

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАОЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ФАРҒОНА ПОЛИТЕХНИТКА ИНСТИТУТИ

КИМЁ – ТЕХНОЛОГИЯ ФАКУЛТЕТИ

«Озик-овкат технологияси» кафедраси

«АНАЛИТИК КИМЁ»

фанидан

МАЪРУЗАЛАР МАТНИ



Фарғона – 2010

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАОЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ФАРҒОНА ПОЛИТЕХНИКА ИНСТИТУТИ

КИМЁ – ТЕХНОЛОГИЯ ФАКУЛТЕТИ

“Озиқ-овқат технологияси” кафедраси

АНАЛИТИК КИМЁ
фанидан

МАЪРУЗАЛАР МАТНИ

Фарғона политехника институти
Услубий Кенгаши томонидан
тасдиқланган _____даги
№ ____ мажлис баёни

Фарғона – 2010

ТАҚРИЗ

Аналитик кимё кимёвий анализнинг назарий асослари ва методларини ишлаб чиқадиган фандир. Аналитик кимёнинг амалий вазифаси моддаларнинг ёки улар аралашмаларининг таркибини аниқлашдан иборат. Анализ қилишда аввал модданинг сифат таркиби аниқланади, яъни у қандай элементлардан, элемент группаларидан ёки ионлардан таркиб топганлиги ҳақидаги масала ҳал қилинади, сўнгра модданинг миқдорий таркибини аниқлашга ўтилади, яъни шу модда топилган элементлар ёки ионлар қандай миқдорий нисбатларда эканлиги билиб олинади.

Модда таркибига қандай элемент ёки ионлар киришини топиш, аниқлаш сифат анализининг вазифасидир.

Текширилаётган модда таркибини ташкил этган элемент ёки ионлар миқдорини аниқлаш миқдорий анализнинг вазифасидир.

Тузувчи:

доц: Ў Рахматов.

Такризчи:

“ООТ” кафедраси мудири А.А.Намозов

№1 МАЪРУЗА

Кириш

Маъруза режаси.

1. Сифат анализини кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллари.
2. Аналитик кимё фанини ривожланиши.
3. қуруқ ва ҳўл ҳолатда текшириш.
4. Микро ва полимикро анализ. Реакцияларнинг сезгирлиги.
5. Гуруҳли ва ҳусусий реакциялар. Катионларни синфлаш.
6. 1- ва 2-гуруҳ катионлари.

Аналитик химия фани моддаларни таркибини сифат ва миқдор жиҳатдан ўрганадиган фандир. Шунинг учун у 2 қисмга бўлиб ўрганилади.

1. Сифат анализи.
2. Миқдорий анализ.

Сифат анализи курсида модданинг таркибини қайси анион ёки катион ташкил этганлиги ўрганиладиган бўлса, миқдорий анализ қисмида шу катион ва анионларни қандай миқдорда мавжудлиги топилади.

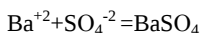
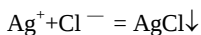
Иккала қисм бир-бири билан узвий боғланишда бўлади. Моддаларни анализ қилишда энг аввало сифат анализдаги усуллардан фойдаланилади.

Сифат анализи асосан уч хил анализ усулларидан иборат.

1. Тоза кимёвий анализ
2. Физик-кимёвий анализ
3. Физик анализ

Биз сизлар билан асосан кимёвий ва физик-кимёвий анализлар устида тўхталамиз. Кимёвий усул кимёвий реакциялар ёрдамида олиб бориладиган усулдир.

Мисол:



Нейтралланиш реакциялари:



Физик кимёвий анализ физик асбоблар билан физика қонунлари ёрдамида кимёвий реакциялар олиб бориладиган усулдир. Масалан:

Потенциометрик анализ
 Фотометрик анализ
 Кулонометрик анализ
 Хромотографик анализ
 Кондуктометрик анализ
 Полерографик анализ в.х.к

Физик асбобларда физик қонуниятлар билан олиб бориладиган усул - физик кимёвий усул дейилади. Физик кимёвий усул тўғрисида алоҳида танишиб ўтамыз. Анализ қилинаётган модда турли хил агрегат ҳолатида бўлиши мумкин (қаттиқ, суюқ, газ). Шунга мувофиқ равишда сифат анализи қуруқ ёки ҳўл ҳолат йўли билан аниқланади.

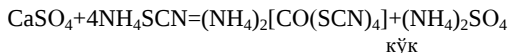
қуруқ усулига алангани бўяш усуллари ва пирохимик йўллар киради.

(Пирохимия рангли ойна олиш).

Элемент	Аланга ранги
Na	Сариқ
K	Сапсар
Ca	ғиштсимон қизил
Ba	Сарғич яшил
Cu	Оч зангори

1898 йили Ф.М. Фловицкий қаттиқ моддаларга қаттиқ реактивни ишқалаш йўли билан анализ қилиш йўли балан ҳам аниқлашни таклиф этди.

Мисол учун:



Бу чини идишчада иккаласи бир бири билан ишқаланса кўк рангли модда ҳосил бўлишини кўриш мумкин.

Аналитик кимё фанининг қисқача ривожланиш тарихи:

кадимда одамлар моддаларни оддий тажрибалар билан қаттиқлиги, таоми, мазаси, ҳидига қараб ажрата олганлар. қайта кристаллга тушириш, филтрлаш ҳайдаш каби усуллардан

фойдаланиб моддаларни тозалай олишган. Хатто IX-X асрларданоқ баози металллар, жумладан кумушни тозалигини аниқлаганлар. Биринчи маротаба кимёвий анализ терминини XVII асрнинг биринчи яримида инглиз олими Бойлр фанга киритган. Бундан ташқари у сулрфат ва хлорид кислоталарни индикатор сифатида табиий бўёқлардан фойдаланиб калций ва кумуш тузлари таосиридан уларни очиш реакцияларини ёзиб қолдирган. Аналитик кимё мустақил М. В. Ломоносов массалар таосири қонунни яратгандан сўнг алоҳида фан сифатида кириб келган ва кимёвий жараёнларда сифатий ва миқдорий ҳисоб китоблар олиб борилган.

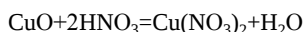
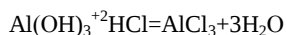
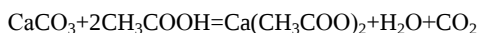
М.В. Ломоносовни замондоши Т. Ловиц кристалларни шакли билан уларни кимёвий таркиби орасидаги ўзаро боғлиқликни микрокристалопик анализ ёрдамида исботлаб берган. Француз олими Гей-Люссак биринчи маротаба хажмий анализ ёрдамида моддаларни миқдорини аниқлаган.

Немис олими Бунзен ва Крихгофни боғлиқ кўп илмий изланиши туфайли спектралр анализга асос солинган. XX аср бошида рус олими Цвет хроматографик анализга асос солган.

XX асрда аналитик кимё фанини ривожланишига Тананаев, Алимарин, Золотов деган олимлар катта ҳисса қўшишди. Ўзбекистонда аналитик кимё фанини ривожланишига акад. Ш. Т. Толипов раҳбарлигида Р.Х. Жиянбоева, А.М. Геворгян, Н. Бобоев, В.Ходиев, А.К. Жданов, Миркомилова каби олимлар катта ҳисса қўшганлар.

Бугунги кунда аналитик кимёсиз ишлаб чиқаришнинг бирорта ҳам соҳасини тасаввур этиб бўлмайди.

Лаборатория шароитида кўпчилик ишлар ҳўл усулда олиб борилади, яони эритмаларда фойдаланилади. Бунда энг аввало текширилаётган намуна эритма олига ўтказилади. Агар у сувда эримаса, бошқа эритувчи (органик эритувчиларда, кислоталарда) ларда эритилади. Кислоталар кимёвий реакцияга кириши натижасида улар эрувчан тузларга айланади.



Макро, полимикро, микро ва ултромикро анализ.

Макро методда аниқланаётган модда миқдори кўпроқ олинади. Мисол учун: 1-10 г қуруқ модда ёки 100-10 мл эритмаси олинади. Реакциялар одатдаги пробиркаларда олиб борилади.

Микро методда эса қуруқ моддадан 100-1000 мартаба олинади. (1мг қуруқ модда ёки 0.1 мл эритма). Реакциялар микрокристаллопик ёки шиша пластинкага томитиш усулларида олиб борилади.

Микрокристаллопик усулни 1798 йилда Т. Ловиц таклиф этган 1920 йилда Н. Тананаев томчи усулларни таклиф этган.

Макро ва микро анализ ўртасидаги оралик анализ тури полимикро анализ дейлади.

Полимикро анализда текшириладиган намуна 20-25 марта макро анализга нисбатан кам олинади. 50 мг атрофида қуруқ моддадан олинади. Полимикро анализ реактивларни ортикча сарфини камайтиради ва аниқлашни, бажаришни тезлаштиради.

Бундан ташқари ултромикро анализ, сублимикро анализ, субўлтромикро анализлар ҳам мавжуд. Бу усуллардан радио химияда ҳамда лабораторияларда изотоплар синтезини бажаришда фойдаланилади.

1955 йилда жаҳон тоза ва амалий химия иттифоқининг аналитик химия секциясида анализ методларини янги номенклатурасини таклиф этишган.

Анализ методларини классификацияси.

Одатдаги номи	Янги номи	Текшириладиган модда миқдори	
		г	Мл
Макро анализ	грамм метод	1-10	10 - 100
Полимикро анализ	сантиграмм- метод	0,05-0,5	1 - 10
Микро анализ	миллиграмм - метод	0,001 - 10	0,1 - 10
Ултромикро-анализ	микрограмм - метод	10 - 10	10 - 10

Субмикро анализ	нонограмм - метод	10 - 10	10 - 10
Субўлтрамикро анализ	пикограмм - метод	10	10

Анализ қилинаётган намунадаги миқдорига қараб туриб, макро ва микро компонентларга бўлинади.

0,01 % кўп бўлса макро кампонент.

0,01 % кам бўлса микро компонентлар ҳисобланади.

Аналитик реакцияларни олиб боришда аниқ бир шароитларга риоя қилиши керак. Агарда шароитга риоя қилинмаса, олиб борилган анализлар мақсадга мувофиқ бўлмайди.

Анализ қилинаётган эритмага қўйиладиган биринчи шарт бу эритма муҳитидир. Мисол учун кучли кислотали шароитда калций катионини $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ билан чўктириб бўлмайди. Чунки бу чўкма кислотада эриб кетади. NH_4OH эса сувда эрийди. Шу сабабли, кислотали муҳитда CaCO_3 ни олиб бўлмайди.

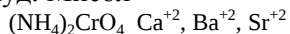
Иккинчи бир фактор температура. Кўпчилик аналитик реакцияларда совукда, баозилари эса хона температурасида олиб борилади. Ёки баози реакциялар совукда олиб борилади. Масалан:

Учинчи бир фактор эса концентрациядир.

Баози бир реакциялар ўта сезувчан бўлади. Озгина концентрацияда ҳам эритма чўкмага тушса бу реакция сезувчан реакциялар дейилади.

Катта концентрацияларда ёки чўкма сувда эриса бу реакциялар унча сезгир эмас ҳисобланади.

Сезувчанлик билан бир каторда реакцияларнинг спецификаси деган тушунча ҳам мавжуд. Реакциянинг спецификлиги деб бошқа ҳар қандай бегона ионлар орасида керакли ионни боғлайдиган реакцияларга айтилади. Масалан крахмални йод билан реакциясини ҳар доим қилиб кўриш мумкин. Кўпчилик реакцияларда селективлик яони танлаб таосир этиш каби реакциялари ҳам мавжуд. Мисол



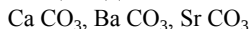
ни маолум миқдорлари билангина чўкма ҳосил қилади.

Ташқаридан бегона ионни кушилиши эса реакцияни сезгирлигини пасайтиради.

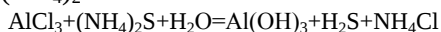
Баози холларда бир ионни аниқлашда иккинчи бегона ионни бўлиши анализни чикмаслигига олиб келади. Шунинг учун бегона ион боғловчи яони бегона ионни тутиб турувчи воситалар билан боғлаб қўйилади.

ГУРУҲЛИ ВА ҲУСУСИЙ РЕАКЦИЯЛАР.

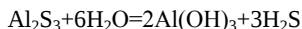
Мураккаб аралашмалар таркибидан ионларни ажратиб оладиган реагентлар гуруҳ реагентлари дейилади. Мисол Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} ионлари учун $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ гуруҳ реактиви ҳисобланади ва ок карбонатли чўкмалар ҳосил қилади.



III - гуруҳ учун $(\text{NH}_4)_2\text{S}$



Гидролиз туфайли Al_2S_3 ўрнига $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳосил бўлади.



Ag^+ , Pb^{+2} ва Hg^{+2} ионлари Cl^- ионлари билан оз эрувчан хлоридлар AgCl , PbCl_2 , HgCl_2 ҳосил қилади.

IY ва Y гуруҳ катионлари учун гуруҳ реактиви H_2S ҳисобланади.

Хар бир ионни чўктириш учун олиб бориладиган реакциялар ҳусусий реакциялар дейилади.

КАТИОНЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ.

I Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{+2}

II Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}

III Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , MO^{+2} , CO^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ,

IV 1 - ярим гр Ag^{+2} , Pb^{+2} , Hg_2^{+2}

гр. реагент

II- ярим гр.

Cu^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3}

HCl

H_2S

H_2S

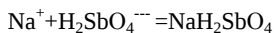
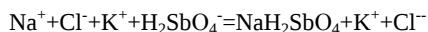
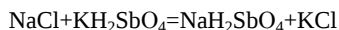
V, As^{+3} , As^{+5} , Sb^{+5} , Sn^{+2} , Sn^{+4}

гр-р ва Na_2S ёки H_2S

АНАЛИТИК ГУРУҲ КАТИОНЛАРИ.

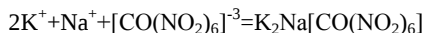
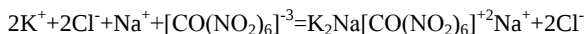
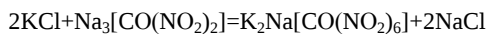
1- аналитик гуруҳ катионларига даврий системанинг 1-гуруҳ асосий гуруҳчасидаги элементларнинг ионлари киради. Бўлар натрий, калий, аммоний, магний ионлари киради. Бу ионларнинг барча тузлари сувда эрувчандир.

Натрий иони учун энг характерли реакциялар куйидагилардир:

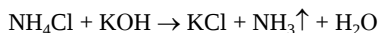


Оқ чўкмани ҳосил бўлиши намуна таркибида натрий иони борлигини кўрсатади.

Калий иони учун энг характерли реакция эса куйидагилардир:



Аммоний иони Несслер реактиви ёки ишқорлар ёрдамида олиб борилади.



Аммоний иони Несслер реактиви ёрдамида ишқорий муҳитда қизил қўнғир чўкма ҳосил бўлиши билан аниқланади.

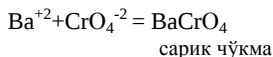


Катионларнинг иккинчи аналитик гуруҳига калций, барий, стронций ионлари киради. Бу металллар тузларининг кўпчилик қисми рангсиздир. Оксидларининг гидратлари эса эрийди ва кучли ишқор реакциясига эгадир.

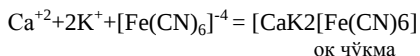
Бу гуруҳ ионлари учун аммоний карбонати группали реактив ҳисобланади. Бу реагент таосирида барча иккинчи гуруҳ катионлари чўкмага тушади.

Иккинчи гуруҳ катионларини сулрфатли, карбонатли, оксалатли бирикмалари сувда эримайди. Барий катионини хроматли бирикмаси ҳам сувда эримайди.

Барий катиони учун энг характерли реакция хромат иони билан барий хромат чўкмасини тушишидир.



Калрций катиони учун эса сарик қон тузи билан ўтказиладиган тажриба энг характерли ҳисобланади.



Бу реакциялардан ташқари 2-гуруҳ катионлари учун характерли бир неча хил хусусий реакциялар мавжуд бўлиб, улардан ҳам унумли фойдаланилади.

Назорат саволлари.

1. Аналитик химия нимани ўргатади? Унинг ўрганиш усулларини айтинг.
2. Аналитик химия қандай ривожланган ва унинг ривожланишига қайси олимлар ўз ҳиссаларини қўшганлар?
3. Макро, полимикро, микро ва ултрамикро анализлар ҳақида нималар биласиз?
4. Гуруҳли ва хусусий реакцияларга мисол келтиринг.
5. Катионлар классификацияси ва аналитик гуруҳ катионларининг хусусиятлари.
6. 1- ва 2- гуруҳ катионларига қайси металл ионлари киради?
7. 1- ва 2- гуруҳ катионларининг реагентлари.
8. Замонавий аналитик химия қандай бўлиши керак?
9. Катионлар ва реагентлар ўртасида вужудга келадиган муносабатни кўрсатинг.
10. Ёзган реакциянгизни изоҳланг.

**МАВЗУ: МАССАЛАР ТАОСИРИ ҚОНУНИ СИФАТИЙ
ТЕКШИРИШНИНГ АСОСИДИР. ЭРУВЧАНЛИК
КЎПАЙТМАСИ. КУЧЛИ ВА КУЧСИЗ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР.
рН НИ АНИҚЛАШ. БУФЕР ЭРИТМАЛАР.**

РЕЖА:

1. Массалар таосири қонуни
 - а) активланиш энергияси
 - б) химивий мувозанат
 - в) реакцияни мувозанат константаси
2. Массалар таосири қонунини қўллаш чегараси. Кучли ва кучсиз электролитлар.
3. Эрувчанлик кўпайтмаси.
4. рН ни аниқлаш.
5. Буфер эритмалар.

