосфат ионига тўлиқ айланади. Ҳосил бўлган дигидрофосфат икки хил мувозанатда қатнашади.



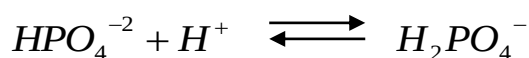
Дигидрофосфат иони протонланганда ортофосфат кислотасини, депротонланганда эса гидрофосфат ионини ҳосил қилади.

Шунинг учун кислотанинг 1 чи эквивалент нуқтасидаги pH қийматини ҳисоблашда, диссоциация доимийсининг 1 чи ва 2 чи босқич қийматлари ҳисобга олинади.

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}; \quad pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = \frac{9,36}{2} = 4,68$$

Биринчи сакраманинг эквивалент нуқтасида $pH=4,68$ бўлиб, ўнга метилоранж индикатори мос келади.

Титрлашни иккинчи босқич нуқтасининг pH қийматини ҳисоблашда қуйидаги мувозанатлар ҳисобга олинади:



$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} \quad pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,33}{2} = \frac{19,54}{2} = 9,77$$

pH қийматининг бундай катталигига фенолфталеин индикатори тўғри келади. Шундай қилиб, фосфат кислотани эритмасини титрлашни 1 чи эквивалент нуқтаси $pH=4,68$ гача олиб борилса, нейтраллаш учун 1 моль $NaOH$ эритмаси сарфланади. Бунда индикатор сифатида метилоранж қўллаш керак ($pT=4$). Титрлашни 2-чи эквивалент нуқтасигача ($pH=9,77$) олиб борилса, фосфат кислотасини нейтраллаш учун 2 моль $NaOH$ эритмаси сарфланади ва индикатор сифатида фенолфталеин ишлатилади ($pT=9$). Учинчи босқич диссоциация даражаси жуда кичик, бинобарин титрлашнинг учинчи босқич сакрамаси сезиларсиз бўлгани учун, уни илғаш мумкин эмас.

Шуни такидлаш зарурки, ионланиш доимийларининг фарқи 10000 мартадан зиёд бўлган ҳолдагина, кўпнегизли кислота ва асосларни титрлаш сакрамалари бир-биридан ажралиб кўринади.

Масалан оксалат кислотасининг иккала босқич диссоциация доимийларининг нисбати.

$$K = 5,52 \cdot 10^{-2} \quad K = 5,89 \cdot 10^{-5} \quad \frac{K_1}{K_2} = 1000$$

Ана шу нисбатни кичиклиги оқибатида титрлаш орасидаги иккита сакрама бир-биридан кескин ажралмайди. 1 чи босқичнинг эквивалент нуқтасидаги pH :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_b}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 7,7 \cdot 10^{-8} \quad pH = 7,11$$

$$\text{ёки } pH = 7 + \frac{1}{2}(PK_K + \lg C_T) = 7 + (1,12 - 1) = 7 + \frac{0,23}{2} = 7,11$$

2 чи босқичнинг эквивалент нуқтасидаги pH :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_6}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 2,45 \cdot 10^{-9} \quad pH = 8,61$$

Бундай вазиятда фенолфталеин индикаторидан фойдаланиб, титрлашни 2-чи эквивалент нуқтасигача олиб бориш мақсадга мувофиқдир.

17.3. Кислота- асос усулида титрлашни қўлланиши бевосита, қолдиқни, маҳсулотни титрлаш усуллари

Кислота- асос бўйича титрлашда, кўпчилик химиявий бирикмаларни, жумладан фармацевтик препаратларни миқдорини аниқлаш мумкин.

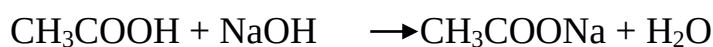
Бу усул билан қуйидаги аниқланувчи моддаларни грамм ёки процент миқдорлари аниқланиши мумкин:

Кучли ва кучсиз кислота ва асослар.

Кучсиз кислота ва асосларнинг нордон ва асосли тузлари.

Бевосита титрлаш усули.