Таянч сўз ва иборалар.

Факторлар, буфер эритмалар, химиявий мувозанат, мувозанат константаси, Бекетов, Гулрдберг, Вааге, активланиш энергияси, кучли ва кучсиз электролитлар, эрувчанлик кўпайтмаси, рН, рНметрлар, компанентлар, гетероген система, гомоген система.

Химиявий реакцияларни тезлиги турли хил факторларга боғлиқ.

- а) реакцияга киришувчи реагентлар табиати

- б) температурага

- в) босимга

- г) катализаторга

Реакция тезлигига концентрацияни таосирини биринчи бўлиб Н.Н.Бекетов кўрсатиб берган. Массалар таосири қонунини Норвег олимлари Гулрдберг ва Вааге 1867 йилда ўрганиб уни фанга киритишган. ўзаро таосирлашаётган массаларни массаси химиявий реакция тезлигига тўғри пропорционал боғланган бўлади, яони реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига пропорционалдир.

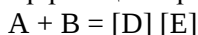
АКТИВЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ

Реакция актив молекулалар ҳисобига боради. Тинч ҳолатдаги молекулани актив ҳолатга ўтказиш активланиш дейилади. Активланиш зарур бўлган энергия активланиш энергияси дейилади.

Система химиявий ўзаро таосирлашувда бошланғич ҳолатдан актив ҳолатга ўтиши энергетик тўсиқлар орқали бўлади. Яони маолум бир энергияни олиб бўлгандан сўнг активланган ҳолатга ўтади.

ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ

кайтар реакциялар



Ушбу тенгламадаги туғри реакция тезлиги

$$v_1 = R_1 [A] [B]$$

туғри реакцияни пропорционллик коэффиценти бўлиб моддаларнинг табиатига боғлиқ кимёвий мувозанат қуйидагича бўлади

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

C, A ҳамда B моддаларнинг молляр концентрацияси.

КУЧЛИ ВА КУЧСИЗ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР.

Электролитлар 2 турга бўлинади:

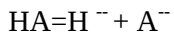
1. Кучли электролитлар
2. Кучсиз электролитлар.

Осон ионларга ажралувчи электролитлар кучли электролитлар ҳисобланиб, уларга нитрат, сулрфат, хлорид кислота, натрий, калий, литий гидро оксид ва кўпгина катионларнинг нитратли, хлоридли ва ацетатли тузлари киради. Улар эритмада тулик ионга диссоциаланган бўлади. Бу электролитлар эритмаларини анализ қилиш бир мунча осон бўлади. Чунки улар сувда катион ва анионларга ажралган бўлади.

Кучсиз электролитларни эритмада ионларга ажралиши кийиен бўлади. Шунинг учун бўларни диссоцияланиш даражаси ҳам кичик бўлади. Кучсиз электролитлар анализ қилинганда кўпроқ уларни

суюлтирилган эритмалари ишлатилади. Кучсиз кислоталардан протонларни ажралиб чиқиши анча кийин бўлади. Бўларга сирка, борат кислоталар мисол бўлади. Худди шунингдек аммоний металлларни оксидлари ва комплекслари, органик аминлар катионлари мисол бўлади.

Кислоталар учун диссоциация константаси қуйидагича бўлади:



$$K_{\text{кис.та}} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Асослар учун эса:

$$K_{\text{кис.та}} = \frac{[HA^+] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Бундан ташқари кучсиз электролитларга амфотер гидрооксидлар ва баози тузлар эритмалари ҳам мисол бўлади.

Тескари реакция тезлиги $V_2 = K_2[D][E]$ тенглама билан ифодаланади. Бошланғич А ва В моддаларни ўзаро таосирлашуви натижасида бу моддаларнинг концентрацияси камайиб боради, шу билан бир каторда Д ва Е моддаларнинг концентрациялари [Д] ва [Е] ортиб боради. Шунга мувофиқ равишда тескари реакцияни тезлиги ҳам ортиб боради. Шундай бир ҳолат келадикки туғри ва тескари реакциялар тезлиги бир-бирига тенглашади. Туғри ва тескари реакцияни бир-бирига тенг бўлган ҳолат химиявий мувозанат дейилади. Химиявий мувозанат ҳолати шундай ҳолатки, реакциянинг ўша температура ва босимда бошланғич ва охириги маҳсулотлари концентрациялари ҳам доимий бўлади. Яони қанча микдор Д ва Е модда ҳосил бўлиб, шунча микдори А ва В моддаларга парчаланади. Аммо химиявий мувозанат динамик яони ўзгарувчан бўлади. ўнгга ёки чапга силжиб туриши мумкин.

РЕАКЦИЯНИНГ МУВОЗАНАТ КОНСТАНТАСИ.

Химиявий мувозанат ҳолатида бўлади. Шунинг учун

$$K_1[A][B] = K_2[D][E]$$

Бундан

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]}$$

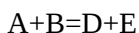
$$K = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]}$$

Химиявий мувозанат қарор топганда ҳосил бўлган маҳсулот концентрациясини бошланғич модда концентрациясига нисбати мувозанат константаси дейилади. Бу катталик фақат ўша реакцияни ўша температурасидагина ўзгармас бўлади. Температура озгина ортиши билан катталикни қиймати ҳам ўзгаради.

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

Температура ва босимга боғлиқ.

Агарда реакцияга киришувчи компонентлардан бирортасини концентрацияси ўзгарса ҳам мувозанат бузилади. Агарда температура ва босим ўзгармай бирорта компонентни концентрацияси ўзгарса ҳам мувозанат янги ҳолатда вужудга келади. Мувозанат константасидан фойдаланиб назарий жиҳатдан математик ҳисоблаб турли хил реакцияларни йуналишини айтиб бериш мумкин. Мисол:

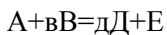


$$K=10^{-6}$$

Массалар таосирига мувофиқ

$$\frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]} = 10^{-6}$$

Бу шуни кўрсатадики реакция маҳсулотининг концентрацияси, кўпайтмаси. бошланғич маҳсулотлар концентрациялари кўпайтмасидан 1000000 марта кичиклигини кўрсатади. Мувозанат эса чапга силжиган бўлади. Агарда $K=10^6$ бўлса, аксинча бўлади. Ҳосил бўлган маҳсулотлар концентрацияси кўпайтмаси бошланғич модда концентрацияси кўпайтмасидан 1 000 000 марта кўп бўлади. Бунда реакция мувозанати унга силжиган бўлади.



реакцияни мувозанат константаси

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Коэффициент даражага кўтарилган бўлади.

Умумий ҳолатда қайтар реакциялар учун массалар таосири қонунини қуйидагича ифодалаш мумкин. қайтар реакцияларда мувозанат қарор топгандан сўнг ҳосил бўлган маҳсулотнинг тенг миқдорлардаги концентрациясини кўпайтмаси бошланғич маҳсулотларнинг тенг миқдордаги концентрациялари кўпайтмасига нисбати ўзгармас катталиқдир.

МАССАЛАР ТАОСИРИ ҚОНУНИНИ ҚўЛЛАШ ЧЕГАРАСИ.

Юқоридаги тенглама фақат идеал эритмалар учун қўлланилади. Кўпчилик ҳолатларда реал эритмалар идеал эритма қонунларидан четга чиқади. Шунинг учун массалар таосири қонуни қўлланилганда идеал ҳолатларга яқин натижалар олинади. Амалий мақсадлар учун бу миқдорлар деярли етарли бўлади. Реакцияга киришаётган моддалар оз ва 1 молекуляр моддалар ҳосил бўлишида массалар таосири қонунини қўллаш (кучсиз электролитларга) ҳақиқийсидан бир неча фоизга фарқ қилади.

Массалар таосири қонунини нозлектролитлар ва кучсиз электролитларни сувда суюлтирилган эритмаларига қўллаш мумкин. Барча кучли электролитлар.

ЭРУВЧАНЛИК КўПАЙТМАСИ

ўтган темаларада массалар таосири қонунини гамоген системаларга қўллашни кўриб чиқамиз. Анча мураккаб бўлган гетероген системалар (1 жинсли бўлмаган) мисол учун тўйинган эритмалар чўкмаси ҳам бўлиши мумкин. Тўйинган эритмалар ёки чўкмалар сиртидан бир биридан ажраган бўлади. Бу эса гетероген системада фазалар дейилади.

Чўкмага тушириш, чўкмадан алоҳида ионларни ажратиш ёки чўкмани ювиш, эритиш каби гетероген системаларда кўп аналитик операциялар бажарилади. Шунинг учун бўлар аналитик химияда

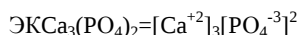
мухм ахамият касб этади. Мисол сифатида сувда оз эрувчини олайлик. Унинг кристалл панжараси ионларидан ташкил топган. Эриш пайтида сувнинг диполи туфайли кристаллар эритмага ўтади. Шу билан бир каторда тескари жараён ҳам содир бўлади ва барий сульфат чўкмага тушади. ионлари эритмада бир бири билан тўқнашиб барий сульфатни чўкмага тушишини тезлаштиради. Аста секин эриш жараёни пасаяди ва моддани чўкмага тушиши тезлашади. Охирида динамик мувозанат вужудга келади. Шундай қилиб, барий сульфатнинг тўйинган эритмаси вужудга келади.

$$V_1 = K_1$$

$$V_2 = K_2[Ba^{+2}][SO_4^{-2}]$$

$$t \text{ const } K_2 = \text{const бўлади}$$

Тўйинган эритмадаги ионлар концентрациясини ўзгартирганда ҳам ЭК const бўлиб қолаверади.



Мисол: N1 Барий сульфатни 25 °С даги эрувчанлиги 1 л да 0,00245 гр. Барий сульфатнинг эквивалентини топинг.

$$1 \text{ л. да } 0.00245 \text{ г ЭК}_{\text{BaSO}_4}$$

Моляр концентрация $C_{\text{BaSO}_4} = 0.00245 / 233,4 = 0.0000 / 0.5$
 мол/л = 1.05×10^{-5}

BaSO_4 ни дисс.

1 гр-ион Ba^{+2} ва 1 гр. ион SO_4^{-2}
 $[\text{Ba}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = 1 / 0.5 \times 10^{-5}$

бундан

$$\text{ЭК} = 1.05 \times 10^{-5} \times 1.05 \times 10^{-5} = 1.1 \times 10^{-10}$$

Мисол №.2

$$25^\circ\text{C да } \text{ЭК} = 1.1 \times 10^{-10}$$

барий сульфатни эрувчанлигини топинг.

Ечиш:

BaSO_4 ни эрувчанлиги X молекула BaSO_4 эритмага Ba^{+2} ва SO_4^{-2} ион/л ни беради.

$$\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = X_2 = 1.1 \times 10^{-10}$$

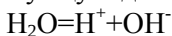
$$X = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ мол/л}$$

Агарда граммларда ифодалаш керак бўлса, барий сульфатни грамм молекулчр массасига кўпайтирамиз. ($Y=1\text{л}$)

$$y = 1.05 \times 10^{-5} \times 233.4 = 2.45 \times 10^{-2} \text{ г/л}$$

рН ни аниқлаш

Сув куйидагича диссоциацияланади:



H^+ ва OH^- ионлари электр токи ўтказиш оркали уларни концентрацияси аниқланганда уларда бир хил концентрация кузатилган.

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

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

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-7}$$

Агарда $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ г-ион/л

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ нейтрал}$$

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ кислотали}$$

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ ишқорли}$$

Амалиётда муҳит водород ионларини ўзи билан кўрсатилмай, балки водород кўрсаткич оркали ифодаланади.

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

Мисол: $[H^+] = 10^{-5}$ $pH = 5$
 $[H^+] = 10^{-9}$ $pH = 9$

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

$pH + pOH = 10^{-14}$

мисол $pH = 6.7$ $\{H^+\} = ?$

ечиш.

$\lg[H^+] = -6.7 = 7.3$

$[H^+] = 2 \times 10^{-7}$

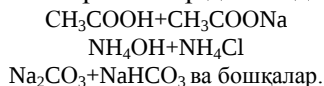
pH эритмани узида анализ килаётган пайтда ҳам топишимиз керак. Буни индикаторлар ёрдамида амага ошириш мумкин. (универсал индикатор). Ҳамда pH метрлар ёрдамида аниқлаш мумкин.

БУФЕР ЭРИТМАЛАР

Шундай бир эритмалар бўладики уларни кушиш билан ионлари концентрацияси ўзгармай қолади. Мисол учун электролитик 10 марта суюлтирадиган бўлсак, аралашмадаги компонентлар миқдори концентрацияси 10 марта камайиши мумкин. Аммо ионлари концентрацияси ўзгармай қолади. Бази электролитлар ҳоссаларида

ионлари концентрацияси суюлтирилган билан ўзгармай қолаверади. Хаттоки унга кучли кислота ёки кучли асосни озгина миқдори ҳам таосир кўрсатмайди яъни Буфер таосирга эга бўлади.

Таркибида бир вақтни ўзида кучсиз кислота ёки уни тузи, қандайдир кучсиз асос ёки уни тузини тутган Буфер таосирга эга бўлган эритмалар БУФЕР эритмалар дейилади. Мисол:



Буфер эритмалар турли хил РН қийматларида тайерланади.

Назорат учун саволлар.

1. Массалар таосири қонунининг аналитик химиядаги ўрни.
2. Эрувчанлик кўпайтмаси. рНни аниқлаш.
3. Кучли ва кучсиз электролитларга қайси бирикмалар киради?
4. Активланиш энергияси деганда нимани тушунаси?
5. Химиявий мувозанат ҳақида тушунчангиз.
6. Химиявий реакциялар тезлигига таосир этувчи факторларни санаб беринг ва уларнинг таосирини изоҳланг.
7. Реакциянинг мувозанат константаси.
8. қандай эритмалар буфер эритмалар дейилади?
9. Массалар таосири қонунини қўллаш чегараси ҳақида гапириб беринг.
10. Олган билимингиздан қониқдингизми? қушимча адабиётлардан фойдаланиб, билимингизни бойитинг.

№ 3 МАОРУЗА

МАВЗУ: ОКСИДЛАНИШ ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ АНАЛИЗДАГИ РОЛИ. НОРМАЛ ВОДОРОД ВА ОКСИДЛАНИШ- ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛИ. АМФОТЕРЛИК. ТУЗЛАР ГИДРОЛИЗИ. 2-3 ГУРУҲ КАТИОНЛАРИ ТАВСИФИ.

МАОРУЗА РЕЖАСИ.

1. Оксидланиш-қайтарилиш химиявий анализнинг бир усули.
2. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йуналтириш.
3. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари.
4. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари катталиклари, шароитларни бораётган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига боғлиқдиги.
5. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалларини ҳисоблаш.
6. Амфотерлик.
7. Тузлар гидролизи
8. 2-3 гуруҳ катионлари тавсифи.

Таянч сўз ва иборалар.

Оксидловчи, қайтарувчи, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари, Михайленко, Писаржевий, диспропорцияланиш, сифон, нормал водород потенциал, амфотерлик, тузлар гидролизи, молекуляр тенглама, ионли тенглама, диссоциация, катион, анион, Жоул, Фарадей сони, абсолют температура, Кулон, константа, диффузия, адсорбция.

Оксидланиш-қайтарилиш химиявий анализнинг алоҳида бир усулидир ва аналитик амалиётда кенг микесда қўлланилади. Шунинг учун ҳам оксидланиш-қайтарилиш жараёнларини назарий асосларини билиш аналитик учун муҳим аҳамиятга эгадир. Бу соҳада Я.И.Михайленко ва Л.В. Писаржевийлар катта илмий ишлар олиб боришган.

Агар эсга оладиган бўлсак бу электрон (атом. ион. молекула) йуқотиш қайтарилиш эса электрон қабул қилишдир. Аксинча электрон қабул қилиб олган модда оксидловчи, бергани эса қайтарувчи ҳисобланади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини бир-биридан ажратиб бўлмайди. Шунинг учун ҳам бўлар биргаликда оксидланиш-қайтарилиш реакциялари дейилади.

Аналитик лабораторияларда оксидловчи сифатида хромли ва бромли сув

KClO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , NaClO , MnO_2 , NaBiO_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3 , Na BrO_3

ва зар суvidан фойдаланилади. Бундан ташқари ионларидан ҳам фойдаланилади. қайтарувчилар сифатида металл холидаги рух, темир, алрүминий, водород перроксиди, калай (II) хлорид, водород сулрфид, сулрфит, натрий сулрфит каби моддалар ҳамда Fe^{+2} , Ni^{+2} каби ионлардан фойдаланилади.

ДИСПРОПОРЦИОНАЛЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ.

(ўз ўзидан оксидланиш ва ўз ўзидан қайтарилиш)

Мисол: а) $2\text{HNO}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{I}_2$

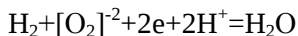
в) $2\text{KNO}_2 + 5\text{HNO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

а) реакцияда натрит кислота оксидловчи, в) реакцияда эса қайтарувчи бўлмоқда.

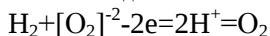
Модда ҳам оксидловчи ҳам қайтарувчи хоссага эга бўлса уз узидан оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига мойил бўлади. Бундай реакцияларга кўпчилик моддалар мойил бўлади. Водород перроксиддан аналитик химияда кенг куламда унинг оксидланиш қайтарилиш реакцияларидан кенг фойдаланилади.

Тузилиши $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ($\text{H}_2[\text{O}_2]^{-}$)

Водород перроксидда ҳам оксидловчи ҳам қайтарувчи хусусият мавжуд.



оксидловчи.



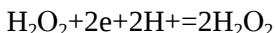
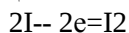
қайтарувчи

қайтарувчилар билан реакцияга кришганда оксидловчи сифатида қайтарилади.

а) Кислотали шароитда

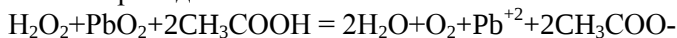


ок-чи кай-чи

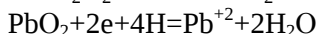
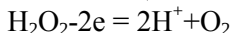


Кучли оксидловчилар таосирида эса қайтарувчи бўлиб иштирок этади.

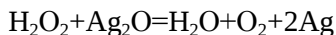
б) кислотали шароитда



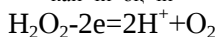
кай-чи ок-чи



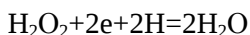
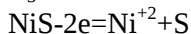
Водород перроксид фақатгина кислотали шароитда реакцияга киришмасдан балки нейтрал ва ишқорий муҳитларда ҳам киришади.



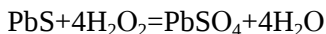
кай-чи ок-чи



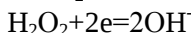
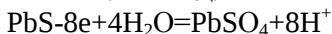
А) кислотали шароитда



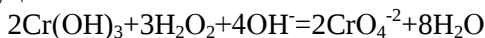
В) нейтрал муҳит



к.чи ок,чи

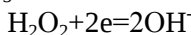


С) ишқорий муҳит

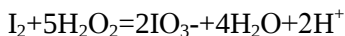


ка.чи

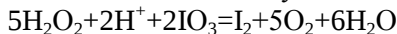
ок,чи



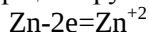
муҳитнинг РНи озгина ўзгарса ҳам бу оксидловчи учун муҳим ролр уйнайди. РН=1



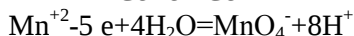
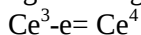
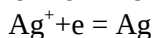
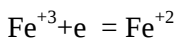
кайтарувчига қуйидаги мисолни олиш мумкин. РН=2

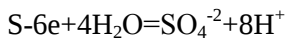


Металлар ва металмасларда ҳам оксидланиш-қайтарилиш хусусияти мавжуд. Металлар қайтарувчи бўлади.

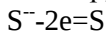


Металл ионлари эса барзан оксидловчи, барзан қайтарувчи бўлиб хизмат қилади.





нометаларни манфий ионлари қайтарувчидир.



қайтарувчилар билан реакцияга киришганда оксидловчи сифатида катнашади. а) кислотали шароитда

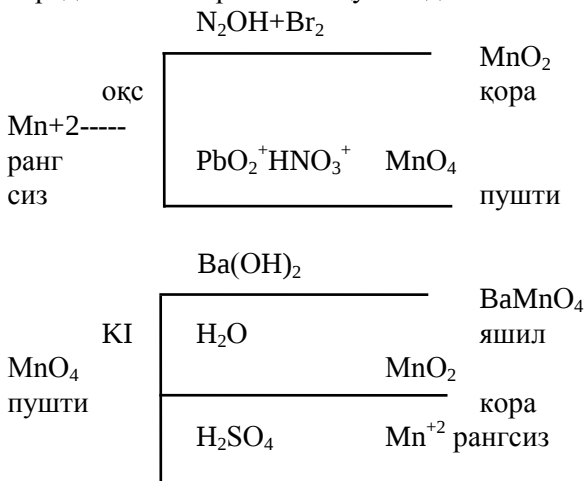
Оксидланиш - қайтарилиш реакциялари аналитик кимёда кенг фойдаланишади.

1. Анализга тескари таОсир этувчи ионларни юкори ёки пастки окс-ш даражсига ўтказиш

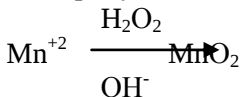
а) $Fe^{+2} = Fe^{+3}$ бунда темир (II) ионлари халал беради.

б) $As^v = As^{+3}$

2) Оксидловчи ва қайтарувчи билан характерли реакциялар берадиган ионлар боғлаб қўйилади.

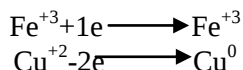
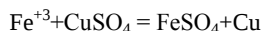
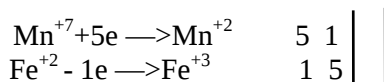


3) Оз эрувчан брикмалар ҳосил қилиб оксидланувчи ва қайтарилувчидан ажратиш.



4) Тортма ва хажимий анализ усулларида органик ва ноорганик брикмаларни аниқлаш

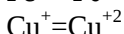
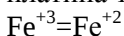
Қўпчилик оксидланиш-қайтарилиш реакциялари аналитик анализларда эритмада содир бўлади. Турлича оксидловчилар турлича таосир қилади. Оксидланиш-қайтарилиш занжири.



Бу ерда химиявий энергия электр энергиясига айланади.

Бундай занжир

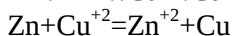
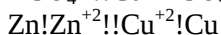
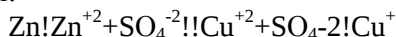
Cu^+ ва Fe^{+3} тузлари эритмаси сифон оркали бир-бирига боғланади. (электролитик кўприк). Сифон калий хлорид эритмаси билан тулдирилади. Бунинг вазифаси электрни ўтказишга ва ўзаро диффузияни амалга ошишига олиб келади. Бу занжир инерт платина 1 ва платина 2 билан борланган.



Буни натижасида платина 1 манфий платина 2 мусбат зарядланиб қолади. Ёки платина 1 анод, $\text{Fe}^{+3} = \text{Fe}^{+2}$

платина 2 катод. $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{+2}$

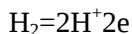
Ёки яна бир мисол:



А. НОРМАЛ ВОДОРОД ПОТЕНЦИАЛ.

Турли атом ва ионларни оксидланиш қайтарилиш қобилятини таққослаш учун тажрибадан ўтказилган жуфтлар (мисол Zn^{+2}/Zn) ва нормал водород электроддан иборат гальваник занжир тузилади. ($2\text{H}^+/\text{H}_2$).

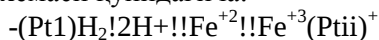
Нормал водород электрод платинадан ташкил топган бўлади. (электрик инерт ўтказувчи сифатида роҳ уйнайди). Платинамгаз ҳолатдаги водородни адсорбциялаш хусусиятига эга. Пластика сульфат кислота эритмасига туширилади. Иш пайтида тозаланган газ ҳолатдаги водород 1 атм. босимда сульфат кислота ёки водород хлорид эритмасидан ўтказилиб турилади. Шундай қилиб қайтар реакция ҳосил бўлади.



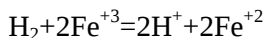
Бу реакциялар металл электродлар сиртида содир бўлади. Нормал водород электрод потенциали шартли равишда 0 га тенг деб олинган.

Б. НОРМАЛ ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛИ.

Темир хлориднинг нормал водород электрод (н.в.э.) билан тузилган занжири схемаси қуйидагича:



Бу занжирдан химиявий реакцияни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин.



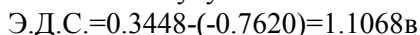
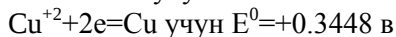
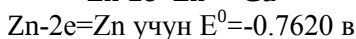
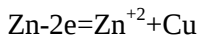
Ионлар концентрацияси (активлиги) водородни босими 1 атм. ва 25 С да галваник занжир охиридаги потенциал фарқи +0,771 В.

Н.В.Э. билан концентрация 1 атм. ва 25 С даги улчанган потенциал нормал потенциал дейилади.

Э.Д.С.(Е) = Е_{окс} + Е_{кайт}.

(э.ю.к.)

мисол:



А. КОНЦЕНТРАЦИЯГА БОРЛИҚЛИГИ.

Оксидланиш қайтарилиш потенциалари температурага, эритма концентрациясига, РН га ва комплекс ҳосил бўлишига катта боғлиқ бўлади. Оксидланиш қайтариш потенциалини системали водород электрод потенциалига миқдорий боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$E = E^0_{\text{о/к}} + \frac{KT}{nF} \ln \frac{[\text{Окс}]}{[\text{кайт}]}$$

E = оксидланиш қайтарилиш потенциалли в

E° = нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари

R = газнинг константаси 8,314 Жоул

T = абсолют температура

n = йукотилган ёки қабул қилинган электронлар сони

F = Фарадей сони 96500 Кулон

= оксидланиш концентрацияси

= қайтарилиш концентрацияси

Агарда константалар урнига керакли сонларни ва натурал логарифм урнига унли логарифм куйсак (ўтказиш коэффициенти 2,303) 298 К температурада тенглама қуйидаги курунишга эга.

$$E = E^\circ_{\text{ок}} + \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \lg \frac{[\text{окс}]}{[\text{кайт}]}$$

ёки

$$E = E^\circ_{\text{ок}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{окс}]}{[\text{кайт}]}$$

Умумий ҳолда еzsак

$$E = E^\circ_{\text{ок}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{окс}]^e}{[\text{кайт}]^d}$$

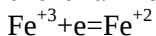
Агарда $[\text{ок.}] = [\text{кай.}] = 1$

$$\lg \frac{1}{[\text{кай}]^d} = \lg 1 = 0 \text{ ва } E = E^\circ$$

Системанинг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари дейилади. Бундан ташқари оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари водород ионлари концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади.

$$E = E^\circ_{\text{ок}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{окс}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{кай.}]^d}$$

Ҳисоблашлар асосан юқоридаги тенгламалар асосида олиб борилади. Мисол: 1. қуйидаги тенглама билан ифодаланган системани оксидланиш-қайтарилиш потенциалини ҳисобланг.

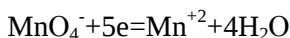


$$\text{Агар } [\text{Fe}^{+3}] = 0.005 \text{ г-ион/л } E^\circ \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 0.005$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = 0.1 \text{ г-ион/л } E = 0.771 + 0.0059 \lg \frac{0.005}{0.1}$$

$$= 0.695 \text{ в}$$

Мисол № 2 қуйидаги тенглама билан ифодаланган системани оксидланиш-қайтарилиш потенциалини ҳисобланг.



$$[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{+2}] = 1 \text{ г-ион/л}$$

$$E = E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2} + \lg \frac{0.059}{5} \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

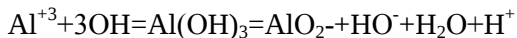
$$E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2} = 1.52 \text{ в табиатдан олинади}$$

$$E = 1.52 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{1 \times [10^{-1}]^8}{[1]} = 1.43$$

АМФОТЕРЛИК.

Айрим катионларнинг гидрооксидлари ҳам кислота ҳам асос хоссаларига эга бўлса улар амфотер моддалар дейилади. Уларнинг асосий хоссалари кислотали муҳитда, кислотали хоссалари эса ишқорий муҳитда намоён бўлади. Амфотер гидроксидларга алүминий гидроксиди, хром (III) -гидроксиди, рух гидроксиди, кургошин (II) -гидроксиди, калай (II) -гидроксиди ва бошқа бирикмалар қиради.

Электролитик диссоциация назариясига кура амфотерлик айрим гидроксидларнинг сувдаги эритмаларида 2 йуналишда, яъни водород ионларини ҳосил қилиб, ёки гидроксид ионларини ҳосил қилиб диссоциланиши билан тушунтирилади. Масалан алүминий гидроксиднинг тўйинган эритмасида қаттиқ фаза билан диссоциация маҳсулотлари билан ораларида қуйидагича мувозанат мавжуд.

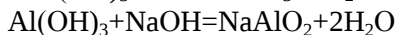
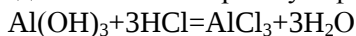


кислотали мухитда

ишқорли мухитда

Эритмада OH^- ионларининг концентрацияси ортганда мувозанат унга яони алрюминат ионлари ҳосил бўлиш томонга силжийди, водород ионларининг концентрацияси ортганда мувозанат чапга силжийди. Яони алрүминий ионининг эритмадаги концентрацияси ортади.

Шундай қилиб кислотали эритмаларда алрүминий катиони қурунишида, ишқорли эритмаларда эса алрүминат аниони холида мавжуд бўлади. Алрүминий гидроксид кислота ва ишқорлар билан қуйидаги тенгламаларга мувофиқ таосирланади.

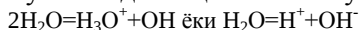


Гидроксидларнинг амфотерли хоссаларидан фойдаланиб катионларни бир-биридан ажратиш мумкин. Масалан ва ионларининг амфотерлик хоссаларидан фойдаланиб, уларни 3-группанинг бошқа катионларидан ажратиш мумкин. Калий гидроксид таосирида 3-группанинг барча катионлари гидроксидлар қурунишида чўкмага тушади, аммо ортикча ишқор таосир этганда алрүминий гидроксид, хром (III) -гидроксид ва рух гидроксидлар эрийди. Улар эритмада цинкат ZnO_2^{-2} алрүминат AlO_2^- ва хромит анионлари CrO_2^- холида бўлади.

ТУЗЛАР ГИДРОЛИЗИ.

Кўп тузлар сувдаги эритмаларда гидролизга учрайди. Гидролиз - туз эришидан ҳосил бўлган ионларнинг водород ва гидроксид ионлари билан ўзаро таосиридан иборат; гидролиз натижасида кўпинча эритма мухитини Рни ўзгаради. Эритмада кучсиз асос, кучсиз кислота, гидро ва гидроксо тузлар, кам эрийдиган бирикмалар, барзан комплекслар ҳосил бўлади.

Гидролиз туфайли сувнинг диссоциаланиш мувозанати;



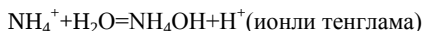
Агар сувнинг водород ионлари туз ионлари билан бирикса, эритмада ортикча гидроксид ионлари ҳосил бўлади, бунда мухит ишқорий бўлиб қолади ($\text{pH} > 7$). Агар туз ионлари узига гидроксид

ионларини бириктириб олса, эритмада водород ионлари ортик бўлиб қолади. Эритма кислотали муҳит намоен қилади ($\text{PH} < 7$).

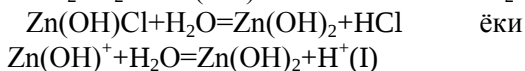
Тузларнинг гидролизи 3 типдан иборат: а) катион буйича гидролиз, б) анион буйича гидролиз, в) ҳам катион ҳам анион буйича (яони комбинирланган) гидролиз.

Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар (масалан аммоний хлорид, мис сульфат, рух хлорид) катион буйича гидролизланади яони эриган туз катиони узидан сувдан гидроксил ионларини бириктириб олади, натижада эритмада водород ионлари концентрацияси ортиб боради.

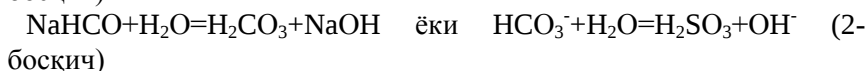
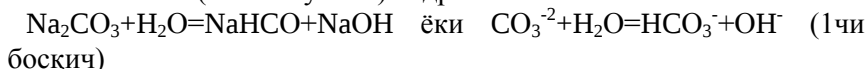
Масалан:



Туз катиони кўп зарядли бўлганида гидролиз босқичли бўлади $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$ ёки $\text{Zn}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$ (I)



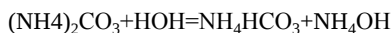
Иккинчи тип (анион буйича) гидролизга мисол:



Бу ерда асосан 1-босқич амалга ошади.

Агар туз кучли асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган бўлса, кам диссоциланадиган бирикмалар ҳосил бўлмайди, бинобарин гидролиз ҳам содир бўлмайди. Аксинча туз қанча кучсиз кислота ва қанча кучсиз асосдан ҳосил қилинган бўлса унинг гидролизланиш даражаси шунча кучли намоен бўлади.

Аналитик реакцияларни ўтказишда кўпинча тузларнинг гидролизи содир бўлади. Аксарият ҳолларда гидролизланиш бажарилаётган анализ процессига салбий таосир кўрсатади, шунинг учун гидролизни вужудга келтирмаслик чоралари курилади. Масалан 2-группа реагенти билан чўктиришда аралашмада аммоний гидроксид бўлиши керак, чунки у



мувозанатни чапга силжитади. Гидролиз маҳсулоти аммоний гидрокарбонат 2-группа катионларини чўктириш учун яроқсиз. Чунки гидрокарбонатлар сувда яхши эрийди.

Маолумки, 3-группа катионлари (Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Ni^{+2} , CO ва хоказо)нинг гидроксидлари кучсиз асослар бўлиб, уларнинг ҳар қандай тузлари гидролизга учрайди.

Гидролиз константаси ва гидролиз даражасини ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формулалардан фойдаланилади.

1. 1 негизли кучсиз кислота ва 1 атомли кучли асослардан ҳосил бўлган тузлар учун K ва H ни ҳисоблашда

$$h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{B}_{\text{АП}}} K_{\text{B}_{\text{ОП}}}}$$

формулалардан фойдаланилади; бу ерда: K - сувнинг ион кўпайтмаси ($22 \text{ } C \text{ да } K = 10$); K - туз ҳосил қилган кислотанинг диссоциланиш константаси, C - тузнинг концентрацияси.