Бу усулда титрланаётган аниқланувчи модда эритмасига тўғридан-тўғри, яъни бевосита титрант эритмаси қўшилади. Масалан: Сирка кислотасининг грамм миқдорини аниқлаш учун 0,1145 Н ишқор эритмасидан 20,5 см³ сарфланган бўлса, сирка кислотаси массасини қуйидагина ҳисобланади.



Сирка кислотасини грамм миқдори қуйидаги формула орқали ҳисобланилади.

$$g_A = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000 \cdot N_B \cdot V_B} \cdot \mathcal{E}_A$$

- аниқланувчи А моддани грамм миқдори
- аниқланувчи А моддани эквиваленти
- титрантнинг нормаллиги ва хажми.

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,1145 \cdot 20,50 \cdot 60,05}{1000} = 0,1410 \text{ гр}$$

$$20,5 \text{ см}^3 \text{ NaOH} \rightarrow 0,1410 \text{ гр}$$

$$1 \text{ см}^3 \rightarrow T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1 \cdot 0,1410}{20,50} = 0,006872 / \text{см}^3$$

Титрантнинг 1 см³ хажмига эквивалент бўлган аниқланувчи модданинг массаси **мувофиқлик титри** деб аталади.

Қатор эритмалардаги аниқланувчи модданинг массасини аниқлаш учун титрантнинг нормал концентрацияси ўрнида, унинг мувофиқлик титрини қўллаш қулайдир. Титрантни мувофиқлик, яъни аниқланувчи модда бўйича титри қуйидаги формула орқали ҳисобланади.

$$T_{\frac{A}{B}} = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B}{1000}$$

$\mathcal{E}_A$ - аниқланувчи моддани эквиваленти
 N_B - Титрантнинг нормаллиги

Мувофиқлик титрининг физик маъноси: - 1см^3 титрант эритмасига эквивалент бўлган аниқланувчи модданинг массаси. Мисол $0,1145\text{ N}_{\text{NaOH}}$ эритмасини сирка кислотаси бўйича титрини ҳисобланг.

$$T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{60 \cdot 0,1145}{1000} = \frac{6,87}{1000} = 0,006872 / \text{см}^3$$

Маъноси: 1см^3 $0,1145\text{ N}_{\text{NaOH}}$ эритмаси (эквивалент миқдордаги) – $0,00687\text{ г}$ CH_3COOH билан реакцияга киришади. Агар 1см^3 $0,1145\text{ N}_{\text{NaOH}}$ эритмасини $0,00687\text{ гр}$ сирка кислотасини титрлай олса унда ишқорнинг (V) хажми:

$$m\text{CH}_3\text{COOH} = T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Мувофиқлик титрини ютуғи шундаки, ҳисоблаш формуласи ихчамлашади.

Бунинг учун: мувофиқлик титрни сарф бўлган титрант хажмига кўпайтириш кифоя.

$$m_a = T_{\frac{B}{A}} \cdot V_B = \frac{\mathcal{E}_a \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

Кўпчилик фармакопея анализларининг ҳисоблаш формулаларида $0,1\text{ н}$ титрант эритмасининг қўлланиши назарда тутилган. Бунда ҳақиқий нормаллик назарий $0,1$ нормалikka тенг бўлмагани учун, ҳисоблашда тузатма коэффициентдан фойдаланилади.

$$K = \frac{N_{\text{хак}}}{N_{\text{назарий}}} \quad N_{\text{хак}} = K \cdot N_{\text{назарий}}; \quad m_a = \frac{KN_1 V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000} = K \cdot T_{B/A} \cdot V_B$$

Масалан: $0,1002\text{ N}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ эритмаси учун

$$K = \frac{0,1002}{0,1} = 1,002$$

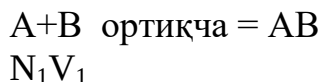
$$m_a = K \cdot T \cdot V \quad m_a = \frac{K \cdot 0,1 \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000}$$

3 мисол. Эритмадаги NaOH ни миқдорини аниқлашда $K=1,002$ бўлган H_2SO_4 эритмасидан $10,00\text{ см}^3$ сарф бўлади. Эритмадаги NaOH ни грамм миқдорини ҳисобланг?

$$m\text{NaOH} = \frac{\mathcal{E}_{\text{NaOH}} \cdot N \cdot V}{1000} = \frac{\mathcal{E}_{\text{NaOH}} \cdot K \cdot 0,1 \cdot V}{1000}$$

$$m\text{NaOH} = \frac{40 \cdot 0,1 \cdot 10 \cdot 1,002}{1000} = 0,04008\text{ гр}$$

Қолдикни титрлаш. Бу усулда икки хил титрант эритмаси қўлланилади. Аввал аниқланувчи эритмага ортиқча миқдорда биринчи титрант эритмаси қўшилади.