2. 1 атомли кучсиз асос ва 1 негизли кучли кислоталардан ҳосил бўлган тузлар учун бу ерда - $K_{\text{асос}}$ - туз ҳосил қилган асоснинг диссоциланиш константаси.

3. Кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган гидролиз учун

бўлади.

Гидролиз содир бўлиши натижасида эритмадаги водород ва гидроксид ионлари концентрациялари ўзгаришининг аналитик химия учун аҳамияти катта. Водород ионлари концентрацияси қандай қийматга эғалигини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин.

Аммоний хлорид каби тузлар эритмаларидаги водород ионлари концентрациясини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз.

Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар эритмасидаги водород ионлари концентрацияси қуйидаги формула асосида ҳисобланади.

Назорат учун саволлар.

1. Аналитик химияда оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг роли.
2. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турлари ва уларнинг бориши.
3. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига таосир этувчи омилларга нималар киради?
4. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали нима? Ва бу реакцияни йўналтириш ҳақида нималар биласиз?
5. Амфотерлик нима?
6. Тузлар гидролизини тушунтиринг.
7. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалларини ҳисоблаш қандай амалга оширилади?
8. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари турларининг ҳар бирига алоҳида мисол келтириб тенгланг.
9. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялағрини тенглашда қандай усуллардан фойдаланиш мумкин?

№ 4 - МАОРУЗА

МАВЗУ: КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР. КОМПЛЕКС ҲОСИЛ БЎЛИШИДА УНИНГ ТУРГУНЛИГИГА ТАОСИР ЭТУВЧИ ФАКТОРЛАР.

РЕЖА:

1. Комплекс бирикмалар туғрисида тушунча.
2. Эритмаларда комплексларнинг барқарорлиги ва диссоциланиши.
3. Эритмадаги комплекслар барқарорлигига таосир килувчи факторлар.
4. Ички комплекс бирикмалар. Поликислоталар ва полисулфидлар.

Таянч сўз ва иборалар

Комплекс, комплекс турғунлиги, специфик шароит, лиганд, А.Лей, тиолеогвина, гуалит, стобил, диметилглиоксим, Чугаев реактиви, экстракция, қўштуз, Мор тузи, Бобко, Кокорин, гетерополикислий комплекс, адденс, изополикислота, гетерополикислота, фитометрик, люминицент, гравиметрик, титриметрик, И.П.Алимарин.

Химиявий ва физхимиявий анализ усулларида қўлланиладиган кислота асосли титрлаш, оксидланиш-қайтарилиш ва комплекс ҳосил бўлиш реакциялари уртасида комплекс ҳосил бўлиш реакциялари аналитик химияда кенг микесда қўлланилади. Комплекс ҳосил бўлиш реакцияси гравиметрик, титриметрик, фотометрик, люминицент ва бошқа анализ усуллари билан қўплаб ионларни аниқлашда муҳим мустакил аҳамият касб этради. Бундан ташқари комплекслар ҳосил қилиш у **ёки** бу ионни аниқлашда специфик шароитлар яратишда муҳим аҳамият касб этади. Шу билан бир каторда комплекс бирикмалар химияси ютуқлари ривожланиши билан бир каторда аналитик химия кенг куламда ишлатилади. Бу эса уз навбатида органиқ лигонтлар билан комплекслар ҳосил бўлиши устида тадқиқотлар олиб борилмоқда. Комплекс бирикмаларни анализда қўллаш қадимдан қўлланилиб келинади. Комплекс бирикмалар химиясини 3 даврга бўлиш мумкин.

1-давр Вернер даври бўлиб, 1890 йилларгача бўлган даврни уз ичига олиб молекуляр комплексларни номарлум табиатини изохлайди. Бу давр қарийиб юз йил давр суради.

2-давр Вернер назариясини ривожланиш даври бўлиб, молекуляр комплексларни ҳосил бўлиш тўйинган бирикмаларни стобилр валентлигини тушунтиради. Бу даврда комплекс бирикмаларни синтези ва уларни ҳоссалари урганилиб борилди. Академик Н.С.Курнаков металллар комплексларини тиолеогвина ва гуалит билан проф. А.А.Чугаев металлларни оксимлар билан ҳосил қилган оксимларни урганган. Диметилглиоксим - яони Чугаев реактиви ҳозирги даврда никелни аниқлашда энг яхши реактив ҳисобланади. 1904 йилда Г.Лей миснинг гликолли бирикмаларини урганган.

3-даврда эса фотометрия ва бошқа анализларда эритмаларда комплекс бирикмаларни ҳоссалари урганилган давр ҳисобланади. Бу йуналишда академиклар И.П.Алимарин ва И.В.Тананаевларнинг

хизмати катта. Экстракция усули билан академик Ю.А.Золотов томонидан комплекс бирикмалар билан моддаларни ажратишда катта тадқиқот ишлар олиб борилди.

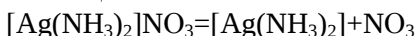
Фосфор, кремний, мишряк, обий ионлаини аниқлашда анорганик лигоитли гетерополикислий комплкс бирикмалар муҳим аҳамиятга эга. Бу борада В.И.Спицкн, И.П.Алимарин ва А.К.Бобко ҳамда профессор Кокорин чўкур изланишлар олиб борган.

Комплекс бирикмалар билан кушалоқ тузлар орасида фарқ йук. Кушалоқ тузларнинг концентрланган эритмаларида оддий ионлар билан бирткаторда комплекс ионлар ҳам, масалан Мор тузи эритмасида $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{-2}$ ионлари ва шунга ухшашлар бўлиши тажрибада тасдиқланган. Бошқа томондан комплекс ионлар ҳам мос оддий ионларга ионланади. Бунга кейинги тажрибаларда ҳам ишонч ҳосил қилиш мумкин.

Кумуш нитрат эритмасига ҳид ҳосил бўлгунча аммоний гидроксид эритмаси қўйилади. Кумушнинг аммиакли комплекс тузи $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ҳосил бўлади. Бунинг натижасида ҳосил бўлган эритмага KBrO_3 ва KCl таосир эттирилганда AgBrO_3 ва AgCl чўкмага тушмайди. Аммо эритма $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ нинг алоҳида қисмларига Ag^+ иони билан AgBr (сарғиш рангли), сариқ рангли ва AgI (қора рангли) чўкмаларни ҳосил қиладиган кумуш иони реагентлари бўлган калий брамид, калий йодид ва водород сулрфид каби реагентларни таосир эттирсак, бу реакцияларни билан ҳам ўтказиш мумкин.

Комплекс бирикмаларнинг концентрациялари шунча кучни фақат мос реагентларгина таосир эттирилганда энг кам эрийдиган тузлар кумуш брамид, кумуш йодид ва кумуш сулрфиднинг эрувчанлик кўпайтманинг қийматига эга бўлиши мумкин. Лекин нисбатан эрийдиган тузлар кумуш брамад ва кумуш хлориднинг эрувчан кўпайтмасининг қийматига етиб бўлмайди. Курилатган тузнинг дисоциацияси босқичли боради:

1 - босқич:



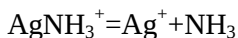
Бу босқичда берилган бирикма кучли электролит каби яони амалда тула ионланади.

Кейин комплекс ион босқичли ионланади:



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

иккинчи босқич



$$K[\text{AgNH}_3]^+ = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{AgNH}_3^+]} \quad \text{бўлади.}$$

Комплекснинг диссоциацияси кам даражада боради ва у берилган комплекснинг алоҳида босқичларини ионланиш константалари кўпайтмасидан иборат бўлган умумий ионланиш константасининг қиймати билан характерланади. Масалан:

$$K_{\text{бекар}} = K[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] + K[\text{AgNH}_3]^+ = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5.8 \cdot 10^{-8}$$

Бу константанинг қиймати қанчалик катта бўлса берилган комплекс шунчалик кучли диссоциацияланади ва шунчалик бекарор бўлади. Бу константа комплекснинг бекарорлик константаси дейилади ёки комплекснинг ионларга парчаланиш константаси дейилади. Бекарорлик константасига тескари миқдор комплекснинг ҳосил бўлиш константаси ёки барқарорлик константаси дейилади. Улар орасида қуйидагича нисбат бор.

$$K_{\text{бакра}} = 1/K_{\text{бекар}}$$

Масалан, $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ комплекснинг бекарорлик константаси $1,5 \cdot 10^{-9}$ га, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ комплекси эса $1,4 \cdot 10^{-20}$ га тенг. Шундай қилиб юқорида кўрсатилган кумушнинг учала комплекс ионлари ичида $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплекси энг бекарор, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ комплекси эса энг барқарордир.

Маолум миқдордаги мос лиганд тутган кумушнинг комплекс бирикмасига шундай ҳисобни олиб бориш учун комплекс ионининг бекарорлик константасидаги кумушнинг концентрациясини ҳисоблаш керак. Кейин мос кам эрийдиган бирикманинг эрувчанлик кўпайтмасидан фойдаланиб чўктирувчи ионнинг

эритмадаги минимал концентрацияси қандай бўлишини билиш керак. Масалан, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплекс иони учун:

$$K_{\text{бекар}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5.8 \cdot 10^{-8}$$

Комплекс тузларнинг хусусиятлар чўкма ҳосил қилиш реакцияларида асосан комплекснинг бекарорлик константаси билан чўкма берувчи бирикманинг эрувчанлик орасидаги нисбат билан белгиланади. Кбекар қанча катта ва эрувчанлик кўпайтмаси қанча кичик бўлса, чўкма ҳосил бўлишига шунча кўп асос бўлади ва аксинча.

Чўкма ҳосил қилиш реакциясининг бориши учун эритма таркибига лиганд сифатида кирган комплексни ташкил қилувчи ионларнинг ортикча миқдорда иштироқ этиши кучли таосир қилади.

Аддендлари жуда кучсиз кислота анионларидан иборат бўлган комплекслар эритмасига кислота қушилганда ҳам комплекслар бузилиб кетиши мумкин, чунки бунда кам диссоциланадиган кислота молекулалари ҳосил бўлади.

Хар хил катионлар билан органик реактивлардан ҳосил бўладиган комплекс бирикмалар одатда ички комплекс тузлар деб аталадиган тузлар типига киради ва аналитик химияда алоҳида аҳамиятга эга. Органик реактивларни аноорганик аназилга биринчи бўлиб М.А.Илринский қуллади. У 1884 йилда кобалртни очиш учун алрфа нитрозо бетта нафтодан фойдаланди. Лекин органик реактивлар Л.А.Чугаевнинг тадқиқотларидан сўнггина кенг қўлланила бошлади. Унинг 1905 йилда тавсия қилган органик реактиви - диметилглиоксим ҳозиргача никелр катионини очишда энг яхши реактив ҳисобланади.

Органик бирикмаларнинг туз ҳосил қилиш хоссаси уларнинг молекулаларида кислота хусусиятига эга бўлган марлум атомлар группаси бўлишига боғлиқ. Бўлар таркибидаги водород атомлари марлум шароитда металл атомлари билан алмашишга қобилдир. Агар органик бирикма молекуласида мана шундай бирор группа билан бирга шу катион учун лиганд ролини уйнайдиган бошқа

группа бўлса, бу катион кислота группасидаги водород атомига алмашилиши билан бир каторда лиганд группаси билан координацион боғ орқали борланиши мумкин. Бунинг натижасида ҳосил бўладиган тузлар ички комплексион тузлар дейилади.

Поликислоталар комплекс бирикмаларнинг алоҳида типидир. Улар молекуласидаги кислород атомларининг бир қисми ёки ҳаммаси кислоталар анионлари билан алмаштирилган кислородли кислоталардир. Масалан, узи комплекс ион бўлган CrO_4^{2-} ионидаги кислород атомларини худди шу CrO_4^{2-} ионлари билан алмаштириб, турли полихромат кислоталар олинади.

Кислородлари шу кислота анионлари узи билан алмаштирилган кислоталар изополикислоталар дейилади. Баози ҳолларда анион кислороди бошқа кислота анионлари билан алмашинади. Масалан, фосфат кислота $(\text{NH}_4)_3[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ таркибли аммоний туз ҳосил қилади. Бундан куринадики, фосфат кислотанинг кислороди молибденат кислотанинг анионлари билан алмашган. Арсенат кислота ҳам шунга ухшаш бирикма. $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMO}_{12}\text{O}_{40}]\cdot y\text{H}_2\text{O}$ беради.

Бу бирикмалар изополикислоталардан фарқ қилиб гетерополикислоталар дейилади. Улар таркибига комплекс ҳосил қилувчилар сифатида кремний ва бор лигандлар сифатида эса волфрамат, ванадат бошқа кислоталарнинг анионлари қиради.

Назорат учун саволлар.

1. қандай бирикмалар комплекс бирикмалар бўла олади?
2. Комплекс бирикма билан қўш тузларнинг фарқи нимада?
3. Комплекс бирикмалар қандай диссоциацияланади? Мисол келтиринг.
4. Комплекс бирикмалар барқарорлигига қандай факторлар таосир кўрсатади?
5. Ички комплекс бирикмалар ҳақида тушунчангиз.
6. Поликислоталар ва полисул фидларга таориф беринг.
7. Комплекс бирикмалардан бир-иккита мисол келтиринг.
8. Комплекс бирикмалар қандай аналитик анализ усулларидадан фойдаланиб текширилади?
9. Комплекс бирикмалар каерларда ва нима мақсадда ишлатилади?
10. Мисол ёрдамида комплекс бирикма олиб беринг.

**МАНВУ: МИҚДОРЫЙ АНАЛИЗ ПРЕДМЕТИ ВА УСУЛЛАРИ.
ГРАВИМЕТРИК АНАЛИЗ УСУЛИ.**

РЕЖА:

1. Миқдорий анализни вазибалари.
2. Миқдорий анализнинг замонавий усуллари классификацияси.
3. Оптик усуллар.
4. Анализнинг электр химиявий усуллари.
5. Хроматографик усул
6. Хажмий анализ усуллари.
7. Терма анализдаги хатолар.
8. Гравиметрик ёки тортма анализ.

Таянч сўз ва иборалар.

Миқдорий анализ, сорбент, диффузион ток, радиактив импульс, субмикромикдор анализ, графиметрик анализ, титриметрик анализ, газолуиметрик анализ, оптик усул, радиоспектроскопик усул, атом адсорбцияси, люминицент, рентген спектр анализ, магнит спектроскопия, чўктириш, филтрлаш, чўкмани ювиш.

Биз Сизлар билан утган бўлимимизда катионлар ва анионларни сифат реакциялари ҳамда қуруқ тузни анализи туғрисида Сизлар билан гаплашдик. Эндиги галдаги вазибамиз шу катион ва анионларни миқдорий жиҳатдан анализ қилишдан иборат. Аниқлаш натижалари асосан грамм, миллиграмм ва фоиз миқдорлар билан ифодаланади. Миқдорий анализдан фойдаланиб, бирикмалардаги эритмаларни нисбатларини, эритмадаги моддани эриган миқдорини аниқлаш мумкин.

Мисол учун, нефтр ва газ таркибидаги углерод ёки водород миқдорини аниқлаш мумкин. Кишлоқ хужалигида тупрокдаги озик моддалар яони P_2O_5 ёки K_2O ни миқдорларини ҳисоблаб топилади. Микроэлементларни усимликлардаги канд миқдорини ҳам миқдор жиҳатдан анализ қилинади.

Миқдорий анализ фойдали казилмалар топиш ишларида, металлургия ва химия технологияда, биологик ва агрономик химияда, тупроқшуносликда ва усимликлар физиологиясини урганишда ҳамда бошқа кўплаб сохаларда ҳам фойдаланилади.

Хозирги кунда миқдорий анализни олдида халк хужалигини ривожлантиришда айниқса, саноат ва дехкончиликда камеб металлларни топишда таркибида озгина бўлса ҳам бошқа металлларни миқдорини ҳисоблашдаги каби катта вазифалар турибди. Биологлар олдида миқдорий анализ хайвон ва усимликлар организмни миқдорий жиҳатдан тахлил қилишда катта ёрдам беради.

Замонавий миқдорий анализ усуллари улчанган кўрсаткичларига қараб туриб бир неча синфларга бўлинади:

- а) эритмадаги реактив миқдорига қараб
- б) элементнинг спектрал линияларига қараб
- в) инфрақизил ва ултрабинафша нурланишига қараб
- г) еругликни таркалишига қараб
- д) кутбларни тѳкислигини айланишига қараб
- е) Сорбентларни адсорбциялаш хоссасига қараб
- з) эритмани электр ўтказувчанлигига қараб
- ж) электрод потенциалига қараб
- к) диффузион тоқ миқдорига қараб
- л) радиоактив имплрслар миқдорига қараб.

Анализ хусусиятларига қараб туриб барча анализ усуллари синфланиб чиқилган.

0,05 - 0,5 гр макромиқдор анализ

0,01 - 0,05 яриммикро анализ

0,1 - 10 мг микромиқдор анализ

10 - 100 мкг ултрамикромиқдор анализ

10 мкг дан кичик бўлса субмикромиқдор анализ деб айтилади.

Бундан ташқари миқдорий анализ химик, физик ва физико-химик анализларга бўлинади. Химиявий методга гравиметрик, титриметрик, газоволюметрик усуллар қиради. Физик ва физик-химиявий усулга эса инструментлар билан қилинадиган анализлар қиради.

Анализнинг оптик ва радиоспектроскопик усуллари.

Бу усул анализ қилинаётган моддани оптик кўрсаткичларига қараб ҳисоблашга асосланган усулдир. Еруглик энергиясини ютилиши ёки қайтиши ҳам бу усулда асосий урин тбўўтади. Бу усулга эмиссион спектралр анализ, фотометрик усуллари, аланга

фотометрияси, атом-адсорбцион ва люминисцент усуллар, рентгент спектр анализи, магнит спектроскопиялар киради.