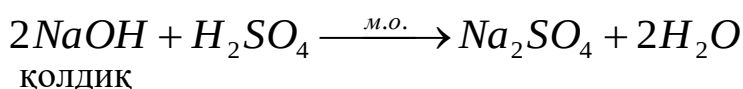
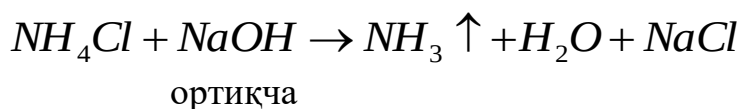


Титрланмай қолган титрантнинг қолдиғи (В) иккинчи титрант билан титрланади. $V_1 + V_2 = BV_2$

Қолдикни титрлаш усулида аниқланувчи моддани грамм миқдорини қўйидаги формула орқали ҳисобланади.

$$m_A = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \cdot \mathcal{E}_A}{1000}; \quad \%A = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \cdot \mathcal{E}_A \cdot 100}{1000 \cdot a}$$

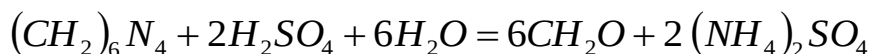
Масалан: Фармпрепарат таркибидаги NH_4Cl ни фоиз миқдорини аниқлаш. Бунинг учун туздан тортим олиб, уни 50-60 см³ сувда эритилади. Сўнгра эритма устига концентрацияси аниқ бўлган $NaOH$ эритмасидан ортиқча 40 см³ қўшилади ва эритма қиздирилади.



NH_3 тўлиқ йўқотилгандан кейин, ортиқча $NaOH$ эритмасини H_2SO_4 ни концентрацияси аниқ бўлган эритмаси билан титрланади. (инд.м.о.)

$$\%NH_4Cl = \mathcal{E}_{NH_4Cl} \left(\frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - N_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}}{1000 \cdot a} \right) \cdot 100$$

Бевосита титрлаш имкони бўлмаган ҳолатларда қолдикни титрлаш усули қўлланади. Масалан: уротропиннинг грамм миқдорини ҳисоблаш учун унинг эритмасига ортиқча миқдорда H_2SO_4 қўшилади. Кислотанинг қолдиғи эса $NaOH$ эритмаси билан титрлаб олинади.

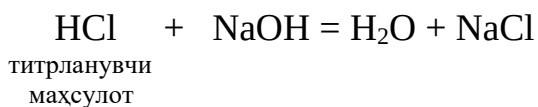
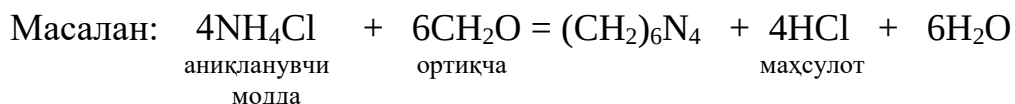


$$F_{\mathcal{E}} = 1/4$$

$$m(CH_2)_6N_4 = \frac{(N_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} - N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) \cdot \mathcal{E}(CH_2)_6N_4}{1000} \quad \mathcal{E}_{(CH_2)_6N_4} = \frac{мм}{4}$$

Ўринбосар бўйича маҳсулотни титрлаш.

Моҳияти: - Аниқланувчи модда эритмасига бирорта реагент қўшилади ва ҳосил бўлган маҳсулот кислота ёки ишқор билан титрланади.