Хозир эса кискача хар бир усулни шархлаб кетамиз:

а) Эмиссион спектрал анализ;

бу усул турли хил моддаларни нурланиши спектрларини урганишга ёки эмиссион спектрларни урганишга асосланган.

Эмиссион спектроскопия анализ қилинаётган моддани намунасини газ горелкаси алангасида 2000-3000 С да электр ейида 5000-7000 ёки юкори кучланиш учкунида 7000-15000 С да ёқилади. Шунинг учун анализ қилинаётган модда бугланади ва узини ташкил этган ион ёки атомга диссоциланади. Шу пайтда ўша ионлар хаяжонланган ёки кузгатилган ҳолатда бўлиб, эмиссион спектрлар беради. Шу моддадан чикаётган газлар ёки буглар спектроскоп призмаси оркали бўўтади. Шу сабабли кузатувчи бир катор рангли линияларни кузатади ва линиялар чизикли спекторлар дейилади.

Линияли спекторлар хар бир элементлар учун доимий спектр линияларга эга ва бўлар аниқ бир тулкин узунликларига ҳам тебраниш частотасига эга. Ана шу линияларга қараб модда таркибидаги элементларни аниқлаш мумкин. Эмиссион спектралр анализни 2 тури бўлиб, микдорий ва ярим микдорий турларидир. Бу турлар аниқланиш даражасига қараб бир биридан фарқ қилади.

АБСОРБЦИОН СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ.

Текширилатган моддани спектрларини қандай ютишини кузатади. Хар кайси модда аниқ бир еруглик микдорини ютади. Бу эса анализ қилинаётган табиатига, концентрациясига боғлиқ. Шунга асосланиб абсорбцион спектроскопия ёрдамида моддани сифат ва микдор жиҳатларини аниқлаш мумкин. Абсорбцион анализни узи спектрофотометрик ва фотометрик усулларга бўлинади.

Анализнинг электрохимиявий усуллари бир неча усулларга бўлинади:

- а) потенциометрия
- б) кондуктометрия
- в) полярография
- г) амперметрия

д) кулонометрия

Бу усуллар тугрисида физик-химиявий анализ курсини урганганда яна ҳам батафсил урганилади.

ХРОМАТОГРАФИК УСУЛЛАР

Бу анализни 1903 йилда М.С.Цвент таклиф этган структуралари бир-бирига якин моддаларни сорбентга ютилишига асосланган. Шунинг учун Сорбент калонкаларга тулдирилади ва аниқланаётган модда эритмаси калонкадан ўтказилади. Улар бир неча турларга бўлинади яъни, ионланиш, таксимлаш, юпка катлам, Адсорбция, чўкма, газ-суюклик хроматографиясидан иборат.

ХИМИЯВИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ.

а. Гравиметрик анализ.

Бу усул энг кекса ва классик бўлиб жуда ҳам аниқ анализ усулдир. Бу усулда анализ қилинаётган намунадан тортиб олиб анализ қилишга асосланган.

б. Хажмий анализ.

Титриметрик анализда модда ажралиб чиқмайди ва тортиб олинмайди. Аниқ олинган компонентга сарф бўлган реактив хажмига қараб туриб аниқ анализ қилинади. Бу анализда титрланган эритмалардан фойдаланилади.

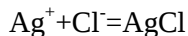
Титр деб, 1 мл эритмада эриган модданинг граммлар миқдорига айтилади. Анализ қилинаётган эритмага титрант-эритмадан томчилатиб кеуйишига титрлаш дейилади. Титрлаш жараёнида реактивдан ортикча миқдорда ишлатилмайди. Эквивалент нукта, индикаторлар ёрдамида аниқланади.

Хажмий анализни бир нечатурлари мавжуд.

а) Нейтраллаш методи.



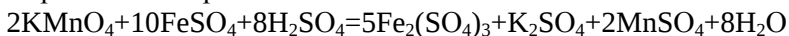
б) Чўктириш методи



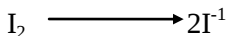
в) Комплекс ҳосил бўлиш методи

г) Оксидланиш-қайтарилиш методи

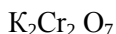
1. Перманганометрия



2. Йодометрия



3. Хроматометрия



Титриметрик метод учун 3 та асосий нарсa керак. Яони ишчи титрланган эритма, мос келадиган индикатор, реакцияга киришувчи моддаларни аниқ улчанган хажмлари. Титрланган ишчи эритмалар концентрациясини ифодалаш усуллари қуйидагилар: нормал, моляр, молялр, фоиз концентрация.

Тайерланган ва титри аниқланган эритмалар.

а) Тайерланган эритмалар

$$T=G/V \text{ гр/мл}$$

G - олинган тортим

V - эритма хажми

Мисол: NaOH = 40 гр 1 л да эрийди.

$E_{NaOH}=40/1=40$ гр-экв

$T=40\text{гр}/1000 \text{ мл}=0.4 \text{ г/мл}$

Тузатиш коэффициенти

ҳақиқатда олинган тортим

$$K = \frac{\text{ҳақиқатда олинган тортим}}{\text{назарий ҳисобланган тортим}}$$

б) Титри аниқланган эритмалар

Текшириладиган модда таркибидаги элементларни аниқлаш процесси бирин-кетин бажариладиган бир қанча босқичдан иборат, бунда намуна ажратиб олишда тортимни тарозида тортишда чўктириш ёки филтрлаша ёки чўкмани ювишда хатоликларга йўл қуйиш мумкин. Доимий хатолар қўлланадиган анализ методи билан боғлиқ сабаблар билан тушунтирилади. Шунинг учун улар аввалдан ҳисобга олинади ва ҳисоблаш пайтида формулага тузатиш киритилади ёки хатоликни четлаб ўтиш чоралари қўйилади. Барча хатолар миқдорий реакцияни тулик амалга оширилиши, чўкманинг қисман эриши ёки унинг қиздирилиши процессида содир бўладиган камчиликлар туфайли вужудга келади. Бунда йхатолар методик хатолар дейилади.

Оператив хатолар анализ ўтказадиган студентнинг маҳоратига ва аналитик операцияларнинг қанчалик диққат билан бажарилганлигига боғлиқ. Бундай хатолар чўкмани етарли даражада ювмаслигида ёки хаддан ташқари кўп ювиш, чўкмани

нормадан ортик температурада киздириш, температураси хона температурасига тенглашиб улгурмаган чўкмани тарозида тортиш оқибатида келиб чиқади. Анализ ўтказишда операцияларни туғри ва пухта бажариб, оператив хатоларни камайтириш мумкин.

Доимий хатоларни сабабларидан бири тарозиларнинг носозлиги ва реактивларнинг ифлосланганлиги бўлиши мумкин.

Тасодифий хатоларнинг сабабларини олдиндан билиб бўлмайди. Уларнинг вужудга келишига куриштиш шкафи ёки муфелр печр температурасининг кескин ўзгариши, текширилатган эритмага ет кушилмаларнинг тасодифан фтушиши кабилар сабаб бўлади. Тасодифий хатоларни олдини олиш ёки анализ натижасига кўрсатувчи таосирини камайтириш мақсадида 2 та параллел анализ ўтказилади. Бунда бир-бирига яқин натижалар олинади ва уларнинг уртача арифметик қиймати анализ натижаси сифатида кабул қилинади.

Микдорий анализда йўл қўйилиши мумкин бўлган хатолар абсолют ва нисбий хатоларга ажралади.

Абсолют хатоанализ натижасида элементнинг топилган микдори билан текширилатган модда таркибидаги элементнинг ҳақиқий микдори орасидаги фарқни ифодалайди.

Нисбий хато абсолют хатонинг қийматини анализ натижасида олиниши зарур бўлган қийматга нисбати билан аниқланади. Олинган натижани 100 га кўпайтириб нисбий хато % ларда ифодаланади.

ГРАВИМЕТРИК АНАЛИЗ.

Анализ қилинадиган моддани аниқ тортилиш сувда ёки бошқа эритувчида эритилиб, аниқ бир чўктирувчи элемент билан чўктирилади. Олинган чўкма филтрланади, ювилади, куритилиб, киздирилиб, ундан сўнг хона температурасига келтириб тортилади. Охирида тортилган тортимга қараб туриб, моддани фоизини топилади.

Гравиметрик анализ микдорий анализда кенг микесда фойдаланилади. Бу метод ёрдамида фосфоритлар таркибидаги фосфор микдорини тупроқдаги ва ундаги фосфор микдорлари аниқланади.

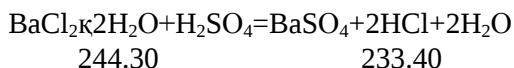
PO_4^{3-} ионлари ($\text{NH}_4\text{MgP}_2\text{O}_7$) холида чўктирилади. Ca^{+2} ионлари эса CaC_2O_4 холида чўктирилади. Фосфоритлар таркибидаги алюминий эса олдин $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ холида олинади. Киздирилгандан сўнг эса $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ холидаги оксидлар аралашмаси олинади.

Микдорий тортма анализни амалга ошириш учун бир нечта қайтар ишларни амалга ошириш керак.

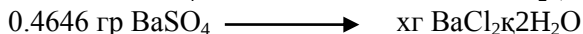
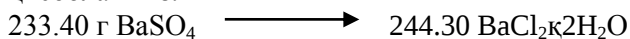
1. Микдорий анализга моддани тайерлаш...
2. Тортим қийматини аниқлаш...
3. Анализ қилинадиган моддани эритиш...
4. Чўктириш...
5. Филтрлаш...
6. Чўкмани ювиш...
7. Куритиш ва чўкмани киздириш...
8. Гравиметрик анализ ҳисоблари...

Юкоридаги операцияларни қилиб бўлганимиздан сўнг эса бажарган ишларимизни ҳисоботига бўўтамыз. Мисол: Техник барий хлориддан 0,5956 гр олинган чўктирилган барий сульфат микдори 0,4646 гр тоза $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ни микдорини топиш керак.

Реакция тенгламасини езамиз:



Демак, анализдан барий сульфат микдорига қанча кераклигини ҳисоблаймиз:



$$x = (0.4646 \cdot 244.30 / 233.40) = 0.4862 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Энди $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ни фоиз микдорини ҳисоблаймиз.

0.5956 г техник модда-100%

0.4862 г тоза $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -x% $x = 81.83\%$

Лаборатория ишларида $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги кристаллизацион сувни микдорини ҳисоблаймиз. Юкорида таркидланганидек ишларни амалга оширамыз.

1. Тортим анализ...
2. Куритамиз

3. Куриган массани тортамыз.

Тортим олиш учун ишлатиладиган идишни албатта доимий огирликка келтиришимиз шарт. Куритиш 120-125 С да 1,5-2 соат чамасида боради.

Ёзиш тартиби.

1. Бюкснинг биринчи тортимдаги огирлиги
2. Бюкснинг иккинчи тортимдагиогирлиги
3. Бюкснинг доимий огирлиги
4. Бюксни билан бирга огирлиги
5. Барий хлориднинг огирлиги

Куритгандан сўнг

1. Бюкс билан 1-тортимдаги огирлик
2. Бюкс билан 2-тортимдаги огирлик
3. Бюкс билан 3-тортимдаги огирлик
4. Барий хлоридни доимий массаси

Шундан сўнг сувни ҳисоблаймиз. Бюксни $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ билан огирлиги - BaCl_2 доимий огирлигидан = $n\text{H}_2\text{O}$

Айтайлик,

A граммда	-	B грамм сув
100 граммда	-	X грамм сув

2 мисол.

Тоза $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ни миқдори 0,4872 гр. Барий сулфат чўкмаси киздирилгандан сўнг 0,4644 гр химиявий тоза $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг таркибидаги барий миқдорини ҳисоблаш керак.

233,40 гр барий сулфатда - 137,40 гр барий

0,4644 гр - X гр

$X = 0,2733$ гр

% миқдорини ҳисоблаймиз

0,4872 гр барий хлоридда - 100 %

0,2733 гр барий - X %

$X = 56,09$ %

Демак, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибида 56,09 % барий бор экан.

Назорат учун саволлвр.

1. Миқдорий анализнинг вазифалари нималардан иборат?

2. Микдорий анализнинг замонавий усуллари ҳақида гапириб беринг.
3. Микдорий анализнинг ҳар бир усулига алоҳида таориф беринг.
4. Эмиссион спектрал анализ нима мақсадда қўланилади?
5. Химиявий анализ усуллари нисбатан ўқитинг.
6. Перманганометрия, йодометрия ва хромотометрия ҳақида тушунчангиз
7. Техник барий хлориддан 0,5956 г олинган. Чўктирилган барий сульфат микдори 0,4646 г. Тоза BaCl_2 қ $2\text{H}_2\text{O}$ микдорини топинг.
8. Микдорий анализнинг ривожига ҳисса қўшган олимларни сананг ва уларнинг олиб борган ишларини айтиб беринг.
9. Анализнинг электрохимиявий усуллари қайси анализлар қиради?
10. Гравиметрик анализ қандай амалга оширилади?

№ 6 - МАОРУЗА

МАВЗУ: КИСЛОТА АСОСЛИ ТИТРЛАШ. АСОСИЙ ТИТРИМЕТРИК УСУЛЛАР. ЭКВИВАЛЕНТ ҲАЖМИНИ ТОПИШ. КИСЛОТА АСОСЛИ ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИКЛАРИ. ИНДИКАТОРЛАР НАЗАРИЯСИ.

РЕЖА:

1. Ҳажмий анализнинг моҳияти ва усуллари туғрисида тушунча.
2. Титрланган ва стандарт эритмалар.
3. Титриметрик анализдаги ҳисоблашлар.
4. Индикаторларнинг нейтралланиш методида қўлланиши.
5. Титрлаш эгри чизиклари.

Таянч сўз ва иборалар.

Титр, титрлаш, титриметрик анализ, титрланган эритма, стандарт эритма, индикатор, эквивалент, лакмус, метилоранж, фенолфталеин, эквивалент нукта, нейтралланиш методи, эгри

чизиқлар, ацидиметрия, алкалиметрик, метил қизил, миллиэквивалент, ярим микрометод, тортма анализ, ишчи эритма, стандарт эритма.

Хажмий, яони титриметрик анализда реакцияга киришаётган моддаларнинг аниқ хажми улчанади ва улардан бирининг марлум концентрацияси асосида 2-сининг номарлум концентрацияси аниқланади. Концентрацияси марлум бўлган ва унинг ёрдамида бошқа эритмадаги модданинг миқдори аниқланадиган эритма титрланган ёки стандарт ишчи эритма деб аталади.

1 мл эритмадаги эриган модданинг граммлар ҳисобидаг оғирлик миқдори шу эритманинг титри деб аталади. Масалан, натрий гидроксид эритмасининг титри 0,001895 га тенг бўлса, бундай эритманинг ҳар бир мл.да 0,001895 гр натрий гидроксид бўлади.

Хажмий анализнинг энг муҳим операцияларидан бири титри аниқ ишчи эритмани концентрацияси аниқланиши керак бўлган модда эритмасига аста секин кушиш, яони титрлашдир. Эритмаларни титрлаш-иккала эритмадаги эриган моддаларнинг ўзаро эквивалент миқдорини топиш демакдир. Титрлашнинг кушилган реактив миқдори аниқланаётган модда миқдорига эквивалент бўлган пайт эквивалент нукта дейилади. Эквивалент нуктани аниқлаш эритма рангини ўзгаришига, титрланаётган эритманинг физик-химиявий хоссалари ўзгаришига ёки индикаторлар қўлланилишига асосланади.

Эквивалент нуктага эришилгандан сўнг титрлаш тухтатилади. Титри аниқ ишчи эритманинг сарфланган хажми ва концентрациясига асосланиб, анализ натижаси ҳисобланади.

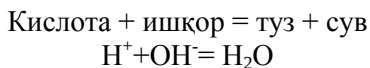
Хажмий анализда тез ва охригача борадиган реакциялар қўлланилади. Бундай эритмалар уртасидаги реакцияларнинг охригача бориши уларнинг ташки белгисидан аниқ билиниб туриши ёки бирорта усул билан осон қайд қилинадиган бўлиши керак.

Титриметрик анализ тортма анализга нисбатан бир мунча афзалликларга эга. Хажмий анализда тортма анализдагига нисбатан тезроқ натижа олинади. Марлумки тортма анализдаги 1-операция чўктириш ҳисобланади. Хажмий анализда эса ўша 1-операцияга тенг ишни бажариб анализ натижаси олинади.

Титриметрик анализда турли тип химиявий реакциялар қўлланилади. Хажмий анализ методлари ҳам бир неча турга бўлинади.

1. Ионларнинг ўзаро таосирига асосланган методлар.
2. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган методлар.
3. Комплекс ҳосил бўлишига асосланган методлар.

1-группага нейтраллаш ва чўктири, 2-группага турли оксидланиш-қайтарилиш, 3-группага электролитлар эритмасидаги комплекс ҳосил бўлиш реакциялари киради. Нейтраллаш методи нейтралланиш реакциясига асосланган. Уларни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Эритмадаги ишқорлар ёки сувдаги эритмаларда гидролизланиши натижасида ишқорий муҳит ҳосил қилувчи тузлар концентрациясини аниқлашда стандарт ишчи эритмалар сифатида кислота эритмаси ишлатилади. Ушбу типдаги аниқлашлар ацидиметрия (лотинча *acidum*-кислота) дейилади. Кислоталарнинг концентрациясининг ёки гидролизланиши туфайли кислотали муҳит ҳосил қилувчи тузлар концентрациясини аниқлашда стандарт ишчи эритмалар сифатида ишқорлар эритмаси ишлатилади. Бундай процесслар алкаиметрик (лотинча *alkali*-ишқор) дейилади.

Нейтраллаш методида эквивалент нуктани аниқлаш учун индикатор рангининг ўзгаришидан фойдаланиш мумкин. Индикаторлардан фенолфталеин, лакмус, метиларанж, метил қизил кўп қўлланилади.

Микдорий анализда перманганатометрия, йодометрия, хроматометрия каби оксидланиш-қайтарилиш методлари кўп қўлланилади.

Перманганатометрия. Бу методда стандарт ишчи эритма сифатида калий перманганат эритмаси ишлатилади. У реакцияларда оксидловчи вазифасини бўўтайди.

Йодометрия. Эркин йод химиявий реакцияларда оксидловчи-*I*-иони эса қайтарувчи сифатида иштироқ этади. Бу методда индикатор сифатида крахмалдан фойдаланилади.

Хроматометрия. Бу метод аниқланаётган ионни ёки элементни $K_2Cr_2O_7$ нинг стандарт ишчи эритмаси билан оксидланишига асосланган.

Оксидланиш-қайтарилиш методларида броматометрияда $KBrO_3$, ванадатометрияда NH_4VO_3 оксидловчилар сифатида ишлатилади.

Кайси методда анализ ўтказилмасин: 1) стандарт ишчи эритма тайерлашга ; 2) мувофиқ индикатор танлашга; 3) ўзаро таосирлашувчи эритмаларнинг хажмини туғри улчашга эртибор бериш зарур.

Титриметрик методда ишлатиладиган барча эритмалар уз вазифасига кура титрланган ва стандарт эритмаларга бўлинади.

Титрланган эритмалар. Улар аналитик тарозида улчаб олинган модда намунасини улчов колбасига ўтказиш, уни эритиш ва эритма хажмини колба белгисига кадар етказиш йўли билан тайерланади. Бу холда тайерланган эритманинг титри Т-намуна массаси (а,г)ни эритма хажми (v мл)га бўлиш билан топилади:

$$T = \frac{a}{V}$$

Титр билан ифодаланган концентрациядан нормал концентрацияга утишда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$N = T \cdot 1000 / \bar{V}$$

яони эритма титрини 1000 га кўпайтириб, эриган модда эквивалентига бўлиш керак.

Тайерланган титри аниқ эритмани таркиби ўзгармас ва хаво таосирида ҳамда бирор эритувчида эритилганда таркиби ўзгармайдиган химиявий жихатдан тоза моддалардангина тайерлаш мумкин. Бундай талабларга жавоб бера оладиган моддаларга кристалл ҳолатдаги бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ва $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ мисол бўла олади. Улар ёрдамида концентрацияси номарлум кислота эритмаларининг титрини аниқлашда фойдаланилади. Ишкор эритмаларининг титрини аниқлашда стандарт ишчи эритма сифатида оксалат $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ёки кахрабо $H_2C_4H_4O_4$ кислоталардан бирининг эритмасидан фойдаланиш мумкин.

Ҳисоблашларда нормал концентрациянинг 2 қурилишидан фойдаланилади: 1-сида 1л эритмадаги эриган модда эквивалентлар сонидан, 2-сида 1мл эритмадаги эриган модда миллиэквивалентлар

сонидан фойдаланилади. Тайерланган эритмаларнинг концентрацияларни ҳисоблаш. Тайерланган эритмаларнинг титрини ҳисоблаш учун тортим массасини олинган эритма ҳажмига бўлиш керак. Эритмани титри билан нормаллиги қуйидагича борланади.

$$T = N_k \cdot \bar{V} / 1000 \text{ гр/мл} \quad \text{ёки} \quad N = T_k 1000 / \bar{V}_{\text{экв.}} / \text{л}$$

Эритманинг нормаллигини аниқлашда эритма титрини 1 н. Эритманинг титри (T_1) га бўлган нисбатидан фойдаланиш ҳам мумкин.

$$N = T / T_1$$

Масалан: натрий карбанатнинг тайерланган эритмасининг титри $T = 0,005312 \text{ гр/мл}$, унинг 1 н. концентрацияли эритмасининг титри $T_1 = 53,0 / 1000 = 0,5300 \text{ гр/мл}$, нормаллиги:

$$N_{\text{тайерланган натрий карбанат эритмаси}} = 0,005312 / 0,53 = 0,1002$$

Аксинча эритманинг нормаллигини билган ҳолда қуйидагича ҳисоблаш мумкин: $T = N_k T_1$

$$\text{Бунда: } T = 0,1002 \cdot 0,5300 = 0,005312 \text{ гр/мл}$$

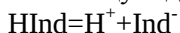
В. Оствалд назариясига мувофиқ индикатор кучсиз кислота бўлиб, унинг молекулалари ва молекула диссоциланишидан ҳосил бўлувчи ионлари бир-биридан фарқ қилувчи рангга эга. Шунинг учун ҳам улар кислота-асос индикаторлар деган умумий ном билан аталади.

Протонларни бириктириб олиш хусусиятига эга бўлган индикаторлар асосли индикаторлар дейилади. Улар Ind OH^- формула билан ифодаланади. Бу ерда Ind^+ индикатор катиони. Бундай индикаторларни диссоциланиши



Гидроксил ионларини бириктириб олиш хусусиятига эга бўлган ва H Ind формулага мувофиқ келувчи индикаторлар кислотали индикаторлар дейилади. Бундай индикаторлар узидан H^+ катионларини чиқариб диссоциланади, яъни H^+ ва Ind^- ионлари ҳосил бўлади.

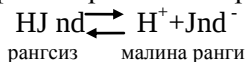
Фенолфталеин молекуласи HInd , унинг аниони Ind^- билан ифодаланса, унинг диссоциланиши қуйидагича бўлади:



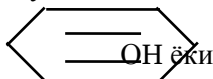
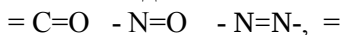
рангсиз олча рагли

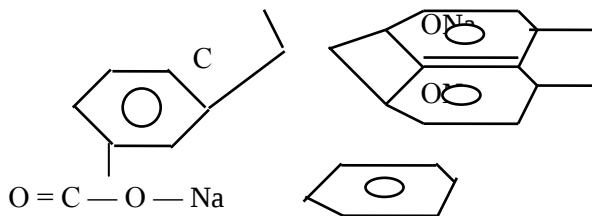
Фенолфталеин бир рангли индикаторларнинг типик вакилидир. Эритманинг муҳити $\text{pH} < 8$ бўлганда фенолфталеин молекуласида хиноидли группа мавжуд эмас. Шунинг учун унинг эритмаси рангсиз. Аммо эритмага ишқор томчилари қушилса, ($\text{pH} = 8^{-10}$)

фенлфталеин молекуласи таркибидаги 2Н металл ионига алмашинади. Ҳосил бўлган туз таркибидаги анионда хиноидли группа мавжуд ва шу туфайли эритма олча рагга буялади.



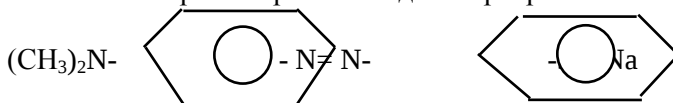
Гидроксил ионлари концентрациясининг эритмада кейинги кўпайиши (РН=13-14) янги қайта группаланишга сабаб бўлади. Натижада фенолфталеин молекуласидаги 3-водород атоми ҳам ишқорий металл ионига алмашинади. Ҳосил бўлган туз таркибидаги хиноидли группа йуқолади ва натижада эритма рангсизланади.





Демак, фенолфталеин эритмасининг ортикча ишқор таосирида рангсизланишига асосий сабаб ана шу тузнинг ҳосил бўлишидир.

Метилоранж 2 рангли индикаторларга мисол бўла олади:

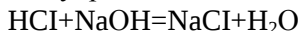


Хажмий анализда кучли ва кучсиз кислоталар кучли асослар билан кучли ва кучсиз ишқорлар кучсиз кислоталар билан титрланади. Кучсиз кислоталарни кучсиз асосилар билан титрлаш кам қўлланилади. Чунки бунда эквивалент нуктасида эритманинг Рни кескин ўзгармайди.

Эритма РНининг титрлаш процессида кушилган ишчи эритманинг миқдорига қараб ўзгаришини график тарзда ифодалаш мумкин. Ҳосил килинган график титрлаш эгри чизиги дейилади. Эквивалент нуктаси яқинида унда кескин ўзгариш пайдо бўлади. Агар 1 та титрлаш процессида бир неча эквивалент нукталар мавжуд бўлса уларга мос равишда графикда ўшанча сакрашлар пайдо бўлади. Индикаторларни туғри танлаш учун титрлаш эгри чизиклардан фойдаланилади. Хажмий анализда қўлланиладиган титрлашнинг баози бир қурилишлари билан танишиб чиқамиз.

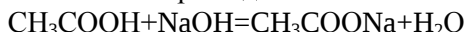
1. Кучли кислотани кучли ишқор билан титрлаш. Айтайлик, 0,1н. HCl эритмасини 0,1 н. NaOH эритмаси билан титрлайлик. Хлорид кислотанинг ҳар бир молекуласи диссоциланиш натижасида 1 та H^+ ионини бергани учун 0,1 н. дастлабки кислотанинг 1л да водород ионларининг умумий концентрацияси 0,1 ёки 10-1молр, бундай эритманинг Рни 1га тенг бўлади. HClнинг 90%и титрлангандан кейин H^+ ионлари дастлабки миқдорининг 0,1 қисми, яъни 1л да 0,01 ёки 10-2молр қолади, эритма Рни эса 2га тенг бўлади. 99% HCl нейтралланганда $\text{pH}=3$ га, 99,9% кислота нейтралланганда эса 4 га тенг бўлади ва х.к. HCl ишқор билан тулик нейтралланган

пайтда титрланаётган эритмада фақат натрий хлорид бўлади. Бундай эритмани РНи 7 га тенг. Чунки натрий хлорид тузи гидролизга учрамайди.

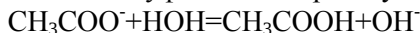


Титрлаш эгри чизигини яшаш учун абсциссалар укига ишчи эритма NaOHнинг эквивалент массасига нисбатан олиган процент миқдорлари; ординаталар укига эса РН қийматлари қўйилади.

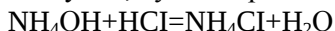
2. Кучсиз кислотани кучли ишқор билан ёки кучли кислотани кучсиз ишқор билан титрлаш. Кучсиз кислотани кучли ишқор билан ва аксинча титрлашда



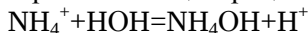
Эквивалент нуктада муҳит реакцияси CH_3COONa нинг гидролизланиши туфайли ишқорий бўлади.



3. Кучсиз асосни кучли кислота билан ёки кучли асосни кучсиз кислота билан титрлаш. Кучсиз асосни кучли кислота билан аксинча титрлаганда эквивалент нуктасида муҳит реакцияси кислотали бўлиб, бундай эритманинг рНи 7 дан кичик бўлади.



хосил бўлган тузнинг гидролизланиши натижасида эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ортади:



Назорат учун саволлар.

1. Химиявий анализнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Химиявий анализ усуллари нечта? Уларни изоҳланг.
3. Титрлаш қандай амалга оширилади?
4. Титрланган ва стандарт эритмаларнинг бир-биридан фарқи.
5. Эквивалент ҳажми қандай топилади?
6. Эквивалент нуктага қачон эришилади?
7. Индикаторларни санаб беринг ва уларнинг хусусиятлари ҳақида гапиринг.
8. Титрлаш эгри чизиқлари ҳақида нималар биласиз?
9. Хиноидли группа қандай ранг беради?
10. Агар 1 та титрлаш процессида бир неча эквивалент нукталар мавжуд бўлса ...

№7 МАОРУЗА

МАВЗУ: ОКСИДОМЕТРИЯ.

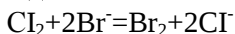
РЕЖА:

1. Оксидланиш қайтарилиш потенциаллари.
2. Перманганометрия.

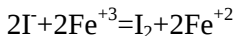
Таянч сўз ва иборалар.

Оксидометрия, перманганометрия, электрод, мусбат кутб, потенциал ишораси, натурал логарифм, оксидланиш даражаси, эквивалент массаси, калий перманганат, манфий кутб, оксалат кислота, эритма концентрацияси, кислотали муҳит, ишқорий муҳит, нейтрал муҳит, валентлик, галгваник элемент, кучланишлар катори, металлларнинг активлик қатори.

Турли оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини урганар эканмиз, биз ҳамма вақт яни бир оксидловчи берилган бирорта модда ёки ионни осон оксидлагани холда, бошқа оксидловчи бу модда ёки ионни оксидлай олмаслигини курамиз. Масалан, Cl_2Br^- ионларини оксидлайди.



Fe^{+3} ион эса Br^- ионларини Br_2 гача оксидлай олмайди, аммо у I^- ионларини осонгина оксидлайди:



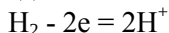
Бу мисолардан турли оксидловчи ва қайтарувчиларнинг кучи, яъни кимёвий активлиги бир хил эмаслиги куришиб турибди. Бу мисолда Cl^- Fe^{+3} га караганда кучлироқ оксидловчидир. Fe^{+3} ионларини Fe^{+2} гача қайтара оладиган I^- ионлар эса Fe^{+3} ионини қайтара олмайдиган Br^- ионларга караганда кучлироқ қайтарувчидир.

Кайси атом, ион ёки молекула электронларни қанчалик осон йукотса, у шунчалик кучли қайтарувчи бўлади; кайси атом ёки молекулани электронлар бириктириб олишига бўлган интилиши қанчалик кучли бўлса, унинг оксидловчилик активлиги ҳам шунча катта бўлади.

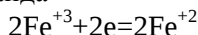
Потенциалнинг ишораси тузилган элементда берилган жуфт қайтарилиш процесси содир бўлаётган мусбат кутб ролини

бажараетганини кўрсатади. Стандарт водород электрод эса оксидланиш процесси бўлаётган манфий кутб вазифасини буютайди. Шунга биноан манфий кутб занжирга электронлар бериши, мусбат кутб эса электронлари қабул қилиши сабабли элементда қуйидаги электро химиявий процесс бориши керак:

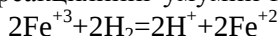
1-стаканда



2-стаканда



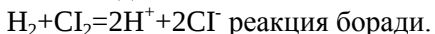
Занжирдаги реакциянинг умумий тенгламаси:



Агар $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ жуфт урнига Cl_2 ва Cl^- нинг активлиги 1га тенг бўлган $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ жуфт стандарт H_2 электрод билан уланса, унинг стандарт ред-окс потенциали:

$$E^0\text{Cl}/2\text{Cl}^- = +1,36 \text{ в га тенг бўлади.}$$

Демак элементда:



Берилган жуфтнинг стандарт ред-окс потенциали қанча катта бўлса, унинг оксидланган формаси шунча кучли оксидловчи ва шу билан бирга қайтарилган формаси шунча кучсиз қайтарувчи бўлади.

Мувозанатдаги оксидланиш-қайтарилиш потенциалнинг волртларда ҳисобланган қиймати билан ред-окс жуфтларнинг компонентлари концентрациялари нисбати уртасидаги микдорий борланиш Нернст тенгламаси билан ифодаланади:

$$E = E^0 + RT/nF \ln [\text{оксид}]/[\text{қайтар}] \quad (1)$$

E^0 - берилган жуфтнинг стандарт ред-окс потенциали (в); [оксид] - оксидланган форманинг концентрацияси; [қайтар] - қайтарилган форманинг концентрацияси; R -газ доимийлиги (8,314 ж/градкмолр); T -абсолют температура, F - Фарадей сони (96500 К); n -оксидланган форманинг қайтарилган формага айланишида қабул қилинадиган электронлар сони.

Агар формула (1)га константаларнинг сон қийматлари қўйилса ва натурал логаримдан 10ли логарифмга утилса, 25°C да температура учун

$$E = E^0 + 0.059/n \lg [\text{оксид}] / [\text{қайтар}] \quad (2) \text{ ни оламир.}$$

$\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ жуфт учун мувозанат ред-окс потенциал қуйидаги формула билан ҳисобланади.

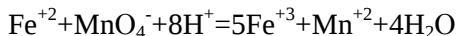
$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0.77 + 0.059/1 \lg [\text{оксид}] / [\text{қайтар}]$
 Агар, масалан $[\text{Fe}^{+3}]$ 1г-ион/л, $[\text{Fe}^{+2}] = 0,0001$ г-ион/л бўлса,
 $E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0.77 + 0.059/1 \lg 10^4 = 1.006$ в бўлади.

Перманганометрия методи перманганат иони билан оксидлаш реакцияларига асосланган. Оксидланишни кислотали муҳитда ҳам ишқорий муҳитда ҳам олиб бориш мумкин.