Иш тартиби: NH_4Cl дан тортим олиб W хажми ўлчов колбада эритилади, сўнгра шу эритмада V аликвота хажм олиб 40 % ли фармалиндан 5см^3 қўшилади, бир неча минутдан сўнг бир томчи фенолфталеин қўшиб NaOH ни аниқ концентрацияли эритмаси билан эритма пушти рангга киргунча титрланади. Куруқ препарат таркибидаги NH_4Cl ни фоиз миқдори қўйидагича хисобланади.

$$\% \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{\mathcal{E}_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot V \cdot 100 \cdot W}{1000 \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

W - NH_4Cl (а) тортими эритилган ўлчов колбасини хажми.

a – W хажмли ўлчов колбада эритилган тортимнинг массаси.

$V_{\text{алк}}$ – W хажмли колбадаги эритмадан титрлаш учун олинган эритмани хажми.

N_{NaOH} V_{NaOH} – Сарфланган ишқор эритмасини хажми ва нормаллиги.

Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 174-185 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 318-333 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. ч. II, 2003, с.272-292.

Таянч иборалар

1. *Титрлаш сакрамаси* электролитнинг диссоциация даражаси камайган сари камая боради.
2. *Титрлаш сакрамаси* титрлаш даражаси (эритмалар концентрация) камайган сари камаяди.
3. *Қўп негизли кислоталар* алохида босқичлар бўйича титрланиши учун хар бир босқичнинг диссоциация доимийси кейингисидан тўрт тартибга фарқ қилмоғи керак.
4. *Бевосита титрлаш* – титранти аниқланувчи модда билан бевосита реакцияга киришади.
5. *Муофиқлик титри* – 1 см^3 (В) титрант аниқлай оладиган аниқланувчи (А) модданинг массаси.

6. *Титрнинг тузатма коэффициенти* – титрант нормаллигини унинг назарий (меёрий) нормаллиги (0.1) га нисбати.
7. *Қолдиқни титрлаш* – аниқланувчи (А) моддага ортиқча қўшилган биринчи титрант T_1 қолдиғини титрлаш.
8. *Маҳсулотни титрлаш* – аниқланувчи (А) моддага эквивалент миқдорда ҳосил бўлган маҳсулотни титрлаш.

18-маъруза
Оксидланиш–қайтарилиш усуллари бўйича
титрлаш. (Редоксиметрия). Реакцияга қўйиладиган талаблар.
Редоксиметрия усулларининг классификацияси

Режа:

1. Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларининг мувозанат доимийси. Мувозанат потенциали қийматига рН нинг таъсири.
2. Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларининг титриметрик анализда қўлланиши. Реакцияга қўйиладиган талаблар.
3. Редоксиметрик усулларнинг таснифи.

Титрлашни оксидланиш–қайтарилиш реакцияларига асосланган турлари - Редокси ёки **оксиредметрик титрлаш дейилади**. Бу усулда титрланувчи модда титрант билан оксидланиш–қайтарилиш реакциясига киришади. Агар титрант оксидловчи бўлса, уни оксидлаб титрлаш оксиредметрия, аксинча титрант қайтарувчи бўлса, уни қайтариб титрлаш редоксиметрия дейилади.

Стандарт потенциаллар қуйида кўрсатилган стандарт шароитда ўлчанади.

1. Оксидланган шаклни концентрацияси қайтарилган шакл концентрациясига тенг бўлиши керак.
2. Водород ионларининг концентрацияси 1 моль дм³ бўлиши керак.

Бошқа шароитларда редокс жуфтини потенциали Нернст тенгламаси бўйича ҳисобланилади ва редокс жуфтининг **мувозанат потенциали дейилади**.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[окс]}{[қайт]}$$

$$\ln \frac{RT}{F} = 0,0591g$$

R – Больцман доимийси

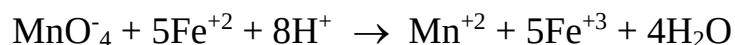
T – абсолют температура

F – фарадей сони

n – тенглаштирилган электронлар сони.

Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларини тезлиги ва йўналиши электр юритувчи куч – (Э.Ю.К)-нинг катталигига боғлиқ. Шунинг учун мувозанат потенциалининг қиймати оксидланиш–қайтарилиш реакциясининг Э.Ю.К га боғлиқ бўлади.

Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларининг мувозанат доимийсининг тенгламасини Э.Ю.К билан боғлиқлигини қуйидаги реакция мисолида келтириб чиқарамиз.



$$K = \frac{[\text{Mn}^{+2}][\text{Fe}^{+3}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{+2}]^5[\text{H}^+]^8}$$

Реакция давомиди перманганат ва Fe(II) иони концентрацияси камаяди, Mn(II) ва Fe⁺³ ионларини концентрацияси эса ошади. Бу эса мувозанат потенциални ўзгаришига олиб келади. Нерст тенгламасини мувозанат потенциалига қўллаймиз.

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

$$E_{\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

химиявий мувозанат қарор топганда

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}} = E_{\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}}$$

$$1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

$$1,51 - 0,77 = \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

$$E_{\text{окс}}^0 - E_{\text{кайт}}^0 = \frac{0,059}{5} \left[5 \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} - \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} \right]$$

$$E_{\text{окс}}^0 - E_{\text{кайт}}^0 = \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]^5[\text{MnO}_4^-]^5[\text{H}^+]^8} = \frac{0,059}{5} \lg K$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{окс}}^0 - E_{\text{ред}}^0) * n}{0,059} \quad \text{ёки} \quad K = 10^{\frac{(E_{\text{окс}}^0 - E_{\text{кайт}}^0) * n}{0,059}}$$

E_{окс}⁰ ва E_{кайт}⁰ оксидловчи ва қайт оравчи редокс жуфтларнинг стандарт потенциалли.

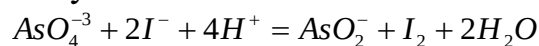
n – тенглаштирилган электронлар сони. Шундай қилиб, оксидланиш–қайтарилиш реакциясини электр юритувчи кучини билган холда мувозанат

доимийсини хисоблаш мумкин ва химиявий реакцияни тўлиқ бориши ёки бормаслигини башорат қилиш мумкин.

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77)5}{0,059} = 62,55 \quad K = 10^{62,55}$$

$$K = 3,55 \cdot 10^{62}$$

Мувозанат доимийси катта бўлгани учун реакция тез ва тўлиқ боради. Бошқа реакцияни мувозанат константасини хисоблаймиз.



$$\text{ЭЮК} = E^0_{\frac{\text{AsO}_4^{-3}}{\text{AsO}_2^-}} - E^0_{\frac{\text{I}_2}{2\text{I}^-}} = 0,56 - 0,54 = 0,02$$

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{окс}} - E^0_{\text{кайм}}) \cdot n}{0,059} = \frac{(0,56 - 0,54) \cdot 2}{0,059} = 0,86$$

$$K = 10^{0,86} \quad \text{ёки } K = 7,24$$

Реакцияда ҳосил бўлган маҳсулот йиғиндиси $7,24 + 1 = 8,24$ бўлиб, бунда реакциянинг фоиз миқдори қуйидагини ташкил этади.

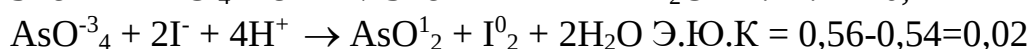
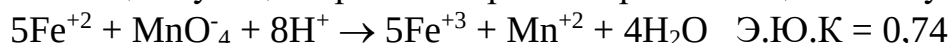
$$8,24 \text{ --- } 100$$

$$7,24 \text{ --- } 88\%$$

Мувозанат константаси бу реакцияда $10^{0,86}$ га тенг бўлади ва реакциянинг бориши 88% ни ташкил этади. Бу реакция қайтар реакция бўлиб, титриметрик анализда қўлланилмайди. Хозирги вақтда 90000 дан ортиқ оксидланиш–қайтарилиш реакциялари маълум. Лекин миқдорий анализда бу реакцияларнинг ҳаммаси ҳам қўлланавермайди. Улар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак.

18.2. Редоксиметрик реакцияларга қўйилган талаблар

1. Реакция тўлиқ охиригача бориши керак яъни қайтмас бўлиши керак.



2. Реакция тез бориши керак.

Бунинг учун Э.Ю.К 0,4 вольтдан, мувозанат доимийси эса 10^8 м/л дан катта бўлиши керак. 2 чи реакция жуда секин боради, чунки Э.Ю.К = 0,02 га тенг.