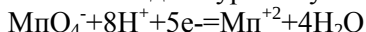
Оксидланиш кислотали муҳитда олиб борилса KMnO_4 даги марганец қайтарилиб Mn^{+2} катионни ҳосил қилади ва натижада реакция учун олинган кислота колдигининг Mn^{+2} катионли тузи ҳосил бўлади. Масалан қайтарувчи сифатида темир сульфат олиб, оксидланиш сульфат кислотали муҳитда олиб борилса, қуйидаги реакция амалга ошади:



Реакциянинг ионли тенгламаси:



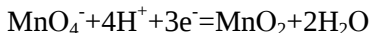
Марганец оксидланиш даражасининг 7 дан 2 га камайиши MnO_4^- ионининг 5 та электрон бириктириб олишиникўрсатади. Буни қуйидаги тенгламадан куриш мумкин:



Демак, KMnO_4 нинг бу реакциядаги эквивалент массаси қуйидагича топилади;

$$\text{Э} = \text{M}/5 = 158,04/20 = 31,61 \text{ г}$$

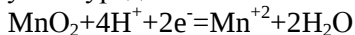
Агар оксидланиш ишқорий ёки нейтрал муҳитда олиб борилса, марганец 7 валентликдан 4 валентликкача қайтарилади ва қўнғир чўкма MnO_2 ҳосил бўлади;



Демак, KMnO_4 нинг ушбу реакцияга туғри келувчи эквивалент массаси кислотали муҳитдагига караганда бошқачароқ бўлади:

$$\text{Э} = \text{M}/3 = 158,04/30 = 52,68 \text{ г}$$

Реакциянинг кислотали ва ишқорий муҳитда турлича боришининг сабаби Mn^{+2} иони билан MnO_2 қуйидаги схемага мувофиқ бир-бирига утиб туради:



Тенгламадан куришиб турибдики, эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ортиши билан MnO_2 ва Mn^{+2} орасидаги мувозанат Mn^{+2} ионлари ҳосил бўлиш томонга силжийди. Шунинг учун агар

бирор модда кислотали муҳитда перманганат иони таосирдан оксидланиб, дастлаб MnO_2 ҳосил килган бўлса ҳам эритмада H^+ ионларининг концентрацияси юкори бўлгани учун MnO_2 дархол Mn^{+2} ионларига кадар қайтарилади.

Калий перманганатнинг 1л 0,02н эритмасини тайерлаш. Техник тарозиди 0,65г га яқин калий перманганат тузидан намуна олинади. Сўнгра тортиб олинган калий перманганатни эритиш учун улчов цилиндрида 1л дистилланган сув улчаб олинади. Калий перманганат кристаллари сувда жуда секин эрийди; шунинг учун улчаб олинган сувнинг бир қисми қайнагунча киздирилиб у оз-оздан колба ёки стакандаги калий перманганат устига қуйиб чайкатилади. Вакти вақти билан кристаллар устидаги суюклик бошқа идишга қуйиб олинади ва кристаллар устига яна иссик сув қуйиб эритиш давом эттирилади. Калий перманганатнинг ҳаммаси эриб, эритма совигандан сўнг 1л ли шиша идишга солинади. Колган сувдан эритманинг хажми колба бугзидаги белгига етгунча қўйилади, эритма яхшилаб аралаштирилади. Колбанинг огзи шиша тиким билан беркитилади ва коронгу жойда 7-8 кун колдирилади. 7-8 кундан сўнг эритма сифон ёрдамида бошқа идишга олинади. Ана шундай қилиб эритма идиш тубига чўккан MnO_2 дан ажратиб олинади. Эндиги вазифа тайерланган эритма концентрациясини стандарт эритма ёрдамида аниқлашдан иборат.

Оксалат кислотанинг стандарт эритмасининг тайерлаш. Калий перманганат оксалат кислотали муҳитда қуйидаги тенгламага мувофиқ таосирлашади;

$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ёки
ионли формада: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$

Калий перманганатнинг оксалат кислота тузлари билан таосирлашиши ҳам юкоридагидек бўлади. Стандарт эритма тайерлаш учун ишлатиладиган $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оксалат кислотанинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг ярмига тенг бўлади. Яони $126,07/2 = 63,04\text{г}$. 250мл 0,02н концентрацияли эритма тайерлаш учун $63,04 \cdot 0,02 \cdot 250 = 0,3152\text{г}$ оксалат кислота улчаб олиниши керак. Аналитик тарозиди 0,315 га яқин тортим улчаб олинади. У жуда эҳтиётлик билан 250 мл хажмли улчов колбасига солинади. Дистилланган совук сувда эритиб, колбанинг белгисига кадар сув билан суюлтирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Тайерланган оксалат кислота эритмасининг титри ва нормаллиги олинган тортимнинг аниқ массасидан фойдаланиб ҳисобланади.

Мисол учун оксалат кислотанинг тортими массаси 0,3215г бўлса, эритманинг титри $T = 0,3215/250 = 0,001286\text{г/мл}$

эритманинг нормаллиги $N = T \cdot 1000 / \Xi = 0,001286 \cdot 1000 / 6304 = 0,02040$ бўлади.

Назорат учун саволлар.

1. Оксидометрияга таъриф беринг.
2. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари ҳақида нимқлар биласиз?
3. Перманганометрия қандай усул?
4. Перманганометриянинг оксидометрияга боғлиқлиги.
5. Перманганометрия ва оксидометрия қандай муҳитларда олиб борилади?
6. 1 та оксидометрияга, 1 та перманганометрияга мисол келтиринг.
7. Оксидловчи ва қайтарувчининг вазифаси нимадан иборат?
8. $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ушбу реакцияни тенгланг.
9. қайси олимлар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари устида иш олиб борган?

МАНЗУ: Йодометрия.

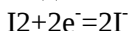
РЕЖА:

1. Йодометрия методига умумий характеристика.
2. Крахмал индикаторни аниқлаш.
3. Йоднинг аниқ титрланган эритмасини тайерлаш.

Таянч суз ва иборалар.

Йодометрия, крахмал, йод, индикатор, титрланган йод эритмаси, филтрлаш, тиосульфат кислота, дистилланган сув, эквивалент микдор, натрий тиосульфат, перманганометрия, хромотография, реакциянинг бориш муҳити, факторлар, оксидлаш, қайтариш, электрон қабул қилиш, электрон сиқиб чиқариш, йоднинг оксидланиш даражаси, коллоид эритма.

Йод барча галогенлар сингари электронларини осон бера оладиган моддалардан электронлари қабул қилади. Шунинг учун эркин йод KMnO_4 ва $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ лардан деярли кучсиз оксидловчи хисобланади.



Йод I^- анионлари эса электронларни бириктириб олишга мойил моддаларга электронларни осон беради. Яони Гионлари қайтарувчилар жумласига киради: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$

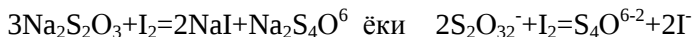
Хажмий анализнинг йодометрик методи эркин йоднинг ионларига ва аксинча йод ионларига эркин йодга айланиши билан боғлиқ бўлган л оксидланиш қайтарилиш процесларига асосланган.

Йодометрияда индикатор сифатида крахмал эритмасидан фойдаланилади. Маолумки эркин йод крахмал эритмасини зангори рангга буяйди. Агар бирор қайтарувчи эритмаси крахмал иштирокиди йод эритмаси билан титрланса, эквивалент нуктага эришилгандан сўнг эритмага ортикча бир томчи йод эритмаси кушилганда барқарор зангори ранг пайдо бўлади. Яони йод эритмасига крахмал иштирокида қайтарувчи эритмасидан оз-оз кушиб титрлаш ҳам мумкин. Кейинги ҳолатда эквивалент нуктани аниқлашда эритманинг зангори ранги йуқолишидан фойдаланилади.

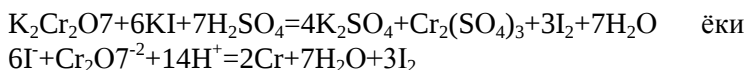
Йодометриянинг 2 гурпуага ажратиш мумкин:

1) қайтарувчиларни аниқлаш, 2) оксидловчиларни аниқлаш.

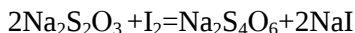
қайтарувчиларни аниқлаш йодометриянинг амалда кенг қўлланиладиган методларидан бири. Масалан, натрий тию сулрфат эритмасига эркин йод таосир эттирилганда қуйидагича реакция боради.



Оксидловчиларни йодометрик усулда аниқлаш ҳам кўп қўлланилади. Бу усул қайтарувчиларни аниқлаш методидан бир мунча фарқ қилади. Текширилатган оксидловчи эритмасига мул микдорда KI эритмасидан кушилади, реакция натижасида кислотали мухитда оксидловчи KI дан эквивалент микдорда эркин йод ажратиб чиқаради:



Ажралиб чиккан эркин йод крахмал иштироқида натрий тию сулрфат эритмаси билан титрланади:



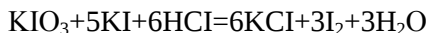
Аввал айтилганидек ажралиб чиккан йодни титрлаш учун сарфланган натрий тию сулрфат оксидловчининг олинган микдорига эквивалентдир. Текширилатган эритма таркибидаги оксидловчининг нормал концентрацияси қуйидагича ҳисобланади:

$$N_{\text{оксид}} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / V_{\text{оксид}}$$

I-ионини I₂га кадар оксидлай оладиган жуда кўп оксидловчилар ана шу йодометрик усулда аниқлаш мумкин. Бўлар каторига хлорли охак таркибидаги актив хлорни табиий сув таркибидаги бромни, мис тузлари, котишмалар ва рудалар таркибидаги мисни хроматлар ва бихроматлар таркибидаги хромни, марганец бирикмалари таркибидаги марганецни аниқлашлар киради.

Шундай қилиб йодометрик титрлаш йўли билан қайтарувчиларни аниқлашда стандарт эритма сифатида йод эритмаси ишлатилади. Оксидловчиларни аниқлашда эса ишчи эрита сифатида натрий тио сулфат эритмаси ишлатилади.

Йодометрик методдан юкорида куриб утилган қайтарувчи ва оксидловчиларни аниқлашдан ташқари кислоталарни аниқлашда ҳам фойдаланиш мумкин:



ёки $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ тенгламадан куришиб турибдики реакция вактида H^+ ионлари сарфланиб эквивалент микдорда эркин йод ажралиб чиқади. Ажралиб чиккан эркин йод $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрланади. Сарф бўлган натрий тио сулфат эритмасининг нормаллиги ва хажмидан хлорид кислота эритмасининг нормаллиги ва титрини аниқлаш мумкин.

Йодометрия методининг қўлланилиш соҳасини чегаралаб куядиган томонлари ҳам бор: а) йод учувчан модда бўлганлиги учун йодометрик титрлаш совук эритмаларда ўтказилади. Чунки температура кбўўтарилганда крахмалнинг индикаторли сифати камаяди. Йод кушиб кукартирилган крахмал эритмаси киздирилганда кук тус йуколади. Совитилганда эса кайтадан кўк ранг ҳосил бўлади, б) йодометрик титрлашнинг кучли ишқорий муҳитда олиб бориб бўлмайди, чунки бунда йод ишқор билан реакцияга осон киришади:



ҳосил бўлган бирикмалар крахмал билан таосирлашмайди, в) крахмал йоднинг асосий қисмини адсорбциялайди ва уни эритмага жуда секин беради. Бунга йўл куймаслик учун йодни тиосулфат эртмаси билан титрлаётганда крахмални титрлашни тугаллаш арафасида кушилади, г) йодометриянинг баози бир реакциялариқайтар бўлиб улар охиригача бормаиди, аммо эритмадаги H^+ ионлари концентрациясини ўзгартириш йўли билан реакцияни керкли томонга йуналтириш мумкин, H^+ ионлари концентрациясини оширилиши I^- ионларининг I_2 молекуласига кдар оксидланиш тезлигини оширади. Агар эритмадаги H^+

ионларининг концентрацияси кам бўлса, KI билан оксидловчи аралашмаси 10-15 минутга колдирилади. Фақат шундан кейин эркин йодни тиосульфат эритмаси билан титрлаш мумкин, д) йод сувда кам эрувчан модда бўлганлиги учун оксидловчиларни йодометрик титрлашда калий йоддан кўпроқ олишга туғри келади, бу тадбир реакция вақтида ажралиб чиқадиغان эркин йодни эришишга сабаб бўлади. Чунки йод калий йодга бирикиб бекарор комплекс $K[I_3]$ ҳосил қилиб эритмада қолади, акс холда чўкма бўлади.

Крахмал сувда эримади аммо крахмалниг сувдаги суспензиясини 85-90 с гача киздириш йўли билан унинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин. Ана шу коллоид эритма йодометрияда индикатор сифатида ишлатилади.

Крахмал эритмасини тайерлаш учун эрувчан крахмал деб аталадиган крахмалдан тахминан 0,5г тортиб олинади ва унган бир неча мл дистилланган сув кушиб яхшилаб чайкатади ёки шиша таекча билан аралаштирилади. Ҳосил бўлган лойка стакандаги кайнаб турган 100 мл сувга солинади, шундан сўнг эритма кайнатилиб иссиқлигича филтрланади. Барзан эритмани филтрлаб утирмасдан тиндирилади ва идиш тубига чўккан крахмални устидаги тиник эритмани бошқа идишга осойишта куйиб олинади ва титрлаш вақтида ундан индикатор сифатида фойдаланилади.

Индикатор эритмасининг туғри тайерланганлигини текшириш шарт. Бунинг учун 2-3мл крахмал эритмаси 50мл дистилланган сувга солинади ва унга йоднинг 0,02н эритмасидан 1 томчи томизилганда зангори ранг пайдо бўлиши керак. Агар бу вақтда эритма кукармай балки бинафша ёки қўнғир тус олса, крахмал эритмаси айниган бўлади; бундай эритма индикатор сифатида ишлатиш учун яроқсиз ҳисобланади.

қайтарувчиларни йодометрик усулда аниқлаш учун йоднинг титрланган ишчи эритмаси керак бўлади. Йод эритмасининг концентрацияси натрий тиосульфат ёрдамида аниқланади.

250 мл 0,02н йод эритмасини тайерлаш. Йод эритмасини тайерлашда уни учувчан модда эканлигини йод буглари лаборатория хавосини захарлашини ва лаборатория асбобларининг металл қисмларини коррозияланишини унутмаслик керак. Шунинг учун йодни идишга солиш мурили шкафда бажарилиш керак.

Аналитик тарозини йод буглари таосиридан химоя қилиш керак. Йодни тарозилар турадиган хонага киритиш, очик идишдаги йодни аналитик тарозида тортиш мутлако ярашмайди. Хар бир I_2 молекуласи $Na_2S_2O_3$ (-) билан таосирлашганда 2 тадан электрон кабўл қилади. Шу туфайли йоднинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг $1/2$ қисмига тенг яони $253,82/2=126,91г$ 250мл 0,02н эритма тайерлаш учун йоддан олинадиган тортим микдори $126,91к0,02к0,25=0,6346г$ га тенг бўлади.

Технохимиявий тарозида 0,65 йод тортиб олинади ва у сигими 250мл ли улчов колбасига ўтказилади. Унинг устига 10мл 25%ли KI эритмасидан куйиб эритма хажми колба сигимининг ярмигача етказилади. Аралашманинг чайкатиб кристалларининг тулик эришига эришилади. Шундан сўнг эритманинг хажми колба белгисига кадар етказилади ва эритма чайкатилиб аралаштирилади.

Тайерланган йод эритмасининг нормаллигини натрий тиосулрфат буйича аниқлаш. Тозалаб ювилган бюреткани тиосулрфатни титрланган эритмаси билан аввал чайкаб, сўнгга тулдирилади ва титрлаш учун тайерланади. Пипетка йод эритмаси билан чайилади. Пипетка ёрдамида йод эритмасидан 25,00мл улчаб конуссимон колбага солинади ва тиосулрфат эритмаси билан титрланади. Титрланаётган йод эритмасининг ранги қўнғир тусда оч сарикка ўзгарганда (-) титрланувчи эритмага 2 мл крахмал эритмасидан кушиб титрлаш яна давом эттирилади. Крахмал таОсиридан ҳосил бўлган эритмадаги кук ранг эквивалент нуктадан сўнг кушилган ортикча бир томчи натрий тиосулрфат таосиридан йуколганда титрлаш тугалланади. Титрлаш 2-3 марта ухшаш натижалар олгунча такрорланади, сўнгга одатдагидек йод эритмасининг нормаллиги ҳисобланади.

Мисол учун 25 мл йод эритмасини титрлашда 0,02003н натрий тиосулрфат эритмасидан уртача 24,46 мл сарфланган бўлсин. Унда йод эритмасининг нормаллиги

$$N=0.02003к24.46/25=0.01959н \text{ га тенг бўлади.}$$

Назорат учун саволлар.

1. Йодометрия методига умумий тавсиф беринг.
2. Йодометрияда йоднинг вазифаси нимадан иборат?
3. Йоднинг эритмаси учун титрлаш қандай амалга ошади?

4. Йодометриянинг турлари ва уларнинг қўлланилиши.
5. Йодометрия қандай амалга оширилади? Унга қандай факторлар таосир кўрсатади?
6. Крахмал эритмасини тайёрлаш ва унинг йод билан таосирлашуви ҳақида гапиринг.
7. Уйга топшириқ: крахмал эритмасини тайёрланг ва қандай жарён юз беришини кузатинг. Унга озгина йод томизинг, энди нима бўлди?
8. Йодометрия нимамақсадда ишлатилади?
9. Йодометрия методи қайси анализ туркумига киради?
10. Бундан ташқари яна қандай методларни биласиз?

№9 МАОРУЗА

МАВЗУ: КОМПЛЕКС ҲОСИЛ БЎЛИШ ВА ЧЎКТИРИШ УСУЛЛАРИ.

РЕЖА:

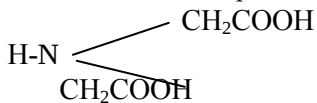
1. Комплексометриянинг моҳияти.
2. Индикаторлар таосири.