3. Аниқ таркибли реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши керак.

4. Эквивалент нуқтани аниқлаш учун индикатор бўлиши керак.

5. Титрант фақат аниқланучи модда билан реакцияга киришиши керак.

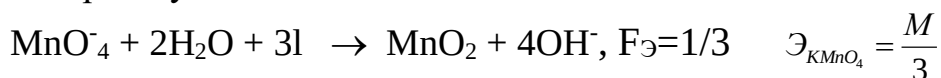
Миқдорий таҳлилда мувозанат доимийси 10^8 дан катта бўлган реакциялар қўлланилади. Реакцияда мувозанат доимийси кичик (масалан арсенат ионининг иод билан реакцияга киришиши) бўлиши реакциянинг охирига бормаслигини

кўрсатади ва унга хар-хил факторлар таъсир кўрсатади. (ион кучи, рН, температура).

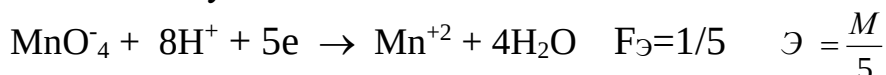
Секин кечадиган реакцияларда (масалан $Mn(II)$ ни персульфат аммоний билан оксидлаш $K_M = 5 \cdot 10^{23}$) мувозанат доимийси катта бўлса ҳам, реакцияни олиб бориб бўлмайди. Бундай реакцияларни тезлаштириш учун иситилади ва катализатор қўлланилади. Масалан $KMnO_4$ нинг оксалат кислотаси билан реакцияси секин боради, уни тезлаштириш учун иситилади. Бунда MnO_4^- иони $Mn(II)$ гача қайтарилади ва марганец катиони реакцияни каталитик тезлаштиради.

Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларда эквивалент нуқтани аниқлаш ЭЮК нинг катталигига боғлиқ. Химиявий реакцияларда Э.Ю.К нинг қиймати 0,4 дан катта бўлиши керак, инструментал таҳлилда эса 0,2 в дан кам бўлмаслиги керак. Акс ҳолда реакция охиргача бормайди ёки эквивалент нуқтасида титрлаш сакрамасини аниқлаб бўлмайди. Редоксиметрияда титрантлар сифатида оксидловчи ва қайтарувчиларнинг эритмаларидан фойдаланилади. Улар шароитга қараб, реакцияга турлича киришадилар:

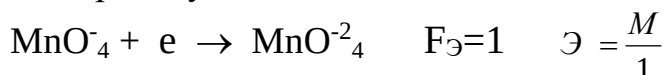
нейтрал мухитда



кислотали мухитда



ишқорий мухитда



Оксидловчи титрантнинг мувозанат потенциали реакцияда қайтарувчидан 0,4-0,5 в катта бўлсин. Стандарт модда сифатида редоксиметрияда $K_2Cr_2O_7$ эритмаси ишлатилади. Бу эритма стандарт моддалар талабига жавоб беради. Титрантнинг редокс жуфти потенциали реакциянинг рН мухитига боғлиқ. Ҳозирги вақтида 50 дан ортиқ оксидланиш–қайтарилиш усуллари ишлаб чиқилган.

18.3. Редоксиметрия усуллариининг таснифи

	Усуллар	Титрантлар	бошланғич моддалар
1.	Пермангометрия	Калий перманганат	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
2.	Йодометрия	Йод ва натрий тиосульфат	$K_2Cr_2O_7$
3.	Броматометрия	Калий бромат	$KBrO_3$
4.	Дихроматометрия	Калий дихромат	$K_2Cr_2O_7$
5.	Нитритометрия	Калий нитрит	KNO_2
6.	Цериметрия	Церий (IV)сульфат	$Na_2C_2O_4$

Оксидланиш–қайтарилиш бўйича титрлаш усуллариининг турлари.

1. Бевосита титрлаш: бу усулда реакциянинг Э.Ю.К си 0,4 в дан катта бўлиши керак. Бунда реакциянинг тез ва охиригача боришига эришилади.