Таянч сўз ва иборалар.

Комплексометрия, комплексонлар, аминополкарбон килота, иминодисирка кислота, нитрисирка кислота, диаминосирка кислота, комплексон I, комплексон II, комплексон III, этилендиаминтетросирка кислота, координацион боғ, клиник ва агрохимиявий анализ, қора эрихром Т, мурексид пурпур кислота, алколиметрик титрлаш, чўктириш, металл индикаторлар, трилон Б, ўринбосарни титрлаш.

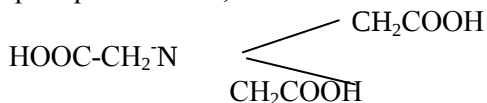
Миқдорий анализда қўлланиладиган бу метод аниқладиган ион ва комплекс ҳорсил килувчи бошқа ион, яони комплексионлари билан барқарор комплекс бирикма ҳосил қилиш реакцияларига асосланган.

Комплексонлар - органик бирикма табиатли моддалар бўлиб улар аминополикарбон кислоталарнинг ҳосилаларидир. Уларнинг энг биринчи вакили иминодисирка кислотади.

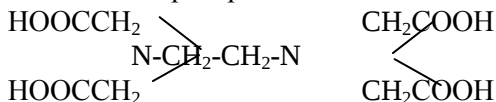


Титриметрик анализда кўп қўлланиладиган комплексонларга:

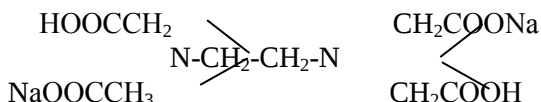
нитрилотрисирка кислота, яъни комплексон I



этилен диаминотетрасирка кислота ёки комплексон II



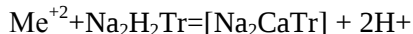
Этилендиаминотетрасирка кислотанинг II алмашинган натрийли тузи, яъни комплексон III



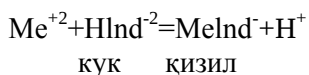
Комплекс III клиник ва агрохимиявий анализларда кўп ишлатилади, оддийроқ бўлсин учун барзан тирлон Б ёки қискача $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$ деб аталади. Бу қучсиз кислота ҳоссаларига эга. Сувда осон эрийдиган ва органик эритувчиларда эримайдиган оқ кристал модда. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$ кўп катионлар билан барқарор ички комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бу бирикмаларда метал иони карбоксил гурппадаги водород атоми урнини эгаллайди ва координацион боғлар орқали комплексон III таркибидаги азот билан борланади. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$ билан икки зарядли катион Me^{+2} орасидаги комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламаси қуйидагича:

Комплекс бирикма формуласидаги еппа чизик билан одатдаги пунктир чизик билан эса координацион борланиш ифодаланган.

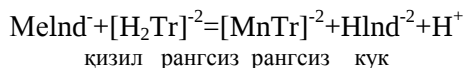
Комплексон III нинг қискача формуласидан Me^{+2} ионлари билан комплекс ҳосил бўлиш реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Мувозанатни комплекс бирикма ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун эритмага аммиакли буфер аралашма кушилади. Комплексон III ишқорий ер металлларининг ионлари билан ички комплекслар ҳосил бўладики, бу катионларни бошқа усуллар билан комплекс бирикмалар ҳолатига ўтказиш кийин. Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} ионлари мавжуд эритмаларни комплексон III ишчи эритмаси билан титрини аниқлаб, ушбу миқдорни аниқлаш мумкин. Титрлаш пайтида эквивалент нуктани аниқлашда индикаторлардан фойдаланилади. Ана шу мақсадда мурексид ёки бошқа махсус индикатор қора эриохром Т дан фойдаланиш мумкин. Бундай индикаторлар металл индикаторлари дейилади. Улар органик бўёқлар бўлиб, аниқланадиган катионлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бу комплекс бирикмалар трилон Б билан ҳосил қилинган комплекс бирикмаларга нисбатан беқарор бўлади. Масалан, қаро эриохром Т Mg^{+2} , Ca^{+2} ва бошқа бир қанча металлларнинг ионлари билан олча қизил ранг ички комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Индикатор эритмаларда қуқ рангли бўлади. Текширилатган эритма комплексон III эритмаси билан титрланаётганда металл ионлари индикатордан ажралади ва комплексон III га бирикади. Шундай қилиб эркин индикатор ажралиб чиқади. Натижада эквивалент нуктада эритманинг қизил ранги қуқ ранг билан алмашинади. Қора эриохром Т индикаторининг эритмадаги аниони HInd^{-2} билан белгиланса, унинг 2 валентли металл иони Me^{+2} билан таосирлашиши қуйидагича бўлади.



Ҳосил бўлган MeInd^{-} нинг беқарор комплекси комплексон III таосирида парчаланеди.



Индикатор рангини ўзгариши, хусусан ишқорий муҳитда аниқ сезилувчан бўлади. Шунинг учун титрланаётган эритмага аммиакли буфер аралашма ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) кушилади.

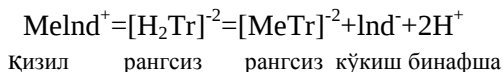
Қора эриохром Т эритмасини тайёрлаш. Индикатордан 0,5 грами 10мл аммиакли буфер аралашмада эритилади ва сифими 100мл ли улчов колбасини бегисигача этил спирти қўйилади. Аммо

ушбу тартибда тайерланган эритма унча барқарор эмас. Сакланиш муддати 10 суткагача. Агар 1г кора эриохром Т ва 100 г натрий хлорид индифферент тулдирувчи сифатида чинни хавончада аралаштрилса, индикаторнинг сакланиш муддати узаяди. Титрлашни бошлашдан олдин титрланувчи эритмага индикаторнинг куруқ аралашмасидан шпателр ёрдамида 20-30мг кушилади.

Калций ионининг концентрациясини комплексометрик усулда аниқлашда индикатор сифатида мурексид ишлатилади. Чунки унинг Ba^{+2} , Mg^{+2} катионлари билан ҳосил қиладиган комплекслари жуда бекарор.

Мурексид пурпур кислотанинг аммоний тузидир. Индикатор аниони Ind^- ишқорий муҳитда 2 зарядли катионлар билан таосирлашади: $Me^{+2} + Ind^- = MeInd^+$
кўкиш қизил бинафша

Титрлаш пайтида $MeInd^+$ таркибидаги катион комплексон III билан таосирлашади ва индикаторнинг аниони эркин ҳолда ажралади яъни эритма кўкиш бинафша тус олади.



Индикатор рангини ўзгариши самарали бўлиши учун эритмага кучли ишқорий муҳит ҳосил бўлиш учун ($pH > 12$) уювчи Na кушилади. Бунинг учун мурексиднинг сувдаги чнги тайерланган тўйинган эритмасидан фойдаланилади. Барзан 1г мурексид ва 100г химиявий тоза натрий хлорид ўзаро аралаштирилиб, тайерланган куруқ аралашма ҳам ишлатилади.

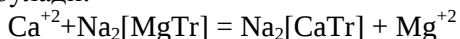
Агар металл ионини аниқлаш учун эквивалент нуктада рангини ўзгариши аниқ сезиладиган индикатор номарлум бўлса, у ҳолда комплексон билан титрлашни тескари титрлаш билан алмаштириш мумкин. Шунингдек шароитга қараб уринбосарини титрлаш алкаиметрик титрлаш усулларида ҳам фойдаланилади.

Туғри титрлаш усули. Улчов колбасида тайерланган анализ қилинаётган эритмадан пипетка ёрдамида марлум ҳажм улчаб олинади, У конуссимон колбада комплексон III нинг ишчи эритмаси билан титрланади. Бунда титрланадиган эритманинг муҳитда ишқорий бўлиши керак.

Магний, калрций, стронций, барий, рух, коболрт, никелр, мис, темир (III) сингари катионларни аниқлашда комплексон III билан туғри титрлаш усулидан фойдаланилади.

Тескари титрлаш усули. Агар метал ионини аниқлаш учун охириги нуктада рангини ўзгариши яккол индикатор номарлум бўлса, у холда комплексон III билан тескари титрлаш методидан фойдаланилади. Бунинг учун текширилатган эритмага комплексон III нинг стандарт эритмасидан марлум хажм кушилади. Ҳосил бўлган аралашма киздирилади. Хона температурасига кадар совитилади. Комплексонни ортиб колган миқдори магний сулрфат эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуктани аниқлашда магний иони билан таосирлашувчи бирор индикатордан фойдаланилади.

Уринбосарни титрлаш усули. Магний катиони комплексон III билан бошқа катионларга нисбатан бекарор комплекс ҳосил қилади. Агар эритмада калрций катионлари мавжуд бўлса унга магнийли комплекс таосир эттирилганда алмашиниш реакцияси содир бўлади:



Химиявий реакция натижасида ажралиб чиқаётган Mg^{+2} ионларини кора хромоген индикатори иштироқида комплексон III билан титрлаш оркали текширилатган эритмадаги Ca^{+2} катионларининг концентрациясини ҳисоблаб топиш мумкин.

Алкалиметрик титрлаш усули. Бу методда комплексон III билан катионлар ўзаро таосирлашганда ажралиб чиқадиган эквивалент миқдордаги H^+ ионлари концентрацияларидан фойдаланилади:

эритмани бирор кислота-асосли индикатор иштироқида ишқорнинг стандарт эритмаси билан титрлаш оркали (алкалиметрик усул) водород ионларининг концентрацияси аниқланади, шундан сўнг унга эквивалент металл ионининг концентрацияси ҳисобланади.

Назорат учун саволлар

1. Комплексометрия ҳақида тушунчангиз.
2. комплексометрияга тегишли бўлган индикаторлар.
3. комплексонлар қандай бирикмалар?
4. Комплекслар қаерларда, нима мақсадда ишлатилади?

5. Комплекс бирикмаларга мисол келтиринг.
6. Комплексларга индикаторларнинг таосири ҳақида гапиринг ва мисол келтиринг.
7. алкалиметрик титрлаш қандай усул?

№ 10 МАОРУЗА

МАВЗУ: ЧЎКТИРИШ МЕТОДЛАРИ

Режа:

1. Чўктириш методларининг моҳияти.
2. Мор методи ҳақида тушунча ва унинг қўлланилиши.
3. Комплексонометрия.
4. Комплексонометриянинг қўлланилиши.

Таянч суз ва иборалар.

Чўктириш, чўктириш методлари, чўктириш методи шартлари, Мор методи, аргентометрия, кумуш нитрат, калий хромат, миллиметрли пипетка, конуссимон колба, процент миқдор, кучсиз ишқорий муҳит, комплексонометрия, эрихром Т, сувнинг каттиклиги, градусларда ифодалаш.

Чўктириш методлари.

Чўктириш методлари қийин эрийдиган чўкмалар ҳосил бўладиган реакцияларга асосланган. Бунда аниқланадиган модда эквивалентлик нуктасида батомом чўкмага ўтади.

қийин эрийдиган чўкмалар кўпгина химиявий реакцияларда ҳосил бўлади, лекин уларнинг ҳаммасидан ҳам чўктириш методидан фойдаланиб бўлмайди. Чўктириш методида қўлланиладиган реакциялар қуйидаги шартларни қаноатлантириши зарур:

А) чўкма тез тушиши ва эримайдиган бўлиши керак;

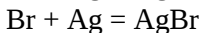
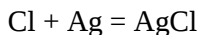
Б) титрлаш натижаларига қўшимча реакциялар таъсир қилмаслиги лозим;

В) эквивалентлик нуқтаси осон аниқланиши керак.

Кўпгина чўктириш методларида деярли қийин эрийдиган кумуш тузларининг AgCl , AgBr , AgI , AgCN ва AgCNS ҳосил бўлиш реакцияларидан фойдаланилади. Кумуш нитратнинг титрланган эритмаси энг муҳим реактивдир. Бу реактив қўлланишига асосланган методлар аргентометрия деб аталади. Реакциянинг аниқланишига қараб аргентометрия ўз навбатида қатор методларга бўлинади.

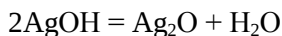
АРГЕНТОМЕТРИЯ (Мор методи).

Ҳажмий аниқлашларнинг аргентометрик методи хлорид ва бромид ионларни кумуш ионлари билан чўктириш реакцияларига асосланган; бунда қийин эрийдиган галогенидлар ҳосил бўлади:



Бу методда иш эритмаси сифатида AgNO_3 ишлатилади. Титрлаш охири индикатор - калий хромат ёрдамида аниқланади.

Мор методи бўйича титрлаш фақат неутрал ва кучсиз ишқорий муҳитда pH 7,7 дан 10,0 гача бўлганда олиб борилади. Кислотали эритмаларда титрлаб бўлмайди, чунки AgCrO_4 чўкмаси эрийди, кучли ишқорий муҳитда эса Ag ионлари OH ионлари билан AgOH ҳосил қилади, бу эримайдиган кумуш оксидга ва сувга парчаланади:



Мор методи бўйича титрлаш муайян изчилликда олиб бирилади: доимо галоген тузининг ўлчаб олинган хажмига бюреткадан кумуш тузининг эритмаси қуйилади, яъни титрлаш доимо галогендан AgNO_3 га томон олиб борилади. Фақат шу ҳолдагина титрлаш охирида индикатор ранги кескин ўзгаради.

Мор методининг қўлланиши.

AgNO_3 нинг титрланган эритмасини тайёрлаш.

Кумуш нитратининг керакли концентрациядаги иш эритмасини аниқ тортиб бўйича тайёрлаб бўлмайди, чунки бу тузда аралашмалар бўлади. Шунинг учун иш эритмалар тахминий концентрацияда тайёрланади, сўнгра уларнинг ва титри NaCl ёки KCl (х.т.) бўйи ча аниқланади.

Кумуш нитрат эритмасининг концентрацияси натрий хлориднинг титрланган эритмаси бўйича аниқлаш.

Бюреткага кумуш нитрат эритмаси тўлдирилади. Сўнгра, ўлчам коидаларга риоя қилинган ҳолда, тайёрланган натрий хлорид эритмасидан 10 миллилитрли пипетка билан конуссимон қолбага ўтказилади. 1-2 томчи (индикатор - калий хромат) эритмаси қўшилади ва аралашманинг соф сариқ ранги ўтгунча титрланади. Кумуш нитратнинг охириги томчилари секин суяқланади, каттик чайқатиб туриб қўшилади.

Титрлаш натижалари бўйича кумуш нитрат иш эритмасининг концентрациясини ҳисоблаб чиқилади.

Мисол. Агар NaCl нинг 25 мл 0,010448 н. Эритмасини титрлашга 25, 65 мл AgNO_3 эритмаси кетган бўлса, у ҳолда:

$$N_{\text{AgNO}} \text{ қ } 25,65 = 0,0104825$$

$$N_{\text{AgNO}_3} = (0,01048 \text{ қ } 25)/25,65 = 0,01021 \text{ г экв/л}$$

$$T_{\text{AgNO}_3} = (169,89 \text{ қ } 0,01021)/1000 = 0,001736 \text{ г/мл}$$

$$K_{\text{AgNO}_3} = 0,01021/0,1 = 0,102 \text{ (0,1 н. эритмага).}$$

Ош тузи эритмасидаги Cl нинг пршоцент микдорини Мор методи бўйича аниқлаш.

NaCl нинг муайян хажмдаги ва тахминан кумуш нитратнинг иш эритмаси каби концентрациядаги эритмасини тайёрлаш учун зарурий микдори ҳисоблаб чиқилади. Аниқ тортим эҳтиётлик билан ўлчов колбага ўтказилади ва дистилланган сувда эритилади. Сўнгра колбанинг белгисига қадар сув қуйилади ва эритма яхшмлаб эритилади.

Пипетка билан тайёрлангна эритмадан маолум хажм олиб конуссимон колбага солинади. Унга 1-2 томчи индикатопр - калий хроматнинг тўйинган эритмаси қўшилади ва бюреткадаги кумуш нитрат эритмаси бтлан титрланади. Титрлаш натижалари бўйича текшириляётган туз намунасидаги хлрнинг процент микдорини ҳисоблаб чиқади.

Мисол. 20. Мл эритмани титрлашга кумуш нитратнинг 0,0985 н. эритмасидан 20, 2 мл кетган. Анализ қилинадиган намунадаги нинг процент микдорини аниқланг.

Назорат учун саваоллар

1. Ушбу мавзудан сиз қандай тушунчаларга эга бўлдингиз?
2. Чўктириш методларини санаб беринг ва уларнинг моҳиятини тушунтиринг.
3. Аргентометриқ қандай усул. У каерларда қўлланади?
4. Мор методи бўйича ош тузидаги хлорнинг фоиз микдорини аниқланг.
5. Комплексонометрия методи ҳақида қандай билимга эгасиз?
6. Комплексонлар қандай бирикмалар?
7. Комплексонометриянинг қўлланишини гапириб беринг.
8. қора эриохром Т индикатори ва аммиакли эритма тайёрланг.
9. Комплексонометрик усулда сувнинг умумий қаттиқлигини аниқланг.

Фойдаланилган адабиётлар

1. М. Крешков “Основк аналитической химии”
2. Н.Назаров ва бошқалар “Аналитик химия”
3. И. Цитович “Курс аналитической химии”
4. В. И. Алексеев “Ярим микрометод билан қилинадиган химиявий сифат анализи курси” Т. “ўқитувчи” 1976.
5. В. И. Алексеев “Микдорий анализ” Т. “ўқитувчи” 1976.