Бевосита тирлаш усули орқали молекуляр иоди миқдорини титрант $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ билан аниқлаш мумкин.

2. Қолдиқни титрлаш: бу усулда оксидланиш–қайтарилиш реакциялари секинлик билан борса, қолдиқни титрлаш усулидан фойдаланилади.

Бунинг учун титрланувчи эритмага, ортиқча миқдорда титрантдан қўшилади ва маълум бир вақт ўтгач аниқланувчи моддага қўшилган титрант қолдиғи 2 чи титрант билан титрлаб олинади.

Оксидловчи + қайтарувчи = Реакция маҳсулоти

ортиқча T_1

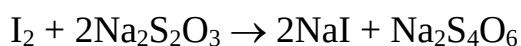
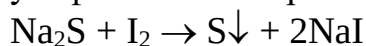
қайтарувчи + оксидловчи →

қолдиғи

T_1

T_2

Бундай усул масалан сульфит ва сульфидларни миқдорини аниқлашда қўлланилади. $\text{Na}_2 \text{S}$ эритмасига ортиқча миқдорда 1 чи титрант молекуляр иод эритмаси қўшилади, кейин эса қолдиқни 2 чи титрант эритмаси натрий тиосульфат билан титрлаб олинади.



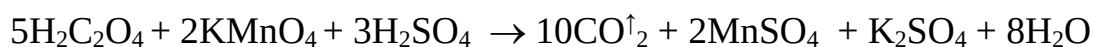
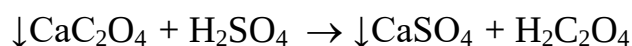
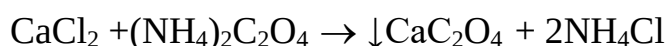
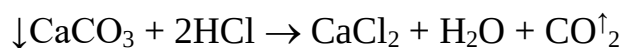
$$m_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{(N_{\text{I}_2} * V_{\text{I}_2} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) * \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}}}{1000}$$

3. Маҳсулотни титрлаш: бу усулда аниқланувчи моддага эквивалент миқдордаси реакция маҳсулотини титрлаб аниқланади.

Масалан: охакни анализ қилиш учун уни кислотада эритилади ва уни нейтраллаб туриб, $\text{Ca}(\text{II})$ ионини $\text{Ca C}_2 \text{O}_4$ холида чўктирилади. Чўкмани сульфат кислотаси билан ишланади.

Бунда оксалат кислотаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган оксалат кислотасининг миқдори $\text{Ca}(\text{II})$ ионига эквивалент ва у калий перманганат билан титрлаб олинади.

Реакция тенгламалари қуйидагича:



Адабиётлар

1. Файзуллаев О. “Аналитик кимё асослари”. Т., “А.Қодирий номли нашриёт”, 2003, 174-155 бет.
2. Миркомилова М. “Аналитик кимё”. Т., “Ўзбекистон”, 2001, 318-333 бет.
3. Харитонов Ю.Я. “Аналитическая химия. Аналитика”. М.ВШ. ч. II, 2003, с.272-292.

Таянч иборалар

1. *Редоксиметрия* – қайтарувчи титрант билан оксидловчини титрлаш.
2. *Оксиредметрия* – оксидловчи титрант билан қайтарувчини титрлаш.
3. *Оксидланиш-қайтарилиш – мувозанат потенциали* – стандарт шароитдан ташқари ҳолатлардаги оксидланиш-қайтарилиш потенциали, Нернст тенгламасида ҳисобланади.
4. *Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг электр юритувчи кучи (Э.Ю.К.)* – оксидловчи ва қайтарувчи редокс жуфтлар стандарт потенциалларининг фарқи $E_{ox}^0 - E_{red}^0$.
5. *Бевосита титрлаш* – титрант аниқланувчи модда билан бевосита яъни тўғридан тўғри реакцияга киришади.
6. *Қолдиқни титрлаш* – аниқланувчи модданинг эритмасига қўшилган ортиқча титрантнинг қолдиғи иккинчи титрант билан титрланади.
7. *Махсулотни титрлаш* – аниқланувчи (А) моддага эквивалент миқдорда ҳосил бўлган махсулотни титрлаш.